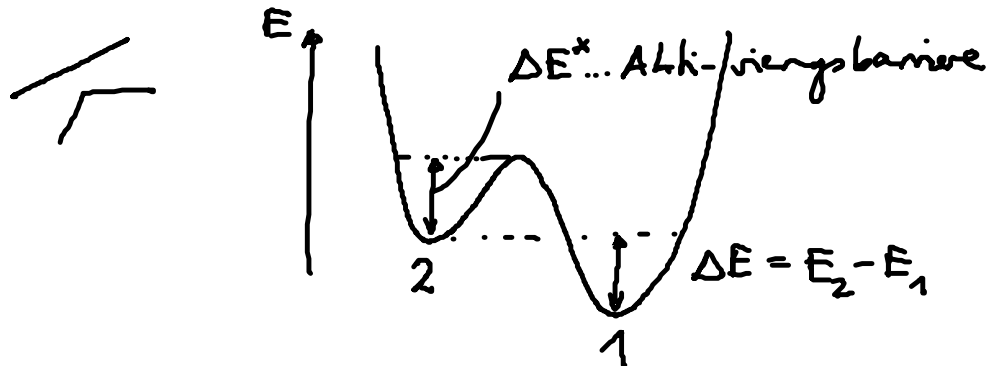


6.3 Zwei-Zustands-System

- zentral in der Physik

6.3.1 Mikroskopisch & Kinetik

- 2 isomere Zustände eines Moleküls



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

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

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

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

Rate konstanten:
(Wahrscheinlichkeit
pro Zeit)

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

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

"detailed balance"

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

kein ΔE^* in GG!

(2) Ratungl. für Population: $N_1(t), N_2(t)$

$$\dot{N}_{1/2}(t) = \pm k_+ N_2(t) \mp k_- N_1(t)$$

$N_{tot} = N_1 + N_2 \rightarrow \dot{N}_1 = k_+(N_{tot} - N_1) - k_- N_1$ (6.18)

$$= -(k_+ + k_-)N_1 + k_+ N_{tot}$$

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

Relaxation ins GG:

$$N_1(t) - N_{1G} = (N_1(0) - N_{1G}) e^{-(k_+ + k_-)t} \quad (6.19)$$

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

$$k_+ + k_- \stackrel{(6.18)}{=} C e^{-\Delta E^*/k_B T} (1 + e^{-\Delta E/k_B T})$$

Biologie: ändern durch Enzyme/Katalysatoren

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

Wahrscheinlichkeit für Zustand 2.

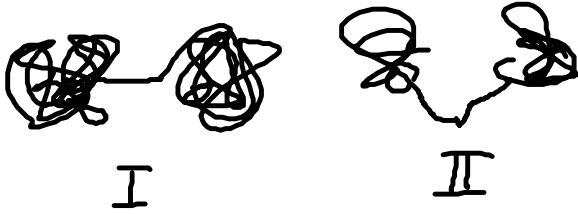
$$\dot{P}_2(t) = -k_+ P_2(t) \rightarrow P_2(t) = e^{-k_+ t}, \quad P_2(0) = 1$$

$\Rightarrow P_{2 \rightarrow 1}(t) dt$... Wahrscheinlichkeit 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 Komplexes Zwei-Zusteds-System

- komplexes Makro-Molekül mit 2 Ensemble von Subzuständen:



(6.7) für jedes Ensemble: $F_{a,n} = \langle E_a \rangle - T S_{a,n}$, $n = I, II$
 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: $Z_I = \sum_{i \in I} e^{-E_i/k_B T}$, $P_{i,I} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z_I} = \frac{P_i}{P_I}$
 mit $P_I = \frac{Z_I}{Z}$... Wahrscheinlichkeit 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

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

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

• analog für: $G_a = F_a + p \langle V_a \rangle$.. Gibbs'sche freie Energie

6.3.3 Faltung von RNS als Zwei-Zusteds-System

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

Entfaltung von RNS: Proteinsynthese, wichtig für Zellteilung
↑
mechan. Kräfte

• Experimenteller Aufbau:

• Kraft-Dehng-Kurve: Fig. 6.10 → Entfaltung der Homopol
a) =)

Komplizierte Details:

(i) Hydrophob-Effekte

(ii) Bindg von Base-Paaren

(iii) elektrostat. Effekte

⇒ Zwei-Zustands-System:

gef. } gefalt. 0%

Thermodynam. Potential für Zustände äußere Kraft f :

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

→ Wahrscheinlichkeit
für gefaltete RNA als
Fkt. von f

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

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

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

• Hüpfen zwischen 2 Zuständen: ..

• Wahrscheinlichkeitsverteilung f = Wartezeit (dwell times)

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

$$\Rightarrow \frac{k_{\text{eff}} (13.7 \mu\text{N})}{k_{\text{gef}}} \frac{k_{\text{gef}} (14.4 \mu\text{N})}{k_{\text{eff}}} = e^{-\frac{(13.7-14.4) \mu\text{N}}{\Delta S}} \frac{22 \text{ nm}}{\Delta z} / k_B T$$

$44,1 \frac{1}{\text{s}}$
 $42,9 \frac{1}{\text{s}}$ ✓

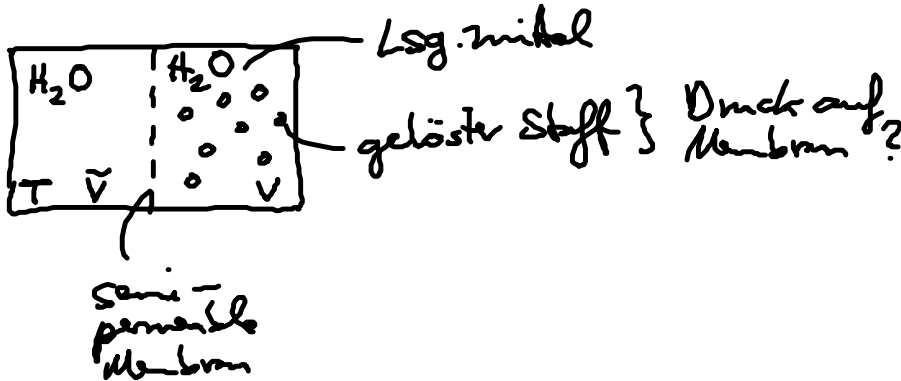
7. Entropische & elektrostatische Kräfte

- Bio-Frage: Warum verlieren Zellen ihre Flüssigkeit nicht?
Wie bewegen Membranen Flüssigkeiten gegen einen Druckgradienten?

Physikal. Idee: Osmotischer Druck als Bsp. für eine entropische Kraft

7.1 Osmotischer Druck

7.1.1. Mikroskop. Herleitung



- Kanonisches Ensemble im Vol. $V + \tilde{U}$.

$$Z = Z_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_1 \underbrace{\int d^3x_1 \dots \int d^3x_N}_{= V^N \text{ verdünnte Lsg.} \rightarrow \text{keine Teilchen } W} \underbrace{\int d^3p_1 e^{-\frac{p_1^2}{2m k_B T}} \dots \int d^3p_N e^{-\dots}}_{C_3(T)} \cdot C_2$$

C_1 innere Energie der Teilchen
 C_2 W w/ H_2O -Mol. mit Teilchen, unabh. von x_i

$$= C V^N \rightarrow F = -k_B T N \ln V + \tilde{C}$$

$$\rightarrow p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{N}{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{p_{\text{osm}} = c k_B T} \quad (7.1)$$

... van't Hoff Relation (\equiv ideales Gas)

(vgl. 12.1. osmotische Maschine)

- Konsequenz: p_{osm} erzeugt Druckkräfte $c k_B T$ im Lösungsmittel über die Membran hinweg!