

Elektrolitok termodinamikája

Debye-Hückel elmélet
sűrűsége

Töltésmegosztó egyensúly

Scatchard alakítás
kötőhelyek sűrűsége, z
maxima, n

$[C] = \text{mol/l}$ koncentráció
 $a = \gamma C$ aktivitás $[a] = \text{mol/l}$

γ aktivitási koefficiens // milyen távol vagyunk az egyensúlytól
viszonyra minél közelebb vagyunk 1-hez,
annál közelebb vagyunk az egyensúlyhoz

$\gamma < 1$ vonzás a részecskék közt
 $\gamma > 1$ taszítás

Eddig semleges töltésű oldott anyagokat vizsgáltunk,
de lehet némi $+$ és $-$ töltésű ionokat is

γ_+ , γ_- Na^+ , Cl^-

$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$ közepes ionaktivitási koefficiens, ezt tudjuk mérni,
// milyen mértékű az ideáltól való eltérés
a részecskék között minden kölcsönhatást egyszerre jelölve

Debye-Hückel elmélet

Coulomb jellegű kölcsönhatások a részecskék közt

ism. kémiai potenciál standard kémiai potenciál

$$\mu_{\text{ion}} = 2 \mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm}^2 C_+ C_-$$

$$\mu_{\text{ion}} = 2 \mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm}^2 + RT \ln C_+ C_-$$

energia-termodinamikai
mennyiség,
a nemidearitással
függ össze

a rendszer szabadenergia-jához valencia
hátszámát

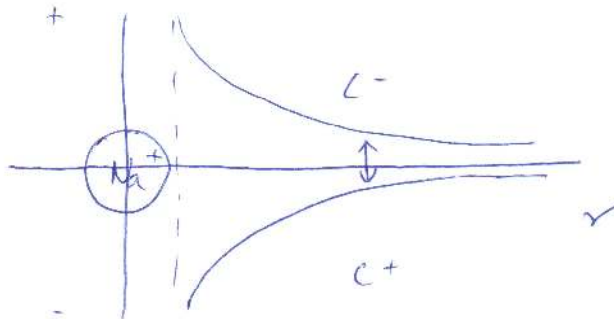
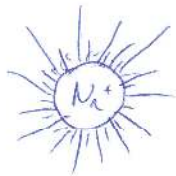
$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.5 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

I : ionerősség, a koncentrációval függ össze

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

↑ összkoncentráció

Az oldatok dinamikus rendszerek, folyamatos mozgás végtelenig, ionok körül dinamikus ionatmoszféra, gradienssel jellemezhető



A két közt
különbség adja
az ionatmoszférát

Coulomb - törvény

$$F = \frac{z_1 z_2}{D r^2}$$

D: dielektrikus állandó

z_1, z_2 : töltések (ese)

r = távolság (cm)

F = erő (din)

D levegő ≈ 1

D víz $\approx 80 \Rightarrow$ az ionos
diszociáció alapja

Elektromos
terés

Egységnyi próbatöltésre ható erő

$$E = \frac{F}{z_2} = \frac{z_1}{D r^2}$$

Elektromos potenciál, ϕ , olyan fizikai mennyiség
a ~~potenciál~~ távolság nemintenzitív mennyiség maga az erőteljes
negatív

$$-\frac{\partial \phi}{\partial r} = E \text{ (erő / egységtöltés)}$$

$$E = \frac{F}{z_2} = \frac{\partial \phi}{\partial r}$$

$$\int_{-\infty}^r \partial \phi = - \int_{-\infty}^r \frac{F}{z_2} dr \Rightarrow \phi(r) - \phi_{(-\infty)} = - \int_{-\infty}^r \frac{F}{z_2} dr$$

Ugyekesen 0 a potenciál

$$\phi(r) = - \int_{-\infty}^r \frac{F}{z_2} dr$$

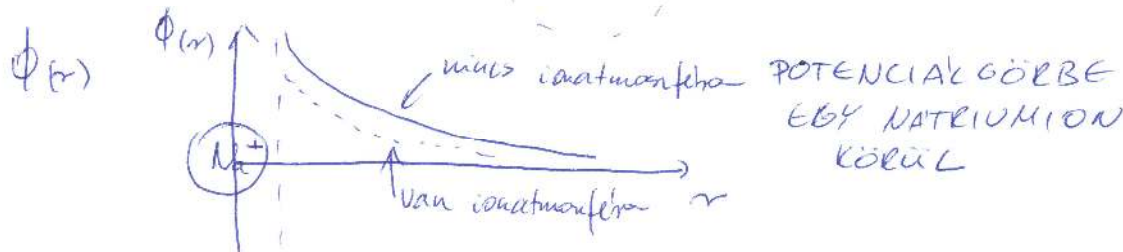
$$\frac{E}{z_2} = \frac{z_1}{Dr^2} \quad (\text{Coulomb})$$

$$\phi(r) = -\frac{z_1}{D} \int \frac{dr}{r^2} = \frac{z_1}{D} \left[\frac{1}{r} \right] = \frac{z_1}{Dr}$$

$$\boxed{\phi(r) = \frac{z_1}{Dr}}$$

NINCS IONATMOSZFERA

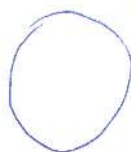
$$z_1 - r$$



Kérdés: Mivel befolyásolja az ionatmoszfera jelenléte $\phi(r)$ -t?

- ⇒ Ámlyekdják az ionok egymást
- ⇒ csökken a potenciál
- + a részecskék közötti kölcsönhatás

Gauss-törvény



gömbön belül töltések, számolhatók úgy, mintha a gömb középpontjában helyezkedne a töltések

// Alkalmazzuk a Maxwell-Boltzmann-eloszlást, majd a Gauss-törvényt a próbátöltésos módszerrel megoldjuk a parciális differenciálegyenletet

$$\boxed{\phi(r) = \frac{z}{Dr} e^{-kr}}$$

DEKRETOZÁS VAN IONATMOSZFERA

$$\boxed{k^2 = \frac{8\pi N_A e^2 I}{1000 D R_B T}}$$

gyűrű

elemi töltés

CGS rendszer miatt átváltás

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

ahol 25°C -on az állandókat összevonva

(4)

Többszörös egyenülty
1 nagy molekulán több kötődés is lehet,
nagy kis molekula hogyan kötődik
Molekuláknak egyedi felismeri mintázata van
⇒ specificitás

ZH-K MEGOLDASA

1) 60020a
30g/l
37°C

a) $\pi = RTC$
 $\uparrow$ koncentráció
 $\frac{30 \text{ g/l}}{60000 \text{ g/mol}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

$\pi = 0,08206 \cdot 310 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$

$\pi = 0,0508 \text{ atm}$
 $\uparrow$ 5 v. x : P

b)

	A	B
P	a	0
Na^+	$n-a+x$	$b-x$
Cl^-	$0+x$	$b-x$

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

$(n-a+x)x = (b-x)^2$

$x = \frac{b^2}{na+2b}$

$\pi = RT \Delta C$

$\Delta C = a + na + x + x - (b-x) - (b-x) = \frac{n \cdot (n+1)a^2 + 2ab}{na+2b}$

$= 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$

felhasználható koncentráció

$\uparrow$ $c_{\text{valb}} = 0,009 \text{ M}$
 $n=3$

2/a) $m_{\text{urea}} = 1 \text{ m}$ 25°C $M_w = 46,07 \text{ g/mol}$
 $\mu_{\text{urea}}^\circ = -197,2 \text{ kJ/mol}$

1kg EG oldat = $\frac{1000 \text{ g}}{46,07 \text{ g/mol}} = 21,7 \text{ mol}$

$X_{\text{mol}} = \frac{n_{\text{urea}}}{n_{\text{urea}} + n_{\text{EG}}} = \frac{1}{22,7} = 4,4 \cdot 10^{-2}$

$X_{\text{EG+old}} = 0,956$

$\mu_{\text{urea}} - \mu_{\text{urea}}^\circ + RT \ln X_{\text{urea}} = -204,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$c = 21,7 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

b) $\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{n/l}{n/l + n/l}$
 $\mu = \mu^\circ + RT \left[\ln c_{\text{urea}} - \ln 21,7 \right]$

$X_{\text{urea}} = \frac{n_{\text{urea}}}{n_{\text{urea}} + n_{\text{EG+old}}}$

$$\mu = \mu^\square + RT \ln c_{\text{mer}}$$

$$x = \frac{c_B}{c_A} = 10^{-3}$$

0

$$790 \text{ kg/m}^3$$

$$1 \text{ kg/dm}^3$$

$$1000 \text{ kg/m}^3$$

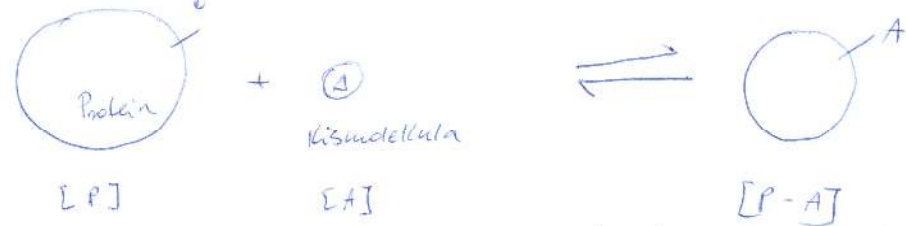
Többsörös egyensúly

Scatchard albrakola's

A scatchard albrakola's nonlinearitásának okai:

1. köztévely heterogenitás
2. Donnan potenciál
3. Debye-Hückel effektus
4. Kooperativitás

Adott egy nagyon nagy molekula, ezen különböző köztévelyek
az a kérdés, hogy egy kis molekula hogyan és hova kötődik }
↓
köztévely



$$K = \frac{[P-A]}{[P][A]}$$

↑
asszociációs
állandó,
termodinamikai

a tömegkatas tömelyek
alkalmazásával

$$K_D = \frac{1}{K}$$

↑
diszociációs állandó

$$\bar{V} = \frac{[P-A]}{[P-A] + [P]} = \frac{\text{kötött A moljainak száma}}{\text{összes fellelhető moljainak száma}}$$

$$K[A] = \frac{[P-A]}{[P]}$$

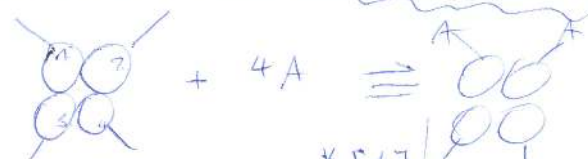
$$\bar{V} = \frac{[P-A]}{[P]} = \frac{K[A]}{1 + K[A]}$$

$$\boxed{\frac{K \cdot [A]}{1 + K[A]} = \bar{V}}$$

telítés
mérleke,
nincs benne P, P-A
⇒ többsörös egyensúlyok

ezek csak a szabad ligandum koncent.
függ a telítés

Többsörös azonos, független köztévely



függetlenek a köztévelyek
nem befolyásolják egymást
K ugyanaz

$$\bar{V} = \frac{K[A]}{1 + K[A]} + \dots + \frac{K[A]}{1 + K[A]} = \frac{4K[A]}{1 + K[A]}$$

$$\boxed{\bar{V} = \frac{nK[A]}{1 + K[A]}}$$

Mit lehet meghatározni meg n -t és x -t?

2

- Kiseb'letleg a laborban: egyensúlyi dialízissel



oldószerrel

[A] oldatával, A -t átengedi, P -t nem

→ A koncentrációja kiegyenlítődik a 2 részben

⇒ A külső körében A meghatározható

→ bent is ugyanannyi len

meghatározás: - ha színes: spektrofotométer

- radioaktív izotóppal való jelöléssel

Mit tudunk: w_p = a fehérje "súlya"

M_w = a fehérje "molekulatömege"

fehérje mólmátrixának száma = $\frac{w_p}{M_p}$

A súlya = w_A

A mólsúlya = M_A

A mólmátrixának száma = $\frac{w_A}{M_A}$

Teljes térfogat = $w_{H_2O} \cdot V_{H_2O} + \frac{M_A}{M_A} \cdot V_A = V$ parciális térfogat

// parciális térfogat akkor következik be, amikor 1 g anyagot hozzáadunk a rendszerhez

// parciális térfogat energiája: kémiai potenciál

Ez nem függ a rendszer méretétől, csak az összetételétől.

$V_{H_2O} = 1,000 \text{ cm}^3/\text{g}$ tiszta víz parciális térfogata

$V_p < V_{H_2O}$ // $\frac{1}{\rho}$ -al arányos

$V_p = 0,425 \text{ cm}^3/\text{g}$

Teljesen tel: $[A]_{\text{kint}} = [A]_{\text{bent}}$ (egyensúlyban)

na radioaktív izotóppal: $\uparrow$ bent meghatározható
specifikus aktivitás = $\frac{\text{cpm}}{\text{mola}}$

← parciális térfogat

$A \text{ mol/ml} = \frac{c_{pm}}{SA} (0.1 \text{ ml})$

↑ specific activity

$$\bar{V} = \frac{\text{összes kötött } [A]}{\text{összes } [P]} = \frac{\text{teljes } A - \text{mentes } A}{\text{teljes } P} = \frac{\frac{W_A}{M_A} - [A]V}{\frac{W_P}{M_P}}$$

Kiválasztott adatok: $K=10^6$ és $n=4$

$[A] \text{ (M)}$	$\bar{V}$	$\bar{V}/[A] \text{ (M}^{-1}\text{)}$
10^{-4}	0,364	$3,64 \cdot 10^6$
10^{-6}	2,000	$2 \cdot 10^6$
10^{-5}	3,640	$0,36 \cdot 10^6$

mérésre rendelkeznek

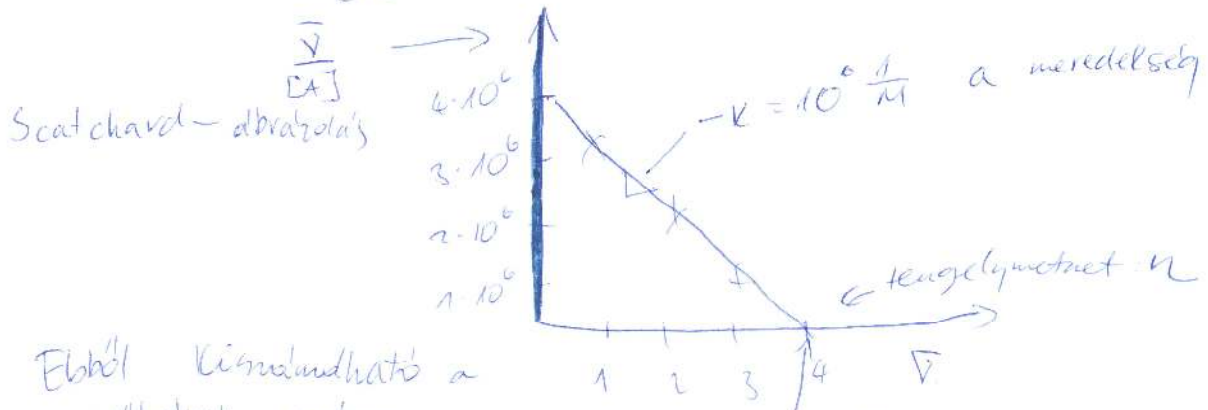
$$\bar{V} = \frac{nK[A]}{1+K[A]} \Rightarrow \bar{V}(1+K[A]) = n \cdot K \cdot [A]$$

$$\bar{V} + K[A]\bar{V} = n \cdot K \cdot [A]$$

$$\bar{V} = nK[A] - \bar{V} \cdot K[A] \quad \text{lineáris}$$

$$\frac{\bar{V}}{[A]} = n \cdot K - K \cdot \bar{V}$$

Ábrázoljuk $\frac{\bar{V}}{[A]}$ -t a teljesség függvényében!



Ebből kimondható a kötőhelyek száma és a kötési erőssége

Ez ideális eset,

amely nem igazán lineáris

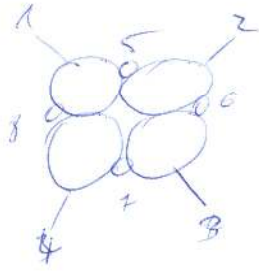
$$\ln \frac{\bar{V}}{[A]} = 0$$

$$\rightarrow nK = K \cdot \bar{V}$$

$$n = \bar{V}$$

Scatchard-ábrákola's
lineáritása

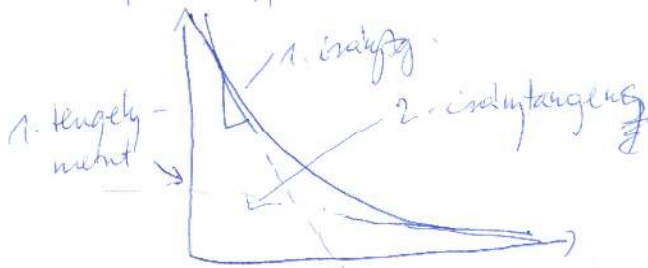
- független kötőhelyek esetén
- arányos
- köté's nélkül



1,2,3,4 erős, arányos K_1
5,6,7,8 gyengébb, arányos K_2

$$\begin{aligned}\bar{Y} &= \bar{Y}_1 + \bar{Y}_2 + \dots + \bar{Y}_7 + \bar{Y}_8 = \\ &= \frac{K_1 [A]}{1 + K_1 [A]} + \dots + \frac{K_2 [A]}{1 + K_2 [A]} = \\ &= \frac{n_1 K_1 [A]}{1 + K_1 [A]} + \frac{n_2 K_2 [A]}{1 + K_2 [A]} = \bar{Y}\end{aligned}$$

Scatchard $\frac{\bar{Y}}{[A]}$ függvényében
Tfh. nagy a különbség.



Kérdeti: iránytangens $\uparrow$ 2. tengely mérték

$$= - \frac{n_1 K_1^2 + n_2 K_2^2}{n_1 K_1 + n_2 K_2} \quad \text{ha } K_1 \gg K_2$$

1. T. $\therefore -K_1$

// ha K_1 -re a nagyobb különbség,
10% -os a bizonytalanság

Végso' indultangens: $-\frac{(n_1+n_2)k_1k_2}{n_1k_1+n_2k_2}$ ha $k_1 \gg k_2$

akkor $v_{IT} = -\frac{(n_1+n_2)}{n_1} k_2$

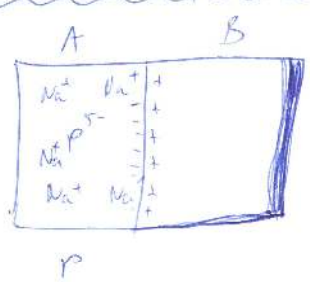
Első tengelymetri: $\frac{(n_1k_1+n_2k_2)^2}{n_1k_1^2+n_2k_2^2}$ ha $k_1 \gg k_2$

Első T.M = n_1

2. tengelymetri = n_1+n_2

4 egyenlet, 4 ismeretlen :)

Dorman effektus



(A)

(B)



A Dorman-potencial) befolyásolja a ligandum membránon való áthaladását.

$[P] = a$

$[P] = 0$

// hogy vételezzük a Dorman-potencial) hatására ellen, hogy a B kompartmentbe nagy mennyiségű Na^+ -t juttatunk.

$[Na^+] = 5a+x$

$[Cl^-] = x$ $\xrightarrow{\text{ahol } b-b}$ $\frac{b-x}{b-x}$

$(C+C_-)_A = (C+C_-)_B$

$(5a+x)x = (b-x)^2$

$x = \frac{b^2}{5a+2b}$

$\Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C+A}{C+B} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(5a+x)}{b-x} \phi = 1,25 mV$

↑ Faraday-állandó
ligandum által fordított kitérőh.
 $n_m = 1$ v: 5

Leppen A^{2+} a kékelt ligandummal.



A Daniell-potenciál mérésekor valószínűleg kékelt ligandummal $\in$ a felhívás old.

$$1,25 \text{ mV} = \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{[A^{2+}]_A}{[A^{2+}]_B} =$$

$$\frac{[A^{2+}]_A}{[A^{2+}]_B} = 1,1$$

10% -kal
kékelt ligandum
segítség

10% -kal
koncentráció van
különb