

2017. 09. 13.

Zavodszky Peter
Gale Peter
Györfly Daniel

2x45 perc elmélet + 45 perc gyakorlat

zármonkézés: zármonrás!

1 nagy ZH (előadás idejében)	- 100 pont
vizsga	- 200 pont
3 házi feladat	- 3x10 pont
	<u>330 pont</u>

→ ~~házi feladat~~ ^{hanggörbe} ~~szint~~

vizsga: 2 vizsgaalbalom + UV
↳ egyikre a kettő közül
↳ főleg gyakorlat

→ szóbeli, elmélet nagyobb hangsúlyt kap ~~szóbeli~~

nagy ZH-n kötelező a részvétel
(lehet 0 pontot is érni)

MOLEKULÁRIS BIOFIZIKA  JÓ!!!

Termodinamika

reigen: gázok vizsgálata
→ ipari forradalom: gépesítés
hőenergiát alakítottak munkavégzésre

részecske szintű törvényekkel tudták igazolni

Newtoni mechanika

Boltzman: mechanika és termodinamika között kapcsolat
↳ kinematikus gáztörvények

ma: egyes összetett viselkedésekre ekkor a fizikai törvényekkel nem lehet ~~eljárni~~ megoldani az elegy viselkedését

Termodinamikai rendszer:

- alaphalmaz: univerzum
- a termodinamikai szempontból vizsgált univerzum-részlet
- környezet: univerzum és rendszer kölcsönhatása
- ezek között: termodinamikai határfelület

Nyílt rendszer: részecske és energia cserére képes

Zárt rendszer: $\emptyset$ részecske cseré, de képes energia ^{cserére}

Iszolált rendszer: $\emptyset$ részecske és $\emptyset$ energia cseré

Állapot: valamilyen számrendszer paraméterekkel jellemezik
pl. hőmérséklet, nyomás, térfogat, anyagmennyiség
= állapotjelzők

↳ extenzív: anyagmennyiségtől függ pl. tömeg
↳ intenzív: nem függ az anyagmennyiségtől

állapotfüggvények

↳ rendszerek jellemzőire használható nem számszerű változók

→ egyensúly megtalálása, elérése a termodinamika célja
de nem jól az időre

és nem egyfajta egyensúly van csak!

Tapasztalati axiómák (főtételek):

I. $du = \delta q + \delta w + \delta l$

u : belső energia (öszenergia) → extenzív állapotfű.

du : -"- differenciája

δq : elemi hőmennyiség (átadott hő)

δw : elemi munkavégzés

δl : elemi részecskecsere útján történő energiatranszfer

$$\dot{u} = Q + W + L$$

$\dot{u} = \frac{du}{dt}$ időbeli megváltozás
 $du =$ elemi

energiaszállítás módjai

- hővezetéssel
- munkavégzéssel
- ~~száraz~~ részecskecserevel

II. (természetben megvalósuló folyamatok irányja, irreverzibilitása)

két kölcsönható test egymással kapcsolatba lépve a hő-
~~átvitel~~ ~~irány~~, amíg eléri az egyensúlyt
közvetlen indúl meg

$$\delta q \leq T \cdot dS$$

S : entrópia

ez a folyamat nem reverzibilis, mert a környezet-
ben is változás jön létre

Nyomás: egységnyi felületre eső erő $\frac{N}{m^2}$

Térfogat: m^3

Munka: erő $\times$ elmozdulás $N \cdot m$

Munka = nyomás $\cdot$ térfogat(változás)

$$\cancel{p} \cdot \dot{V} \quad \text{vagy} \quad p \cdot dV$$

$$\delta w = -p dV$$

$$du \leq T dS - p dV + \mu dn$$

μ : kémiai potenciál

↳ egysegrnyi részecskecsere során átadott energia mennyisége

→ részecskék a kémiai potenciál csökkentésére törekednek

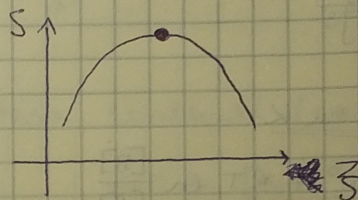
→ ez addig változik μ (a részecskecsere), amíg a kémiai potenciálok ki nem egyenlítődnek

MINDEN BIOKÉMIAI FOLYAMAT HAJTÓ MOTORJA A KÉMIAI POTENCIÁL KÜLÖNBSEGE

$\Rightarrow$ $\begin{matrix} du = 0 \\ dV = 0 \\ dn = 0 \end{matrix} \Rightarrow \text{IZOLÁLT RENDSZER}$

$du \leq Tds - pdv + \mu dn$
 $0 \leq Tds$

$ds \geq 0$ - energiacsökkentés
váltékszám



VALÓSÁGBAN IZOLÁLT RENDSZER NEM LÉTEZIK!

(de a statisztikus fizikában van)

→ biológiai rendszerek sem izolált rendszerek
a biológiai rendszerekben állandó:
a nyoma és a hőmérséklet

Azaz $\begin{matrix} dp = 0 \\ dT = 0 \end{matrix}$

$H = U + p \cdot V$ H : entalpia

~~$du = Tds - pdv + \mu dn$~~

$dH = du + p dv + dpV$

$dH \leq Tds - pdv + \mu dn + p dv + dpV$

$G = U + p \cdot V - TS$ G :

$dG = du + pdv + dpV - dTS - Tds$

$dG \leq Tds - pdv + \mu dn + p dv + dpV - dTS - Tds$

$dG \leq V dp - S dT + \mu dn$

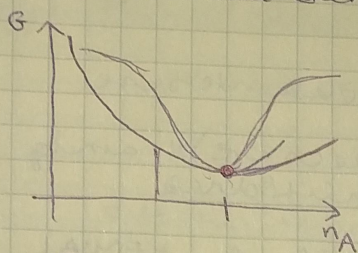
egyensúly felé csökkenés: egyensúlyban van a szabad-entalpia minimuma

2017.09.27

$A \rightarrow B$ exoterm folyamat

reakció szabadentalpia:

$$\Delta_r G = - \frac{\partial G}{\partial n_A}$$



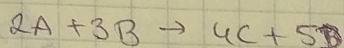
ha n_A kisebb az egyensúlyi értéknél, $\rightarrow \Delta_r G < 0$

~~akkor a reakció A $\rightarrow$ B irányba spontán zajlik~~
akkor a reakció $A \rightarrow B$ irányba spontán zajlik

$$K = \frac{[B]}{[A]}$$

K: egyensúlyi állandó

ha $\Delta_r G = 0$, akkor egyensúly van
ha $\Delta_r G > 0$, akkor $B \rightarrow A$ irányba zajlik le



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

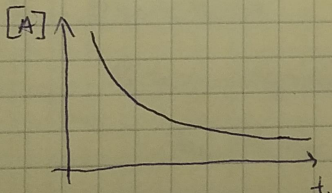
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

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

ha $\frac{[B]}{[A]} = K$ azaz a pillanatnyi állapot egyensúlyi, akkor $\Delta_r G = 0$

Reakció kinetika

reakció sebességével, időbeli lefolyásával foglalkozik
koncentrációk változását foglalya időbeli kiretre

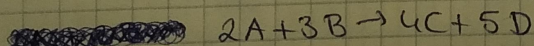


$$\frac{d[A]}{dt} = \text{koncentráció időbeli megváltozása}$$

$$v = k \cdot [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \rightarrow \text{reakció sebessége}$$

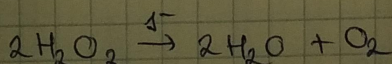
reakció-sebesség

k: koncentrációtól független konstans
(reakciósebességi együttható)

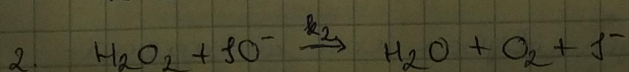
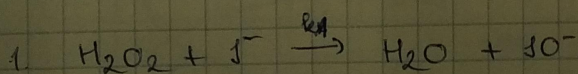


$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} - \frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} + \frac{1}{4} \frac{d[C]}{dt} + \frac{1}{5} \frac{d[D]}{dt}$$

mert csökken a koncentrációja



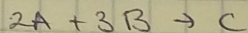
I^- mennyisége változatlan, de a reakció sebessége függ a koncentrációjától = katalizátor



közi termék: $\emptyset$ függ tőle a reakciósebesség

Gál Péter

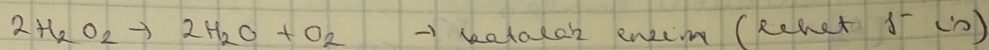
Reakciósebesség



$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

sebességi egyenlet: $v = k \cdot [A]^m [B]^n$

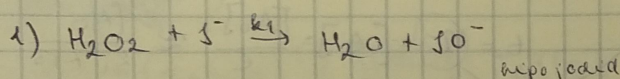
m, n = rendszám
 $n+m$ az egész reakciórend
reakciósebességi együttható (T₁₀) függő



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

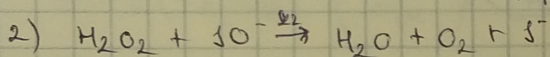
$$\rightarrow v_B = k \cdot [H_2O_2] \cdot [I^-]$$

összetett reakció: elemi reakciókra bontható (=molekuláris szinten)

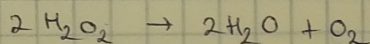


hipotézis

$$v_1 = k_1 \cdot [H_2O_2] \cdot [I^-]$$



$$v_2 = k_2 [H_2O_2] [IO^-]$$



elemi reakció rendszám: stöchiometriai állandók

Közelítések

1) sebességmeghatározó lépés

$$k_1 \ll k_2 \quad v_B = v_1 = k_1 \cdot [H_2O_2] \cdot [I^-] \quad (\text{a leglassabb reakció})$$

2) Steady-state / stationer állapot

átmeneti termék koncentrációja nem nagyon változik

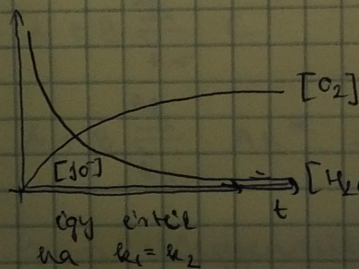
$$\frac{d[IO^-]}{dt} \approx 0 \quad v_1 \approx v_2$$

$$\frac{d[IO^-]}{dt} = \underbrace{k_1 [H_2O_2] [I^-]}_{\text{termelés}} - \underbrace{k_2 [H_2O_2] [IO^-]}_{\text{fogyasztás}} = 0 \rightarrow [IO^-] = \frac{k_1}{k_2} [I^-]$$

$$\rightarrow v_2 = k_2 [H_2O_2] \cdot \frac{k_1}{k_2} [I^-] = k_1 [H_2O_2] \cdot [I^-]$$

Melyik igaz?

$\rightarrow$ megmérni $[IO^-]$ -t



• ha stationer állapot $\rightarrow$ jól mérhető

• ha $k_1 \ll k_2$ $[IO^-]$ szinte kimutathatatlan, mert nagyon gyorsan elhasználszik

• ha $k_2 \ll k_1$ $[IO^-]$ felhalmozódik, majd elfogy

Rendelési megfigyelés

$$v = k[A]^m[B]^n$$

	$[A]_0$ mM	$[B]_0$ mM	$v_0 \left(\frac{mM}{s} \right)$
$A+B \rightarrow C$	1	5	0,01
	5	5	0,025
	10	5	0,1

$\rightarrow$ a koncentrációt

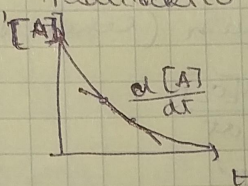
$$v = k[A]^m[B]^n[C]^l$$

A-ra nézve másodrendű $v_0 \sim [A]^2$

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

$A \rightarrow B$ izomercid radikális bomlás

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



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

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

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

$$t = \tau = \frac{[A]_0}{k} \approx \frac{[A]_0}{2,713}$$

τ relaxációs idő $= \frac{1}{k}$

~~(A) (A) (A) (A) (A)~~

$t_{1/2}$ felezési idő

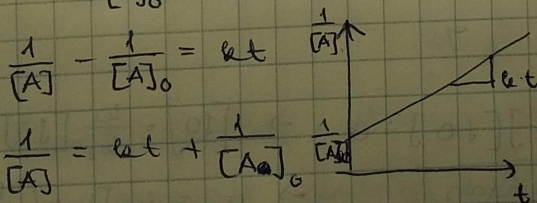
$$[A] = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \ln 2 \cdot \tau$$

$A+A \rightarrow B$

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

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

$$\frac{1}{[A]} \Big|_{[A]_0}^{[A]} = kt \Big|_0^t$$

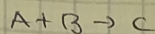


$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

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

$$\frac{[A]_0}{[A]} - 1 = kt \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{k[A]_0 t + 1}$$

Reakciósebességi alando



$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad \left[\frac{M}{s} \right]$$

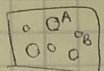
↑
(T) p. magasabb hőmérsékleten gyorsabb
hőm. függő

Arrhenius (1889)

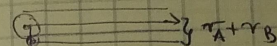
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

kinetikus gázelmélet



OA mozg. →
o B



$$v = k[A][B] \quad \text{elemi reakció}$$

$$V = \pi (r_A + r_B)^2 \cdot v_A$$

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

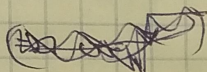
$$\text{összes ütközés: } Z = \pi (r_A + r_B)^2 \cdot v_A [A] [B]$$

$$\text{márgási hőm: } \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

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

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

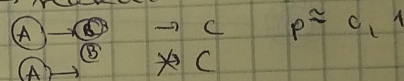
$$\rightarrow v_{\text{red}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{k_B T}{\mu}}$$



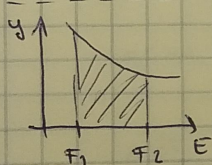
$$Z = \pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} [A][B]$$

de nem minden ütközés
→ reakció

$$\text{reakcióhoz vezet: } A = p \cdot Z$$



Maxwell



$$y = \frac{1}{RT} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

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

$$\Rightarrow k = \pi (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot p \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

E^* : aktiválási hő

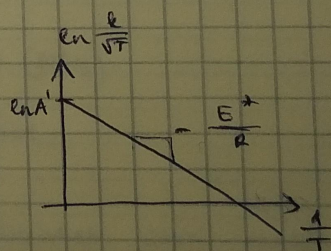
$$k = A \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

$$A = A' \cdot T^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow k = A' \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

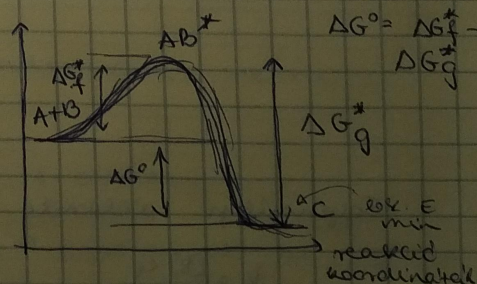
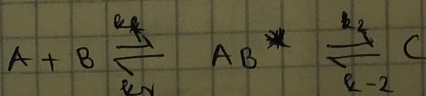
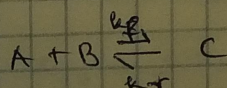
$$\frac{k}{\sqrt{T}} = A' \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

$$\ln \frac{k}{\sqrt{T}} = \ln A' - \frac{E^*}{RT}$$



Eyring elmélet / Polányi: Mikolaj

abszolút sebességi elmélet
átmeneti áll / komplex elmélet



aktivált komplex, gyorsan

$$\text{gyors előegyensúly: } K^* = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$$

$$[AB^*] = K^* [A][B]$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^* \rightarrow K^* = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$[AB^*] = [A][B] \cdot e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

termikus mozgás $E: k_B \cdot T$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \left[\frac{J}{K} \right] \text{ Boltzmann}$$

módozások $E = h \gamma$ $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ Planck

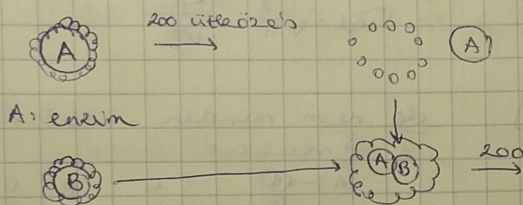
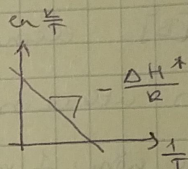
$$k_B T = h \gamma \rightarrow \gamma = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{1}{s} \right) \rightarrow k \left(\frac{1}{s} \right) \rightarrow v = \frac{h}{m \lambda} \rightarrow v = k \cdot m$$

$$\frac{d[i]}{dt} = k_2 [AB^*] = \frac{k_B T}{h} [AB^*] = \frac{k_B T}{h} [A][B] e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

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

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$



Egyensúly: állandó $A \rightleftharpoons B$

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

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

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta G_r = 0$ egyensúlyban nem megy végbe

$$\Delta G_r < 0$$



$$\Delta G_r > 0$$



2014. 10. 04.

Zalvódszky Péter

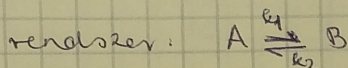
Oldatok termodinamikája

kémiai potenciál: μ
 Additivitási szabály
 Gibbs-Duhem egyenlet
 Raoult-törvény (híg oldatok)
 Alapvető szabály
 Aktivitás: a , aktivitási állandó γ
 kolligatív tulajdonságok
 Osmotikusnyomás Π

$$\Delta G_{298}^\circ \text{ H}_2\text{O}(f) = -56,69 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ \text{ urea}(f) = -47,12 \text{ kcal/mol}$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ → Gibbs-féle szabadenergia:
 rendszerből kienergethető energia
 (munka és hő formájában)
 = erővel szembeni elmozdulás



standard szabadenergia:
 koncentráció: 1
 ϕ mértékegység megadva

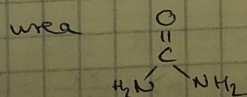
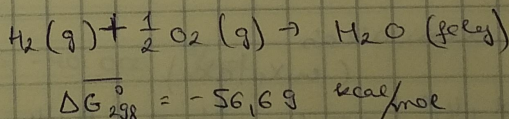
$\Delta G_{298, 1 \text{ atm}}^\circ$
 ↓
 hőm (fok) nyomás

magára nagyjuk → egyensúlyba kerül
 (dinamikus átmenet: ugyanannyi $A \rightarrow B$ mint $B \rightarrow A$)

$$\Delta G_{298, 1 \text{ atm}}^\circ = -RT \frac{\ln[B]_{\text{egy}}}{\ln[A]_{\text{egy}}}$$

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

$\overline{G}_{298}^\circ \text{ H}_2(g) = 0$
 $\overline{G}_{298}^\circ \text{ O}_2(g) = 0$
 $\overline{G}_{298}^\circ \text{ C(grafit)} = 0$



$$\Delta G^\circ = -47,12 \text{ kcal/mol}$$

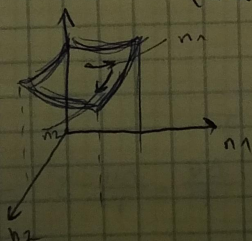
(kémiai úton meghatározott)

urea vízben oldva: nem tudunk szabadenergiát mérni de változást igen! ($= \Delta G$)

Flegy → + kis urea → + kis víz + ...

1 = oldószer
 2 = urea

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \rightarrow \text{összeadódik az egész}$$



felzár: érintő ívesztése (másképp tan) (eg)

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

ha nincs → egyensúly

extenzió - intenzió mennyiség
 = mértékegység

fixa: extenzió transzformáljuk intenzióba
 kémiai potenciál: intenzió

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

Nagyon kicsi víz + urea: csak kémiai potenciál

[A]

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

még egyszer ugyanennyi urea: $dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$

összesen: egy pohár oldat μ_1, μ_2 konstans $\rightarrow$ összehasonlítható = intenzió

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \rightarrow \text{additivitási szabály}$$

Teljes derivatív:

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

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

$$0 = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \rightarrow \text{Gibbs-Duhem egyenlet}$$

ideálisan nagyon híg (Atlanti óceánban 1-~~2~~³⁰)

Raoult törvény: híg oldatok törvénye

$$\mu = \mu_0 + RT \ln X \rightarrow \text{mérték}$$

↓
 standard kémiai potenciál (tiszta anyagé)

μ_0 : fizikai értelemben

[A]

$\rightarrow$ tapasztalati törvény

oldószere + deriválás
 (en $x_1 | dx_1$)

$$\textcircled{1} \frac{d\mu_1}{dx_1} = \frac{d\mu_1^0}{\frac{dx_1}{dx_1}} + RT \ln \frac{x_1}{dx_1} \Rightarrow \frac{d\mu_1}{dx_1} = RT \frac{1}{x_1} \rightarrow d\mu_1 = RT \frac{dx_1}{x_1}$$

$$\textcircled{2} \text{mérték definíciója: } x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \Rightarrow \frac{x_1}{x_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

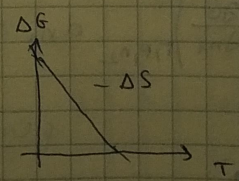
$$\textcircled{3} x_1 + x_2 = 1 \rightarrow dx_1 + dx_2 = 0 \Rightarrow dx_1 = -dx_2$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 - RT \int \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{dx_1}{x_1} = \mu_2^0 - RT \int \frac{dx_1}{x_2} = \mu_2^0 + RT \ln x_2$$

A tapasztalati egyenlet alapján felmálisan az urea-ra μ_2^0 , mivel fizikai ért. integrációs konstans.

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

szabad entalpia $G = \underbrace{U + pV}_{\text{entalpia } H} - TS$



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \rightarrow \frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - S \rightarrow \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \frac{1}{T}} = -\Delta H$$

FELADATOK

- ① P izotóp
felezési idő $\tau_{1/2} = 2$ hét
1 ml velle

12 nap múlva mennyi velle?

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

$$\frac{[A]}{2} = [A]_0 \cdot e^{-k\tau_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-k\tau_{1/2}} \quad k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = 0,0495 \frac{1}{\text{hét}}$$

$$e^{-k \cdot 12 \text{ nap}} = 1,81 \text{ ml fog velle}$$

(radioaktív bomlás
elszóródási reakció)

$$\text{elszóródási reakció: } \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

②

$[A]_0$	μM	v	$\mu\text{M}/\text{min}$
100		2,00	
90		1,90	
80		1,79	
70		1,67	



$$v = k[A]^n$$

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln[A]$$

($y = b + mx$)

$n = 4$

$\ln[A]$	$\ln v$	$\ln^2[A]$	$\ln[A] \cdot \ln v$
17,735	2,430	78,704	10,809

$$r = \frac{n \cdot \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

- ③ $A \rightleftharpoons B$ egyensúly

$$\Delta G^\circ = -40 \text{ kJ/mol} = -40000 \text{ J/mol}$$

$$T = 25^\circ = 298 \text{ K}$$

$$a) \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{-40000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot 298 \text{ K}}} = 1,027 \cdot 10^7$$

$$b) [B] = 5[A]$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]}{[A]} = -360125 \text{ J/mol}$$

spontan $B \rightarrow A$, mert $\Delta G < 0$

2017. 10. 11.

Oldatok termodinamikája

Aktivitás: a

Aktivitätsi állandó: γ

Ozmózisnyomás

kolligatív tulajdonságok

Alapvető részecskék (zárt, heterogén rendszer)

Ozmózisnyomás és molekulatömeg

Unikál - kiterjesztés

Termodinamika (ism)

referencia - egyensúlyi helyzet

a elő rendszer nem a ! $\rightarrow$ ott: folyamatok $\rightarrow$ REAKCIÓKINETIKA

a folyamatok megközelítése: erő
(termadinasz)

$\hookrightarrow$ potenciál helyre az erőteret

energia: munka és hő formájában

$\rightarrow$ szabadenergia változó, ekkor jelen van hő

$\hookrightarrow$ spec. potenciál

kémiail potenciál: Gibbs-féle szabad energia spec. fajtája

megnyilvánulás: koncentráció különbség

Összefüggések: (2 komponensű oldatok: 1-0.32, 2-0.32)

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad \text{egyensúlyi anyag hozzáadásával bekövet-}$$

kezett szabadenergia változás

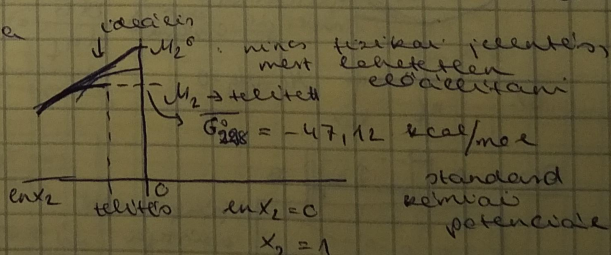
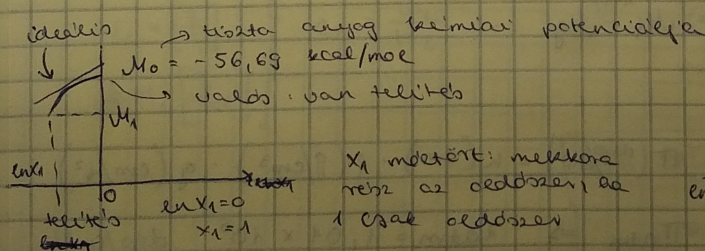
$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad \text{additivitási szabály}$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad \text{G. D. egyenlet}$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1 \quad \text{Raoult-törv} \quad X_1: \text{móltört}$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln X_2 \quad \mu_2: \text{nincs fizikai jelentése, integrációs}$$

állandó



alacsony konc $\rightarrow$ a két vonal egyenlő

mole tört (X) $\rightarrow$ mole konc (C)

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

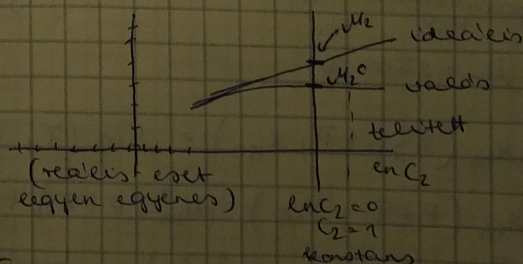
$$\text{H}_2\text{O} \text{ oldószer: } C_1 = 55.51 \frac{\text{mole}}{\text{l}}$$

víz adat: $C_2 = 0.14 \text{ M}$

$$X_2 \approx \frac{C_2}{C_1} = \frac{0.14}{55.51}$$

$$C_1 + C_2 \approx C_1$$

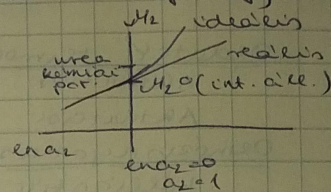
$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \frac{C_2}{55.51} = \mu_2^0 - RT \ln 55.51 + RT \ln C_2$$



Def a : aktivitás (koncentrációt jellemző mennyiség)

$$\ln a = \frac{\mu(\text{reális}) - \mu(\text{ideális})}{RT}$$

$$\ln \gamma \quad \mu(\text{reális}) = \mu^0(\text{ideális}) + RT \ln a$$



$$a_2 = \frac{\gamma_2 C_2}{C_2^0}$$

[mol/c] [mol/c]
↓
szám

γ : aktivitási állandó

$$\lim_{C \rightarrow 0} \gamma = 1$$

Özményomás

memorán: elektrolit

szabályozott kapcsolat

↳ passzív transport: határege a kémiai potenciál

↳ aktív

zárt rendszer esetén a kémiai potenciál azonos minden fázisban (minden komponens?)

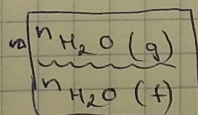
zárt, heterogén egyensúly

→ kollektív tulajdonság: nem függ a részecskék méretétől, minőségétől...
függ a részecskék számától

(tömeg mól ~ fázisok)

→ töltés részecskéire

alap: zárt, heterogén rendszer: egyensúly esetén a kémiai potenciál azonos minden olyan komponens között, amik szabadon vándorolhatnak a fázisok között

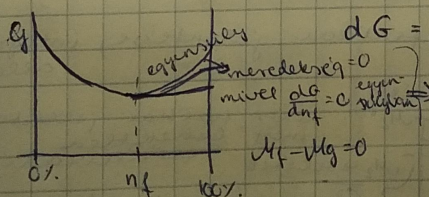


$$dG_{\text{rendszer}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_f} \right) dn_f + \left(\frac{\partial G}{\partial n_g} \right) dn_g = \mu_f dn_f + \mu_g dn_g$$

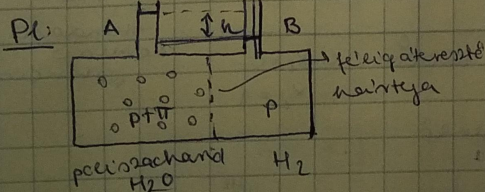
$$\text{zárt: } n_f + n_g = \text{konstans} \quad dn_f + dn_g = 0$$

$$dn_f = -dn_g$$

$$dG = \mu_f dn_f - \mu_g dn_g = (\mu_f - \mu_g) dn_f$$



$$\frac{dG}{dn_f} = \mu_f - \mu_g$$



$$\mu_n = 25000 \text{ D}$$

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

$$\mu_{1A}(p + \pi, x_{1A}) = \mu_{1A}^0(p + \pi) + RT \ln(x_{1A} \gamma_{1A})$$

$$\mu_{1B}(p, x_{1B}) = \mu_{1A}^0(p) + RT \ln \gamma_{1B} x_{1B} \quad x_{1B} \approx 1$$

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

$$\pi_{\text{atm}} \Rightarrow 1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad g \approx 980 \text{ cm/s}^2$$

$$\mu_{1A}^0(p + \pi) + RT \ln(x_{1A} \gamma_{1A}) = \mu_{1B}^0(p)$$

$$\mu_{1A}^0(p + \pi) - \mu_{1B}^0(p) = -RT \ln x_{1A} - RT \ln \gamma_{1A}$$

Milyen változik a kémiai potenciál P-vel?
 $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V$ (érvényes)

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

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}\right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}\right]_{T,P} = \left[\frac{\partial V}{\partial n}\right]_{T,P} \rightarrow \text{parciális
fajlagos
terefogat}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \bar{V}$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial P} = \bar{V}_1^0 \Rightarrow \frac{\partial \mu_1^0}{\partial P} = \bar{V}_1^0 \Rightarrow \int_P^{P+\pi} \frac{\partial \mu_1^0}{\partial P} = \int_P^{P+\pi} \bar{V}_1^0 \partial P$$

$$\mu_1(P+\pi) - \mu_1^0(P) = (\bar{V}_1^0)(P+\pi) - \bar{V}_1^0(P)$$

$$\mu_1^0(P+\pi) - \mu_1^0(P) = \bar{V}_1^0 \pi = -RT \ln X_1 - RT \ln \gamma_1$$

mivel
 $x_1 + x_2 = 1$
 $x_1 = 1 - x_2$

$$\bar{V}_1^0 \pi = -RT \ln(1 - x_2) - RT \ln \gamma_1$$

$$x_2 \approx 10^{-5} \text{ (alig)}$$

$\gamma \ll 1$ hisz szám

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

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

$$\bar{V}_1^0 \pi = RT x_2 - RT \ln \gamma_1$$

az oldóanyag koncentrációját
 tartozó koncentrációt

a molekula-tömeg mérése

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

$$X_1 \approx 1$$

$$X_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$n_2 \ll n_1$$

$$\bar{V}_1^0 \pi = RT \frac{n_2}{n_1} - RT \ln \gamma_1$$

$$\pi = \frac{RT}{n_1 \bar{V}_1^0} n_2 - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^0}$$

$\bar{V}_1^0$ adott anyag
 nagyon kis relatív foglalt el $\rightarrow n_1 \bar{V}_1^0 = V_0$

$$\pi = RT C_2 - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^0}$$

$$\left. \begin{array}{l} c_2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right] \\ w_2 \left[\frac{\text{g}}{\text{g}} \right] \\ M_2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \end{array} \right\} c_2 = \frac{w_2}{M_2}$$

$$\pi = \frac{RT \ln w_2}{M_2} - \frac{RT}{\bar{V}_1^0} \ln \gamma_1$$

molekula-
tömeg

$$x_1 \approx 1$$

$$\gamma \approx 1$$

$$\ln \approx 0$$

$$\pi = \frac{RT w_2}{M_2}$$

$$M = \frac{RT w_2}{\pi}$$

FELADATOK

① $E^* = 347 \text{ kJ/mol}$
 $T_1 = 20^\circ \text{C}$

$$\frac{1000 \times}{\dots}$$

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

$$1000 \cdot A \cdot e^{-E^*/RT_1} = A \cdot e^{-E^*/RT_2}$$

(2) $A \rightleftharpoons B$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln C_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln C_B$$

$$\mu_B^\circ = \mu_A^\circ + 17,8 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 37^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$$

$$\mu_A = \mu_B \Rightarrow \mu_A^\circ + RT \ln C_A = \mu_B^\circ + RT \ln C_B$$

standard state

$$RT \ln C_A - RT \ln C_B = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ = 17,8 \text{ kJ/mol}$$

$$RT \ln \frac{C_A}{C_B} = 17,8 \text{ kJ/mol}$$

$$RT \ln K = -17,8 \text{ kJ/mol} = -17800 \text{ J/mol}$$

$$K = 10^{-3}$$

(3) $\mu_{HB} = 10 \text{ g/l}$

$$M_{HB} = 67 \text{ kDa}$$

$$w_{Hg} = 10 \text{ g/l}$$

$$w_{Hg} = 16 \text{ kDa}$$

$$w_3 = 10 \text{ g/l}$$

$$\pi = 0,04358 \text{ atm}$$

$$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$R = 0,0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\pi = RT \sum_i C_i$$

$$\sum_i C_i = 0,00178 \text{ g/l}$$

$$C = \frac{w_n}{M_n}$$

$$\text{Da} = \text{Dalton} = \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

2017. 10. 18.

Isom: camdaionyma

mindenhol jelen van

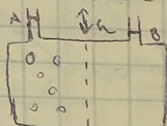
kolleigatív tulajdonságok: jellemző részecskék számával arányos
nem függ a részecskék méretétől és minőségétől

→ felh: részecskék számától

kiszerelés: tudjuk az anyagmennyiséget
⇒ molekulaszámtól megmérhető

ozmometer

→ zárt, heterogén rendszer, egyensúly



h -tel függ

→ mol. tömeg

② $p + \pi$ (P) H_2O
poliszacharid
 H_2O -ba

A kémiai pot. azonos minden komponens
fázis között, ami szabadon átfolyhat
(TÖLTETLEN RÉSZECSEK!)

$$\text{feltétel: } \pi = \frac{RTn_2}{V} - \frac{RT \ln \delta_1}{V_1^0}$$

aktivitási együttható: számadat, koncentrációhoz rendelhető, az oldat milyen mértékben tér el az ideálisról
(~~ideális~~ nemideális mérték)
standard mólmól → V_1^0 → az ideális folyadék térfogata

$$\pi = RTc_2 - RT \frac{\ln \delta_1}{V_1^0}$$

$$c_2 = \frac{w_2}{M_2} \rightarrow \text{ súlykonc}$$

$$\pi = RT \frac{w_2}{M_2} - RT \frac{\ln \delta_1}{V_1^0}$$

híg oldat: $\delta_1 \approx 1$

$$\ln \delta_1 = 0$$

$$\pi = RT \frac{w_2}{M_2}$$

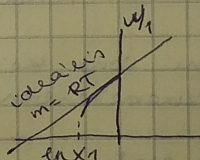
$$M_2 = \frac{RTw_2}{\pi}$$

pl: $w_2 = 10\%$ $\Rightarrow h \rightarrow 0,01 \text{ atm}$

$$T = 298^\circ \text{K}$$

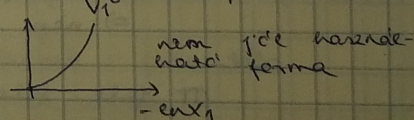
$$R = 0,08206 \text{ atm} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$$

$$M_2 = 25000 \text{ g/mol}$$



VALÓSÁGOS ESET nonideális: $\pi = \frac{RTw_2}{M_2} - \frac{RT}{V_1^0} \ln \delta_1$

hív: $-\frac{RT \ln \delta_1}{V_1^0}$
nonideális



függvénytranszformáció

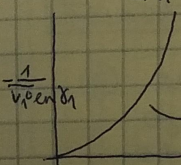
$$-\ln x_1 = -\ln(1-x_2) \approx x_2$$

nagyon kicsi szám: $\ln(1-x) \approx -x$

szorozzuk $\frac{1}{RTV_1^0}$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{c_2}{55,51} = \frac{w_2}{55,51 M_2}$$

híg oldat:
 $n_2 \ll n_1$



→ nem ismerjük az analitikus alakot → Taylor-sor

w_2 szoroztuk: 55,51 M_2

Taylor sor

$$-\frac{1}{V_1^0} \ln \delta_1 = B_0 + B_1 w_2 + B_2 w_2^2 + \dots$$

végtelen sor → közelítés

$$B_0 = 0$$

$$B_1 = 0$$

$$B_2 =$$

kezdési
mértékegysége
érték

parabola

B_0 és B_1 miatt

gyakran
van mérési
→ ehhez igazítjuk,
nagy mennyi

$$-\frac{1}{V_1^0} \ln \delta_1 = B_2 w_2^2 + B_3 w_2^3 + \dots$$

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

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

Újra felírjuk

$\frac{1}{M_2}$ 1. vonal egyenlítő (molekulatömeg!)

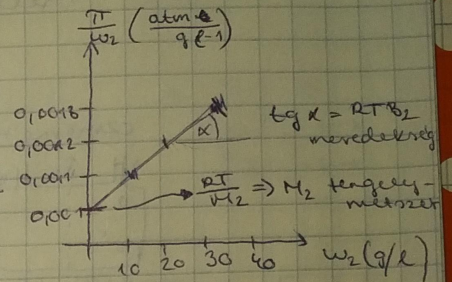
B_2 : 2. vonal egyenlítő

egyetlen konstanssal kifejezhetjük a nemidealitást, nem függ a koncentrációtól

Alkalmazás: kísérlet

poliszacharid:

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



pozitív: nem aggregálódnak, taszítják egymást

párhuzamos / negatív: ~~szor~~ 0 g-ra aggregálódnak a részecskék egymással

→ pH változtatás távolabb az izoelektrikus ponttól

oszmózisnyomás: additív

$$\pi = RT \sum c_i$$

$$\pi = RT \Delta C$$

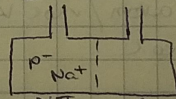
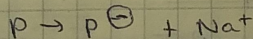
Elektrolitok termodinamikája

Biológiai rendszer - makromolekulák

"cellés" felhív: globuláris ~~felhív~~

Uk + disszociációs elektromos állandó: 80 → vízben közönséges 100x gyengébb
→ disszociációs a rendszer: cont ad le/vessz fel

makromolekula, ami cont köt: ~~felhív~~
felhív (oszméteren)



elektronegativitás elve: ellenionok egymás közelében

⇒ nem megy át a Na^+ sem, mert a felhív nem tud ~~le~~

π fél-fél

additívitás: szabály: NaCl oldat

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

$$\text{tudjuk: } n_{NaCl} = n_+ = n_-$$

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

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

$$Na^+ \quad \mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln \gamma_+ C_+$$

$$Cl^- \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln \gamma_- C_-$$

$$\mu_{NaCl} = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^0 + \mu_-^0 + RT \ln \gamma_+ \gamma_- C_+ C_-$$

Def: $\mu_{\pm}^0 := \frac{\mu_+^0 + \mu_-^0}{2}$

$$\gamma_{\pm}^2 := \gamma_+ \gamma_-$$

összes koncentrációs potenciál

összes ionaktivitási koefficiens

mérhető mennyiségek

$$\Rightarrow \mu_{NaCl} = 2\mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm}^2 C_+ C_- \rightarrow \text{nem mindig ugyanannyi p.e.: CaCl}_2 \text{ - 2x annyira Cl}$$

2011.11.08.

$$\left. \begin{aligned} [P^-] &= a \\ [Na^+] &= a \end{aligned} \right\} \pi = RT \ln a \quad \text{dupla } a, \text{ mintha nem disszociálna}$$

a másik részre: $a \gg a^0$
NaCl

kezeletben

$$B: [P^-] = 0 \\ [Na^+] = a \\ [Cl^-] = a$$

A: $[P^-] = a \\ [Na^+] = a \\ [Cl^-] = 0$

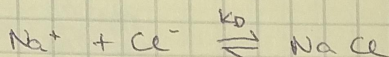
kibővített, zárt, heterogén, egyensúlyi!
alapszabály:

egyensúly:

A: $[P^-] = a \\ [Na^+] = a+x \\ [Cl^-] = x$

B: $[P^-] = 0 \\ [Na^+] = a-x \\ [Cl^-] = a-x$

azok, amik szabad
→ az elektrochemiai potenciál meggyezik (a két oldalon)



$$K_D: \text{disszociációs állandó} = \frac{[Na^+]_A [Cl^-]_A}{[NaCl]_A} = \frac{[Na^+]_B [Cl^-]_B}{[NaCl]_B}$$

$$[Na^+]_A [Cl^-]_A = [Na^+]_B [Cl^-]_B$$

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

$$\pi = RT(a + a + x + x - (a-x) - (a-x)) = RT(2a + 4x - 2a)$$

$$\pi = RT \left(\frac{2a^2 + 2a^2}{a+2} \right) = RTa$$

tegyünk bele még sót (kutyaharposzt szővel) → elnyomja az a mátramolekula hatása elég
→ mintha nem szabadulna fel ion

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

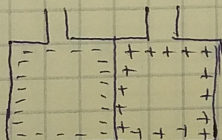
$$[Na^+] = 10^{-5} \text{ M}$$

valamennyi átmezt

de 10^{-11} is kicsi arány

de sok marad

nagy szám



felső

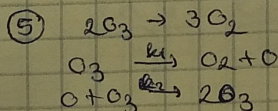
vékony membrán - negatív és pozitív elektro-
mos potenciál

→ potenciál különbség $\Delta \phi_0 = \text{Donnan potenciál}$

340 mV - jelentős

következmény: elektrolitot tessék az oldatba
ezzel kördjük
fontos szerep van: idegimpulzus

FELADATOK



$$u) m = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x y \sum x}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$k = 0,2$$

$$\text{disszociáció} \pi = RT \frac{n(n+1)a^2 + 2a^2}{n \cdot a + 2a}$$

$$v_B = \frac{1}{2} \pi c_i^m$$

összes reakció
v. rendszere

értéke nem függ a reakciók koncentrációjától

$$v_2 = k_2 [O][O_3]$$

$$v_B = v_2$$

steady state: $\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_1 [O_3] - k_2 [O][O_3]$

$$k_1 [O_3] = k_2 [O][O_3]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = [O]$$

$$v_B = k_2 [O][O_3] = k_1 [O_3]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad (k = A e^{-\frac{E^*}{RT}})$$

relaxációs idő: $\tau = \frac{1}{k}$

felezési idő: $[A] = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \cdot e^{-kt} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \ln 2 \cdot \tau$
 $= \frac{\ln(\frac{1}{2})}{-k} = \ln(\frac{1}{2}) \cdot \tau$

$$\Delta G^0 = -RT \ln k$$

$$k = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad \text{egyensúly} \quad A \rightleftharpoons B$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

$$\Delta G < 0$$

$A \rightarrow B$ irányba megy

$$\Delta G > 0$$

$B \rightarrow A$ irányba megy spontán

$$k = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$$

molektört (x) = $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$ $\neq$ molfrakció

molaritás $m = \frac{n_2}{m_1} \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right]$ $\frac{\text{oldott anyag anyagmennyisége}}{\text{oldószer tömege}}$

molaritás $M = \frac{n_2}{V_0} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = M \right]$ $\frac{\text{oldott a. anyagmennyisége}}{\text{oldószer térfogata}}$

tömegszázalék $w = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ ~~molfrakció~~

térfogatszázalék $\frac{V}{V} \% = \frac{V_2}{V_0}$

vegyesszázalék $\frac{m}{V} = \frac{m_2}{V_0}$

kémiai potenciál $\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$ $\text{egyensúlyban } \mu_A = \mu_B$

$$\Delta G = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad \mu = \mu_0 + RT \ln(x)$$

$A \xrightarrow{k} B \quad v = k[A]^n$
 $k = 1 \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$

oszmózisnyomás $\pi = RT \sum_i c_i \left(+ \frac{RT}{V_0} \ln \gamma_1 \right)$

koncentráció $= \frac{w}{Mw} \left[\frac{\text{g/e}}{\text{g/mol}} \right]$

ionerősség $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ z: töltés szám

egyenes állentetés

$$\ln v = \ln k + \frac{n}{m} \ln [A]$$

$$v = k[A]^n$$

disszociáció $\pi = RT \frac{n(n+1)a^2 + 2ab}{na + 2b}$

$$x = \ln [A]$$

$$n = \frac{\pi_{\text{fehér}}}{\pi_{\text{fekete}}} - 1$$

$$y = \ln v$$

$$n = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$\ln k = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum xy \sum x}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

2017. 11. 08.

Elektrolitek biofizikája

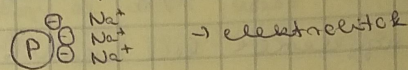
(fontos!)

150 mmol

9 % NaCl oldat az emberi testben

töltések: DNS negatív
fehérje lehet
(makro-)

+/- nem rendelkező
alt. polianion



Donnan - potenciál

= membrán mentén fellépő elektromos potenciálkülönbség

az mindig: fehérje nem tud átlépni
kisebbség vanok pedig igen

alapfogalmak

- elektromos potenciál: 1 egységnyi $\oplus$ töltés, végtelenre közeledik a ϕ elektromos pot. hoz
 $\rightarrow$ ahol 0
 $\rightarrow$ munkát végez
 $\rightarrow$ ezzel egyezik meg

$$\phi \left[\frac{1}{C} \right] = [V]$$

$\phi > 0$ munkavégzés

$\phi < 0$ munkát nyerni

elektromos erőteljes ~~szemben~~

- Faraday - all: $e \cdot N_A = 96485 \frac{C}{mol}$

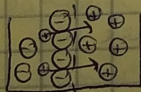
elemi töltés: $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \left[\frac{1}{mol} \right]$$

egy molnyi anyag részecskéinek munkája

$$W = z \cdot F \cdot \phi \quad Na^+ = +1 \quad SO_4^{2-} = -2$$

oszmométer



A B

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

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

egyensúly állt be utah. egy

$$* B: [Na^+] = 10^{-11} M$$

az sokkal kisebb

$\rightarrow$ befolyásolja az oszmózis - nyomat

Na^+ a lehető legtovább egymáshoz
ezért A-ban a fehérje sok fehérje $\rightarrow$ komoly elektromos
potenciálkülönbség
de $\rightarrow$ gerjeszt Donnan potenciált:

$$\Delta \phi = \phi_B - \phi_A \approx 360 mV$$

• elektrokémiai potenciál: ~~(folyadék és szilárd fázis között)~~ van dimenziója!

kémiai pot. $\mu = \mu^0 + RT \ln a$ aktivitás (konc. / telegy.)
 energia / mólus $a = \gamma \cdot c$ töménység $a = \gamma \cdot c$ aktivitási koefficiens

Figyelembe vesszük, hogy a töltött részecskékre mozog
 → kell a mozgatható energia

$\mu = \mu^0 + RT \ln c + zF\phi$ elektrokémiai potenciál

$\mu_B^0 = \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{\gamma_+ c_+}{\gamma_- c_-} \right) + zF\phi_B$ $\mu_A^0 = \mu_A^0 + RT \ln (\gamma_+ c_+) + zF\phi_A$

nyomást figyelembe kell venni!

egyensúlyban ez a kétő egyenlő

$\rightarrow \Delta\phi = - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_+ c_+}{\gamma_- c_-} \right)$ → akt. koeff. ≈ 1

nagyon hig. oldat (10^{-5} M)

$\gamma \approx 1 \rightarrow \Delta\phi = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_+}{c_-}$

A: $[P^-] = a$ $[Na^+] = n a + x$ $[Cl^-] = x$	B: $[P^-] = 0$ $[Na^+] = b - x$ $[Cl^-] = b - x$	$\Delta\phi = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{b-x}{na+x}$ $x = \frac{b^2}{na+2b} \Rightarrow \Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{b}{na+b}$
--	--	---

szűrő: egyre több NaCl $b \gg a$

ha elhanyagolható $\rightarrow \ln \frac{b}{a} = 0 \Rightarrow \Delta\phi = 0$

a Donnan - potenciál meg lehet szüntetni

ha nem rakunk ott ~~NaCl~~ B-re: $b=0 \Rightarrow$ végtelen nagy pot?

de: $b=0$ mert valamennyi

D-pot felső határa: 360 mV

Na^+ átmege mindig (10^{-4} M)

szelktív csatolók pl: Na-K $\approx$ kalcium szalmára alkalmasok
 → a közle kőre



sejtek mentén mindig aktív transzport nélkül is

NaCl oldat total G (szabadentalpia)

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

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

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

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

$\left. \begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln \gamma_+ c_+ \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln \gamma_- c_- \end{aligned} \right\} \mu_{NaCl} = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^0 + \mu_-^0 \cdot \ln (\gamma_+ \gamma_- c_+ c_-)$

$$\mu_{\pm}^0 = \frac{\mu_+^0 + \mu_-^0}{2} = \text{átlagos standard kémiai potenciál}$$

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_- = \text{átlagos ionaktivitási együttható}$$

$$\mu_{\text{NaCl}} = 2\mu_{\pm}^0 + RT \ln(\gamma_{\pm}^2 C_+ C_-) \quad \text{NaCl kémiai pot.-ja oldatban}$$

Debye-Hückel elmélet

$$\mu_{\text{NaCl}} = 2\mu_{\pm}^0 + \underbrace{RT \ln \gamma_{\pm}^2}_{\text{átlagos aktivitási együttható}} + RT \ln C_+ C_-$$

azért marad, hogy az ionok között elektromos kölcsönhatás lép fel $\rightarrow$ vonzások / taszítások egymást

az elmélet eredménye:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \left| z_+ z_- \right| \sqrt{I} \quad \text{vizes oldatokban 25°C-on}$$

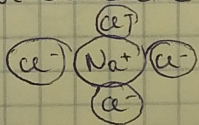
$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \text{töltés}$$

$$0,01 \text{ M NaCl} \quad I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot (-1)^2) = 0,01$$

$$0,01 \text{ M CuSO}_4 \quad I = 0,04$$

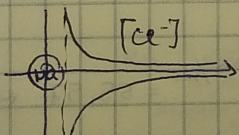
$$0,01 \text{ M CaCl}_2 \quad I = 0,03$$

az elmélet kiindulási feltétele: ionok között az ideális viselkedéstől való eltérést csak Coulomb-erők okozzák



leahydrálják
ionatmoszférát

$[Cl^-]$ növekszik a Na^+ felé, mert vonzza
 $[Na^+]$ csökken, taszítja



végtelelennél $C_+ = C_-$ átlagos koncentráció

$$F_C = \frac{z_1 z_2}{\epsilon r^2} \rightarrow \text{vákuumban 1}$$

elektromos állandó vákuumban = 1
vizes oldatban ≈ 80

elektromos erőter E (erő/töltés)

megmérni: z_2 töltéssűrűsége $\rightarrow$ mekkora erő hat erre: $E = \frac{F}{z_2}$

Coulomból ezt: $E = \frac{z_1}{D r^2}$

$$-\frac{\partial \phi}{\partial r} = E \rightarrow -\frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{F}{z_2} = \frac{z_1}{D r^2}$$

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

$$\phi(r) = - \int_{\infty}^r \frac{F}{z_2} \partial r \quad \phi(r) = \frac{z_1}{D} \left[\frac{1}{r} \right]_{\infty}^r = \frac{z_1}{D r}$$

elmélet
másképp
reális

$$\phi(r) = \frac{z}{D r} \cdot e^{-\kappa r}$$

$$\kappa^2 = \frac{8\pi N_A e^2 I}{1000 D \epsilon_0 T}$$

Maxwell-Boltzmann
+ Gauss törvénye hogy megkapjuk

$$\phi_{in} < \phi_{na} \quad RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$k_B \cdot T \cdot \ln \gamma_{\pm} = - \frac{(ze)^2}{2D} \cdot k$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ \cdot z_-| \cdot I^{1/2}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = 1,17 |z_+ \cdot z_-| \cdot I^{1/2} \quad \text{vizes közegben, } 25^\circ$$

γ értékei:

szacharóz	conc (M)	γ	
	0,006	1,000	nagyon nagy oldat
	0,029	1,008	
	0,132	1,015	
	0,827	1,129	
elektrolit (NaCl, CuSO ₄)		$\gamma_{\pm}$	
	10^{-4}	0,988	már nagyon enyhén se, mérték
	10^{-6}	0,991	
	10^{-2}	0,41	

$$\ln \gamma_{\pm} \leq 0 \Rightarrow \gamma_{\pm} \leq 1$$



FELADATOK

④ $k = A \cdot e^{-E^*/RT}$

$$k = A' T^{1/2} \cdot e^{-E^*/RT}$$

$$\ln k = \ln A' + \ln T^{1/2} - \frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{nem lineáris!}$$

$$\ln \frac{k}{T^{1/2}} = \ln A' - \frac{E^*}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

⑤ $2H \rightleftharpoons N_2$

$$T = 20^\circ C$$

$$\Delta G = -9,787 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 55,57 \text{ M}$$

$$[H] = 0,01 \text{ N}$$

$$K = \frac{x}{(0,01-2x)^2} = \frac{[N_2]}{[H]^2}$$

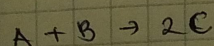
$$\begin{array}{cc} 0,01 & 0 \\ 0,01-2x & x \end{array}$$

$$x_1 = 0,00$$

$$x_2 = 0,012 > 0,01 \Rightarrow x$$

$$[H] = 0,006 \text{ M}$$

$$\pi = RT \sum c_i = 0,192 \text{ atm}$$



$$v = - \frac{1}{1} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt}$$

Többszörös egyensúly: kis ligandumok kötés nagy célmolekulákhoz
 enzim - substrát
 receptor - hormon
 antitest - antigén
 Scatchard - ábrázolás
 nemlinearitás okai: kötőhelyek heterogenitása
 Donnan - potenciál
 Debye - Hückel - effektus
 kooperativitás - Hill - egyenlet
 $1 \leq x \leq n$

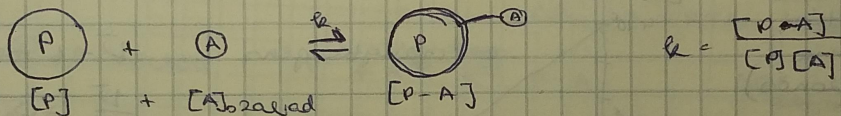
Szitek: nagy specifitás és szelektivitás

fehérjék: $\forall$ feladat ellátása: felismerés $\rightarrow$ ez az alapfeladat
 a szerkezeti topológián
 + töltésheloszláson múlik
 $\rightarrow$ jelgenerálás

Több

nagy receptor + ligandumok sokkal kisebb (egyetem és mi)
 $\rightarrow$ így több is kapcsolódik

kérdések: kapcsolódik-e egyáltalán
 hány kapcs.
 milyen erő
 a kötőhelyek függetlenségére



Def: affinitás / kötés állandó

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

↑
diszociációs
állandó

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

összehordás
törvénye

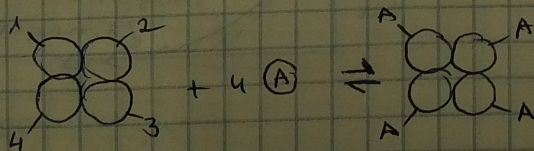
normalizált telítettség (0-1) (milyen %-ban vannak elfoglaltak a kötőhelyek?)

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

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

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

meglepetés:
 nincs benne a
 fehérje konc.
 $\downarrow$
 tervezhetjük ki
 letét csak az a
 szabad lig. konc.
 ismert

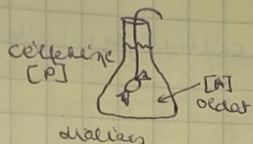


4 alegység
 4 azonos, független kötőhely

$$\bar{V} = \frac{\text{az összes kötött A}}{\text{összes P}} = \frac{\text{A kötve 1-hez}}{\text{összes P}} + \frac{2 \cdot \text{A kötve 2-hez}}{\text{összes P}} + \frac{3 \cdot \text{A kötve 3-hez}}{\text{összes P}} + \frac{4 \cdot \text{A kötve 4-hez}}{\text{összes P}} =$$

$$= \frac{K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]} + \dots + \frac{K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]} = \frac{4K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]} = \frac{n \cdot K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]}$$

n : kötőhelyek száma



keimiai pot ~ none

egyensúly: $[A]_{\text{bent}} = [A]_{\text{kívül}}$

mint a kisvíz térfedele szabad

mit tudunk: fahéjje szűz: w_p
molekulaszűz: M_p
parafajje térfogat: w_p
molekulaszűz: M_p

A szűz: w_A
molekulaszűz: M_A
molekulaszűz: M_A

$$V = w_{H_2O} \cdot V_{H_2O} + w_p \cdot V_p + w_A \cdot V_A$$

$$\bar{V}_p \approx 0,725 \frac{\text{cm}^3}{g} \Rightarrow \text{úgyis, mert vízben van a víz}$$

meghatározni: A-nak van spec. fényszorítási $\rightarrow$ abszorpciós spektr.

[A]

nincs valamilyen radioaktív

specifikus aktivitás = $\frac{\text{cpm}}{A \cdot \text{molekulák A}}$

$$\frac{A \text{ molek}}{m} = \frac{\text{cpm}}{\Delta A A}$$

$$\bar{V} = \frac{\text{köte A molek}}{\text{összes p molek}} = \frac{\text{összes A - szabad A}}{\text{összes p}} = \frac{w_A / M_A - [A] \bar{V}}{w_p / M_p}$$

$\rightarrow$ ezt megkér

[A] m	$\bar{V}$	$\frac{\bar{V}}{[A]}$	$\frac{[A]}{m}$
10^{-7}	0,364	$3,64 \cdot 10^6$	
10^{-6}	0,200	$2 \cdot 10^6$	
10^{-5}	3,64	$0,36 \cdot 10^6$	

$$\bar{V} = \frac{n \cdot k[A]}{1 + k[A]} \rightarrow \bar{V}(1 + k[A]) = nk[A]$$

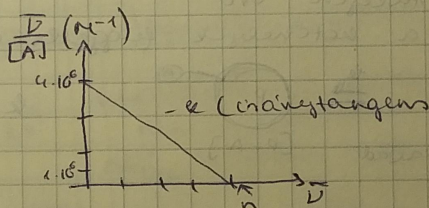
$$\bar{V} + \bar{V}k[A] = nk[A]$$

$$\bar{V} = nk[A] - \bar{V}k[A]$$

$$\frac{\bar{V}}{[A]} = nk - k\bar{V} \rightarrow \text{derajvint a } \frac{\bar{V}}{[A]} \text{ a képletből}$$

Scatchard alakola

- milyen erős kötés
- kötéshelyek száma (független, + állandó)
- deklis eset $\rightarrow$ lineáris



$\bar{V}$ -t metózet

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

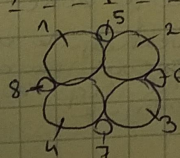
$$nk = k\bar{V}$$

Nonlinearitás okai

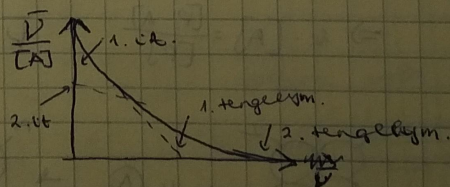
- 1) töltéssel kötések
- 2) töltött ligandum (A^{2+}) $\rightarrow$ Danner potenciál
- 3) töltött p és töltött A $\rightarrow$ távolkötő a keimiai pot. hat.
 p^{++} és A^{++} : Debye - Hückel
- 4) kötéshelyek nem függetlenek $\rightarrow$ Hill alakola
 = kooperativitás

(ellentétben állandó) meg

1) Jövevény kötések



$$\bar{V} = \frac{n_1 k_1 [A]}{1 + k_1 [A]} + \frac{n_2 k_2 [A]}{1 + k_2 [A]}$$



$$1. \text{ kezdeti meredekség: } - \frac{n_1 k_1^2 + n_2 k_2^2}{n_1 k_1 + n_2 k_2}$$

$$\text{ha } k_2 \ll k_1 \approx -k_1$$

$$2. -n = - \frac{(n_1 + n_2) k_1 k_2}{n_1 k_1 + n_2 k_2}$$

$$\text{ha } k_2 \ll k_1$$

$$\approx - \frac{(n_1 + n_2) \cdot k_1}{n_1}$$

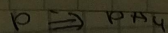
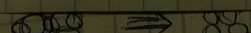
$$1. \text{ tengelymetózet: } \frac{(n_1 k_1 + n_2 k_2)^2}{n_1 k_1^2 + n_2 k_2^2}$$

$$\text{ha } k_2 \ll k_1$$

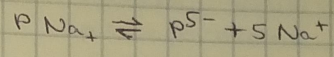
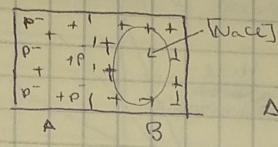
$$\approx n_1$$

$$2. \text{ tengelymetózet: } n_1 + n_2$$

4 egyenlet
4 ismeretlen
 $n_1, n_2, k_1, k_2 \pm 10^7$
 $\downarrow$
akkor használhatod, ha az egyik 10x erősebb, mint a másik



2017. 11. 12.
2) Töltés egyensúly



$\Delta \phi_D$ Donnan-pot

egyensúly esetén:

	A	B
$[P]$	a	0
$[Na^+]$	$5a+x$	$5-x$
$[A^-]$	x	$5-x$

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

$$(C+C-)A = (C+C-)B$$

$$(5a+x)x = (5-x)^2 \Rightarrow x = \frac{e^2}{5a+2e}$$

$$\Delta \phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_A}{C_B} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{5a+x}{5-x}$$

pe: $a = 10^{-4} M$, $e = 10^{-2} M \Rightarrow \Delta \phi = 1,25 mV$ - csekély

A^{2+} csekélyen van a $\Delta \phi$ -t is

$$1,25 mV = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[A^{2+}]_A}{[A^{2+}]_B} \Rightarrow \frac{[A^{2+}]_A}{[A^{2+}]_B} = 1,1$$

jelenlét: 10%

amikor nincs kötődés, akkor 100%
azt mutatja, hogy van

Scatchard: a belső mérték
kell alkalmazni

3) Debye-Hückel effektus

① koelektromos pontja a fehérvérnek: 0 töltés
 $P^0 + A^2 \rightleftharpoons P-A^2$ nincs elektromos köh.
 $\Delta G_{int}^0 = -RT \ln k_{int}$

② P-töltés: $P^2 + A^2 \rightleftharpoons P-A$ $\Delta G_{obs, observed}^0 = -RT \ln k_{obs}$

$$\Delta G_{obs}^0 - \Delta G_{int}^0 = \phi(a)$$

a: P sugara, z: töltés P-n, z: töltés A-n

$$RT \ln \frac{k_{obs}}{k_{int}} = -\phi(a) z \cdot e N_A \rightarrow k_{obs} = k_{int} e^{-\frac{z \cdot e N_A}{RT} \phi(a)}$$

$$\phi(a) = \frac{ze}{Da} e^{-\frac{ka}{a}}$$

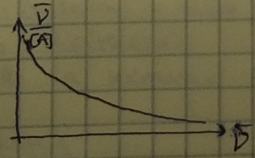
$$\Rightarrow k_{obs} = k_{int} e^{-2wz^2} \text{ ahol } w = \frac{Na e^2}{2Da} \cdot \frac{e^{-ka}}{RT}$$

beírjuk: A^{2+} kötődés

$z(P)$	
0	1000 · k _{int}
2+	0,45 · k _{int}
4+	0,10 · k _{int}
6+	0,05 · k _{int}

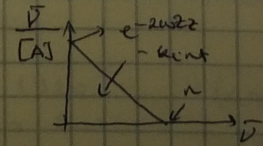
nagyon erős hatás!

Scatchard



→ abszolút $\bar{D}$ helyett

$$\bar{D} = \frac{k_{int} e^{-2wz^2} [A]}{1 + k_{int} e^{-2wz^2} [A]}$$

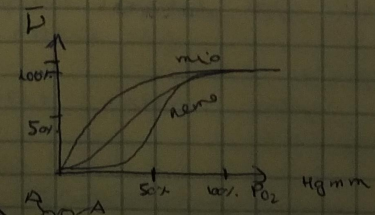
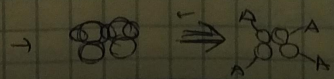
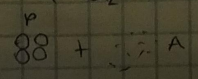


4) Kooperativitás

pe: mioglobín, hemoglobin

1. alegység
1. HEM
1 O₂ kötődik

4 alegység
4 HEM
4 O₂ kötődik



abszolút pos. kooperatív.

kooperativitás

$n=4$

$$\bar{D} = \frac{46[A]^4}{1 + 46[A]^4}$$

kooperativitás: $1 \leq x \leq n$

min

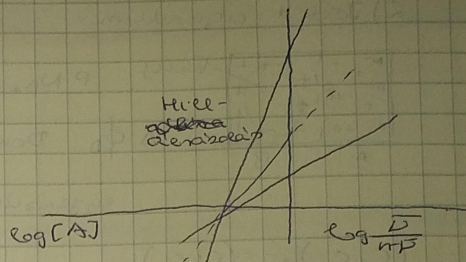
max

Hill-egyenlet

$$\bar{D} = \frac{n6[A]^x}{1 + 46[A]^x}$$

$$4[A]^x = \frac{\bar{D}}{n - \bar{D}} \Rightarrow \log_{10} \frac{\bar{D}}{n - \bar{D}} = \log_{10} 4 + x \cdot \log_{10} [A]$$

Sőt a nem kell beírni



FELADATOK

- ① $M_w = 45 \text{ kDa} = 45 \text{ kg/mol} = 45000 \text{ g/mol}$
 $T = 22^\circ\text{C}$
 $\pi = 2,152 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$
 $w = 20 \text{ g/l}$

a) hány Na^+ disszociál?

$$\pi = RTc = 5,383 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$c_{\text{fehérje}} = \frac{w}{M_w} = 2,22 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) = a$$

$$\pi = RT(1+n)c$$

$$\pi = RT \left(\sum_i^A c_i - \sum_i^B c_i \right) = RT \left(\frac{n(n+1)a^2 + 2ab}{na + 2b} \right) = 5,404 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$a(n+x)x - (b-x + b-x)$$

$$\Delta \phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Na}^+]_A}{[\text{Na}^+]_B} = 8,45 \cdot 10^{-5} \text{ V}$$

$\psi^2 \rightarrow \text{van}$

2017. 11. 22.

Fehérjék szerkezete: karbonsav kötés
polipeptidlánc
peptidkötés

peptidkötés
nemkovalens kölcsönhatások: elektrosztatikus
H-kötés
hidrofób hatás
fehérjeszerkezet
↳ primer
↳ szekunder
↳ terciér
fehérje "folding"

- Funkciók:
 - szállító és raktározás (hemoglobin, mioglobin, ferritin)
 - irányított mozgás (ionmozgás, osztorok)
 - katalízis
 - mechanikai elemek
 - immunrendszer
 - szállító és feltöltéssel membránokon keresztüli (szódopsin,)
 - növekedés és differenciálódás vezérlése (hormonok)
 - toxinok

- Memeriah csatorna'k

- kapsz. a sejt és a mikrobák között
- szabályozás - fehérjék specifikációjára alapján
- passzív: konc. kül. irányába
- aktív transzp.: enzimátikus folyamatokhoz kapcsolva (ATP-és)

- Szerkezet 4

- exportation's

- Exportorientiert
- Aktiv hely - eszaki, minden fehérgyékkel

- 20 fele aminosav $\rightarrow$ változatos oldalláncoz

- Peptidokatech

→ Ramachandran plot

- Szerkezet - dinamikus

→ Barma lagos - maiscollagos hété: his energia ajjú ho csönk hatás na lik

- Kooperativität

- kooperativitaas
- kölcsönhatások: rövid távú taszítás; Van der Waals kölcsönhatás
- H-típusú kötés, hidrofób kölcsönhatás, elektrostatikus kölcsönhatás
- diszulfidhid, kooperativitás

- Szervet : izoterm - reakciók során belül a T megegyezik

- Modulární epitelové

- A fegyverek a kémiai energiát mechanikai energiává képesek ^{át}alakítani

Kovalens böter

Quantummechanik: Schrödinger 1926: $|\Psi(x,y,z)|^2 = \int (x,y,z)$

→ a tér & pontjaikhoz rendel egy valószínűséget
(hol, hogy merre is)

→ ezen nyugszik az atommagok

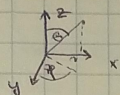
- atom: ez energia mennyiséget (kvant)
 - photon az e^- k
 - $\rightarrow$ átkörözhet, melyik photon $u + E$

Ψ : nincs fizikai jelentése

$$\psi^2 \rightarrow \text{var}$$

e^- mindig a legalsó nyakra E szinten

poláris coord.



$$x, y, z \rightarrow r, \theta, \varphi$$

mo-éle kvantumszámok:

$$\begin{aligned} n &= \text{fő} \\ l &= \text{mellék} \\ m &= \text{mágnéses} \\ m_s &= \text{spin} \end{aligned}$$

$$\sim(r)$$

$$\sim(\theta)$$

$$\rightarrow \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

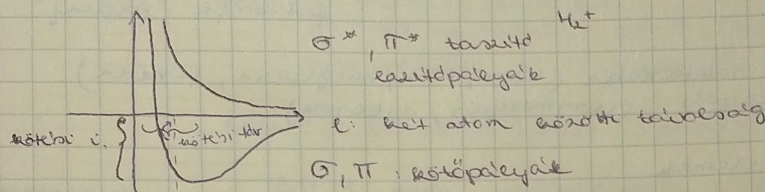
mágnéses térben tart

θ értéke, ha a részecske

7 egy térben részecske, ahol mind a 4 kvantumszám megadódik

31
A1

2 megoldás család



σ^*, π^* társított
kötőpályák

σ, π kötőpályák

H_2^+

σ_{1s}^2

H_A

H_B

$\rightarrow$ együtt tartja a két atommagot
 $\Rightarrow$ KOVALENS KÖTÉS

e^- sűrűsége
kötőpályája

nincs kötés
 σ_{1s}^2 H_A H_B

kötésrendűség:

$$\frac{e^- \text{ száma kötőpályákban} - e^- \text{ száma szétváló pályákban}}{2}$$

H_2^+	σ_{1s}^+	—	} $\frac{1-0}{2}$ gyenge kovalens (létezik, de kicsi a valószínűsége)
	σ_{1s}^-	1	
H_2	σ_{1s}^+	—	} $\frac{2-0}{2} = 1$ erős kötés
	σ_{1s}^-	1	
He_2^+	σ_{1s}^+	1	} $\frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$ gyenge
	σ_{1s}^-	1	
He_2	σ_{1s}^+	1	} $\frac{2-2}{2} = 0$ nincs kötés!
	σ_{1s}^-	1	

(ionizáció)

Nem kovalens kötés

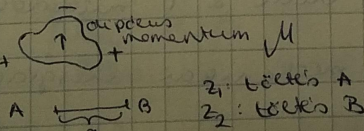
- Coulon kölcsönhatások: társított- vagy vonzóerővel levezethető
- töltés-töltés kölcsönhatások: nagyon erős (NaCl: ~ 100 kcal $\approx$ kovalens kötés)

(*levesben disszociál, mert függ a közeg dielektromos állandójától)

levegőben: 1, víz: 80 $\rightarrow$ nagy! (vízmolekula poláris $\rightarrow$ nem homogén töltésheloszlás)

$$U = - \frac{N z_1 z_2}{D r}$$

dielektromos
állandó



töltés-dipólus: $U = - \frac{N \mu z_2}{D r^2}$
dipólus-dipólus: $U = - \frac{2 N \mu_1 \mu_2}{D r^3}$

perlektromos teret hoznak létre

Van der Waals: szorosan a molekulák $\rightarrow e^-$ -k szinkronban mozognak
 e^- felhő $\rightarrow$ csökkenti a rendszer E-ját

H-brid:

vizes oldatokban

hidrofób érték - határ

fehérítők

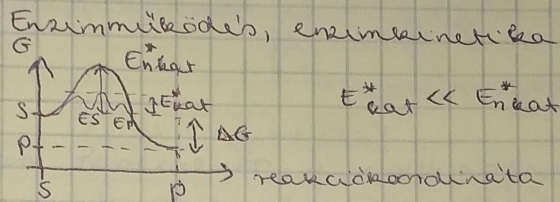
donor-akceptor

erősebb, mint a töltés-töltés

irányultság

kovalens komponens - bizonyos mértékig megoldás

2017. 11. 29.



enzimek

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

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

Reimiai reakció feltétele

- termodinamikai $\Delta G \Rightarrow$ spontán végtermék-e vagy sem
- aktiválási $E \rightarrow$ sebesség meghatározása

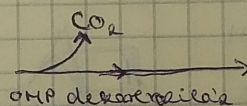
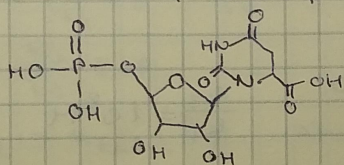
enzim = biokatalizátor: csökkenti az aktiválási E -t

ΔG -t nem változtatja $\rightarrow$ az egyensúlyt nem tudja eltolni

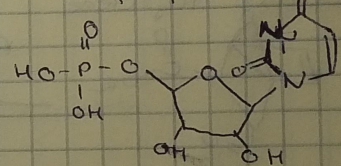
fehérje, RNS

$\downarrow$ $\rightarrow$ nemzima!
miért ezek jók? : változatos tényszerkezetet tudnak kialakítani reakcióban részvétel

pl.: • pirimidin-monofoszfát: OMP



uridin-monofoszfát



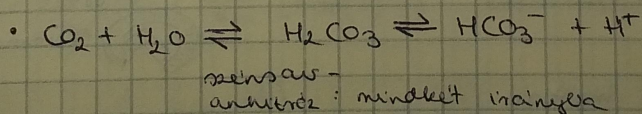
$$t_{1/2} = 78 \text{ millió év}$$

$$k = 2,8 \cdot 10^{-16} \frac{1}{s}$$

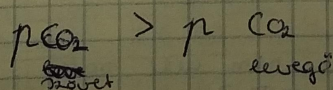
$$k_{kat} = 39$$

• proteáz: fehérjebontó

$$t_{1/2} = 130 \text{ év} \quad k = 1,7 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s} \quad k_{kat} = 95 \frac{1}{s} \quad \frac{k_{kat}}{k} = 3,6 \cdot 10^{14}$$



(elektan: CO_2 beáradódik a vérbe, szövetekbe, savasabb a vér)



$$t_{1/2} = 5 \text{ s} \quad k = 1,3 \cdot 10^{-1} \frac{1}{s} \quad k_{kat} = 1 \cdot 10^6 \quad \frac{k_{kat}}{k} = 7,7 \cdot 10^6$$

kofaktorok kapcsolódnak

- félmion (Fe^{3+} Zn^{2+})
- koenzim - szerves kofaktor

(nem enzim!)
(hemoglobin: $\text{Hem} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)

a fehérje része

prostatikus csoport: erősen kötött koenzim - ha elvonjuk,

holoenzim - a teljes

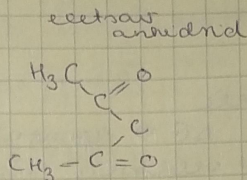
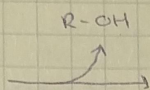
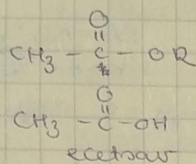
apoenzim - csak a fehérje része

aktív hely
szubsztrát kötő régió

nemkovalens kötések
- ionos, hidrofób, ...

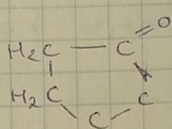
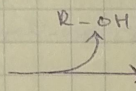
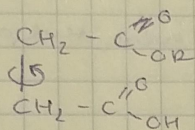
enzim: megköti a megfelelő orientációban a szubsztrát molekulát

Pl: ecetsav észterre



$$k_1 = x \left(\frac{1}{\text{M} \cdot \text{s}} \right)$$

enzim: teheren rögzíti a két C összekötését

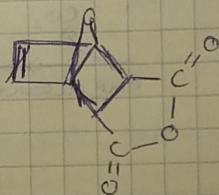
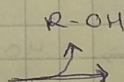
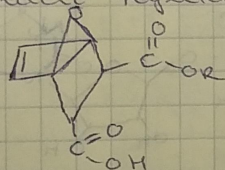


$$k_2 = y \left(\frac{1}{\text{s}} \right)$$

ecetsavanhidrid

$$\frac{k_2}{k_1} = 10^5 \text{ M effektív koncentráció}$$

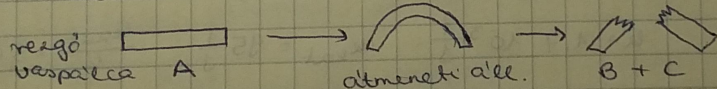
notációj rögzítése



$$\frac{k_3}{k_1} = 10^8 \text{ M}$$

enzimek stabilizálják az átmeneti állapotot
→ könnyebben kialakul de utána gyorsan termékké

szemléletesen

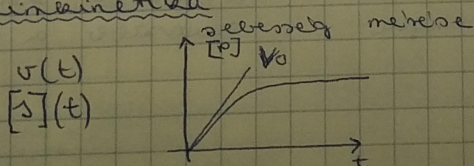


elektromágnissel katalizálni

↳ alak. átmeneti áll.-ot fogja meg

→ könnyebben történik

Enzimekinetika



$[E], [S]$ ismert

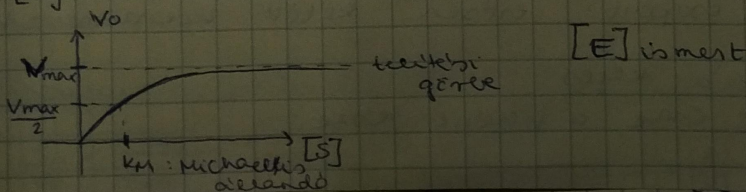
$[E]_{\text{kat}}$, nem kell sok

$[E] \ll [S]$ szabad/erred

$t=0$ kezdeti sebesség: $\frac{d[P]}{dt}$ $[P]=0$

termélagátalás: enzim nagyon sok terméket csinál
→ nincs szükség a működésére

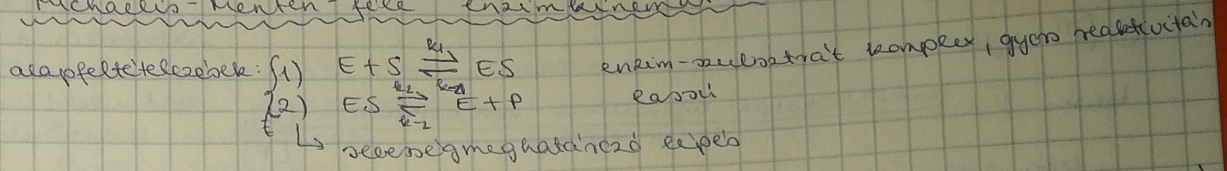
húli $[S]$ -ek mellett leírni V_0 -t



K_m : Michaelis állandó

$[E]$ ismert

Michaelis-Menten-féle enzimkinematika



kinetika: $V_0 = k_2[ES]$

steady-state közelítés: $[ES] \cong \text{konstans}$ (ugyanolyan gyorsan keletkezik, mint ahogy fogy!)

• keletkezés: $k_1([E]_T - [ES])[S] \rightarrow$ itt egyenlőgőse, mert ennyi keletkezik, annyi fogy el

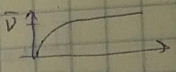
• fogyás: $k_{-1}[ES] + k_2[ES]$

$k_1([E]_T - [ES])[S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES] \Rightarrow [ES] = \frac{[E]_T[S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} = \frac{[E]_T[S]}{K_M + [S]}$
 K_M : Michaelis-állandó

$V_0 = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_T[S]}{K_M + [S]} = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]}$ → hiperbola

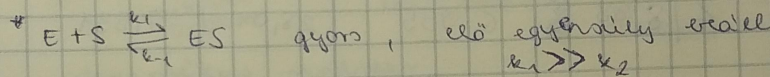
$k_2[E]_T$ = összes enzim a komplexben = V_{max}

$\bar{v} = \frac{n k_a [A]}{1 + n k_a [A]}$



$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1}$

↳ ES komplex disszociációs állandó = milyen erősen köt az enzim a szubstrátot
 (ha ez kicsi → erős ES, "jóbb az enzim")



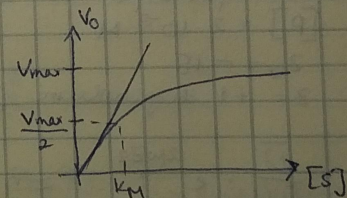
$k_2 = k_{cat} \left(\frac{1}{s} \right)$ aktivitási szám, turnover number

$k_{cat} = \frac{V_{max}}{[E]_T}$ nagyobb → jobb az enzim

e2 a kettő lehet egyszerre? nagy k_{cat} kicsi K_M → NEM!

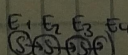
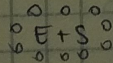
enzim jellemzői: specificitási konst.

$\frac{k_{cat}}{K_M}$ minél nagyobb
 $V_0 = \frac{V_{max}}{K_M} [S] = \frac{k_{cat}}{K_M} [E]_T [S]$; $[S] \ll K_M$



enzim	$k_{cat} \left(\frac{1}{s} \right)$	$K_M (M)$	$\frac{k_{cat}}{K_M} \left(\frac{1}{M \cdot s} \right)$
Li2O2	0.15	$6 \cdot 10^{-6}$	$8.3 \cdot 10^3$
niobukleáz	$7.9 \cdot 10^2$	$7.9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^5$
acetilkolin-észteráz	$1.4 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^8$

$\frac{k_{cat}}{K_M}$ értékeit limitálja: ütközések száma

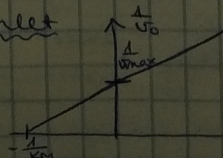


multienzim komplex

itt nincs diffúzió → til lehet elérni a 10^{10}

deweaver-Burk egyenlet

$\frac{1}{V_0} = \frac{K_M}{V_{max}[S]} + \frac{1}{V_{max}}$



meredekség: $\frac{K_M}{V_{max}}$

"tökéletes enzim"
 $\downarrow$
 $10^{10} \frac{1}{s}$

kontrollált

TÁJÉKOZTATÓ

① $[P] = 1 \mu M$

telítés $\bar{D} = \frac{\text{formális kötött ligandumok koncentrációja}}{\text{összes fehérje}} \frac{[L]_k}{[P]}$

informális: 1 molekula -
ban mekkora valószínűség-
gel köt ligandum, ha
1 kötéshely van

tevé kötéshely: telítés értéke $0 \rightarrow$ kötéshelyek száma

1 fehérje átlagosan hány ligandumot köt meg

lineáris összefüggés: Scatchard egyenlet

$$\frac{\bar{D}}{[L]} = nK_a - \bar{D}K_a$$

$\underbrace{\quad}_x \quad \underbrace{\quad}_y \quad \underbrace{\quad}_{x-m}$

K_a asszociációs állandó

(amennyi mindenki így jelöli a Zsófia Péter)

szívvel

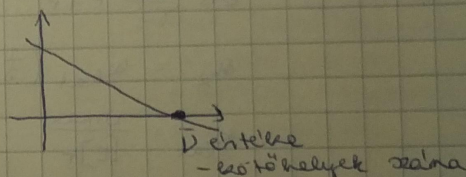
Kezeli a telítés értéke nekünk: $[L]_k / [P]$

$[L]_k \mu M$	$[L]_{sz} \mu M$	$\bar{D}$	$\bar{D}/[L]_{sz}$	$\bar{D}^2$	$\bar{D}^2/[L]_k$
0,5	0,11	0,390	3,545	0,15	1,383
2,00	0,56	1,440	2,571	2,07	3,702
8,00	4,76	3,300	0,702	10,89	2,317
32,00	28,14	3,860	0,137	14,90	0,529
		$\Sigma 8,99$	6,955	28,01	7,931

vegeredmény: ~ -1 a meredekség $(\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1}{\mu M})$

tengelymetszet: $\frac{3,955}{nK_a} \left[\frac{1}{\mu M} \right]$

? $n = 3,956$



$\lim_{[L] \rightarrow \infty} \bar{D} = n$

② töltött fehérje és ligandum

$[P] = 2 \cdot 10^{-5} M$

$z_0 = -15$

$z = +1$ ligandum (tapasztalati konstans $\sim 0,1$)

$\frac{\bar{D}}{[L]_{sz}} \cdot e^{2wz_2} = n \cdot K_{int} - \bar{D} K_{int}$

$\uparrow$
létszám
telítés

$\rightarrow$ egyensúly $\rightarrow$ újabb ligandum: telítés, amit lát valahány telítésig
nem tudjuk a kötéshelyek számát

telítés: átlagosan hány kötődik

$[L]_{sz} = [L]_o - [L]_k$

létszámok telítés meghatározása: $z_0 + \bar{D}z = Z$

innen tudjuk ugyanígy $y, x, x^2, xy \quad \Sigma$ behelyettesítés

meredeksége: $-K_{int}$

tengelymetszet

$[L]_o \quad \bar{D} \quad \bar{D}^2 \quad \frac{\bar{D}^2}{[L]_{sz}} \cdot e^{2wz_2}$

2017.12.06.

Membránok, csatornák, ionok, transzmitterek
 Molekulák - sejt - szövetek
 Sejt - membránok
 Passzív transport
 Csatornák
 Kanionok fehérjék
 Donnan-potenciál
 Nyugalmi-potenciál
 felátvitel
 Jelenimpulzus
 Akciós potenciál

Membrán: - elválaszt → sejt integritását megőrzi
 - csőket → környezettel való anyagcseré, kommunikáció
 mikroszkóp → rájöttek, hogy fontos szerep
 szerkezet: foszfolipid - triglicerid ^{glicerinből}
~~foszfolipid~~ ^{zsírsavakból} ^{és} ^{víz}

amfipatikus ^{nagy micella}
 → elvben fehérjék
 → hozzá csatlakoznak → fehérjék
 → integrált és perifériás csatornák
 csatorna receptor
 belső oldalon
 dinamikus rendszer

reakciókinetika: nagy sebességgel mérjük
 → mol. találkozásnak
 → relatív koncentráció
 → megfelelő orientáció
 → elég energia

Csatornák

- passzív transport: koncentráció gradiens mentén
- diffúzió: kémiai pot. hajtja - membránon
- nem specifikus: nyitva: ionok, kisebb molekulák
- transzporter: specifikus
- nagyméretű: K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Cl^-
 → elektrokémiai egyensúly
- csatornák: elektrokémiai gradienssel szemben
 E^0 határolja

két részecske között létrejövő erő: $F_e = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r^2}$ ^{vakuum permittivitása}
^{átviteli sebesség} ^{közeg telt}
^(víz: 80, levegő: 1) ^{átviteli sebesség}
^{hatása adja meg}

elektrokémiai potenciál kvantitatív
 leírása: Coulomb törv. (távolságtól függ)

elektromos potenciál: megadja egy test töltés ^{előjele} a végtelenről az
 adott pozícióba való mozgásához szükséges munkát

elektrokémiai pot: $\mu^+ = \mu^0 + \frac{RT}{nF} \ln c + z \phi$
^{pot. kémiai pot.} ^{pot. kémiai} ^{pot. kémiai}
^{pot. kémiai} ^{pot. kémiai} ^{pot. kémiai}

koncentrációkül - nyugalmi pot → kémiai kiegyenlíthető: gyors felátvitel

Donnan pot: $\mu^+ = \mu^0 + \frac{RT}{nF} \ln c + z \phi$
 → egyenlő receptorokat, csatornákat, birként
 → a két oldalon Donnan $\Rightarrow 1:1$ ^{egyensúly}
 → csak az egyensúlyra kell lenni ^{maradnak}

Na ionok disszociálhatnak, de a feltöltés miatt P közelében
 → de $\forall$ 1 millió molekulát átnehet - egymást taszítják → periférián megmaradt a P → ezek is per-
 fectum

Nernst egyenlet segíti beállítani a kálium koncentrációját

1 ion $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [S]$ joule
 $[S]_{\text{kat}}$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [S]_{\text{kat}}$
 $[S]_{\text{kat}}$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [S]_{\text{kat}}$

Ha 1M iont mozgattunk: munka $\Delta G_{\text{kat}} - \Delta G_{\text{int}} = RT \ln \frac{[S]_{\text{kat}}}{[S]_{\text{int}}}$

1V feszültség: 1 Coulomb töltés mozgása 1V iránnyal/szemből: 1 joule
 1 mol ion: zF $F = 96500 \text{ C/V}$

transzmembrán feszültség: V: 1 mol $S \rightarrow$ elektromos munka: zFV

2. az, heterogén elektrochemiai pot egyenlő ~~az~~ ^{az}, amit szabadon változtatnak

$RT \ln [S]_{\text{kat}} - RT \ln [S]_{\text{int}} + zFV = 0$
 $V_{\text{egy}} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[S]_{\text{int}}}{[S]_{\text{kat}}} \right)$ Nernst egyenlet
 37°C = $37 \times 10^{-3} \text{ K}$
 szám: -80 mV
 várható: -70 mV

klonál csat: ált. nyitva

csatornák: GAP junction

PO - mitokondrium

Na - idegrendszerek

K^+ - fontos ion, a membrán nem képes differenciálni $\rightarrow$ csat. szelektivitás

kapuzott csatornák: ligandumfüggő
 feszültségfüggő

Ca^{2+} - feszültségfüggő $\rightarrow$ elektromos jel egy csőre nyitja gyorsan, nagy mennyiség
 mitokondrium, ~~inaktív~~ inaktív 60 ms után záródik - konformációváltozás

feszültségfüggő Na^+ $\rightarrow$ 1. ms után záródik

csat: mindig nyitva az egyik oldal felől $\rightarrow$ enzimatisz hatás
 uniport, symport, antiport

FELADATOK

① $[K^+]_o = 120 \text{ mM}$ $[Na^+]_o = 5 \text{ mM}$
 $[K^+]_i = 4 \text{ mM}$ $[Na^+]_i = 14 \text{ mM}$
 $\rightarrow$ aktívát $\rightarrow$ nem

nyugalmi membrán pot: 37°C

Nernst egyenlet káliumra (érvényes egyensúlyban)

membrán pot: $\Delta \phi = \phi_o - \phi_i = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[K^+]_o}{[K^+]_i} = -91 \text{ mV}$

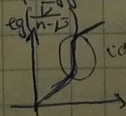
$\Delta G = \mu_{K^+}^+ - \mu_{K^+}^- = RT \ln \frac{[Na^+]_i}{[Na^+]_o} - zF \Delta \phi = 17.36 \text{ kJ/mol}$ 1M negatív

② $n=4$ kötőhely

$[L]_{\text{sz}}$	$\bar{Y}$
$9 \cdot 10^{-3}$	3.32
$5 \cdot 10^{-3}$	2.86
$3 \cdot 10^{-3}$	1.89
$1 \cdot 10^{-3}$	0.37

nem feltétlenül függetlenek $\rightarrow$ Hill egyenlet

kooperativitás?



ide egyenes
 1-es kooperat $\rightarrow$ független
 eredmény: $x=2$
 van nem pozitív koop.

$\lg \left(\frac{\bar{Y}}{1-\bar{Y}} \right) = x \lg [L]_{\text{sz}} + \lg K$
 $\uparrow$ kooperativitás
 $\uparrow$ kötőhelyek
 $\uparrow$ kötőhelyek

③ ligandumok által eloglalt szabályos arány $Y\%$, $[L]_{\text{sz}}$, nem tudjuk, hogy

$\lg \left(\frac{\bar{Y}}{1-\bar{Y}} \right) = x \cdot \lg [L]_{\text{sz}} + \lg K$ / 100

kooperativitás erőseget nem tudjuk megmondani

$\lg \left(\frac{Y\%}{100-Y\%} \right) = v \cdot \lg [L]_{\text{sz}} + \lg K$

$x=2.33 \rightarrow$ nem független kötőhelyek

$\rightarrow$ az alapján 2-nél több kötőhely
 $\rightarrow$ kötőhelyek mindegyike másképp köt