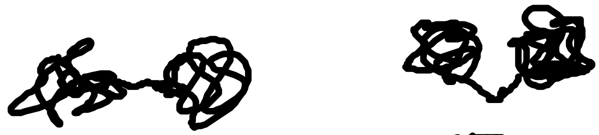
6.3.2 Komplexes Zwei-Zustands-System

- komplexes Makro-Molekül mit 2 Ensemble von Subzuständen:



I II

(6.7) für jedes Ensemble: $F_{a,n} = \langle E_\alpha \rangle_n - T S_{a,n} \quad n = \mathrm{I}, \mathrm{II}$ (6.21)

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

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

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

Ensemble II: analog

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

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

- analog für: $G_a = F_a + p \langle V_a \rangle$ ... Gibbs'sche freie Energie

6.3.3 Faltung von RNS als Zwei-Zustandssystem

- RNS: Kopie der DNS, Katalysator für chem. Reaktionen

  Entfaltung von RNS: wichtig für Zellteilung, Proteinsynthese

  ↳ mechan. Kräfte

- Experimenteller Aufbau:
- Kraft-Dehnungs-Kurve: ⟶ $\underbrace{\text{Entfaltung der Haarnadel}}$

  Komplizierte Details:

  (i) Hydrations-Effekte

  (ii) Bindung von Basen-Paaren

  (iii) elektrostatische Effekte

  ⟹ Zwei-Zustands-System:

  $\left.\begin{matrix}\text{ge-}\\ \text{ent-}\end{matrix}\right\}$ faltet !!

thermodynam. Potential für konstante äußere Kraft:

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

Wahrscheinlichkeit für gefaltete RNS als Funktion von f

$$P(f) = \frac{1}{1+e^{-(\Delta F_a - f\,\Delta z)}} \quad (6.26) \qquad , \quad \Delta F_a = F_{entf} - F_{gef.}, \quad \Delta z = z_{entf.} - z_{gef.}$$

[vgl.(6.11) & (6.23)]

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

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

$$\Longrightarrow \underbrace{\underbrace{\frac{k_{entf}}{k_{gef}}(13.7\,pN)}_{\frac{8.5\frac{1}{s}}{0.9\frac{1}{s}}} \cdot \underbrace{\frac{k_{gef}}{k_{entf}}(14.4\,pN)}_{\frac{7\frac{1}{s}}{1.5\frac{1}{s}}}}_{44{,}1} = \underbrace{e^{-(13.7-14.4)pN\, 22nm/k_B T_r}}_{e^{3.76}\approx 42{,}9} \checkmark$$

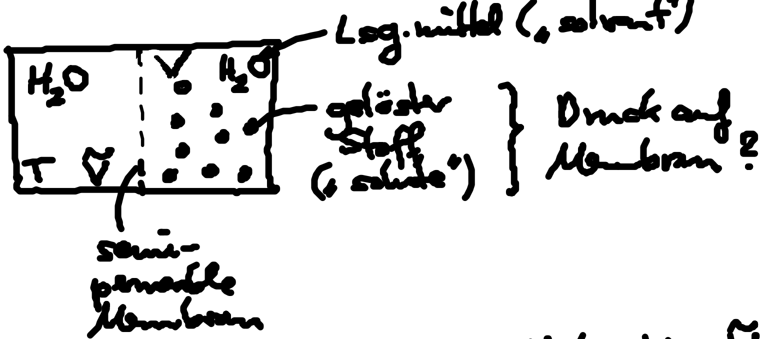
7. Entropische & elektrostatische Kräfte

- 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

- 

} Druck auf Membran?

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

$$Z = Z_{H_2O} \cdot \underbrace{C_1}_{\substack{\text{innere}\\ \text{Energie}\\ \text{der Teilchen}}} \underbrace{\int d^3x_1 \ldots \int d^3x_N}_{= V^N} \underbrace{\int d^3p_1\, e^{-\frac{p_1^2}{2mk_BT}} \ldots \int d^3p_N\, e^{-\frac{p_N^2}{2mk_BT}}}_{C_3(T)} \cdot \underbrace{C_2}_{\substack{\text{Ww } H_2O\text{-}\\ \text{Moleküle}\\ \text{mit Teilchen}\\ \text{unabhängig}\\ z_i}}$$

verdünnte Lsg. → keine Teilchen Ww.

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

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

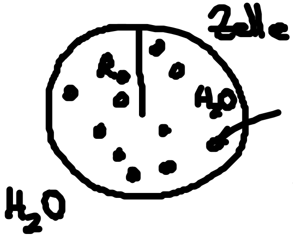
$$\Longrightarrow \boxed{p_{Osm} = c\, k_B T} \quad (7.1)$$

... van 't Hoff Relation ($\triangleq$ ideales Gas)

[vgl. 1.2.1. Osmotische Maschine]

- Konsequenz: p_{osm} erzeugt Druckgefälle $c\,k_BT$ im Lsg.mittel über die Membran!
  Erklärung: 7.3

7.1.2 Oberflächenspannung

• 

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

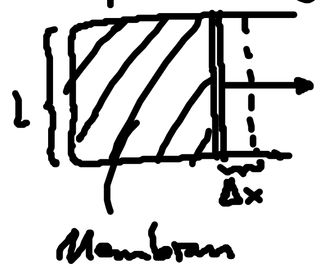
$$\left.\begin{array}{l}\text{globuläres Protein}\\ a = 10\,nm\\ \text{Vol. bruch: } \phi = 0.3\end{array}\right\} c = \frac{1}{\frac{4\pi}{3}a^3/0.3} \approx 7\cdot 10^{22}\, m^{-3} = 10^{-4}\,\frac{Mol}{L} = 10^{-4}\,M$$

molare Lsg.!

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

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: $R \rightarrow R + dR \Longrightarrow dA = \frac{dA}{dR}dR = 8\pi R\, dR$

$\longrightarrow dE = \Sigma\, dA$

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

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

$$\Longrightarrow \boxed{\Sigma = p\frac{R}{2} \longleftrightarrow p = \frac{2\Sigma}{R}}$$

... Laplacesche Formel!

• Bsp: a) $\left.\begin{array}{l} p_{osm} \approx 300\,Pa \\ R \approx 10\,\mu m\end{array}\right\} \longrightarrow \Sigma \approx 1{,}5\cdot 10^{-3}\,\frac{N}{m}$ (Seifenblase: $\frac{4\Sigma}{R}$)

$\longrightarrow$ zerreißt eukaryotische Zell-Membran

b) Rotes Blutkörperchen: 1 M-Lsg

$\longrightarrow$ zerbersten in reinem H_2O

$\Longrightarrow$ Mechanismen in Zellen um c zu regulieren.