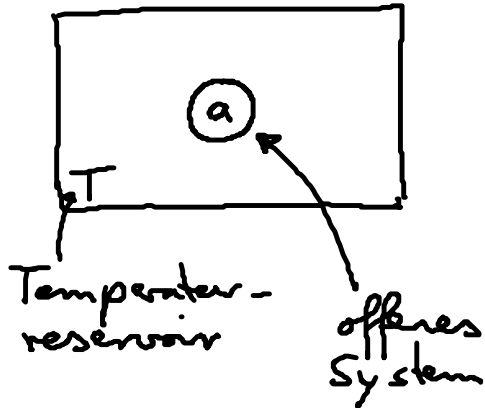


## 6.2 Offene Systeme: makro/mikroskopisch

• freie Energie:



$$F_a = \underbrace{\langle E_a \rangle}_{\text{innere Energie}} - TS_a \quad (6.7)$$

a... makroskop.:  $\langle E_a \rangle = E_a \leftrightarrow$  Thermodynamik (TD)

a... mikroskop.: z.B. ein zehnes Molekül

Fluktuationen:  $\Delta E_a \approx E_a$

• TD: (1) Beim Lösen von Zwangsbed. wird  $F_a$  minimal im thermodyn. GG:  $\Delta F \leq 0$  (6.8)

(2)  $F_a \equiv$  "Arbeitspotential":

$$0 > \Delta W_{\substack{\text{mech} \\ \text{chem}}} = \Delta E_a - \underbrace{\Delta Q_a}_{\leq T \Delta S_a} \geq \underbrace{\Delta E_a - T \Delta S_a}_{\Delta F_a}$$

→ Arbeitsleistung:

$$|\Delta W_{\substack{\text{mech} \\ \text{chem}}}| \leq |\Delta F_a| \quad (6.9)$$

↑  
quasistat. / langsame Prozesse

Bsp: molekulare Motoren

• Stat. Mechanik:  $\langle E_a \rangle = \sum_i P_i E_i$  (6.10)

$\uparrow$                        $\uparrow$   
 Wahr-                      Energie eines Mikro-  
 scheinlich-                      zustandes  
 keit

$S_a = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$   
 vgl. (6.2)  
 (6.2a)

}  $\rightarrow F_a$

Boltzmann Verteilung:

$$\frac{\partial F_a}{\partial P_i} = 0, \quad \sum_i P_i = 1 \iff P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T}$$

(6.11)

mit  $Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$

Zustandssumme

Beweis: Übungen

• (6.11)  $\implies$  Minimumsprinzip (6.8) gilt auch für mikroskop. Systeme

$P_i \neq$  Boltzmann  $\hat{=}$  Nicht-GG-Zustand, kann Arbeit verrichten

• (6.7) & (6.11) & Shannon:  $\rightarrow F_a = -k_B T \ln Z$  (6.12)

• Enthalpie:  $H_a = \langle E_a \rangle + p \langle V_a \rangle = H_a(S_a, p, \dots)$  (6.13)

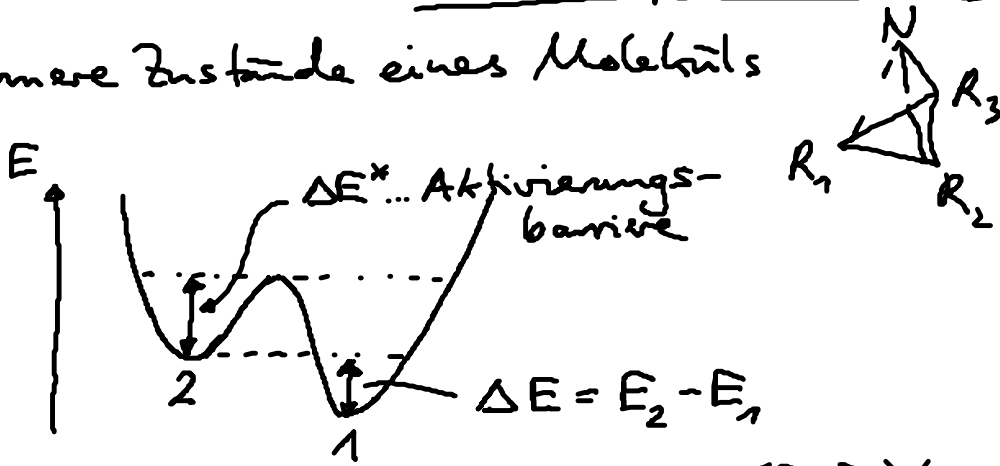
Gibbsde freie Energie:  $G_a = \langle E_a \rangle + p \langle V_a \rangle - TS_a$

### 6.3 Zwei-Zustands-Systeme

• zentral in der Physik

## 6.3.1 Mikroskopisch & Kinetik

- 2 Isomere Zustände eines Moleküls



- them. GG: Boltzmann:  $\frac{p_1}{p_2} = e^{-(E_1 - E_2)/k_B T} = e^{\Delta E/k_B T}$  &  $p_1 + p_2 = 1$

$$\rightarrow p_1 = \frac{1}{1 + e^{-\Delta E/k_B T}}, \quad p_2 = \frac{1}{1 + e^{\Delta E/k_B T}} \quad (6.15)$$

$$\Delta E/k_B T \ll 1 \rightarrow p_1 \approx p_2 = \frac{1}{2}; \quad \frac{\Delta E}{k_B T} \gg 1 \rightarrow p_1 = 1, \quad p_2 = 0$$

- Kinetik: "Reaktionsgl."  $2 \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} 1$

Raten konstanten (Wahrscheinl. pro Zeit):

$$\left. \begin{aligned} k_+ &= C_+ e^{-\Delta E^*/k_B T} \\ k_- &= C_- e^{-(\Delta E + \Delta E^*)/k_B T} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (6.16) \\ \text{(vgl. Kap. 3.3)} \end{array}$$

(1) them. GG:  $N_{2G} k_+ = N_{1G} k_- \rightarrow \frac{N_{2G}}{N_{1G}} = \frac{C_-}{C_+} e^{-\Delta E/k_B T}$

vgl. 4.4.3:  $j_0^+ + j_0^- = 0$

$$= \underbrace{e^{-\Delta E/k_B T}}_{\text{Boltzmann!}}$$

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned} C_- &= C_+ = C \\ \frac{k_+}{k_-} &= e^{\Delta E/k_B T} \end{aligned}} \quad (6.17)$$

(2) Rategl. für Populationen:  $N_1(t), N_2(t)$

$$\left. \begin{aligned} \dot{N}_1(t) &= +k_+ N_2(t) - k_- N_1(t) \\ N_{\text{tot}} &= N_1 + N_2 \end{aligned} \right\} \dot{N}_1 = k_+ (N_{\text{tot}} - N_1) - k_- N_1 \quad (6.17)$$

therm. GG:  $\dot{N}_1 = 0 \rightarrow N_{1G} = \frac{k_+ N_{\text{tot}}}{k_+ + k_-} \quad (6.18)$  (6.19)

Relax. ins GG:

$$N_1(t) - N_{1G} = (N_1(0) - N_{1G}) e^{-(k_+ + k_-)t}$$

Zerfallskonstante:  $\tau = (k_+ + k_-)^{-1}$

$$k_+ + k_- = C e^{-\Delta E^*/k_B T} \left(1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}\right)$$

ändere durch  
Enzyme / Katalysatoren

• Wartezeit: Wahrscheinlichkeitsverteilung:  $P_{2 \rightarrow 1}(t)$

Wahrscheinl. für Zustand 2:  $\dot{P}_2(t) = -k_+ P_2(t)$

$$\rightarrow P_2(t) = e^{-k_+ t}, \quad P(0) = 1$$

$P_{2 \rightarrow 1}(t) dt$ ... Wahrscheinl. für Übergang nach Wartezeit  $t$  im Intervall  $dt$ .

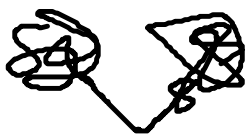
$$P_{2 \rightarrow 1}(t) = k_+ P_2(t) = k_+ e^{-k_+ t} \quad (6.20)$$

### 6.3.2. Komplexe Zwei-Zustands-System

• Komplexes Makro-Molekül mit 2 Ensemble von Subzuständen:



I



II

(6.7) für jedes Ensemble:  $F_{a,n} = \langle E_a \rangle_n - TS_{a,n}$ ,  $n = I, II$

gesamtes Molekül:  $P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T}$ ,  $Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$  (6.21)

Ensemble I:  $Z_I = \sum_{i \in I} e^{-E_i/k_B T}$ ,  $P_{i,I} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z_I} = \frac{P_i}{P_I}$  (6.22)

mit  $P_I = \frac{Z_I}{Z}$  ... Wahrschäinl. für Ensemblezustand I

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

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

Ensemble II: analog

$$\Rightarrow \boxed{\frac{P_I}{P_{II}} = e^{-\Delta F/k_B T}, \quad \Delta F = F_{aI} - F_{aII}} \quad (6.24)$$

• Kinetik:  $\boxed{II \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} I \quad \frac{k_+}{k_-} = e^{\Delta F/k_B T}} \quad (6.25)$

• analog für  $G_a = F_a + p \langle V_a \rangle$  ... Gibbsche freie Energie

### 6.3.3 Faltung von RNS als zwei-Zustands-System

• RNS: Kopie der DNS, Katalysator für chem. Reakt.

Entfaltung von RNS: wichtig für Zellteilung, Proteinsynthese

↑  
mechan. Kräfte

• experimenteller Aufbau:

- Kraft-Dehnungs-Kurve: [Fig. 6.10] → Entfaltung der Haarnadel  
 a) e)
- Komplizierte Details  
 (i) Hydrations-Effekte  
 (ii) Bindungen von Basen-Paare  
 (iii) elektrostatische Effekte

⇒ Zwei-Zustands-System:  $\left. \begin{array}{l} \text{gef.} \\ \text{ent.} \end{array} \right\} \text{faltet}$

thermodynam. Potential für konstante äußere Kraft  $f$ :

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

→ Wahrscheinlichkeit  
 für gefaltete RNS  
 als Fkt. von  $f$

$$P(f) = \frac{1}{1 + e^{-(\Delta F_a - f \Delta z)}} \quad (6.26)$$

(vgl. (6.11)  
& (6.23))

$$\Delta F_a = F_{\text{entf.}} - F_{\text{gef.}}$$

$$\Delta z = z_{\text{entf.}} - z_{\text{gef.}}$$

• Hüpfen zwischen 2 Zuständen

• Wahrscheinlichkeitsverteilung für Wartezeit (dwell time):

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{entf.} \rightarrow \text{gef.}}(t) = k_{\text{entf.}} e^{-k_{\text{entf.}} t} \\ P_{\text{gef.} \rightarrow \text{entf.}}(t) = k_{\text{gef.}} e^{-k_{\text{gef.}} t} \end{array} \right\} \text{ mit } \frac{k_{\text{entf.}}}{k_{\text{gef.}}} = e^{\frac{-(\Delta F_a - f \Delta z)}{k_B T}}$$

$$\Rightarrow \frac{k_{\text{antf}} (13.7 \mu\text{N})}{k_{\text{gef}}} \quad \frac{k_{\text{gef}} (14.4 \mu\text{N})}{k_{\text{antf}}} = e^{-\frac{(13.7 - 14.4) \mu\text{N} \cdot 22 \text{nm}}{k_B T}}$$

$$\frac{8.5 \frac{\text{A}}{\text{s}}}{0.9 \frac{\text{A}}{\text{s}}} \quad \frac{7 \frac{\text{A}}{\text{s}}}{1.5 \frac{\text{A}}{\text{s}}}$$

$$44,1$$

$$e^{3,76} = 42,9$$