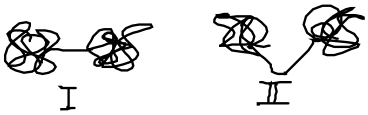
6.3 Zwei-Zustands-Systeme

6.3.1 Mikroskopisch & Kinetik

6.3.2 Komplexes Zwei-Zustands-System

• komplexes Makro-Molekül mit 2 Ensemble von Subzuständen:



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

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

Ensemble I: $Z_{\mathrm{I}} = \sum_{i \in \mathrm{I}} e^{-E_i/k_B T}, \quad p_{i,\mathrm{I}} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z_{\mathrm{I}}} = \frac{p_i}{p_{\mathrm{I}}}$

mit $p_{\mathrm{I}} = \frac{Z_{\mathrm{I}}}{Z}$ ... Wahrscheinlichkeit für Ensemblezustand I

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} F_{a,\mathrm{I}} &= -k_B T \ln Z_{\mathrm{I}} \\ p_{\mathrm{I}} &= \frac{1}{Z} e^{-F_{a,\mathrm{I}}/k_B T} \end{aligned}} \qquad (6.23)$$

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

Ensemble II analog:

$$\Longrightarrow \boxed{\frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}}} = e^{-\Delta F/k_B T}, \quad \Delta F = F_{a,\mathrm{I}} - F_{a,\mathrm{II}}} \qquad (6.24)$$

• Kinetik: $\mathrm{II} \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I} \qquad \boxed{\frac{k_+}{k_-} = e^{\Delta F/k_B T}} \qquad (6.25)$

• analog für: $G_a = F_a + p \langle V_a \rangle$ ... Gibbssche 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-Teilung, Protein synthese
  mechan. Kräfte
- experimenteller Aufbau:
- Kraft-Dehnungs-Kurve: $\longrightarrow$ Entfaltung der Haarnadel
  Komplizierte Details:
  (i) Hydrations effekte:
  (ii) Bindung von Basen-Paaren
  (iii) elektrostatische Effekte
  $\Longrightarrow$ Zwei-Zustands-System: ge-/ent- } faltet

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

Wahrscheinlichkeit für gefaltete RNA als Fkt. von f

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

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

- Hüpfen zwischen 2 Zuständen:
- Wahrscheinlichkeitsverteilung für Wartezeit (dwell time):

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

$$\Longrightarrow \underbrace{\underbrace{\frac{k_{entf}}{k_{gef}}(13{,}7\,pN)}_{\frac{8.5\,\frac{1}{s}}{0.9\,\frac{1}{s}}} \cdot \underbrace{\frac{k_{gef}}{k_{entf}}(14{,}4\,pN)}_{\frac{7\,\frac{1}{s}}{1.5\,\frac{1}{s}}}}_{\underline{\underline{44{,}1}}} = \underbrace{e^{-(13{,}7-14{,}4)\,pN\;\underset{\Delta z}{22\,nm}\,/k_BT_r}}_{e^{3.76} = \underline{\underline{42{,}9}}}$$

7. Entropische Kräfte & elektrostatische Kräfte

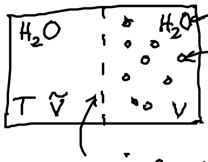
- Bio-Frage: Warum verlieren Zellen ihre Flüssigkeit nicht?
  Wie bewegen Membranen Flüssigkeit gegen einen Druckgradienten

Physikal. Idee: Osmotischer Druck als Bsp. für eine entropische Kraft

7.1 Osmotischer Druck

7.1.1 Mikroskop. Herleitung

•



Lösungsmittel
gelöster Stoff } Druck auf Membran

semipermeable Membran

• kanonisches Ensemble im Vol. $V+\tilde V$

$$Z = Z_{H_2O} \cdot \underbrace{C_1}_{\text{innere Energie der Teilchen}} \underbrace{\int_V d^3r_1 \dots \int d^3r_N}_{=V^N} \underbrace{\int d^3p_1\, e^{-\frac{p_1^2}{2m k_B T}} \dots \int d^3p_N\, e^{-\frac{p_N^2}{2m k_B T}}}_{C_3(T)} \cdot \underbrace{C_2}_{\text{WW } H_2O\text{-Moleküle mit Teilchen unabh. } \underline{r}_i}$$

verdünnte Lsg.
$\longrightarrow$ keine Teilchen-WW

$$= C \cdot V^N \longrightarrow F = -k_B T N \ln V + \tilde C$$

$$\longrightarrow p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \underbrace{\frac{N}{V}}_{c}$$

$$\Longrightarrow \boxed{p_{Osm} = c\, k_B T} \quad (7.1)$$

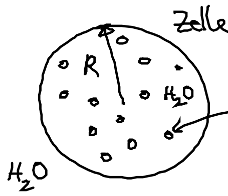
... van't Hoff Relation ($\hat{=}$ ideales Gas)

(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

•



globuläres Protein
$a = 10\,\mathrm{nm}$
Vol.bruch: $\phi = 0.3$ }

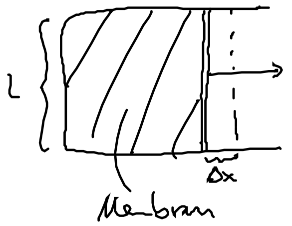
$$c = \frac{0.3}{\frac{4\pi}{3} a^3} \approx 7 \cdot 10^{22}\, \mathrm{m}^{-3} = 10^{-4} \frac{\mathrm{Mol}}{\mathrm{L}}$$

$$= 10^{-4} \underbrace{M}_{\text{molare Lsg.}}$$

$$\overset{(7.1)}{\Longrightarrow} \quad p_{Osm} = 300\,\mathrm{Pa} \ll 1\,\mathrm{atm} = 10^5\,\mathrm{Pa}$$

Bedeutung für Zelle?

• Oberflächenspannung:



$\longrightarrow F = \Sigma\, l$

Σ: Oberflächenspannung (Kraft pro Länge)

= Energie pro Fläche um Membran zu dehnen: $\dfrac{F\,\Delta x}{\Delta x\, l} = \Sigma$

• Zelle: $R \longrightarrow R + dR \longrightarrow dA = \dfrac{dA}{dR}\,dR \underset{A = 4\pi R^2}{=} 8\pi R\, dR$

$$\longrightarrow dE = \Sigma\, dA$$

aus Druckarbeit: $p\,dV = p\,\dfrac{dV}{dR}\,dR \underset{V = \frac{4\pi}{3}R^3}{=} p\, 4\pi R^2\, dR$

therm. GG
$dF = 0$
$= -p\,dV + \Sigma\, dA$

$$\Longrightarrow \boxed{\Sigma = p\,\frac{R}{2} \Longleftrightarrow p = \frac{2\Sigma}{R}} \quad (7.3)$$

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

• Bsp: a) $p_{osm} = 300\,\text{Pa}$, $R = 10\,\mu\text{m}$ $\longrightarrow \Sigma \approx 1{,}5 \cdot 10^{-3}\,\frac{\text{N}}{\text{m}}$

$\longrightarrow$ zerreißt eukaryotische Zell-Membran

b) Rotes Blutkörperchen: 1M-Lsg

$\longrightarrow$ zerbersten in reinem H_2O

$\Longrightarrow$ Mechanismus in Zellen um c zu regulieren