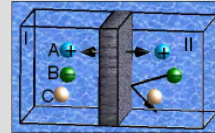


## Energie und Bewegung biologischer Systeme

- Wiederholung Thermodynamik:
  - Grundlagen der TD
  - Stationäre Zustände
  - Elektrochemisches Potential
- Wasser- und Ionengleichgewicht
  - Chemisches GG: Osmotischer Druck
  - Elektrochemisches GG: Nernstgleichung, Donngleichgewicht
- Thermodynamische Berechnung von Fluxen

## Nernstsche Gleichung (1)

- Elektrochemisches GG, *passive* Ionenverteilung zwei *entgegengesetzte* Kräfte aufgrund:
  - Konzentrationsgradient eines Ions  $\leftrightarrow$  elektrostatische Potentialdifferenz
- Membran für *eine* Ionensorte & LM durchlässig (semipermeabel)



ein Salz dissoziiert in Ionen A und B, nur Ion A passiert die Membran  
ladungslöse Teilchen C dienen dem Ausgleich des osmotischen Drucks, so daß  $\tilde{\mu}_A^I = \tilde{\mu}_A^{II}$   
d.h. kein Konzentrationsausgleich durch Wasserbewegung  
Isothermie:  $T^I = T^{II} = T$

$$\tilde{\mu}_A^I = \tilde{\mu}_A^{II}$$

$$\mu_A^{0I} + RT \ln a_A^I + z_A F \Psi^I = \mu_A^{0II} + RT \ln a_A^{II} + z_A F \Psi^{II}$$

$$z_A F (\Psi^I - \Psi^{II}) = RT (\ln a_A^{II} - \ln a_A^I)$$

## Nernstsche Gleichung (2)

- weitere Umformung  $\rightarrow$  **Nernstsche Gleichung:**

$$\Delta\Psi = \Psi^I - \Psi^{II} = \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a_A^{II}}{a_A^I}$$



- in anderer Form auch zur Berechnung einer Verteilung der Aktivität aus der **elektrischen Potentialdifferenz** (vgl. Boltzmann-Gl.):

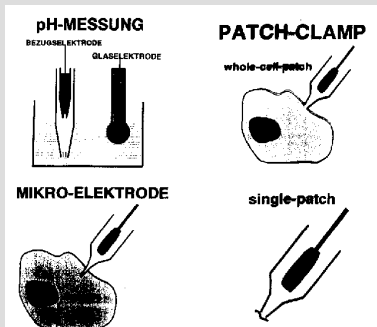
$$a_A^I = a_A^{II} e^{-\frac{z_A F \Delta\Psi}{RT}}$$

- Verknüpfung von passiver Ionenverteilung und elektrischer Potentialdifferenz zwischen den Phasen
- auch **ohne** Phasengrenze (semipermeable Membran) realisierbar, ein Ion muss irgendwie in seiner Bewegung behindert sein z.B. elektrische Doppelschicht

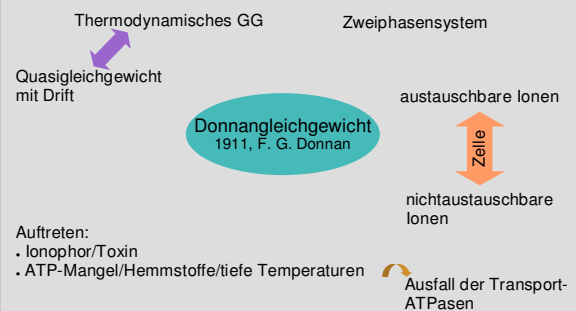
## Bedeutung der Nernstschen Gl.

- passive Verteilung von Ionen (z.B. Cl)** entsprechend vorgegebenem **Membranpotential**
  - erklärt **nicht das Ruhepotential** (erzeugt durch Diffusionspotentiale, **elektrogene Pumpen**) lebender Zellen
  - Bestimmung des Membranpotentials mittels Konzentrationsverteilung markierter Ionen (radioaktiv, fluoreszierend)
- Vorgabe einer **Potentialdifferenz** und **Berechnung der Ionenverteilung in einer elektrischen Doppelschicht** entsprechend dem **elektrochemischen GG**
- Berechnung von **Elektrodenpotentialen**

## Anwendung: Elektroden

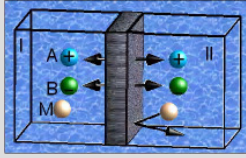


## Übersicht Donngleichgewicht



## Donnangleichgewicht

- 1911 F. G. Donnan



- einige Ladungsträger (M) können die Phasengrenze **nicht** durchdringen
- GG aller permeierenden Ionen I  

$$a_i^I = a_i^{II} e^{\frac{z_i F \Delta \Psi}{RT}}$$
- Elektronneutralität jeder Phase:  

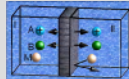
$$\sum z_i c_i + \sum z_m c_m = 0$$
- GG-Verteilung des LM

## Ausbildung des Donnangleichgewichts

- ungleichmäßige Verteilung** der permeierenden Ionen auf beiden Seiten der Membran durch die nicht diffusionsfähige (festgehaltene) Ionensorte
- elektrochemische Doppelschicht** an der Phasengrenzfläche
- elektrische Potentialdifferenz** zwischen beiden Lösungen („Donnan-Spannung“)
  - in **biologischen Systemen Biopotentiale**
    - z.B. bei Informationsübertragung in Nervenzellen

## Donnankoeffizient und -potential

- tierische Zelle als System ( $\Delta p=0$ )
  - $\sigma_i=1$ , z.B.  $z_{A^+}=-1$ ,  $z_{K^+}=+1$



- Donnankoeffizient r:  $r = \frac{a_{A^+}^I}{a_{A^+}^{II}} = \frac{a_{K^+}^{II}}{a_{K^+}^I} = e^{\frac{F \Delta \Psi}{RT}}$ 
  - Kriterium, ob **Donnan-GG vorliegt**: Vergleich von r mit den vorhandenen Ionenaktivitäten
- Donnanpotential:  $\Delta \Psi = \frac{RT}{F} \ln r$ 
  - für obiges Beispiel sollen die Aktivitätskoeffizienten überall gleich sein:

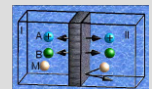
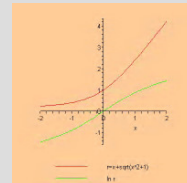
Phase I (innen):  $c_K^I - c_A^I + z_M^I c_M^I = 0$   
 Phase II (außen):  $c_K^{II} - c_A^{II} = 0$   

$$\Leftrightarrow \frac{c_A^I}{c_A^{II}} = \frac{c_K^I + z_M^I c_M^I}{c_K^{II}} \Leftrightarrow r = \frac{1}{r} + \frac{z_M^I c_M^I}{c_K^{II}}$$

## Donnanpotential im Beispiel

- quadratische Gleichung:  $r^2 + \frac{z_M^I c_M^I}{c_K^{II}} r - 1 = 0$

- mit Lösungen:  $r = \frac{z_M^I c_M^I}{2c_K^{II}} \pm \sqrt{\left(\frac{z_M^I c_M^I}{2c_K^{II}}\right)^2 + 1}$



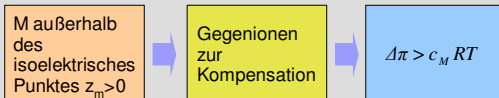
$$\Delta \Psi = \frac{RT}{F} \ln r$$

Schlussfolgerungen:

- $z_M^I c_M^I \uparrow \Rightarrow |(\Delta \Psi)| \uparrow$  Ladungskonzentration
- $c_K^{II} \downarrow \Rightarrow |(\Delta \Psi)| \uparrow$  äußere Ionenstärke

## Kolloidosmotischer Druck

- Osmotischer Überdruck** in der Phase mit dem **nichtpermeierenden Ladungsträger (Molekülkomplexe)**
- $\Delta \pi$  kann sogar größer sein als  $c_M RT$



## Donnanpotential bei Isoosmolarität

- Volumenänderung von Zellen bei Änderung der Ionenkonzentrationen
- z.B. **pH-Einfluss** auf dissoziierbare Gruppen von M

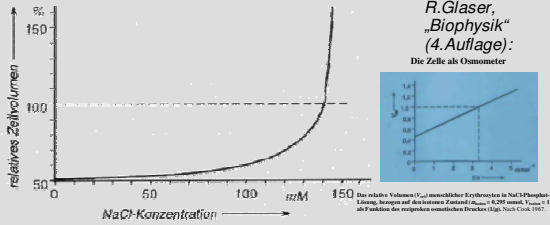
$$z_M = -z_{M0} (pH - pH_{\text{isoelektrischer Punkt}})$$

$$\Leftrightarrow pH < pH_{\text{is}} \Rightarrow z_M > 0 \quad \wedge \quad pH > pH_{\text{is}} \Rightarrow z_M < 0$$

iterativ lösbares System nichtlinearer Gleichungen

Abhängigkeit des Donnan-Potentials vom pH

## Zellvolumenänderung



**Donnanosmotische Änderung des relativen Volumens (V)** menschlicher Erythrozyten in isotoner NaCl-Saccharose-Lösung unterschiedlicher NaCl-Konzentration bei einem pH=7.4 (T=25°C,  $\pi=300$  mosmol, c=152 mM: reine NaCl-Lsg.)

## Zellvolumen und Ionenstärke

- **Volumenänderung von Zellen** bei Änderung der Ionenkonzentrationen
- **Isotonischer osmotischer Druck** für Erythrozyten  $\pi=300$  mosmol
- trotzdem **Schrumpfung** bei kleiner Ionenstärke
  - **Normalvolumen** erst bei 20 mM Saccharose und 140 mM NaCl
    - Saccharose kompensiert osmotischen Druck des Hämoglobins

## Biologische Bedeutung

- bei **Ausfall des aktiven Ionentransports** durch Zellmembran (Hemmstoffe, ATP-Mangel), Proteine nicht permeabel, z.B. alte Blutkonserven
- auch als **Quasigleichgewicht**: Donnanpotential für „schnelle“ Ionen ( $H^+$ ,  $Cl^-$ ), Verteilung „langsamer“ Ionen ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) temporär stationär
- **Donnanosmotische Hämolyse**: in rein isotonen Elektrolytlösungen würde das Zellvolumen unbegrenzt wachsen  $\Rightarrow$  **Lyse** von Erythrozyten bei der **Permeierbarmachung der Membran** für Ionen

Ende

## Elektroden & Löslichkeit

- Metallelektrode in Elektrolytlösung: Lösung von Ionen aus Metallgitter heraus
  - elektrochemisches GG
  - **Elektrodenpotential** zwischen Elektrode und Lösung
- Löslichkeitsgleichgewicht & Löslichkeitsprodukt
  - Gleichgewicht zwischen der festen Phase eines dissozierbaren Stoffes und einer Lösung
  - Massenwirkungsgesetz: Verknüpfung der Aktivitäten mit der Gleichgewichtskonstante K der Dissoziationsreaktion z.B.  $BaSO_4(solid) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow K = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$
  - für schwer lösliche Verbindungen gilt:  $f \approx 1 \Rightarrow K = c_{Ba^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}}$

## Funktion von Elektroden

- schwerlösliches Salz aus Kationen der Elektrode und Anionen der Lösung bei  $c_{Anion} > c_{Kation}$ :
  - Kopplung** von Elektrodenpotential & Anionenkonzentration mittels des Löslichkeitsproduktes
- **zusätzlich größere Selektivität der Elektroden** für bestimmte Ionen mittels semipermeabler Membranen bzw. flüssiger Phasen zur Meßlösung
  - Berechnung **unbekannter** Aktivität in der einen Lösung aus **bekannter** Aktivität der anderen mittels **Nernstscher Gleichung**
  - Messung des Potentials **gegen Bezugselektroden**

## Bezugselektroden

- „*Elektrodenpotential*“ *konstant unabhängig* von der Lösungszusammensetzung
- Elektroden 2. Art: Metall, von schwerlöslichem Salz bedeckt, in einer Lösung bekannter Zusammensetzung, Verbindung zur Meßlösung mit *erschwertem Austausch* (z.B. Agar-Gel-Schicht), um die Elektrodenflüssigkeit zu halten
  - häufig benutzt: Ag/AgCl/KCl- und Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl-Elektroden (Kalomel), KCl-Lösung ist gesättigt (Suspensionseffekt)
  - Elektrophysiologie: Ag/AgCl/KCl-Elektroden auch mit Kapillaren  $\varnothing < 1 \mu\text{m}$  (*Spitzenpotentiale*)

## Elektroden 2. Art

