

Übungsblatt TD 5

E2/E2p Thermodynamik, Prof. Braun, SoSe 2020 (*nur für E2)

Osmotischer Druck, chemisches Potential, Dampfdruckerniedrigung, Statistische Mechanik, Entropie.

Mündliche Aufwärmfragen: Haben Sie gut aufgepaßt?

Geben Sie an, ob die chemischen Potentiale der Minoritäten oder der Majoritäten im Gleichgewicht stehen bei: (a) Osmotischer Druck, (b) Siedepunkterhöhung, (c) Donnan-Potential. Form der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung in 1D und in 3D? Erklären Sie den Wirkungsquerschnitt. Wie hängen die Teilchenzahl, die mittlere freie Weglänge und der Wirkungsquerschnitt zusammen? Skizzieren Sie die Diffusion einer punktförmigen Teilchenwolke über die Zeit. Wie hängt die Breite der Verteilung von der Zeit ab?

Aufgaben zum Vorrechnen

- (knifflig) Wenn ein Partikel in der Nähe der Erdoberfläche sich schneller als 11 km/s bewegt, hat es genügend kinetische Energie, der Erdanziehung zu entkommen.
 - Die Temperatur der oberen Erdatmosphäre ist recht hoch, etwa 1000K. Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit für ein Stickstoffmolekül N_2 ($M_W=28$ g/mol), bei dieser Temperatur, sich schneller als 11 km/s zu bewegen und kommentieren Sie das Resultat. Bestimmen Sie das Integral numerisch am Computer/Taschenrechner, am besten, indem Sie zuvor auf einheitenfreie Variablen für die Geschwindigkeit $v\sqrt{m/2kT} \rightarrow u$ wechseln.
 - Wiederholen Sie die Rechnung für Wasserstoff H_2 .
 - Die Fluchtgeschwindigkeit auf dem Mond liegt bei 2.4 km/s. Erklären Sie, warum der Mond keine Atmosphäre hat.
- (knifflig) Ein Bit eines Computerspeichers ist ein physikalisches Objekt, welches in zwei Zuständen sein kann und wird oft mit 0 oder 1 angegeben. Ein Byte sind acht Bits, ein Kilobyte sind $2^10=1024$ Bytes, ein Megabyte 1024 Kilobytes und ein Gigabyte 1024 Megabytes.
 - Nehmen Sie an, ein Computer löscht oder überschreibt ein Gigabyte Speicher und vernichtet jegliche Spuren zu der geänderten Information. Erklären Sie, warum dies eine bestimmte, minimale Entropie erzeugen muß und rechnen Sie sie aus
 - Wenn diese Entropie in die Umwelt bei Raumtemperatur abgegeben wird, wieviel Wärme ist damit verbunden? Ist diese Wärmemenge signifikant?
- (mittel) Einige fortgeschrittene Textbücher definieren die Entropie mit der Formel

$$S = -k \sum_s P(s) \ln P(s)$$

Die Summe geht über alle erreichbare Mikrozustände s eines Systems und $P(s)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, das System in dem Mikrozustand s zu finden. Für ein isoliertes System sind die Wahrscheinlichkeiten aller Mikrozustände gleich verteilt und es gilt damit $P(s)=1/\Omega$. Zeigen Sie damit, daß obige Formel mit der besprochenen Entropieformel $S = k \ln \Omega$ übereinstimmt.

4. (mittel-knifflig, aber recht instruktiv) DNA “schmilzt” bei Erhöhung der Temperatur: aus dem doppelsträngigen Duplex werden zwei einzelne DNA Stränge. Das Schmelzen eines kurzen Stückes von DNA ist sehr wichtig in der Biologie zur Bestimmung von Punktmutationen um auf genetische Erkrankungen zu schließen.

a) Betrachten Sie analog zur Ammoniaksynthese aus der Vorlesung das Schmelzen des Duplexes AB in die einzelnen DNA Stränge A und B: $A + B \rightleftharpoons AB$. Setzen Sie das thermodynamische Gleichgewicht an, indem Sie die Gibb'sche Enthalpie zu null setzen:

$$G = \sum G_i = \sum \mu_i N_i = 0$$

Setzen Sie die chemischen Potentiale der DNA-“Minoritäten” (im Vergleich zu den Wassermolekülen!) in den Mischungen an:

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + kT \ln \frac{N_i}{N_0}$$

Hierbei sind N_i die Teilchenzahlen der Komponenten $i = \{A, B, AB\}$ und N_0 die Teilchenzahl des Lösungsmittels (=Wasser). Setzen Sie analog zur Gasreaktion an

$\Delta G = 0 = \sum \mu_i N_i$. Setzen Sie die Gibb'sche Enthalpie an mit

$\Delta G^{(0)} = N_{\text{Avogadro}} (\mu_{AB}^{(0)} - \mu_A^{(0)} - \mu_B^{(0)})$ bei Standardbedingungen und den Teilchenzahlen $N_i^{(0)}$ und zeigen Sie, daß Sie den Zusammenhang finden:

$$e^{-\frac{\Delta G^{(0)}}{RT}} = \frac{N_0 N_{AB}}{N_A N_B} = K$$

Mit den Molenbrüchen $x_i = N_i/N_0$ erkennen Sie (hoffentlich) das Massenwirkungsgesetz.

b) Interessant ist die Schmelztemperatur T_m , bei der $N_A = N_{AB}$, wenn also die DNA mit 50% Wahrscheinlichkeit in zwei Einzelstränge aufgeschmolzen ist. Die Thermodynamik der Basenpaarung und deren “Stacking” wurde in aufwändigen Experimenten ermittelt und erlaubt es, die freie Enthalpie einer beliebigen DNA Sequenz zu errechnen (siehe <http://mfold.rit.albany.edu/?q=DINAMelt/Hybrid2> oder <http://biophysics.idtdna.com>).

Für eine DNA A mit der Sequenz 5'-ATTGAGATACACATTAGA ACTA-3' und seinem komplementären Gegenstrang B mit der Sequenz 5'-TAGTTCTAATGTGTATCTCAAT-3' errechnen die Programme bei einer gesamten DNA Konzentration von A und B von 1 μM (=1 $\mu\text{mol/liter}$) in einer 0.15 M NaCl Salzlösung (physiologische Salzkonzentration) eine freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^{(0)} = \Delta H^{(0)} - T\Delta S^{(0)}$ wobei die Reaktionsenthalpie $\Delta H^{(0)} = -674\text{kJ/mol}$ und eine Reaktionsentropie $\Delta S^{(0)} = -1900\text{J/(molK)}$ beträgt. Setzen Sie die Molarität von Wasser auf $[\text{H}_2\text{O}] = 1000\text{g}/16\text{g} = 55.6\text{ mol/liter}$ und berechnen Sie aus den thermodynamischen Daten die Schmelztemperatur T_m . [Lassen Sie sich von den thermodynamischen Daten der meisten Faltungsprogramme nicht verwirren, dort wird oft der Logarithmus einer einheitenbehafteten Konzentration in mole/liter genommen und die Konzentration von Wasser $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ definiert.].

c) Wenn Sie eine Punktmutation in die DNA einbauen indem Sie die Sequenz für B ändern auf 5'-TAGTTCTAATCTGTATCTCAAT-3' (in der ein zentrales G in der Mitte auf C mutiert ist), ändert sich $\Delta H^{(0)} = -577\text{kJ/mol}$ und $\Delta S^{(0)} = -1653\text{J/(molK)}$. Um wieviel ändert sich hierdurch die Schmelztemperatur der DNA? Wie ändert sich die Schmelztemperatur, wenn Sie die Konzentration auf 0.1 μM verringern? Wie ändert sich K und welche Auswirkung haben Sie damit auf T_m ? Wie würden Sie die Änderung der Schmelztemperatur anschaulich erklären?