

6.3.2 Komplexes Zwei-Zustands-System

- komplexes Makro-Molekül mit 2 Ensemble von Subzuständen:



(6.7) für jedes Ensemble: $F_{a,n} = \langle E_a \rangle_n - TS_{a,n}$ $n = I, II$ (6.21)

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

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

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

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 freie Energie

6.3.3 Faltung von RNS als Zwei-Zustandssystem

- RNS: Kopie der DNS, Katalysator für dem. Reaktionen
- Entfaltung von RNS: wichtig für Zellteilung, Proteinsynthese

↳ mechan. Kräfte

- Experimenteller Aufbau:

• Kraft-Dehnungs-Kurve: → Entfaltung der Haarnadel

Komplizierte Details:

- (i) Hydrations-Effekte
- (ii) Bindung von Basen-Paaren
- (iii) elektrostatische Effekte

⇒ Zwei-Zustand-System:

ge- } folded !!
ent-

thermodynam. Potential für konstante äußere Kraft:

$$F_a - f \langle z \rangle$$

Wahrscheinlichkeit
für gefaltete RNS als
Funktion von f

$$P(f) = \frac{1}{1 + e^{-(\Delta F_a - f \Delta z)}} \quad (6.25)$$

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

[vgl. (6.11) & (6.23)]

- Hüpfen zwischen 2 Zuständen:

- Wahrscheinlichkeitsverteilung für Wartezeit („dwell time“):

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

$$\Rightarrow \frac{k_{entf}(13.7 \text{ pN})}{k_{gef}} \cdot \frac{k_{gef}(14.4 \text{ pN})}{k_{entf}} = e^{-\frac{(13.7 - 14.4) \text{ pN} \cdot 22 \text{ nm}}{k_B T_r}}$$

$\frac{8.5 \frac{1}{s}}{0.9 \frac{1}{s}}$

$\frac{7 \frac{1}{s}}{1.5 \frac{1}{s}}$

$e^{-\frac{3.76 \times 42.9}{k_B T_r}}$

44,1

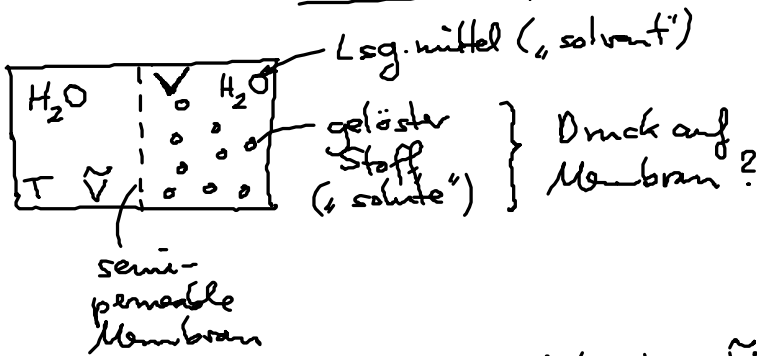
7. Entropische & elektrostatische Kräfte

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

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

7.1 Osmotischer Druck

7.1.1 Mikroskop. Herleitung



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

$$Z = Z_{H_2O} \cdot \underbrace{C_1}_{\substack{\text{innere} \\ \text{Energie} \\ \text{der Teilchen}}} \underbrace{\int d^3x_1 \dots \int d^3x_N \int d^3p_1 \dots \int d^3p_N e^{-\frac{p_i^2}{2m_i k_B T}} \dots e^{-\frac{p_N^2}{2m_N k_B T}}}_{\substack{= V^N \\ \text{verdünnte Lsg.} \\ \rightarrow \text{keine Teilchen-Ww.}}} \cdot \underbrace{C_2}_{\substack{\text{Ww } H_2O\text{-} \\ \text{Moleküle} \\ \text{mit Teilchen} \\ \text{unabhängig} \\ z_i}}$$

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

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

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

... van't Hoff Relation (\cong ideales Gas)

[vgl. 1.2.1. Osmotische Maschine]

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

Erklärung: 7.3

7.1.2 Oberflächenspannung

Zelle

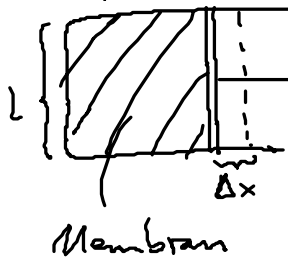
R_0
 H_2O
 globulares Protein
 $a = 10 \text{ nm}$
 Vol. bruch: $\phi = 0.3$

$$c = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} a^3 / 0.3} = 7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} = 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{L}} = 10^{-4} \text{ M}$$

molare Lsg.!

(7.1) $\rightarrow p_{\text{osm}} \approx 300 \text{ Pa} \ll 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$
 Bedeutung für Zelle?

• Oberflächenspannung:



$$F = \Sigma L$$

↑
Oberflächenspannung
Kraft pro Länge

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

• Zelle: $R \rightarrow R + dR \Rightarrow dA = \frac{dA}{dR} dR = 8\pi R dR$
 $\rightarrow dE = \Sigma dA$
 aus Druckarbeit: $p dV = p \frac{dV}{dR} dR = p 4\pi R^2 dR$

Kemm. GG:
 $dF = 0$
 $= -pdV + \Sigma dA$

$$\Rightarrow \Sigma = p \frac{R}{2} \iff p = \frac{2\Sigma}{R}$$

... Laplacesde Formel!

• Bsp: a) $p_{\text{osm}} \approx 300 \text{ Pa}$
 $R \approx 10 \mu\text{m}$ $\rightarrow \Sigma = 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$ (Seifenblase: $\frac{4\Sigma}{R}$)
 \rightarrow zerreißt eukaryotische Zell-Membran

b) Rotes Blutkörperchen: 1 M-Lsg
 \rightarrow zerbröckeln in reinem H_2O

\Rightarrow Mechanismen in Zellen um c zu regulieren.