

6.3 Zwei-Zustands-Systeme

6.3.1 Mikroskopisch & Kinetik

6.3.2 Komplexes Zwei-Zustands-System

- komplexes Makro-Molekül mit 2 Ensemble von Submolekülen.



(6.7) für jedes Ensemble: $F_{a,n} = \langle E_a \rangle_n - TS_{a,n}$ $n=I,II$

gesamtes Molekül: $P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T}$, $Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$

Ensemble I: $Z_I = \sum_{i \in I} e^{-E_i/k_B T}$, $P_{i,I} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z_I} = \frac{P_i}{P_I}$

mit $P_I = \frac{Z_I}{Z}$... Wahrscheinlichkeit für Ensemblezustand I

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned} F_{a,I} &= -k_B T \ln Z_I \\ P_I &= \frac{1}{Z} e^{-F_{a,I}/k_B T} \end{aligned}} \quad (6.23)$$

... Boltzmann mit $E_i \rightarrow F_{a,I}$

Ensemble II analog:

$$\Rightarrow \boxed{\frac{P_I}{P_{II}} = e^{-\Delta F/k_B T}, \quad \Delta F = F_{a,I} - F_{a,II}} \quad (6.24)$$

• Kinetik: $II \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} I$ $\boxed{\frac{k_+}{k_-} = e^{\Delta F/k_B T}} \quad (6.25)$

• analog für: $G_a = F_a + p \langle V_a \rangle$... Gibbsche Energie

6.3.3 Faltung von RNS als zwei-Zustands-System

- RNS: Kopie der DNS, Katalysator für chem. Reakt.
 Entfaltung von RNS: wichtig für Zell-Teilg., Protein synthese
 median. Kräfte

• experimenteller Aufbau:

• Kraft-Dehnungs-Kurve: → Entfaltung der Haarnadel

Komplizierte Details:

- (i) Hydrations effekte:
- (ii) Bindg von Basen-Paaren
- (iii) elektrostatische Effekte

⇒ Zwei-Zustands-System: $\left. \begin{matrix} ge- \\ ent- \end{matrix} \right\} \text{faltet } \infty$

thermodynam. Potential für konstante äußere Kraft f : $F_a - f \Delta z$

Wahrscheinlichkeit
für gefaltete RNA als
Fkt. von f

$$P(f) = \frac{1}{1 + e^{-(\Delta F_a - f \Delta z)/k_B T}} \quad (6.26)$$

$$\Delta F_a = F_{entf.} - F_{gef.}, \quad \Delta z = z_{entf.} - z_{gef.}$$

• Hüpfen zwischen 2 Zuständen:

• Wahrscheinlichkeitsverteilung für Wartezeit (dwell time):

$$\left. \begin{aligned} P_{entf. \rightarrow gef.}(t) &= k_{entf.} e^{-k_{entf.} t} \\ P_{gef. \rightarrow entf.}(t) &= k_{gef.} e^{-k_{gef.} t} \end{aligned} \right\} \text{ mit } \frac{k_{entf.}}{k_{gef.}} = e^{+(\Delta F_a - f \Delta z)/k_B T}$$

$$\Rightarrow \frac{k_{entf.}(13,7 \text{ pN})}{k_{gef.}} \cdot \frac{k_{gef.}(14,4 \text{ pN})}{k_{entf.}} = e^{\frac{-(13,7 - 14,4) \text{ pN} \cdot 22 \text{ nm}}{k_B T}} = e^{2,76} = 42,9$$

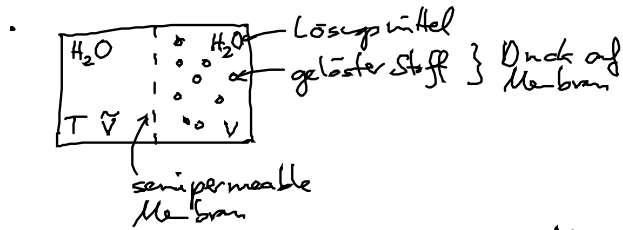
$\frac{0,5 \frac{1}{s}}{0,9 \frac{1}{s}} \quad \frac{7 \frac{1}{s}}{1,5 \frac{1}{s}}$
44,1

7. Entropische Kräfte & elektrostatische Kräfte

- Bio-Frage: Warum verlieren Zellen ihre Flüssigkeit nicht?
 Wie bewegen Membranen Flüssigkeit gegen einen Druckgradienten
 Physikal. Idee: Osmotischer Druck als Bsp. für eine entropische Kraft

7.1 Osmotischer Druck

7.1.1 Mikroskop. Herleitung



kanonisches Ensemble im Vol. $V + \tilde{V}$

$$Z = Z_{H_2O} \cdot \underbrace{C_1}_{\substack{\text{innere} \\ \text{Energie} \\ \text{der Teilchen}}} \int_V d^3v_1 \dots \int_V d^3v_N \underbrace{\int d^3p_1 e^{-\frac{p_1^2}{2m_1 k_B T}} \dots \int d^3p_N e^{-\frac{p_N^2}{2m_N k_B T}}}_{C_3(T)} \cdot C_2$$

$= V^N$
verdünnte Lsg.
→ keine Teilchen-Wechselwirkungen

Wasser-H₂O-Moleküle mit Teilchen unabh. v_i

$$= C \cdot V^N \rightarrow F = -k_B T N \ln V + \tilde{C}$$

$$\rightarrow p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{N}{V} = \frac{N}{V} k_B T$$

$$\Rightarrow \boxed{p_{\text{osm}} = c k_B T} \quad (7.1)$$

... van't Hoff Relation ($\hat{=}$ ideales Gas)

(vgl. 1.2.1 ... Osmotische Maschine)

Konsequenz: p_{osm} erzeugt Druckgefälle $c k_B T$ im Lsg. mittel über die Membran!

Erklärung: Kap. 7.3

7.1.2 Oberflächenspannung

Diagram of a cell (Zelle) containing water (H₂O) and globular protein. The cell has radius R and surface area A. The protein is labeled "globuläres Protein" with radius a and volume fraction $\phi = 0.3$.

$$c = \frac{0.3}{\frac{4\pi}{3} a^3} \approx 7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} = 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{L}}$$

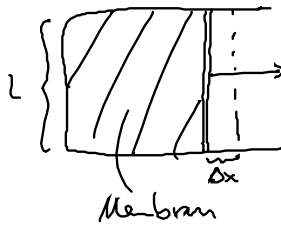
$$= 10^{-4} \text{ M}$$

molare Lsg.

$$\xrightarrow{(7.1)} p_{\text{osm}} = 300 \text{ Pa} \ll 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$$

Bedeutung für Zelle?

- Oberflächenspannung:



$$F = \Sigma L$$

Oberflächenspannung
(Kraft pro Länge)

= Energie pro Fläche um Membran
zu dehnen: $\frac{F \Delta x}{\Delta x L} = \Sigma$

- Zelle: $R \rightarrow R + dR \rightarrow dA = \frac{dA}{dR} dR = \underbrace{2\pi R}_{A=4\pi R^2} dR$

$$\rightarrow dE = \Sigma dA$$

aus Druckarbeit:

$$p dV = p \frac{dV}{dR} dR = p \underbrace{4\pi R^2}_{V=\frac{4\pi}{3}R^3} dR$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{them. GG} \\ dF = 0 \\ = -pdV + \Sigma dA \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Sigma = p \frac{R}{2} \iff p = \frac{2\Sigma}{R}} \quad (7.3)$$

... Laplace'sche Formel! (Seifenblasen!)
 $p = \frac{4\Sigma}{R}$

- Bsp: a) $\left. \begin{array}{l} p_{\text{osm}} = 300 \text{ Pa} \\ R = 10 \mu\text{m} \end{array} \right\} \rightarrow \Sigma \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$
 \rightarrow zerreißt eine karyotische Zell-Membran

b) Rotes Blutkörperchen: 1M-Lsg
 \rightarrow zerbrechen in reiner H_2O

\Rightarrow Mechanismus in Zellen um c zu regulieren