

Termodinamika na molekularnem nivoju

Kuhamo – kaj je to?

- Ko dovajamo energijo, dvigujemo temperaturo in
 - spreminjamo strukture
 - spreminjamo porazdelitev



Stanje in ravnovesje

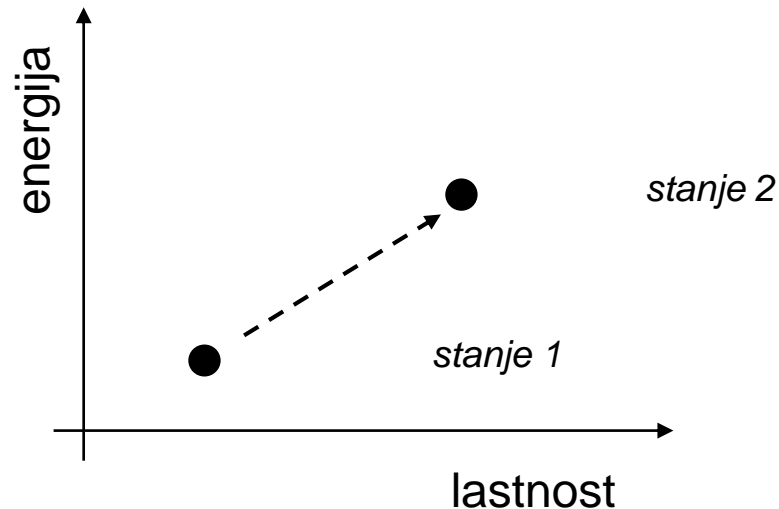
- Kljub temu, da je v ravnovesju, ga lahko majhna motnja potisne daleč iz ravnovesja !



Lahko bi bil kot molekula vode, ki je vezana na protein –
če se pa sprosti, pa jo odnese daleč stran !

Iz enega stanja v drugo

- Ko opravljamo **delo (A)** (proti potencialu) ali ko dovajamo **toploto (Q)**



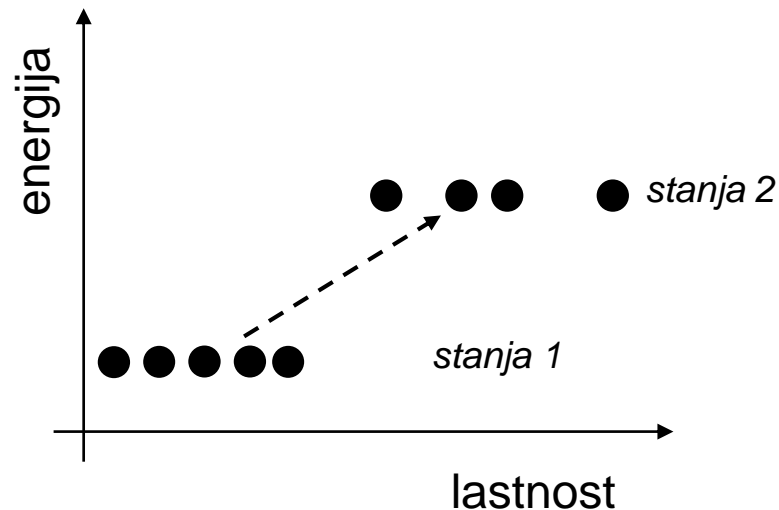
Primeri:

- dvignemo maso
- približamo dva enaka električna naboja
- oddaljimo dve nepolarni molekuli
- razdremo H-vez
- porinemo ion v nepolarno okolje
- razstavimo micelo ali lipidni dvosloj
- denaturiramo protein
- razpnemo DNA



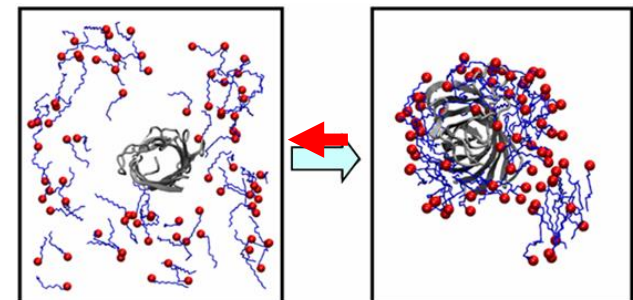
ali v različno kombinacijo drugih (drugačnih) stanj

- Ko prerazporejamo sistem in s tem spreminjamo **entropijo (S)**



Primeri:

- dvigamo enake mase na isto višino vendar v različni smeri
- enakomerno razredčeno skupino enakih električnih nabojev prerazporejamo v bolj razredčeno skupino drobnih gruč
- razstavimo lipidni dvosloj v mnogo micel
- denaturiramo protein, ki zato zapušča agregate



Kam gremo ? - Določa prosta energija (G) !

$$G = E - TS$$

$$G = Fx - k_B T \ln P$$

G ... prosta energija

E ... energija (če je makroskopsko definirana, potem entalpija)

T ... temperatura

S ... entropija

F ... sila

x ... premik

p ... število stanj sistema

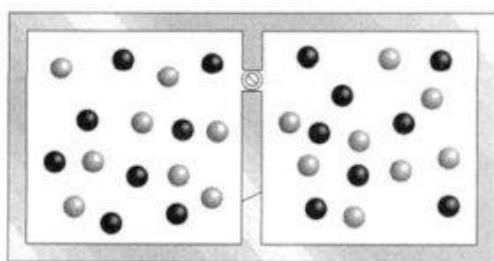
$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Sistem vedno minimizira
prosto energijo:

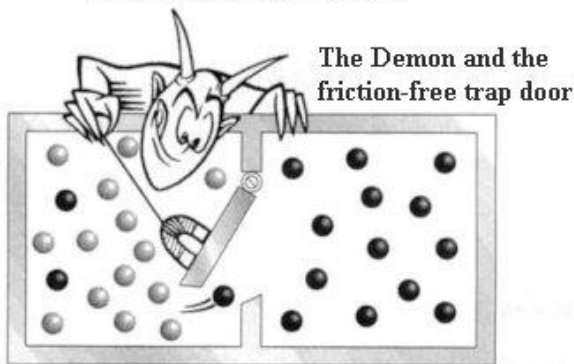
$$\Delta G < 0$$

Nižati entropijo = razlikovati življenje in smrt

Maxwellov demon in celica

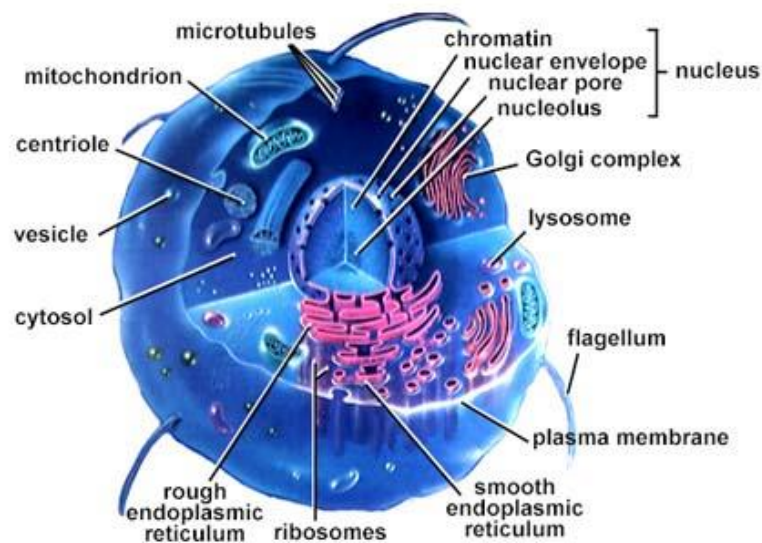


System at Equilibrium



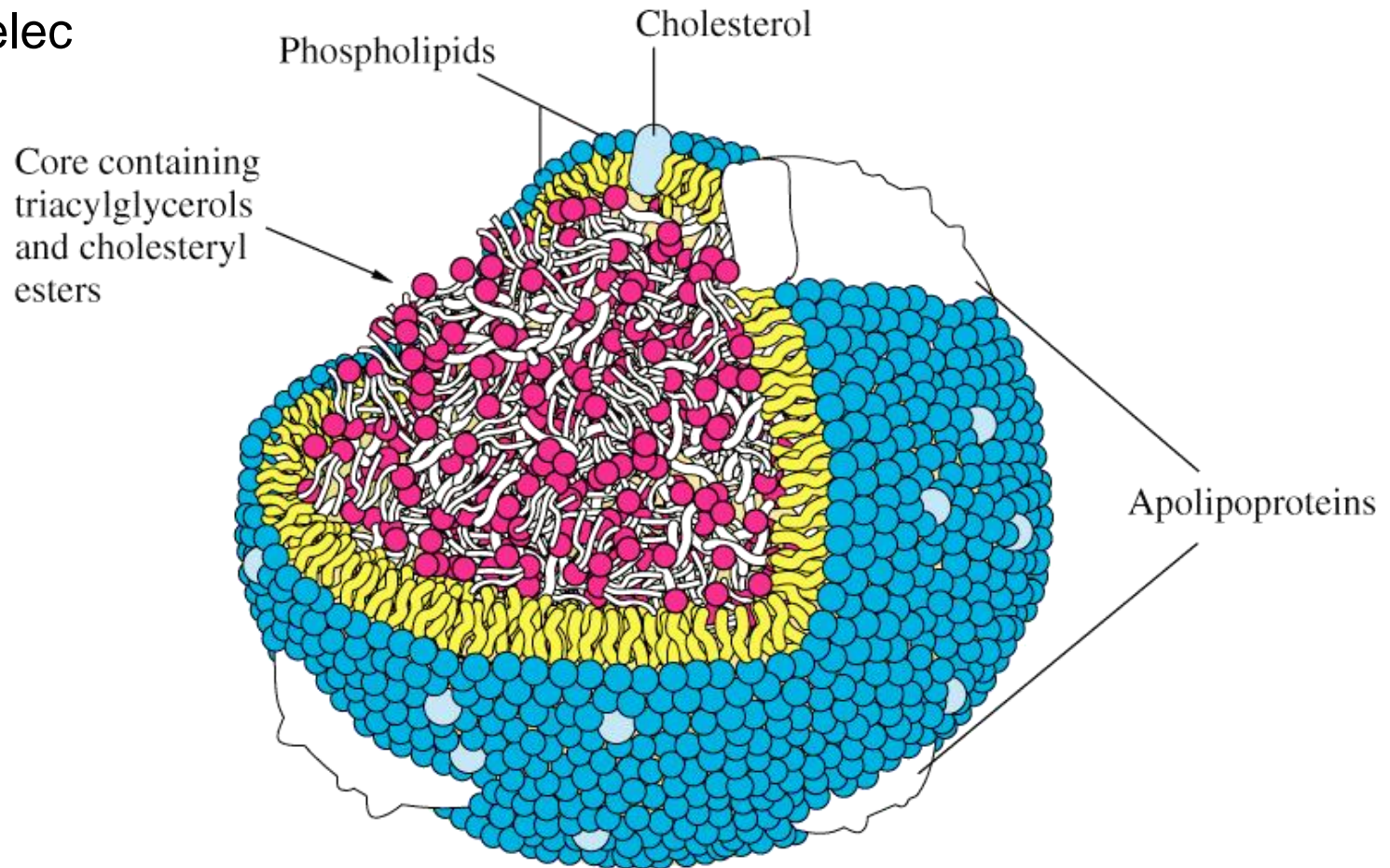
The Demon and the friction-free trap door

**System with Lower Entropy
(in violation of the Second Law)**



Nižati prosto energijo – nadzorovati prenos maščob

- LDL delec

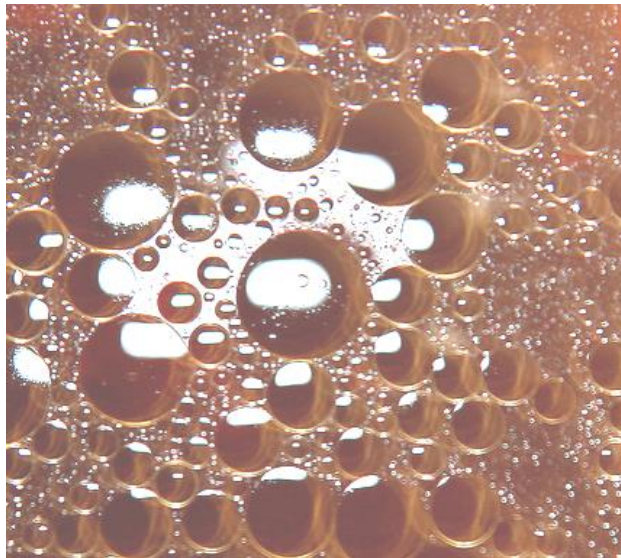


Sprememba temperature

- spremeni porazdelitev med stanji

$$P_2 = P_1 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Boltzmanova porazdelitev



izločanje maščobe
iz juhe pri ohlajanju

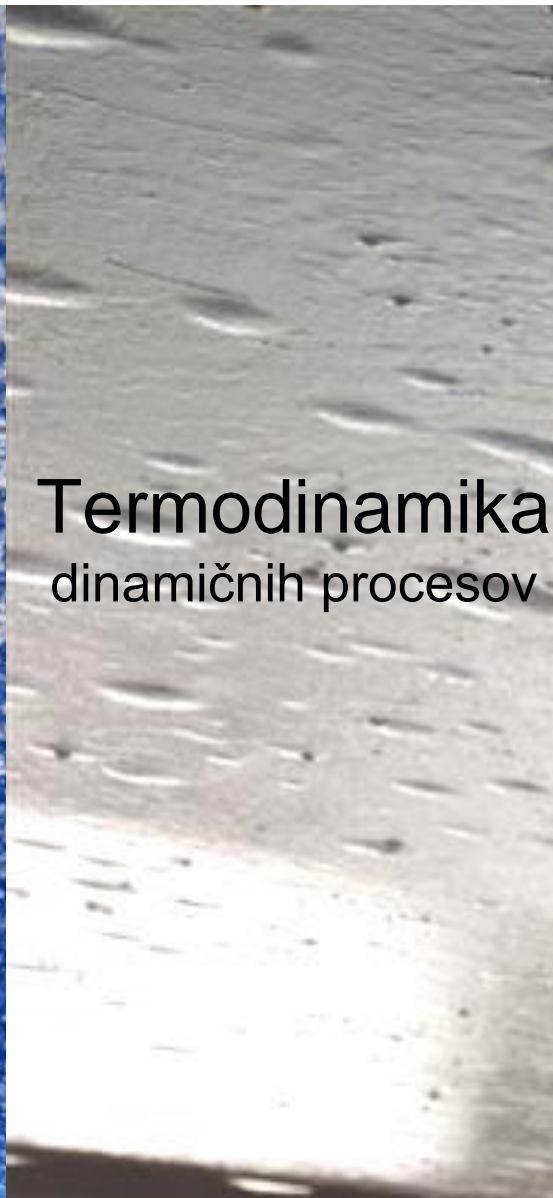


Raztaplanje sladkorja
pri kuhanju marmelade





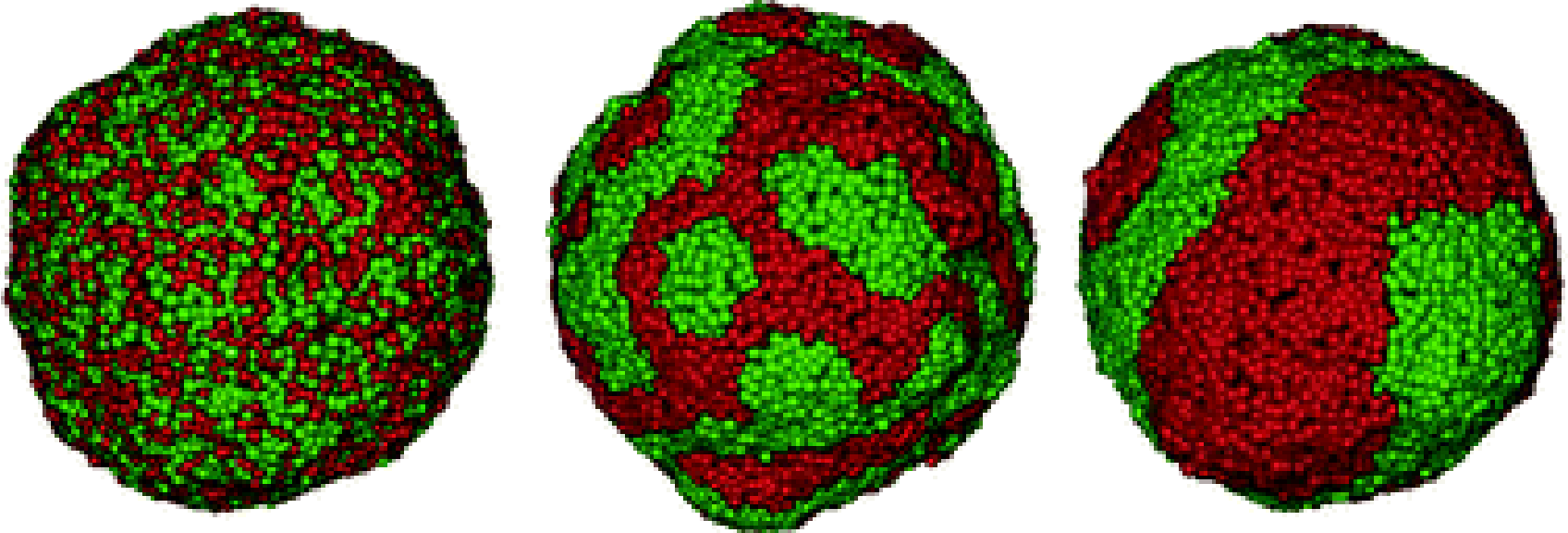
Termodinamika dinamičnih procesov



Ločitev stanj (fazna separacija)

- ko meja stane ogromno energije, sistem žrtvuje konformacijsko kompleksnost

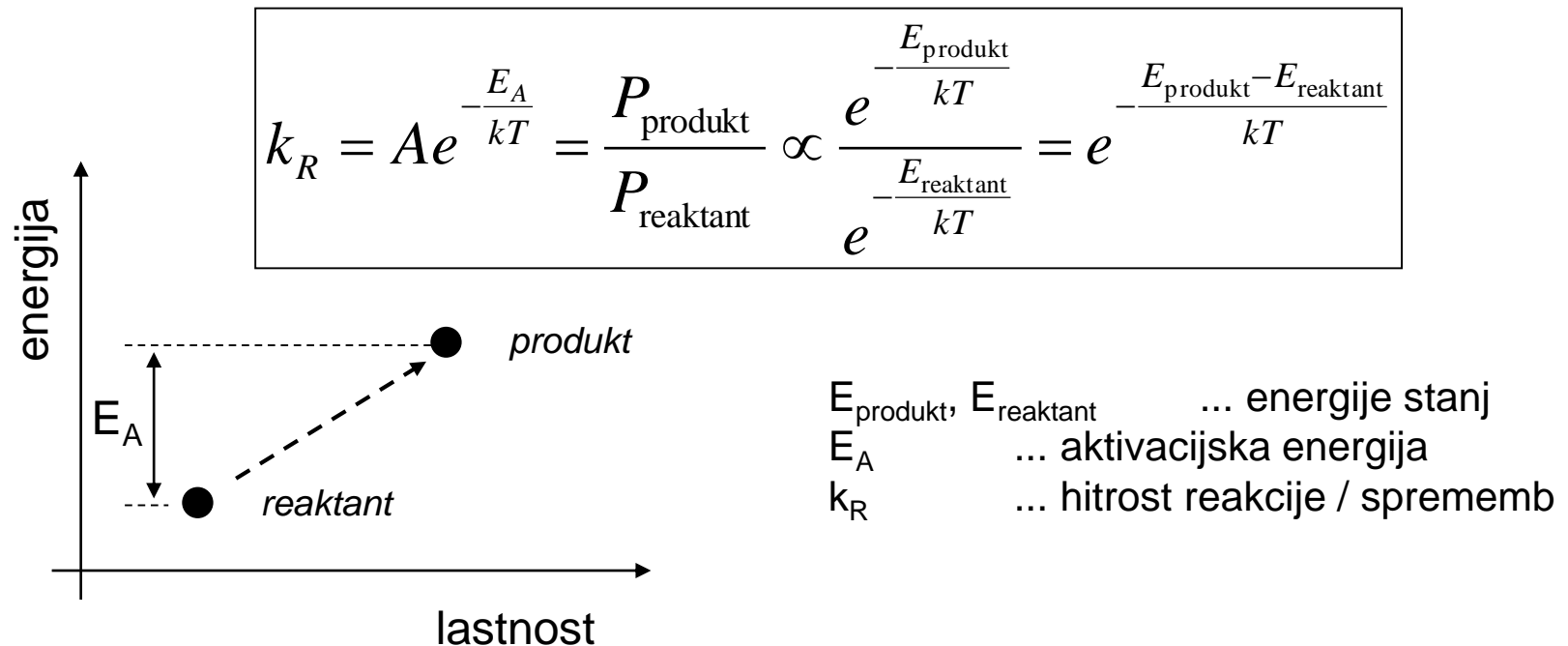
$$G = E_1 + E_2 + E_{meja} - k_B T \ln P$$



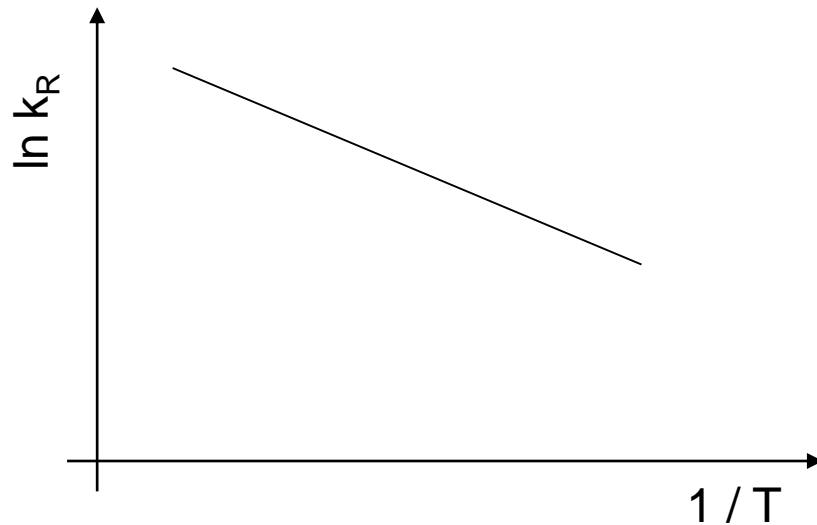
Urejevanje lipidov v gigantske domene v bližini faznega prehoda, kot ga vidi fluorescenčna mikroskopija.

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)

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

- 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)

$$\mu = \frac{G}{N_A} \Bigg|_{\text{stanje enakomerne porazdelitve}} = E + k_B T \ln \frac{n}{n_{\max}}$$

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

