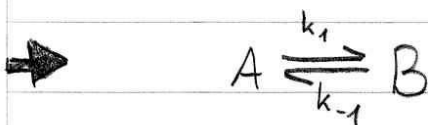


Molekuláris Biológia (PPKE-ITK)

- termodinamika = fenomenológiai módszert alkalmazó fizikai dg (tapasztalati tényekből, mérhető mennyiségekből von le következtetéseket, anyagi szerkezetet nem figyeli)

Kinetika:



- reverzibilis ($\rightleftharpoons$)
- k_1, k_{-1} sebességi állandók
- koncentrációk $[A], [B]$ változnak

$K_{eq} =$ egyensúlyi állandó

rendszer egyensúlyban:
 $K_{eq} = k_1 = k_{-1}$

→ $K_{eq} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$ - $[B]_{eq}$ = termék koncentrációja, mielőtt beállt egyensúly
- $[A]_{eq}$ = kiindulási anyag - II -

⇒ rendszerre vonatkozik !!! környezettel nem számol

→ Gibbs féle standard szabadenergia:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_{eq} = -RT \ln \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

↳ rendszer egyensúlyi állapotához rendelt szám

⇒ szabadenergia: $\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{[B]}{[A]}$
egyensúlyban $\emptyset$

$\frac{[B]}{[A]}$? K_{eq}	ΔG	happening
$=$	$\emptyset$	egyensúly
$<$	< 0	$A \rightarrow B$ spontán
$>$	> 0	$B \rightarrow A$ ↑

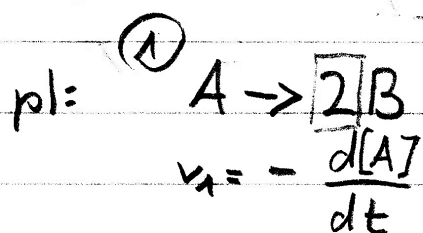
energiabefektetéssel változtathatunk

→ koncentráció: leghygyrabban $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$, $\frac{\text{g}}{\text{e}}$, $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

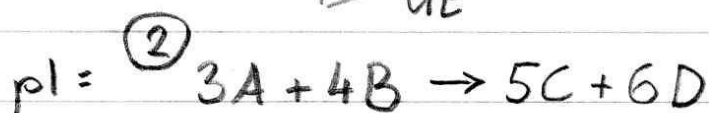
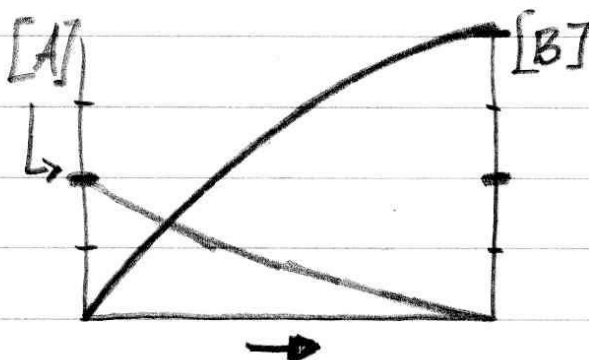
→ reakció sebesség: " v ", a koncentráció (c) időbeli változása

$v = f(c_1, c_2, \dots)$ $\Rightarrow$ ami fogy "-", ami termelődik "+"
előjellel

$\Rightarrow$ sztöchiometriai együtthatókkal osztunk

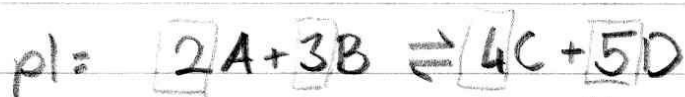


$$v_2 = + \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$



$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[D]}{dt}$$

→ sztöchiometriai együtthatók a sebességi
állandóban a literre kerülnek



$$K = \frac{[C]^4 [D]^5}{[A]^2 [B]^3}$$

→ sebességi egyenlet kémiai reakcióra:



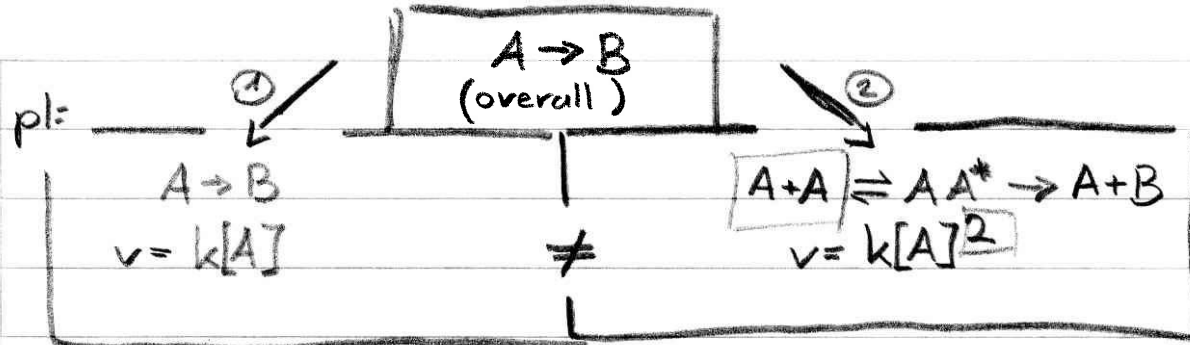
$\Rightarrow$ bruttó / overall reakció

$$k = k(T)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m$$

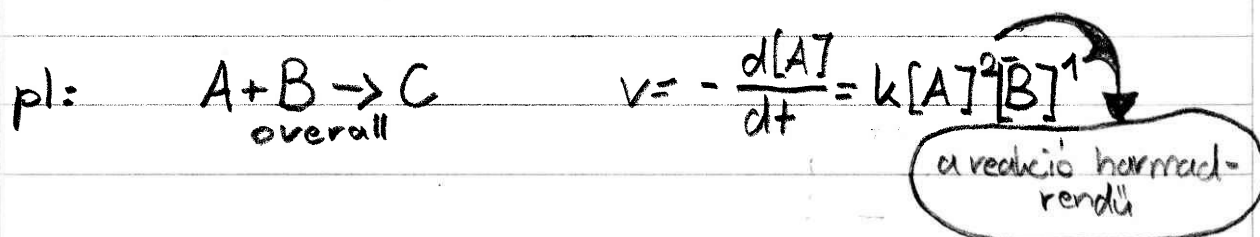
$\Rightarrow k$: sebességi állandó, T függvénye
 m : reakció rendszere

" k ", " m " kísérleti úton meghatározható,
mert:

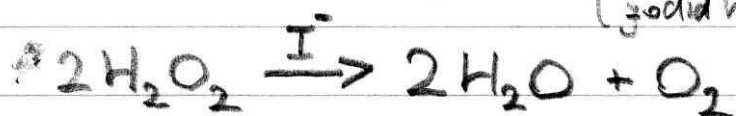


$\Rightarrow$ elemi reakció = amikormár nem lehet tovább bontani az egyenletet

itt meghatározható "k" és "m"



$\Rightarrow$ Hidrogén peroxid disszociációja:
(jódid katalizátor)



$v = \frac{1}{2} \left(-\frac{d[H_2O_2]}{dt} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{d[H_2O]}{dt} \right) = \left(\frac{d[O_2]}{dt} \right)$

$v = k[H_2O_2][I^-] \leftarrow$ hisérvletileg

$\Rightarrow$ elemi reakciók következnék:



$\rightarrow$ hipojódid ion: IO^- , átmeneti termék

$\rightarrow$ katalizátor részt vesz, de kezdeti állapotban kapjuk vissza

⇒ sebességi egyenletek:

$$\begin{cases} \textcircled{1} & v_1 = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] \\ \textcircled{2} & v_2 = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{IO}^-] \end{cases}$$

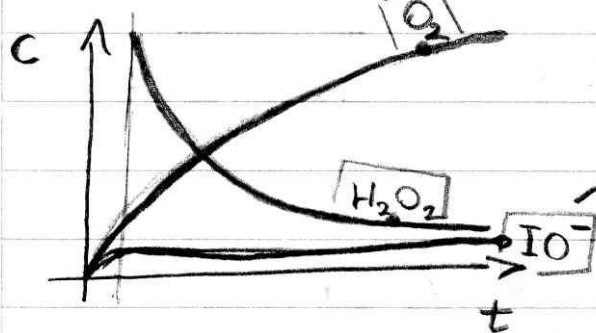
1. módszer feltételezés: $v_{\text{oa}} = v_1 = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$
overall $\uparrow$

⇒ 1. reakció a sebességmeghatározó

$$v_{\text{oa}} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \neq -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = v_1$$

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$
$$k = 2k_1$$

2. módszer steady state feltételezés
⇒ köztes termék koncentrációja nem változik



szerepel a reakcióban,
de nem változik c

$$\frac{d[\text{IO}^-]}{dt} = 0$$

⇒ ① reakció anny IO^- -t termel, amennyit ② fogyaszt ⇒ $v_1 = v_2$

$$k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] = k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{IO}^-]$$





$$k_1[I^-] = k_2[IO^-]$$

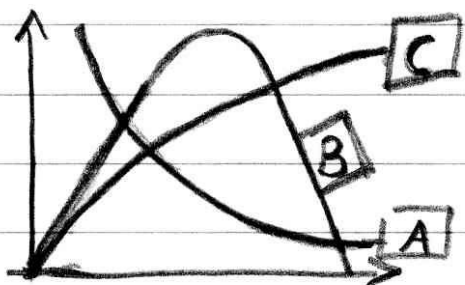
$$\frac{k_1}{k_2}[I^-] = [IO^-]$$



$$v_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[H_2O_2] \frac{k_1}{k_2}[I^-] = k_1[H_2O_2][I^-] = v_1$$

$$\underline{\underline{v_{\infty} = v_1 + v_2 = 2v_1}}$$

➔ konsekutív reakció (egymást követő)



$$v = k[A][B]$$



$$v = k(T)[A]^m[B]^n$$

A-ra nézve
másodrendű!

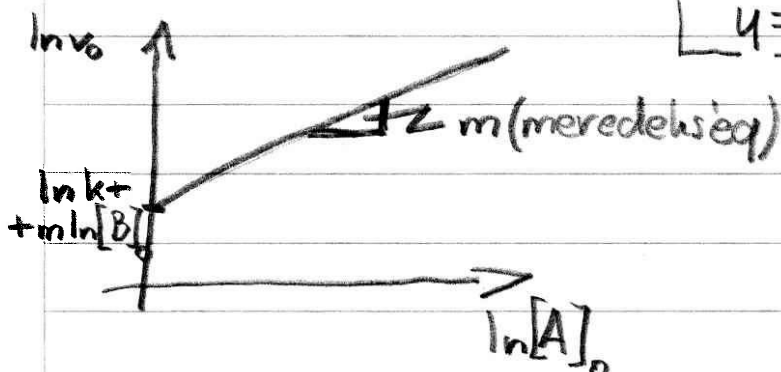
$$\boxed{m=2}$$

	[A] ₀	[B] ₀	v ₀
mért	mmol	mmol	mmol/sec
①	1	5	0,001
②	5	5	0,025
③	10	5	0,1

➔ linearizáljuk a "grafikont" ⇒ logaritmus

$$\ln(v) = \ln(k) + m \ln[A] + n \ln[B]$$

$$\underline{\underline{y = ax + b = \text{egyenes e.}}}$$



➔ Enzimek = BioKatalizátorok (fehérjék)

→ hívhatunk egy gyors reakciót

➔ szubsztrát = amit átalakítanak



➔ Michaelis-Menten egyenlet:

$$v = \frac{k[E][S]}{K_m + [S]}$$

K_m : Michaelis állandó

$$[S] \ll K_m$$

$$v = \frac{k[E][S]}{K_m} = k'[E][S]$$

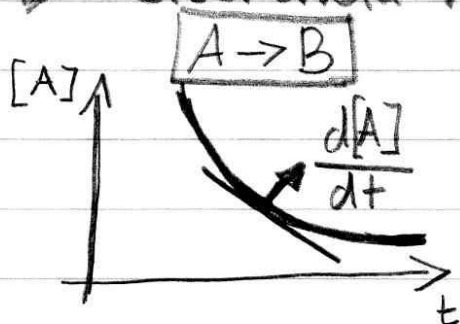
$$[S] \gg K_m$$

$$v = \frac{k[E][S]}{[S]} = k[E]$$

▶ kezdeti sebességet mérünk ▶

→ kezdeti koncentráció pontos
→ termék gátolhatja a reakciót

➔ elsőrendű reakció (pl. radioaktív bomlás)



$$m = \frac{d[A]}{dt} = \text{meredekség}$$

→ pillanatnyi időbeli változás

$$c = f(t) \leftrightarrow y = f(x)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

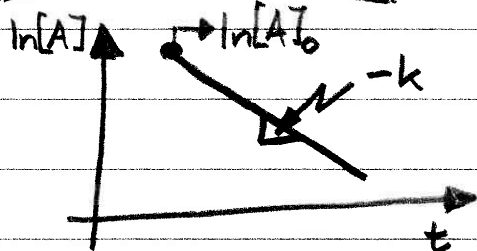
1. rendű reakció alapegyenlete

$$[\ln[A]]_{[A]_0}^{[A]} = -kt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

➔ radioaktív bomlásnál: $k = \lambda$ bomlási állandó
 $\tau = \frac{1}{k}$ { relaxációs idő
 { reakció életideje
 ($k = \frac{1}{\tau} \leftrightarrow \tau = \frac{1}{k}$)

$$[A] = [A]_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}$$



$$\underbrace{\ln[A]}_y = \underbrace{-kt}_a + \underbrace{\ln[A]_0}_b$$

➔ $n = n_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}$

⇒ ha $t = \tau$

$$n = n_0 e^{-1} = \frac{n_0}{2,718}$$

n : atomok száma
 τ : amennyi idő alatt e -ed
 részére (2,718-adára)
 csökken a mennyiség

➔ $\frac{n_0}{2} = n_0 e^{\left(\frac{-\tau_{1/2}}{\tau}\right)}$

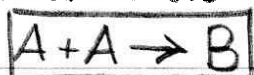
$$2 = e^{\left(\frac{\tau_{1/2}}{\tau}\right)}$$

$$\ln 2 = \tau_{1/2} / \tau$$

$\tau_{1/2}$: felezési idő
 amennyi idő alatt
 kezdeti mennyiség
 1/2-ére csökken

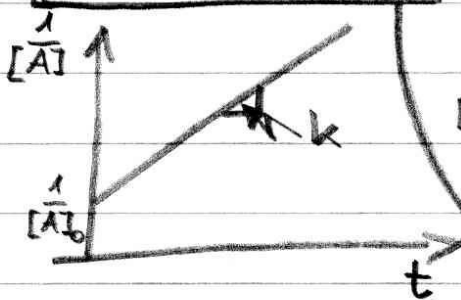
$$\tau_{1/2} = 0,693 \tau$$

➔ másodrendű reakciók



integrált seb. e.

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -kt$$

→ DNS renaturációja

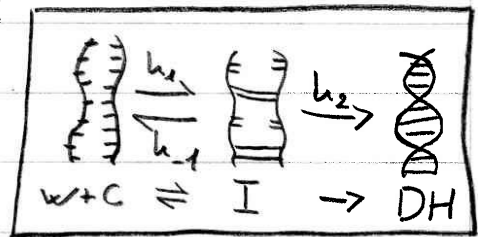
- DNS két szál (Watson & Crick, feltedezői) hő hatására szétválik (95°C -on disszociál)
- feldarabolják (nagy nyomással kis résen átpréselik, szétválik 300 db-os darabokra)
- ha visszahűtik 5°C -al, akkor a jól illeszkedő darabok már összedőlnek

[DH] kettős spirál koncentrációja

[W] Watson lánc —||—

[C] Crick lánc —||—

[I] átmeneti komplex —||—



$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[I]}{[W][C]} \Rightarrow [I] = K[W][C] \quad ①$$

② $[W] = [C] \rightarrow$ így indulunk

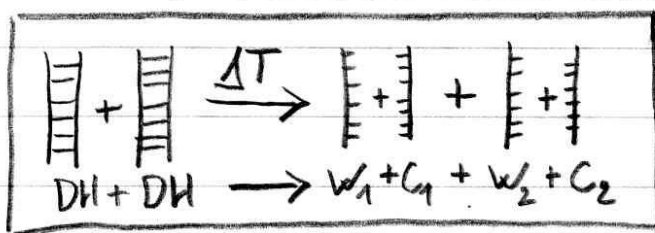
$$\frac{d[DH]}{dt} = k_2[I] = k_2 \underbrace{K[W][C]}_{①} = k_2 \underbrace{K[C]^2}_{②}$$

$$\frac{-1}{2} \frac{d[C]}{dt} = k_2 K[C]^2 \xrightarrow{\cdot 2} \underbrace{-\frac{d[C]}{dt}}_k = \underbrace{2k_2 K}_{k} [C]^2$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \leftarrow \text{másodrendű reakció}$$

$$\boxed{\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C]_0} = kt}$$

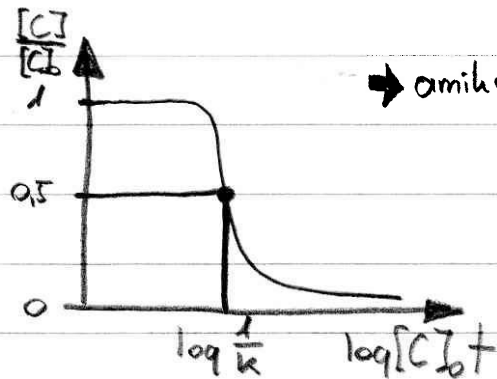
→ bonyolultabb disszociáció =



$$\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C]_0} = kt$$

$$\frac{[C]_0}{[C]} = k[C]_0 t + 1$$

$$\frac{[C]}{[C]_0} = \frac{1}{1 + k[C]_0 t}$$



→ amikor $\frac{[C]}{[C]_0} = \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2} = \frac{1}{1 + k[C]_0 t_{1/2}}$

$$2 = 1 + k[C]_0 t_{1/2}$$

$$k[C]_0 t_{1/2} = 1$$

$$\log [C]_0 t_{1/2} = \log \frac{1}{k}$$

($h = 2k_2K$)

→ Házi feladat & megoldás:

Feladatok
hőv. old.

①

móltört: $X_i = \frac{n_i}{\sum n_k}$

molalitás: $[m] = \text{mól/kg}$

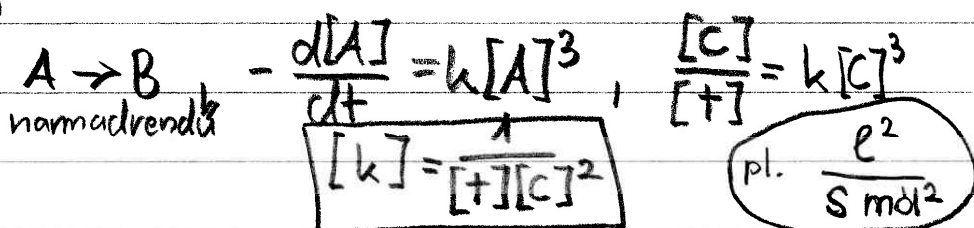
molaritás: $[M] = \text{mól/l}$ (hőmérséklettől függ)

tömegszázalék: 100 g oldatban ? g

térfogatszázalék: $\left(\frac{V}{V}\right)$

vegyesszázalék: $\left(\frac{m}{V}\right)$

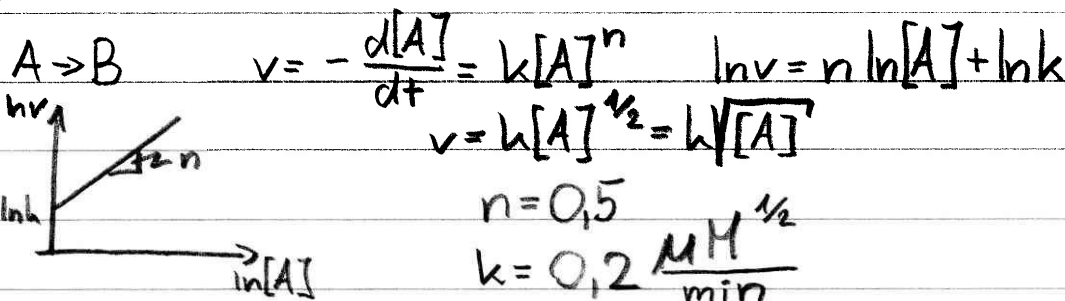
②



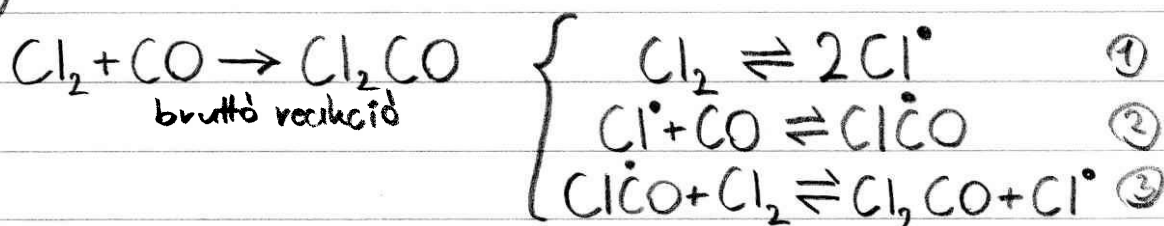
③

$t_{1/2} = 1 \text{ év}, \quad T = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}, \quad \lambda = \frac{1}{T} = \ln 2 \frac{1}{\text{év}}$

④



⑤



②-③: gyökös láncreakció

1.) Definiálja a következő koncentráció egységeket:

móltört (mólfrakció) (X)
 molalitás (m)
 molaritás (M)
 tömegszázalék (w/w%)
 térfogatszázalék (v/v%)
 vegyesszázalék (w/v %)

2.) Mi a dimenziója (mértékegysége) a reakciósebességi állandónak harmadrendű reakció esetén?

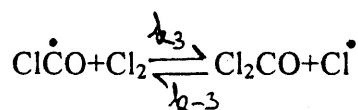
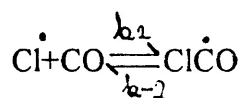
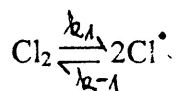
3.) Egy radioaktív izotóp felezési ideje 1 év. Mennyi a radioaktív bomlás bomlási állandója (λ) és a relaxációs ideje (τ)?

4.) Kísérletben mérjük az $A \rightarrow B$ reakció sebességét A koncentrációjának függvényében.

[A] μM	v $\mu\text{M}/\text{min}$
100	2,00
90	1,90
80	1,79
70	1,67

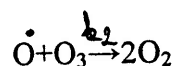
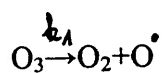
Grafikusan határozza meg a reakció rendűségét és határozza meg a sebességi állandó (k) értékét is.

5.) A $\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Cl}_2\text{CO}$ bruttó reakció a következő elemi lépésekre bontható:



Mutassuk meg, hogy a reakciósebesség $v = k_2 K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CO}]$ kifejezéssel adható meg, ha a második elemi reakció a sebességmeghatározó lépés és az első elemi reakció egyensúlyi állapotot ér el (K)!

6.) Az ózon bomlásának ($2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$) javasolt reakciómechanizmusa a következő:



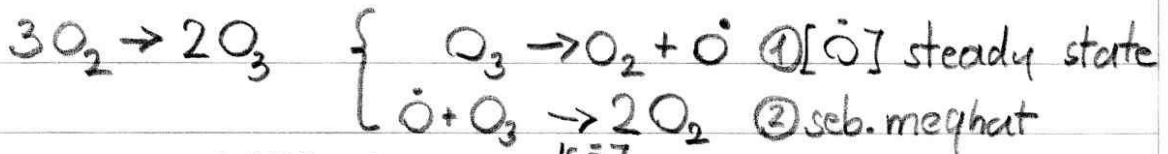
Határozzuk meg a reakció sebességi egyenletét arra az esetre, ha az $\text{O}^\bullet$ atom koncentrációjára alkalmazható a steady-state közelítés és a második elemi reakció a sebességmeghatározó lépés.

$$K_1 = \frac{[Cl^\cdot]^2}{[Cl_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$v_{oa} = v_2 \quad k_2 [Cl^\cdot] [CO]$$

$$[Cl^\cdot] = K_1^{0.5} [Cl_2]^{0.5} \rightarrow v_{oa} = k_2 K_1^{0.5} [Cl_2]^{0.5} [CO]$$

⑥



$$v_{oa} = v_2 = k_2 [\dot{O}] [O_3]$$

$$\frac{d[\dot{O}]}{dt} = 0$$

$$k_1 [O_3] - k_2 [\dot{O}] [O_3] = 0 \quad \text{steady state}$$

$$v_{oa} = k_1 [O_3]$$

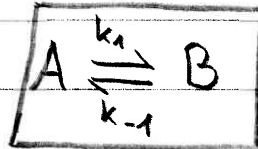
$$v_{oa} = v_1 = v_2$$

- 7.) Számítsa ki, hogy egy kémiai reakció sebessége hányszorosára nő enzim (katalizátor) hatására 37°C hőmérsékleten, ha az enzim a reakció aktiválási energiáját 15 kcal/mól értékről 10 kcal/mól értékre csökkenti.

Nem oldottuk meg...

- 8.) Egy reakció sebessége 10-szeresére nő, ha a hőmérséklet 30°C-ról 37°C-ra emelkedik. Számítsa ki a reakció aktiválási energiáját.

➡ Gyorskinetika



➔ Probléma: nincs sok időnk lemérni "k" - t

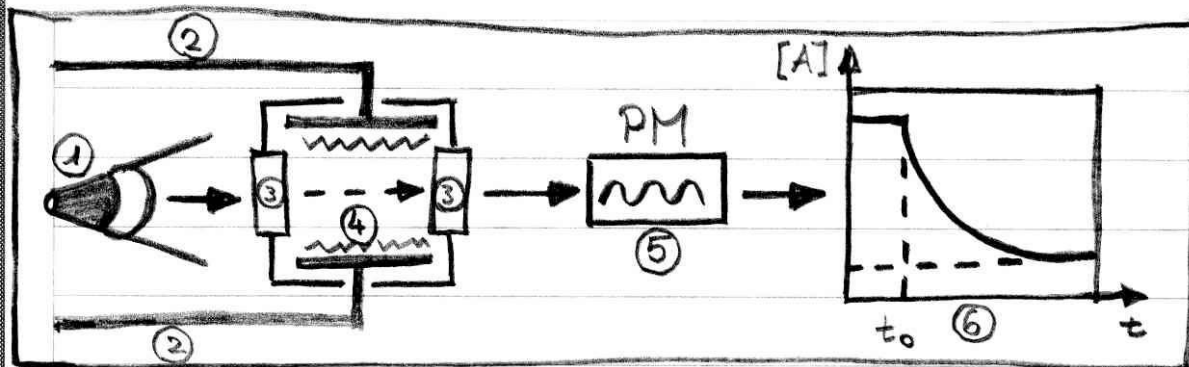
➔ Megoldás: #1: stopped flow: két nagynyomású fecskendővel hűdli egymás felé a két anyagot

#2

hőmérséklet ugrás = $\frac{k_1}{k_{-1}} = K = f(T)$
egyensúlyt megvárja, majd hirtelen megváltoztatja hőmérsékletet



Gyakorlat = a két különböző vegyület más-más nyeli el a fényt, elektrodokon árammal hirtelen hőmérséklet változás



- ① lámpa
- ② fém elektród
- ③ kvarcablak
- ④ reakció edény
- ⑤ Photo Multiplier (PM)
- ⑥ oszcilloszkóp

Kisülés=

$\Delta T \approx 10^\circ\text{C}$

$\Delta t \approx 1 \mu\text{sec}$

➔ $[A]$ és $[B]$ nem változik, csak K
 (τ) relaxációs idő leolvasható oszcilloszkópról

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad \& \quad [A]_\infty < [A]_0 \text{ (feltétel)}$$

($[A]$ csökken)

$$\begin{cases} X \triangleq [A] - [A]_\infty \\ X \triangleq [B]_\infty - [B] \end{cases} \quad \frac{dX}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = \cancel{\neq}$$

$$-\frac{dX}{dt} = k_1[X + [A]_\infty] - k_{-1}[[B]_\infty - X]$$

⇒ az új egyensúlyban: $-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dX}{dt} = \cancel{\neq} 0 = k_1[A]_\infty - k_{-1}[B]_\infty$

$$\frac{dX}{dt} = -(k_1 + k_{-1})X \Rightarrow \frac{dx}{x} = -(k_1 + k_{-1})dt \quad \text{integrálom}$$

elsőrendű reakció ↓ $[\ln x]_x^x = -(k_1 + k_{-1})t$

$$X = X_0 e^{[-t \cdot (k_1 + k_{-1})]} \Leftrightarrow X = X_0 e^{(-t/\tau)}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

$$K_{eq} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

➔ Reakció sebességi elv $A+B \xrightarrow{k} C$

➔ Arrhenius 1889-ben foglalkozott vele, hogy miért függ a reakciósebesség a hőmérséklettől $[K(T)]$

➔ híg gázokat vizsgált

➔ feltételezések: #1: A-nak és B-nek találkoznia kell

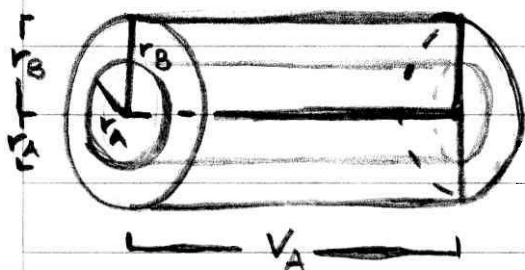
#2: találkozás nem elegendő reakcióhoz, kell hozzá

Aktiválási energia

bizonyos mennyiségű E

#3: bonyolultabb molekuláknál megfelelő orientáció is fontos (valószínűség)

① üthözések száma



feltétel: B nyugalomban
A mozog

➔ távolság / időegység

➔ v_A = A sűrűsége

térfogat: $V = \pi (r_A + r_B)^2 \cdot V_A$

B-t talál el: $\pi (r_A + r_B)^2 \cdot V_A \cdot [B]$

Üthözések száma

$$Z = \pi (r_A + r_B)^2 \cdot v_A \cdot [B] \cdot [A]$$

szimmetrikus A-ra és B-re

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

➔ 3: szabadsági fokok száma

➔ k_B = Boltzmann állandó

$$1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

$$v = \sqrt{3 \frac{k_B T}{m}}$$

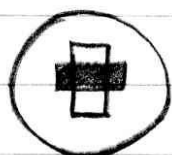
$$v_{rel} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{\mu}}$$

➔ μ = redukált tömeg = $\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$

⇒ Tehát ha A és B is mozog:

$$Z = \pi (v_A + v_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{0.5} [A][B]$$

② Orientáció (valószínűség):



rossz



jó

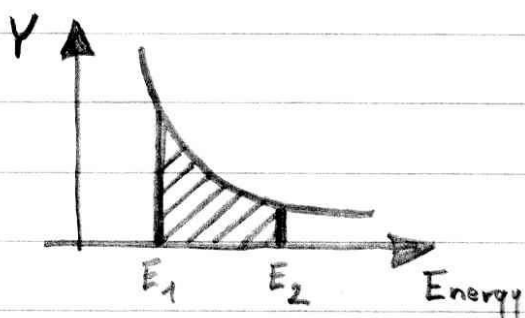
□: ahogy állnia kéne

→ P, irányadó szám

→ általában $0,1 \leq P \leq 1$

jó ütközések = $A = ZP$

③ Aktiválási Energia

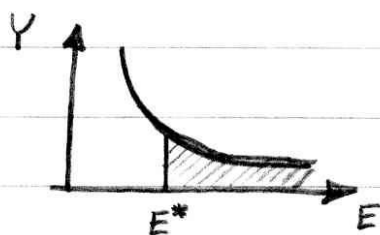


→ Maxwell eloszlás

→ exponenciális

$$\int_{E_1}^{E_2} Y dE = \frac{n(E_2) - n(E_1)}{N}$$

⇒ Maxwell megmutatta: $Y = \frac{1}{RT} \cdot e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$



→ E^* = aktiválási Energia
(küszöbérték)

$$\int_{E^*}^{E_{\infty}} \frac{1}{RT} e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} dE = \left[-e^{-\frac{E}{RT}} \right]_{E^*}^{\infty} = e^{\left(-\frac{E^*}{RT}\right)}$$

⇒ A reakció sebessége:

$$v = \underbrace{\pi \cdot (v_A + v_B)^2 \cdot \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{0.5} \cdot P}_{k} \cdot e^{\left(-\frac{E^*}{RT}\right)} \cdot [A] \cdot [B]$$

⇒ Arrhenius egyenlet:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E^*}{RT}\right)}$$

→ definiál egy új állandót

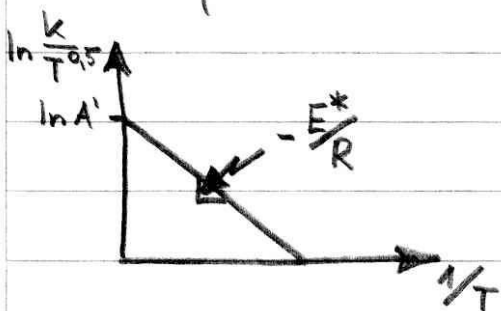
⇒ A függ a hőmérséklettől (gyökösen)
 $A = A' T^{0.5}$ (hőmérséklet kiemeli)

$$A' = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8k}{\pi \mu} \right)^{0.5} P$$

$$\boxed{\frac{k}{T^{0.5}} = A' e^{(-E^*/RT)}}$$

⇒ nem függ hőmérséklettől

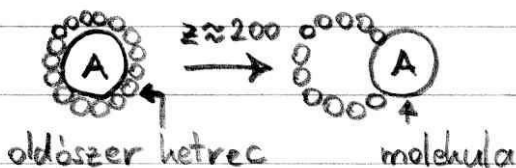
→ sebességi állandó hőmérséklet függéséből megmondható az aktiválási Energia



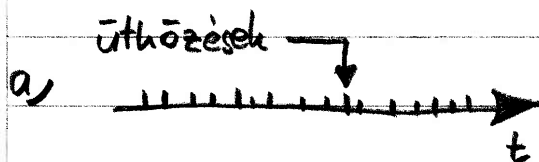
→ Arrhenius ábrázolás

→ E^* ; P

⇒ Reakciók oldatokban



→ mielőtt A molekula kiszabadul $\approx 200 \times$ üthözik oldószer molekuláival



→ gázokban üthözések véletlenszerűen



→ oldatokban üthözési csomagok

⇒ hosszú időre nézve üthözések száma azonban megegyezik!

① E^* nagy (10^6 üthözésből 1 jó) → $|a_1| = |b_1|$

② E^* kicsi (10 üthözésből 1 jó)

→ nem az üthözések száma, hanem találkozásuk számításuk (diffúzió kontrollált folyamat)

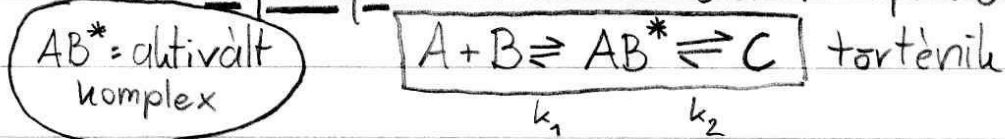
töltetlen részecshere levezetve =

$$k = \frac{4\pi N_A}{1000} (D_A + D_B)(r_A + r_B)$$

$\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow N_A = 1 \text{ mólból hány részecske} \\ \rightarrow D_A, D_B \text{ diffúziós állandók} \\ \rightarrow 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \leq D \leq 10^{11} \end{array} \right.$

➔ Aktívált komplex $A+B \rightleftharpoons C$

⇒ 1935 Eyring: $A+B \rightleftharpoons C$ esetén igazából:



➔ minden reakcióban van aktívált komplex (intermedier)

⇒ TFH " k_2 " sebességmeghatározó
kvázi egyensúly (látszólagos egyensúly)

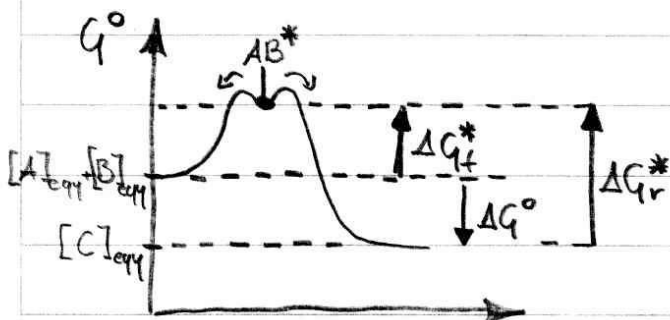
$$K^* = \frac{[AB^*]}{[A] \cdot [B]} \Rightarrow [AB^*] = K_{eq}^* \cdot [A] \cdot [B]$$

$$\Delta G_{\ddagger}^* = -RT \ln K_{eq}^* \Rightarrow K_{eq}^* = e^{(-\Delta G_{\ddagger}^*/RT)}$$

$$\frac{[AB^*]_{eqy}}{[A]_{eqy} [B]_{eqy}} = e^{(-\frac{\Delta G_{\ddagger}^*}{RT})}$$

$$\Rightarrow [AB^*]_{eqy} = [A]_{eqy} [B]_{eqy} e^{(-\frac{\Delta G_{\ddagger}^*}{RT})}$$

*: Van kvázi egyensúly, standard állapot ▼



Eyring diagram

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\ddagger}^* - \Delta G_r^*$$

⇒ hogy AB^* állapotból kilendüljön, kell minimális energia (pl. molekulák rezgése)

$$E = h\nu \Rightarrow k_B T = h\nu$$

$$\nu = \frac{k_B T}{h}$$

➔ h : Planck féle állandó $6,616 \cdot 10^{-34}$ Js

➔ ν : frekvencia

$$\Rightarrow \text{Eyring} : k_2 = \nu = \frac{k_B T}{h}$$

$$\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_f = k_2 [AB^*]_{eqy} = \frac{k_B T}{h} [AB^*]_{eqy}$$

$$\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_f = \underbrace{\frac{k_B T}{h} \cdot e^{-(\Delta G^\ddagger / RT)}}_{k_f} \cdot [A]_{eqy} \cdot [B]_{eqy}$$

$$\Rightarrow \Delta G_f^\ddagger = -RT \ln \left(\frac{h \cdot k_f}{k_B T} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

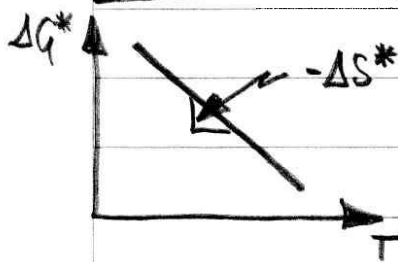
termodinamika II. főtétele

$\rightarrow$ szabadenergia: kinyerhető E a rendszerből (max) (ΔG)

$\rightarrow$ entalpia: rendszer saját belső energiája (ΔH)

$\rightarrow$ entrópia: rendszer rendezetlenségének mértéke (ΔS)

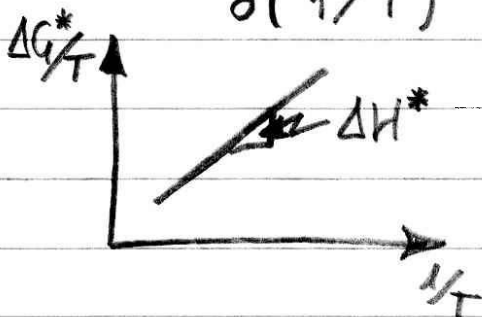
$$\frac{\partial(\Delta G^\ddagger)}{\partial T} = -\Delta S^\ddagger$$



$\Rightarrow$ Van't Hoff egyenlet

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \rightarrow \frac{\Delta G^\ddagger}{T} = \frac{\Delta H^\ddagger}{T} - \Delta S^\ddagger$$

$$\frac{\partial(\Delta G^\ddagger / T)}{\partial(1/T)} = \Delta H^\ddagger$$



$\rightarrow$ Van't Hoff ábrázolás

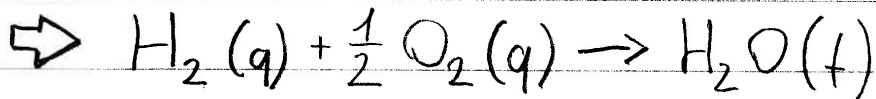
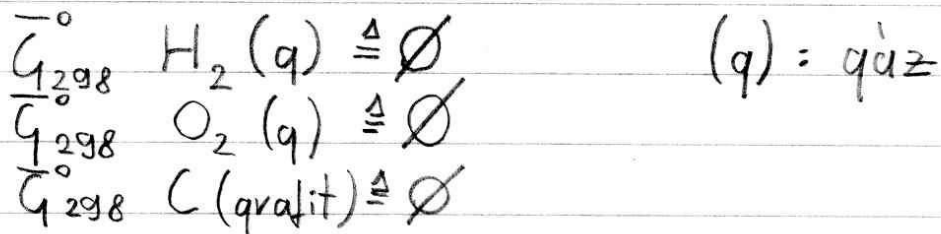
➔ Oldatok termodinamikája

- ➔ szabadenergia hajt minden folyamatot
- ➔ nehezen mérhető (relatív)
- ➔ E különbséget mérni érdemes két állapot között

$$\Delta G = G_{\text{végállapot}} - G_{\text{kezdeti}}$$

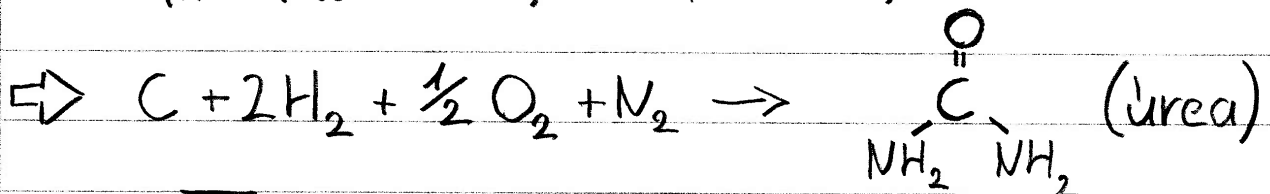
➔ hi kell jelölni egy $\emptyset$ pontot

$\overline{G}_{298^\circ, 1\text{ATM}}^\circ$: standard állapot, molos koncentráció



$$\Delta G_k = \overline{G}_{298}^\circ \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) - \underbrace{\overline{G}_{298}^\circ \text{ H}_2(\text{g})}_{\emptyset} - \underbrace{\frac{1}{2} \overline{G}_{298}^\circ \text{ O}_2(\text{g})}_{\emptyset}$$

$$\Delta G_k = \overline{G}_{298}^\circ \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) = -56,69 \text{ kcal/mol}$$



$$\overline{G}_{298}^\circ \text{ urea (sz)} = -47,12 \text{ kcal/mol}$$

➔ poláros

➔ vízben jól oldódik,
de melegszik is

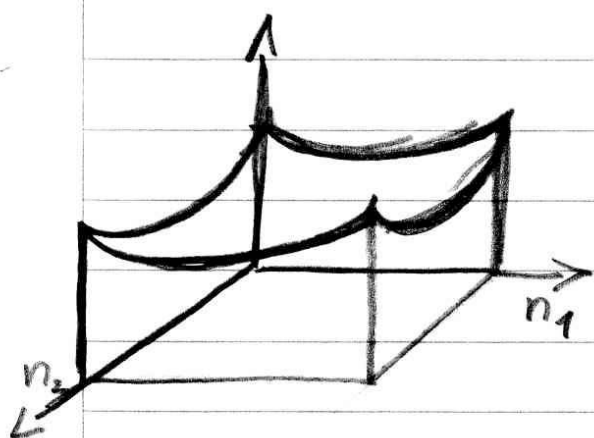
⇒ víz és urea oldat

- nem tudjuk oldószert v. oldott anyag szabad E -jét mérni
- rendszer szabad E -változását már mérhetjük, ha komponent adunk hozzá

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \cdot dn_1 \Rightarrow \text{vizet hozzá } (n_1 = \text{viz mól})$$

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} \cdot dn_2 \Rightarrow \text{ureát hozzá}$$

$$\mu_1 = \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T, P, n_2} \Rightarrow \text{kémiai potenciál}$$



$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$