



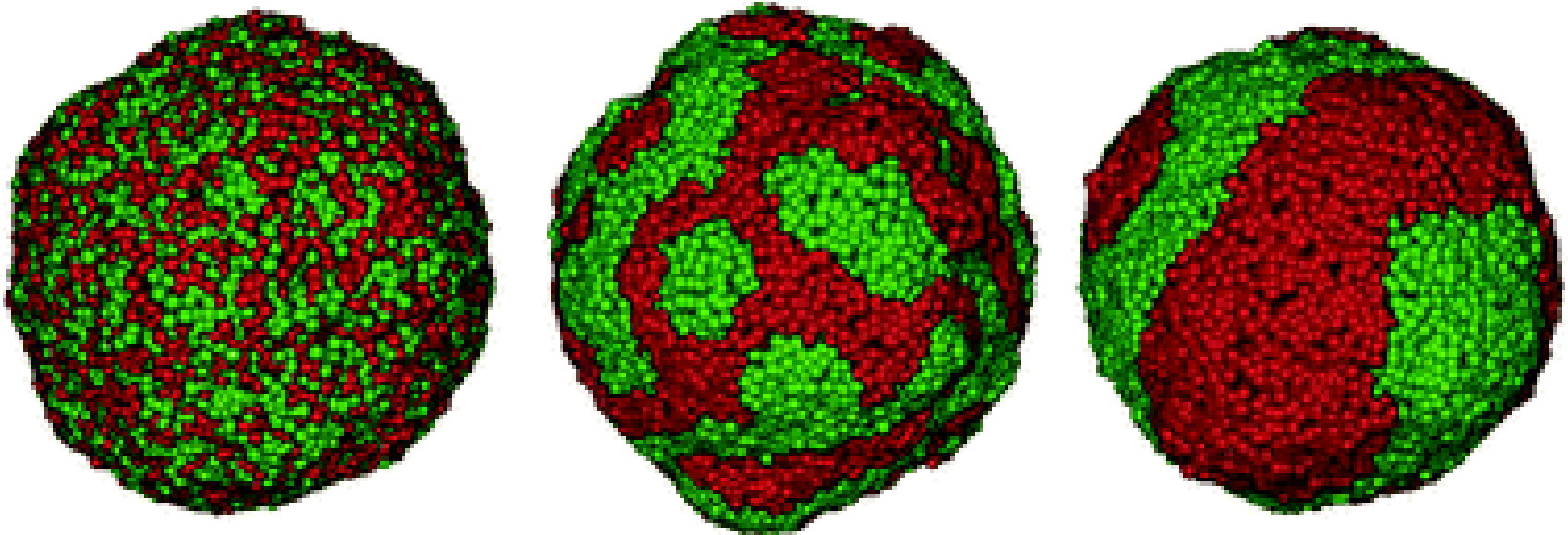
Termodinamika dinamičnih procesov



Ločitev stanj (fazna separacija)

- ko meja stane ogromno energije, sistem žrtvuje konformacijsko kompleksnost

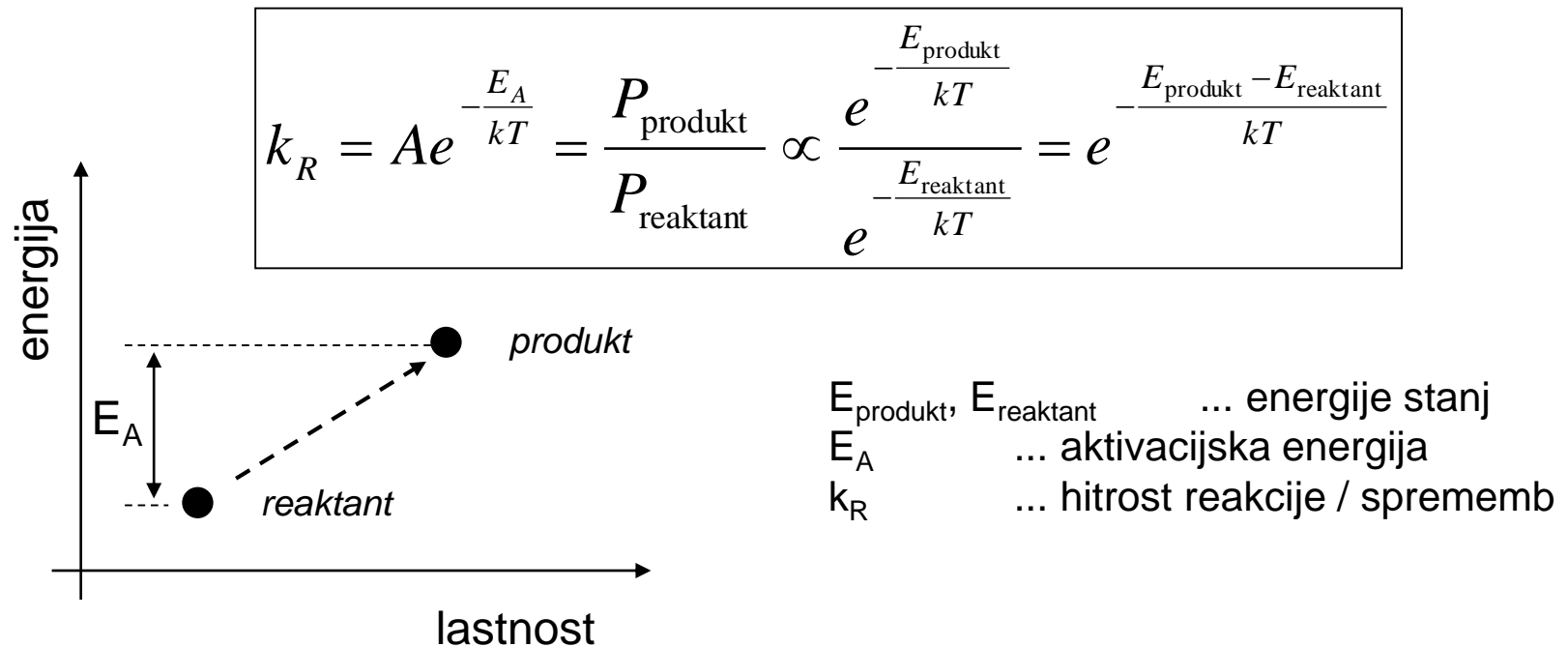
$$G = E_1 + E_2 + E_{meja} - k_B T \ln P$$



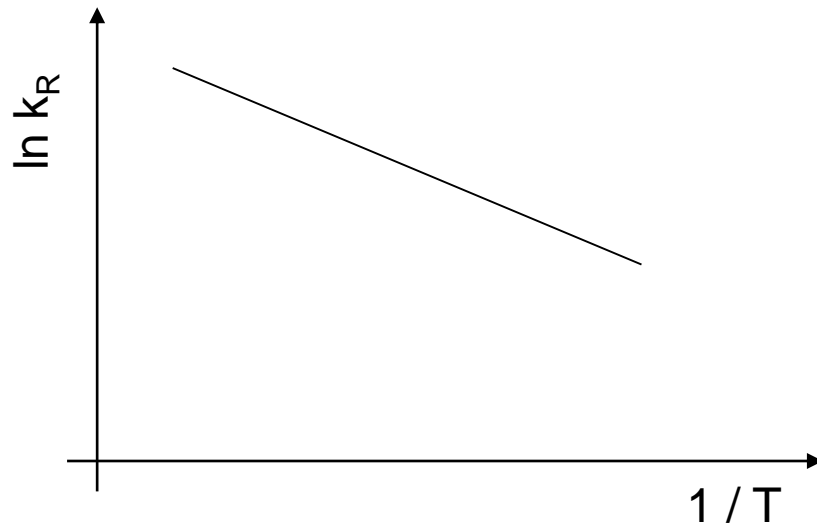
Urejevanje lipidov v gigantske domene v bližini faznega prehoda, kot ga vidi fluorescenčna mikroskopija.

Hitrost spreminjanja

- **Hitrost reakcije/difuzije/fazne spremembe** je odvisna od verjetnosti stanja reaktanta in produkta oz. začetnega in končnega stanja (*Arrheniusova relacija*)



Identificirajmo glavnega igralca (Arrheniusov graf)



$$k_R = A e^{-\frac{E_A}{kT}}$$
$$\ln k_R = \ln A - \frac{E_A}{k} \frac{1}{T}$$

- Celo v bioloških sistemih, ki povezujejo številne reakcije in bi pričakovali kompleksno T odvisnost, najdemo linearne T odvisnosti !



Vedno **prevladuje ena reakcijska shema** (rate limiting) !

Življenjski čas stanja

- Če je hitrost spreminjanja stanja določena s

$$k_R = Ae^{-\frac{E_A}{kT}}$$

- potem je življenjski čas stanja obratno-sorazmeren hitrosti spreminjanja

$$\tau \propto e^{\frac{E_A}{kT}}$$

- Razmerje življenjskih časov dveh stanj z različnima energijama pa

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{e^{\frac{E_{A2}}{kT}}}{e^{\frac{E_{A1}}{kT}}}$$

Če bi bili energiji

- H-vezi 0.1 eV
- kovalentne vezi 2 eV

potem bi bil življenjski čas kovalentne več kot 30 velikostnih razredov daljši od H-vezi;

Pri življenjskem času

- H-vezi 1 fm

bi torej kovalentna vez v povprečju razpadla šele po več milijard letih !

Življenjski čas molekule z 2, 3, 4 H-vezmi je torej 55x, 3000x, 160000x daljši od življenjskega časa iste molekule, ki je stabilizirana le z 1 H-vezjo !

Osmotski tlak

- Ko porazdeljujemo topljenec v topilu, spreminjamo število načinov, na katere lahko topljenec porazdelimo po topilu (P)

$$G = E_{\text{topljenec} / \text{topilo}} - k_B T \ln P$$

- Dokler je sistem v razredčenem stanju, poskuša le povečevati število možnih načinov (torej P), torej **zniževati koncentracijo** !
- **Potovanje snovi v smeri nižje koncentracije imenujemo osmoza** !
- To je **pasivni transport snovi** !



Kemijski potencial

- Ko dodajamo ali jemljemo delce v/iz sistema, v prosti energiji ne spreminjamo zgolj števila stanja zaradi prerazporejanja delcev, temveč tudi zaradi spreminjanja števila delcev !
- Zato vpeljemo **kemijski potencial**, pri katerem v entropiji nimamo števila stanja (razporeditev delcev), ampak število delcev (molski delež) pri enakomerni porazdelitvi (najvišji entropiji pri danem številu delcev)

$$\mu = \left. \frac{G}{N_A} \right|_{\text{stanje enakomerne porazdeljenosti}} = E + k_B T \ln \frac{n}{n_{\max}}$$

Osmotski tlak – matematično fizikalna slika

- Osmozi pripišemo efektivni tlak, ki “jo poganja” t.i. **osmotski tlak π** !

$$\pi = N_A \frac{\Delta\mu}{V} = N_A \frac{k_B T}{V} \Delta \ln n$$

n ... molski delež
c ... koncentracija

$$= N_A \frac{k_B T}{V} \Delta \ln cV$$

$$\approx N_A \frac{k_B T}{V} \Delta(cV) = N_A k_B T \Delta c$$

$$\pi \propto \Delta c$$

Raztapljanje tablet

1. Osmotski tlak povleče vodo v tableto
2. Tableta zato nabrekne
3. Poveča se površina izmenjalne plasti
4. Osmotski tlak povleče snovi s površine tablete v vodo
5. V določenih tabletah se sproščajo mehurčki plina, ki pospešujejo mešanje tekočine z izločenimi snovmi



Kalorimetrija

- Energijska vrednost hrane, **kalorija**

H₂O: $c_p = 4180 \text{ J/kgK} = 4.18 \text{ kJ/kg K} = 1 \text{ kcal/kg K}$

tipična potreba po energiji za odraslega človeka

→ cca. **2500 kcal/dan** = **10000 kJ/dan**

100g izdelka vsebuje povprečno:

energijska vrednost kJ/kcal	301/71
beljakovine	2,9 g
ogljikovi hidrati	12,4 g
od teh sladkorj	11 g
maščoba	1,1 g
od te:	
nasičene maščobne kisline	0,7 g
enkrat nenasičene mašč. k.	0,3 g
večkrat nenasičene mašč. k.	0,03 g
holesterol	6,4 mg

- V bioloških sistemih nas pri **kalorimetriji** zanima količina energije (**TOPLOTE**), ki gre v/iz sistema, npr. pri

- razvijanju ali denaturaciji proteinov
- faznih prehodih v lipidnih membranah
- interakcijah encim/inhibitor, antigen/antitelo

$$Q = mc_p \Delta T$$

Q ... toplota

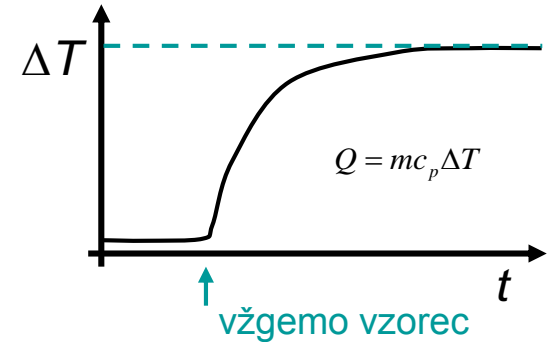
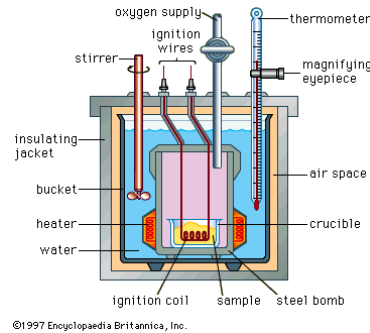
m ... masa

c_p ... specifična toplota

T ... temperatura

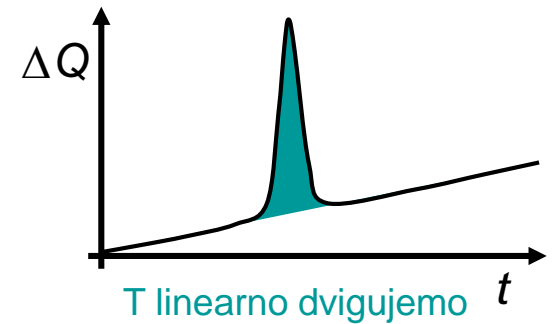
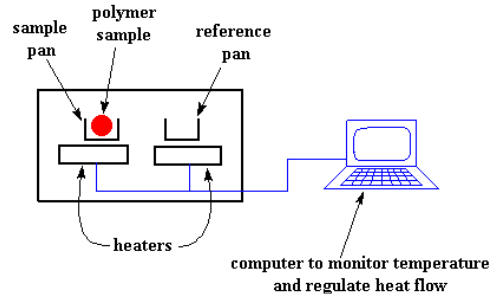
Kalorimetrija – tri izvedbe

- **Adiabatna kalorimetrija**
(meri toploto zgorevanja)

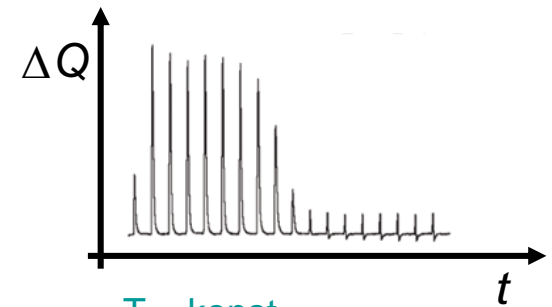
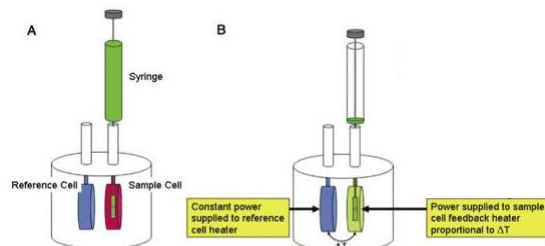


V bioloških sistemih:

- **Diferencialna dinamična kalorimetrija**



- **Izotermna titracijska kalorimetrija**



$T = \text{konst.}$,
intervalno dodajamo "ligand"

Osmometer na parni tlak

- Kemijski potencial molekul topila v **čistem topilu** ali v **raztopini** je različen!
→ različna parna tlaka topila
 - Parni tlak je odvisen tudi od T
- **Razlika v T**, pri kateri izenačimo parni tlak topila in raztopine, je merilo za količino topljenca (**OSMOLARNOST**)

