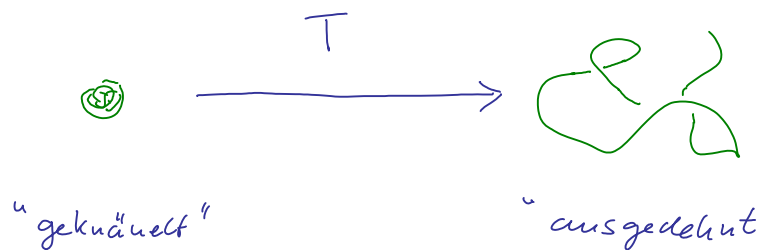


Freie Energie, Prinzip der minimalen freien Energie, Phasenübergänge

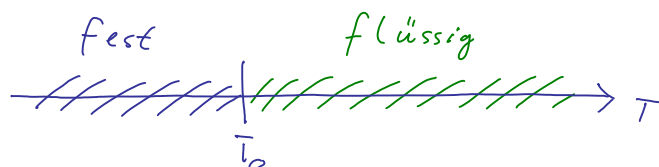
2. HS $\hat{=}$ "Prinzip der maximalen Entropie":
ein abgeschlossenes System strebt zu einem (Makro-) Zustand maximaler Entropie.

Wie verhält sich ein System im Kontakt mit einem Wärmebad bei Temperatur T ?

T z. B. a) Konfiguration eines Proteins:



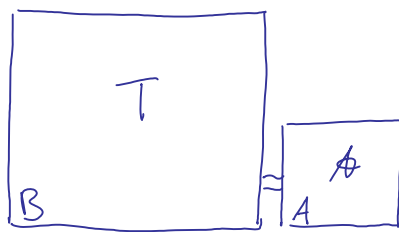
b) Aggregatzustand eines Stoffs (z.B. H_2O):



betrachte Gesamtsystem AB aus Wärmebad B bei Temperatur T und System A :

B : Energie E_B , Entropie $S_B(E_B)$, $\frac{\partial S_B}{\partial E} = \frac{1}{T}$

A : im Makrozustand $A \rightarrow$ Entropie $S_A(A)$
Energie $E_A(A)$



AB: konstante Gesamtenergie $E = E_A + E_B$,

Entropie $S_{AB}(E, A) \stackrel{!}{=} S_B(E - E_A(A)) + S_A(A)$

AB strebt Gleichgewichtszustand maximaler Entropie

$S_{AB}(E, A)$ zu $\rightarrow A_0$: Makrozustand von A im Gleichgewicht mit B bei Temperatur T!

$$S_{AB}(E, A) = S_B(E - E_A(A)) + S_A(A)$$

$$\stackrel{\substack{\uparrow \\ \text{"B} \gg \text{A" }}}{=} S_B(E) - \underbrace{\frac{\partial S_B(E)}{\partial E}}_{\parallel \frac{1}{T}} E_A(A) + S_A(A)$$

$$= S_B(E) - \frac{1}{T} \underbrace{\left(E_A(A) - T S_A(A) \right)}_{\hat{=} F(A)}$$

offenbar $S_{AB}(E, A)$ maximal wenn $F(A)$ minimal!

\rightarrow Definition

freie Energie: $F = E - TS$

$$E = E(A)$$

$$S = S(A)$$

\rightarrow Prinzip der minimalen freien Energie:

ein System in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T strebt zu einem (Makro-) Zustand minimaler freier Energie.

- physikalische Bedeutung von F : $\overset{=}{=} TdS + \delta A$

$$\begin{aligned} \text{wg. } dF &= d(E - TS) = dE - SdT - TdS \\ &= \delta A - SdT \end{aligned}$$

ist bei einem isothermen Prozess ($dT=0!$)

$$\Delta F = \Delta A,$$

d.h. F ist derjenige Anteil der Energie E, der in Arbeit freigesetzt werden kann (bei konst. Temp. T)

- generell gilt:

1) für hinreichend tiefe Temperaturen

$$F = E - TS \approx E$$

→ Gleichgewichtszustand minimiert E

2) für hinreichend hohe Temperaturen

$$F = E - TS \approx -TS$$

→ Gleichgewichtszustand maximiert S

Konsequenz: Temperaturerhöhung bedingt oft Phasenübergang von Energie-minimierendem zu Entropie-maximierendem Zustand.

Beispiel:

Denaturierung eines Proteins in Lösung (Modell!)

↳ u.a. Wärmebad,
Temp. T


Methode: bestimme freie Energien des Proteins in natürlicher (n) und denaturierter (d) Phase als Fkt. von T

$F_n > F_d \rightarrow$ Protein denaturiert (aus-
gedehnt)

$F_n < F_d \rightarrow$ Protein im natürlichen Zust.
(geknäuel)

1) freie Energie F_n des nat. Zustands:

Energie:


↑
Protein der Länge L
gefaltet in Kugel,
Radius R , Volumen $\sim L$

$$\rightarrow R \sim L^{1/3}$$

$$\text{Oberfläche} \sim R^2 \sim L^{2/3}$$

$E = \text{w.w. Energie mit Lösung} \sim \text{Oberfläche} \sim L^{2/3}$

also $E = \mu L^{2/3}$, μ : Materialparameter

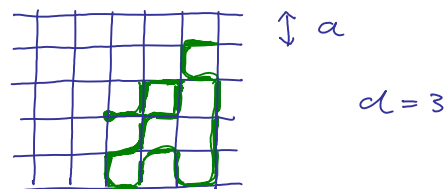
Entropie: genau eine geknäuelte Proteinkonfi-
guration $\rightarrow S_n = k_B \ln 1 = 0$!

d.h. $F_n = \mu L^{2/3}$

2) freie Energie F_d des denaturierten Zustands:

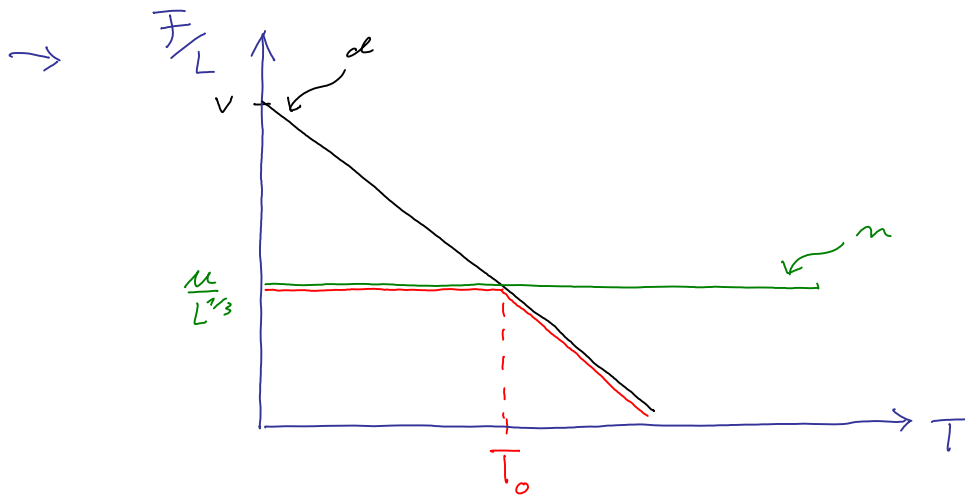
Energie: $E_d = \nu L$ ✓

Entropie: betrachte Protein auf 3D-Gitter:



$$\rightarrow S_d = k_B \ln (2d-1)^{L/a}$$
$$= \nu L, \quad \nu > 0$$

$$\rightarrow F_d = E_d - T S_d = \nu L - \underline{\underline{\nu L T}}$$



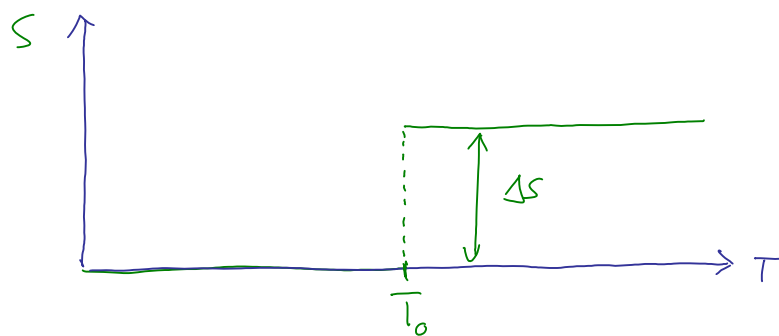
d.h. für $T < T_0$: $F_n < F_d \rightarrow$ Protein im natürl. Zust.

für $T > T_0$: $F_n > F_d \rightarrow$ Protein denaturiert!

Phasenübergang (Denaturierung) genau bei
Temperatur $T_0 (= (\nu - \mu L^{-1/3}) T_w \approx 40^\circ\text{C})$

Entropie als Funktion der Temperatur:

$$S(T) = \left\{ \begin{array}{l} S_n = 0 : T < T_0 \\ S_d = \mu L : T > T_0 \end{array} \right\} \stackrel{!}{=} - \frac{\partial F}{\partial T}$$



Unstetigkeit der Entropie $\Delta S = S(T_0 + \varepsilon) - S(T_0 - \varepsilon)$

$$= \frac{\partial F_n}{\partial T} - \frac{\partial F_d}{\partial T}$$

$\hat{=}$ latente Wärme $Q_L = T_0 \Delta S$, wird benötigt
um Temperatur von $T_0 - \varepsilon$ auf $T_0 + \varepsilon$ zu erhöhen.