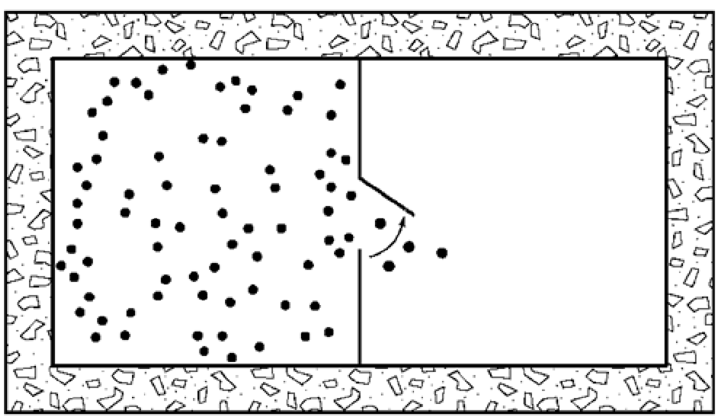
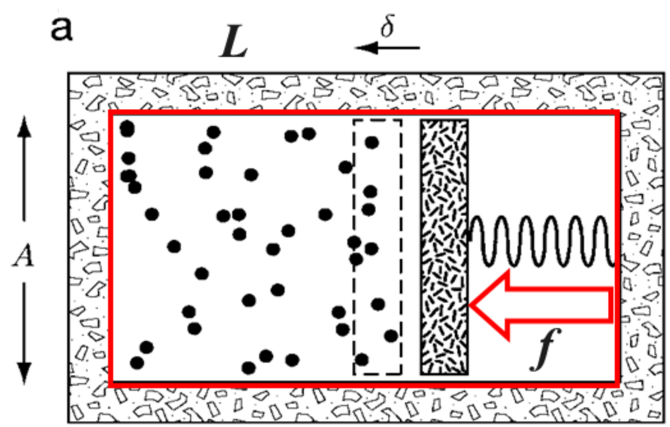
Biofysiikka Luento 7

6. Entropia, lämpötila ja vapaa energia

- Shannonin entropia $$I = -NK\sum_{j=1}^{M} P_j \ln P_j$$
- Boltzmannin entropia $$S = k_B \ln \Omega$$
- Lämpötila
- Vapaa energia



Eristetty systeemi



- Esimerkkiprobleemoita:
  - Miten DNA-sekvenssistä määräytyvän proteiinin aminohapposekvenssin perusteella määräytyy proteiinin 3-ulotteinen rakenne?
  - Miksi proteiinit useimmiten omaavat nettovarauksen vesifaasissa ja millainen varausjakauma proteiinin ympärillä on?
- Avainsanat:
  - Tasapaino
  - ______ energian minimointi
  - Entropia

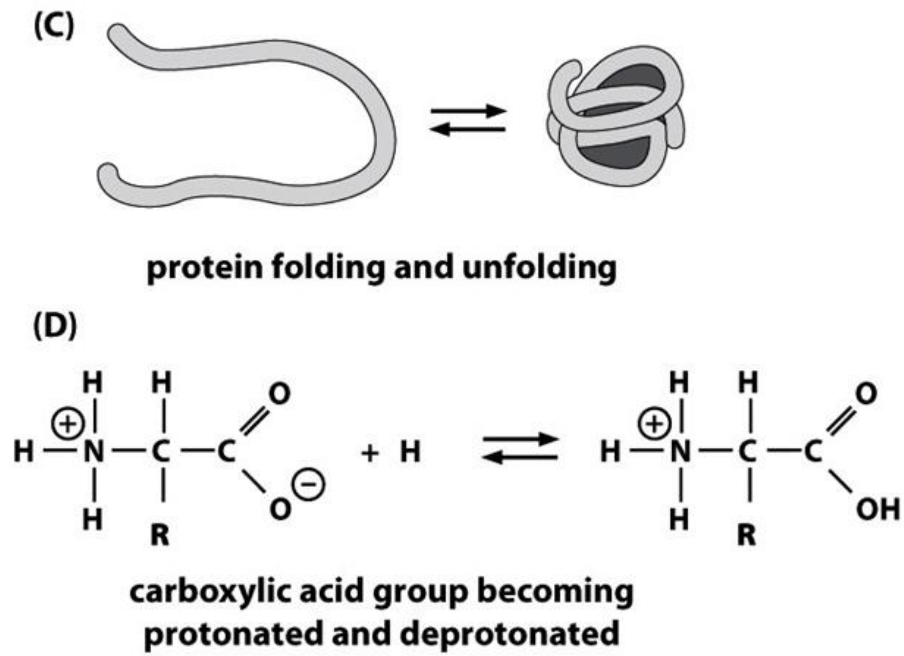
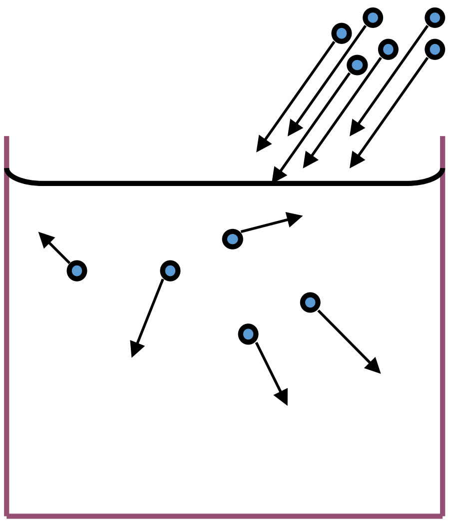


Figure 5.7 Physical Biology of the Cell (© Garland Science 2009)

6. Entropia, lämpötila ja vapaa energia

- Dissipatiiviset prosessit $\Rightarrow$ järjestyksen väheneminen
  - Kitka, diffuusio ym.
- Esim. nestekitka
  - Järjestynyt liike (kineettinen energia) $\Rightarrow$ epäjärjestynyt kineettinen (terminen) energia
  - Liike jatkuvaa
  - Nopeudet (vauhti ja suunta) muuttuvat törmäyksissä

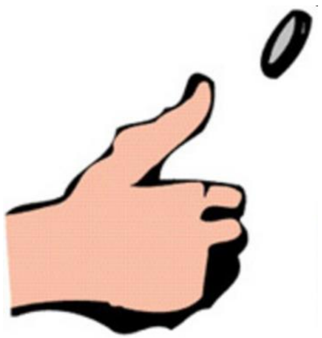


- Tasapainossa partikkelien nopeuksien todennäköisyys-jakauma ei muutu

Kysymys: Jos energia säilyy, miksi toisten laitteiden hyötysuhde on parempi kuin toisten?

Vastaus: *Järjestys* määrää hyötytyön suuruuden, eivät säilymislait

Epäjärjestys (”disorder”)



- Toistokokeet:
  - Lantinheitto:
    - Sarja: 100111001010000110000010111100110
    - Todennäköisyys yksittäiselle tapahtumalle aina sama
    - Ei ennustettavuutta
  - Sääennustus:
    - Sarja: 011100000110000011111000000110001 (0 = pilvinen, 1 = aurinkoinen)
    - Korrelaatio edellisen päivän säähän
    - Ennustettavuutta

Epäjärjestys kuvaa *ennustettavuutta*

- Suuri ennustettavuus vastaa pientä epäjärjestystä

Epäjärjestyksen mitta

- Epäjärjestykselle kvantitatiivinen mitta:
  - Tarkastellaan riippumattomia tapahtumia
    - Alkeistapausten lukumäärä M
    - Esim. nopanheitto $M = 6$, lantinheitto $M = 2$
  - Kun M kasvaa $\Rightarrow$ ennustettavuus pienenee $\Rightarrow$ tuloksen epävarmuus ja siten epäjärjestys kasvavat
    - Esim. Kortin veto pakasta
      - $M = 52$: pataässän tn. = 1/52
      - jos kaikki kortit pataässiä, $M = 1$ ja kortin vedossa ei epävarmuutta
  - Merkitään epäjärjestyksen mittaa I:llä
    - $I = f(M)$
  - Epäjärjestyksen tulee olla additiivinen:
    - Kahden riippumattoman alkeistapahtumasekvenssin epäjärjestyksen tulee olla yksittäisten sekvenssien epäjärjestyksen summa:

$$\boxed{\boldsymbol{I} = \boldsymbol{I}_1 + \boldsymbol{I}_2}$$

- Jos kaksi joukkoa riippumattomia tapahtumia, nopanheitto M_1 ja lantinheitto M_2, mahdollisten tapahtumien kokonaismäärä

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_1 \cdot \boldsymbol{M}_2$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\boldsymbol{I}(\boldsymbol{M}_1 \cdot \boldsymbol{M}_2) = \boldsymbol{I}(\boldsymbol{M}_1) + \boldsymbol{I}(\boldsymbol{M}_2)}$$

- Ratkaisu mahdollinen vain, jos I on logaritmifunktio:

$$\boldsymbol{I} \equiv \boldsymbol{K} \ln \boldsymbol{M}, \quad \boldsymbol{K} = \text{ mielivaltainen vakio } (\Rightarrow \text{ logaritmin kanta mieliv.})$$

- Varma tapaus: $M = 1 \Rightarrow I = 0$

- Binäärisysteemi, yksi toisto (esim. lantinheitto)

$$\boldsymbol{I} = \boldsymbol{K} \ln \boldsymbol{M} = \boldsymbol{K} \ln 2 = 1 \text{ (bitti)} \quad \Leftrightarrow \quad \boldsymbol{K} = \frac{1}{\ln 2}$$

  - I viestin välittämiseen tarvittava bittien lukumäärä

- Kaksi joukkoa riippumattomia tapahtumia, yksi nopan- ja lantinheitto:

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_1 \cdot \boldsymbol{M}_2 = 6 \cdot 2 = 12$$

$$\Rightarrow \quad \boldsymbol{I}(\boldsymbol{M}) = \boldsymbol{K} \ln 12 = \boldsymbol{K}(\ln 6 + \ln 2)$$

- N heittoa:

$$\boldsymbol{I} = \boldsymbol{N}\boldsymbol{K} \ln \boldsymbol{M} = \boldsymbol{K} \ln \boldsymbol{M}^{\boldsymbol{N}} = \boldsymbol{K} \ln \Omega$$

Ω = kaikkien mahdollisten erilaisten N :n toiston sekvenssien määrä

- Tarkastellaan viestiä, joka koostuu N:stä merkistä (kirjaimesta):
  - Jokainen N merkistä voi olla yksi M:stä kirjaimesta
  - Viestissä N_1 kpl A:ta, N_2 kpl B:tä jne.

RTASHEABQBBUDAJLÖ...
MOJUUYVERCCCQSÅÖ...
NAPBTASQÅLMNAAAHB

$$N = \sum_{j=1}^{M} N_j$$

  - Tietyn kirjaimen esiintymistodennäköisyys:

$$P_j = \frac{N_j}{N}$$

  - Mahdollisten N:n merkin mittaisten viestien kokonaismäärä:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_M!}$$

Samojen kirjainten vaihto keskenään tuottaa saman sanan; jaettava kullakin N_j!

$$I = K \ln \Omega$$

  - Jos kaikki kirjainjärjestykset yhtä todennäköisiä:

$$I = K\left[\ln N! - \sum_{j=1}^{M} \ln N_j!\right]$$

- Stirlingin kaava isoille *N*: $\ln N! \approx N\ln N - N$

$$\Rightarrow \quad I = K\left[\ln N! - \sum_{j=1}^{M}\ln N_j!\right] \approx K\left[N\ln N - \cancel{N} - \sum_{j=1}^{M}(N_j \ln N_j - \cancel{N_j})\right]$$

$$= K\left[\sum_{j=1}^{M}(N_j \ln N) - \sum_{j=1}^{M}(N_j \ln N_j)\right] = -K\left[\sum_{j=1}^{M}(N_j \ln \frac{N_j}{N}\right]$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{I}{N} = -K\sum_{j=1}^{M} P_j \ln P_j}$$

Shannonin kaava

- Epäjärjestys/kirjain
- Ei koskaan negatiivinen
- Maksimiarvo, kun kaikki P_j :t yhtä suuria:

$$I_{\max} = -KN\sum_{j=1}^{M}\frac{1}{M}\ln\frac{1}{M} = -KN\cdot M\,\frac{1}{M}\ln\frac{1}{M}$$

$$= KN\ln M = K\ln M^N = K\ln\Omega$$

Entropia

Tarkastellaan säiliötä (tilavuus V), jossa ideaalikaasumolekyylejä N kpl ja niiden kokonaisenergia E

- Mikä on systeemin tila?
  - Mikrotila: kaikkien partikkelien paikka ja nopeudet
    - Mahdotonta kuvata; liikaa parametreja, arvot muuttuvat jatkuvasti
  - Löydettävä systeemin tilaa kuvaavia mitattavissa olevia suureita

Määritelmiä:

- Systeemi: Tarkastelunalainen avaruuden osa, muu ympäristöä
  - Todelliset tai kuvitellut rajat tai seinät
    - Kiinteitä tai liikkuvia
  - Eristetty (”isolated”) systeemi:
    - Ei vaihda ainetta eikä energiaa ympäristönsä kanssa
  - Suljettu systeemi:
    - Ei vaihda ainetta ympäristönsä kanssa
  - Avoin systeemi:
    - Voi vaihtaa ainetta ja energiaa ympäristönsä kanssa

Fysikaalisen systeemin epäjärjestys:
Epäjärjestys mittauskertaa kohti, kun systeemin tila muuttuu peräkkäin mitattujen mikrotilojen virtana.

Statistinen postulaatti:

Kun <u>eristetty systeemi</u> jätetään riittävän pitkäksi aikaa yksin, se asettuu termiseen tasapainoon. Tasapainotila ei ole mikään yksittäinen mikrotila vaan niiden mikrotilojen joukko, joilla on suurin mahdollinen epäjärjestys kyseisessä systeemissä.

- Makrosk. ideaalikaasusysteemin mikrotilat yhtä todennäköiset

Entropian määritelmä:

$$\boxed{S \equiv \frac{k_B}{K} I = k_B \ln \Omega}$$

Ω = niiden mahdollisten tilojen lukumäärä, joilla N:n partikkelin kokonaisenergia = E

- Entropia S kuvaa siis epäjärjestyksen määrää

Esimerkki: Entropian mikroskooppinen kuva

- Boltzmannin julkaisusta vuodelta 1877

- Systeemi koostukoon 7 atomista, joista kukin voi omata energian ε, 2ε, 3ε, 4ε, 5ε, 6ε tai 7ε
- Systeemin kokonaisenergia olkoon 7ε
    - n_0 atomin energia 0
    - n_1 atomin energia ε
    - n_2 atomin energia 2ε

      $\vdots$
    - n_7 atomin energia 7ε

- Ehdot:
    - Atomimäärä N: $n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 = 7$
    - Kokonaisenergia: $\varepsilon n_1 + 2\varepsilon n_2 + 3\varepsilon n_3 + 4\varepsilon n_4 + 5\varepsilon n_5 + 6\varepsilon n_6 + 7\varepsilon n_7 = 7\varepsilon$

Esimerkki: Entropian mikroskooppinen kuva, jatkuu

- Mikrotilojen lukumäärä? Mikrotilat?

Table 4 Possible distribution numbers

	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	Number of microstates P
1	6							1	7
2	5	1					1		42
3	5		1			1			42
4	5			1	1				42
5	4	2				1			105
6	4	1	1		1				210
7	4	1		2					105
8	4		2	1					105
9	3	3			1				140
10	3	2	1	1					420
11	3	1	3						140
12	2	4		1					105
13	2	3	2						210
14	1	5	1						42
15		7							1

Table 5 Microscopic states corresponding to distribution number 1

Atom number	1	2	3	4	5	6	7
Microscopic state							
1	7ε	0	0	0	0	0	0
2	0	7ε	0	0	0	0	0
3	0	0	7ε	0	0	0	0
4	0	0	0	7ε	0	0	0
5	0	0	0	0	7ε	0	0
6	0	0	0	0	0	7ε	0
7	0	0	0	0	0	0	7ε

$$P = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!n_3!n_4!n_5!n_6!n_7!}$$

Esimerkki: Entropian mikroskooppinen kuva, jatkuu

- Mikrotilat?

Table 6 Some possible microstates of distribution number 2

Atom number	1	2	3	4	5	6	7
Microstate							
1	6ε	ε	0	0	0	0	0
2	6ε	0	ε	0	0	0	0
3	6ε	0	0	ε	0	0	0
...							
7	ε	6ε	0	0	0	0	0
8	0	6ε	ε	0	0	0	0
9	0	6ε	0	ε	0	0	0
...							
13	ε	0	6ε	0	0	0	0
...							

Table 7 Some possible microstates of distribution number 5

Atom number	1	2	3	4	5	6	7
Group 1	5ε	ε	ε				
	5ε	ε		ε			
	5ε	ε			ε		
...							
Group 2	5ε		ε	ε			
	5ε		ε		ε		
	5ε		ε			ε	
...							
Group 3	5ε			ε	ε		
	5ε			ε		ε	
	5ε			ε			ε
Group 4	5ε				ε	ε	
	5ε				ε		ε
Group 5	5ε					ε	ε

Ideaalikaasun entropia: mahdollisten tilojen lukumäärä?

- Eristetyn ideaalikaasusysteemin tilojen määrä: molekyylien liikemäärät ja paikat

$$E = vakio = \sum_{i=1}^{N} \tfrac{1}{2} m \bar{v}_i^2 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \bar{p}_i^2 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \sum_{J=1}^{3} \left(p_{i,J} \right)^2$$

- LIIKEMÄÄRÄT: Liikemäärän sallitut arvot $\{p_{i,J}\}$ ovat $r = \sqrt{2mE}$ –säteisen hyperpallon pinnalla $3N$-dimensioisessa avaruudessa
- Tilavuudessa V olevien N molekyylin sallittujen tilojen lukumäärä Ω verrannollinen hyperpallon pinta-alaan $\sim r^{3N-1}$
- Koska N hyvin suuri, $3N-1 \approx 3N$
- PAIKAT: Koska molekyylit voivat sijaita missä tahansa tilavuuden V sisällä, sallittujen tilojen lukumäärä $\Omega \sim V^N$

$$\Omega = vakio \cdot r^{3N} V^N = vakio \cdot \left(2mE \right)^{\frac{3N}{2}} V^N$$

$$\Rightarrow \boxed{S = k_B N \ln\left(V E^{3/2} \right) + S_0,} \quad S_0 = f(N, m) = \text{systeemistä riippuva vakio}$$

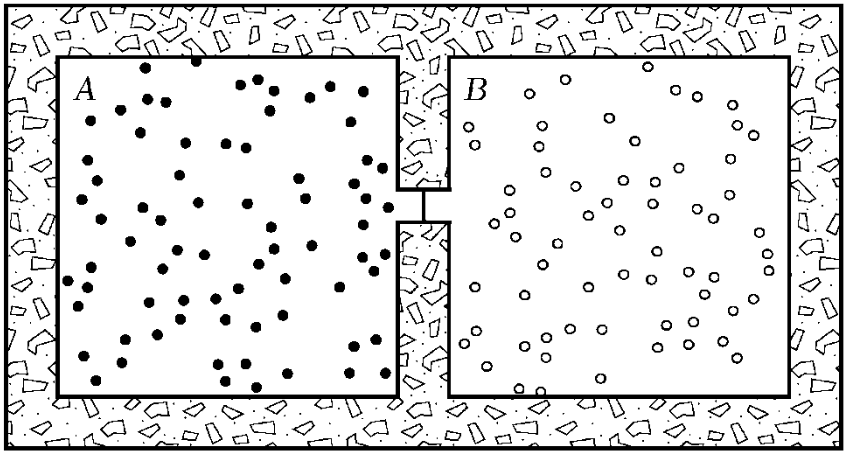
Sakur-Tetrode –yhtälön supistettu muoto

- S :n muutokset mitattavissa!

Lämmön virtaus ja lämpötila

$$S = k_B N \ln\left(VE^{3/2}\right) + S_0, \quad S_0 = f(N,m)$$

- Termisesti eristetyt osasysteemit A ja B
- Lämmönjohtava seinämä välissä
- Ideaalikaasu
- Kokonaisenergia vakio



$$E_{tot} = E_A + E_B$$

- Kokonaisentropia

$$S_{tot}(E_A) = S_A(E_A) + S_B(E_{tot} - E_A)$$

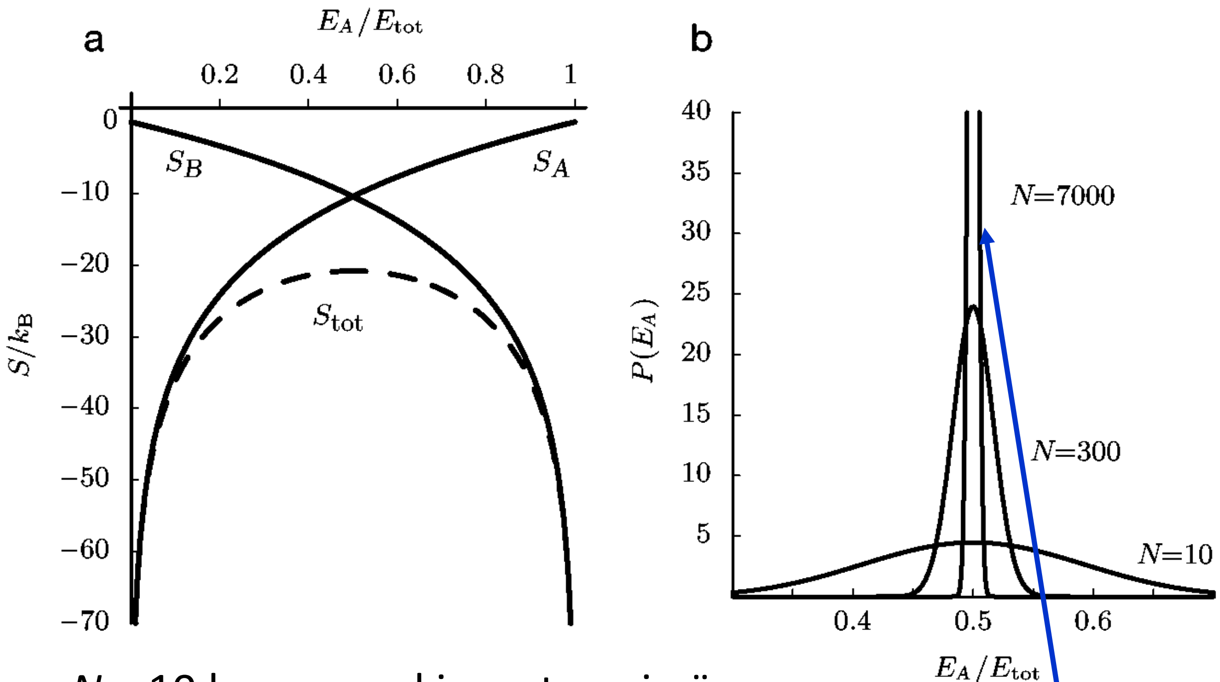
$$= k_B\left[N_A\left(\tfrac{3}{2}\ln E_A + \ln V_A\right) + N_B\left(\tfrac{3}{2}\ln\left(E_{tot} - E_A\right) + \ln V_B\right)\right] + vakio$$

- Tasapainotila eli todennäköisin tila: entropiamaksimi

$$\frac{dS_{tot}}{dE_A} = 0 = \tfrac{3}{2}k_B\left(\frac{N_A}{E_A} - \frac{N_B}{E_{tot} - E_A}\right) = \tfrac{3}{2}k_B\left(\frac{N_A}{E_A} - \frac{N_B}{E_B}\right)$$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{E_A}{N_A} = \frac{E_B}{N_B}$$

Keskim. energia partikkelia kohden (~$k_B T$) sama tasapainotilassa $\Rightarrow$ ajautuu spontaanisti tilaan, jossa sama T



N = 10 kummassakin systeemissä

Fluktuaatiot pieniä, kun *N* iso

- Lämpötilan määritelmä (tasapaino):

$$\boxed{T = \left(\frac{dS}{dE}\right)^{-1}}$$

T intensiivisuure (ei riipu systeemin koosta)

S ekstensiivisuure (riippuu systeemin koosta)

Termodynamiikan II pääsääntö

Eristetty systeemi kulkee spontaanisti kohti termistä tasapainotilaa, jonka entropia on aiempaa tilaa suurempi.

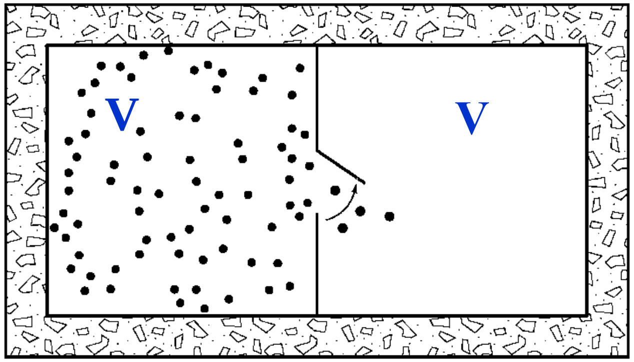
- Termodynamiikan II pääsääntö (eri muotoiluja):
  1. Lämpö ei siirry itsestään kylmemmästä lämpimämpään.
  2. On mahdotonta rakentaa konetta, joka ottaisi lämpösäiliöstä lämpöä ja muuttaisi koko lämpöenergian mekaaniseksi työksi.
  3. Eristetyn systeemin (ei ulkoa tullutta työtä) kaikissa prosesseissa entropia kasvaa (irreversiibeli) tai pysyy ennallaan (reversiibeli).
  4. Universumin entropia kasvaa.

Termodynamiikan II pääsääntö

Eristetty systeemi kulkee spontaanisti kohti termistä tasapainotilaa, jonka entropia on aiempaa tilaa suurempi.

- Eristetty systeemi $\Rightarrow$ T vakio $\Rightarrow$ partikkelien keskim. E_{kin} vakio

Eristetty systeemi



- Ideaalikaasun laajeneminen ($V \rightarrow 2V$):
  - N partikkelia, kunkin massa m
  - Entropian muutos vain tilavuudenmuutoksesta

$$S = k_B N \ln\left(VE^{3/2}\right) + S_0, \quad S_0 = f(N,m)$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S = k_B N \ln\left(2VE^{3/2}\right) - k_B N \ln\left(VE^{3/2}\right) = k_B N \ln 2 > 0$$

  - Pätee myös laimeille liuoksille: sekoittumisentropia (”entropy of mixing”)

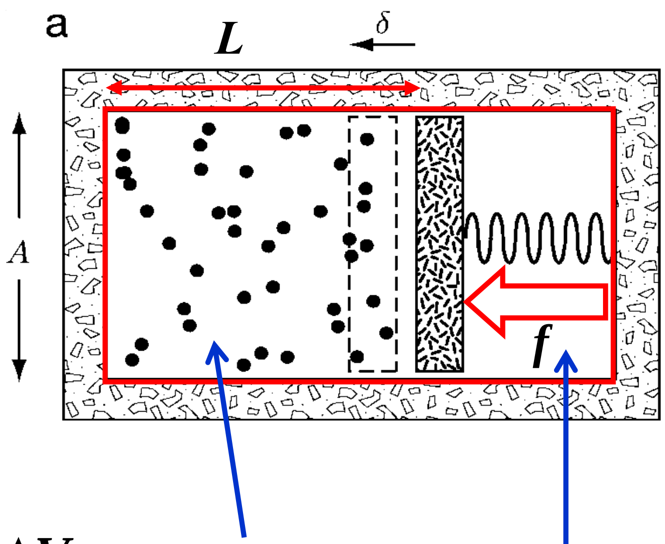
Entropia kasvoi *spontaanisti*: Irreversiibeliys

Lähtötilanteen palauttaminen vaatii työtä systeemiin $\Rightarrow T\uparrow$

$\Rightarrow$ jäähdytys $\Rightarrow$ E ympäristöön (menetetään energiaa lämmöksi)

Esim. Ideaalikaasuun tehdään työtä; mikä on entropian muutos ja männän tasapainoasema?

Eristetty systeemi



- Kineettinen energia + potentiaalienergia
- Jousen vapautus $\Rightarrow$ entropian muutos
  - Kaasun tilavuuden muutoksesta
  - partikkelien kineettisen energian muutoksista

$$S = k_B N \ln\left(V E_{kin}^{3/2}\right) + S_0, \quad S_0 = f(N, m)$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S = N k_B \Delta \ln\left(V E_{kin}^{3/2}\right) = \tfrac{3}{2}\frac{k_B N}{E_{kin}} \Delta E_{kin} + \frac{N k_B}{V} \Delta V$$

$$E_{kin} = \tfrac{3}{2} N k_B T, \quad \Delta E_{kin} = f\delta, \quad \Delta V = -\frac{\delta}{L} V$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S = \frac{1}{T}\left(f - \frac{N k_B T}{L}\right)\delta$$

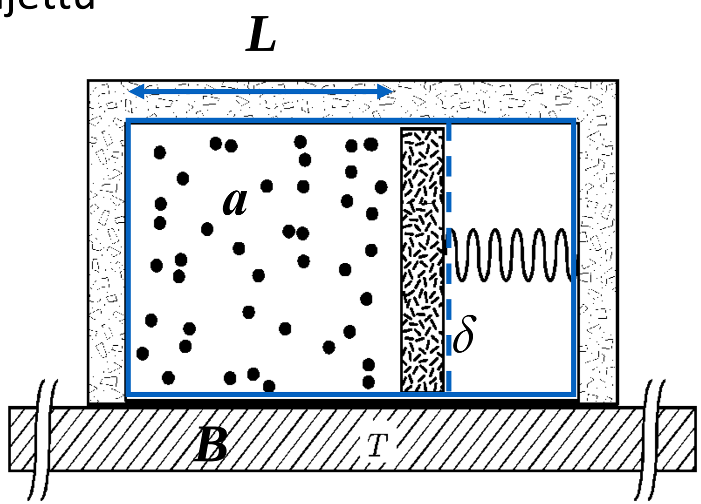
$$\text{Tasapaino:} \quad \Delta S = 0 \quad \Rightarrow \quad L_{eq} = \frac{N k_B T}{f} \qquad \left(\Rightarrow \quad p = \frac{f}{A} = \frac{N k_B T}{L_{eq} A} = \frac{N k_B T}{V}\right)$$

Ideaalikaasun tilanyhtälö!

Vapaa energia

$$S = k_B N \ln\left(V E^{3/2}\right) + S_0, \quad S_0 = f(N, m)$$

- Osasysteemi a: kaasu + puristettu jousi (+ tyhjiö), suljettu
- Osasysteemi B: lämpövarasto
- Kokonaissysteemi (a + B) eristetty



- Jousen vapautus $\Rightarrow \quad \Delta V_a = -\dfrac{\delta}{L} V_a$
- E_{tot} = vakio (a + B)

- T = vakio $\Rightarrow$ E_{kin} = vakio

$$\Rightarrow \quad \Delta S_a = -\frac{N k_B}{L}\delta$$ pienenee spontaanisti!?

$$E_a = E_{kin} + E_{pot} \downarrow$$

- Osasysteemi B: $\Delta E_B = -\Delta E_a = T \Delta S_B$

- Koko systeemi: $T \Delta S_{tot} = T\left(\Delta S_a + \Delta S_B\right) = T \Delta S_a - \Delta E_a$

II pääsääntö: $T\Delta S_{tot}$ positiivinen $\Rightarrow$ $-T\Delta S_{tot}$ negatiivinen

$\Rightarrow$ osasysteemissä a: $\Delta E_a - T \Delta S_a < 0$

- Helmholtzin vapaa energia $\boxed{F_a \equiv E_a - T S_a}$ minimoituu spontaanisti (T ja V vakiot)

Biologisissa systeemeissä usein p vakio, V sen sijaan ei

Gibbsin vapaa energia G_a: (p, T vakioita)

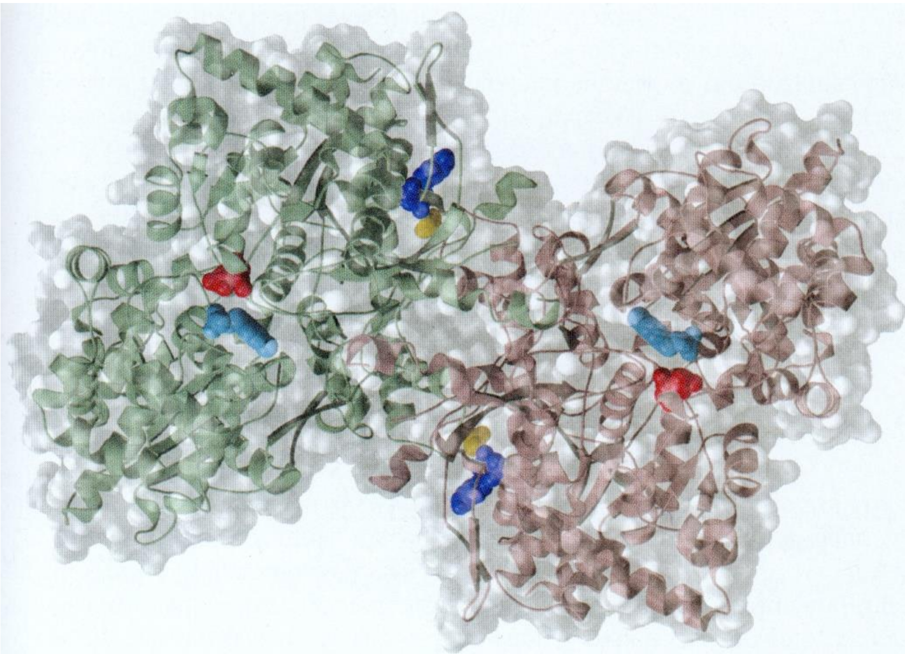
$$\boxed{G_a \equiv E_a + pV_a - TS_a}$$

Entalpia H_a:

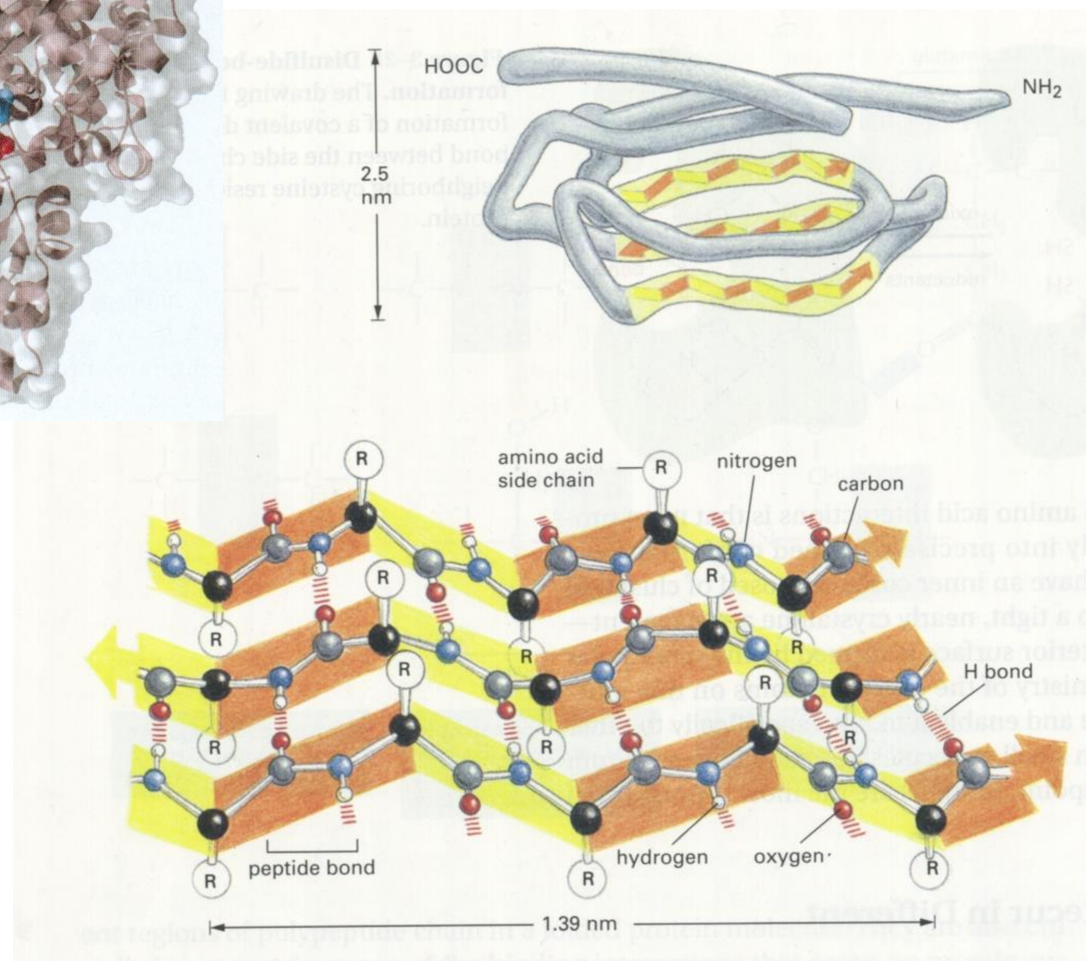
$$\boxed{H_a \equiv E_a + pV_a} \qquad \Delta V_a \approx 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_a \approx \Delta E_a$$

- Biologisissa systeemeissä (vesi, lipidi)
- Samoin $\Delta G_a \approx \Delta F_a$

- Esim. Proteiinin laskostumisen energetiikka



Beta-laskos



Laskostumisen edellytys:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$