

BEVEZETÉS A MOLEKULÁRIS BIOLOGIÁBA I.

09.10.

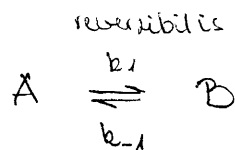
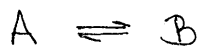
TERMODINAMIKA

előrendező $\rightarrow$ egyensúlyi rendszer
= háló

kinetika $\rightarrow$ folyamatok

ÉLET $\rightarrow$ folyamatok összessége

Reakció kinematika



$[B]_{eq}$ termék
[] koncentráció
g / l

$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_{eq}$ egyensúlyi, állandó
termék
kezdő koncentráció

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

ΔG° Δ különbség: kezdeti áll $\rightarrow$ jelen körülmények között

Gibbs féle sztenderd

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

egyetemes
gázállandó

1 mol

abszolút
hőmérséklet

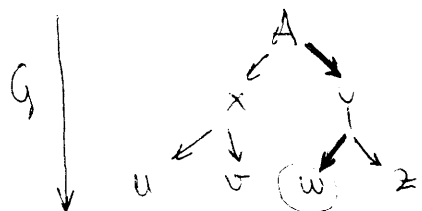
K

Gibbs féle sztenderd szabad energia

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

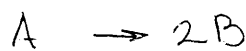
hol vagyunk
 ΔG° -hoz
képest

hol az
egyensúly



szabadenergia

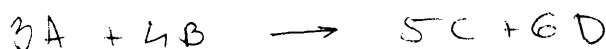
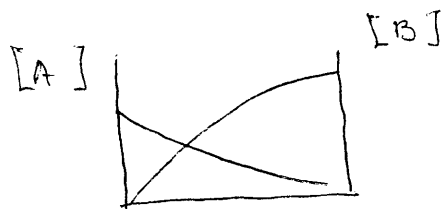
Def: Reakció sebesség



$$v_1 = - \frac{d[A]}{dt}$$

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

koncentráció megváltozása
idő



$$v = - \frac{d[A]}{3dt}$$

STÖCHIOMETRIAI állandó

1 bizonyos reakcióban,
1 fajta anyagból hány db van

$$v = - \frac{d[A]}{3dt} = - \frac{d[B]}{4dt}$$

$$= + \frac{d[C]}{5dt}$$

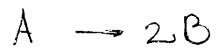
idő

Sebességi egyenlet

seb. hogy függ a koncentrációtól

$$v = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

sebresegi allan dđ:



$$G = \frac{-d[A]}{dt} = k_2 [A]^m$$

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

↑
↑

sebesség
állandó
reakció rendje

2. rendű reakció : 2. ~~rendű~~ első fokú oxidáció

3. rendű : 1 psec. nagyon ritka

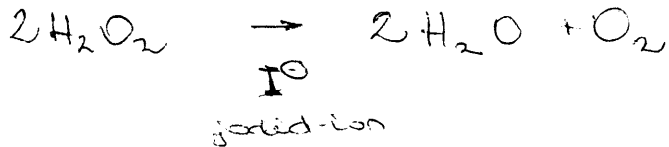
Def Reakció mechanizmus

amit gondoltunk, h történik a részecskék
sietjen

De. Zsezske Összeírás

Elemi reakció

resecobek utkorise

Teljes reakció

$$v_r = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$$

$$v_T = k [H_2O_2] [I^-]$$

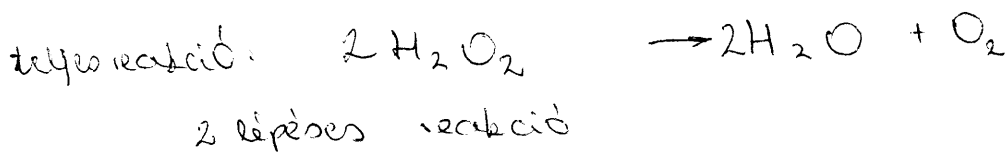
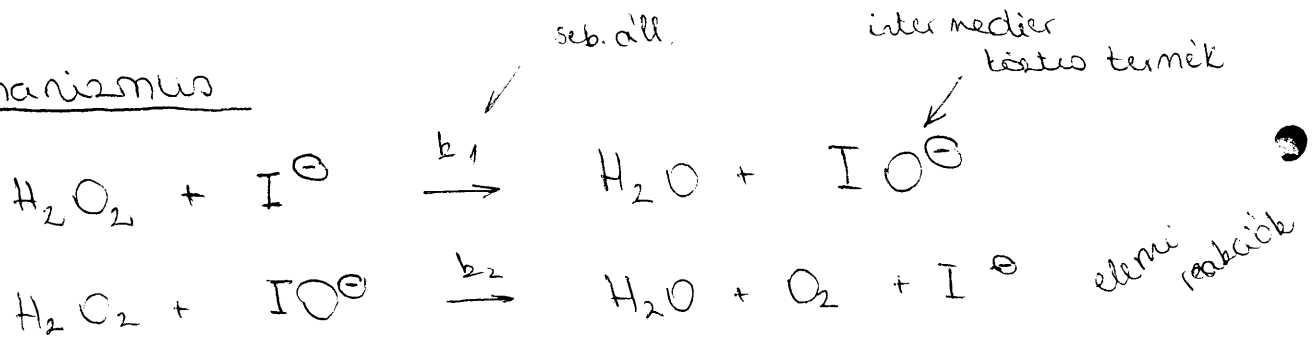
zellkatalisator?!

1. rendű H_2O
1. rendű I^-

$$\} \Rightarrow$$

2. rendű az egyezben

Mechanizmus



KOMPLEX REAKCIÓ

- hogy függ a sebessége a koncentrációtól?

I. Seb. meghatározó lépés $k_1 \ll k_2$

- 2. reakció: első végtermékeiből

2 lépés sebessége nem lehet több mint az 1.

pl vastagságban vékony } mennyi víz? amennyi vékonyban

Reakcióhoz

1. 2 részecske ütközik (mind enzim...)

2. jól kell illeszkedni

valószínűségi faktor

p. 0,1 - 1 között

3. energia kell (átmenetileg)

felrakásán kötések

AKTIVÁLÁSI energia

↑ részecske seb. - től függ

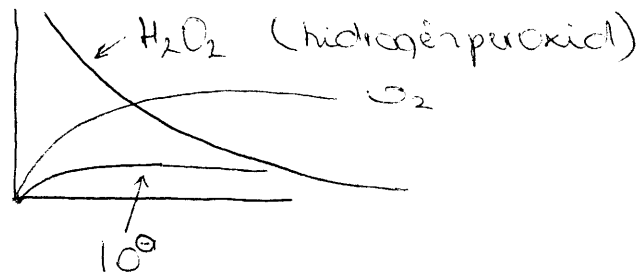
↑ hőmérséklettől

$$V_T - V_1 = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^\ominus]$$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^\ominus] \Rightarrow -\frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt} = 2k_1 [\text{H}_2\text{O}_2]$$

II. Steady state

koncentráció
C



steady state : ugyanannyi termelődik,

mint amennyi fogy

$$\frac{d[IO]}{dt} \cong 0 = \underbrace{k_1 [H_2O_2] [IO]}_{\text{termelés}} - \underbrace{k_2 [H_2O_2] [IO]}_{\text{fogyás}}$$

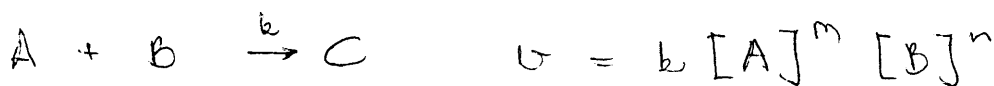
k_1 seb. állandó $\times C$ = időegység alatt mennyi termelődik

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

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

$$\Rightarrow k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right) [I] [H_2O_2]$$

reakció sebessége $\rightarrow$ kísérlettel !!!



kísérlet

		$[A]_0$ / mM (kezd.)	$[B]_0$ / mM	v (seb.)
kísérlet	1.	1	5	0,001
	2.	5	5	0,025
	3.	10	5	0,100

$[A]_0$ / mM

koncentráció (millimól) kezdeti

v_0 - kezdeti sebesség mM / min⁻¹

millimól / perc

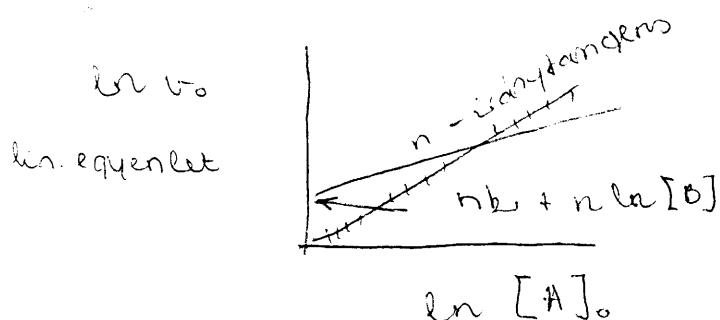
mivel $v_0 \propto [A]^m$

A-ban 2. rendű

$$v = k [A]^m [B]^n \Rightarrow \ln v_0 = \ln k [A]^m [B]^n =$$

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

← konstans



2. kísérlet adataiból
megtudjuk

- k
- n
- m

iránytangensek n, m

tengelymetszet k

Praktikum 1.

gyyimesi @ enzim.hu

<http://digitus.ittk.ppke.hu/~gyyimesi>

Termodinamikai állapot függvények TD

U (belső) energia

S entropia

H entalpia

F (Helmholtz -féle) szabadenergia

G (Gibbs -féle) szabadentalpia

$$U(T, p, V, n)$$

intenzív extenzív

4. kiszámítható
másik 3-ból

ha a rendszer
egyensúlyban van

$$pV = nRT$$

$$U \rightarrow (T, D, J, \dots) \quad \Delta U = dq + dw$$

energiaátadás

$$V = \text{const} \Rightarrow \Delta U = dq - p_{\text{ex}} dv$$

rendszer
jelenlegi állapot változás

Entalpia H

$$\text{def: } H = U + pV$$

$$\boxed{dH} = dU + d(pV) = \dots = dq$$

$p = \text{const}$
 $\downarrow$

$$= dq - p_{\text{ex}} dv + p dv + V dp =$$

Entropia S

$$S(T, p, V, n)$$



pl:

nyomás
atomok sebessége



van a
nyomás

$$S = k_B$$

↑
Boltzmann
állandó

$$S(T, p, \dots)$$

$$\ln W$$

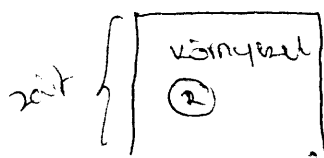
↑
termodinamikai
valószínűség

$$W(T, p, \dots)$$

Termodin. II.

Spontán

zárta rendszer



$$\Delta S \geq 0$$

total

a teljes entropia változása

entropia

~ additív mennyiség : $S_{rev} + S_K$



$$dS_{rev} = \frac{dq_{rev}}{T}$$

($T = \text{const}$)

$$dS_{irr} = dS_{rev} \Rightarrow \left(dS_{irr} \geq \frac{dq_{irr}}{T} \right)$$

Rev: egyensúlyi állapotok közötti A → B



állapot függvény

$$\text{Irreverzibilis} \quad ds \geq \frac{dq}{T}$$

$$F = U - TS$$

$$\begin{matrix} V = \text{const} \\ T = \text{const} \end{matrix}$$

↓

$$dF = dU - \cancel{SdT} - Tds = dq - Tds \leq 0$$

$$\left(ds \geq \frac{dq}{T} \quad \text{Clausius - félé egyenlőtlensége} \right)$$

spontán folyamat hőmérs. tartogat } dF (max. energia) : $\neq$ nevezettség
állandó

$$G = H - TS$$

$$dG = dq - T_g S \leq 0$$

$$\begin{aligned} \uparrow \\ p &= \text{const} \\ T &= \text{const} \end{aligned}$$

$$dG = dH - T dS$$

csökkenli az entropiát
V növeli az entalpiát



$$dS < 0$$

$$dH < 0$$

növekv. entalpia

↓
rendszertelebb

(S) Entropia: Egy reverzibilis rendszer folyamat közben
hőmennyiségét vesz fel (v. ad le)

(H) Entalpia: zárt rendszer Δ energiatartalma

Reakciók fajtái.

1. rendű reakció



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

a koncentráció
(-) jele



Integrálás

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

széles. állandó

adott pill.
[A]

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

kezdeti konc.

$$\ln [A] \Big|_{[A]_0}^{[A]} = -k t \Big|_0^t$$

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

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

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

- bármilyen időpill. vizsgálható a koncentráció

1. rendű folyamat

$\Rightarrow$ Exponenciális egyenlet

$$\boxed{[A] = [A]_0 e^{-kt}} = [A]_0 e^{-t/\tau}$$

$$\tau = \text{RELAXÁCIÓS IDŐ} = 1/k$$

Radioaktív bomlás

λ = BOMLÁSI ÁLLANDÓ

= k (szé. állandó)

τ = ÉLETIDŐ

= $1/k$ (relax. idő)

Felmaró idő

$\tau_{1/2}$

$$n = \frac{m_0}{2} = m_0 e^{-\tau_{1/2} / \tau}$$

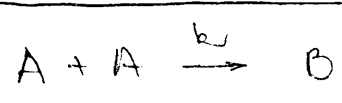
Felbírési idő $\tau_{1/2}$

$$\frac{1}{2} = e^{-\tau_{1/2} / \tau} \Rightarrow 2 = e^{\tau_{1/2} / \tau} \Rightarrow$$

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

- sebességi állandó
 - életidő
 - felbírásidő
- } egymásból kiszámítható

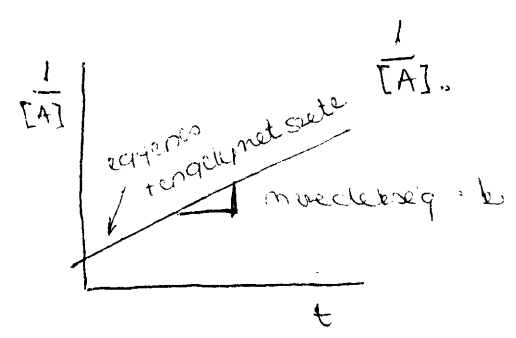
2. RENDŰ reakciók



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

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

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



$$y = mx + b$$

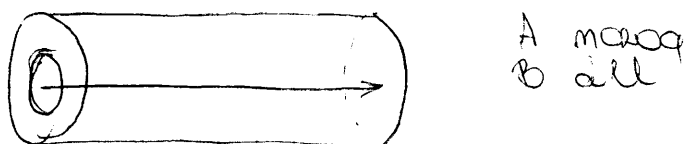
meredekség $\rightarrow$ k tengelymetszet $\rightarrow$ $\frac{1}{[A]_0}$

Arrhenius elmélete

- 1889 kísérlet
- reakciósebesség elmélet
 - ↳ hogy függ hőmérséklettől



vizsgálni: időegység alatt A részecske hány B részecskét üt meg?



$$V_{\text{henger}} = \pi (r_A + r_B)^2 v_A \Delta t$$

Hány B-vel találkozik?
 $\times [B]$

$$Z = \text{ütközések száma} = \underbrace{\pi (r_A + r_B)^2}_{\text{terfogat}} \underbrace{[A][B]}_{\text{koncentráció}} v_{\text{rel}}$$

ütközések
sebessége
 v_{rel}

részecskék RELATÍV SEBESSÉGE

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

Boltzman áll.
/ átlagos mozgási energiája /

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

$$\mu = \text{redukált tömeg} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

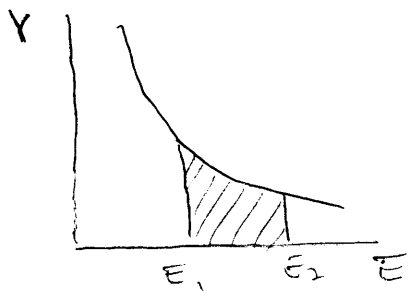
$$(P \cdot Z) = \pi (r_A + r_B)^2 \left[\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} [A][B] P$$

$\uparrow$
valósz. faktor

P = VALÓSZÍNŰSÉGI FAKTOR

$$\approx 0,1 - 1,0 \text{ körüli}$$

Maxwell eloszlás



alakja: Σ részecske szám

// adott E -jú részecskék száma

reakció koordináta:

2 részecske egymáshoz (össze fogynak ütközni)

→ 2 közötti egyenes

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

↑
teljes részecske szám

$$Y = \frac{1}{RT} e^{-E/RT}$$

reakcióseb. áll. $\leq$ $\begin{cases} \text{ütk. szám} \\ \text{részecskék orientációja} \\ \text{elégendő } E \end{cases}$

2 x függ hőm-től

$$v = \underbrace{\pi (r_A + r_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2}}_Z [A][B] P e^{-E^*/RT}$$

$$k = \underbrace{\pi (r_A + r_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} P}_{\text{Arrhenius konstans}} e^{-E^*/RT}$$

Arrhenius konstans

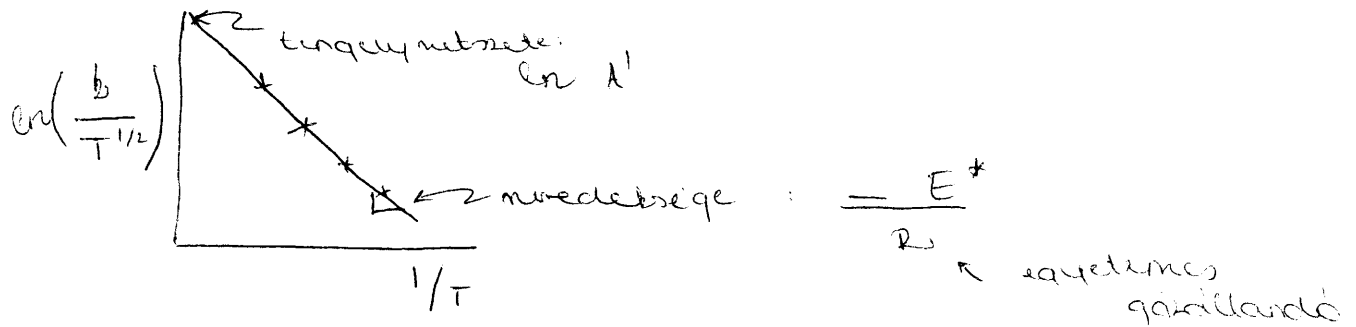
$$k = A e^{-E^*/RT}$$

$$A = A' T^{1/2}$$

$$A' = \pi (r_A + r_B)^2 \left[\frac{8k_B}{\pi \mu} \right]^{1/2} P$$

$$\frac{b_i}{T^{1/2}} = A' e^{-E^*/RT} \rightarrow \ln\left(\frac{b_i}{T^{1/2}}\right) = \ln A' - \frac{E^*}{RT}$$

ábrázoljuk: $\ln\left(\frac{b_i}{T^{1/2}}\right)$ vs $\frac{1}{T} \rightarrow E^*$ aktiválás: E

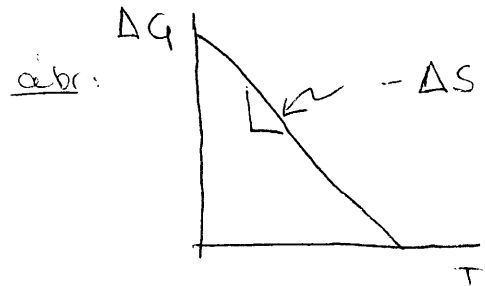


(Gázfázisúak ~ zenü)

$$1. \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

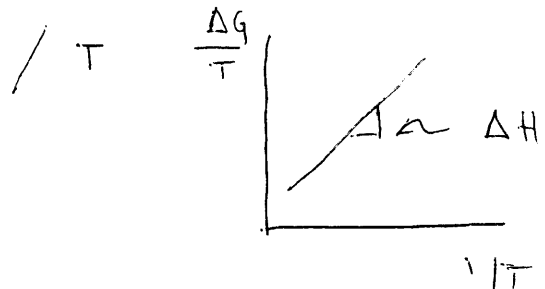
ptenc. deriv. $\rightarrow \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = 0 - \Delta S$

Tiszta $\rightarrow$



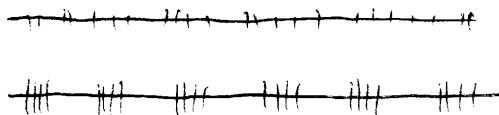
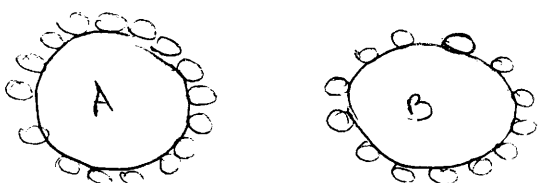
2. Ham 't Hoff egyenlet

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



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

Reakciók oldatokban



az ütközés a kritikus belső

gáz

oldat

(oldószer) { oldószerben

- ütközés számának nagyja
- oldószer min.

E^* nagy

nincs külsőseg

E^* kicsi

DIFFUZIÓ KONTROLLÁLT REAKCIÓ

Gibbs -féle szabadenergia



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

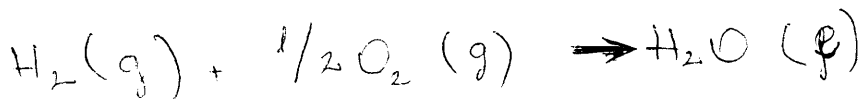
$G = 0$ elem, standard állapotban (tiszta, koncentráció 1)
1 atom nyomás, 298°K

(1 term. $\log = 0$) $\ln 1 = 0$

Özgyűlés szabadenergiája

mol
stand
298K

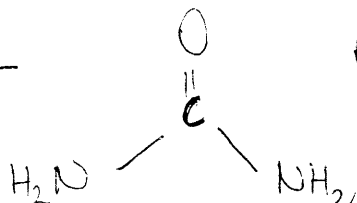
$$\rightarrow \bar{G}_{298}^\circ \text{H}_2(\text{g}) = 0, \bar{G}_{298}^\circ \text{O}_2(\text{g}) = 0$$



$$\Delta G_{\text{képződés}} = \bar{G}_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \bar{G}_{298}^\circ \text{H}_2(\text{g}) - \frac{1}{2} \bar{G}_{298}^\circ \text{O}_2(\text{g})$$

$$\bar{G}_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -56.69 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Urea



$$\text{O} + \text{N} + \text{H} + \text{C} \rightarrow \bar{G}_{298}^\circ \text{urea}(\text{sz}) = -47.12 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Vizes urea oldat

1. víz (oldószer)
2. urea (oldott anyag)

$$\left[dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \right]$$

szab. en.
megváltozása

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{\underbrace{T, P, n_2}_{\text{állandó}}}$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}$$

μ_1, μ_2 = KÉMIAI POTENCIÁL

- nem függ anyag mennyiségétől
- csak összetételétől

- hőm (T), nyomás (P) állandó

- FÁJLAGOS MENNYISÉG

INTENZÍV

- hőmérséklet
- kémiai Potenciál
- nyomás

EXTENZÍV

- tömeg
 - térfogat
 - szabad E
- } anyagmennyiség-től függ

Egyébrny - ~~te~~ vonatkozó

: FÁJLAGOS

Szabadenergia:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Kémiai potenciál

- hajtja a rendszert
- ha rendszert maga a hajtja $\rightarrow$ pot. kiegyenlítődik (~Osmózis)

- hig oldatokban $\rightarrow$ oldószertől ad képet

$$dG = \mu_1 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{kin. pot}}}{dn_1} + \mu_2 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{oldatanyag}}}{dn_2}$$

G Gibbs - jele szabadenergia : szabadentalpia

ΔG változás

$\Delta G = 0$ Egyensúly

T = állandó (37°C - embernél)

P = állandó

} mennyi hamosos munka végezhető?

$$A \rightarrow B \quad \Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q \quad Q = \frac{[B]}{[A]}$$

egyensúly $0 = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K \quad K = \frac{[B]_{\text{eqy}}}{[A]_{\text{eqy}}}$

$$\Delta G < 0$$

egyensúly, állandó

- munkát végez

- rendszer ad le E-t

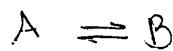


$$\Delta G > 0$$

$$- B \leftarrow 0$$

$$\Delta G = 0$$

- egyensúly



- élő rendszernek

: haldál

Reakciókinematika



$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n$$

rendűsége

aktiválási E

reakció seb. állandó

$k(t)$

enne

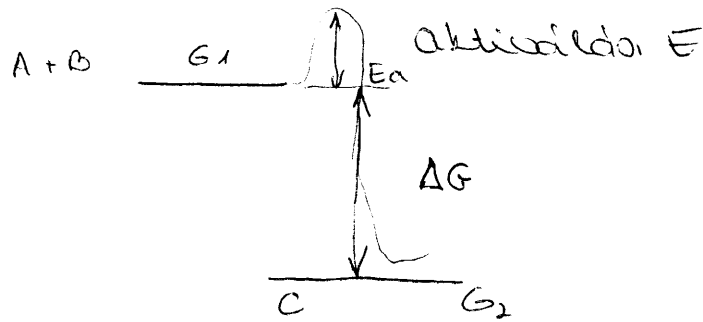
k reakc. seb. együttható

$$v = A \cdot e^{-\frac{E_A}{2 \cdot T}}$$

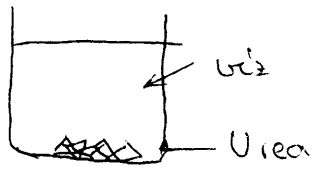
$$A \propto T^{1/2}$$

elnyagolható

- has képest



G Gibbs-féle szabadenergia, szabadentalpia



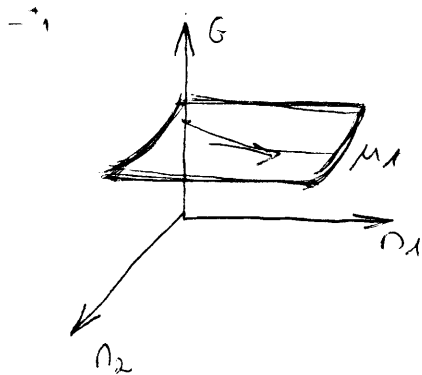
ΔG

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{\substack{n_2, T, P \\ \text{all}}} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{\substack{n_1, T, P \\ \text{all}}} dn_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\substack{n_1, n_2, P \\ \text{all}}} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{\substack{n_1, n_2, T \\ \text{all}}} dP =$$

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

$\downarrow$
nű

többit állandónak tekintjük



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

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

additívitási szabály

teljes differenciál:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$$

$$0 = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$$

Gibbs-Duhem
egyenlet

→ ha ismerjük μ_1 -et → ki lehet számítani μ_2 -t.
 $\mu(T, P, n_1/n_2)$ függvénye

$$d\mu_2 = -\left(\frac{n_1}{n_2}\right) d\mu_1$$

$$\int_{\mu_2^0}^{\mu_2} d\mu_2 = -\int \frac{n_1}{n_2} \cdot d\mu_1$$

$$\mu_2 - \mu_2^0 = -\int \frac{n_1}{n_2} \cdot d\mu_1$$

Raoult törvény: kémiai potenciál ideális oldatra

$$\mu_1 = \mu_1^0 + R \cdot T \cdot \ln X_1$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{móltört} \quad \left(\frac{\text{adott mol}}{\Sigma \text{ mol}} \right)$$

μ_1^0 : standard kémiai potenciál

μ_1 : adott kém. pot.

Ideális oldat = 'Híg oldat' $X_1 \approx 1$ $X \leq 1$

Reális oldat — Törvény

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{P_1}{P_1^0} \quad \left. \begin{array}{l} \text{gőznyomások} \\ \text{hányadosa} \end{array} \right\} \text{tiszta víz oldat}$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \frac{X_1}{X_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

$$X_1 + X_2 = 1 \Rightarrow dX_1 + dX_2 = 0 \Rightarrow dX_2 = -dX_1$$

$$d\mu_1 = \cancel{d\mu_1^0} + R \cdot T \cdot d(\ln X_1) \rightarrow \frac{dX_1}{X_1}$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + R \cdot T \ln \frac{P_1}{P_1^0}$$

$$\boxed{\mu_1 = \mu_1^0 + R \cdot T \cdot \ln X_1}$$

$$d\mu_1 = R \cdot T \frac{dx_1}{x_1}$$

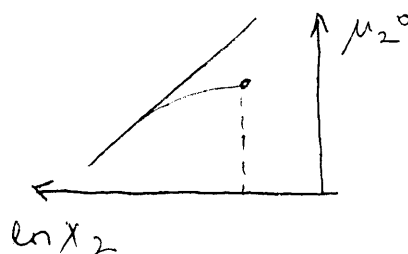
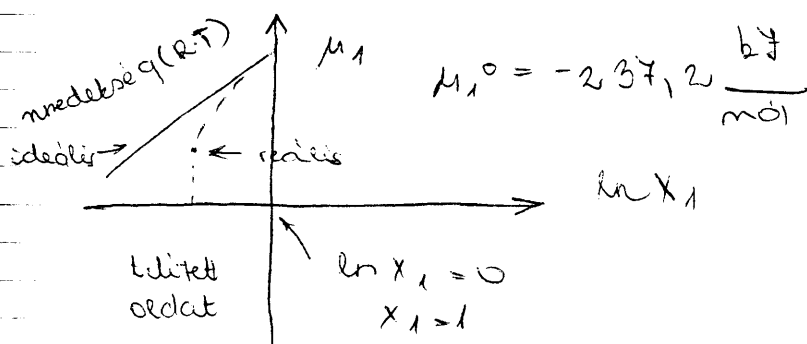
$$\mu_2 - \mu_2^0 = - \int \frac{n_1}{n_2} R \cdot T \frac{dx_1}{x_1}$$

$$\mu_2 - \mu_2^0 = -R \cdot T \int \frac{x_1}{x_2} = R \cdot T \cdot \frac{dx_2}{x_2}$$

$$\boxed{\mu_2 = \mu_2^0 + R \cdot T \cdot \ln x_2}$$

(híg oldat)
 $x_1 \approx 1$
 $x_2 \approx 0$

$$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow dx_1 + dx_2 = 0 \Rightarrow dx_2 = -dx_1$$



$$\mu_1 = \mu_1^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_1}{p_0} \right) \text{ realis oldat}$$

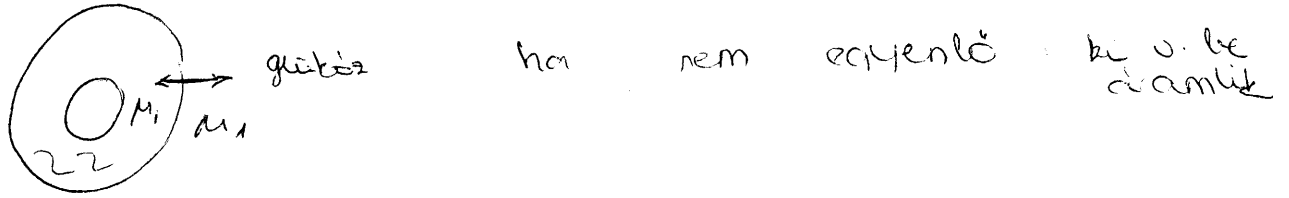
X móltört $\lambda = \frac{n_1}{\sum n_i}$

molaritás $\frac{n_1}{V} \left(\frac{\text{mól}}{\text{dm}^3} \right) \text{ M } (25^\circ\text{C})$

(molaritás $\frac{n_1}{\text{oldószer tömege}}$ $\frac{\text{mól}}{\text{kg}}$ ← oldott anyag
← oldószer)

glükóz 0,01 - 0,1 M
NaCl $\approx 0,001 \text{ M}$
szén-dioxid $10^{-6} - 10^{-5} \text{ M}$

Szept. az az anyaq, ami szabadon át tud járni a fázisok között $\rightarrow$ kém. potenciálja egyenlő



(, egyensúly esetén a KÉMIAI POTENCIÁL megegyezik azon fázisok között, ahol átjárható)

X móltört $X = \frac{n_1}{\sum n_i}$

molaritás $\frac{n_1}{V} \left(\frac{\text{mól}}{\text{dm}^3} \right) M (25^\circ\text{C}) = c$

(molaritás $\frac{n_1}{\text{oldószertömege}}$ $\frac{\text{mól}}{\text{kg}}$ $\swarrow$ oldott anyag $\nwarrow$ oldószer)

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2 / 18}{n_1 / 18 + n_2 / 18} = \frac{C_2}{C_1 + C_2}$$

Zh. $C_{\text{viz}} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 55,55 \text{ M}$ / víz oldat/

víz moláris koncentrációja: $M_{w_{\text{viz}}} = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$X = \frac{C_2}{C_1 + C_2}$ $\swarrow$ 0,01 (oldott anyag) $\approx \frac{C_2}{55,55}$

55,55 $\uparrow$ 0,01 $\downarrow$

eltanyagolható

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_2}{55,55}$$

$$\mu_2 = \underbrace{\mu_2^\circ - R \cdot T \cdot \ln 55,55}_{\mu_2^\square} + R \cdot T \cdot \ln C_2$$

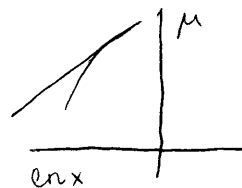
$$\mu_2 = \mu_2^\circ + R \cdot T \cdot \ln C_2 \quad \leftarrow \frac{\text{mól}}{e}$$

v. már kiszámítható
/Rendelt - törv.
Φ mértékegység/

$\frac{C_2}{1M}$

Ideális eset:

$$\mu_{id} = \mu_{id}^\circ + R \cdot T \cdot \ln C_2$$



aktivitás

- jele: a
- mértékegység (M)

$$a_2 = \gamma_2 \cdot C_2 \quad \leftarrow (M)$$

AKTIVITÁSI KOEFFICIENS

$$\mu_{id} = \mu_{id}^\circ + R \cdot T \cdot \ln C_2$$

$$\mu_{rea} = \mu_{id}^\circ + R \cdot T \cdot \ln a_2$$

AKTIVITÁS

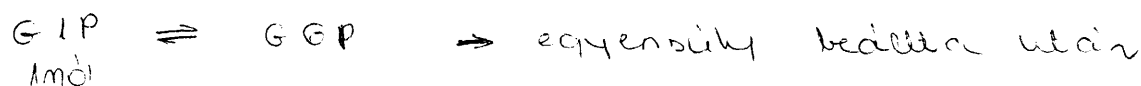
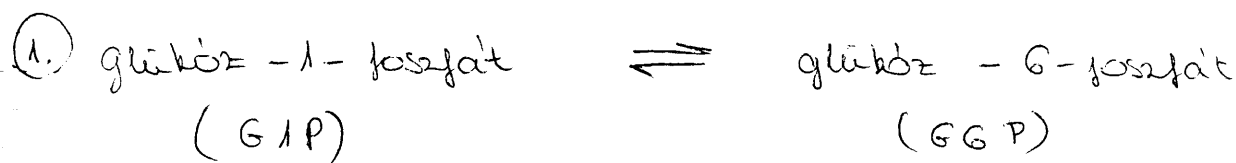
- koncentrációt oldatokban
- akoeff. : 2 mennyiség között + terendi a kapcsolatot

$$\mu_{id} = \mu_{id}^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_2}{C_2}$$

$$\mu_{rea} - \mu_{ideal} = R \cdot T \cdot \ln \gamma_2$$

Gyakorlat 2.

/zn-hoz hasonló/



$$\Delta G^\circ = -7,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mól}} \quad (25^\circ\text{C})$$

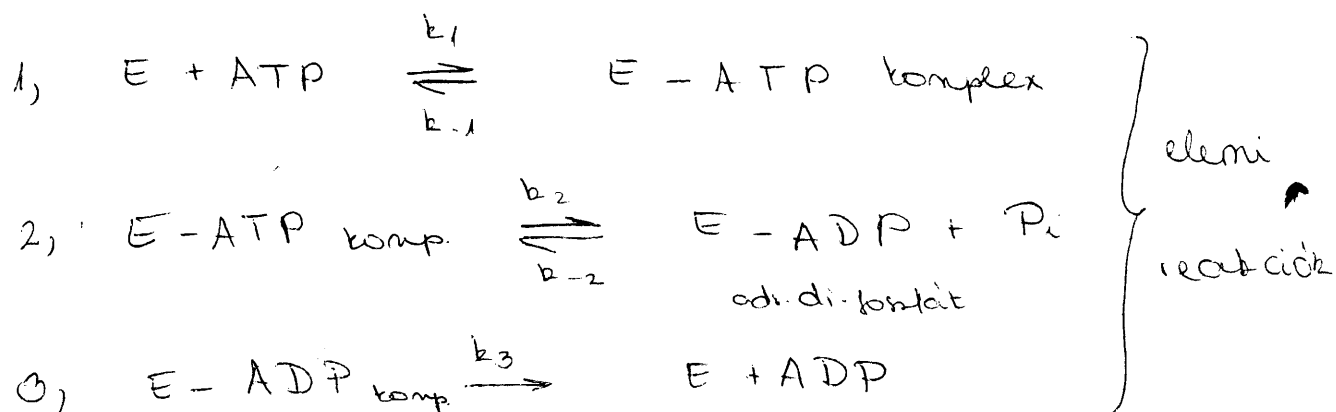
$$R = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mól}}$$

$$\underline{U_0} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = \frac{\Delta G^\circ}{\ln(-RT)} = 14,55$$

② ATP E (enzim)

adrenalin-tri-foszfát



sebesség meghatározó lépés

• Mi a bruttó reakció egyenlet?



többi kiment

• reaktáns : ATP

• katalizátor : E

/rész vesz, de végtermékekben nem jelenik meg /

• átmeneti termék : E-ATP, E-ADP

• végtermék : ADP, P_i

$$\frac{-d[ATP]}{dt} = ?$$

$$v_3 = k_3 \cdot [E-ADP] = - \frac{d[ATP]}{dt}$$

Elemi reakció : rendszerre = Hány molekula alából át



~~$K_3 \neq 0$~~

$$K_2 = \frac{[E - ADP][P_i]}{[E - ATP]} = \frac{k_2}{k_{-2}} \Rightarrow [ADP] = \frac{K_2 [E - ATP]}{[P_i]}$$

$$K_1 = \frac{[E - ATP]}{[E] \cdot [ATP]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow [E - ATP] = K_1 [E][ATP]$$

$$[E - ADP] = \frac{K_1 K_2 [E][ATP]}{[P_i]}$$

$$V_3 = V_{\text{net}} = k_3 \frac{K_1 K_2 [E][ATP]}{[P_i]} = \frac{k_3 k_2 k_1 [E][ATP]}{k_{-1} \cdot k_{-2} [P_i]}$$

3. $E_A = 310 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$t_1 = 20^\circ\text{C}$ } Hogyan változik a reakció sebessége?
 $t_2 = 25^\circ\text{C}$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$V_1 = k_1 [A][B] \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$V_2 = k_2 [A][B]$$

$$k_1 = A e^{-\frac{E_A}{RT_1}} \quad \Rightarrow \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{A e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}{A e^{-\frac{E_A}{RT_1}}}$$

$$k_2 = A e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad R = 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

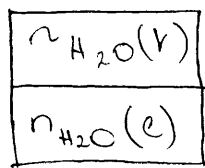
$$T = t + 273$$

$$T_1 = 293 \text{ K}$$

$$T_2 = 298 \text{ K}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{31 \cdot 10^5 \text{ J/mol}}{8,3144 \text{ J/mol}} \left(\frac{1}{293 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)} e^{2,135} = \underline{\underline{8,45}}$$

heterogén zárt rendszer : OZMÓZIS



$$dG_{\text{rendszer}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right) dn_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right) dn_1$$

v : víz
 l : "vízgőz"

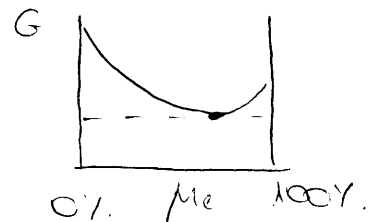
$$dG = \mu_l dn_l + \mu_v dn_v$$

$$n_l + n_v = \text{konstans} \quad dn_l + dn_v = 0 \Rightarrow dn_l = -dn_v$$

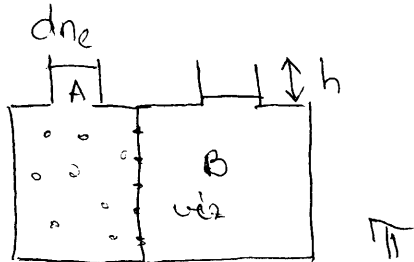
$$dG = \mu_l dn_l - \mu_v dn_l = (\mu_l - \mu_v) dn_l$$

$$\frac{dG}{dn_l} = \mu_l - \mu_v$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_l}$$



permeabilis membrán



$$\mu_l - \mu_v = 0 \quad \mu_l \neq \mu_v$$

$$M = 25.000$$

$$10 \text{ g/l} \quad h = 10 \text{ cm} \quad g = 980 \text{ cm/s}^2$$

π

$$\pi \text{ (dyn/cm}^2\text{)} = h \text{ (cm)} \cdot \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} \cdot g \text{ (cm/s}^2\text{)}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$$

$$\mu(T, p, x)$$

$$\mu_{1,A}(T, p + \pi, x_{1,A}) = \mu_{1,B}(T, p, x_{1,B})$$

$$\mu = f(p, x)$$

$$\mu_{1,A}(p + \pi, x_{1,A}) = \mu_{1,A}^\circ(\pi + p) + RT \ln \gamma_{1,A} x_{1,A}$$

$$\mu_{1,B}(p, x_{1,B}) = \mu_{1,B}^\circ(p) + RT \ln \gamma_{1,B} x_{1,B} = \mu_{1,B}^\circ(p) \quad \text{if } x_{1,B} = 1, \gamma_{1,B} = 1$$

nivel tízes víz

$$\mu_{1,A}^{\circ} (\pi + p) + RT \ln \gamma_{1,A} x_{1,A} = \mu_{1,B}^{\circ} (p)$$

$$\mu_{1,A}^{\circ} (\pi + p) - \mu_{1,B}^{\circ} (p) = -RT \ln x_{1,A} - RT \ln \gamma_{1,A}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \mu$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \right] = \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} \right] = \left[\frac{\partial}{\partial n} (V) \right]_{T,p} =$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} = \bar{V} \quad \text{molar volume}$$

$$\partial \mu_1^{\circ} \quad p \rightarrow p + \pi$$

$$\mu_1^{\circ}(p + \pi) - \mu_1^{\circ}(p) = (\bar{V}_1^{\circ}) (\pi)$$

$$\int_p^{p+\pi} \partial \mu_1^{\circ} = \int_p^{p+\pi} \bar{V}_1^{\circ} \partial p$$

$$\mu_1^{\circ}(p + \pi) - \mu_1^{\circ}(p) = \bar{V}_1^{\circ} \pi$$

$$\bar{V}_1^{\circ} \pi = -RT \ln x_{1,A} - RT \ln \gamma_{1,A}$$

$$x_2 = 10^{-5}$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad x_1 = 1 - x_2$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_1^{\circ} \pi &= -RT \ln (1 - x_2) - RT \ln \gamma_1 \rightarrow \bar{V}_1^{\circ} \pi = +RT x_2 - RT \ln \gamma_1 \\ &= RT \frac{n_2}{n_1} - RT \ln \gamma_1 \end{aligned}$$

$$\ln(1 - d) = -d$$

$$\ln(1 + d) = d$$

$$d \ll 1$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} \quad n_1 \gg n_2$$

$$\pi = \frac{RT n_2}{n_1 \bar{V}_1^{\circ}} - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^{\circ}}$$

$$\pi = \frac{RT n_2}{V} - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^{\circ}}$$

$$\pi = \frac{RT x_2}{\bar{M}_2} - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^{\circ}}$$

$$n_1 \bar{V}_1^{\circ} = V_1$$

$$\gamma_1 \approx 1 \rightarrow \ln \gamma = 0$$

$$\pi = \frac{RT x_2}{\bar{M}_2} = C_2 RT$$

$$\pi \cdot V_{\text{total}} = n_2 RT$$

$$C_2 = \frac{n_2}{V_{\text{total}}}$$

$$\pi = 0,01 \text{ atm}$$

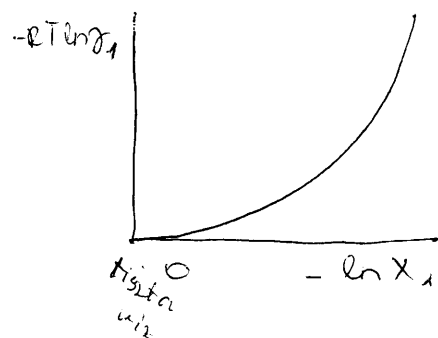
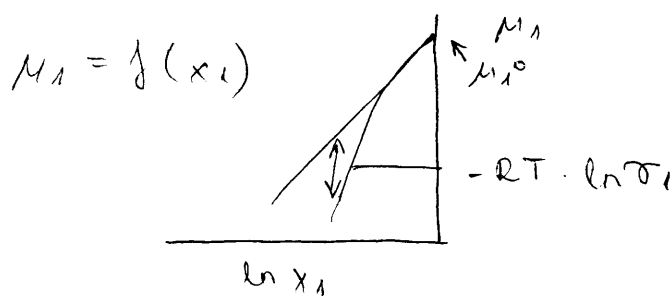
$$M_2 = \frac{RTW_2}{\pi}$$

$$C_2 = \frac{n_2}{V_{\text{total}}}$$

$$C_2 = \frac{W_2}{M_2}$$

$$C: \text{mol/l} \quad \text{mol/dm}^3 \quad W: \text{g/l} \quad M: \text{g/mol}$$

$$\pi = \frac{RTW_2}{M_2} - \frac{RT}{V_1^0} \ln \gamma_1$$



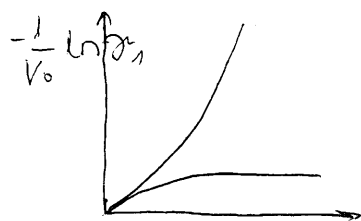
$$\ln x_1 = 0 \quad \ln \gamma_1 = 0$$

$$x_1 = 1 \quad x = 1$$

$$-\ln x_1 = -\ln(1-x_2) \approx x_2$$

$$\frac{1}{RT} \frac{RT}{V_1^0} \quad 55,55 M_2$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{C_2}{55,55} = \frac{W_2}{55,55}$$



$$-\frac{1}{V_1^0} \ln \gamma_1 = B_0 + B_1 W_2 + B_2 W_2^2 + \dots$$

$$W_2 = 0 \quad -\frac{1}{V_1^0} \ln \gamma_1$$

$$B_1 = ?$$

$$\frac{\partial \left(-\frac{1}{V_1^0} \ln \gamma_1 \right)}{\partial W_2} = B_1 + 2B_2 W_2$$

$$W_2 = 0$$

$$B_1 = 0$$

$$-\frac{1}{V_1^0} \ln \gamma_1 = B_2 W_2^2 + B_3 W_2^3 + \dots$$

$$\pi = RT \frac{W_2}{M_2} + RT (B_2 W_2^2 + B_3 W_2^3 + \dots)$$

$$\frac{\pi}{w_2} = RT \left(\frac{1}{M_2} + B_2 w_2 + \underbrace{\text{magyarabb rendű tagok}}_{\text{elhanyagolható}} \right)$$

$$\frac{\pi}{w_2} = RT \left(\frac{1}{M_2} + B_2 w_2 \right) \quad \text{virális expanszió}$$

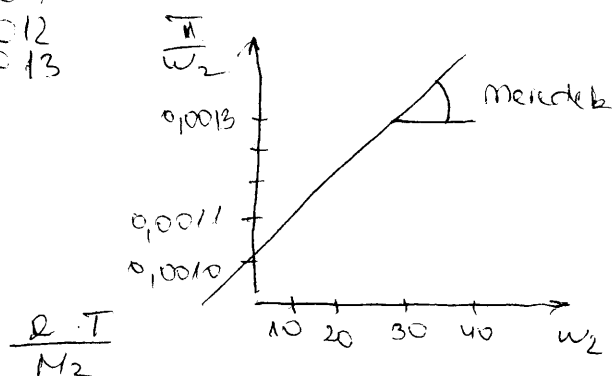
$\swarrow$ 1. vir. koef. $\searrow$ 2. v. k.

$$-\frac{1}{V_1^0} \ln \mathcal{D}_1 = B_2 w_2^2 + B_3 w_2^3 + \dots$$

$$\pi = RT \frac{w_2}{M_2} + RT (B_2 w_2^2 + B_3 w_2^3 + \dots)$$

w_2 (g/l)	π (atm)	$\frac{\pi}{w_2}$ (atm/g l ⁻¹)
10	0,011	0,0011
20	0,024	0,0012
30	0,039	0,0013

$$\frac{\pi}{w_2} = \frac{RT}{M_2} + R \cdot T \cdot B_2 \cdot w_2$$

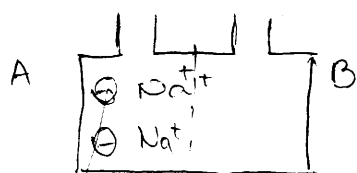


A B

A C₁ C₂

$$\pi = RT \Delta C$$

$$\Delta C = C_2 - C_1$$



$$[P^G]_A = a \quad \text{Na}^+ = ? \quad [Na^+]_A = a$$

$$\pi = RT \cdot 2a$$

Elektrolitok termodinamikája

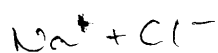


$$G = \mu_{H_2O} n_{H_2O} + \mu_{NaCl} n_{NaCl}$$

$$n_{NaCl} = n_{Na^+} = n_{Cl^-}$$

$$\mu_{NaCl} = \mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-}$$

$$\mu_{Na^+} \stackrel{?}{=} [Na^+]$$



$$G = \mu_{H_2O} n_{H_2O} + \mu_{Na^+} n_{Na^+} + \mu_{Cl^-} n_{Cl^-}$$

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \gamma_+ C_+$$

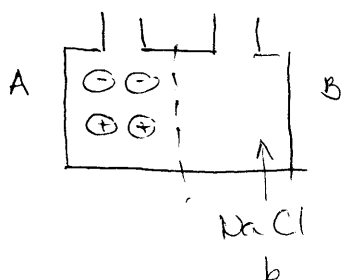
$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_- C_-$$

$$\mu_{NaCl} = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^\circ + \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_+ \gamma_- C_+ C_-$$

$$\mu_{\pm}^\circ = \frac{\mu_+^\circ + \mu_-^\circ}{2} \quad \gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$$

$$\mu_{NaCl} = 2\mu_{\pm}^\circ + RT \ln \gamma_{\pm}^2 C_+ C_-$$

Fehérje:



$$V_A = V_B$$

$$[P^-] = a$$

$$[Na^+] = a$$

$$\pi = R \cdot T \sum C_i$$

P. fehérje !!

$$\pi = R \cdot T \sum C_i$$

A B

$$[P^-] = a \quad [P^-] = 0$$

$$[Na^+] = a \quad [Na^+] = b$$

$$[Cl^-] = 0 \quad [Cl^-] = b$$

kezdet

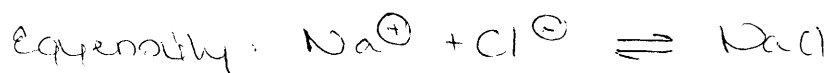
A B

$$[P^-] = a \quad [P^-] = 0$$

$$\Rightarrow [Na^+] = a + x \quad [Na^+] = b - x$$

$$[Cl^-] = x \quad [Cl^-] = b - x$$

ÖZMÉRÉS nemcsak a koncentrációk különbségeit figy-eben számoljuk.



$$K_d = \frac{[Na^+]_A [Cl^-]_A}{[NaCl]_A} = \frac{[Na^+]_B [Cl^-]_B}{[NaCl]_B}$$

$$(a+x)x = (b-x)^2 \quad x = \frac{b^2}{a+2b}$$

$$\pi = R \cdot T ([P^-]_A + [Na^+]_A + [Cl^-]_A - [Na^+]_B - [Cl^-]_B)$$

$$\pi = R \cdot T (a + a + x + x - (b-x) - (b-x)) \rightarrow \pi = R \cdot T (2a + 4x - 2b)$$

$$\boxed{[Na^+]_A [Cl^-]_A = [Na^+]_B [Cl^-]_B}$$

$$b=0 \quad \pi = R \cdot T \cdot 2a$$

$$b \gg a \quad \pi = R T a$$

Φ n db Na^+

$$[Na^+]_A = na + x \quad x = -\frac{b^2}{na + 2b}$$

$$\pi = RT(a + na + x - (b - x) - (b - x))$$

DONNAN POTENCIAL

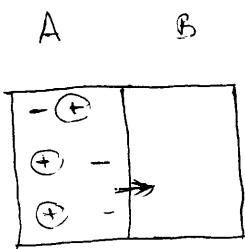
Φ μ $\Phi > 0$ munkavégzés

$\Phi < 0$

$$\frac{q}{C} = V \quad mV$$

$$W = \sum Na \cdot e \Phi = \sum z \cdot F \cdot \Phi \quad L = 1,6 \cdot 10^{-19}$$

$\downarrow$ munka
 $\sum$ az összes részecskénél
 Na az összes részecskénél



$$A \quad [P^-] = 10^{-5} M$$

$$[Na^+] = 10^{-5}$$

$$B \quad [Na^+] = 10^{-11} M$$

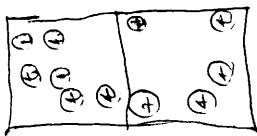
$$O \quad \Phi = 0$$

$$O \quad W = \Phi_B = 0$$

$$W = \Phi_A = 0$$

$$\Delta \Phi = \Phi_B - \Phi_A$$

$$\Delta \Phi_D = \Phi_B - \Phi_A \approx 360 mV$$



μ^- = elektrokémia potenciál

$$\bar{\mu}_+ = \left(\frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{T, P, n_-}$$

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln \gamma_+ C_+ + \sum z F \Phi$$

$$(\bar{\mu}_+)_{\text{A}} = (\bar{\mu}_+)_{\text{B}}$$

$$(\bar{\mu}_+)_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{P}) + RT \ln (\gamma_+ C_+)_{\text{B}} + z_+ F \Phi_{\text{B}}$$

$$-(\bar{\mu}_+)_{\text{A}} = \mu_{\text{A}}^{\circ}(\text{P} + \text{H}) + RT \ln (\gamma_+ C_+)_{\text{A}} + z_+ F \Phi_{\text{A}}$$

$$0 = 0 + RT \ln \frac{(\gamma_+ C_+)_{\text{B}}}{(\gamma_+ C_+)_{\text{A}}} + z_+ F (\Phi_{\text{B}} - \Phi_{\text{A}})$$

$$\Phi_{\text{B}} - \Phi_{\text{A}} = \Delta \Phi = -\frac{RT}{z_+ F} \ln \left[\frac{(\gamma_+ C_+)_{\text{B}}}{(\gamma_+ C_+)_{\text{A}}} \right]$$

$$10^{-5} \text{ M} \quad \gamma_+ \rightarrow 1$$

$$\Delta \Phi = -\frac{RT}{z_+ F} \cdot \ln \left[\frac{(C_+)_{\text{B}}}{(C_+)_{\text{A}}} \right]$$

$$C_{+\text{A}} = 10^{-5} \text{ M}$$

$$C_{+\text{B}} = 10^{-11} \text{ M}$$

behaltenesilver:

$$\underline{\underline{\Delta \Phi = 360 \text{ mV}}}$$