

# 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  $\lambda$  und Wirkungsquantum  $h = 6.63 \times 10^{-34}$  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:

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

Abweichend von den Standardbedingungen, die mit dem Exponenten <sup>(0)</sup> gekennzeichnet werden, hängt das chemische Potential einer verdünnten Lösung mit einem logarithmischen Konzentrationsterm aufgrund der Mischentropie wie folgt ab:

$$\mu_i(T, c_i) = \mu_i^{(0)} + RT \ln \frac{c_i}{c_i^{(0)}}$$

Hierbei ist  $c_i$  die Konzentration der Komponente  $i = \{A, B, AB\}$  in mol/l. Setzen Sie die Gibb'sche Enthalpie mit  $\Delta G^{(0)} = -\sum \mu_i \Delta N_i = \mu_{AB} - \mu_A^{(0)} - \mu_B^{(0)}$  für die Standardbedingungen  $T^{(0)} = 25^\circ\text{C}$  an und zeigen Sie, daß Sie nun das Massenwirkungsgesetz finden mit:

$$e^{-\frac{\Delta G^{(0)}}{RT}} = \frac{c^{(0)} c_{AB}}{c_A c_B} = K$$

- Interessant ist die Temperatur, bei der  $c_A = c_{AB}$ , 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 (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  $c^{(0)} = 1 \mu\text{M}$  (=1  $\mu\text{mole/l}$ ) 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  $\Delta S^{(0)} = -2130\text{J}/(\text{molK})$ . Nehmen Sie an, daß die beiden Stränge A und B in der gleichen Konzentration vorhanden sind und berechnen Sie die Schmelztemperatur  $T_m$ . Vorsicht:  $c_A$  ist nicht  $1\mu\text{M}$ .
- 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  $\Delta S^{(0)} = -1890\text{J}/(\text{molK})$ . Um wieviel ändert sich hierdurch die Schmelztemperatur der DNA?
- Wie ändert sich die Schmelztemperatur, wenn Sie die DNA Konzentration auf  $10 \mu\text{M}$  verzehnfachen? Wie würden Sie die Änderung der Schmelztemperatur anschaulich erklären?