

[H17] Wachstum von Biomolekülen

(4 Punkte)

Betrachten Sie das chemische Gleichgewicht einer Lösung linearer Polymere, die aus identischen Bausteinen (Monomeren) aufgebaut sind. Eine chemische Reaktion gliedert ein weiteres Monomer  $P_1$  an ein Polymer  $P_N$  aus  $N$  Monomeren an, so dass ein Polymer  $P_{N+1}$  aus  $N + 1$  Monomeren entsteht:



Sei  $K_N(\tau)$  die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion.

- (a) Zeigen Sie mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes, dass die Konzentration  $[N] = [P_N]$  von Polymeren aus  $N$  Monomeren folgende Form hat:

$$[N] = \frac{[1]^N}{K_1 K_2 \dots K_{N-1}}. \quad (2)$$

- (b) Zeigen Sie mit Hilfe der Theorie chemischer Reaktionen, dass unter den Bedingungen eines idealen Gases

$$K_N = \frac{n_Q(N)n_Q(1)}{n_Q(N+1)} e^{(F_{N+1}-F_N-F_1)/\tau} \quad (3)$$

gilt, wobei  $M_N$  und  $F_N$  die Masse und die freie Energie eines Polymers aus  $N$  Monomeren sind, und

$$n_Q(N) = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{M_N\tau} \right)^{-3/2}. \quad (4)$$

- (c) Berechnen Sie für großes  $N$  das Verhältnis  $[N+1]/[N]$  bei Raumtemperatur ( $T = 300$  K). Nehmen Sie an, dass  $M_N \simeq M_{N+1}$ , und dass im Reaktionsschritt die freie Gesamtenergie erhalten bleibt, also

$$\Delta F := F_{N+1} - F_N - F_1 = 0. \quad (5)$$

Nehmen Sie weiter an, dass  $[1] = 10^{26} \text{ m}^{-3}$ , wie es für Aminosäuremoleküle innerhalb von Bakterienzellen gilt [Kittel, Am. J. Phys. **40**, 60 (1972)]. Das molekulare Gewicht eines Monomers sei  $3,3 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ . Außerdem:  $\hbar \simeq 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$  und  $k_B \simeq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg/s}^2/\text{K}$ .

- (d) Zeigen Sie, dass für großes  $N$  circa  $\Delta F < -0,4 \text{ eV}$  gelten muss, damit die Reaktion große Moleküle bevorzugt.

**Bitte wenden**

**[H18] Festkörper-Gas-Gleichgewicht****(8 Punkte)**

Die feste und die gasförmige Phase eines Materials befinden sich im thermischen, diffusiven und mechanischen Gleichgewicht. Dieser Zustand soll modelliert werden. Nehmen Sie an, die gasförmige Phase bilde ein klassisches ideales Gas. Die feste Phase bildet sich im Realfall aufgrund attraktiver Wechselwirkungen. Nehmen Sie der Einfachheit halber stattdessen an, das Material bestehe aus Teilchen, welche entweder vollkommen frei (Teil der Gasphase) sein können, oder in einem *dreidimensionalen* harmonischen Potential der Frequenz  $\omega$  gebunden sein können. Nehmen Sie weiter an, dass

- ein Teilchen eine Bindungsenergie  $-\epsilon_0$  erhält, wenn es in die feste Phase übergeht,
  - die Teilchen keine internen Freiheitsgrade haben,
  - die Gasphase sich in einem kubischen Volumeninhalt  $V = L^3$  befindet,
  - das von der festen Phase beanspruchte Volumen vernachlässigbar klein ist,
  - die Teilchen als lokalisierte Oszillatoren in der festen Phase *unterscheidbar*, aber in der Gasphase *ununterscheidbar* sind.
- (a) Berechnen Sie die großkanonischen Zustandssummen  $\mathcal{Z}_g$  und  $\mathcal{Z}_f$  der gasförmigen und der festen Phase.
- (b) Finden Sie den Erwartungswert  $\langle N \rangle$  der Teilchenzahl als Funktion der Fugazität  $\lambda$  in jeder der beiden Phasen.
- (c) Nehmen Sie an, die Teilchenzahl in der festen Phase sei groß. Benutzen Sie die Resultate aus (b), um den Druck  $p$  der Gasphase als Funktion der Temperatur und der konstanten Parameter  $M$ ,  $\epsilon_0$  und  $\omega$  zu berechnen.

*Hinweis:* Benutzen Sie

$$p = \tau \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial V} \quad (6)$$

sowie die in (b) gewonnenen Ausdrücke, um  $\lambda$  zu eliminieren.

- (d) Berechnen Sie mit Hilfe der Clausius–Clapeyron-Gleichung die latente Wärme  $L$  im Hochtemperaturlimes  $\tau \gg \hbar\omega$ . Zeigen Sie, dass

$$L \simeq \epsilon_0 - \frac{\tau}{2}. \quad (7)$$