

Übungen zur Experimentalphysik II

Serie 3

Abgabe am Montag / Dienstag den 28. / 29. Mai in der Übungsgruppe

Ausnahmsweise sind im folgenden Übungsaufgaben gestellt, die innerhalb von zwei Wochen bearbeitet werden sollen. Der Grund ist der Feiertag (Pfingstmontag) am 21. Mai. In der Woche nach Pfingsten entfallen die Übungsgruppen, also keine Übungen am Montag den 21. Mai und Dienstag den 22. Mai. Die Vorlesung findet jedoch in der Woche nach Pfingsten zu den üblichen Terminen statt.

AUFGABE 1 – *Biophysik/Photosynthese: Membranspannung und Kapazität, Energie des primären Radikalpaar-Dipols* (insgesamt 8 Pkt.)

Vorbemerkung: Lassen Sie sich nicht durch den *biophysikalischen Hintergrund* der Aufgabe täuschen. Die Lösung der Aufgabe ist nicht schwierig und kann ohne großen Zeit- und Schreibaufwand erfolgen. Eine einfache Skizze zur Geometrie des Problems ist jedoch Teil der Lösung (eine gemeinsame Skizze für Teilaufgaben a), b), e) und f) ist ausreichend).

Biophysikalischer Hintergrund der folgenden Aufgabe: Zahlreiche Prozesse der Bioenergetik finden in Proteinen statt, die in dünnen biologischen Membranen (Lipid-Doppelschichten) eingebaut sind. Diese Membranen separieren zwei wässrige Bereiche, die beiderseits der Membran liegen und in denen sich Ionen frei bewegen können. In diesen Bereichen ist jeweils ein elektrisches Potential definiert. In der Photosynthese separiert die sogenannte Thylakoidmembran den Stromabereich und den Granabereich. Unter Lichteinfluss baut sich eine Spannung über der Thylakoidmembran auf, die negativ an der Stromaseite und positiv an der Granaseite ist (siehe auch Abbildung weiter unten).

Wir nehmen an, dass die Spannung über einer biologischen Membran 105 mV beträgt und der elektrisch nichtleitende Teil der Membran eine Stärke von 3,5 nm hat. Die relative Dielektrizitätskonstante im nichtleitendem Membran-Inneren habe den Wert 3 ($\epsilon = 3$). Für die folgenden quantitativen Überlegungen modellieren wir das System als ausgedehnten Plattenkondensator mit einem Plattenabstand von 3,5 nm ($d_{\text{Mem}} = 3,5 \text{ nm}$) und einem Dielektrikum mit einem ϵ von 3, an dem eine Spannung von 100 mV anliegt.

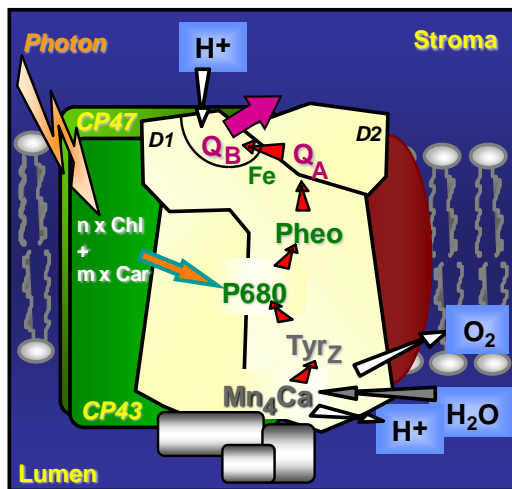
- Wie groß ist die elektrische Feldstärke im Inneren der biologischen Membran? (1 Pkt.)
- Warum gibt es in biologischen Systemen keine Membranspannungen über 500 mV? (qualitative Diskussion basierend auf Ihren Recherchen und Überlegungen) (2 Pkt)
- In einem kugelförmigen Chloroplasten mit einem Durchmesser von 2 μm könnte die Oberfläche der vielfach gefalteten Thylakoidmembran 100 Quadratmikrometer (=

$100 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$) betragen. Schätzen Sie unter Nutzung des oben skizzierten Plattenkondensatormodells ab, wie groß die elektrische Kapazität dieser Thylakoidmembran wäre? (1 Pkt.)

d) Wie vergleicht sich die unter c) berechnete Kapazität mit der einer glatten Metallkugel in Fußballgröße (mit einem Durchmesser von 22 cm)? Vergleichen Sie auch die Kapazität pro Volumen von Chloroplastenkugel und Fußballkugel! (1 Pkt.)

Biophysikalischer Hintergrund der folgenden Aufgabe: Das Photosystem II (PSII) der Pflanzen, Algen und Cyanobakterien ist in die Thylakoidmembran eingebettet. Hier absorbieren Chlorophyllmoleküle Lichtquanten und es kommt zu einem Elektronentransport vom einem speziellen Chlorophyllpaar (P680) zu einem Pheophytin Molekül (Phe), wodurch P680 einfach positiv geladen (P680^+ , $Q^+ = +e$) und Phe einfach negativ geladen (Phe^- , $Q^- = -e$) wird. Es entsteht so der $[\text{Phe}^-, \text{P680}^+]$ Radikalpaarzustand. Aus dem Blickwinkel der Protein-Elektrostatik entsteht so ein Dipol innerhalb der Membran, der mit dem elektrischen Feld wechselwirkt, welches aus der Membranspannung resultiert. Die Wechselwirkungsenergie verschiebt bzw. erhöht das Energieniveau des Radikalpaarzustands und begünstigt so unerwünschte Verluste durch Ladungsrekombination. Aus diesem Grund ist die Wechselwirkungsenergie relevant für die Funktion des Photosystems.

Illustrierende Abbildung zu a), b), e) und f). Der als Photosystem II (PSII) bezeichnete Proteinkomplex ist in eine Membran (Lipid-Doppelschicht) eingebettet. Nach Absorption eines Photons durch die Chlorophylle des PSII vollzieht sich ein ultraschneller Elektronentransfer (ca. 3 ps), der zur Ausbildung des $\text{P680}^+\text{Phe}^-$ Radikalpaares führt. Bei kontinuierlicher Beleuchtung führen die lichtinduzierten Prozesse unter anderem zum Aufbau einer Membranspannung, die im Stroma-Raum negativ und im Lumen-Raum positiv ist.



Nach Absorption eines Photons durch die Chlorophylle des PSII vollzieht sich ein ultraschneller Elektronentransfer (ca. 3 ps), der zur Ausbildung des $\text{P680}^+\text{Phe}^-$ Radikalpaares führt. Bei kontinuierlicher Beleuchtung führen die lichtinduzierten Prozesse unter anderem zum Aufbau einer Membranspannung, die im Stroma-Raum negativ und im Lumen-Raum positiv ist.

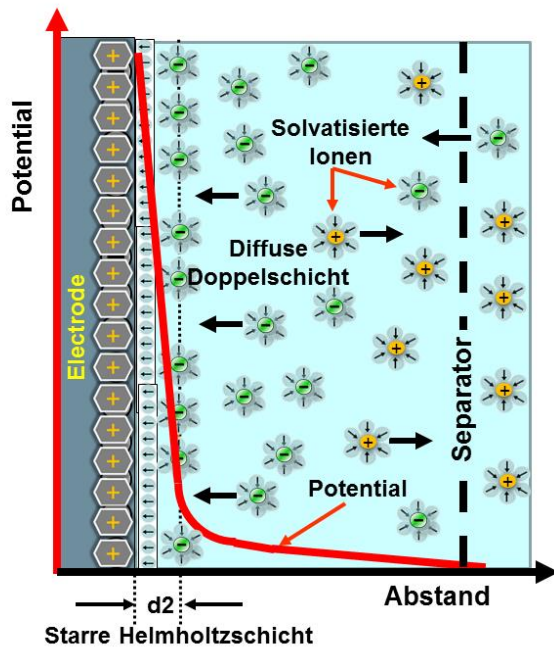
e) Berechnen Sie die Wechselwirkungsenergie (in eV) zwischen dem $(\text{P680}^+/\text{Phe}^-)$ -Dipol und dem aus der Membranspannung (100 mV, $d_{\text{Mem}} = 35 \text{ nm}$, wie oben) resultierendem E-Feld für einen auf die Membrannormale projizierter Abstand zwischen P680 und Phe von 1 nm ($d_{\text{P680-Phe}} = 1 \text{ nm}$)!

(Anmerkungen: 1. Bezüglich der Orientierung des Dipols ist es wichtig, dass P680^+ in der Nähe der positiven Granaseite liegt, während Phe^- der negativen Stromaseite näher ist. Hierdurch wird jedoch nur das Vorzeichen des Energiewerts bestimmt. 2. Der Dipol ist fest, rotiert also *nicht* im elektrischen Feld). (2 Pkt.)

f) Warum ist der Wert von ϵ unkritisch für das Ergebnis von e) ? (1 Pkt.)

AUFGABE 2 – Elektrodenprozesse - (12 Pkt.)

Abbildung <http://de.wikipedia.org/wiki/Doppelschichtkapazität>



(a) Wir betrachten eine positiv geladene Elektrode und nehmen an, dass sich alleine eine starre, innere Helmholtzschicht herausbildet (Vernachlässigung der diffusen äußeren Doppelschicht). Es ergibt sich also eine Anordnung von 1) positive Ladungen an der Oberfläche der metallischen Elektrode, 2) einer Schicht von Wassermolekülen (Wasserdipole als Pfeile in nebenstehender Abbildung eingezeichnete und 3) eine Schicht von Anionen.

Die Situation soll mit einem einfachen Plattenkondensatormodell beschrieben werden. Der effektive Abstand zwischen den negativen Anionen und der positiven

Elektrode sei 4 \AA (Abstand der Kondensatorplatten); die in ihrer Bewegung eingeschränkten Wassermoleküle seien durch eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ beschrieben für die gilt $\epsilon = 40$. Berechnen Sie mit diesen Zahlenwerten die Doppelschichtkapazität pro Quadratcentimeter. (2 Pkt.)

(b) Jetzt betrachten wir den Potentialabfall in der diffusen Doppelschicht. (Nun ist die starre, innere Helmholtzschicht vernachlässigt.)

(b-1) Zeigen Sie, dass sich in der diffusen Doppelschicht die Konzentration der Anionen (z.B. Cl^-) als auch die der Kationen (z.B. Na^+) näherungsweise exponentiell mit dem Abstand x (von der Elektrodenoberfläche bzw. dem Abstand von der starren Helmholtzschicht) verändert, und zwar gemäß der Gleichung:

$$\Delta n_i(x) = \Delta n_{i0} e^{-x/d}$$

wobei d die sogenannte *Debye-Hückel Länge* ist. Sie sollen diese Beziehung herleiten, inklusive eines Ausdrucks für die Größe von d (oft auch nur *Debye Länge* genannt). Die Konzentration $\Delta n_i(x)$ und Δn_{i0} geben die Abweichungen zu $n_{i\infty}$ an, der Konzentration in unendlich großer Entfernung von der Elektrode. Die Herleitung für ein Paar einwertiger Ionen (z. B. Na^+ und Cl^-) ist ausreichend. (4 Pkt)

Anmerkungen zum Lösungsweg: Eine entsprechende Herleitung finden Sie z.B. im Gerthsen im Kapitel "7.4.6. Ionenwolken; elektrochemisches Potential" (die Kapitel-Nummerierung kann von der Ausgabe abhängen). Schlüsselbegriffe der

Herleitung sind *Elektrochemisches Potential, Poisson Glg., Näherung über Taylorentwicklung, Debye Länge.*

(b-2) Skizzieren Sie den für ein positives Potential φ_0 am Ort $x = 0$ den entsprechenden qualitativen Verlauf des elektrischen Potential, sowie der Anionenkonzentration und der Kationenkonzentration. (2 Pkt)

Ergänzende Anmerkungen ohne Relevanz für den Lösungsweg:

(i) Die obige Debye-Hückel Theorie ist nicht nur für Ionen in Lösungen sondern auch für Ladungsträger (Elektronen, Löcher) in Halbleitermaterialien von Bedeutung. (ii) Eine verwandte Theorie für die Beziehung zwischen elektrischem Potential und Ionenkonzentration ist die Gouy-Chapman Theorie, die sowohl zur Beschreibung des Verhaltens an Elektrodenoberflächen als auch an biologischen Membranen Anwendung findet.

(c) Zur Wasserelektrolyse wird zwischen Anode und Kathode ein Potential von 1,9 V angelegt. Es fließt ein Elektrolysestrom von $I = 10 \text{ mA/cm}^2$. Das Überpotential an der Anode (ÜP_{Anode}) betrage 0,4 V, das Überpotential an der Kathode ($\text{ÜP}_{\text{Kathode}}$) betrage 0,1 V.

(c-1) Wie groß ist die Faraday'sche Effizienz η , d.h. wieviel Prozent der eingesetzten elektrischen Energie werden in Form von chemischer Energie im H_2 -Gas gespeichert? (2 Pkt)

(c-2) Wie groß ist der Ohmsche Widerstand R des Elektrolyten (per cm^2)? (2 Pkt)

Wichtige ergänzende Angaben und Hinweise:

Die Elektrolyse soll bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar stattfinden. Folglich beträgt der minimal benötigte Spannungsbedarf 1,23 V (= Differenz der Gleichgewichtspotentiale der anodischen und kathodischen Reaktion). Hierzu addieren sich die beiden Überpotentiale und der Ohmsche Spannungsverlust durch eine begrenzte Leitfähigkeit des Elektrolyten. In der Summe ergibt sich dann 1,9 V.

Weiterer Hinweis: Beide Aufgabenteile von (c) sind im Prinzip einfach und schnell lösbar. Es sind also keine längeren Rechnungen erforderlich.