

II. Diffusion (Stofftransport)

0. Grundvoraussetzung: thermische Molekularbewegung

1. Grundbegriffe

2. Transportgesetz = 1. Ficksches Gesetz

- O₂-Diffusion Lunge-Blut
- Diffusion durch Membranen (passiver Transport)

3. Das 2. Ficksche Gesetz

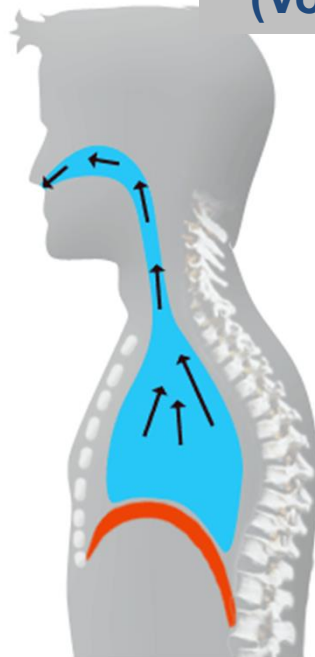
4. Diffusion als *Random Walk*

5. Vergleich der „Schnelligkeiten“ der Diffusion und Strömung

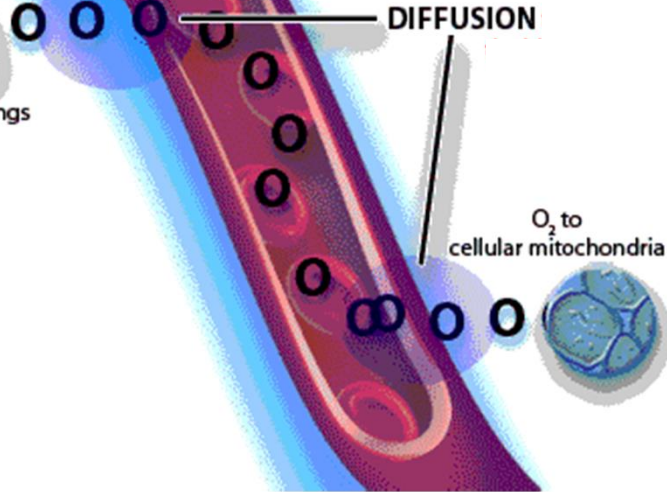
- 6. Anwendungen:**
- Laterale Diffusion in Membranen
 - Diffusion von Ionen durch eine Membran, Diffusionspotenzial, Nernst-Gleichung
 - Osmose

Transportprozesse

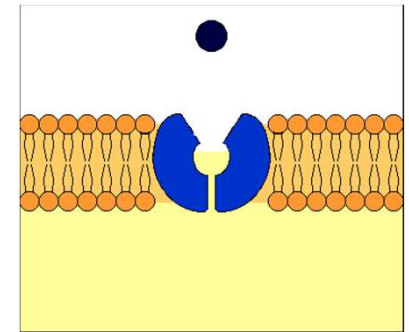
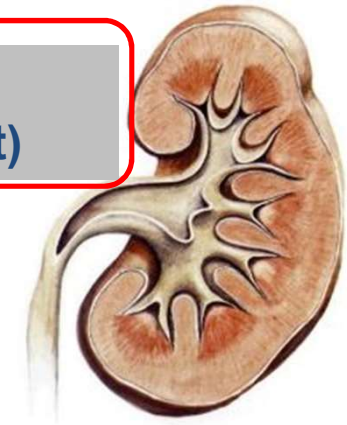
I. Strömung (Volumentransport)



entspannt



II. Diffusion (Stofftransport)



III. Elektrischer Strom (el. Ladungstransport)



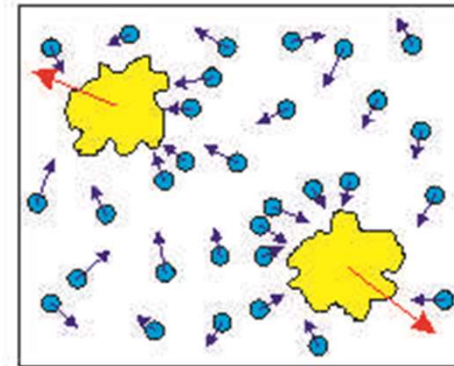
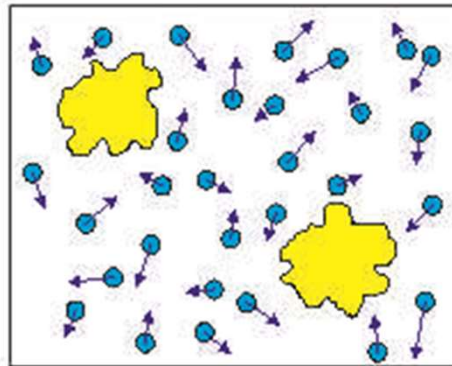
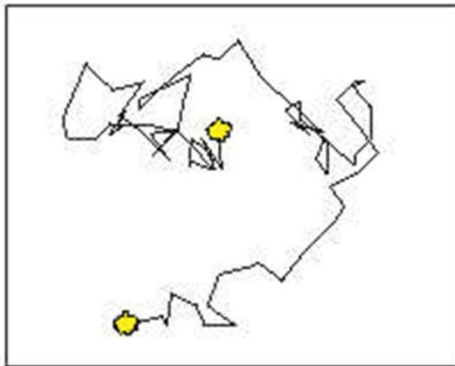
IV. Wärmeleitung (Energietransport)



V. Verallgemeinerung

VI. Energetische Aspekte

II. Stofftransport (Diffusion)



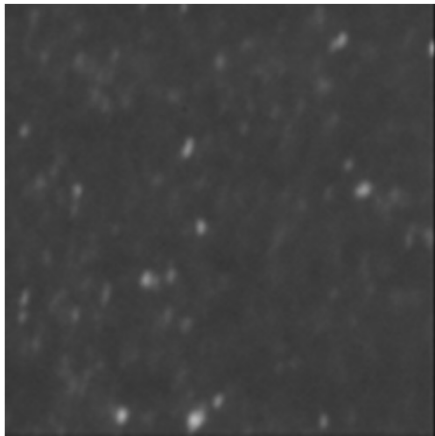
II. Diffusion (Stofftransport)



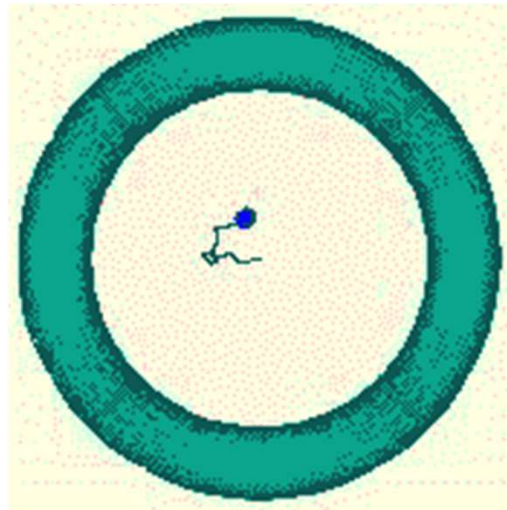
Diffusion: Tendenz zur gleichmäßigen Verteilung von Molekülen durch die thermische Bewegung

0. Grundvoraussetzung: thermische Molekularbewegung

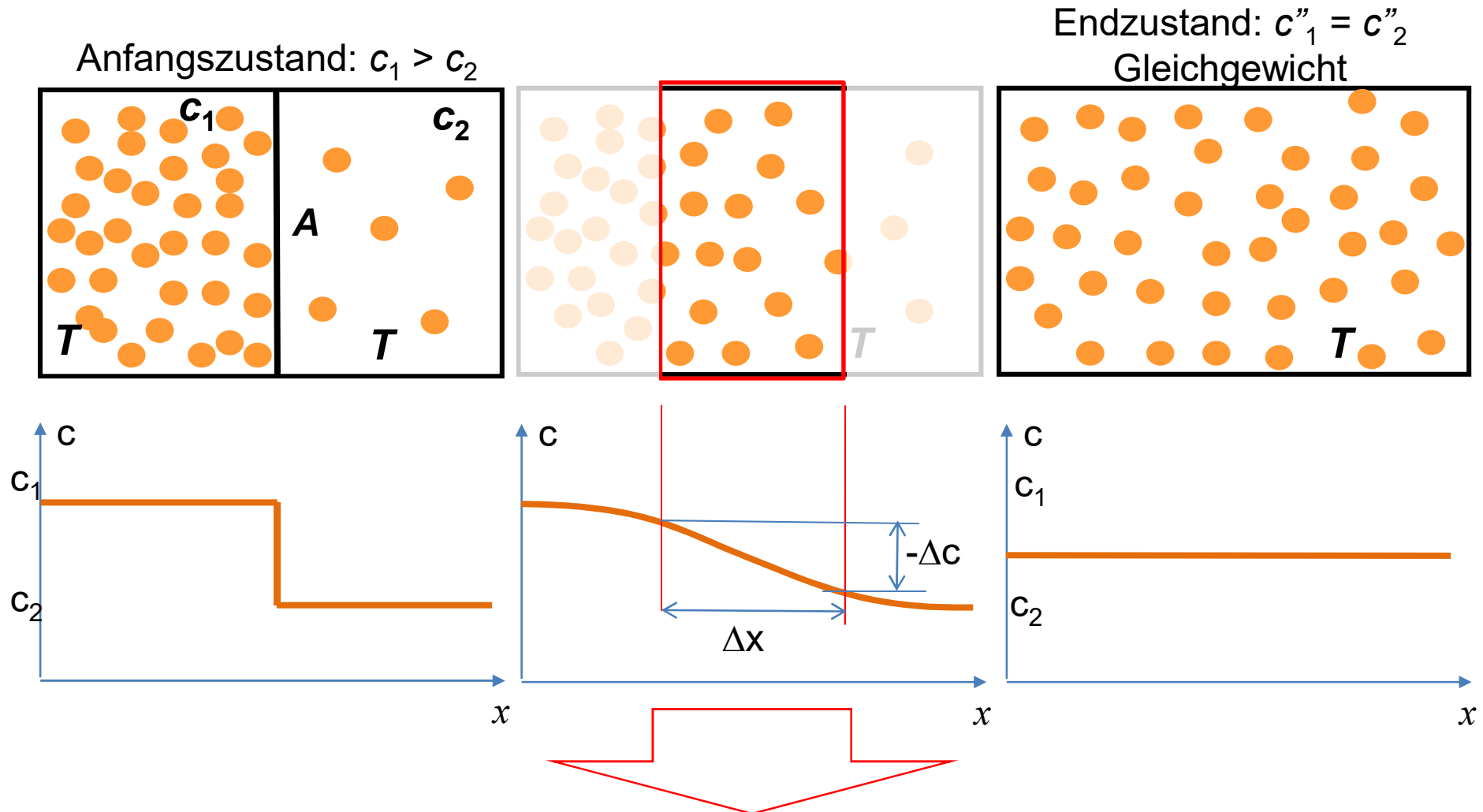
brownsche Bewegung



Molekularbewegung



- Diffusion: Tendenz zur gleichmäßigen Verteilung von Molekülen durch die thermische Bewegung

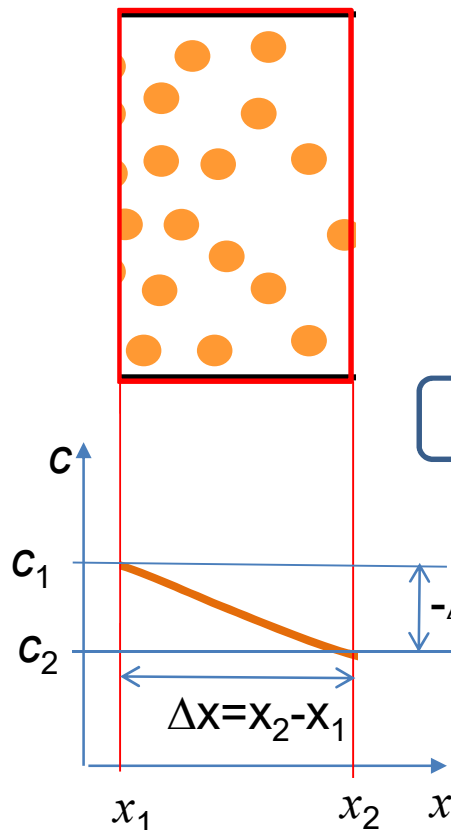


Bemerkung: thermisches Gleichgewicht

1. Grundbegriffe

- Stoffstromstärke (I): $I = \frac{\Delta v}{\Delta t} \quad \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$
- Stoffstromdichte (J): $J = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t} \quad \left(\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right)$
- stationäre Diffusion: zeitlich konstant

2. Transportgesetz – 1. Ficksches Gesetz



$$\Delta c = c_2 - c_1 < 0$$

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = -DA \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

Stromdichte

Diffusionskoeffizient

Konzentrationsgradient

für stationäre Diffusion!



Analogie

	Was wurde transportiert?	Stärke?	Was treibt den Transport?	Zusammenhang?
Volumen-transport	V	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	v	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	c	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$

- Diffusionskoeffizient:

- stoffspezifisch

- diffundierendes Molekül
 - Größe
 - Form
 - Medium (η)

- temperaturabhängig

➤ **Einstein-Stokes-Gleichung**

(Diffusionskoeffizient von kugelförmigen Teilchen):

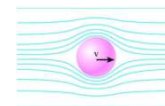
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Diagram illustrating the Einstein-Stokes equation with callouts for its variables:

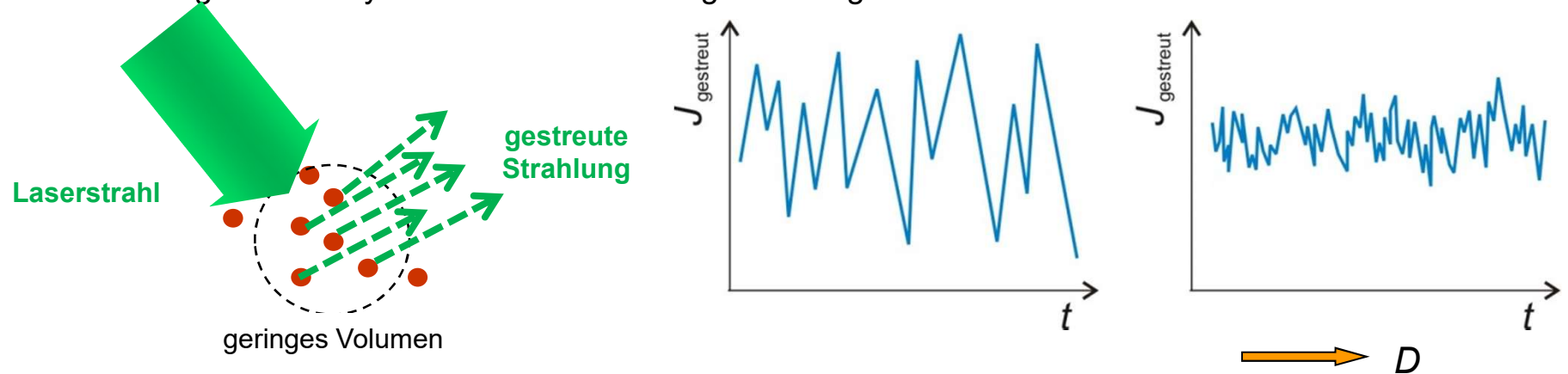
- Temperatur** (Temperature) points to kT .
- Viskosität des Mediums** (Viscosity of the medium) points to η .
- Radius des Teilchens** (Radius of the particle) points to r .

Diffundierendes Teilchen (Molmasse)	Medium	D (m ² /s)
H ₂ (2)	Luft	6,4·10 ⁻⁵
O ₂ (32)	Luft	2·10 ⁻⁵
CO ₂ (44)	Luft	1,8·10 ⁻⁵
H ₂ O (18)	Wasser	2,2·10 ⁻⁹
O ₂ (32)	Wasser	1,9·10 ⁻⁹
Glyzin (75)	Wasser	0,9·10 ⁻⁹
Serum Albumin (69 000)	Wasser	6·10 ⁻¹¹
Tropomiozin (93 000)	Wasser	2,2·10 ⁻¹¹
Tabakmosaik-virus (40 000 000)	Wasser	4,6·10 ⁻¹²

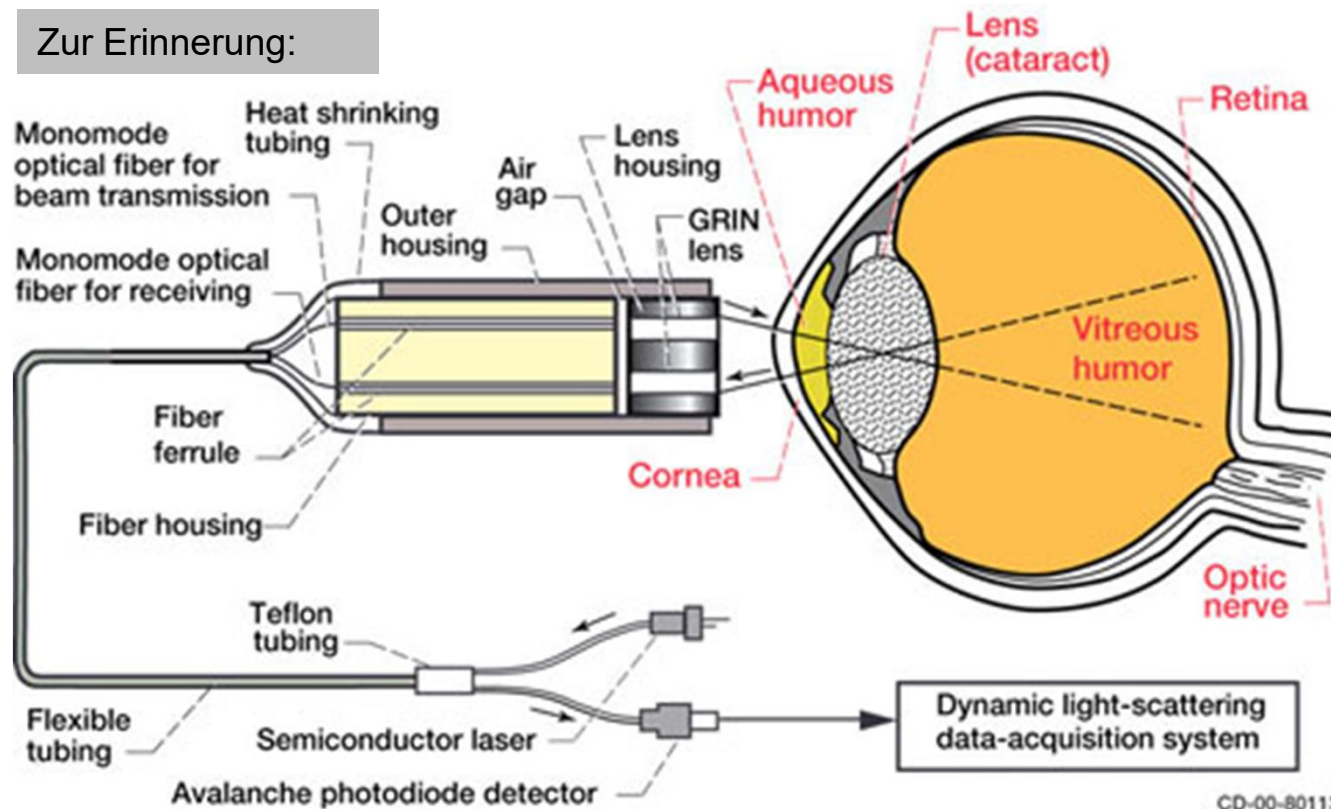
Zur Erinnerung: stokessches Reibungsgesetz: $F_R = 6\pi\eta r v$



- Messung des Diffusionskoeffizienten:
eine Möglichkeit – dynamische Lichtstreuungsmessung



Zur Erinnerung:

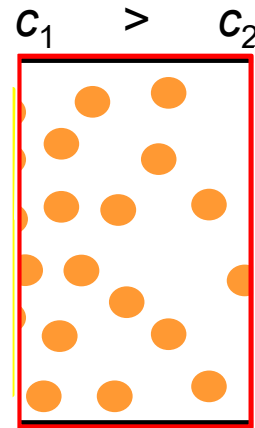


$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

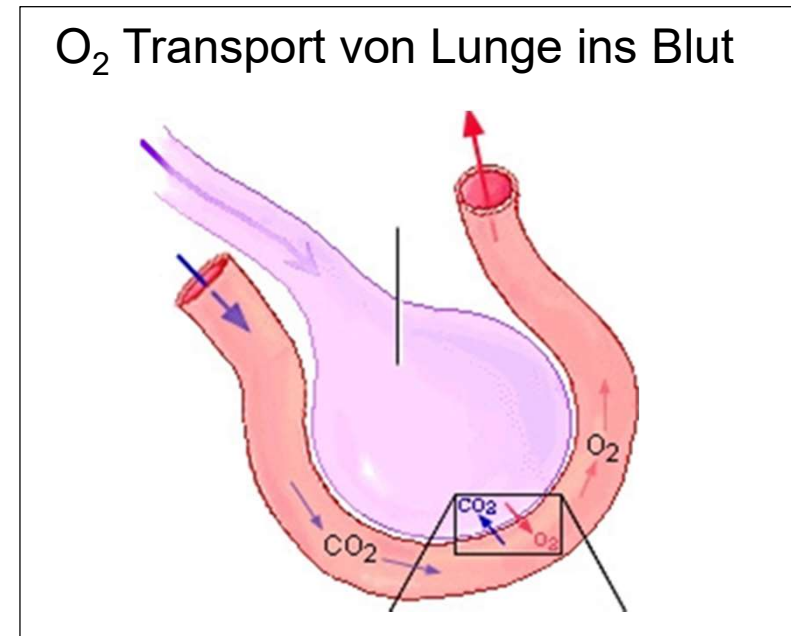
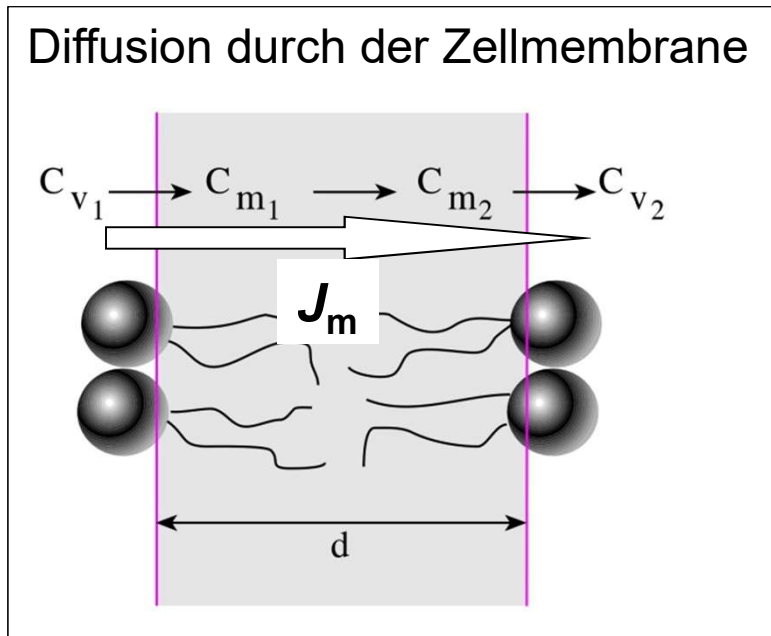
Teilchengröße

Stationäre Diffusion?

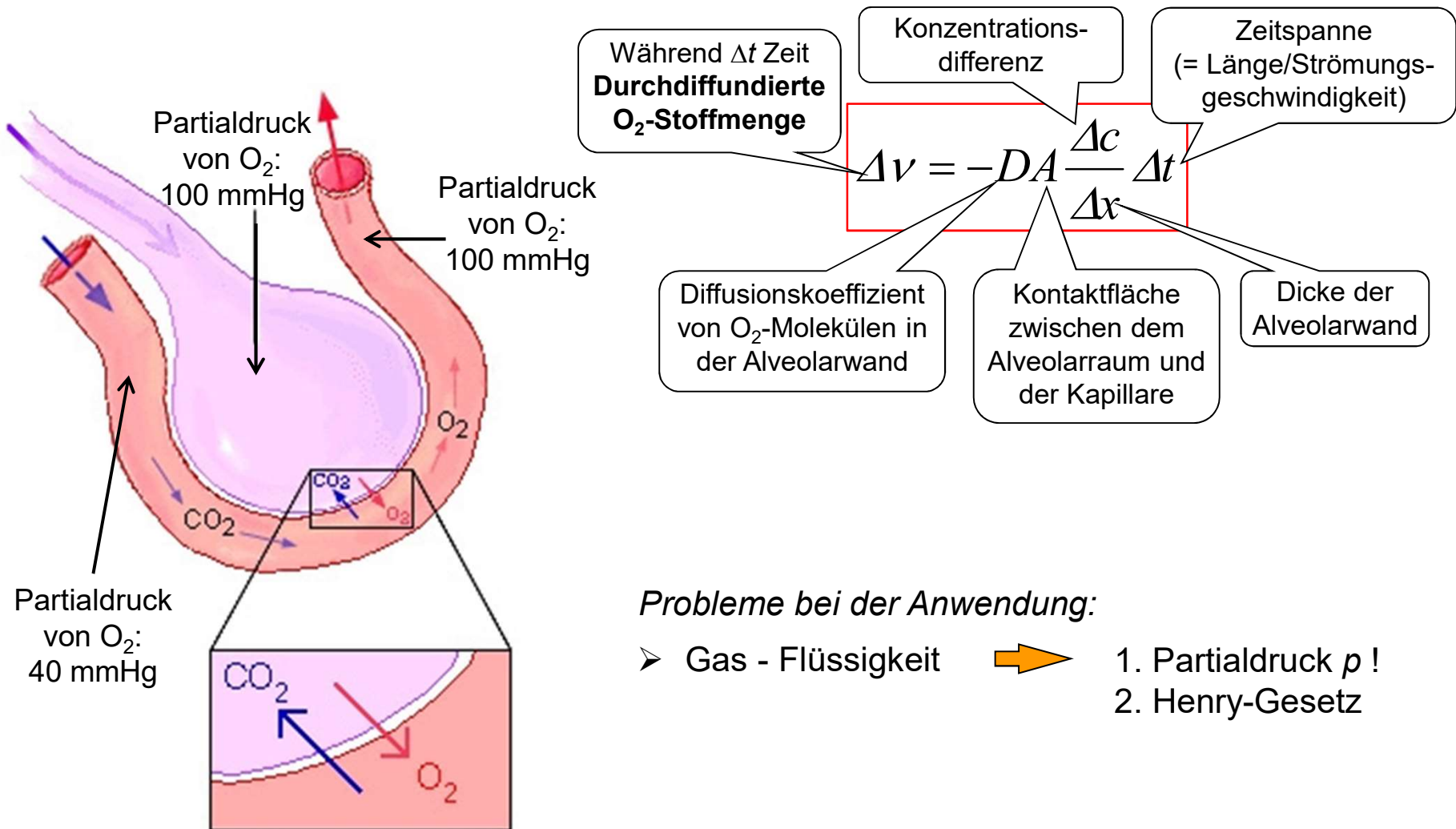
Fából vaskarika?



Zwei Beispiele, wo die Diffusion ist zu gute Annäherung stationär:



Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes für O₂-Diffusion von Lunge ins Blut



Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Henry-Gesetz:

$$c = k_H \cdot p$$

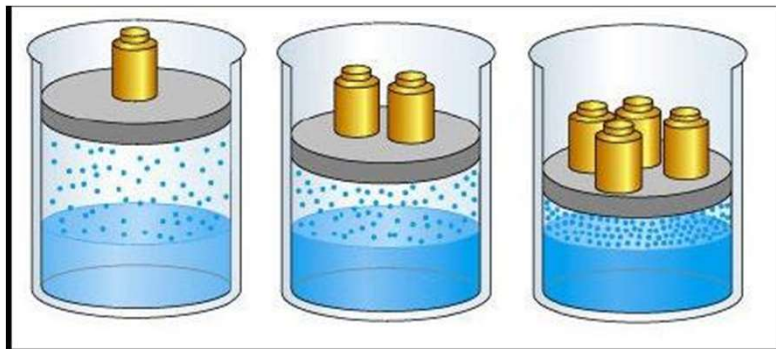
Konzentration in der Lösung

Partialdruck im Gas

Löslichkeitskoeffizient oder Henry-Konstante

Voraussetzungen:

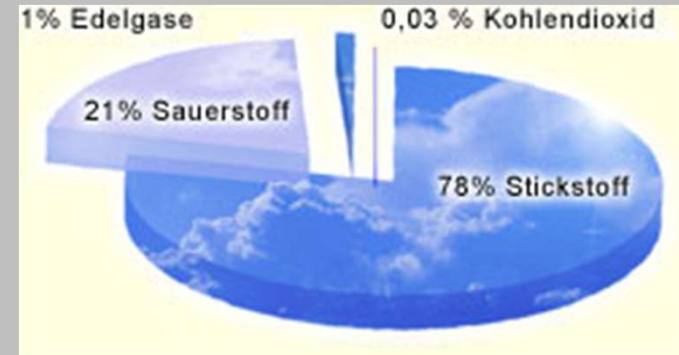
- Gleichgewicht
- Dünne Lösung
- Keine chemische Reaktion



z. B. bei 25°C:

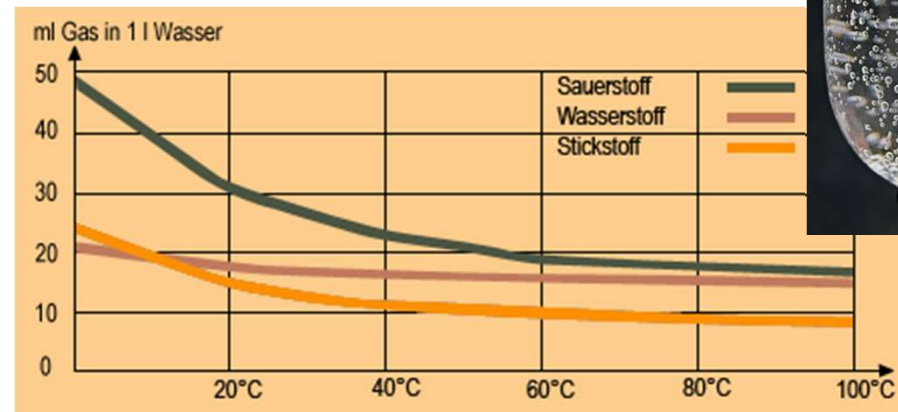
Gas	$k_H \left(\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{kPa}} \right)$
O ₂	$1,26 \cdot 10^{-5}$
N ₂	$0,64 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	$33,2 \cdot 10^{-5}$

Der Partialdruck entspricht dem Druck, den eine einzelne Gaskomponente eines Gasgemisches bei alleinigem Vorhandensein im betreffenden Volumen ausüben würde.



Gesamtdruck: $p = 101 \text{ kPa} = 760 \text{ mmHg}$, daraus der Partialdruck von O₂: $p_{\text{O}_2} = 21,2 \text{ kPa} = 160 \text{ mmHg}$

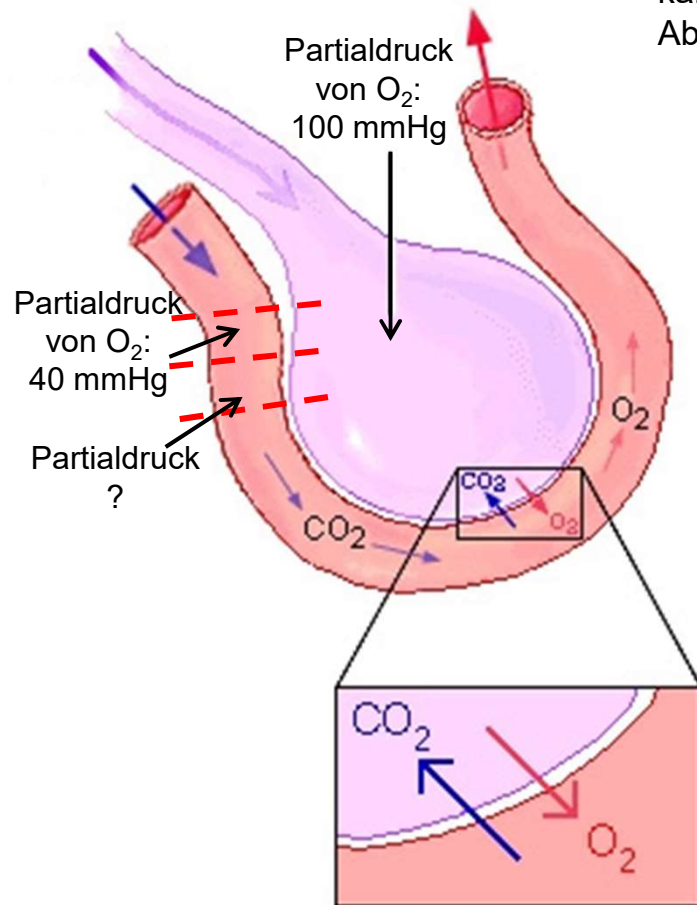
Temperaturabhängigkeit:



➤ Partialdruck im Blut wo?

Die Kapillare wird auf so kleine Abschnitte aufgeteilt, dass innerhalb eines Abschnittes der Partialdruck schon als konstant betrachtet werden kann. Das 1. Ficksche Gesetz wird dann für diese Abschnitte nacheinander verwendet.

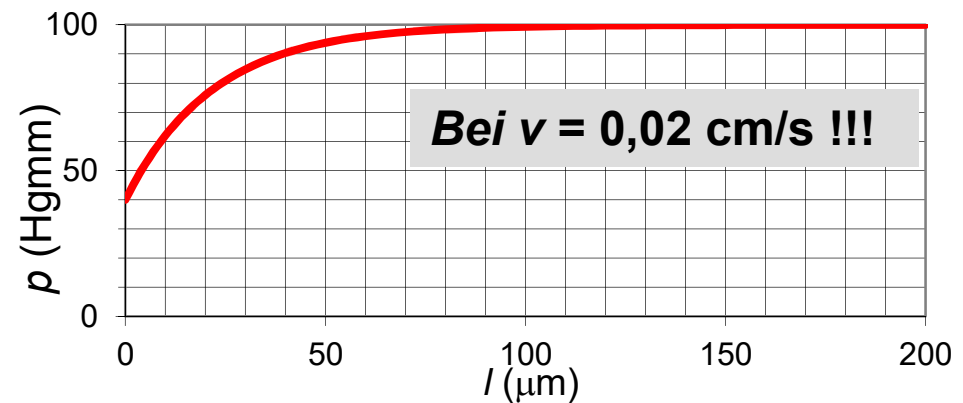
→ Excel



Bei welcher Blutgeschwindigkeit wird das Blut mit O_2 gesättigt?



O_2 -Aufnahme in den Alveolarkapillaren



➤ Membran \approx Wasser



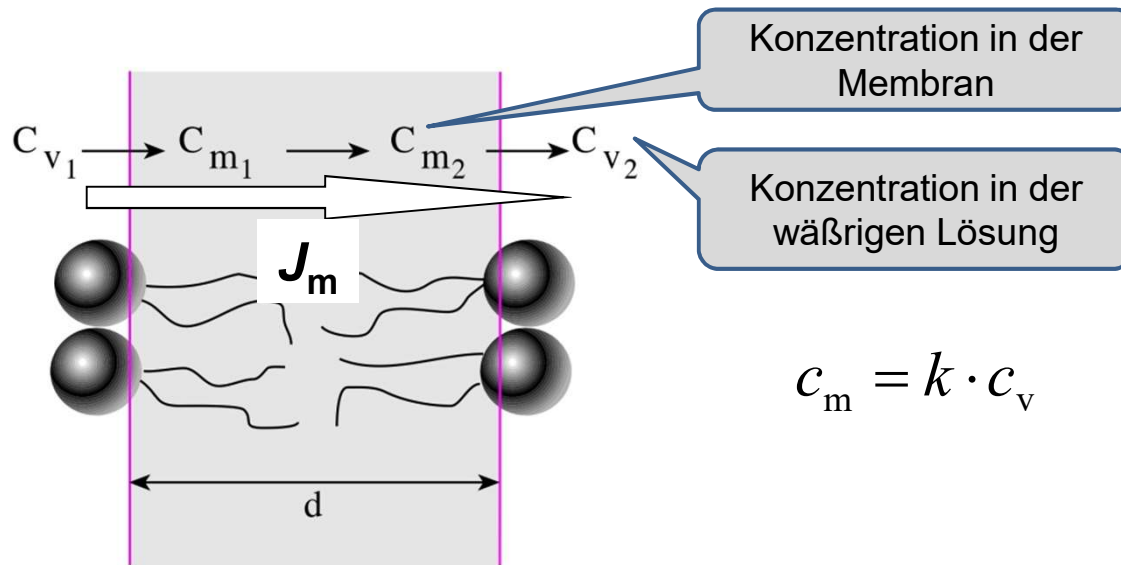
Kontinuitätsgleichung im Blutkreislauf

Zur Erinnerung



Gefäß	Aorta	Arterien	Arteriolen	Kapillaren	Venolen	Venen	Hohlvenen
$A \text{ (cm}^2\text{)}$	4,5	20	400	4500	4000	40	18
$v \text{ (cm/s)}$	23	5	0,25	0,022	0,025	2,5	6

■ Diffusion durch Membranen (passiver Transport)



$$c_m = k \cdot c_v$$

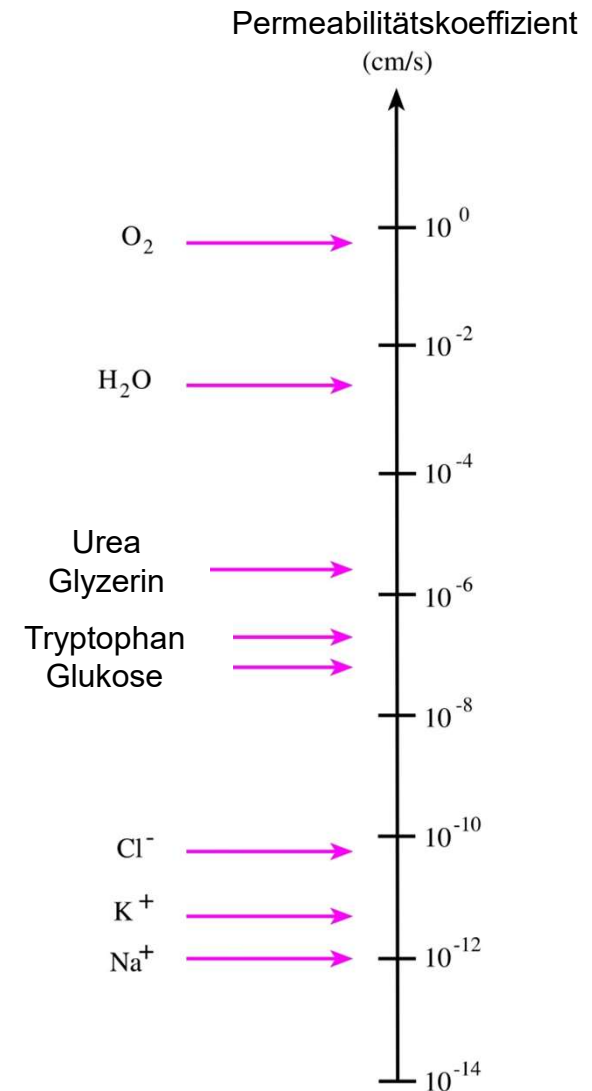
➤ 1. Ficksches Gesetz:

$$J_m = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} = -D \cdot \frac{c_{m2} - c_{m1}}{d} =$$

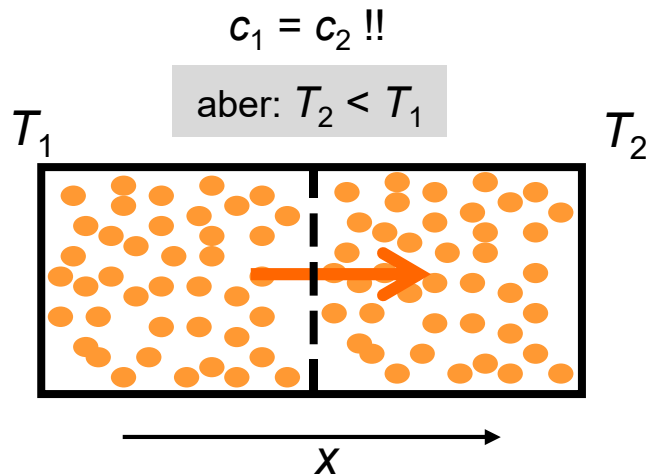
$$= -D \cdot k \cdot \frac{c_{v2} - c_{v1}}{d} = -p(c_{v2} - c_{v1})$$

$$J_m = -p(c_{v2} - c_{v1})$$

Permeabilitätskoeffizient (m/s)



- Diffusion in Falle des thermisches Nichtgleichgewichtes:



Temperaturinhomogenitäten können zur Diffusion führen.
Man braucht also zur allgemeineren Beschreibung der Diffusion statt der Konzentration eine Größe, die einerseits die Konzentration, andererseits aber auch die Temperatur enthält.

Konzentration (c) \Rightarrow chemisches Potenzial (μ)

chemisches Potenzial für Lösungen:

Referenzlösung



c_0

μ_0

Normalpotenzial
als Bezugswert



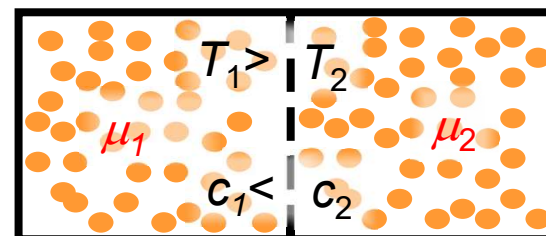
c

$\mu ?$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c}{c_0} \quad [\mu] = \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Die Triebkraft der Diffusion im Allgemeinen: $-\frac{\Delta\mu}{\Delta x}$

Endzustand der Diffusion (kein Stoffstrom)
beim thermischen Nichtgleichgewicht:



$$\mu_1 = \mu_2$$

Analogie

	Was wurde transportiert?	Stärke?	Was treibt den Transport?	Zusammenhang?
Volumen-transport	V	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	v	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	$\left[c \right]$ $\left(\mu \right)$ $\left(-\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)$ $\left(-\frac{\Delta \mu}{\Delta x} \right)$	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$

3. Das 2. Ficksche Gesetz: Allgemeine Beschreibung der Diffusion $c(x,t)$

$$D \frac{\Delta \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

bisshen
anschaulichere Form

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

exakte
mathematische Form

- Partielle Differenzialgleichung zweiter Ordnung
- Lösung: die Funktion $c(x, t)$

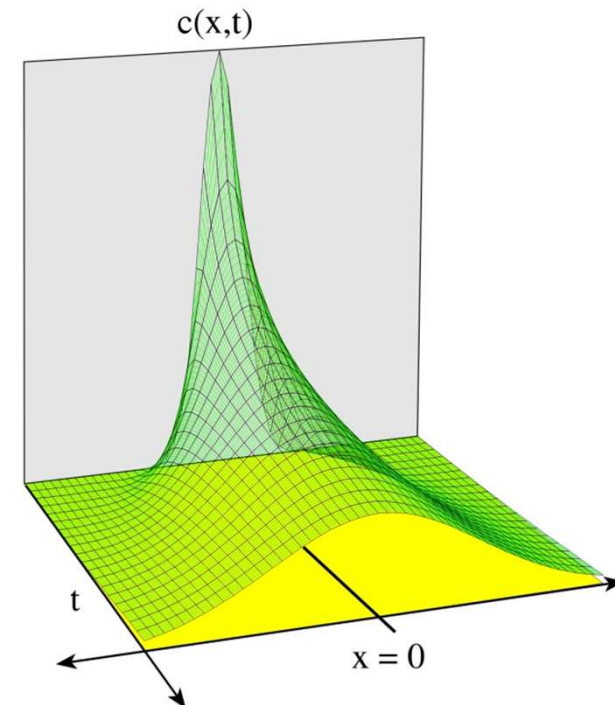
Beispiele für Lösungen:

➤ Für eindimensionale Diffusion:

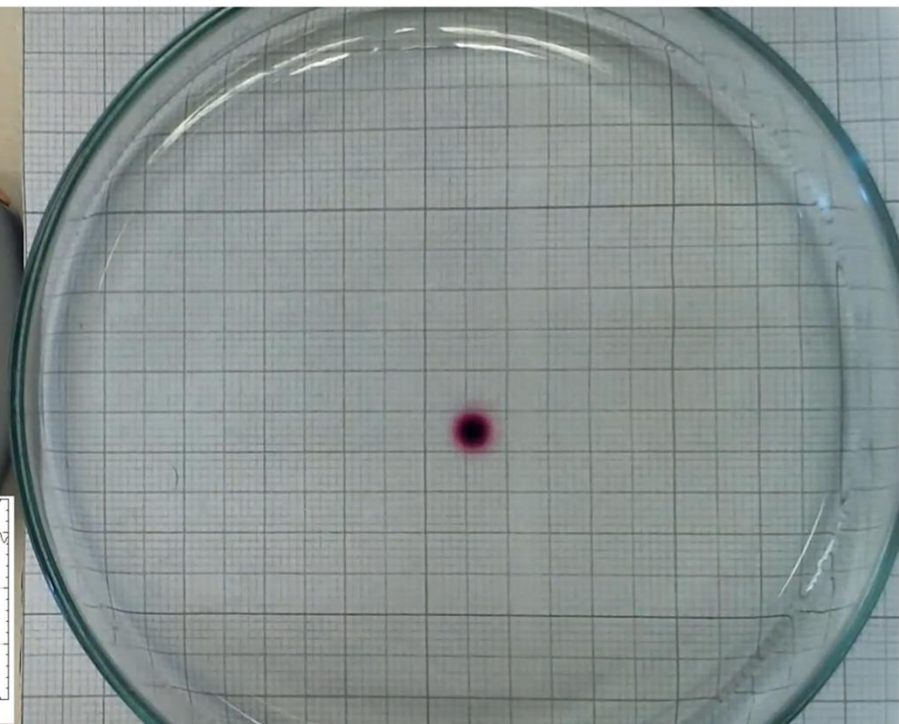
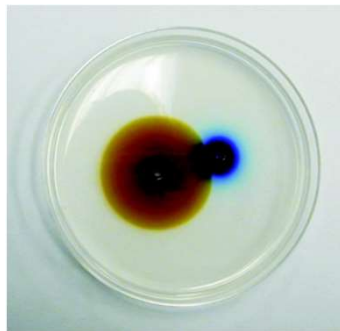
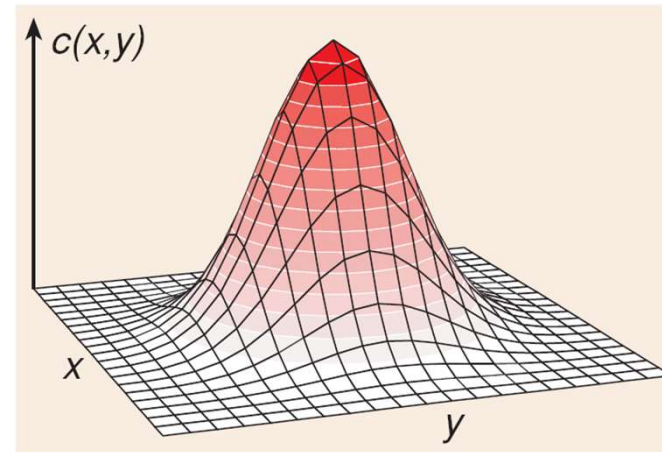
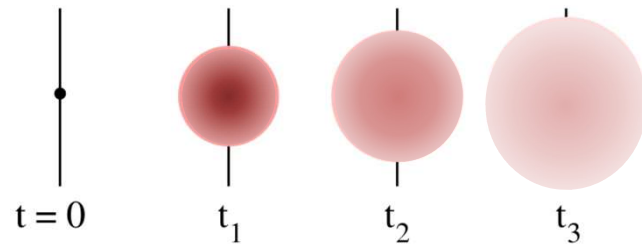
anim

$$c(x) = \frac{c_0 \Delta x}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}}$$

$$\sigma_x = \sqrt{2Dt}$$

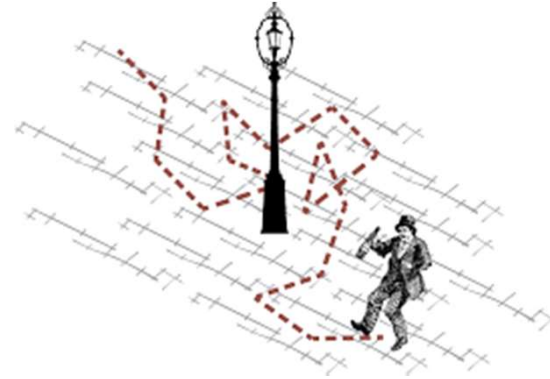
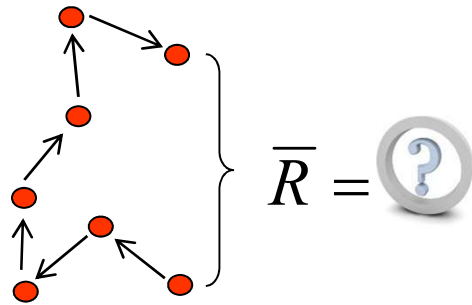


➤ Für zweidimensionale Diffusion:

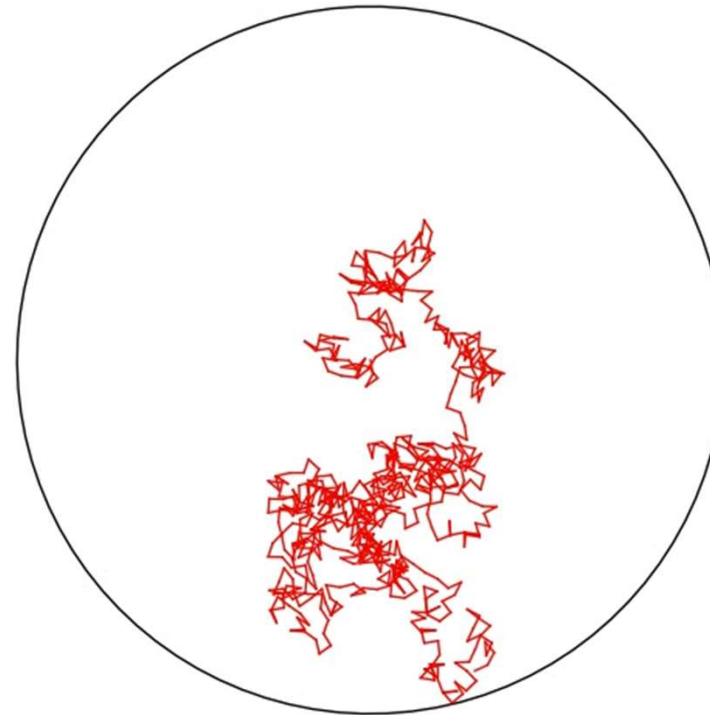


Siehe auch Praktikum!

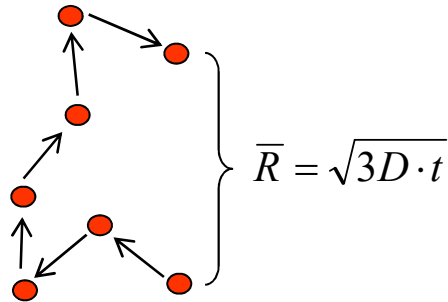
4. Diffusion als *Random Walk*



$$\bar{R} = \sqrt{3D \cdot t}$$

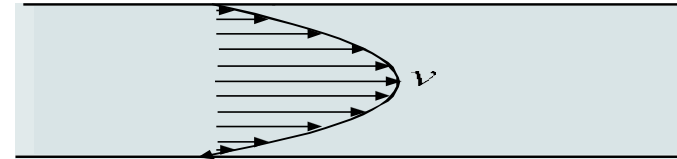


5. Welcher Transportprozess ist „schneller“ für O₂-Transport?



$$\bar{R} = \sqrt{3D \cdot t} \quad D = 2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

\bar{R}	t	Durchschnittliche Geschwindigkeit der Diffusion
1 μm		
30 μm		
1 cm		
1 m		

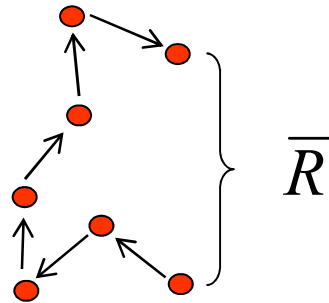


Geschwindigkeit der Blutströmung:

Gefäß	Kapillaren
A (cm ²)	4500
v (cm/s)	0,022

Zusammenfassend über die „Schnelligkeit“ der Diffusion

Gefäß	Kapillaren
A (cm ²)	4500
v (cm/s)	0,022

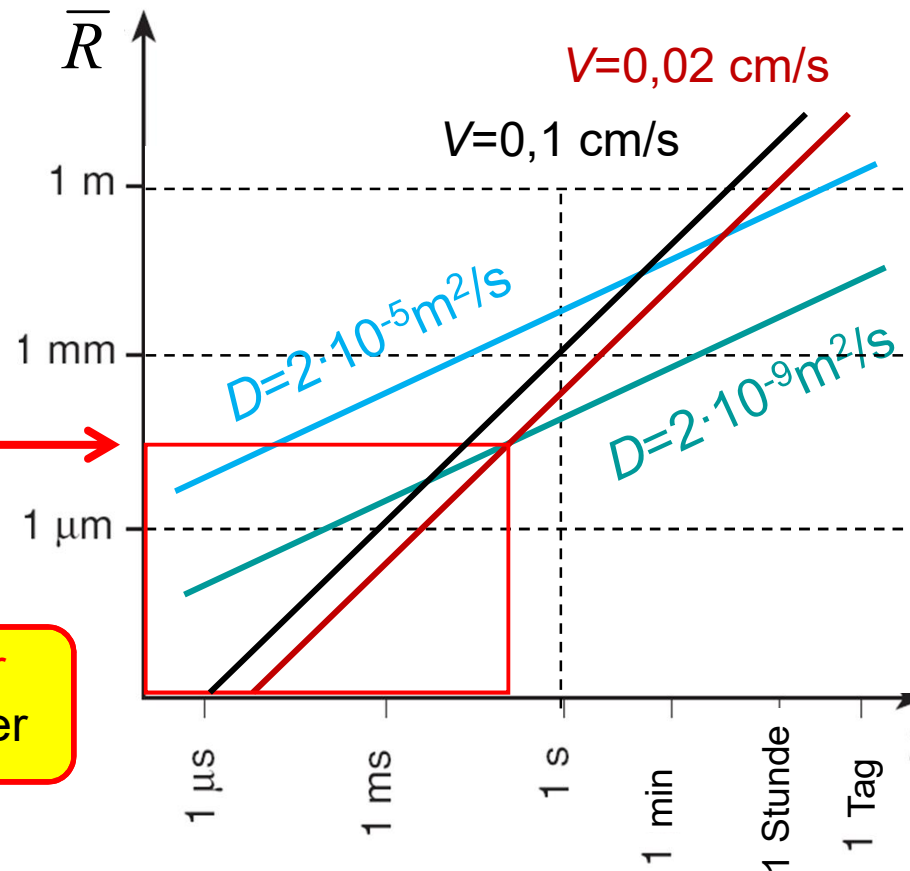


Diff: $\bar{R} \sim \sqrt{t}$

Strömung: $s = v \cdot t$

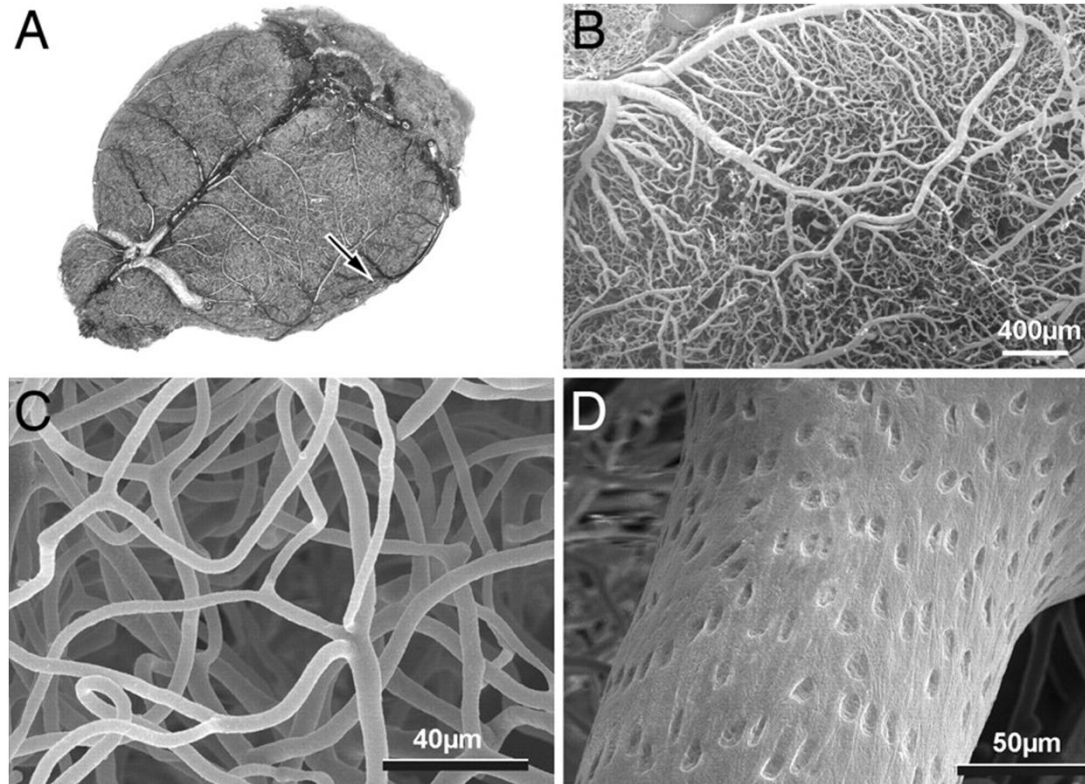
30 μm

<30 μm : Diffusion ist schneller
>30 μm : Strömung ist schneller



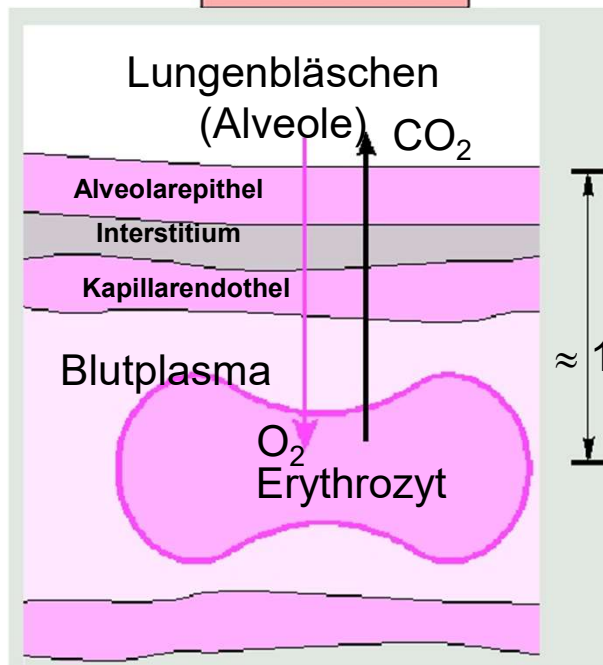
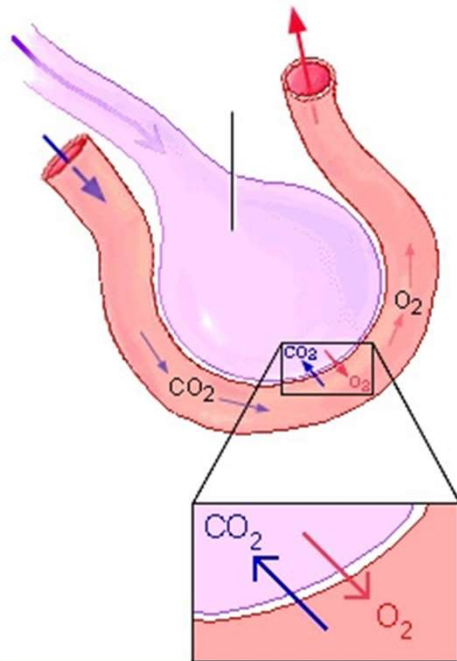
Welcher Transportprozess ist „schneller“ für O₂-Transport?

- bis 30 μm : Diffusion
- über 30 μm : Blutströmung

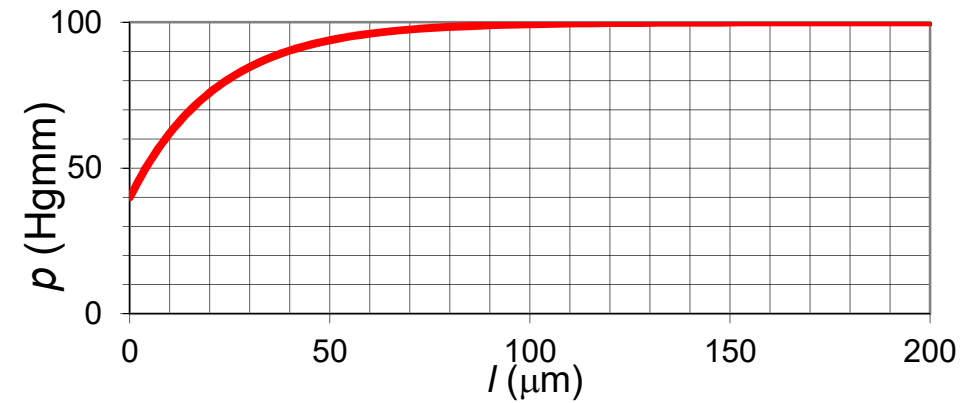


(C) SEM image of cortical capillaries. Capillary diameters range from 4 to 6 μm and intercapillary distances are $\approx 30 \mu\text{m}$.

- O₂-Diffusion Lunge-Blut als *Random Walk*



O₂ Aufnahme in den Alveolarkapillaren



➤ Random Walk:

Wie viel Zeit brauchen die O₂-Moleküle dazu im Durchschnitt?



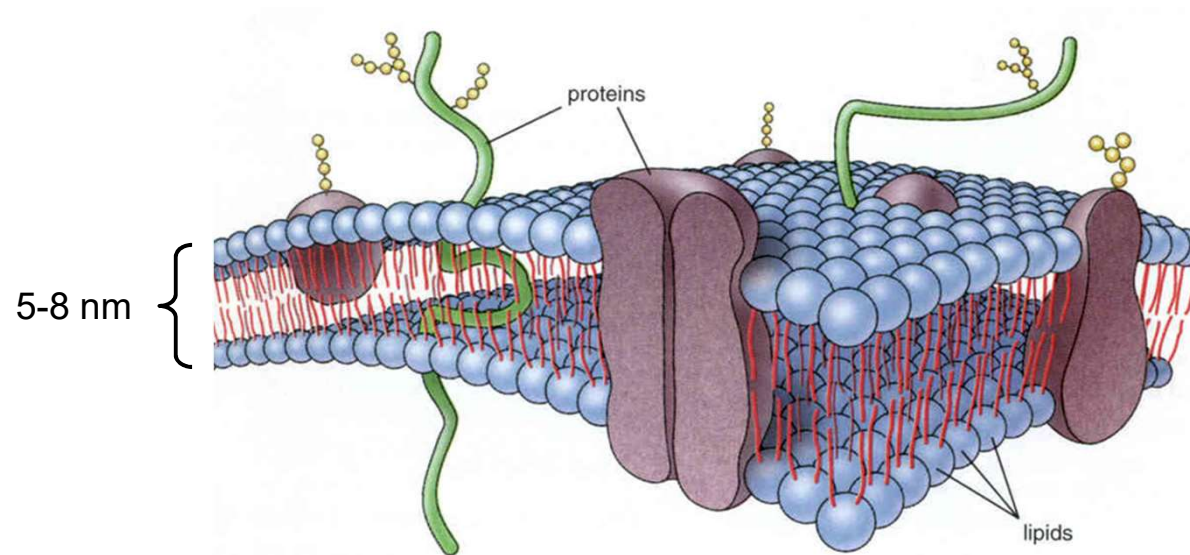
$$\bar{R} = \sqrt{3D \cdot t}$$

D für O₂ im Wasser:

$$1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

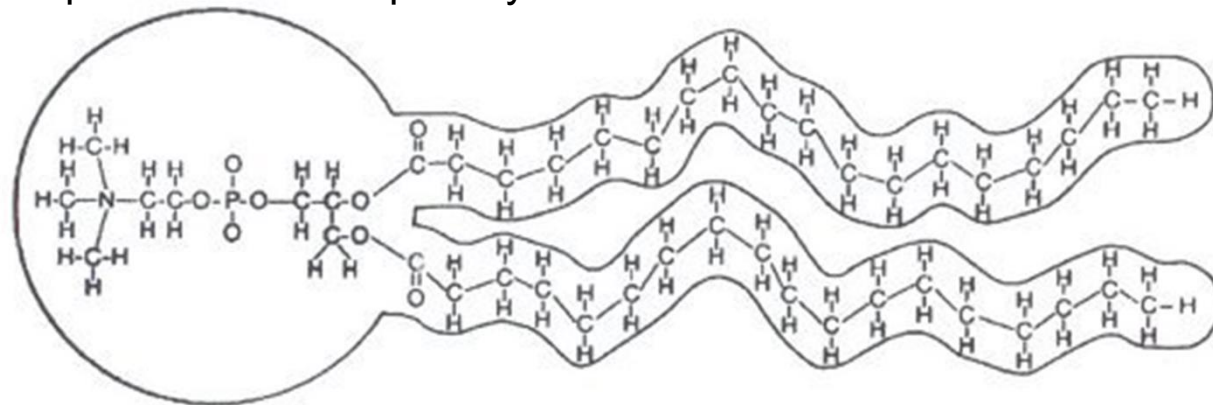
6. Anwendungen:

Diffusion in Membranen



Beispiel

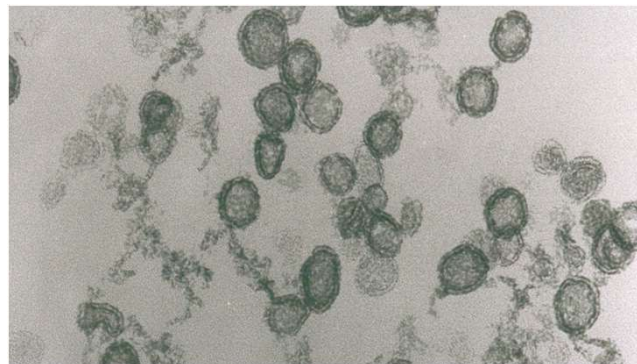
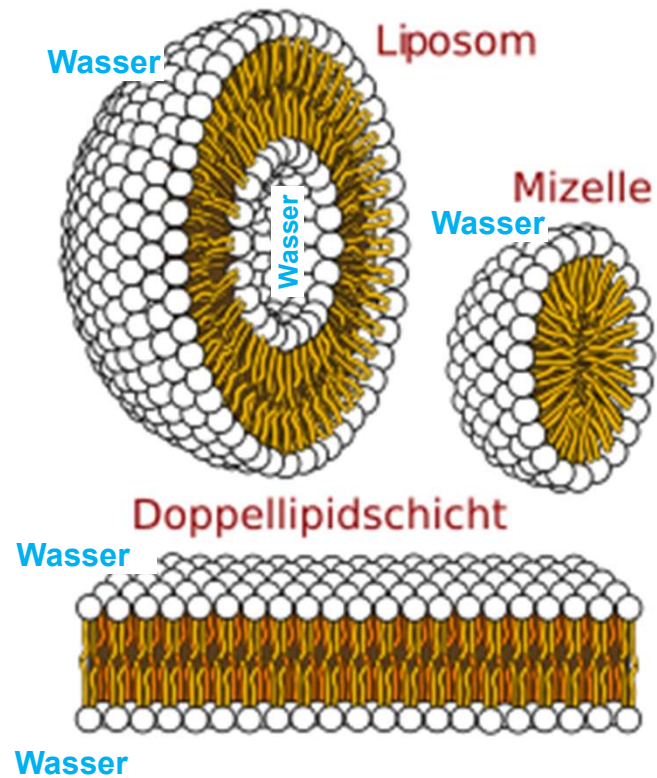
Ein Phospholipidmolekül: Phosphatidylcholin



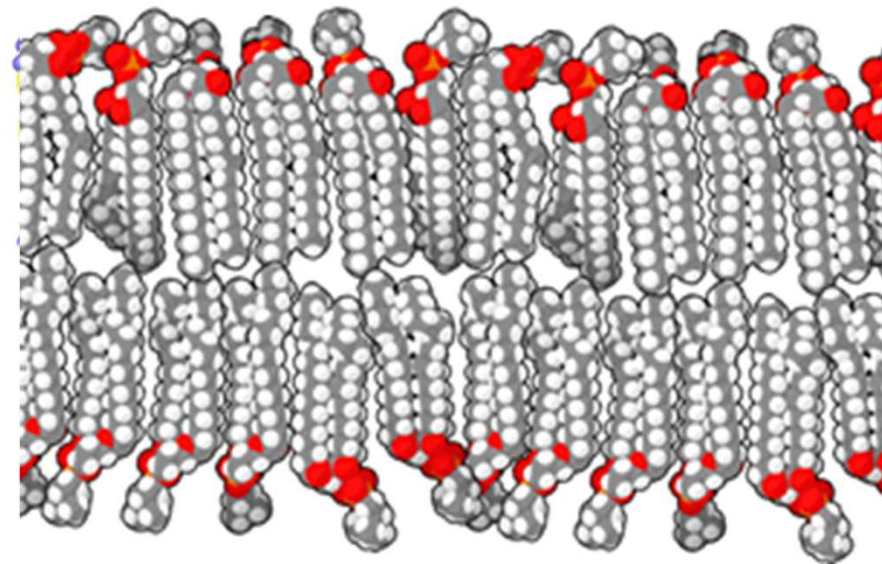
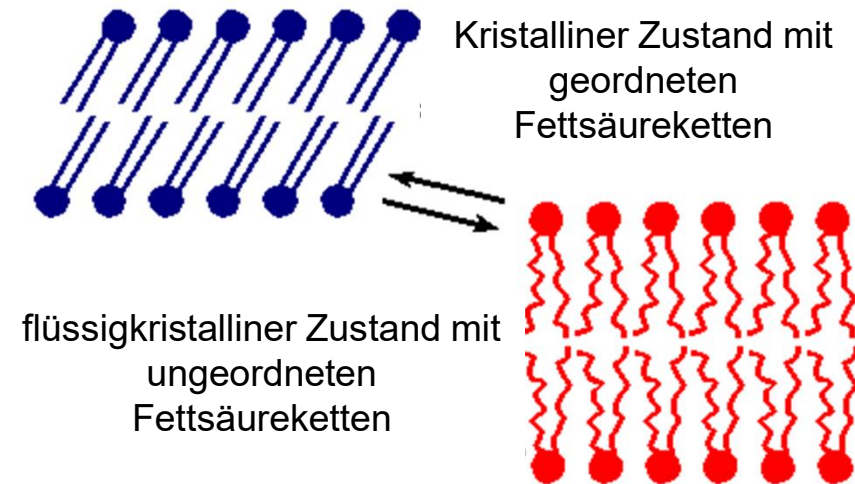
Polarer, hydrophiler Kopf

Apolare, hydrophobe Schwänze

Zur Erinnerung: Lyotrope Flüssigkristalle

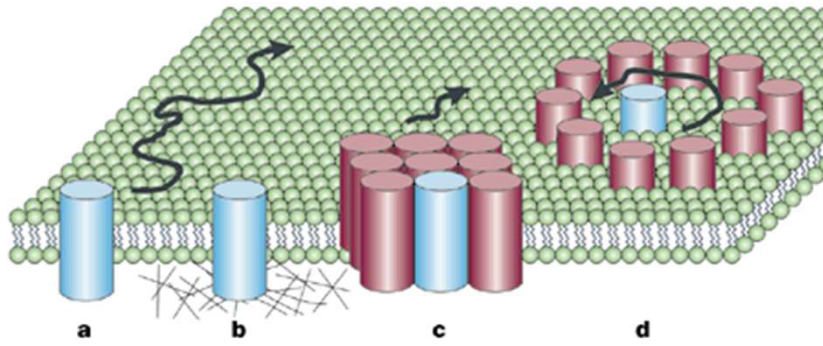


Phasenübergang in der Lipiddoppelschicht

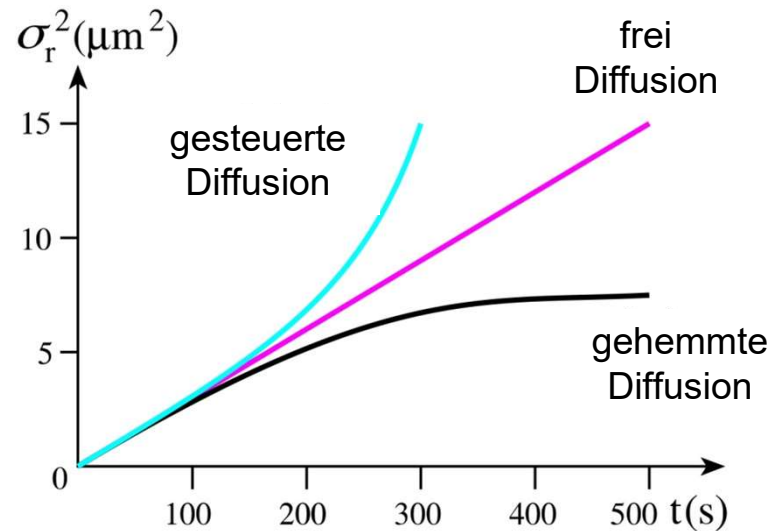
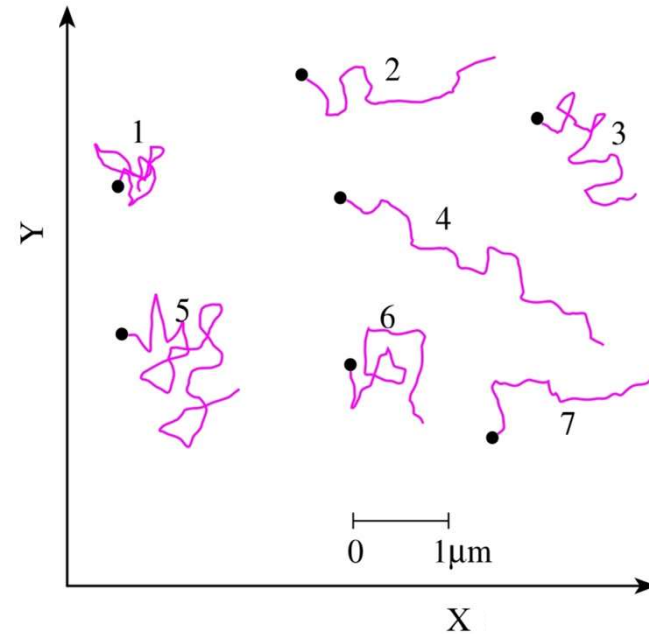


$$\eta_{\text{Gel}} > \eta_{\text{Fluid}} \gg \eta_{\text{Wasser}}$$

■ Laterale Diffusion in Membranen



Messung z. B. durch SPT (single particle tracking)



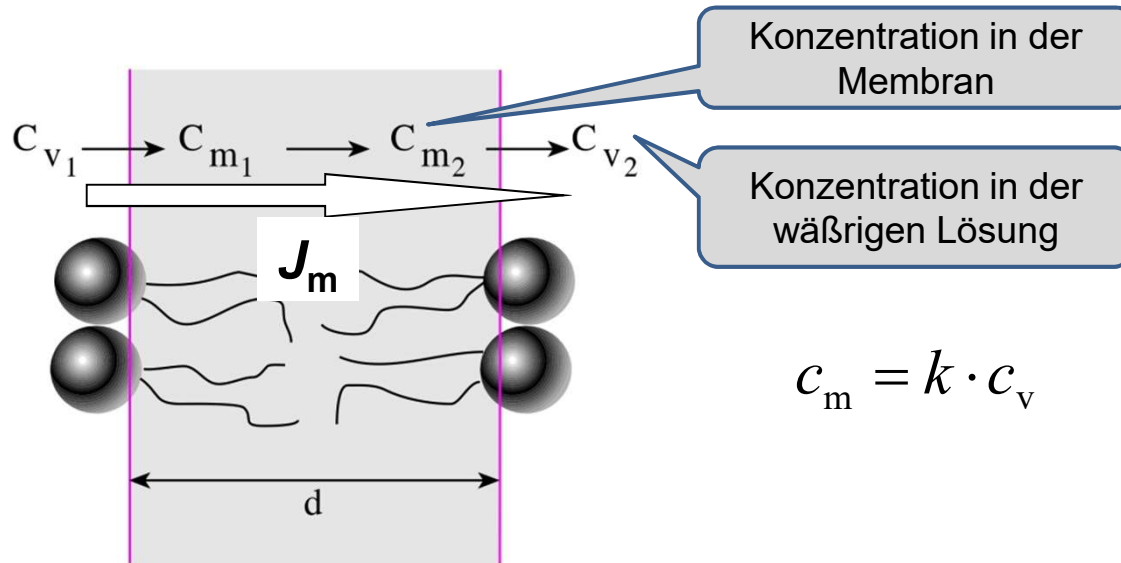
Lipide (mobiler Anteil >90%):

$$D_{\text{lateral}} \approx 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

Proteine (mobiler Anteil 10-90%):

$$D_{\text{lateral}} \approx 10^{-13} - 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$$

■ Diffusion durch Membranen (passiver Transport)



$$c_m = k \cdot c_v$$

➤ 1. Ficksches Gesetz:

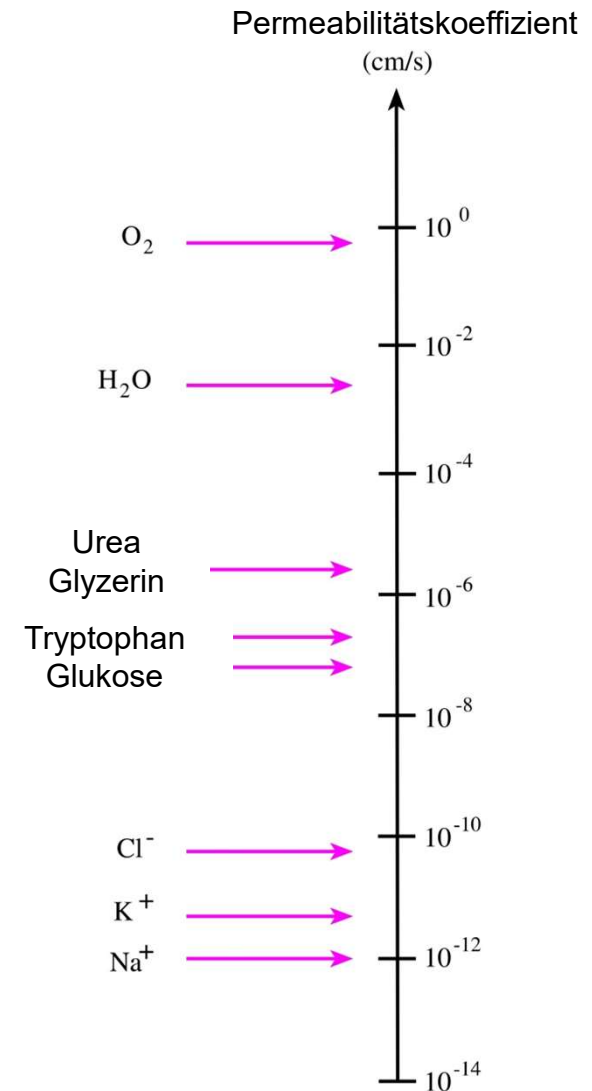
$$J_m = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} = -D \cdot \frac{c_{m2} - c_{m1}}{d} =$$

$$= -D \cdot k \cdot \frac{c_{v2} - c_{v1}}{d} = -p(c_{v2} - c_{v1})$$

$$J_m = -p(c_{v2} - c_{v1})$$

Permeabilitätskoeffizient (m/s)

Zur Erinnerung

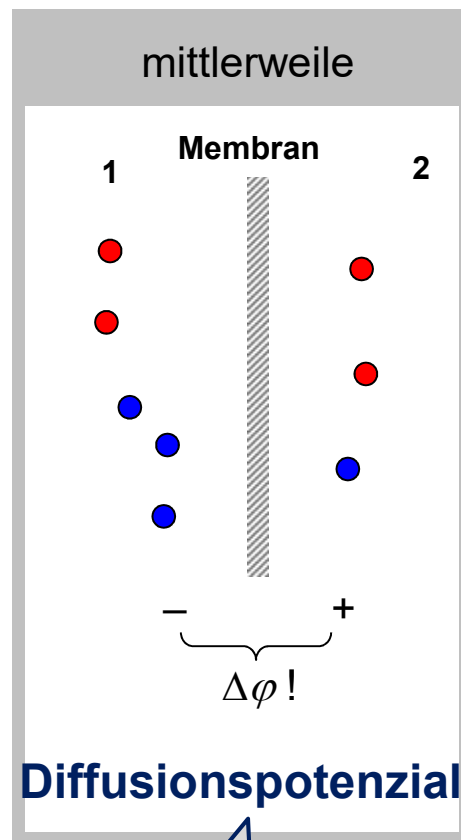
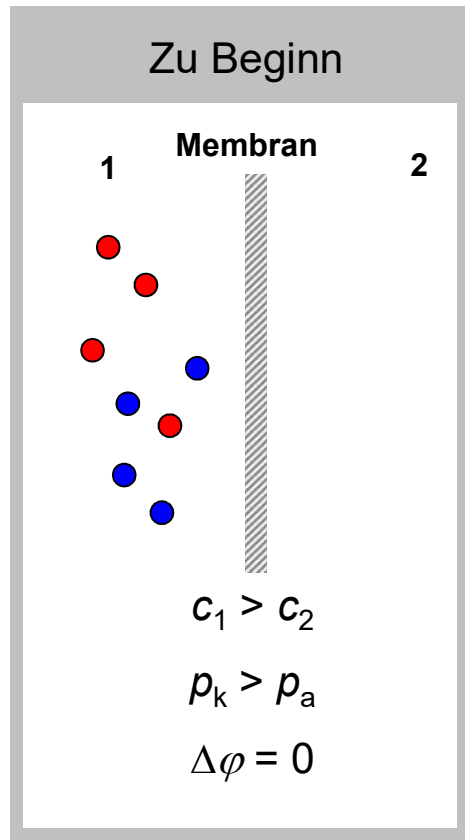


- Diffusion von Ionen durch eine Membran (zwei Spezialfälle)

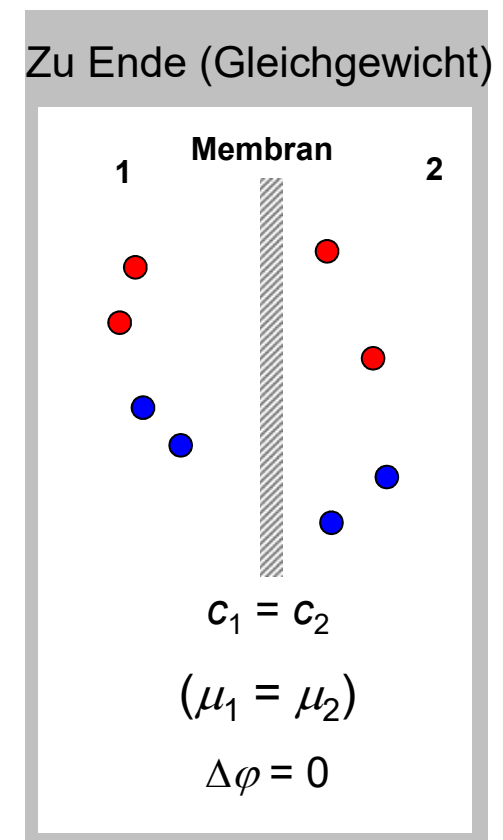
einwertige Ionen: ● Kation (k) ● Anion (a)

1.

Die Permeabilitätswerte sind unterschiedlich, z. B. $p_k > p_a$



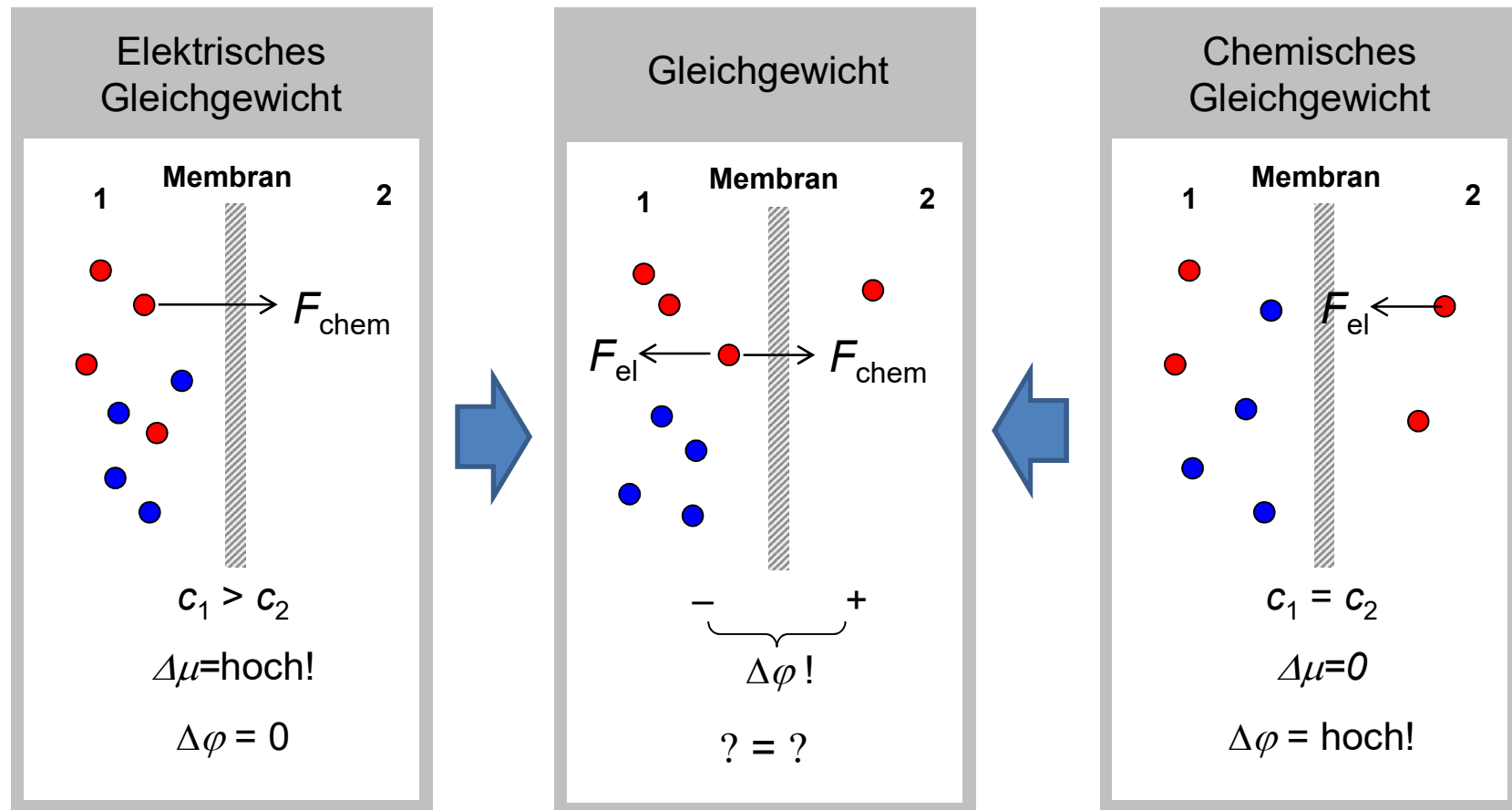
Nur vorübergehend!



2.

Die Permeabilität für das eine Ion ist Null, z. B.

$$p_a = 0$$



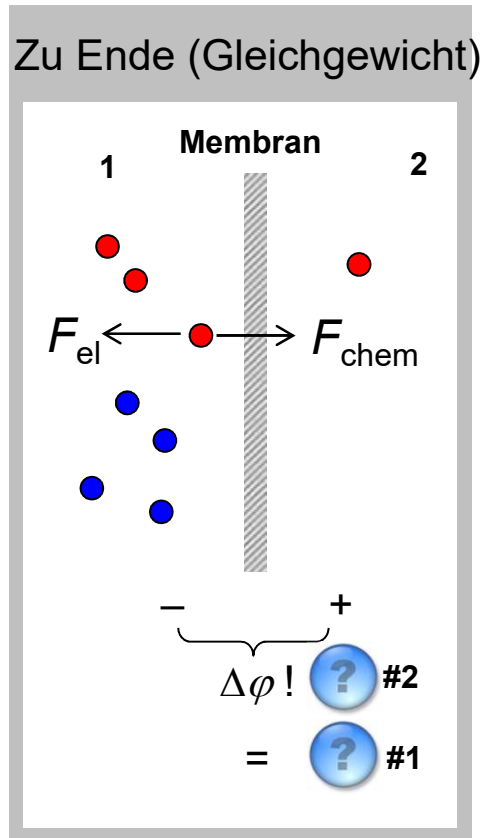
● Kation (k)

● Anion (a)

2.

Die Permeabilität für das eine Ion ist Null, z. B.

$$p_a = 0$$



? #1

**Elektrochemisches
Potenzial (J/mol):**

$$\mu_e = \mu + F \cdot \varphi$$

Im Gleichgewicht:

$$\mu_{e1} = \mu_{e2}$$

? #2

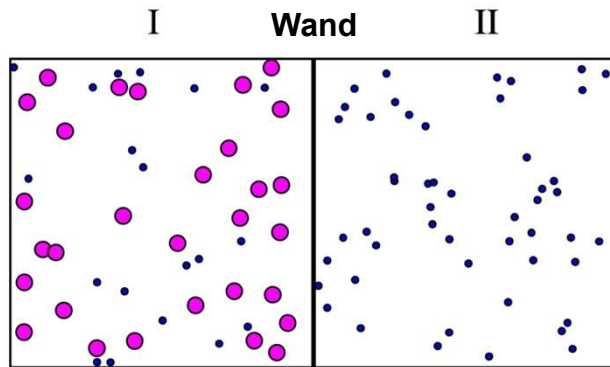
Nernst-Gleichung:

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

● Kation (k)

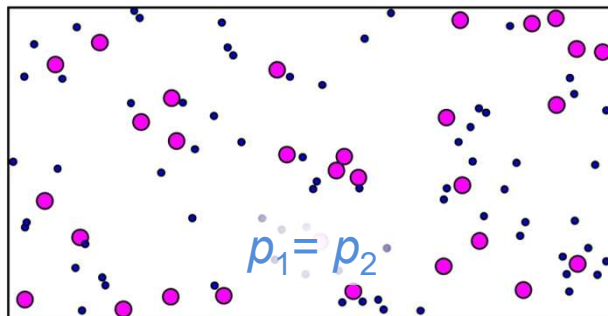
● Anion (a)

Eine weitere Anwendung: Osmose



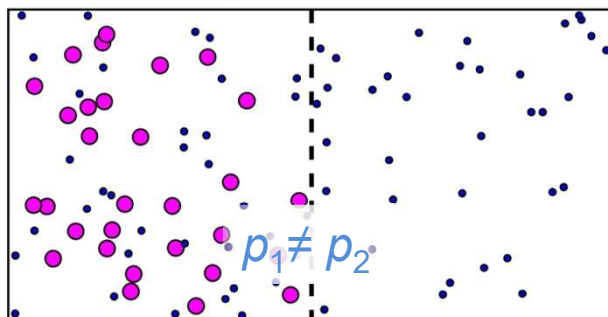
a

ohne Wand



b

semipermeable Wand



c



J. H. van't Hoff
1852-1911
Chemiker

Van't Hoff-Gesetz:

(für Gase und auch für
dünne Lösungen)

$$p_{\text{Osmose}} = cRT$$

Osmotischer
Druck

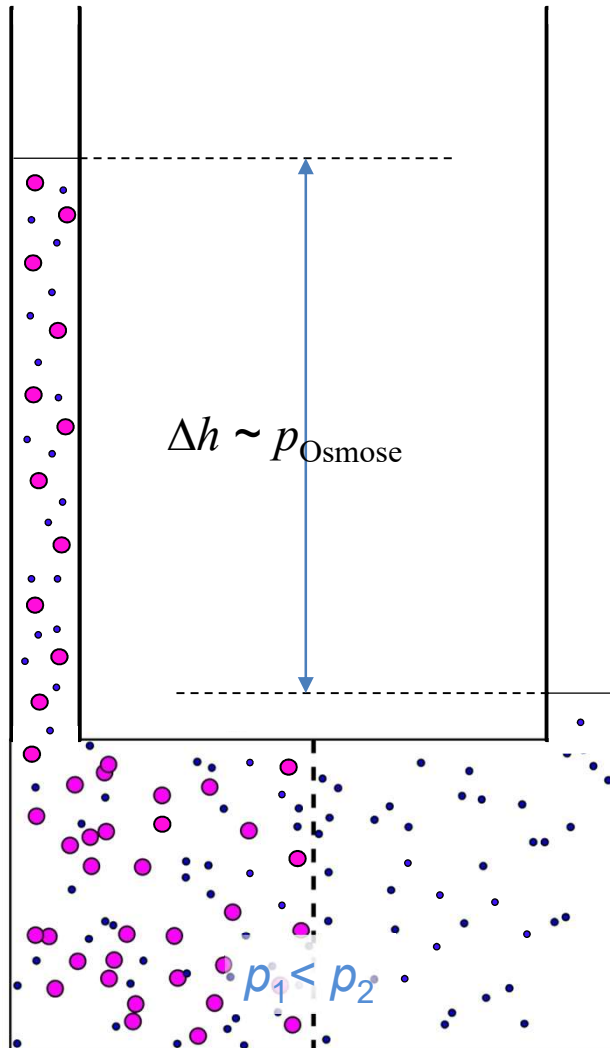
Temperatur

Konzentration der
Moleküle für welche
die Wand
undurchlässig ist

Eine weitere Anwendung: Osmose



J. H. van't Hoff
1852-1911
Chemiker



c

Van't Hoff-Gesetz:
(für Gase und auch für
dünne Lösungen)

$$p_{\text{Osmose}} = cRT$$

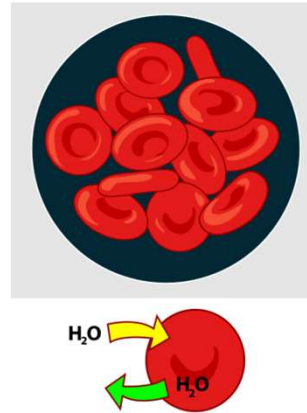
Osmotischer
Druck

Temperatur

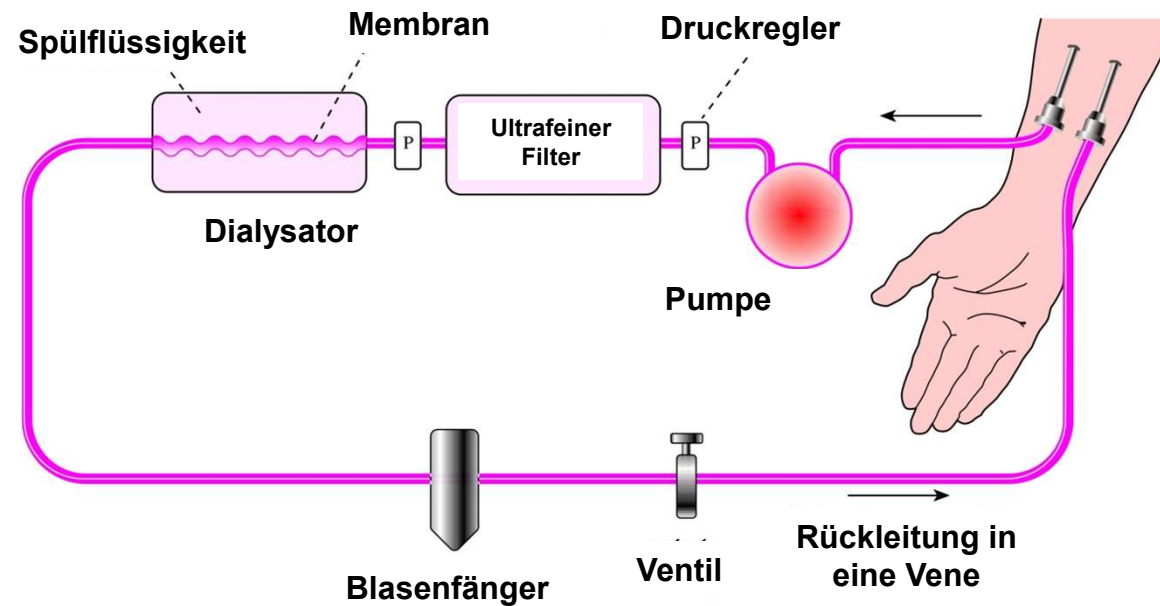
Konzentration der
Moleküle für welche
die Wand
undurchlässig ist

Isotonisch sind zwei Lösungen, wenn ihre osmotische Druckwerte gleich groß sind

Isotonisch



Hämodialyse



Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

