

Kapitel 6

Statistische Mechanik – Thermodynamik

6. Statistische Mechanik - Thermodynamik

Bio-Frage: Energieerhaltung \leftrightarrow ^{Warum} Effizienz von Maschinen unterschiedlich?
Physikal. Idee: Entropie/Ordnung kontrolliert Arbeitsfähigkeit

6.1 Entropie - Unordnung

- Boltzmannsche Definition: (Basis der stat. Mechanik)

$$S = k_B \ln \Omega(E, N, \dots) \quad (6.1)$$

Ω Zahl der Mikrozustände eines thermodynam. Zustandes mit festem E, N, \dots : mikrokanonisches Ensemble!

... Maß für Unordnung!

• Bsp: (1) Münzwurf \rightarrow zufällige Sequenz (N Würfe): W Z Z W W W Z Z W Z ...
 Wappen Zelt
 $\Rightarrow \Omega = 2^N$

(2) Wetterabfolge: N Tage: R S S S R S S S S R R R S R R ...
 Regen Sonnen-
 sein

$\Rightarrow \Omega < 2^N$! Korrelationen !! weniger Zufälligkeit
 " Umordnung

(3) Satz mit N Buchstaben: $N_1 \dots A ; N_2 \dots B ; \dots , N_M \dots Z$ ($M=26$)

$$\Rightarrow \Omega^{(3)} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}$$

• Umschreibung: $S = k_B \ln \Omega(z) = k_B [\ln N! - \sum_{i=1}^M \ln N_i!]$

mit $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{S}{N} = -k_B \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i} \quad (6.2), \quad p_i = \frac{N_i}{N}$$

Informationswissenschaft:

... Shannon's Formel

(1) S... Maß für Information/Unordnung in einer Botschaft
 $p_i = \frac{N_i}{N}$... Wahrscheinlichkeit für Buchstaben i

(2) Stat. Mechanik: Wahrscheinl. für Mikrozustand z i in einem thermodynam. Zustand: $\frac{S}{N} \rightarrow S$ (6.2a)

• Eigenschaft:

$$\frac{\partial S}{\partial p_i} = 0 \quad \text{mit} \quad \sum_i p_i = 1$$

Übung \Rightarrow

$$\boxed{p_i = p_j \quad \forall i, j \iff S \text{ maximal}} \triangleq \text{mikrokanonisches Ensemble!}$$

also: $p_i = \frac{1}{\Omega}, M = \Omega \rightarrow S = +k_B \ln \Omega$

entspricht:

⁻³⁵
Ergodenhypothese / Grundpost. der stat. Mechanik

abgeschlossene, makroskop. Systeme $\leftrightarrow P_i = P_j \quad \forall$ zugängl. Mikrozu

\Rightarrow "2. HS der Thermodynamik"

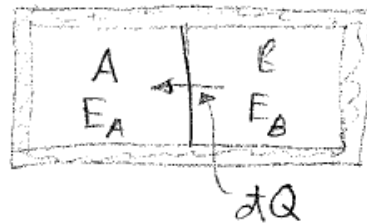
abgeschl., makroskop. System:

Löse innere Zwangsbed. $\rightarrow S$ nimmt Maximum im neuen thermodyn. GG an

Bsp: 0. HS der TD:

$$(1) T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}$$

(2)



neues GG:

$$\left. \frac{\partial (S_A + S_B)}{\partial E_A} \right|_{E = E_A + E_B = \text{const}} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{T_A = T_B, \text{ bei } E_A^0} \quad (6.3)$$

Anschluß zur Stat. Mechanik:

E_A^0 ... wahrscheinlichster Zustand

makroskop. Systeme: $\delta E_A^0 \ll \ll \ll E$

• ideales Gas: N einatomige Teilchen, $E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2$ (6.4)

(6.1) \rightarrow
$$S = k_B \ln \left[\frac{2\pi^{3N/2}}{(\frac{3N}{2}-1)!} (2mE)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \frac{1}{(2\pi h)^{3N}} \right]$$

Zahl der Impulszustände = Fläche einer Kugel mit Radius $\sqrt{2mE}$ in $3N$ dim. Impulsraum
 Zahl der Ortszustände
 ununterscheidbare Teilchen
 "Einheiten" ("Unklarheit der Zustände")

... Sakur-Tetrode-Formel

(6.4) $\xrightarrow{\ln N! = N \ln N - N}$
$$S = N s_0 + N k_B \ln \left[\left(\frac{E}{E_0}\right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-5/2} \right]$$
 (6.5)

o... Referenzzustand

NB: S ist extensiv! $2N, 2V, 2E \rightarrow 2S$ ($\frac{1}{N!}$ in (6.4) ist wichtig!)

(6.5) \rightarrow
$$\frac{S}{V} = -c k_B \ln \left(\frac{c}{c^*}\right)$$
 (6.6) ... $c = \frac{N}{V}$, $c^* \sim \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} \sim T^{3/2}$
 Energie pro Molekül

6.2. Offene Systeme: makro/mikroskopisch

-36-

• freie Energie:



$$F_a = \langle E_a \rangle - TS_a \quad (6.7)$$

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

a... mikroskop.: z.B. einzelnes Molekül

$$\text{Fluktuieren: } \delta E_a \approx E_a$$

(6.8)

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

$$(2) F_a \equiv \text{"Arbeitspotential"}: 0 > \Delta W_{\text{mech}}^{\text{chem}} = \Delta E_a - \underbrace{\Delta Q_a}_{\leq T \Delta S_a} \geq \Delta E_a - T \Delta S_a$$

$$\rightarrow \text{Arbeitsleistung: } |\Delta W_{\text{mech}}^{\text{chem}}| \leq |\Delta F_a| \quad (6.9)$$

↑
quasistat./langsame Prozesse
bsp: molekulare Motoren

- Stat. Mechanik: $\langle E_a \rangle = \sum_i p_i E_i$ (6.10), S_a aus (6.2) (Shannon) (6.2a)
 ↑ Wahrscheinlichkeit Energie eines Mikrozustandes

Boltzmann Verteilung: (alternative Herleitung) (6.11)

$$\boxed{\frac{\partial F_a}{\partial p_i} = 0, \sum_i p_i = 1 \longleftrightarrow p_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T} \text{ mit } Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}}$$

... Zustandssumme

Beweis: Übungen

- (6.11) \Rightarrow Minimumprinzip (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: $H_a = \langle E_a \rangle + p \langle V_a \rangle$ (6.13)
- Gibbsche freie Energie: $G_a = \langle E_a \rangle + p \langle V_a \rangle - TS_a$ (6.14)

Faltung von RNA als Zwei-Zustandssystem: Experiment

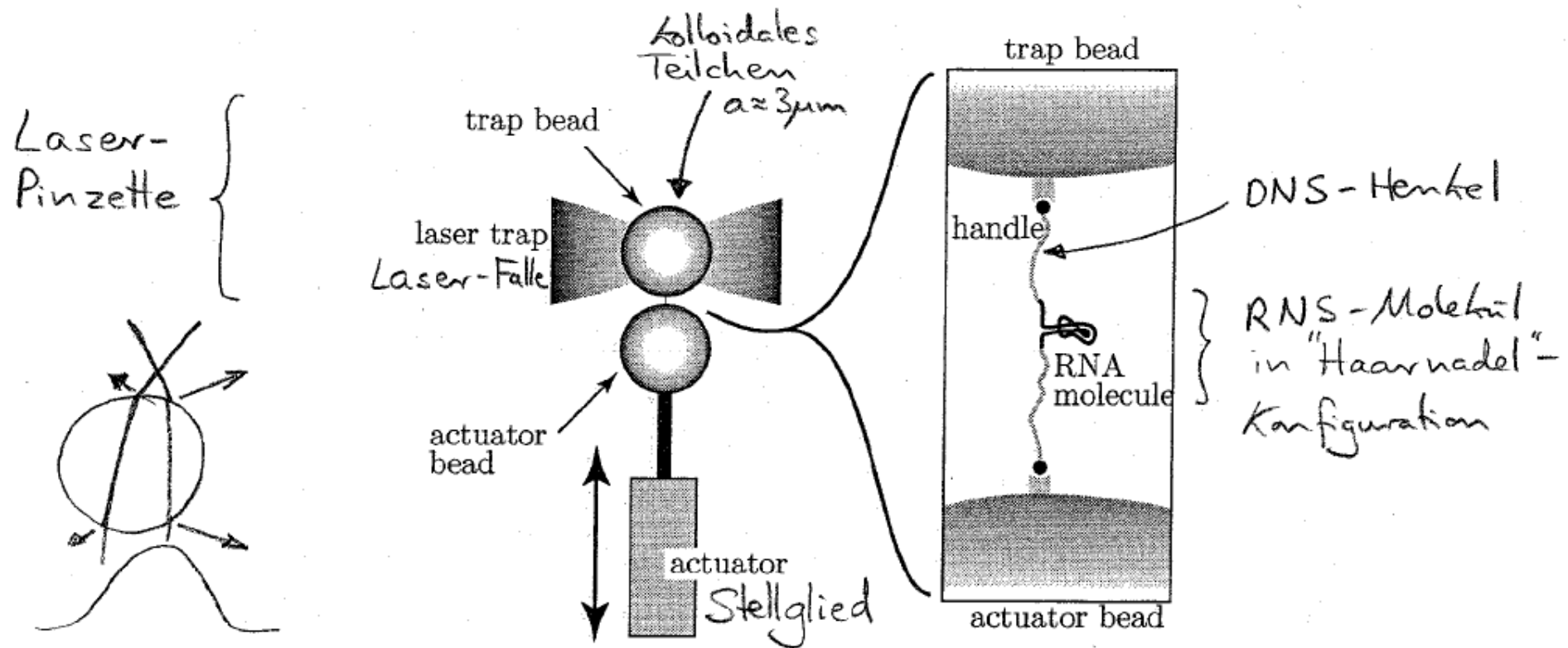
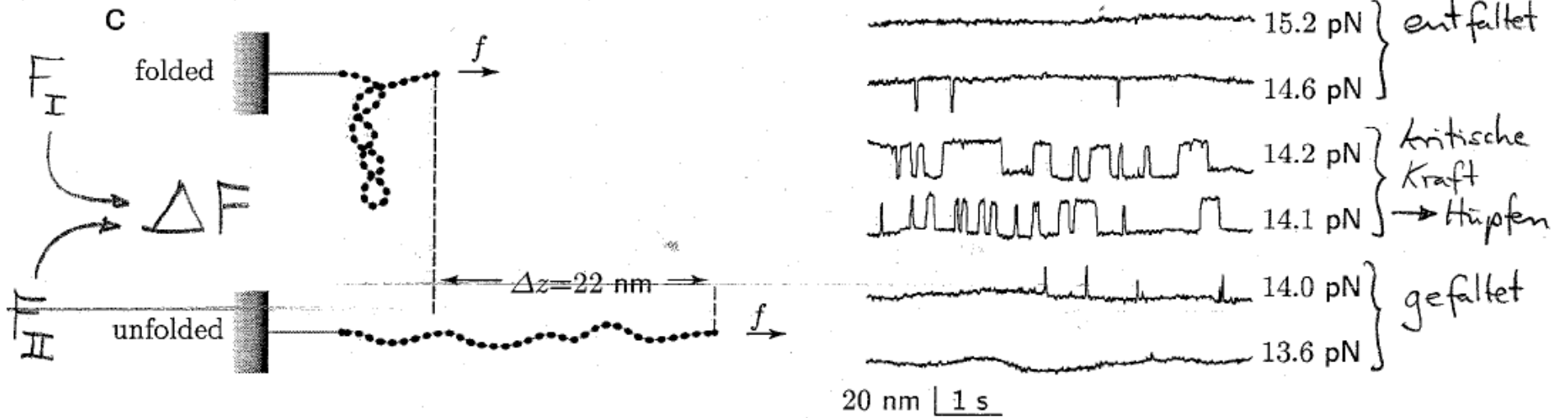
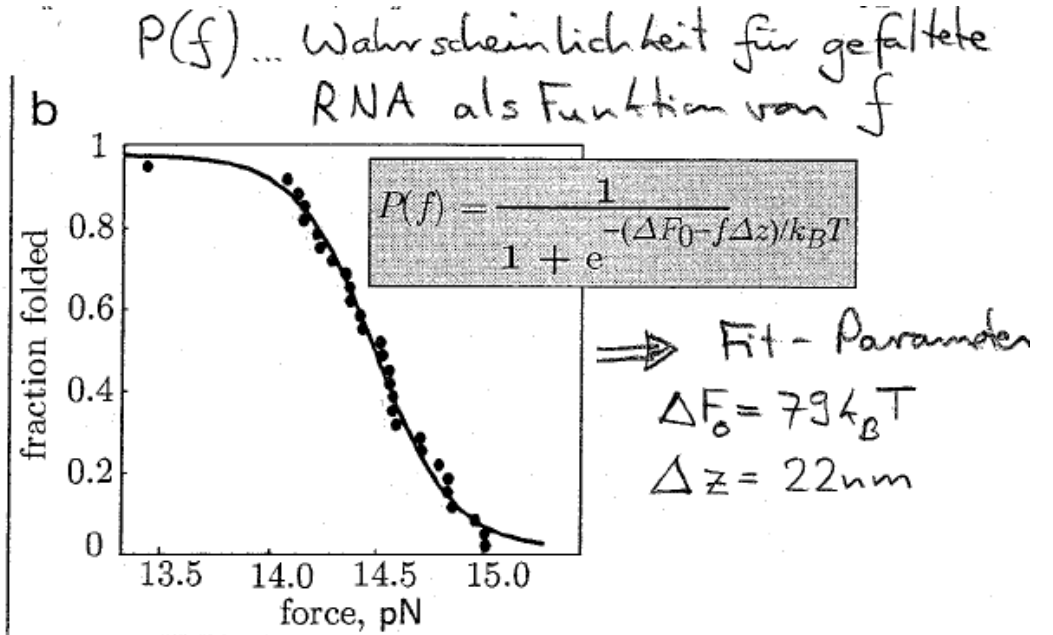
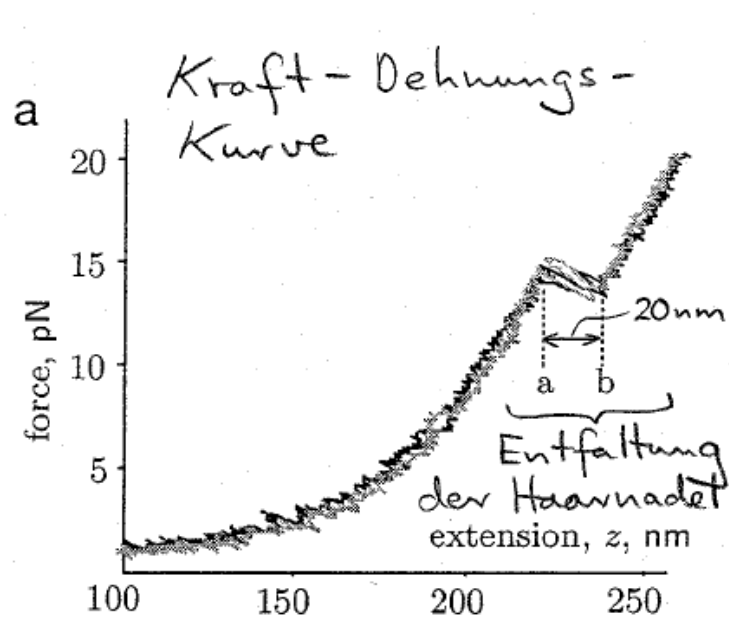


Figure 6.9: (Schematic.) Optical tweezer apparatus. A piezo-electric actuator controls the position of the bottom bead. The top bead is captured in an optical trap formed by two opposing lasers, and the force exerted on the polymer connecting the two beads is measured from the change in momentum of light that exits the optical trap. Molecules are stretched by moving the bottom bead vertically. The end-to-end length of the molecule is obtained as the difference of the position of the bottom bead and the top bead. *Inset:* The RNA molecule of interest is coupled to the two beads via molecular “handles.” The handles end in chemical groups that stick to complementary groups on the bead. Compared to the diameter of the beads (≈ 3000 nm), the RNA is tiny (≈ 20 nm). [Figure kindly supplied by J. Liphardt.]

Faltung von RNA als Zwei-Zustandssystem: Resultate



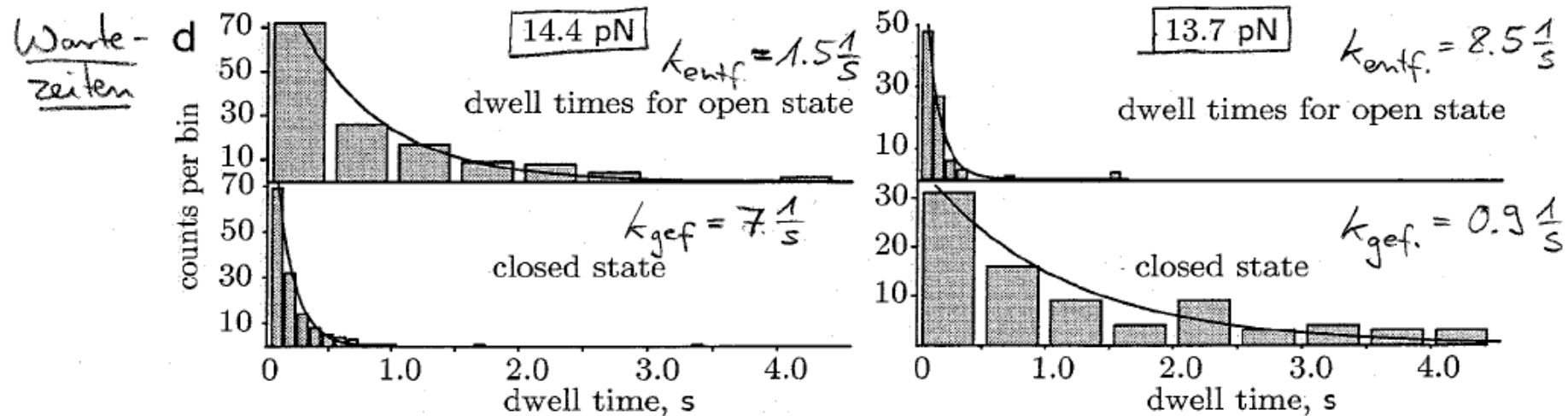


Figure 6.10: (Experimental data) (a) Force-extension curves of an RNA hairpin with handles. Stretching (*black*) and relaxing (*gray*) curves are superimposed. Hairpin unfolding occurs at about 14.5 pN (labeled “a”). (b) Fraction $P(f)$ of hairpins folded, versus force. Data (*filled circles*) are from 36 consecutive pulls of a single RNA hairpin. *Solid line*, probability versus force for a two-state system (see Equation 6.25 and Section 6.6.4). Best fit values, $\Delta F_0 = 79k_B T_r$, $\Delta z = 22 \text{ nm}$, consistent with the observed Δz seen in panel (a). (c) Effect of mechanical force on the rate of RNA folding. Length versus time traces of the RNA hairpin at various constant forces. Increasing the external force increases the rate of unfolding and decreases the rate of folding. (d) Histograms of the dwell times in the open and closed states of the RNA hairpin at two different forces ($f = 14.4$ and 13.7 pN). The solid lines are exponential functions fit to the data, giving rate constants for folding and unfolding. At 13.7 pN the molecule is mostly folded, with $k_{\text{open}} = 0.9 \text{ s}^{-1}$, and $k_{\text{fold}} = 8.5 \text{ s}^{-1}$. At 14.4 pN the unfolded state predominates, with $k_{\text{open}} = 7 \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{fold}} = 1.5 \text{ s}^{-1}$. [Graphic kindly supplied by J. Liphardt.]