

Übungsblatt 5

E2/E2p Wärmelehre

Besprechung ab Do 22.5. Chemische Reaktionen

- (mittel-knifflig) Atome können mittels Laserlicht auf sehr tiefe Temperaturen abgekühlt werden. Eine offensichtliche Grenze einer solchen Kühlung ist erreicht, wenn die Energie des Rückstoßes durch die Absorption eines Photons (Impuls $p = h/\lambda$ mit der Wellenlänge λ und Wirkungsquantum $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{Js}$) ähnlich groß ist wie die mittlere thermische kinetische Energie. Machen Sie eine grobe Abschätzung der limitierenden Temperatur für Rubidium-Atome welche mit einer Wellenlänge von 780nm gekühlt werden. Die Masse von Rubidium = 85.5g/mol.
- (knifflig, zwei Studenten rechnen a / b,c vor) DNA "schmilzt" bei Erhöhung der Temperatur und 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.
 - 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 "Minoritäten" 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 der Teilchenzahlen $N_i^{(0)}$ und zeigen Sie, daß Sie nun das Massenwirkungsgesetz finden mit

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

Rechnen Sie es um auf Molenbrüche $x_i = N_i/N_0$, dann erkennen Sie das Massenwirkungsgesetz eventuell besser wieder.

- Interessant ist die Temperatur, bei der $N_A = N_{AB}$, wenn also die DNA mit 50% Wahrscheinlichkeit in zwei Einzelstränge aufgeschmolzen ist. Diese Temperatur wird dann Schmelztemperatur T_m genannt. Aus thermodynamischen Modellen der DNA kann man mit Computerprogrammen die freie Enthalpie errechnen für Standardbedingungen mit einer identischen, vorgegebenen Anfangskonzentration $N_A/N_0 = N_B/N_0$. Siehe z.B. <http://frontend.bioinfo.rpi.edu/applications/hybrid/hybrid2.php>. Für eine DNA A mit der Sequenz 5'-ATTGAGATACACATTAGAACTA-3' und seinem komplementärer Gegenstrang B mit der Sequenz 5'-TAGTTCTAATGTGTATCTCAAT-3' erhalten wir bei einer DNA Konzentration von A und B von 1 μM (=1 μmol / liter) in einer 1 M NaCl Salzlösung eine freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^{(0)} = \Delta H^{(0)} - T\Delta S^{(0)}$ mit der Reaktionsenthalpie $\Delta H^{(0)} = -723 \text{kJ/mol}$ und eine Reaktionsentropie $\Delta S^{(0)} = -2130 \text{J/(molK)}$. Berechnen Sie die Schmelztemperatur T_m .
- 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 $\Delta H^{(0)} = -627 \text{kJ/mol}$ und $\Delta S^{(0)} = -1890 \text{J/(molK)}$. Um wieviel ändert sich hierdurch die Schmelztemperatur der DNA?
- Wie ändert sich die Schmelztemperatur, wenn Sie die DNA Konzentration von (b) auf 0.1 μM verringern? Nehmen Sie an, daß $\Delta H^{(0)}$ und $\Delta S^{(0)}$ konstant bleibt. Wie ändert sich K und welche Auswirkung haben Sie damit auf T_m ? Wie würden Sie die Änderung der Schmelztemperatur anschaulich erklären?