

TERMODINAMIKA

The background is a dark gray gradient with a faint, concentric circular pattern centered behind the text. Scattered around the edges are several realistic water droplets of various sizes, some with highlights and shadows, giving a sense of depth and texture.

OSNOVE TERMODINAMIKE

TERMODINAMIKA je teorija koja s pomoću matematičkih relacija opisuje međusobnu povezanost **ravnotežnih svojstava makroskopskih** sustava te opisuje **prijenos energije** ili **pretvorbu energije** iz jednog oblika u drugi koju izaziva neki proces.

- pomaže nam da izračunamo veličine koje nismo izmjerili (jer ih nismo u mogućnosti mjeriti) na temelju veličina za koje imamo mjerene vrijednosti

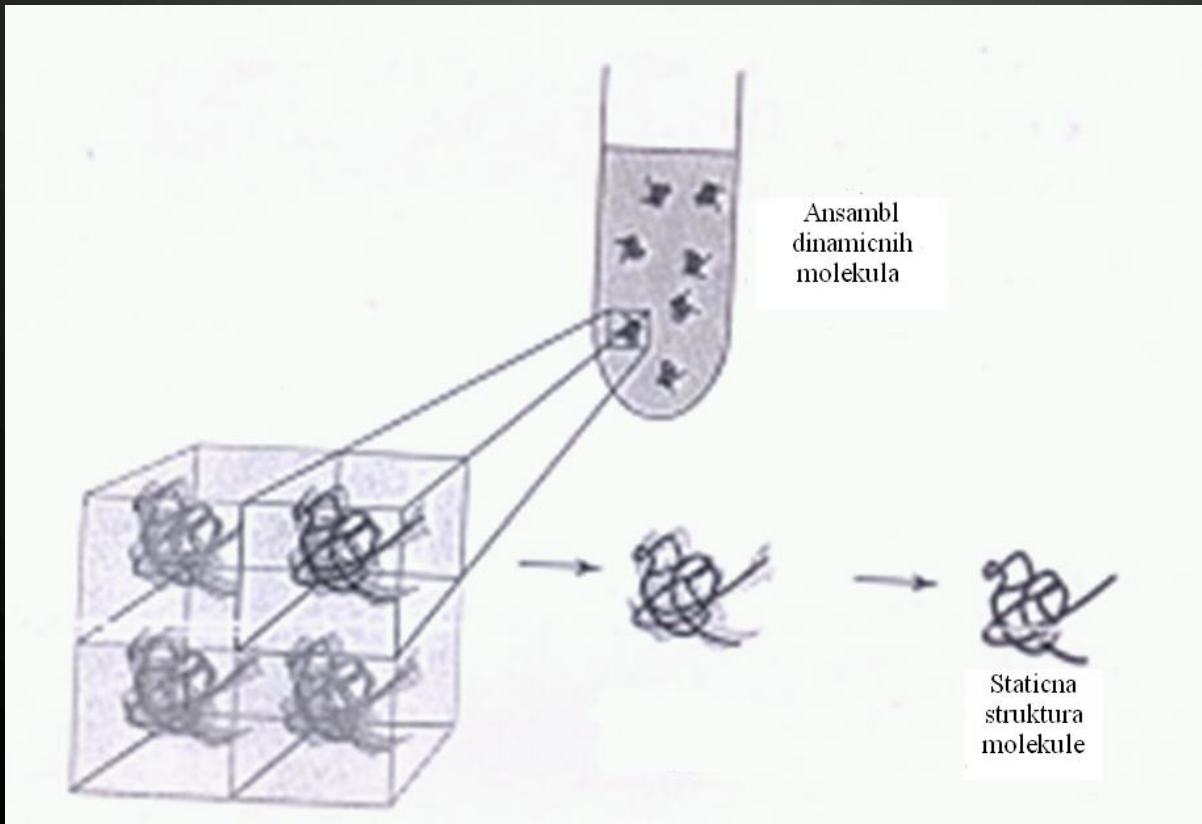
- za neravnotežne procese koristi se neravnotežna termodinamika

OSNOVE TERMODINAMIKE

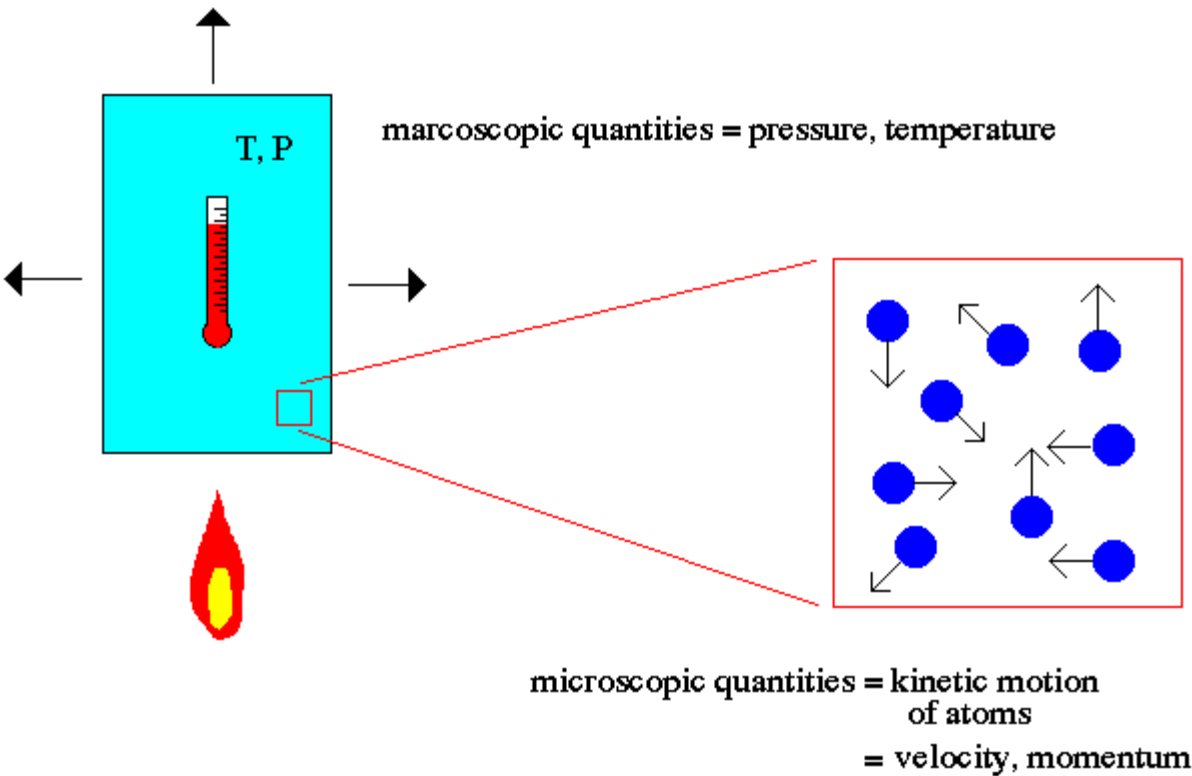
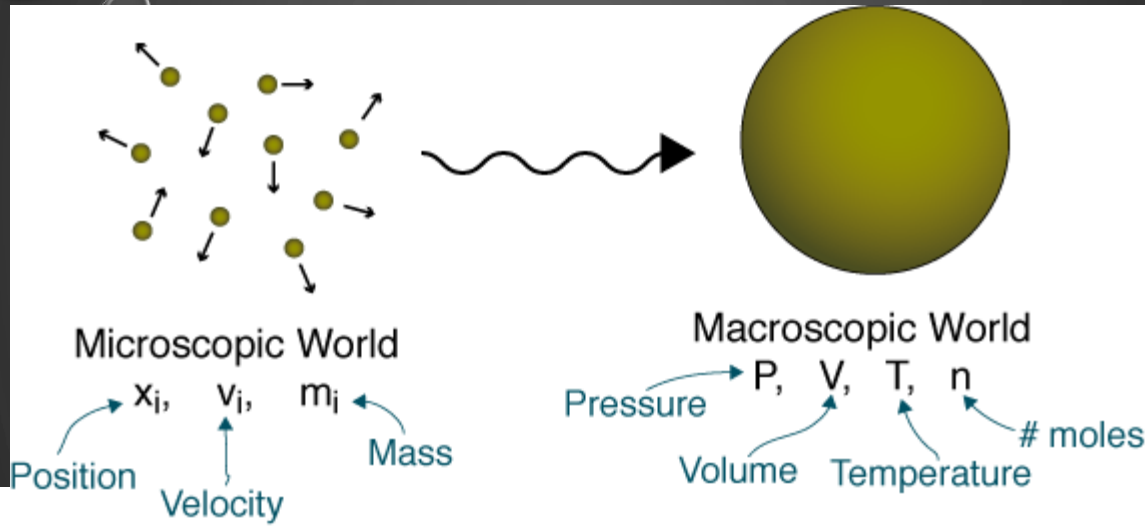
- energija može biti pohranjena u raznim oblicima, u (bio)kemijskom sustavu najčešće je u obliku kemijskih veza (kovalentnih i nekovalentnih interakcija)
- termodinamika je najuspješnija za sustave u ravnoteži (organizam to nije), postoji i termodinamika neravnotežnih procesa
- **ustaljeno stanje** organizma održava se stalnim dotokom energije
- **MEĐUTIM, pokazalo se da se termodinamički principi mogu uspješno primijeniti i na sustave udaljene od ravnoteže te otvorene sustave ako su stabilni, odnosno ako postoji dotok materije i energije koji ih održava stabilnim**

MAKROSKOPSKA I MIKROSKOPSKA SVOJSTVA

- OPREZ: TERMODINAMIČKI PRINCIPI IZVEDENI SU ZA MAKROSKOPSKI SUSTAV (SASTAVLJEN ZA VELIK BROJ ČESTICA, $1 \text{ mol} = 6.022 \cdot 10^{23}$) I NE OVISE O DETALJIMA MOLEKULARNOG PONAŠANJA (MIKROSKOPSKIM SVOJSTVIMA) – drugim riječima – termodinamički zakoni su statistički i nije im cilj dati molekularna objašnjenja



MAKROSKOPSKA I MIKROSKOPSKA SVOJSTVA



OSNOVE TERMODINAMIKE

TERMODINAMIKA JE OSOBITO KORISNA ZA PROCJENU KVANTITATIVNOSTI:

- spontanosti reakcije
- dometa reakcije
- iskorištenja reakcije

na temelju:

- niza parcijalnih reakcija
- izmjerenih veličina koje su u povezane s dosegom ili iskorištenjem
- kombinacijom prethodnih mogućnosti

-OMOGUĆAVA NAM RAZUMIJEVANJE PROCESA (spontanost, smjer, ulogu entalpije i entropije, ...) I IZUČAVANJE MOLEKULA (njihovih interakcija, molekulske mase, ...) BEZ DA ZNAMO NJIHOVU 3D STRUKTURU

- znamo li pokretačku silu reakcije (kemijski potencijal $\sum \mu_i$) pri standardnim uvjetima, sve ostale termodinamičke veličine ovise o temperaturi

$$\Delta S^\circ = -\int d\mu^\circ / dT$$

$$\Delta H^\circ = \int (\mu^\circ - T d\mu^\circ / dT)$$

-u tu svrhu jako je važno **definirati sustav**, te definirati stanje sustava (**svojstva**)

- najviše nas zanimaju **otopine**

DEFINIRANJE TEMELJNIH POJMOVA TERMODINAMIKE

SUSTAV (SISTEM) – prostorno ograničeni dio Svemira koji je predmetom našeg izučavanja.

može biti:

- otvoren ili zatvoren (s obzirom na prijenos materije)
- neizoliran ili izoliran (npr. adijabatski)

STANJE SUSTAVA - određeno je **vrstom materije** od koje je sustav izgrađen (vrsta i masa (brojnost) kemijskih tvari) te **varijablama**: **temperaturom**, **pritiskom** i **volumenom** (dvije od tri su neovisne). Definirati stanje sustava znači omogućiti **reprodukciju** sustava i svih njegovih svojstava kada to zatreba. **Stanje sustava je potpuno termodinamički određeno samo kada je sustav u ravnoteži.**

Faza – fizički (npr. tekućina, plin, ...) ili kemijski (npr. ako imamo više specija) – **dio sustava u kojem su sva svojstva jednaka ili se mijenjaju kontinuirano**

DEFINIRANJE TEMELJNIH POJMOVA TERMODINAMIKE

SVOJSTVA SUSTAVA:

EKSTEZIVNA (aditivna): ovise o količini tvari odnosno o veličini sustava te je za njihov opis potrebno definirati stanje sustava uključujući i **KOLIČINE** svih tvari (npr. volumen, masa, energija, količina tvari, ...)

INTEZIVNA (neaditivna): ne ovise o veličini sustava i dovoljno je znati relativne količine tvari prisutnih u sustavu (npr. gustoća, viskozitet, temperatura, koncentracija, ...).

-često se dijeljenjem dva ekstezivna svojstva dobije intezivno svojstvo ($\rho = m/V$)

- **APSOLUTNE VELIČINE**

- **RELATIVNE VELIČINE**

DEFINIRANJE TEMELJNIH POJMOVA TERMODINAMIKE

TERMODINAMIČKA PROMJENA – promjena između dva stanja sustava, može biti reverzibilna ili ireverzibilna.

početno stanje 1 \rightleftharpoons konačno stanje 2

reverzibilna – promjena koja se zbiva u neposrednoj blizini ravnotežnog stanja tako da infinitezimalna promjena u okolini može vratiti sustav u početno stanje, odnosno između konačnog i početnog stanja postoji niz sukcesivnih ravnotežnih stanja.

objasni

ireverzibilna – nije reverzibilna 😊

- termalna ravnoteža
- mehanička ravnoteža
- fazna ravnoteže
- kemijska ravnoteža

DEFINIRANJE TEMELJNIH POJMOVA TERMODINAMIKE

TOPLINA – NAJČEŠĆI OBLIK PRIJENOSA ENERGIJE IZMEĐU SUSTAVA I OKOLINE

- (USLIJED RAZLIKE U TEMPERATURI)
- (KOJI SE OČITUJE U PROMIJENI TEMPERATURNE RAZLIKE)

RAD – BILO KOJA IZMJENA ENERGIJE IZMEĐU SUSTAVA I OKOLINE KOJA NIJE TOPLINA (npr. promjena volumena, električni rad ...)

mehanički rad:
 $W = F \cdot s$

ekspanzija plina (PV rad):

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

električni rad:
 $W = \Psi \cdot z_i$

Ψ – električni potencijal (volt)
 z_i – naboj (amper)

KONVENCIJA:

$W > 0$ – RAD NA SUSTAVU

$W < 0$ – RAD NA OKOLINI

DEFINIRANJE TEMELJNIH POJMOVA TERMODINAMIKE

UNUTARNJA ENERGIJA (U) – energija pohranjena u sustavu, može se modificirati kemijskim i/ili biofizičkim procesima, uključuje translacijsku, vibracijsku i rotacijsku energiju molekule, energiju kemijske veze, intra i intermolekulsku energiju neveznih interakcija, ... (energija interakcija između jezgara i elektrona nije uključena!).

- ekstenzivno svojstvo, funkcija stanja sustava (*objasni-izvod*)

DEFINIRANJE TEMELJNIH POJMOVA TERMODINAMIKE

ENTALPIJA (H) – ekstenzivno svojstvo koje je funkcija stanja sustava i **označava toplinski sadržaj.**

$$H = U + PV$$

U i H su relativne, a ne apsolutne veličine! (ne mjere se direktno već se može mjeriti samo njihova promjena!!)

- obje su funkcija stanja sistema (ovise o P, T, V ...) te ovise samo o početnom i konačnom stanju sustava

PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

UNUTARNJA ENERGIJA IZOLIRANOG TERMODINAMIČKOG SUSTAVA JE KONSTANTNA !

- zakon o očuvanju energije, energija ne može nestati niti nastati u izoliranom sustavu, može se samo transformirati iz jednog oblika u drugi.

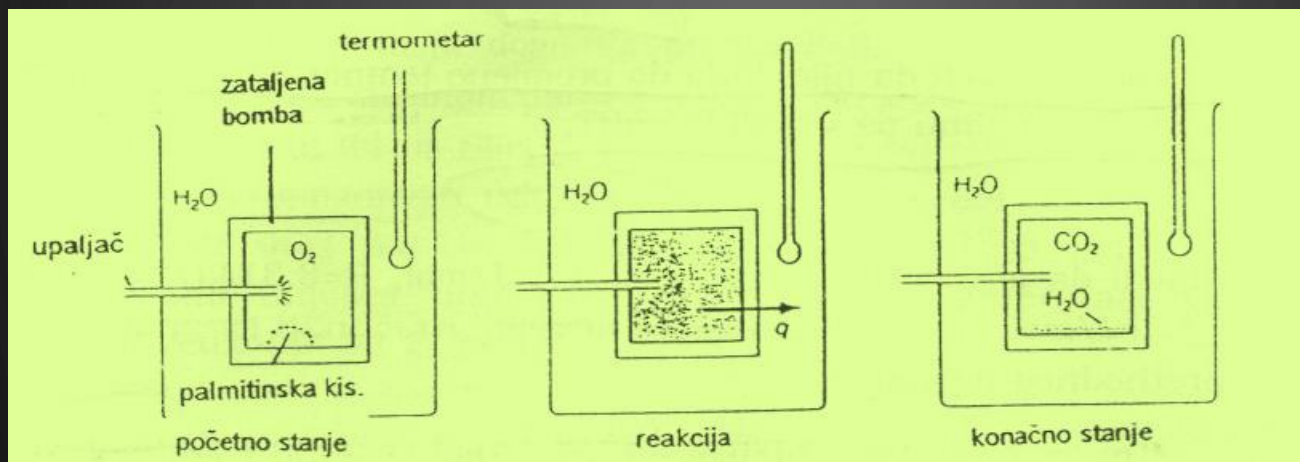
$$U = q + w$$

$$dU = U_2 - U_1 = \underline{dq} + \underline{dw} = 0 \text{ – za izolirani zatvoreni sustav}$$

d – promijene ovisne o putu

- za izolirani sustav zbroj “q+w” je stalan i ne ovisi o putu kojim smo išli iz stanja 1 u stanje 2, iako veličine q i w svaka za sebe ovise o putu!

$$U = q + w$$



$$W = -P\Delta V$$

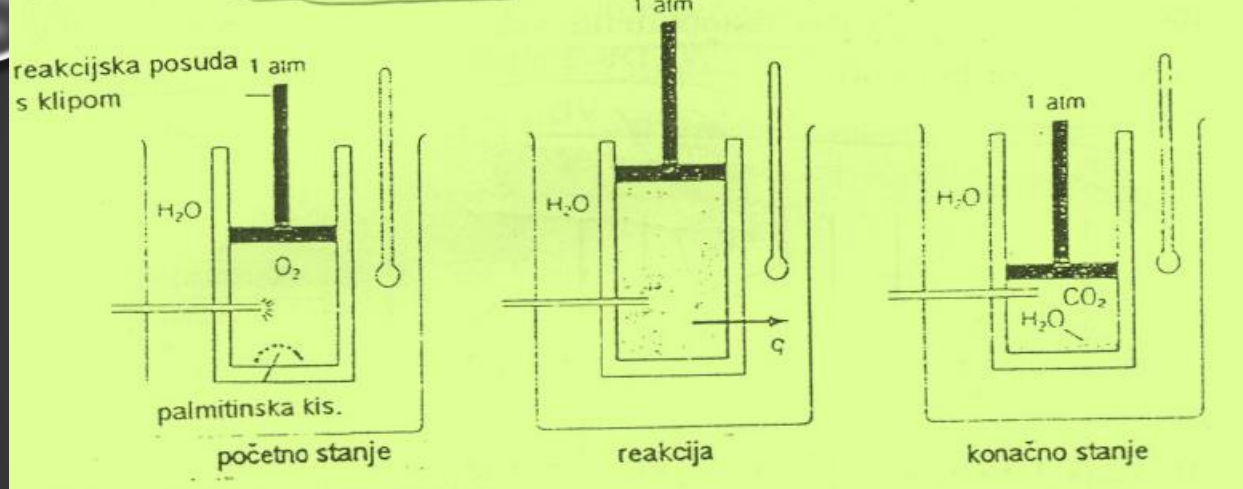
$$V = \text{KONST.}$$

$$W = 0$$

$$dU = dq + dw = dq - 0$$

$$\Delta U = \Delta q = \Delta q_a = -9941 \text{ kJ/mol}$$

P = KONST.



Δq -izmjereno = -9958,7 kJ/mol, - oslobodilo se više topline!?

ΔU mora biti isti kao za prethodni slide jer je ista reakcija:

$$\Delta U = -9941 \text{ kJ/mol}$$

prvi stavak termodinamike:

$$\Delta U = \Delta q - \Delta w$$

$$\Delta W = -P\Delta V$$

$$PV = nRT$$

$$P\Delta V = -\Delta nRT, R=8,314 \text{ J/Kmol}, \Delta n = -7, P = 105, T=298\text{K}$$

$$\Delta W = 17,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U = \Delta q + \Delta w = -9958,7 \text{ kJ/mol} + 17,3 \text{ kJ/mol} = -9941 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta q = \Delta U - \Delta w = -9941 \text{ kJ/mol} - 17,3 \text{ kJ/mol} = -9958,7 \text{ kJ/mol}$$

H, U su mjerljive veličine !

ENTALPIJA – TOPLINA KOJA SE IZMJENI S OKOLINOM PRI KONSTANTNOM TLAKU.

$$\Delta H = (\Delta q)_p$$

$$dH/dT = C_p$$

UNUTARNJA ENERGIJA - TOPLINA KOJA SE IZMJENI S OKOLINOM PRI KONSTANTNOM VOLUMENU

$$\Delta U = (\Delta q)_v$$

$$dU/dT = C_v$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dU = dq + dW = dq - PdV$$

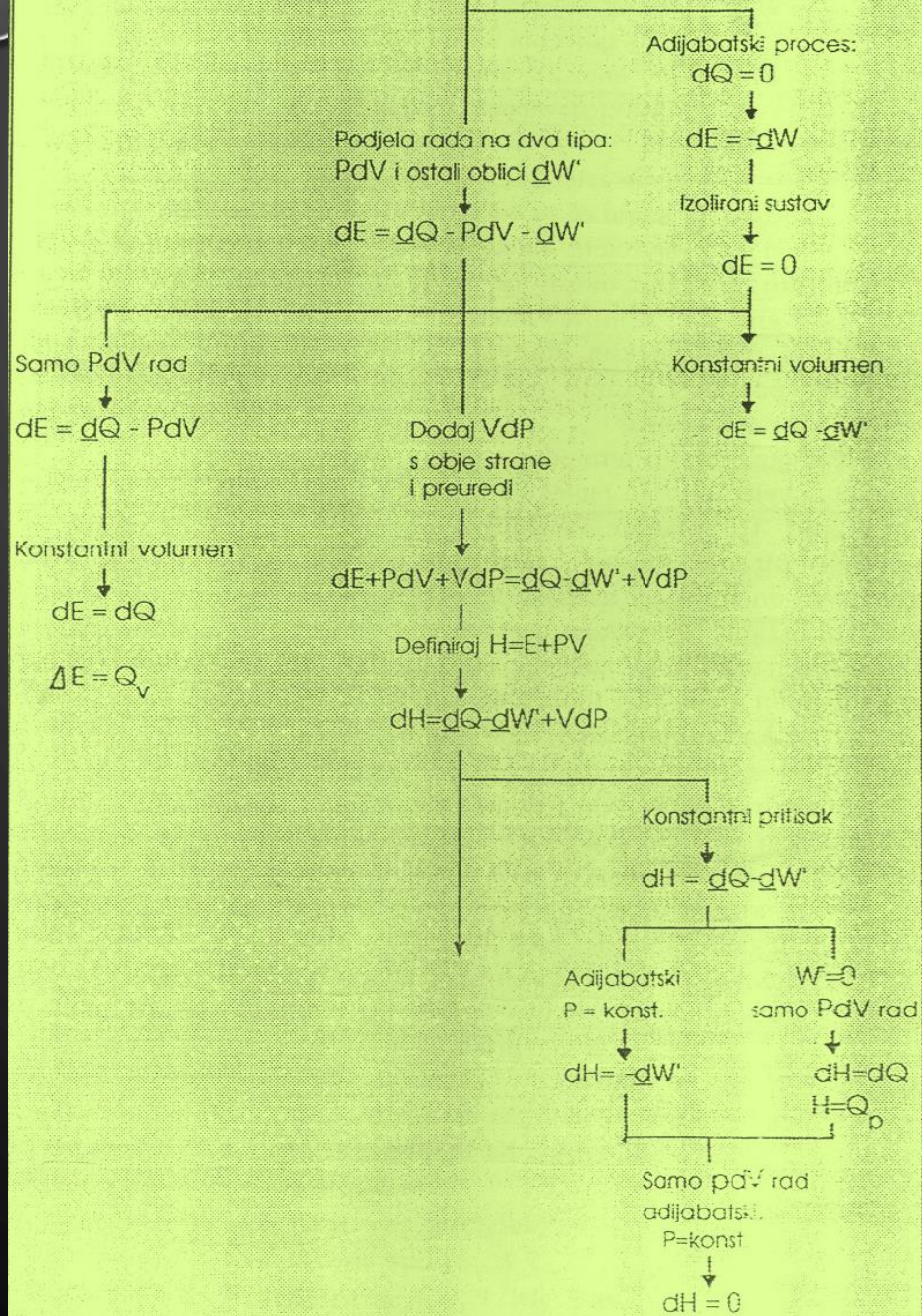
$$dH = dq - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = dq + VdP$$

- **IZVOD** : $dH = dq - PdV + PdV + VdP$

- **kod biokemijskih procesa $\Delta H \approx \Delta U$!** (u otopini su promijene volumena najčešće zanemarivo male)

$dE = dQ - dW$ vrijedi za sve procese.



MOLEKULARNA INTERPRETACIJA TERMODINAMIČKIH VELIČINA

- ako sustavu dovedemo energiju, kako se ona raspodjeli ?
 - translacija, rotacija, promijena inter i intramolekulskih interakcija ...
 - koja je raspodjela energije **najvjerojatnija**?
- **STATISTIKA !**

primjer:

- **6 čestica** koje se međusobno ne razlikuju, **ukupna energija** sustava **10 e**, svako stanje jednako vjerojatno

MOLEKULARNA INTERPRETACIJA TERMODINAMIČKIH VELIČINA

10e				
9e				
.....				
6e				
5e				
4e				
3e				
2e				
1e				

$$W = N! / n_1!n_2!n_3!...n_j!$$

- najvjerojatnija je ona raspodjela koja obuhvaća najveći broj mogućih raspodjela čestica po energetske nivoima!

- maksimum W?

MOLEKULARNA INTERPRETACIJA TERMODINAMIČKIH VELIČINA

-uz konstantni broj čestica N, matematičko rješenje je:

$$n_i = n_1 \times e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_1) / k_B T}$$

- BOLTZMANOVA RASPODJELA !

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, $R = k_B \cdot N_A$

$$n_i = \frac{g_i}{g_1} n_1 e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_1) / k_B T}$$

za dva energetska nivoa (n_j i n_1) s degeneracijom g_j i g_1 – objasni na primjeru orbitala i ALA u α -heliksu

- u slučaju iste degeneriranosti, energetski najniža stanja bit će zastupljenija
- za $T=0$ sve će čestice biti u najnižem energetskom nivou

MOLEKULARNA INTERPRETACIJA TERMODINAMIČKIH VELIČINA

- za ukupan broj čestica N:

$$N = \sum_i n_i$$

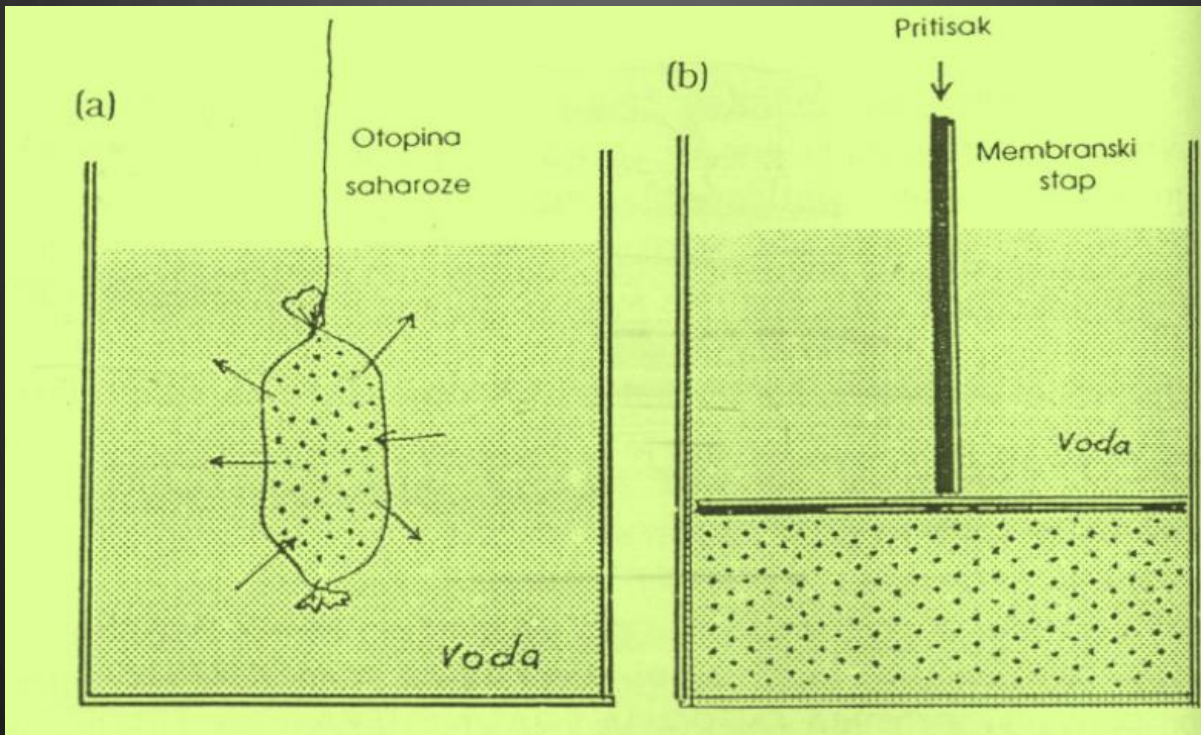
$$N = \frac{n_1}{g_1} \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_1)/k_B T}$$

$$\frac{n_i}{N} = \frac{n_1}{g_1} \frac{g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_1)/k_B T}}{(n_1 / g_1) \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_1)/k_B T}} = g_i \frac{e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_1)/k_B T}}{\sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_1)/k_B T}}$$

- **PARTICIJSKA FUNKCIJA !** – daje udio molekula s energijom ε_i , jako korisna za računanje prosječnih veličina

- **statističke zakonitosti vrijede za VELIK broj molekula u ravnoteži ili blizu ravnoteže te daju NAJVJEROJATNIJU raspodjelu**

DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE



- zašto dolazi do dijalize kad je stanje manje koncentracije ujedno i stanje veće energije s obzirom na energiju interakcije saharoza-voda?

- nakon dijalize **NASUMIČNOST** sustava je veća, odnosno veći je broj načina (W) na koji se čestice raspoređuju

DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

ENTROPIJA – **ekstenzivno** svojstvo sustava, funkcija stanja sustava, mjera nasumičnosti odnosno neuređenosti sustava (*mjera spontanosti (ireverzibilnih) procesa u izoliranom sustavu – definicija prof. Cvitaš*).

$$S = k_b \ln W$$

Klasična definicija: $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$

- uključuje promjenu absorpcije ili oslobađanja topine u reverzibilnom procesu $1 \rightleftharpoons 2$

- kod ireverzibilnog procesa: $dS > \frac{dq}{T}$

- ako želimo izračunati promijenu entropije za reverzibilni proces, moramo izmjeriti ili izračunati toplinu koja se pri tom procesu apsorbira ili oslobodi

- Boltzmanova raspodjela nam daje relaciju između izraza za entropiju definiranog preko statističke termodinamike i klasične termodinamike

DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

$$S = k_b \ln W$$

W – broj mogućnosti (načina) na koji se čestice nekog sustava mogu rasporediti

$$W = N! / n_1! n_2! n_3! \dots n_j!$$

$$\ln W = \ln(N!) - \ln(n_1!) - \ln(n_2!) \dots - \ln(n_j!)$$

Sterlingova aproksimacija:

$$\ln(n!) \approx n \ln(n) - n$$

$$\sum n_i = N$$

$$\ln W = N \ln N - \sum n_i \ln(n_i)$$

$$S = k_b N \ln N - k_b \sum n_i \ln(n_i)$$

DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

$$S = k_b N \ln N - k_b \sum n_i \ln(n_i)$$

- infinitezimalna promijena entropije (dakle kod ravnotežnih procesa):

$$dS = -k_b \sum n_i \cdot d(\ln(n_i)) - k_b \sum \ln(n_i) \cdot dn_i$$

$$\sum dn_i = d \sum n_i = dN = 0$$

- ukupni broj čestica je konstantan pa je gornji izraz nula

BOLTZMANOVA RASPODJEJA uz pretpostavku da je nema degeneracije nivoa:

$$n_i = n_1 \cdot e^{\Delta E_i / k_b T}$$

$$\ln(n_i) = \ln(n_1) - \Delta E_i / k_b T$$

- izvod na papiru

$$dS = - (\sum \Delta E_i \cdot dn_i) / T = dq_{rev} / T$$

$$\Delta S = k_b \ln(W_2 / W_1) = \Delta q_{rev} / T$$

DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

- izolirani sustav nije jednostavno postići
- nas zanimaju sustavi koji s okolinom izmjenjuju energiju
- za opis takvih sustava osim entropijskog, treba uvesti i entalpijski dio kod opisa termodinamičkog potencijala

G – GIBBSOVA ENERGIJA (slobodna energija) – termodinamički potencijal kod izotermno izobarnog sustava

-IZVOD ZA GIBBSOVU ENERGIJU PUTEM ENTROPIJE SVEMIRA !

TERMODINAMIČKI POTENCIJALI

- pri P, T konstantni, dG je 0 što znači da u ravnoteži pri tim uvjetima, funkcija G se nalazi u ekstremu (minimumu), odnosno pri P, T konst, svi procesi će se spontano odvijati ukoliko dovode do smanjenja G

p, T – konst – G

V, T – A

$Q(S), P$ – H

$Q(S), V$ – U

-IZVODI !

DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

G je ekstezivno svojstvo, funkcija stanja

izvod za term. pot. na drugi način

ΔG za :

a) određivanje smjera procesa

- $\Delta G \rightarrow$ spontani proces (vodi u ravnotežu)

+ $\Delta G \rightarrow$ nespontani proces

b) određivanje položaja ravnoteže u biokemijskim reakcijama

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

minimum energije } određivanje položaja ravnoteže
maksimum entropije }

G - ekstenzivna varijabla ovisna o H i S
diferencijacijom

$$dG = dH - TdS$$

kod T = konst. i

P = konst.



$$dT = 0$$

$$dH = dq$$

Kod reverzibilnih procesa:

$$dG = dq - TdS$$

$$dS = \frac{dq}{T}$$

$$dG = dq - dq_{\text{rev}}$$

$$dq = dq_{\text{rev}}$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{u ravnoteži}$$

Kod ireverzibilnih procesa:

$$dQ < dQ_{\text{rev}}$$

$$dG < 0$$

ODREĐIVANJE TERMODINAMIČKIH VELIČINA

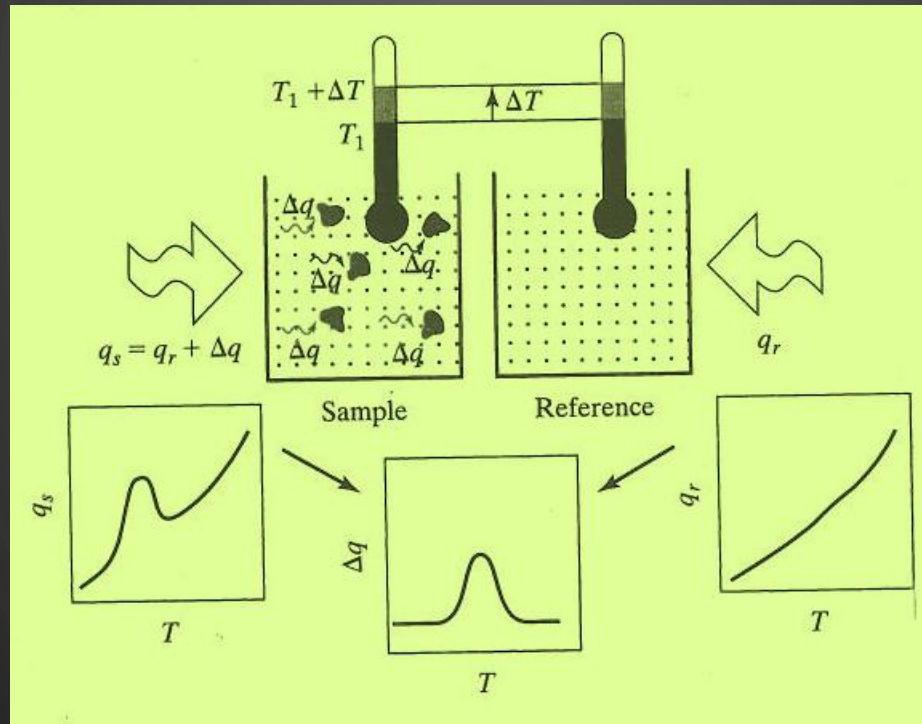
- IZVOD za relaciju $\Delta G = -RT \ln K$
(preko Boltzmanove raspodjele, za primjer DENATURACIJE PROTEINA)

objasni na primjeru kompleksiranja LIGAND + PROTEIN ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)!

ODREĐIVANJE TERMODINAMIČKIH VELIČINA

- MIKROKALORIMETRIJA ($V - 100 \mu\text{l}$)
 - DSC (Differential Scanning Calorimetry), ITC (Isothermal Titration Calorimetry)

DSC (Differential Scanning Calorimetry)



- primjer denaturacije proteina

- dvije ćelije, jedna je referentna ćelija s otapalom, druga je ćelija s uzorkom

- mjeri se temp obje ćelije te toplina potrebna da se održi ista temp u obje

ćelije

$$\int_{H_1(T_1)}^{H_2(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

DSC (Differential Scanning Calorimetry)

$$\int_{H_1(T_1)}^{H_2(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

- kod ove tehnike uzimamo u obzir da je entalpija funkcija temp

T_m je temp kod koje je 50% proteina denaturirano, a 50% u nativnoj konformaciji.

Entropiju taljenja možemo odrediti iz:

$$\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$$

NEDOSTATAK:

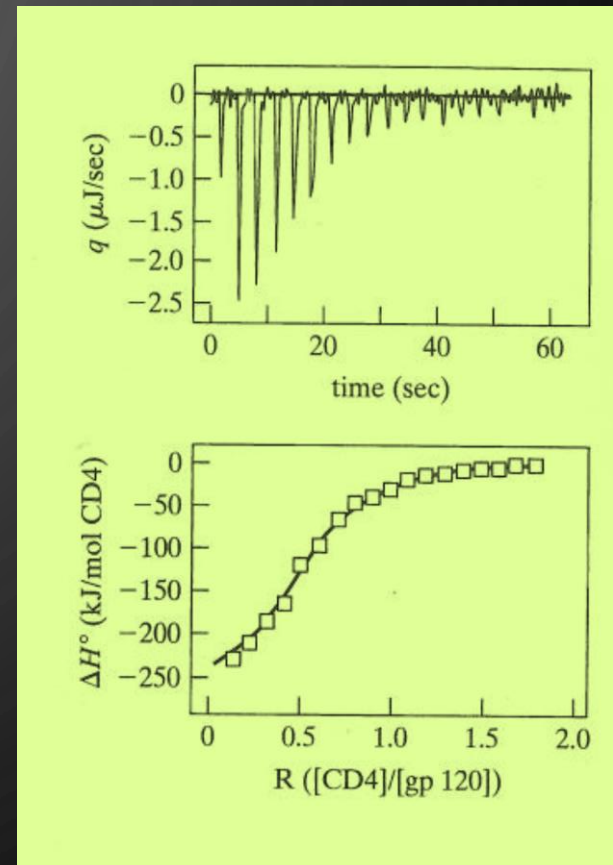
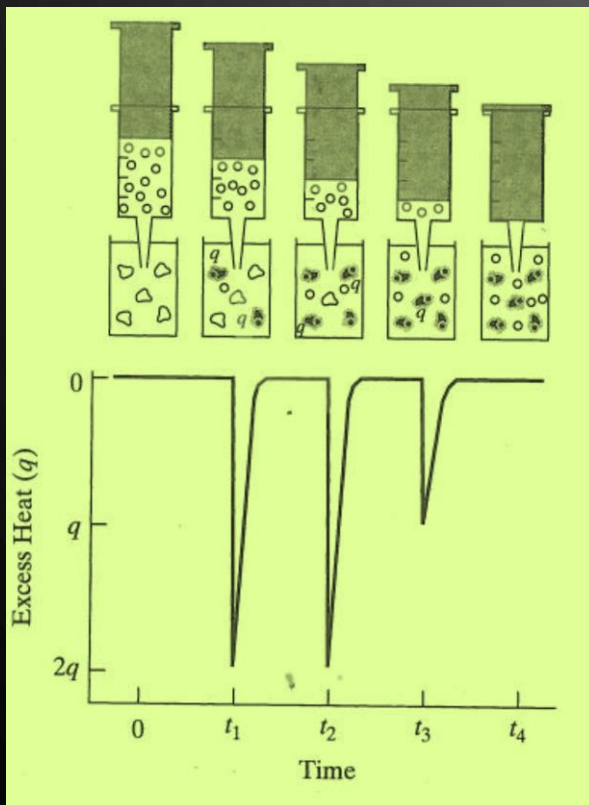
- relacije na kojima se temelji metoda su apsolutno točne samo ako imamo dvije specije u ravnoteži

ITC (Isothermal Titration Calorimetry)

- češće se koristi od DSC jer je brža, novija, direktnija ...

- titramo otopinu "proteina" s otopinom "liganda" koji dodajemo u pravilnim vremenskim razmacima

- mjerimo promijenu topline kao funkciju vremena



- za odrediti entalpiju moramo znati stehiometriju i konst. ravnoteže (može se automatizirati)

ITC (Isothermal Titration Calorimetry)

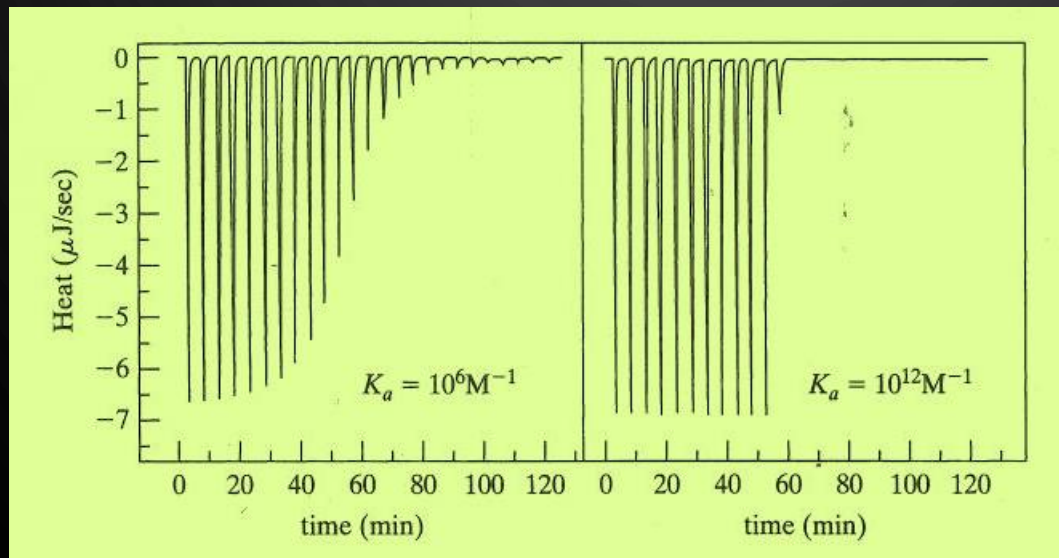
- na temelju mjerenja topline odredimo **entalpiju**

- na temelju titracije odredimo konstantu ravnoteže te iz relacije $\Delta G = -RT \ln K$ odredimo **Gibbsovu energiju**

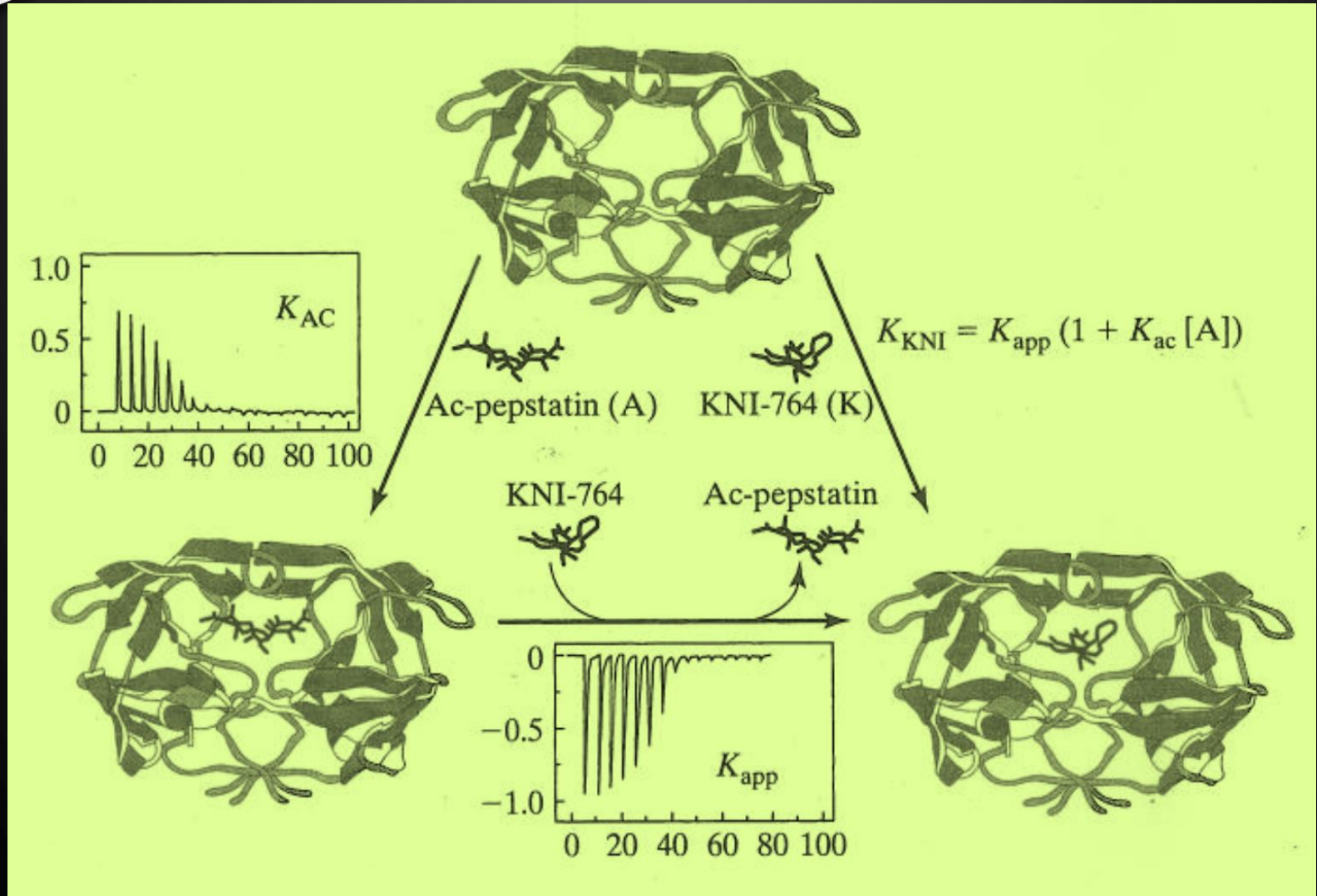
- iz relacije $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ odredimo **entropiju**

NEDOSTATAK:

- ne može se primijeniti za sustav kod koga je **$K_a > 10^9 \text{ M}$ ($K_d < 10^{-9} \text{ M}$)**, ALI TO SE RIJEŠI **KOMPETICIJSKIM EKSPERIMENTOM** (PRINCIP KOMPETICIJSKOG EKSPERIMENTA ISTI JE ZA SVE BIOFIZIČKE METODE I OSIM KOD KALORIMETRIJE KORISTIMO GA I KOD UV,VIS, FLUORIMETRIJE, ...)



KOMPETICIJSKI EKSPERIMENT



PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE (TERMODINAMIKA OTOPINA)

- koristimo **parcijalne molarne veličine** i **parcijalne specifične veličine** (definirane preko mase) za opis ekstezivnih svojstava

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial g_i} \right)_{T, P, g_{j \neq i}} = \frac{\bar{V}_i}{M_i}$$

g_i - masa

- u biokemiji se često koriste parcijalne specifične veličine jer često ne znamo molekulsku masu makromolekule pa shodno tome ni množinu

Ukupna ekstezivna veličina nekog svojstva jednaka je sumi parcijalnih molarnih veličina uz broj molova odgovarajuće komponente. – ZA PRAVE OTOPINE

$$V = \sum_{i=1}^n n_i \bar{V}_i$$

TERMODINAMIKA OTOPINA

- Gibbsova energija je funkcija stanja te njen totalni diferencijal izgleda:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i$$

- kemijski potencijal – parcijalna molarna derivacija Gibbsove energije

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, j \neq i}$$

- pri konstantnom P i T promijena kemijskom potencijala je kriterij za spontanost procesa u otvorenom sustavu

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

kod T i P = konst

- Gibbs-Duhemova jednačba:

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

TERMODINAMIKA OTOPINA

iz GIBBS DUHEMOVE relacije proizlazi da promijene sustava nisu neovisne jedna o drugima te kemijski potencijal jedne komponente možemo izraziti preko kemijskih potencijala ostalih komponenata.

- kemijski potencijal KVANTITATIVNO iskazuje promijenu energije koja prati infinitezimalnu promijenu količine pojedine komponente u sustavu

IDEALNE OTOPINE

- tekuća smjesa - otopina

-idealna otopina – u kojoj se komponente ponašaju po Raoultovom zakonu (parcijalni tlak para svake komponente je proporcionalan njenom molnom udjelu u smjesi)

-idealna otopina – interakcije A-A = B-B = A-B

$$\Delta H_m = 0$$

$$\Delta G_m = NRT \sum_i \chi_i \ln \chi_i$$
$$\Delta G_m = RT \sum_i n_i \ln \chi_i$$

- izvod za entropiju miješanja

- izvod za Gibbsovu energiju miješanja kod idealne otopine

- izvod za kemijski potencijal komponenata idealne otopine

The background is a dark gray gradient with several realistic water droplets of various sizes scattered around the text. The droplets have highlights and shadows, giving them a three-dimensional appearance.

TERMODINAMIKA MAKROMOLEKULARNIH OTOPINA

MAKROMOLEKULARNE OTOPINE

- u početku su smatrane koloidnim otopinama
- zbog velike mase čestica otopljenih tvari koligativna svojstva su slabije izražena (slabije izraženo sniženje ledišta i povećanje vrelišta ...)
- **zadovoljavaju osnovni kriterije za termodinamički opis otopina** – dovoljno velik broj čestica (makromolekula) da u promatranom uzorku nema makroskopskih fluktuacija

TERMODINAMIKA (MAKROMOLEKULARNIH) OTOPINA

Otopina je **jednofazni** sistem koji sadži **više od jedne komponente**.

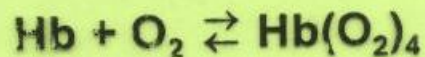
Komponenta je neovisno varijabilna kemijska tvar.

broj komponenata \leq broj molekularnih vrsta

Primjer: Hb, H₂O, O₂

H₂O, Hb, HbO₂, Hb(O₂)₂, Hb(O₂)₃, Hb(O₂)₄, O₂

u ravnoteži:



- **stanje sustava** – određeno s 3 neovisno varirajuće komponente: **T, P, količina tvari**

- to vrijedi za **RAVNOTEŽNI** sustav

MAKROMOLEKULARNE OTOPINE

- neidealnost makromolekularnih otopina određuju:

veličina makromolekula,

površinski naboj makromolekula,

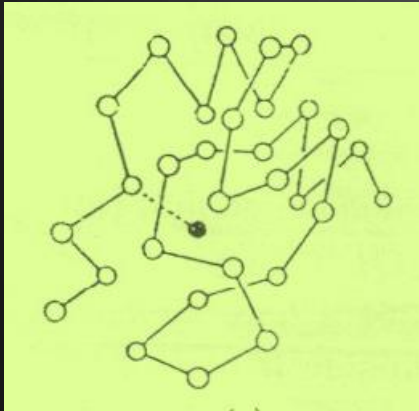
mogućnost interakcija makromolekula (međusobno te s molekulama otapala)

po obliku makromolekule dijelimo na:

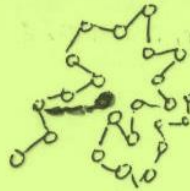
- 1. statističko klupko**
- 2. štapićaste**
- 3. globularne**

MAKROMOLEKULARNE OTOPINE

1. nasumično klupko



- linearni polimer sa slobodnom rotacijom oko veza u lancu i malom interakcijom pokrajnjih lanaca



- denaturirani proteini i n.k.
- povišenje t
- interakcija s otapalom

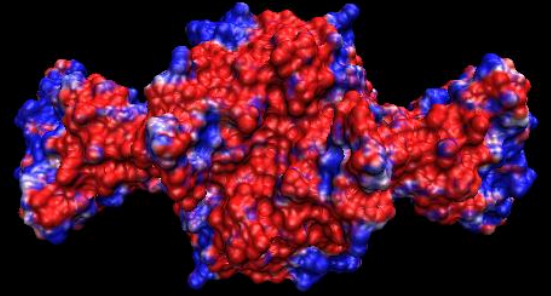
Srednje dimenzije molekula:

radius giracije $R_g^2 = \frac{\sum \bar{R}_i^2}{N}$

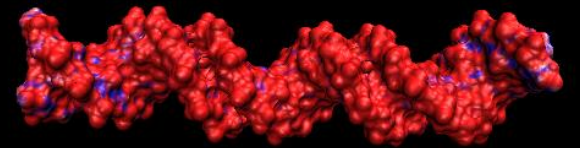
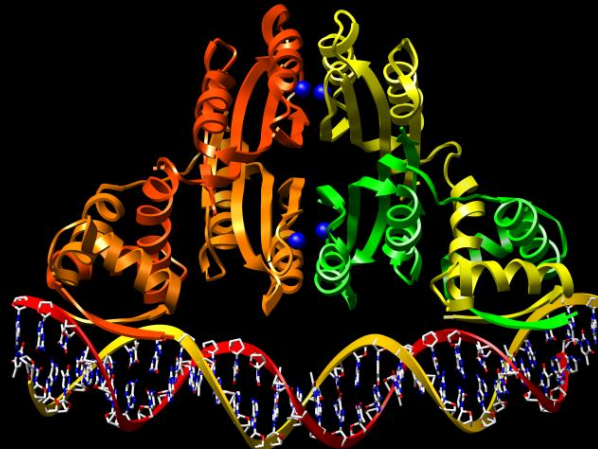
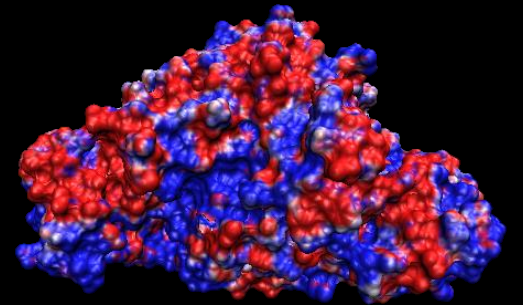
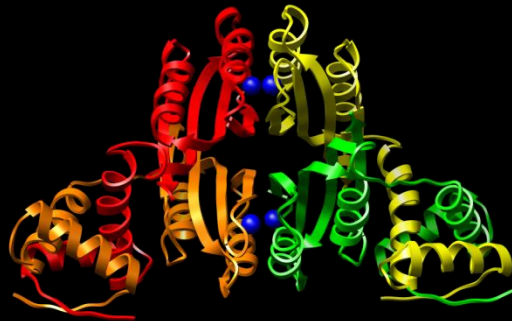
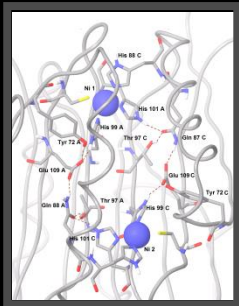
N – broj monomernih jedinica

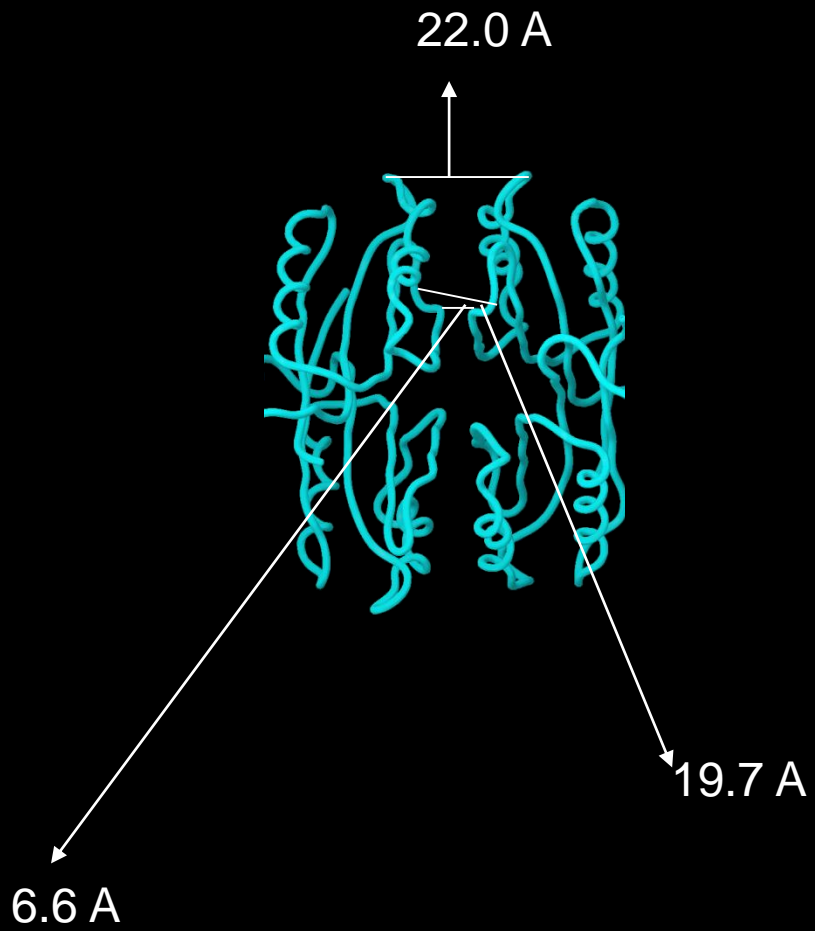
\bar{R}_i - srednja udaljenost jedinica i od centra cijele molekule

$R_g \rightarrow$ volumen molekule

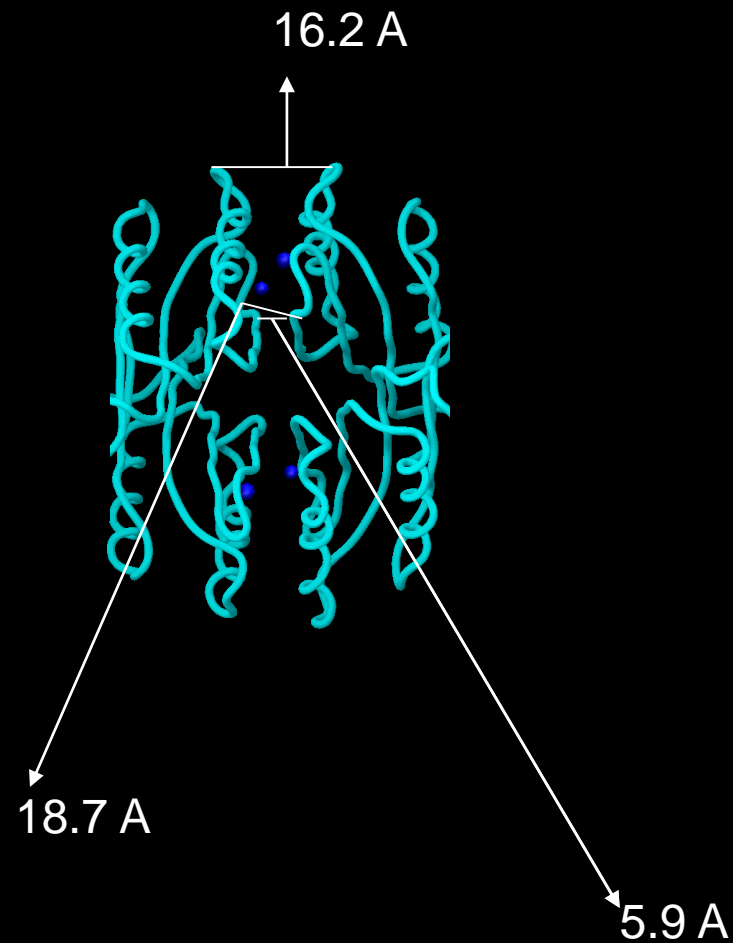


Ni(II)





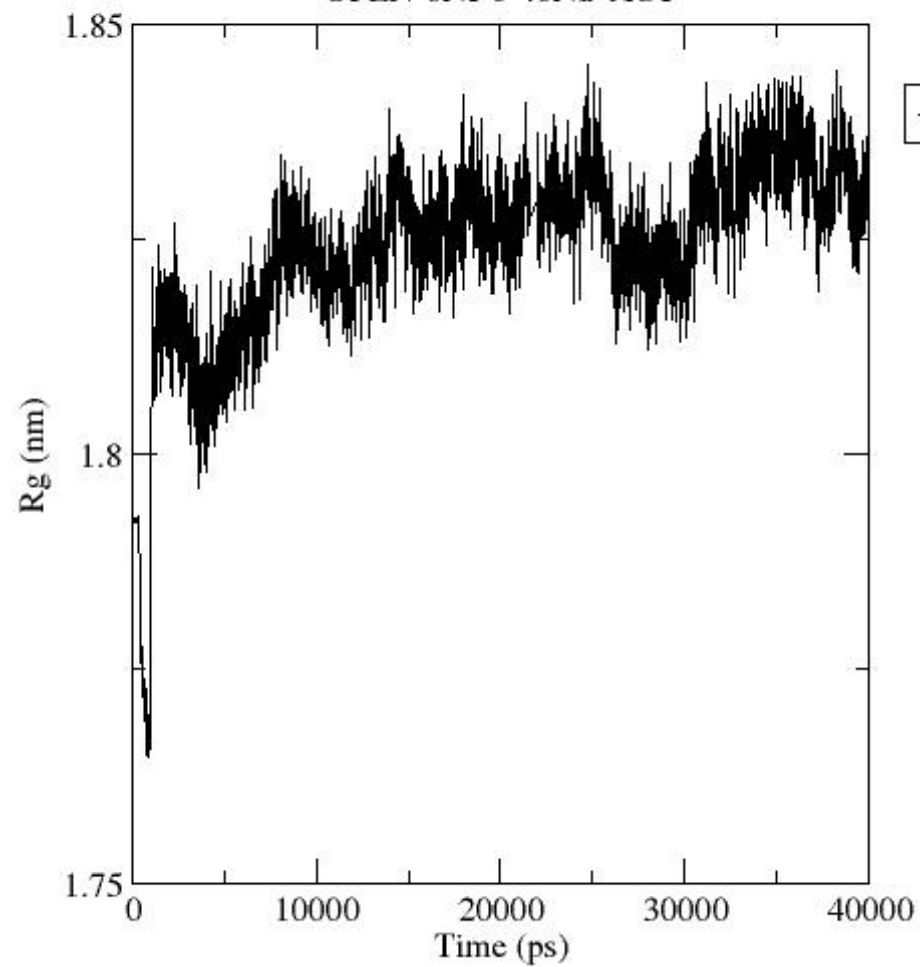
apo *HpNikR*



HpNikR s 4 NI

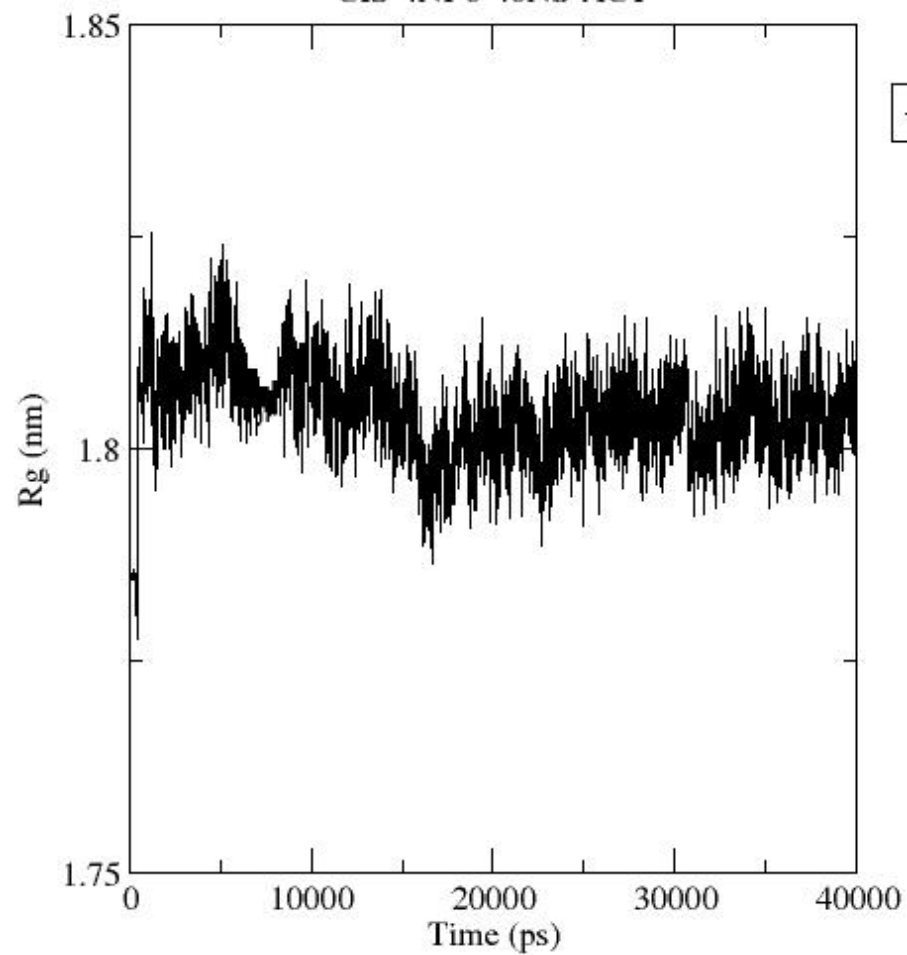
Radius of gyration

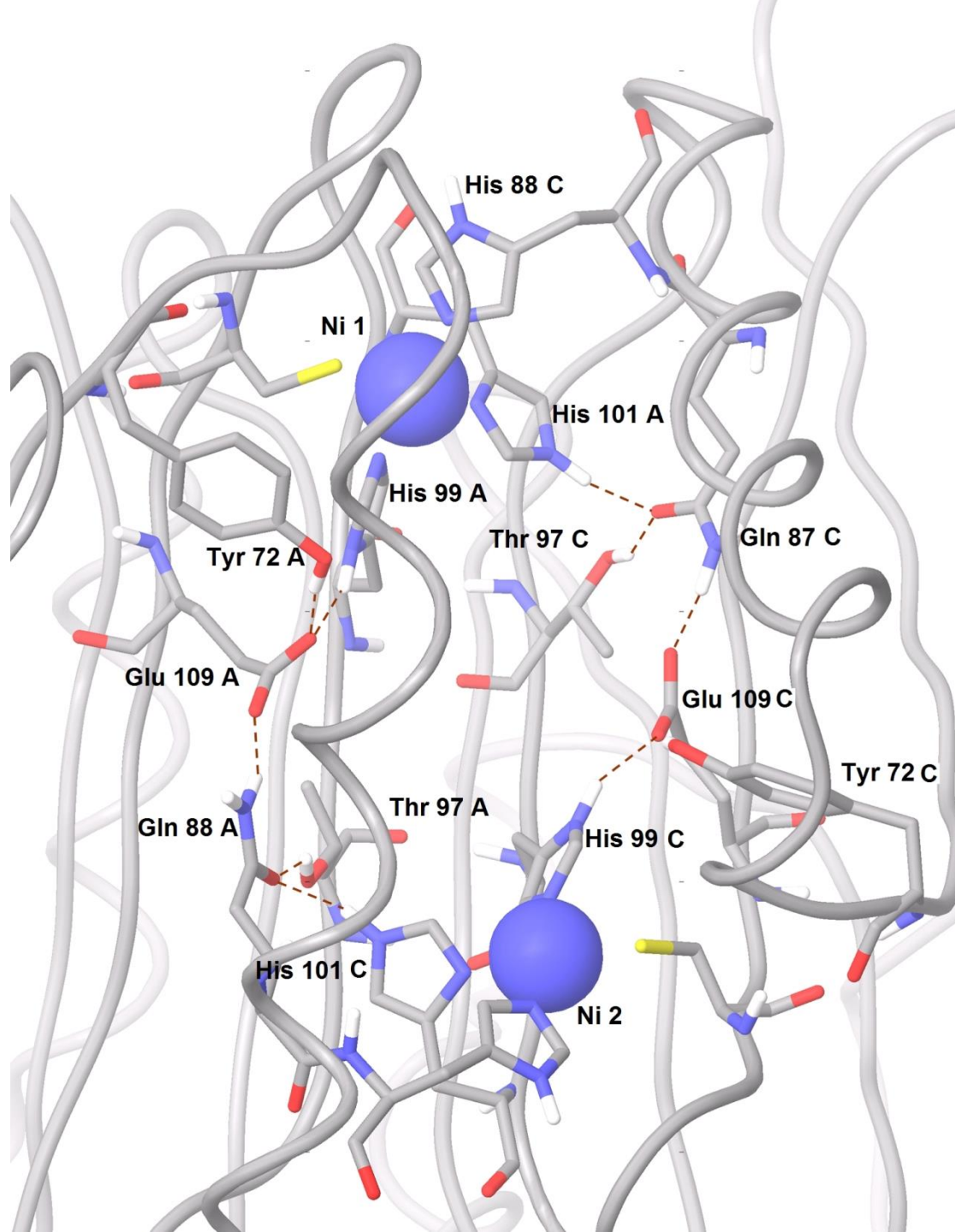
OPEN-0NI-0-40NS-ACT



Radius of gyration

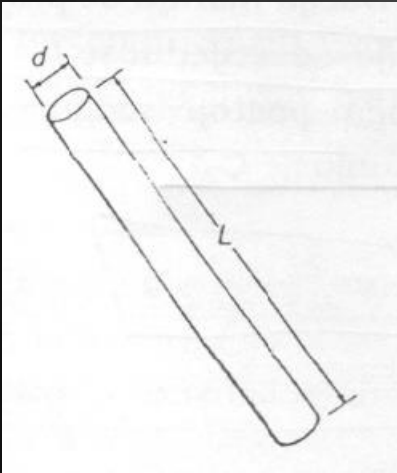
CIS-4NI-0-40NS-ACT





MAKROMOLEKULARNE OTOPINE

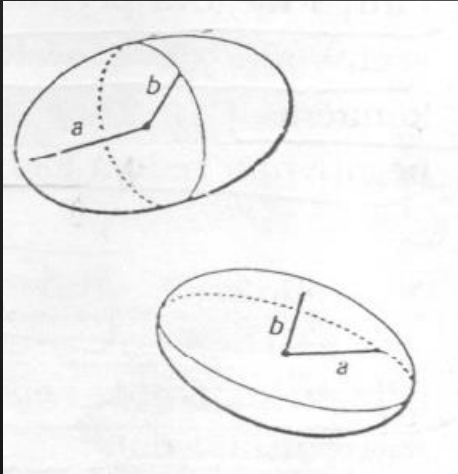
2. štapičaste



- polinukleotidi
 - helikodalni polipeptidi
- ↓
- **jednostavne sekundarne strukture**
 - **bitna L; ne d**

MAKROMOLEKULARNE OTOPINE

3. globularne



- proteini s jakim interakcijama pokrajnjih grupa:

a) pravilni globularni $\frac{a}{b} = 1$

b) prolatni (poput cigare) $a > b$

c) oblatni (spljoštena kugla) $b > a$

IDEALNE OTOPINE

- tekuća smjesa - otopina

-idealna otopina – u kojoj se komponente ponašaju po Raoultovom zakonu (parcijalni tlak para svakekomponente je proporcionalan njenom molnom udjelu u smjesi)

-idealna otopina – interakcije A-A = B-B = A-B

$$\Delta H_m = 0$$

$$\Delta G_m = NRT \sum_i \chi_i \ln \chi_i$$
$$\Delta G_m = RT \sum_i n_i \ln \chi_i$$

- model pčelinjeg saća

IDEALNE OTOPINE

2. Otopljena tvar

Idealna otopina:

Kako je $P = \frac{n}{V}RT = C_i RT$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$$

$\mu_i^0 \rightarrow \mu_i$ otopljene tvari u 1 g/l

ili
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \chi_i$$

$\mu_i^0 \rightarrow \mu$ u 1 mol/l

Realna otopina:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \chi_i f_i$$

χ_i – molna frakcija otopljenog

$$\chi_i f_i = a$$

a – aktivitet

(uslijed međudjelovanja čestica u otopini)

3. Otapalo:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \chi_i f_i$$

χ_i – molne frakcije otapala

NEIDEALNOST OTOPINA

- kako realne otopine nisu idealne, kod definiranja kemijskog potencijala otopljene tvari koristimo aktivitet odnosno koeficijent korekcije koncentracije (γ) za neidealnost, a kod otapala koeficijent korekcije molarnog udijela (f)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \chi_i f_i$$

χ_i – molne frakcije otapala

- za otapalo vrijedi da je njegov množinski udio (χ_1) puno veći od onog za otopljenu tvar
- u dvokomponentnoj otopini (otapalo+otopljena tvar) možemo pisati da je množinski udio otapala $\chi_1 = 1 - \chi_2$, uvrštavanjem u gornju jednadžbu i matematičkom aproksimacijom za $\ln(1-x) \dots$ (IZVOD)

$$\mu_2 - \mu_2^0 = -RTV_2^0 \left(\frac{C_2}{M_2} + BC_2^2 + \dots \right)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln C_2 + 2BRTM_2C_2 + \dots$$

$\frac{1}{M_2}$ - 1. virijalni koeficijent

B – 2. virijalni koeficijent

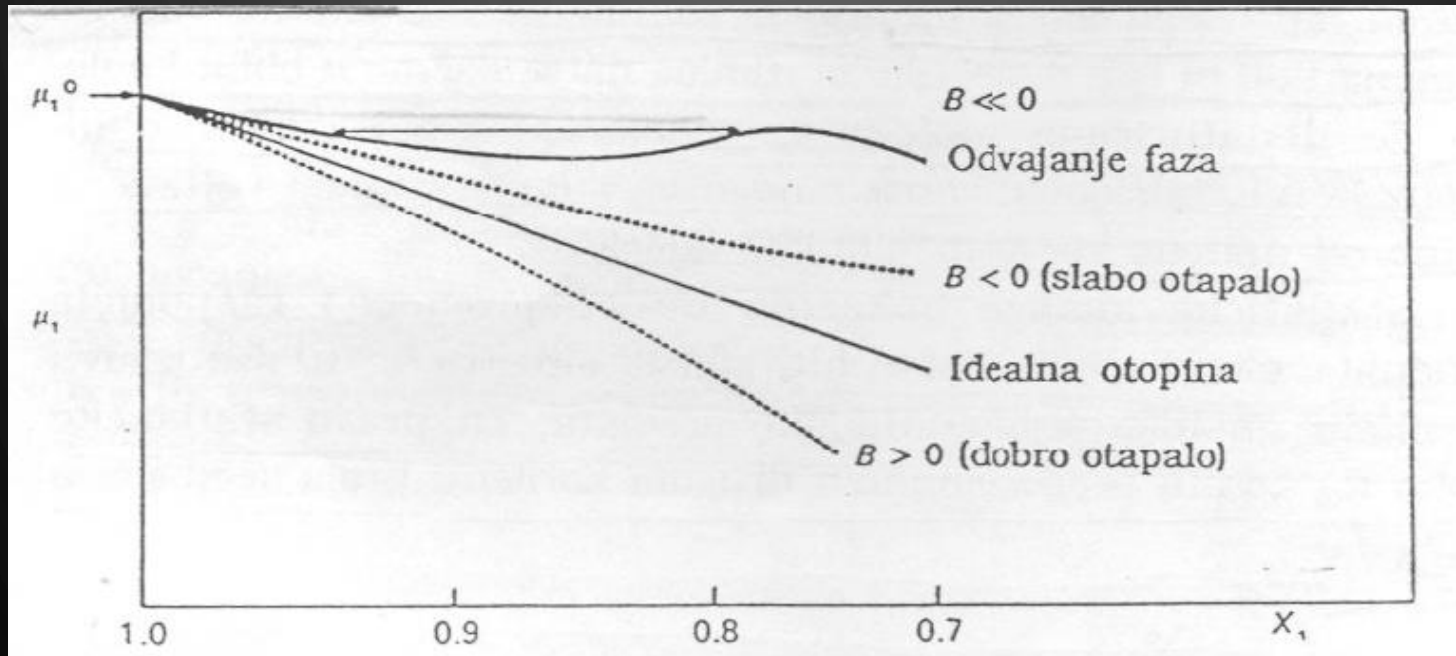
↓

mjera neidealnog ponašanja

MAKROMOLEKULARNE OTOPINE

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -RTV_1^0 \left(\frac{C_2}{M_2} + BC_2^2 + \dots \right)$$

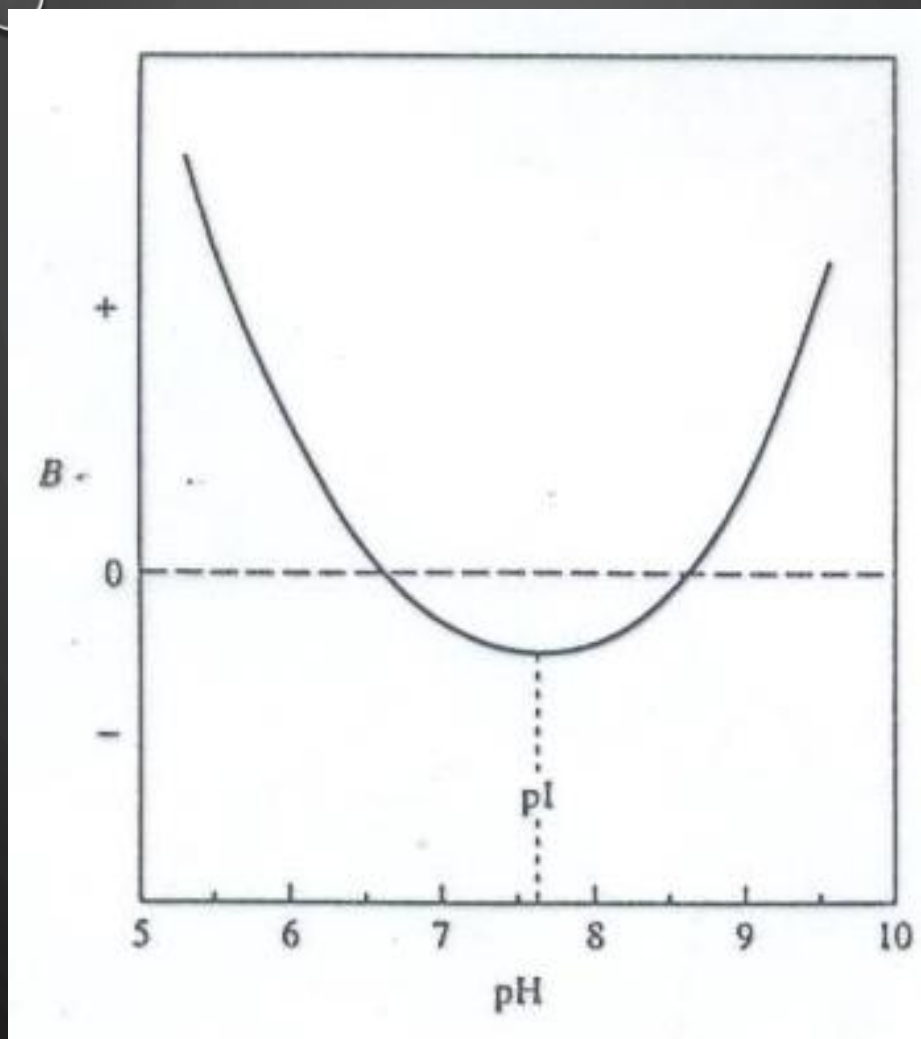
$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln C_2 + 2BRTM_2C_2 + \dots$$



$B > 0$ – povoljne interakcije makromolekule i otapala ($\Delta H_m < 0$)

$B < 0$ – jake interakcije makromolekule s makromolekulom ($\Delta H_m > 0$)

$B \ll 0$ – DOLAZI DO ODVAJANJA FAZA



- može poslužiti za izoelektričnu percipitaciju pri pročišćavanju proteina

MAKROMOLEKULARNE OTOPINE

- glavni uzrok neidealnosti makromolekularnih otopina je **veličina čestica**
- posljedica je da nam naš model kojim smo opisali idealnu otopinu ne valja (*model pčelinjeg saća*)
- moramo uzeti u obzir **isključeni (ekskludirani) volumen čestica** koji utječe na drugi virijalni koeficijent **B**

A. veličina čestice:

$\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^l n_i \ln Z_i$




ideal: $\Delta G_m = 0$
 $M_1 \cdot \mu_1 = RT \ln Z_1$

- najčešći uzrok neidealnog ponašanja
 (●) makromolekule - o otapalo

- čestice nisu nasumično distribuirane, centar svake molekule ekskludiran iz volumena koji zauzimaju ostale molekule



$B = \frac{N u}{2M_2^2}$ N – Avogadrov broj
 u – ekskludirani volumen

Ekskludirani volumen određen je stvarnim molekulskim dimenzijama:

	za kompaktne kugle	$u = \frac{8M_2 v_2}{N}$	$B = \frac{4v_2}{M_2}$
	za štapiće	$u = \frac{2LM_2 v_2}{Nd}$	$B = \frac{Lv_2}{dM_2}$
	za nasumična klupka	$u = \frac{32\pi\gamma^3 R_g^3}{3}$	$B = K\sqrt{M_2}$

v_2 – specifični volumen
 L – dužina štapića
 d – diametar štapića
 γ – faktor proporcionalnosti (≈ 1)
 K – konstanta koja ovisi o prirodi makromolekule

Mehanistički

(a)  (b) 

θ temperatura – idealno ponašanje otopina makromolekula ($B=0$)
 $u \rightarrow$ efekt entropije
 jaka interakcija otopljenog $\rightarrow u \uparrow$ efekt entalpije

Figure 2.3 Excluded volume (a) and intermolecular attractions (b) as determinants of solution behavior.

A. veličina čestice:

$$\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^i n_i \ln \chi_i$$

ideal: $\Delta H_m = 0$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \chi_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{c_i}{c_2}$$

$\chi_2 = 1$

- najčešći uzrok neidealnog ponašanja

(⊗) makromolekule - o otapalo)

- čestice nisu nasumično distribuirane, centar svake molekule ekskludiran iz volumena koji zauzimaju ostale molekule

$$B = \frac{N u}{2M_2^2}$$

N – Avogadrov broj

u - ekskludirani volumen

Ekskludirani volumen određen je stvarnim molekulskim dimenzijama:



za kompaktne kugle

$$u = \frac{8M_2 v_2}{N} \quad B = \frac{4v_2}{M_2}$$



za štapiće

$$u = \frac{2LM_2 v_2}{Nd} \quad B = \frac{Lv_2}{dM_2}$$



za nasumična klupka

$$u = \frac{32\pi\gamma^3 R_g^3}{3} \quad B = K\sqrt{M_2}$$

v_2 – specifični volumen

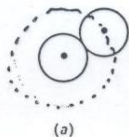
L – dužina štapića

d – diameter štapića

γ - faktor proporcionalnosti (≈ 1)

K – konstanta koja ovisi o prirodi makromolekule

Mehanistički



(a)



(b)

Figure 2.3 Excluded volume (a) and intermolecular attraction (b) as determinants of solution behavior.

θ temperatura – idealno ponašanje otopina makromolekula ($B=0$)

$u \rightarrow \downarrow$ efekt entropije

jaka interakcija otopljenog $\rightarrow u \uparrow$

efekt entalpije

MAKROMOLEKULARNE OTOPINE

Tip makromolekule	B cm ³ /(g ² mol)	(1+BM ₂ C ₂) (uz C ₂ =5mg/ml)
Globula (M=10 ⁵)	3x10 ⁻⁴	1.015
Štapić, L/d=100 (M=10 ⁵)	7.5x10 ⁻⁴	1.375
Nasumični smotak (M=10 ⁵)		
otapalo: voda	5x10 ⁻⁴	1.250
Θ otapalo	0	1.000

$1+BM_2C_2$ - korekcija izraza zbog neidealnosti

- kod sferičnih molekula je obično mali, ali kod štapićastih može poprimiti značajnu vrijednost kao i kod nasumičnog klupka

- za molekule nasumičnog klupka postoji temperatura (Θ) kod koje je B=0

- to je uzrokovano **entropijskim** ili **entalpijskim efektom**

- tada se otopina ponaša kao idealna što predstavlja veliku važnost za fizikalno istraživanje takvih otopina