

Übungsaufgaben zur Vorlesung „Physikalische Chemie und Biophysik II“

Kapitel 6 „Elektrochemie“

6.1 Die Walden'sche Regel enthält die Aussage, dass für Lösungen eines (völlig dissoziierten) Elektrolyten in verschiedenartigen Lösungsmitteln das Produkt von molarer elektrischer Leitfähigkeit und Viskosität des Lösungsmittels in erster Näherung eine vom Lösungsmittel unabhängige Konstante ist. Wie ist diese Regel theoretisch zu begründen?

6.2 Bei 0 °C besitzt Eis eine ähnlich große Leitfähigkeit wie Wasser. Welche Ladungsträger könnte man für die Elektrizitätsleitung in Eis verantwortlich machen? Welcher Mechanismus könnte dieser Leitfähigkeit zugrunde liegen?

6.7 Eine für die Ionen K^+ und Cl^- durchlässige Membran trennt eine reine KCl-Lösung von einer Lösung ab, die neben K^+ und Cl^- ein negativ geladenes Protein P in der Konzentration 10^{-3} M enthält; dieses besitzt pro Molekül 20 überschüssige COO^- -Gruppen. In der proteinfreien Lösung beträgt (nach Einstellung des Gleichgewichts) die KCl-Konzentration 10^{-1} M. Man berechne die Gleichgewichtskonzentrationen von K^+ und Cl^- in der Proteinlösung, sowie das Membranpotential (Donnan-Potential) bei 25 °C.

Z6.8 Eine zylindrische Zelle zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit hat eine Länge von 10 cm und eine Querschnittsfläche von 2.5 cm^2 . Sie ist mit einer vollständig dissoziierten Salzlösung gefüllt. Wenn eine Spannungsdifferenz von 1 V zwischen den Elektroden an den beiden Stirnseiten angelegt ist, fließt ein Strom von 1.35 A. Die Ionenbeweglichkeit sei für beide Ionen gleich groß und betrage $1.035 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wie groß ist die Konzentration der Salzlösung? Wie groß ist ihre molare elektrische Leitfähigkeit?

Z6.9 In einer Leitfähigkeitszelle mit dem Elektrodenabstand 5 cm befindet sich ein Elektrolyt, in dem ein Partikel mit einer Nettoladung von 25 positiven Elementarladungen schwimmt. Nach dem Anlegen einer Spannung von 10 V bewegt sich das Partikel nach kurzer Zeit mit einer konstanten Geschwindigkeit. Auf welche Elektrode bewegt es sich zu? Wie groß ist die Reibungskraft, die es dabei erfährt?

Kapitel 7 Grenzflächenerscheinungen

7.1 Eine Lipid-Doppelschichtmembran aus Eilecithin ist über eine kreisförmige Öffnung vom Radius $r = 0,15 \text{ cm}$ gespannt und wird auf beiden Seiten von einer Salzlösung umgeben. Diese Membran bildet eine Halbkugelform, wenn der Druck auf einer Seite der Membran um $\Delta P = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ erhöht wird. Wie groß ist die Oberflächenspannung der Lipid-Doppelschicht?

7.2 Es sei ein Wassertropfen des Volumens von $2.2 \text{ }\mu\text{l}$ auf eine ebene, glatte Glasoberfläche aufgebracht und bedecke dort eine kreisförmige Oberfläche mit dem Randdurchmesser von 4 mm, wobei der Kontaktwinkel 20° beträgt.

Mit welcher vertikalen Kraft wirkt der Tropfenrand auf die unterliegende Glasoberfläche? Vergleichen Sie nach Größe und Richtung diese vom Tropfenrand ausgeübte vertikale Kraft mit der Schwerkraft, die der Wassertropfen auf die Glasoberfläche ausübt. Warum hebt der Tropfen trotzdem nicht von der Oberfläche ab und fliegt davon? ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma_{LV} = 73 \text{ mJ m}^{-2}$, $\rho_L = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$).

7.3 In der folgenden Tabelle sind die Oberflächenspannungen γ_{LV} verschiedener Flüssigkeiten angegeben. Weiterhin sind experimentelle Ergebnisse angegeben für den Kontaktwinkel θ , der sich beim Aufsetzen eines Tropfens dieser Flüssigkeiten auf festes n-Hexatriacontan ($n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$, eine wachsartige Substanz) bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ einstellt, sowie für die Oberflächenspannung γ_{SV} des festen n-Hexatriacontan. Ergänzen Sie die Tabelle durch Berechnung der Grenzflächenspannung γ_{SL} zwischen Festkörper und Flüssigkeit!

Flüssigkeit	$\gamma_{LV} / \text{mJ m}^{-2}$	θ / Grad	$\gamma_{SV} / \text{mJ m}^{-2}$
Wasser	72.8	104.6	20.1
Glycerin	63.4	95.4	20.1
Ethylenglycol	47.7	79.2	19.8
Hexadekan	27.6	46	20.1
Dodekan	25.4	38	20.4
Dekan	23.9	28	21.2
Nonan	22.9	25	20.8

7.4 Typischer Innendurchmesser eines Xylem-Gefäßes ist etwa 100 μm . Wie hoch kann Wasser in einem solchen Gefäß allein auf der Grundlage der Kapillarwirkung ansteigen? Welchen (hypothetischen) Innendurchmesser müssten solche Gefäße haben, damit Wasser allein durch Kapillarwirkung in den Wipfel eines 30 m hohen Baumes steigen kann? Bei der Beantwortung dieser Fragen kann vollständige Benetzbarkeit, d.h. $\theta = 0^\circ$ angenommen werden. Verwenden Sie $g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$, $\gamma = 73 \text{ mJ m}^{-2}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

7.5 In einem Langmuirtrog trenne eine Barriere von 10 cm Länge mit eingeklebter Trennmembran eine 5 mol/l NaCl-Lösung von reinem Wasser. Die Oberflächenspannung der NaCl-Lösung bei 20 °C ist 81 mJ m^{-2} . Geben Sie nach Größe und Richtung die aufgrund der Oberflächenspannungen auf die trennende Barriere ausgeübte Kraft an.

7.6 Es ist zu zeigen, dass der Oberflächenüberschuss $\Gamma_2 - \Gamma_1 c_2 / c_1$ unabhängig von der Wahl der Systemgrenze zwischen Oberflächenphase und Volumenphase ist, solange alle Oberflächeneffekte in der Oberflächenphase einbegriffen sind, also die Systemgrenze in der ungestörten Volumenphase verläuft.

(Lösungshinweis: Formulieren Sie den Oberflächenüberschuss $\Gamma'_2 - \Gamma'_1 c_2 / c_1$ für den Fall, dass die Systemgrenze um den Betrag Δx in die Volumenphase hineinverschoben wurde, und vergleichen Sie diese Größe mit dem ursprünglichen Oberflächenüberschuss $\Gamma_2 - \Gamma_1 c_2 / c_1$!)

7.7 Für die stark oberflächenaktive Verbindung Kresol wurde die Abhängigkeit der Oberflächenspannung γ von der Konzentration c des Kresols in der wässrigen Volumenphase gemessen. Bei 20 °C fand man für die beiden Konzentrationen c' und c'' :

$$c' = 0.04\text{M} : \left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_{c'} = -2.7 \cdot 10^{-4} \text{ J m mol}^{-1}$$

$$c'' = 0.2\text{M} : \left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_{c''} = -5.4 \cdot 10^{-5} \text{ J m mol}^{-1}.$$

Zeigen Sie mit Hilfe der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung, dass der Oberflächenüberschuss Γ des Kresols für die Volumenkonzentrationen c' und c'' näherungsweise gleich ist, und ermitteln Sie den Zahlenwert von Γ bis auf etwa 1 % Genauigkeit. Bei Interpretation des Oberflächenüberschusses als Oberflächenkonzentration: Wie viele Kresolmoleküle befinden sich auf 1 cm^2 der Oberflächenphase? Geben Sie eine Abschätzung für den Moleküldurchmesser des Kresols!

7.8 An wässrigen Lösungen der n-Valeriansäure bei 20 °C wurde für kleine Konzentrationen c in der Volumenphase die folgende Abhängigkeit des Oberflächenüberschusses Γ von c gemessen:

$$\Gamma = Kc \quad \text{mit} \quad K = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}, \quad \text{wobei} \quad c \leq 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Die Oberflächenspannung für reines Wasser bei 20 °C ist $\gamma_0 = 72.8 \text{ mJ m}^{-2}$. Berechnen Sie mit Hilfe der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung für stark oberflächenaktive Substanzen den Spreitungsdruck π und die Oberflächenspannung γ bei 20 °C und bei den Konzentrationen $c' = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $c'' = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$!

7.9 Berechnen Sie mit Hilfe der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung und der Voraussetzung einer Oberflächenphase von molekularer Dicke die Oberflächenspannung γ in Abhängigkeit von der Konzentration c der oberflächenaktiven Substanz in der wässrigen Subphase, wobei die folgende Beziehung zur Beschreibung der Abhängigkeit der in der Oberflächenphase absorbierten Konzentration Γ der oberflächenaktiven Substanz von c erfüllt sei:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Wie groß ist γ bei $c = 5 \text{ mM}$, wenn $K = 10^3 \text{ M}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $\Gamma_{\infty} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ und $\gamma_0 = 72.8 \text{ mJ m}^{-2}$? (Hinweis: Zur Lösung des Integrals substituiert man zweckmäßigerweise $u = 1 + Kc$ und $du = Kdc$.)

Z7.10 Ein Wassertropfen wird auf eine Oberfläche aufgebracht und die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen und der Gas-Phase beträgt 72.8 mN/m . Berechnen Sie die Freie Adhäsionsenthalpie für die drei Fälle, dass der Tropfen (a) die Oberfläche vollständig benetzt, (b) ein Kontaktwinkel von 90° bildet und (c) die Oberfläche nicht benetzt.

Z7.11 Die beiden Flüssigkeiten n-Heptan und Wasser sind normalerweise nicht mischbar. Die Grenzflächenspannung γ_{HW} von n-Heptan gegen Wasser beträgt 50 mJ/m^2 . a) Wie viel Grenzflächenenergie müsste man aufwenden, um 1 cm^3 n-Heptan in die Form einer Emulsion von Heptan-Kügelchen von $1 \mu\text{m}$ Durchmesser in Wasser zu überführen? b) Wie groß ist die Druckdifferenz ΔP (in bar) zwischen dem Inneren der Kügelchen und dem äußeren wässrigen Milieu?

Z7.12 Die Bindung einer stark oberflächenaktiven Substanz S an eine Wasseroberfläche gehorche der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme. Die Substanz weise (bei einer bestimmten vorgegebenen Temperatur T) eine maximale Oberflächenkonzentration Γ_{∞} von Bindungsstellen an der Wasseroberfläche auf, die bei einer Volumenkonzentration von $c = 10^{-4} \text{ mol/l}$ zur Hälfte von der Substanz besetzt sind. a) Bestimmen Sie aus diesen Angaben die Bindungskonstante K der Isotherme! b) Die Bindung von S führt zu einer Erniedrigung der Oberflächenenergie. Wir betrachten den Grenzfall sehr kleiner Konzentrationen c , d.h. $Kc \ll 1$. Stellen Sie für diesen Grenzfall den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Volumenkonzentration c der stark oberflächenaktiven Substanz und der Grenzflächenspannung γ der Wasseroberfläche her!

Kapitel 8 Transporterscheinungen in kontinuierlichen Systemen

8.10 In einer KCl-Lösung sei in x -Richtung ein Konzentrationsgradient vorhanden. An einer Stelle x betragen die KCl-Konzentration $0,1 \text{ M}$ und der Konzentrationsgradient von KCl 1 M cm^{-1} . Wie groß müsste man am Ort x die elektrische Feldstärke machen, damit dort der Transport von K^+ verschwindet? ($RT/F = 25.6 \text{ mV}$).

8.11 Wie groß ist die Ionenstärke einer Lösung, die $0,1 \text{ M NaCl}$ und $0,1 \text{ M CaCl}_2$ enthält?

8.12 Das Kulturmedium einer Zellkultur besitze einen pH-Wert von $7,0$ und eine Ionenstärke von 0.1 M . Die Zelloberfläche ist negativ geladen mit der Ladungsdichte von einer Elementarladung pro 10 nm^2 . Man berechne den pH-Wert an der Zelloberfläche! (Debye-Länge $l_D = 1.0 \text{ nm}$, Dielektrizitätskonstante des Wassers $\epsilon = 80$, Elementarladung $e_0 = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, elektrische Feldkonstante $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.)

8.13 Unter den in Aufgabe (8.12) genannten Bedingungen wird die elektrophoretische Beweglichkeit der Zellen gemessen. Welchen Weg legt eine Zelle bei einer Feldstärke von 10 V/cm in 1 min zurück? (Man setze hier das elektrophoretische ζ -Potential näherungsweise dem Grenzflächenpotential φ_0 gleich; Viskosität des Mediums $\eta = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-3} \text{ s}$.)

Z8.14 Eine Zelle besitze ein Membranpotential von $V_m = \varphi_{\text{innen}} - \varphi_{\text{außen}} = -60 \text{ mV}$. Im Außenmedium befinde sich eine zweifach negativ geladene Substanz S^{2-} , deren Konzentration $c_a = 10^{-6} \text{ M}$ beträgt. Temperatur (25°C) und Druck im Innen- und Außenmedium der Zelle seien identisch. a) Wie groß ist die Innenkonzentration c_i im Gleichgewicht zwischen Innenmedium der Zelle und Außenmedium? b) Wie groß ist die freie Enthalpie pro mol S^{2-} , die man bei einer Anreicherung von S^{2-} im Zellinneren (gegenüber dem Außenmedium) um den Faktor 10^3 aufbringen muss?

Z8.15 Der Flächenbedarf eines Lipidmoleküls in der Zellmembran beträgt etwa 0.6 nm^2 . Wir betrachten eine Membran, bei der 10% der Lipidmoleküle eine negative Einheitsladung tragen, während der Rest der Lipidmoleküle neutral ist. Die Membran steht mit einer $0.4 \text{ molaren NaCl-Lösung}$ in Kontakt (Debye-Länge $l_D = 0.48 \text{ nm}$, Dielektrizitätskonstante 80). a) Geben Sie eine Abschätzung des Grenz-

flächenpotentials φ_0 der Membran! b) Wie groß ist die Na^+ -Konzentration $[\text{Na}^+]_g$ an der Membrangrenzfläche? ($T = 25^\circ\text{C}$)

Z8.16 Zwei Lösungen eines (1:1)-wertigen Elektrolyten der Konzentrationen 10 mM und 100 mM sind durch eine Kapillare miteinander verbunden. Der Diffusionskoeffizient des Kations ist dreimal so groß wie der des Anions. Die Temperatur beträgt 298 K. a) Wie groß ist das längs der Kapillare im stationären Zustand vorhandene Diffusionspotential? b) Ist das Potential der verdünnten Lösung positiv oder negativ gegenüber dem Potential der konzentrierten Lösung? Geben Sie eine anschauliche Begründung für das Vorzeichen! c) Wie groß ist das Verhältnis Φ_+/ Φ_- der Flüsse von Kation und Anion im stationären Zustand?

Z8.17 Positive geladene Proteine erfahren in der Nähe einer negativ geladenen biologischen Membran eine anziehende Kraft K . Berechnen Sie diese Kraft als Funktion des Abstands x von der Membran unter folgenden Annahmen: Die Membran besitze eine Oberflächenladungsdichte von 1 negativen Einheitsladung pro 10 nm^2 Fläche. Die das Protein enthaltende und an die Membran angrenzende Lösung besitze eine Ionenstärke von 0.1 M (d.h. eine Debye-Länge von 0.96 nm). Die Proteinmoleküle tragen 10 positive Überschussladungen. ($T = 298\text{ K}$, Dielektrizitätskonstante von Wasser $\epsilon = 80$)

Kapitel 9 Biologische Membranen

9.1 Bei der Nervenregung ändert sich die Potentialdifferenz über der Nervenmembran um $\Delta V_m = 100\text{ mV}$, was hauptsächlich auf einen Einstrom von Na^+ in die Nervenfasern zurückzuführen ist. Wie viel Na^+ -Ionen/ cm^2 der Nervenmembran sind nötig, um die Membrankapazität ($C_m = 1\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$) um den Betrag ΔV_m umzuladen?

9.2 Die Platzwechselzeit von Lipidmolekülen in der Membranebene beträgt etwa 10^{-7} s , der mittlere seitliche Abstand zweier Lipidmoleküle etwa 0.8 nm. Wie groß ist der Diffusionskoeffizient des Lipids in der Membranebene? Wie lange dauert es, bis ein Lipidmolekül die Strecke $10\text{ }\mu\text{m}$ (\approx Linearausdehnung einer Zelle) in der Membran durch Diffusion zurückgelegt hat? (Hinweis: Man verwende die Beziehung zwischen der mittleren quadratischen Verschiebung und dem Diffusionskoeffizienten.)

9.3 Man schätze die Größenordnung des Permeabilitätskoeffizienten P_d einer Lipidmembran für Tritium-markiertes Wasser (HTO) ab unter der Annahme, dass sich die Lipidmembran wie ein homogener Kohlenwasserstoff-Film (KWF) verhält (Dicke: 10 nm, Verteilungskoeffizient von HTO zwischen Wasser und Kohlenwasserstoff $\gamma = c_{\text{KWF}}/c_{\text{Wasser}} \approx 10^{-4}$, Diffusionskoeffizient von HTO: $10^{-6}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$).

9.4 Um die Permeabilität von Zellen für Harnstoff zu messen, wird für Zeit $t = 0$ radioaktiver Harnstoff zur Zellsuspension gegeben. Nach 1200 s hat die Radioaktivität im Innern der Zellen 50 % des Endwertes erreicht. Man berechne den Permeabilitätskoeffizienten der Zellmembran für Harnstoff unter der Annahme, dass die Zellen Kugelgestalt (Radius = $3\text{ }\mu\text{m}$) besitzen.

9.5 Bei Permeabilitätsstudien an Zellmembranen findet man, dass der Permeabilitätskoeffizient P_d von Essigsäure ($\text{pK} \approx 4.7$) stark vom pH-Wert des Mediums abhängt. Wie ist dieser pH-Effekt qualitativ zu erklären? Zeichnen Sie (unter Verwendung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung) den Verlauf von P_d als Funktion des pH-Wertes auf! (Der Einfachheit halber soll angenommen werden, dass intra- und extrazelluläres Medium denselben pH-Wert besitzen.)

9.6 Beidseits einer Membran der Fläche $A = 10\text{ cm}^2$ befinden sich Lösungen einer Substanz S, deren Konzentration links $c' = 0$, rechts $c'' = 0.1\text{ M}$ beträgt. In Abwesenheit einer Druckdifferenz beobachtet man einen Volumentransport von $3\text{ cm}^3/\text{h}$. Um diesen Volumenfluss zu unterbinden, muss auf der rechten Seite ein Überdruck von 2 bar angelegt werden. Wie groß ist der Reflexionskoeffizient und die hydraulische Permeabilität der Membran ($T = 300\text{ K}$)?

9.7 Eine fiktive Membran der Dicke d enthalte pro Einheitsfläche (etwa pro cm^2) n gerade, kreiszylindrische Poren vom Radius r , die senkrecht zur Membranoberfläche orientiert sind. Die Viskosität der die Poren erfüllenden Flüssigkeit sei η . Man leite eine allgemeine Beziehung für die hydraulische Permeabilität L_p der Membran her unter der Annahme, dass der Flüssigkeitstransport in den Poren

durch das Poiseuillesche Gesetz beschrieben wird. Der Porenradius soll so groß sein, dass der Reflexionskoeffizient gleich 0 angenommen werden kann.

9.8 In vielen Fällen kann bei Carriersystemen die Annahme gemacht werden, dass die Komplexbildungsreaktion in den Membrangrenzflächen im Gleichgewicht ist, so dass folgende Beziehung gilt:

$$K = \frac{[CS]'}{[C]'[S]'} = \frac{[CS]''}{[C]''[S]''}$$

Unter dieser Bedingung wird der Transport des Substrates S durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Phi_s = \frac{N}{d^2} \cdot \frac{K D_c D_{cs} ([S]' - [S]'')}{D_c + D_{cs} K^2 [S]' [S]'' + (K/2)(D_c + D_{cs})([S]' + [S]'')};$$

Φ_s = Flussdichte von S,

N = Gesamtmenge an Carrier in der Membran (mol cm⁻²),

d = Membrandicke,

D_c, D_{cs} = Diffusionskoeffizienten des freien und des komplexierten Carriers in der Membran.

a) Wie groß ist die Wechselzahl (*turnover-number*) des Carriers? (Hinweis: für die Berechnung der Wechselzahl ist $[S]'' = 0$ zu setzen, sowie der Grenzübergang $[S]' \rightarrow \infty$ zu betrachten.)

b) Bei welcher Konzentration $[S]'$ ist für $[S]'' = 0$ der Transport halbmaximal?

9.9 In der Zellmembran sei ein (hypothetisches) Carriersystem für Ca²⁺ enthalten. Belädt man das Zellinnere mit radioaktivem ⁴⁵Ca²⁺ und misst den Ausstrom von ⁴⁵Ca²⁺, so stellt man fest, dass der Ausstrom in Abwesenheit von extrazellulärem Ca²⁺ sehr klein ist, aber stark ansteigt, wenn dem Außenmedium Ca²⁺ (z.B. nicht-radioaktives ⁴⁰Ca²⁺) zugesetzt wird. Geben Sie einen Transportmechanismus an, der diese Beobachtung erklärt !

9.10 In einer Zelle werden K⁺-Ionen von außen nach innen transportiert. Die Innenkonzentration ist $c_i = 150$ mM, die Außenkonzentration $c_a = 5$ mM; das Membranpotential $V_m = \varphi_i - \varphi_a$ beträgt -100 mV. Handelt es sich dabei um einen aktiven oder passiven Transport ($T = 300$ K)?

9.11 Im Innern einer Zelle beträgt die Na⁺-Konzentration 50 mM, im Außenmedium 500 mM. Die Zellmembran enthält ein Transportprotein, das Na⁺ von innen nach außen pumpt, wobei gleichzeitig ATP in ADP + P_i gespalten wird. Wie viele Mole ATP pro Mol transportiertes Na⁺ werden mindestens benötigt, wenn man annimmt, dass durch die ATP-Spaltung eine Freie Enthalpie von 30 kJ mol⁻¹ ATP zur Verfügung gestellt wird? (Das Membranpotential soll hier gleich null angenommen werden, $T = 300$ K.)

9.12 Die Na⁺-Permeabilität der Membran einer Muskelzelle wurde unter folgenden Bedingungen bestimmt: Das extrazelluläre Medium enthielt 120 mM Na⁺; das Membranpotential $V_m = \varphi_i - \varphi_a$ betrug -90 mV. Dem extrazellulären Medium wurde radioaktives ²²Na⁺ zugesetzt, wobei das Verhältnis $[\text{²²Na}^+]/[\text{Na}^+]_{\text{total}}$ gleich 10⁻² war. Unmittelbar danach wurde ein Fluss von ²²Na⁺ im Betrag von 3.5 · 10⁻¹⁴ mol cm⁻² s⁻¹ ins Innere der Zelle beobachtet. Man berechne aus diesen Daten den Permeabilitätskoeffizienten von ²²Na⁺ ($RT/F = 25$ mV)!

9.13 Aus dem Riesenaxon des Tintenfisches treten bei einem einzelnen Aktionspotential ca. 3 · 10⁻¹² mol K⁺/cm² Membran aus. Der Axondurchmesser beträgt 0,5 mm, die K⁺-Konzentration im Axoplasma 0.4 M. Wie viele Aktionspotentiale können bei blockierter Na,K-Pumpe fortgeleitet werden, bevor die K⁺-Konzentration im Axon um 1 % abgenommen hat?

(Lösungshinweis: Formulieren Sie etwa das Problem für 1 cm Länge des Axons!)

9.14 Das Ruhepotential der Axonmembran wird im Wesentlichen durch die intra- und extrazellulären Konzentrationen von K⁺ und Na⁺ bestimmt. Aus Isotopenflussmessungen ergab sich für die Axonmembran ein Permeabilitätsverhältnis $P_K/P_{Na} = 15$. Wie groß ist das Ruhepotential, wenn das Axon sich in einer Lösung der Zusammensetzung 10 mM K⁺ + 460 mM Na⁺ befindet und mit einer Lösung, die 400 mM K⁺ und 80 mM Na⁺ enthält, perfundiert (durchströmt) wird ($RT/F = 25$ mV)?

9.15 Die Membranen von Muskelzellen enthalten einen Ionenkanal, der durch Bindung von Acetylcholin geöffnet wird und der für K^+ und Na^+ nahezu gleich permeabel und für alle anderen noch vorhandenen Ionensorten impermeabel ist. Die intra- und extrazellulären Konzentrationen sind $c_{Na}^i = 10$ mM, $c_{Na}^a = 120$ mM, $c_K^i = 140$ mM, $c_K^a = 5$ mM. Wie groß ist das Umkehrpotential V_0 dieses Kanals? Vergleichen Sie V_0 mit dem Umkehrpotential eines Na^+ -spezifischen bzw. eines K^+ -spezifischen Kanals!

Z9.16 Eine Zelle hat eine K^+ -Innenkonzentration von 100 mM und sie befindet sich in einem Medium mit 15 mM K^+ . Die Membran habe ein passives Transportsystem für K^+ -Ionen. Bei welchem Membranpotential $V_m = \varphi_i - \varphi_a$ findet kein K^+ -Transport über die Membran statt? Wenn von diesem Wert ausgehend das Membranpotential um den Betrag $\Delta V_m = +10$ mV erhöht wird, in welche Richtung fließen dann die K^+ -Ionen? ($T = 18$ °C.)

Z9.17 Über eine Zellmembran liegt ein pH-Gradient $\Delta pH = (pH_i - pH_a)$ von 2.5 Einheiten an und ein elektrischer Potentialgradient von $V_m = (\varphi_i - \varphi_a)$ von -70 mV. Wie groß ist die Freie Enthalpie und das Protonenpotential über die Membran, das für andere Membranvorgänge (z.B. im Rahmen der chemiosmotischen Theorie) zur Verfügung steht? Bei welchem pH-Gradienten ist das Protonenpotential 0? ($T = 298$ K, d.h. $RT/F = 25.67$ mV)

Z9.18 Eine Bakterienmembran besitze ein aktives Transportsystem für Zucker, das n mole Zucker pro Zeit- und Flächeneinheit vom Zelläußeren in das Zytoplasma transportiert. Gleichzeitig besitze die Membran auch eine passive Permeabilität für diesen Zucker (Permeabilitätskoeffizient P_d). Aus dem Zusammenwirken von aktivem und passivem Transport resultiert eine gegenüber der Außenkonzentration c_a erhöhte Innenkonzentration c_i . Berechnen Sie das maximale Anreicherungsverhältnis c_i/c_a des Zuckers als Funktion von P_d , n und c_a , das sich nach langen Zeiten (d.h. im stationären Zustand) einstellt!

Z9.19 Eine porenhaltige Membran trennt zwei wässrige Lösungen ' und ", die eine Substanz der Konzentration $c' = c'' = 0,01$ M enthalten. Die Membran weise eine hydraulische Permeabilität $L_p = 10^{-12}$ m²s/kg und einen Reflexionskoeffizienten für S von $\sigma = 0.2$ auf. a) Berechnen Sie den Fluss Φ der Substanz unter der Annahme einer Druckdifferenz von $\Delta P = 2$ bar! b) Wie groß müsste man die Konzentrationsdifferenz Δc machen, um den Volumenfluss zu unterbinden ($T = 298$ K)?

Z9.20 Die Membran einer kugelförmigen Zelle mit dem Durchmesser 10 μ m enthalte eine einzelne Pore, die selektiv für Ca^{2+} -Ionen permeabel ist. Nach Öffnen der Pore fließt ein elektrischer Strom von $2 \cdot 10^{-12}$ A, der von der Permeation von Ca^{2+} -Ionen vom extrazellulären Medium durch die Pore in das Cytoplasma der Zelle herrührt. Berechnen Sie den Anstieg der intrazellulären Ca^{2+} -Konzentration pro Sekunde (in mol l⁻¹ s⁻¹) infolge des durch die einzelne Pore fließenden Stroms!

Kapitel 11 Strahlenbiophysik und Strahlenbiologie

11.1 Wir betrachten eine Suspension von Zellen (Zellvolumen V , Zelloberfläche O), die im Zellinneren eine radioaktive Substanz S (Zerfallskonstante λ_r) enthalten. Die Molekülzahl N_S im Inneren einer Zelle nimmt sowohl durch radioaktiven Zerfall als auch durch Diffusion über die Zellmembran ab (Permeabilitätskoeffizient P_d).

Geben Sie das Zeitgesetz an, nach dem die Abnahme von N_S erfolgt unter der Annahme, dass die Konzentration von S im Zelläußeren vernachlässigt werden kann. Wie hängt die effektive Halbwertszeit (für die Abnahme von N_S) von P_d und λ_r ab?

11.2 Eine isotrope radioaktive Quelle emittiert γ -Quanten mit einer Energie von 1 MeV (1 Quant pro Zerfall). Wie viel Energie in MeV (und Joule) gibt sie innerhalb von 2 Tagen an ihre Umgebung ab, wenn sie eine Halbwertszeit von 1 Tag und zu Beginn eine Aktivität von 37 kBq (1 μ Ci) besitzt? Berechnen Sie die Zahl der Quanten, die in 2 Tagen in 1 m (10 cm) Abstand von der Quelle ein Flächenstück der Größe 1 cm² senkrecht zur Strahlenrichtung passieren.

11.3 Die Eintrittsöffnung einer Ionisationskammer (Fläche 4 cm²) wird mit α -Teilchen von 5 MeV Energie homogen bestrahlt. Letztere werden im Inneren der Kammer vollständig absorbiert. Der Sätti-

gungsstrom der Ionisationskammer beträgt $1 \mu\text{A}$. Wie groß ist die Teilchenflussdichte der α -Strahlung bei einem Energieaufwand pro Ionenpaar von 34 eV ?

11.4 Ein Versuchstier mit einer Knochenmasse von 5 kg enthalte nach einer Inkorporation von ^{239}Pu ($t_{1/2}^r = 8,9 \cdot 10^6 \text{ d}$) eine Aktivität von 37 kBq ($1 \mu\text{Ci}$). Geben Sie die Gesamtmasse an Pu an, die der angegebenen Aktivität entspricht, und berechnen Sie die Energiedosis, die der Knochen in 20 Jahren bei homogener Verteilung von Pu durch die α -Strahlung von 5 MeV pro Zerfall absorbiert! Dabei kann die Ausscheidung aus dem Knochen wegen der großen effektiven Halbwertszeit von Plutonium vernachlässigt werden. (In Wirklichkeit wird Plutonium vorwiegend in die Knochenoberfläche eingelagert, die dementsprechend eine größere Dosis erfährt).

11.5 Eine Maus erhält im Rahmen von Stoffwechseluntersuchungen eine einmalige Injektion von 37 MBq (1 mCi) radioaktivem Tritium. Letzteres verteilt sich im Gesamtorganismus der Maus (Gesamtmasse 20 g) annähernd gleichförmig und befolgt daher mit guter Näherung ein exponentielles Ausscheidungsgesetz mit der biologischen Halbwertszeit von 2 Tagen. Tritium zerfällt mit einer physikalischen Halbwertszeit von 12,6 Jahren durch β -Zerfall (mittlere Zerfallsenergie $\bar{E}_\beta = 5,67 \text{ keV}$). Um auszuschließen, dass das Stoffwechselexperiment durch die akute Strahlenkrankheit beeinflusst wird, sollte die mit der Tritiumgabe verbundene Energiedosis 1 Gy möglichst nicht überschreiten. Berechnen Sie die Energiedosis D_E , die die Maus durch die β -Strahlung von Tritium in den ersten sechs Tagen nach der Injektion erhält!

Z11.6 In einem Reaktor wurden in einem Stück Silber die beiden radioaktiven Silberisotope ^{108}Ag und ^{109}Ag erzeugt. Am Anfang wird die Aktivität der Probe zu 35% von ^{108}Ag (Halbwertszeit $t_{1/2} = 25 \text{ s}$) und zu 65% von ^{109}Ag (Halbwertszeit $t_{1/2} = 150 \text{ s}$) erzeugt. Welchen Bruchteil von der Anfangsaktivität A_0 hat die Gesamtaktivität nach 1 Minute? Wie groß ist der Beitrag (in %) des schneller zerfallenden Silberisotops ^{108}Ag zur Gesamtaktivität nach 250 s ?

Lösungen

6.1 Es gilt $\eta A = \frac{F e_0}{6\pi} \left(\frac{z^+}{r^+} - \frac{z^-}{r^-} \right) = const.$

6.2 Verschiebung von Protonen längs Wasserstoffbrücken

6.7 $c_{K^+}'' = 0.1105 \text{ M}$, $c_{Cl^-}'' = 0.0905 \text{ M}$, $E = 2.496 \text{ mV}$

Z6.8 $c = 27.0 \text{ mM}$, $A = 200 \text{ S M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Z6.9 zur Kathode; $R = -8 \cdot 10^{-16} \text{ N}$

7.1 $\gamma = 0,9 \text{ mJ m}^{-2}$

7.2 Vertikale Kraft auf Tropfenrand $F_{\perp} = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ N}$; Schwerkraft $G = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ N}$;
Adhäsion: $\Delta G_{\text{Adh}} = -0,142 \text{ J m}^{-2}$

7.3

Flüssigkeit	$\gamma_{\text{SL}} / \text{mJ m}^{-2}$
Wasser	38,5
Glycerin	26,1
Ethylenglykol	10,9
Hexadekan	0,93
Dodekan	0,38
Dekan	0,098
Nonan	0,046

7.4 $h = 30 \text{ cm}$; $d = 1 \mu\text{m}$

7.5 $K = -8 \cdot 10^{-4} \text{ N}$; die Kraft wirkt in Richtung auf die Oberfläche der NaCl-Lösung

7.6 $\Gamma_2' - \Gamma_1' c_2 / c_1 = \Gamma_2 - \Gamma_1 c_2 / c_1$

7.7 $\Gamma(c') / \Gamma(c'') = 1$; $\Gamma(c') = 4,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$; $N = 2,67 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; $d \approx 0,6 \text{ nm}$

7.8 $\pi(c) = RTKc$; $\pi(c') = 0,973 \text{ mJ m}^{-2}$; $\chi(c') = 71,8 \text{ mJ m}^{-2}$;
 $\pi(c'') = 1,95 \text{ mJ m}^{-2}$; $\chi(c'') = 70,9 \text{ mJ m}^{-2}$

7.9 $\gamma = \gamma_0 - RT \Gamma_{\infty} \ln(1 + Kc)$; $\gamma = 51,0 \text{ mN m}^{-1}$

Z7.10 a) $\Delta G_{\text{Adh}} = -145.6 \text{ mN/m}$, b) -72.8 mN/m , c) 0

Z7.11 a) $W = 0.3 \text{ J}$, b) $\Delta P = 2 \text{ bar}$

Z7.12 a) $K = 10^4 \text{ M}^{-1}$, b) $\gamma = \gamma_0 - RTK\Gamma_{\infty} c$

8.10 $|\vec{E}| = 0,256 \text{ V cm}^{-1}$

8.11 $J = 0,4 \text{ M}$

8.12 $\text{pH}(\text{Zelloberfläche}) = 6,62$

8.13 Weg $|s| = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$

Z8.14 a) $c_i = 9,35 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, b) $\Delta \tilde{\mu} = 2,88 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$

Z8.15 a) $\varphi_0 = -18.1 \text{ mV}$, b) $[\text{Na}^+]_g = 0.81 \text{ M}$

Z8.16 a) $V_D = 0.0296 \text{ V}$, b) Potential der verdünnteren Lösung ist positive, c) $\Phi_+ = \Phi_-$

Z8.17 $K = -3.62 \cdot 10^{-11} \text{ N} \cdot \exp(-x/0.96 \text{ nm})$

9.1 $N = 6,3 \cdot 10^{11} \text{ Na}^+$ -Ionen

9.2 $D = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $t = 15,6 \text{ s}$

9.3 $P_d = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$

9.4 $P_d = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$

9.5 $P_d^{\text{HA}} \gg P_d^{\text{A}^-}$; $P_d = P_d^{\text{HA}} [1/(1+10^{(\text{pH}-\text{pK})})]$

9.6 $\sigma = 0,8$; $L_p = 4,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^4 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$

9.7 $L_p = \pi r^4 n/8\eta d$

9.8 $w = \frac{1}{d^2} \cdot \frac{2D_c D_{CS}}{D_c + D_{CS}}$; $[S]' = \frac{2}{K} \cdot \frac{D_c}{D_c + D_{CS}}$

9.9 vgl. Abb. 9.34

9.10 $\Delta\tilde{\mu} = \mu_i - \mu_a = -1,17 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$; Bergabtransport

9.11 0,2 mol ATP/mol Na^+

9.12 $P_d = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$

9.13 16700 Aktionspotentiale

9.14 $V_m = -57,5 \text{ mV}$

9.15 $V_0 = -5 \text{ mV}$; $V_{\text{Na}} = 63 \text{ mV}$; $V_{\text{K}} = -85 \text{ mV}$

Z9.16 $V_m = -47.55 \text{ mM}$; Transport erfolgt von innen nach außen

Z9.17 $\Delta\tilde{\mu}_H = -20.9928 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta\text{pH} = -1.186$

Z9.18 $\frac{c_i}{c_a} = 1 + \frac{1}{c_a} \frac{n}{P_d}$

Z9.19 a) $\Phi = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2\text{s})$, b) $\Delta c = 0.4 \text{ M}$

Z9.20 $\Delta c_{C\alpha}/\Delta t = 1.98 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$

11.1 $N_s = N_s^0 e^{-\lambda_{\text{eff}} t}$; $t_{1/2}^{\text{eff}} = \frac{\ln 2}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{\ln 2}{\lambda_i + P_d O/V}$

11.2 Emittierte Energie $E = 3,46 \cdot 10^9 \text{ MeV} = 5,53 \cdot 10^4 \text{ J}$;
Zahl der Quanten/cm²: $2,75 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (1 m Abstand);
 $2,75 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (0,1 m Abstand)

11.3 $\Phi = 1,06 \cdot 10^7 \alpha$ -Teilchen/cm² s

11.4 1 $\mu\text{Ci } ^{239}\text{Pu} \hat{=} 16,3 \mu\text{g}$; $D_E = 373 \text{ rd} = 3,73 \text{ Gy}$

11.5 $D_E = 0,366 \text{ Gy} = 36,6 \text{ rd}$

Z11.6 $A_{ges}(60s)/A_0 = 0.558$, $A_{ges}(250s)/A_0 = 0.20534$, $\frac{A^1(250s)}{A_{ges}(250s)} = 0.166 \%$