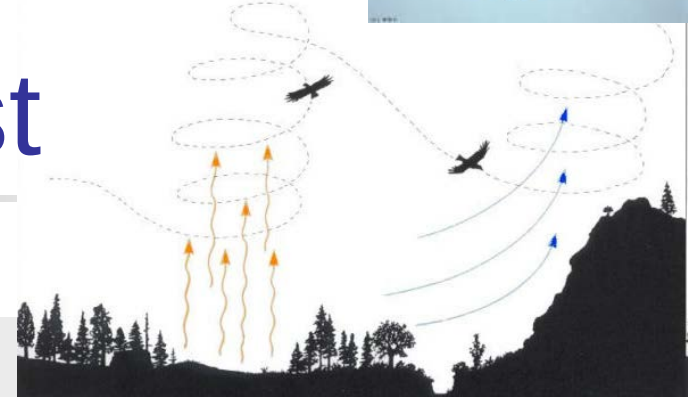


Linnulennuline ülevaade kursusest

Soaring Flight



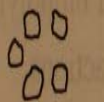
- Sissejuhatus ainesse
- Molekulid aatomitest
- **Bioloogiline lausaine**
 - Bioaine iseärasused
 - Makroskoopilise aine olekufaasid
 - Gaasid (sh ideaalsed ja reaalsed)
 - Vedelikud. Vesi kui biomolekul
 - Tahkised ja pehmised
 - Rõhu ja temperatuuri mikroskoopiline olemus
 - Boltzmanni jaotusfunktsioon
- Termodünaamika alused
- Bioenergeetika alused

- **Antud kursuse eesmärgiks** on anda ettekujutus molekularse (sh bioloogilise) aine ehitusest ja funktsioneerimise üldistest seaduspärasustest
- **Bioloogilise füüsika sügavam eesmärk** on uurida füüsika põhipostulaatide kehtivust ja asjakohasust bioloogiliste küsimuste lahendamisel

Bioloogiline lausaine (*bulk matter*)

- Me elame makroskoopilises maailmas, aga suur osa bioloogiast asub kvantfüüsika (molekulaarbioloogia) ja termodünaamika (süsteemibioloogia) vahel
- Lausaine (teaduslikult väljendudes: termodünaamiline aine) koosneb väga paljudest (suurusjärgus Avogadro arv (N_A) osadest
- Õnneks ilmnevad neis nn statistilised seaduspärasused, mis avalduvad suhteliselt väikese arvu keskmistatud parameetrite kaudu
- Neid statistiliselt keskmistatud parameetreid nimetatakse oleku- või termodünaamilisteks parameetriteks (*state variables*)
 - (ideaal)gaaside puhul nt 4 parameetrit: P , T , V ja moolide arv (n)

Dimensions of Living System

Organism		10^{20} Atoms	Thermodynamics
Cell		10^{10} Atoms	Mesoscale
System		10^5 Atoms	Mesoscale
Biomolecule		10^3 Atoms	Mesoscale
Molecule		10^1 Atoms	Quantum Chemistry
Atom		1 Atom	Quantum Physics

Focus on Soft Mesoscopics: Physics for Biology at a Mesoscopic Scale

- Modern biology is, to a large extent, a mesoscale science.
The challenge is to explain how biological function emerges from a multitude of heterogeneous mesoscale structures formed by macromolecular self-assembly on the cellular level.
This has recently become an attractive area for soft matter physicists who explore the emergence of higher-level qualities that have no direct analogue at the atomic scale.
The field at the intersection of biology and physics could very well be characterized as 'mesoscopics'—if this name was not already widely used by hard matter physicists for a similar endeavor.

- Erwin Frey, Munich University, Germany
Klaus Kroy, Universität Leipzig, Germany

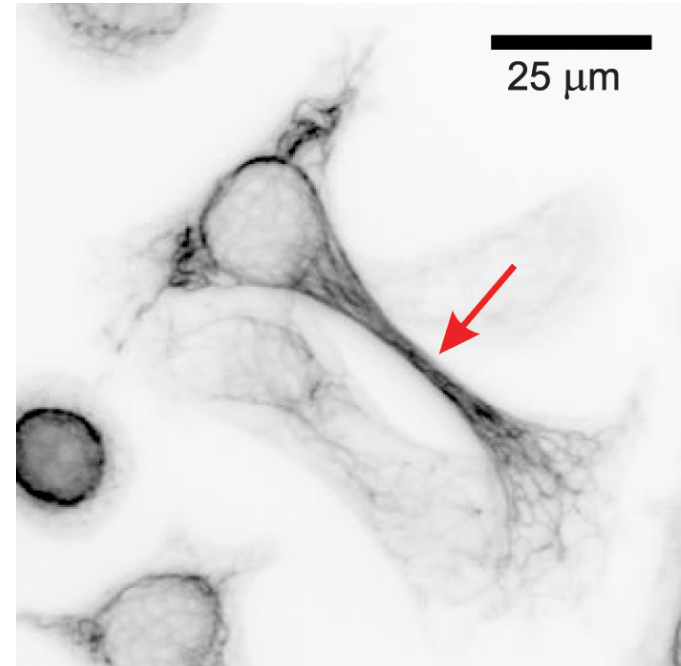
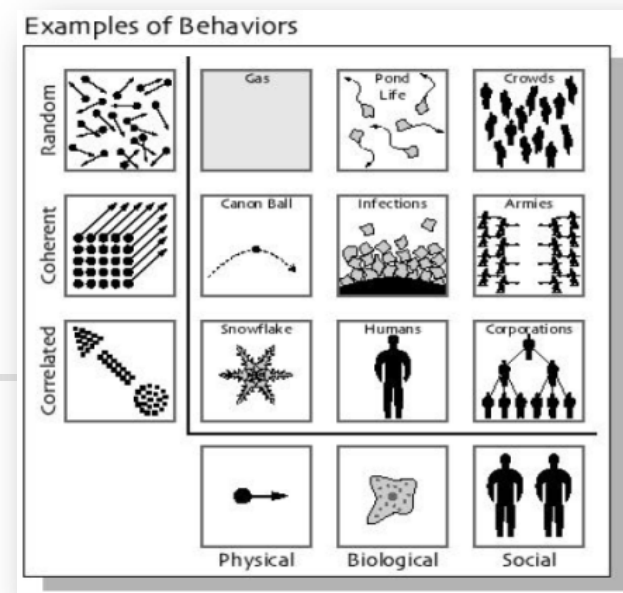


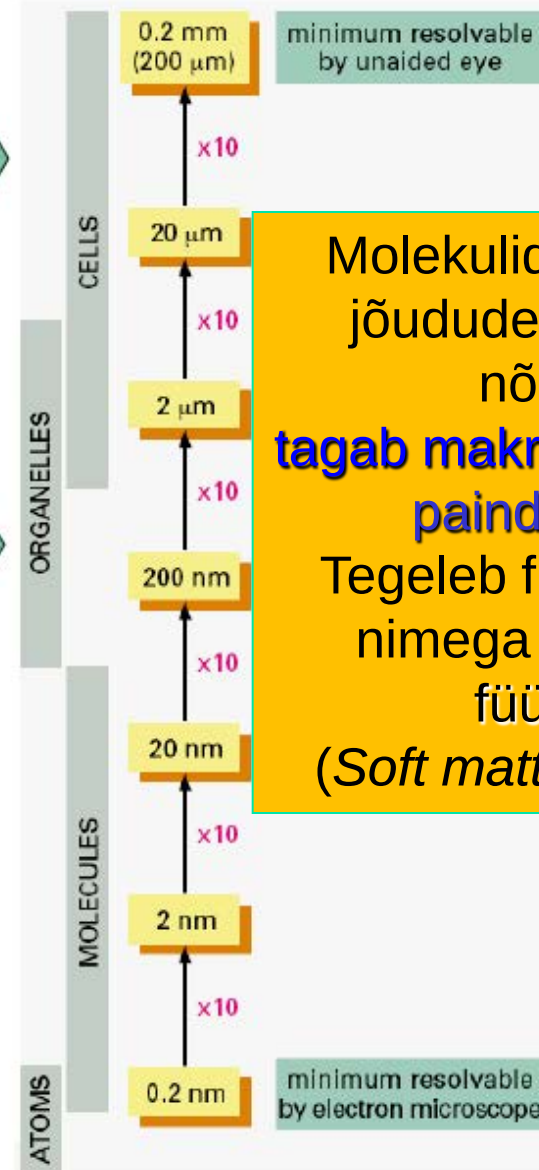
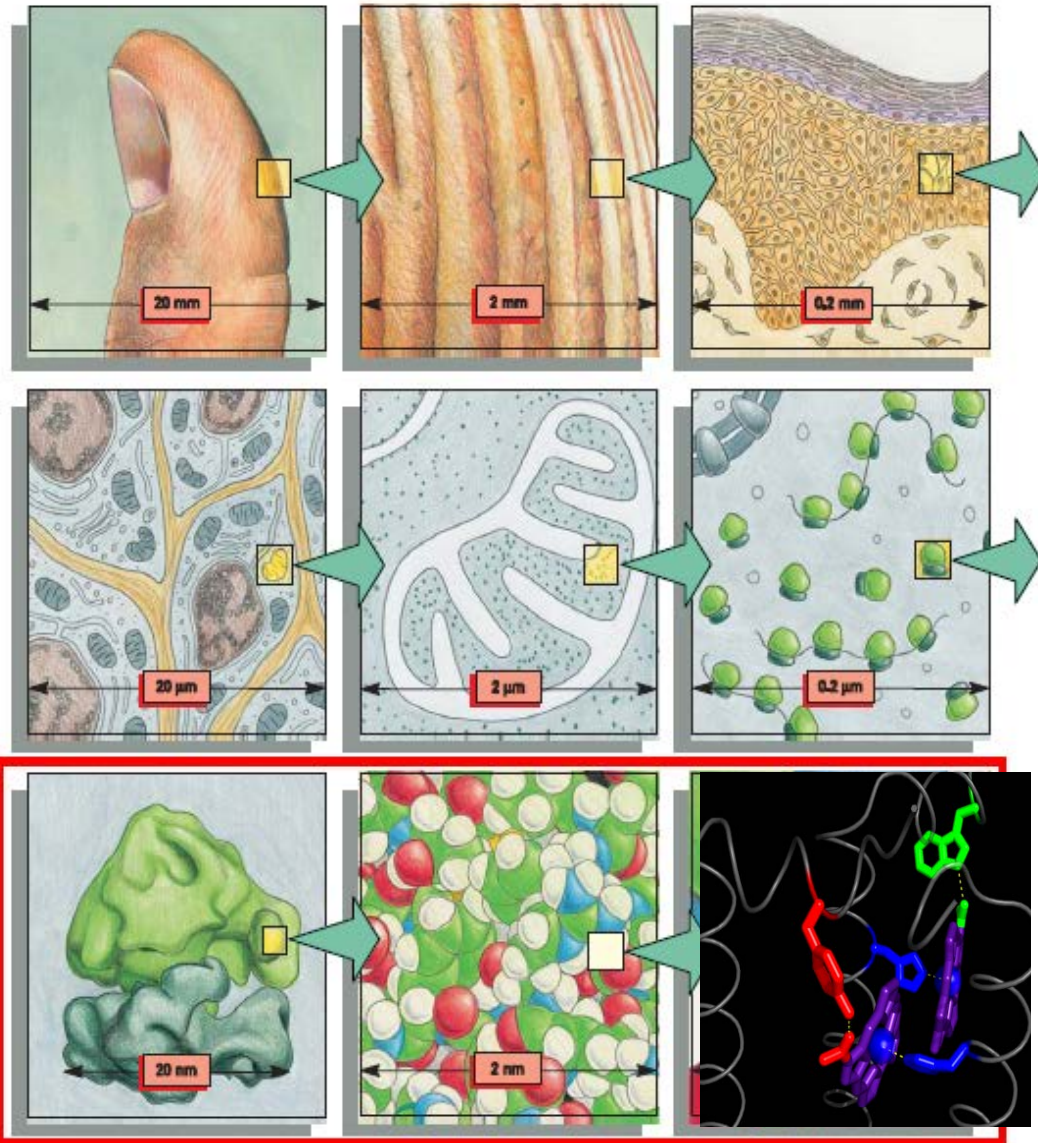
Figure. Inverted fluorescence microscopy image of the keratin network in SK8/18-2 cells. The red arrow indicates a long extension, which contains several thick keratin bundles (Weinhausen *et al* 2012 *New J. Phys.* **14** [085013](#))

Mis teeb bioaine eriliseks?

- Selle äärmuslik **keerukus**
Nt erinevate valkude arv inimorganismis (~50 000) ületab tavapäraselt tuhandeid kordi erinevate aatomite ja/või molekulide arvu mitte-bioloogilistes materjalides
- Bioaine võib **organiseeruda** ebatavaliselt **paljudes** erinevates ruumi ja energia mõõtskaalades, **hierarhiates** (nt molekulid, organellid, koed, organid, organismid)
- Elus aine (funtsioneeriv biosüsteem) eksisteerib **kaugel tasakaaluolekust**. Et selline seisund püsiks, on süsteemi pidevalt madala entroopiaga energiat juurde lisada. Aine, mis on tasakaalus ümbritseva keskkonnaga on surnud aine
- Elusaine kõik osad toimivad **korreleeritult**. Sellega seoses räägitakse isegi uuest teadusharust nimega **korrelatsiooniteadus** (*correlation science*)



Nõrgad molekulidevahelised kvantsidemed on olulised kõikidel organismi tasemetel

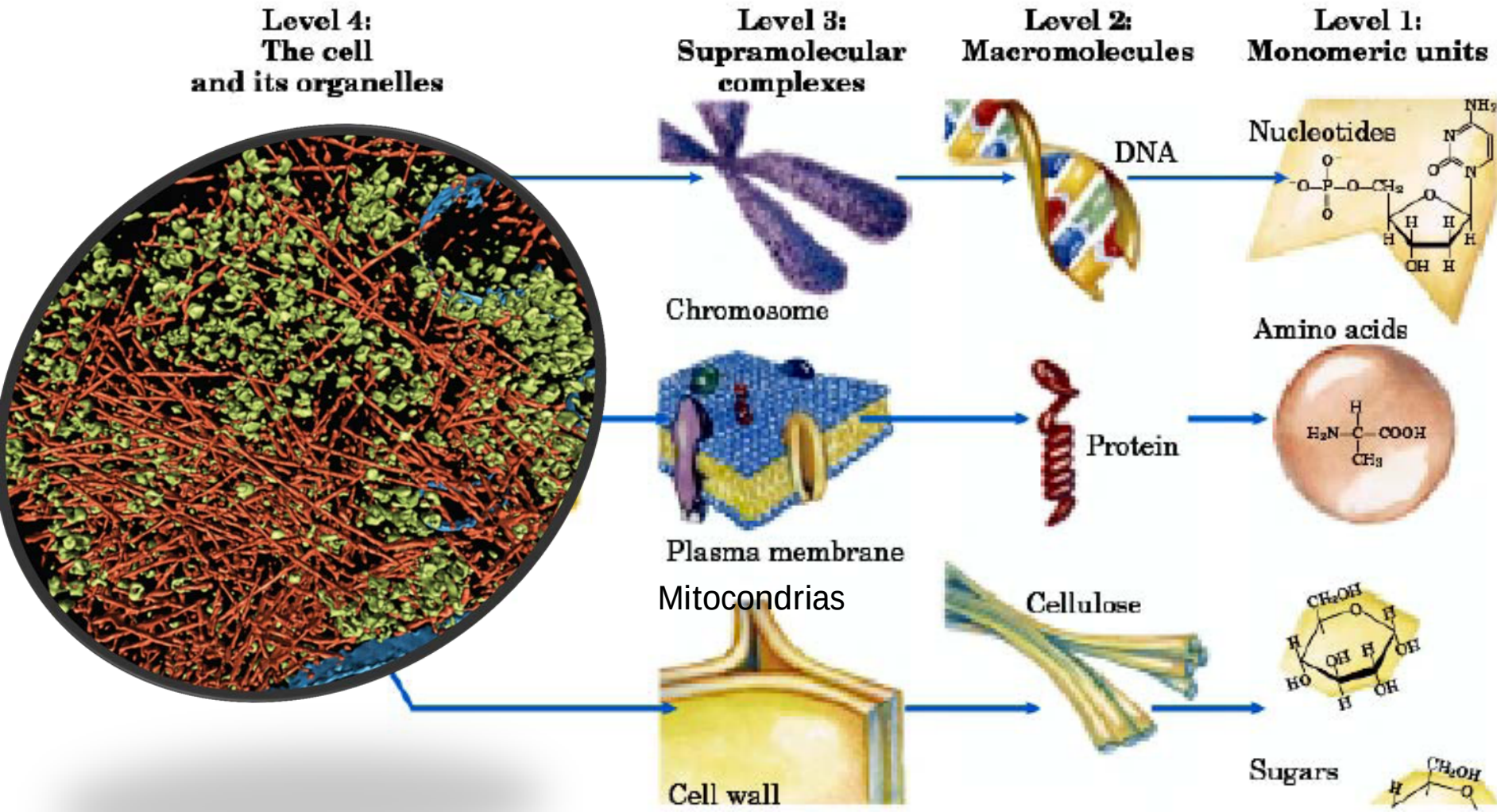


Molekulidevaheliste jõudude suhteline nõrkus tagab makrosüsteemide paindlikkuse

Tegeleb füüsikaharu nimega pehmiste füüsika (*Soft matter physics*)

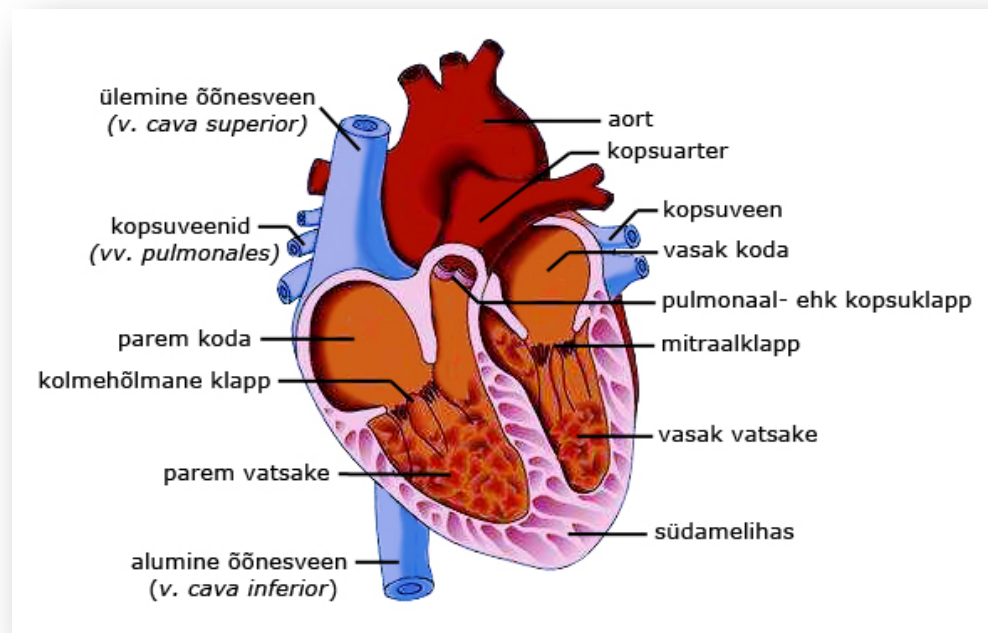
Cell = building block of living matter

self-contained, self-organizing, self-perpetuating, isothermal system that is far from equilibrium (continuously extracts energy and raw materials from its environment)



Süda kui hästi orkestreeritud elusaine näide

- Aktiini ja müosiini molekulide 0.1 nm ulatuses liikumised korreleeritakse 1 ms jooksul terve raku (läbimõõt ~0.1 mm) üheaegseks kokkutõmbeks
- Üksikute rakkude kokkutõmbed koordineeritakse 1s jooksul terve südamelihase kokkutõmbeks, mille ulatust saab juba cm skaalal mõõta

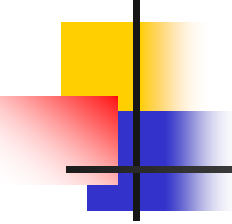


Makrosüsteemi olekuparameetrid



THE EARTH IS ONE LARGE
MIXTURE OF MOLECULES IN
GASES, LIQUIDS AND SOLIDS.

- Õige (st täielik) komplekt olekuparameetreid iseloomustab **tasakaaluolekus** olevat makroskoopilist süsteemi täielikult
- Paraku pole olemas üldist reeglit minimaalse arvu olekuparameetrite leidmiseks
- Need tuleb empiiriliselt (katseliselt) leida
 - *Gaasidel siis V , P , T ja aine hulk*
- Olekuparameetrid **iseloomustavad süsteemi olekut**, aga mitte seda, kuidas süsteem on antud olekusse jõudnud
 - Võrdle energiaga potentsiaalses väljas!



Aine omaduste (olekuparameetrite) kaks klassi

■ Ekstensiivsed

- Ruumala
- Mass
- Aine hulk (moolide arv)
- Aine soojusmahtuvus

■ Intensiivsed

(omadused ei sõltu aine hulgast)

- Temperatuur
- Rõhk
- Aine erisoojus

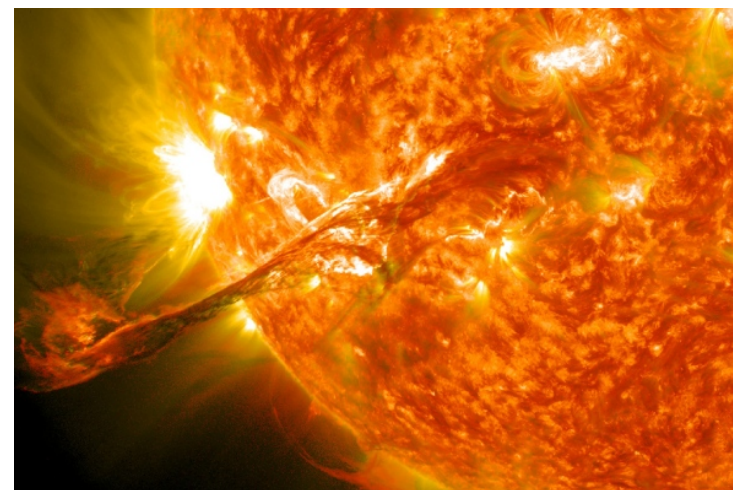
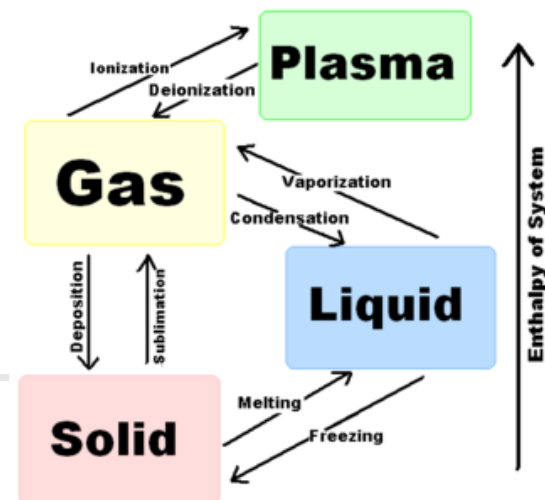
Aine olekufaasid

- Aine faasiks nimetatakse ühtlase keemilise koostisega ainet, mis asub samas füüsikalises olekus
- Enamik aineid, sealhulgas bioloogiline aine, esineb ühes kolmest **agregaatolekust** ehk faasist:

- Gaasilises
- Vedelas
- Tahkes

Veel räägitakse aine ioniseeritud (plasma) olekust

- Nt termo-tuumas plasma



PLASMA BURST This solar filament, some 350,000 kilometres long, erupted from the surface of the Sun on 31 Aug. 2012. Seen in the extreme ultraviolet by NASA's Solar Dynamics Observatory satellite, the eruption became a coronal mass ejection moving at about 1,400 kilometres per second — its particles grazed Earth's magnetosphere several days later, sparking an auroral display.

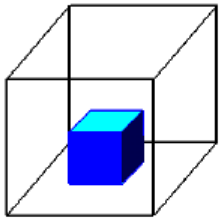
SDO, AIA Team/GSFC/NASA

Gaasid, vedelikud ja tahkised



3 States of Matter

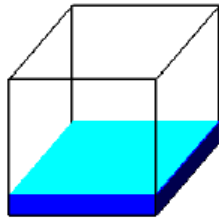
Glenn
Research
Center



Solid

Holds Shape

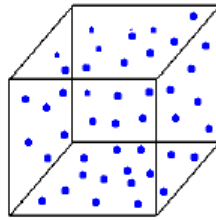
Fixed Volume



Liquid

Shape of Container
Free Surface

Fixed Volume



Gas

Shape of Container

Volume of Container

Grav välja
arvestamata

M. C. Escher:
Kolm maailma



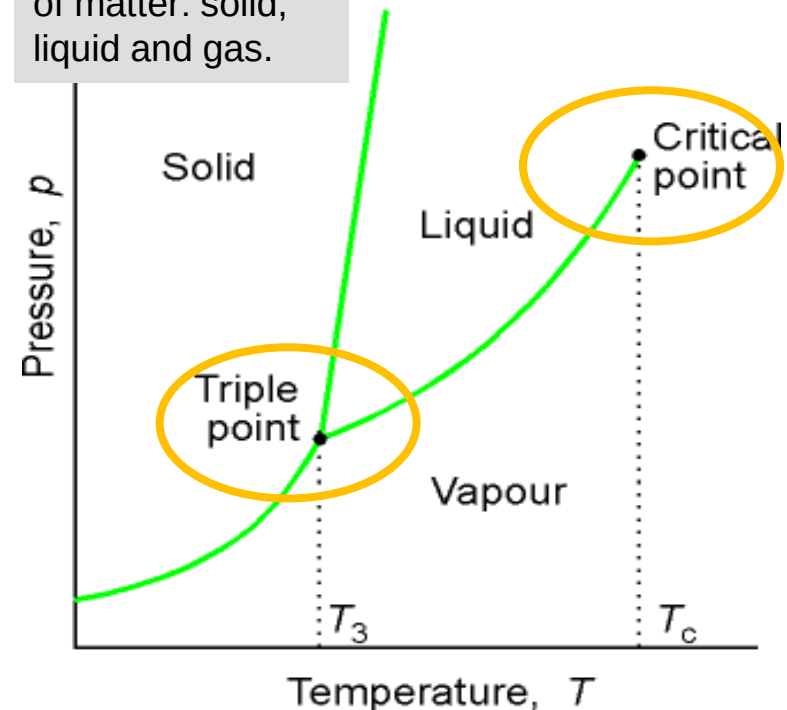
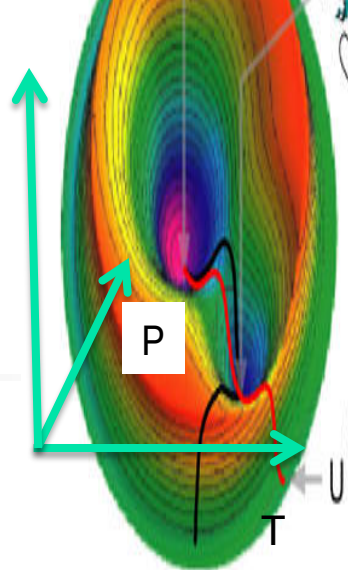
	Gas	Liquid	Solid (crystal)
behavior	fluid viscous compressible	fluid viscous nearly incompressible	rigid elastic nearly incompressible
structure	random dilute	random dense	ordered dense
molecules	in motion weak interactions	in motion strong interactions	fixed in place on lattice strong interactions

Faasidiagramm

- Aine faasid sõltuvad rõhust P ja temperatuurist T
- Aine faasidiagramm näitab neid P ja T piirkondi, kus erinevad faasid on stabiilsed
- Piirkondade eraldusala on faasipiir, kus vastavad faasid on tasakaalus. Faasipiiril
 - on erinevas faasis ainete keemilised potentsiaalid (nende kontsentratsioonid/aktiivsused) võrdsed
 - faasipiirilt eemaldudes stabiliseerub üks või teine faas
- Faasidiagrammi erilised punktid on
 - kolmikpunkt, kus on tasakaalus kolm faasi
 - kriitiline punkt, kus kaob vahe vedeliku ja auru vahel (vedeliku ja auru tihedused võrdsustuvad)



A small piece of rapidly melting argon ice simultaneously shows the three common phases of matter: solid, liquid and gas.



Kriitiline punkt



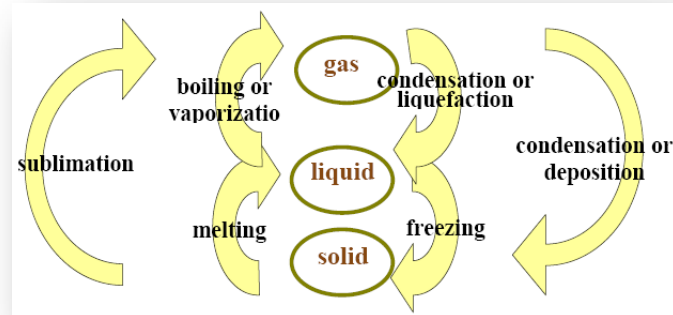
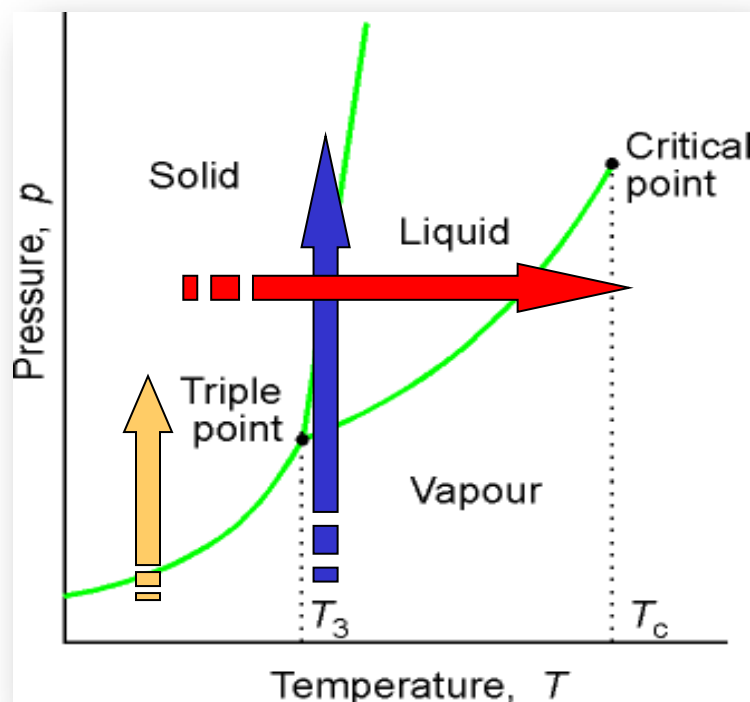
■ Kriitilises punktis

- domineerivad kollektiivsed efektid
- soojusmahtuvus ja keskkonna kokkusurutavus kasvavad piiramatult
- süsteem on ülitundlik fluktuatsioonide suhtes
- skaalavabad (ühismõõduta) fluktuatsioonid hõlmavad kogu aine
 - see väljendub muuhulgas keskkonna piimjaks muutumises Mie tüüpi hajumise tõttu (hajumine, mis ei sõltu valguse lainepikkusest). Mäletate, pilved on valged!
 - Seda nähtust nimetatakse ka kriitiliseks opalestsentsiks (sõna tuleneb poolvääriskivi opaali nimest)

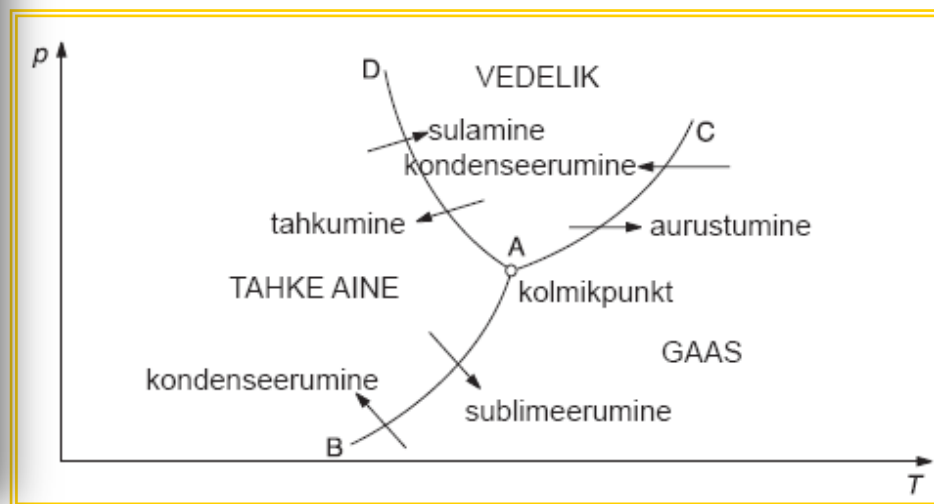
- Fraktalid on enesesarnased kujundid
- Tavaliselt konstrueerivad neid matemaatikud, kuid ka looduses on fraktaleid küllaga
 - Nt mere rand erinevalt kõrguselt vaadatuna või pildil kujutatud spargelkapsas

Faasisiirded

- Aine võib rõhu ja/või temperatuuri muutumisel ühest faasist teise üle minna - toimub faasisiire



- T suurenedes konstantsel P läheb tahke faas üle vedelikfaasi ja see omakorda aurufaasi ning vastupidi
- Rõhu suurenedes konstantsel temperatuuril muutub aur vedelikuks ning seejärel tahkiseks
- Paneme tähele, et gaas võib ka otse tahkiseks kondenseeruda ja vastupidi, take aine gaasiks sublimeeruda



Sublimatsioon ja kondensatsioon

- Eesti kirjandusklassika (Fridebert Tuglas „Väike Illimar“): „Ema pani linad külmal talveilmal kuivama“
- Kirjanikuhärra jagas hästi füüsikat!



foto: Arvet Mägi
Virumaa Teataja

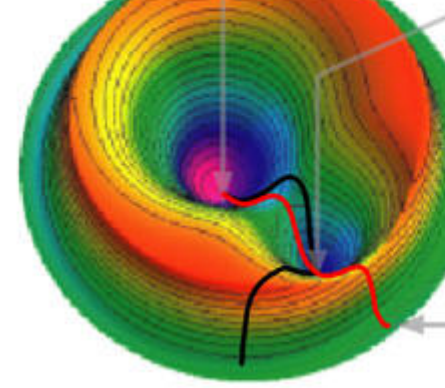
Mis pilt iseloomustab sublimatsioon ja mis kondensatsiooni?
Osake neid protsesse faasidiagrammil kujutada.
Miks on taevast sinine, aga jälg valge?



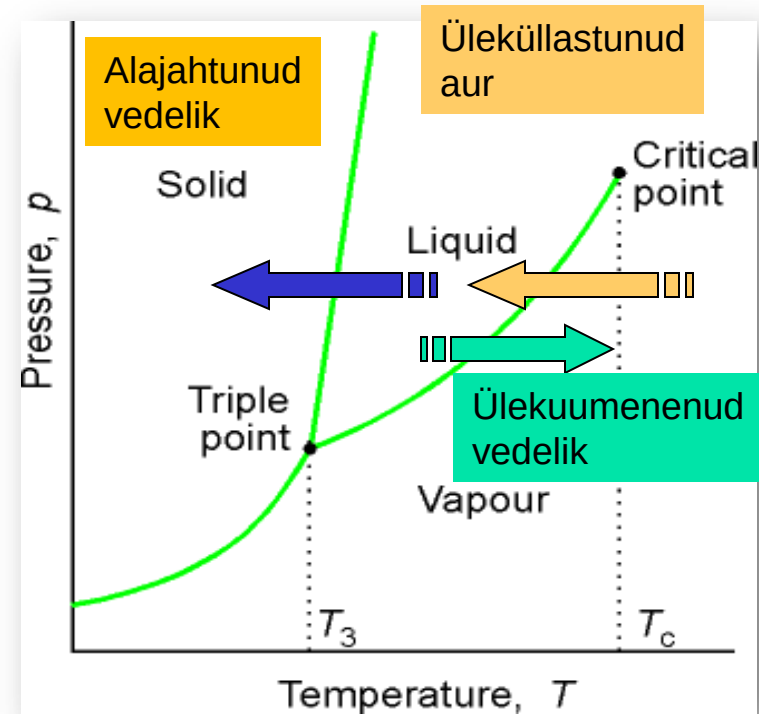
Lennuk kondenseerunud auru pilves

- Selgitus: Ülehelikiirusega lennul on õhk lennuki peas tugevalt kokku surutud. Rõhu väheneb järsult tagapool, mis vabastab gaasid keskkonnast
- Nn kessoontõbi on seotud sama nähtusega (ohustab tuukreid, mägironijaid jne)

Vahel nõuab faasisiire alustuseks „päästikut“



- Faasisiire on kollektiivne efekt
- Puhtas vedelikus on keemahakkamine/külmumine takistatud, tekitades ülekuumenenud ja/või alajahtunud vedeliku
- Puhtas vedelikus tekivad keemis- ja kondensatsioonitsentrid vaid fluktuatsioonide tulemusena
 - Alajahtunud vee rekordtemperatuur on -39°C
- Gaasi jahutamisel võime saada üleküllastunud auru, mis kondensatsioonitsentrite puudumiseks vedelikuks ei kondenseeru



Näide: Vesi suvel puude ksüleemis (alarõhk, aga keema ei hakka)

Faasisiire kui kompromissi häire



- Aine on stabiilne aineosakeste (aatomid/molekulid) külgetõmbe ja tõukumise tasakaalus

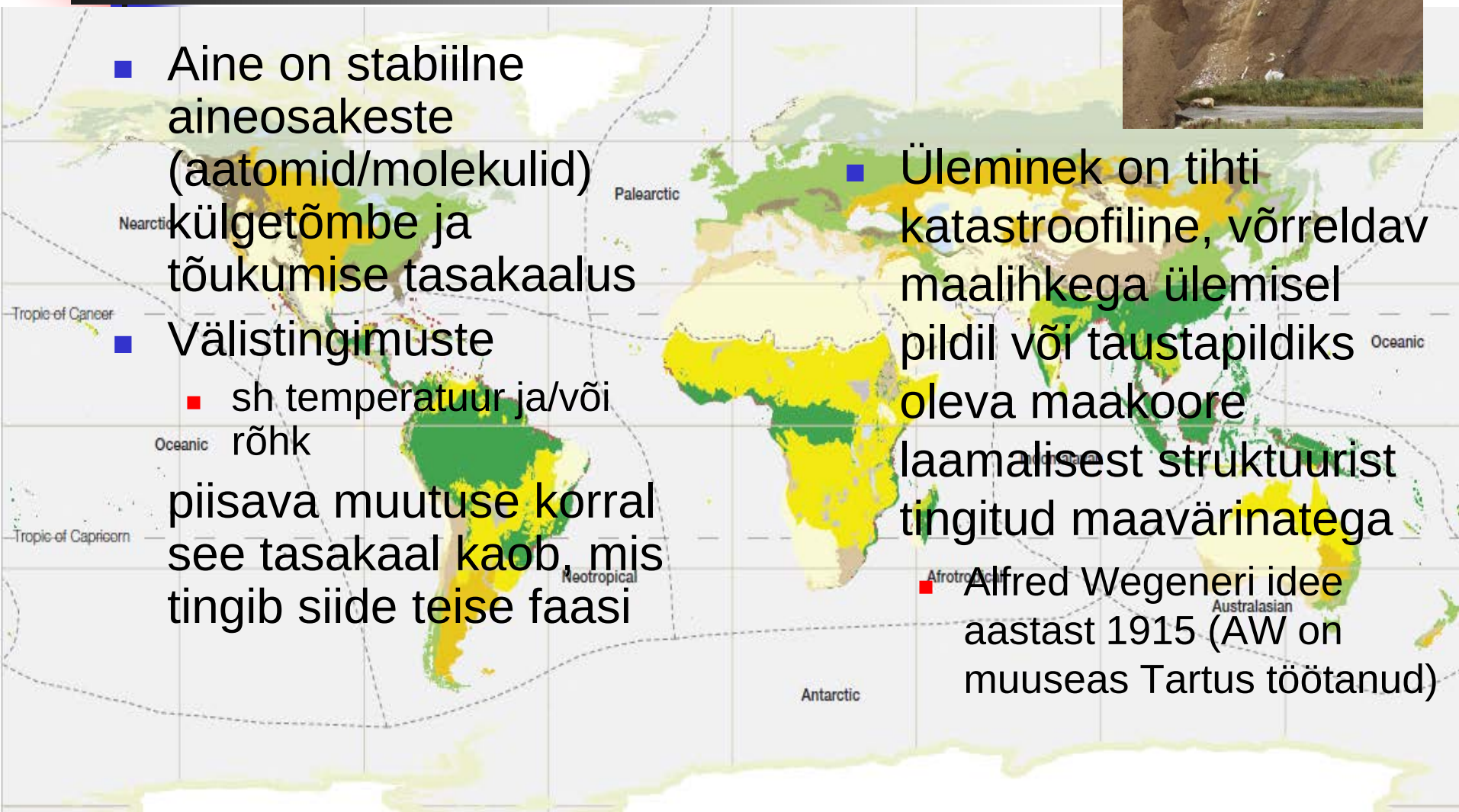
- Välistingimuste

- sh temperatuur ja/või rõhk

piisava muutuse korral see tasakaal kaob, mis tingib siide teise faasi

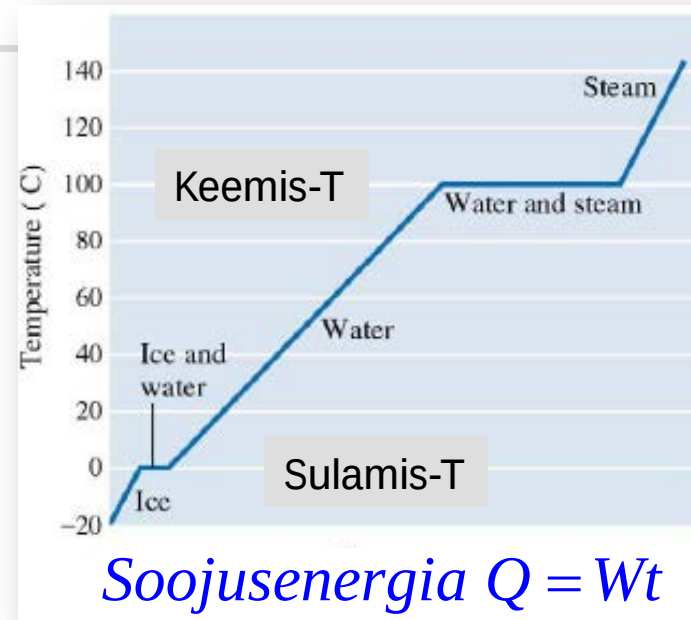
- Üleminek on tihti katastroofiline, võrreldav maalihkega ülemisel pildil või taustapildiks oleva maakoore laamalisest struktuurist tingitud maavärinatega

- Alfred Wegeneri idee aastast 1915 (AW on muuseas Tartus töötanud)



Faasisiiretel keha temperatuur ei muutu

- Keha (gaas, vedelik, tahkis) üldjuhul soojeneb kui talle energiat lisada
- Faasisiiretel temperatuur (st osakeste kineetiline energia) keha soojendades ei muutu
 - Joseph Black'i avastus aastast ~1760
- Miks? Sellepärast, et faasiüleminekuga kaasnevad osakeste ümberkorraldused (pot energia), milleks kulub energiat
- Faasisiirdel muutub osakeste kineetiline soojusenergia osakeste asendiga seotud potentsiaalseks energiaks
- Järeldus: Faasisiirdeid iseloomustab suur soojuse mahutavus e soojusmahtuvus



$$C_v = \frac{dQ}{dT} \rightarrow \infty$$
$$Q = C_v \Delta T$$

Soojusmahtuvus

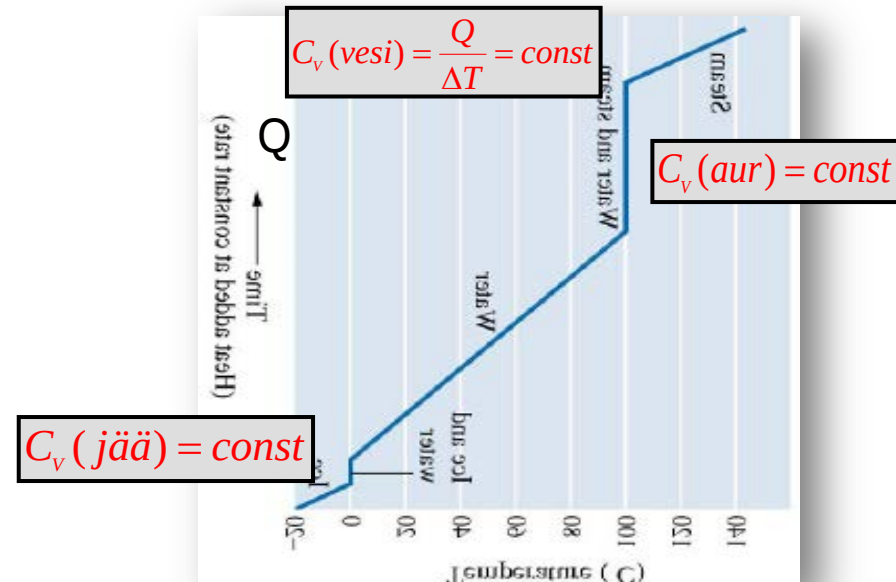
- Soojuse vormis ülekantud energia on proportsionaalne temperatuuri muuduga
- Proportsionaalsustegurit nimetatakse soojusmahtuvuseks
- Soojusmahtuvus on energia, mis on vajalik aine kuumutamiseks ühe kraadi võrra
 - Ühik: J/K
- Soojusmahtuvus on seega keha võime soojust (st kineetilist energiat) akumulierida
- Soojusmahtuvuse täpsema füüsikalise sisu avame peatselt

Isokooriline ($V = \text{const}$)

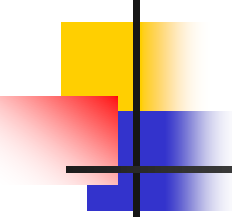
soojusmahtuvus

$$Q = C_v \Delta T$$

$$C_v = \frac{Q}{\Delta T}$$



Soojusmahtuvus on selle graafiku tõus. Näeme, et soojusmahtuvus faasi piires on const, kuid erinev iga faasi jaoks



Erisoojus

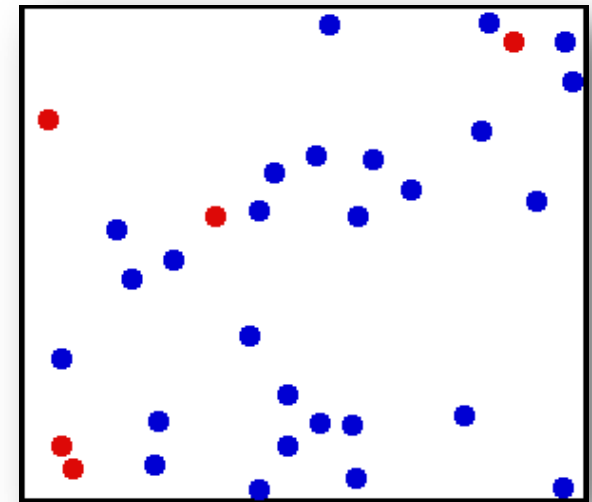
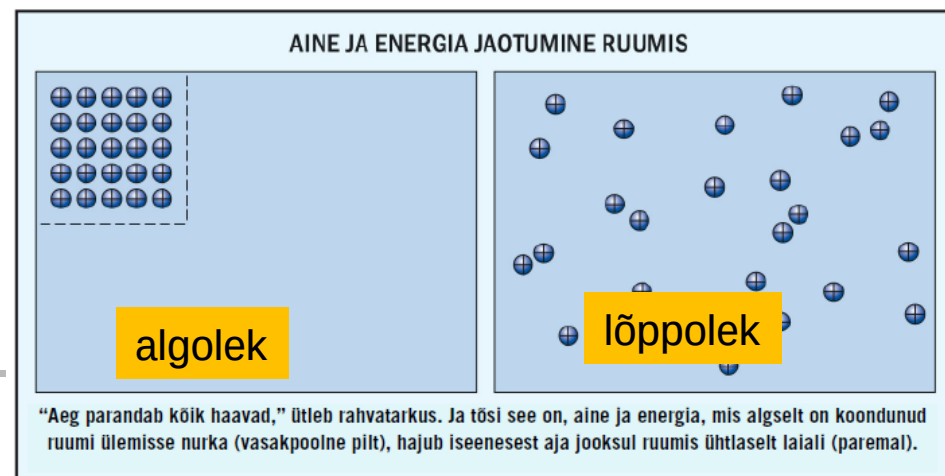
- Mida rohkem (massi mõttes) ainet, seda rohkem ta sooja mahutab (mõelge ahju peale)
- Aine hulgast sõltuvusest vabanemiseks tuuakse sisse **erisoojuse** mõiste
- **Erisoojus** on soojusmahtuvus **massiühiku** kohta
- Erisoojus on seega intensiivne parameeter, soojusmahtuvus aga ekstensiivne parameeter

$$c_v = \frac{C_v}{m} = \frac{Q}{\Delta T m}$$

Gaasid

Gaase iseloomustab:

- Kogu nende käsutusse antud ruumala ühtlane täitumus
- Ühetaoliste objektide korrapäratu ja dünaamiline kooslus
- Suur kokkusurutavus ($\sim 10^3$ x suurem kui nt veel)
- Nõrk osakestevaheline interaktsioon
- Allumine (reeglina) klassikalise füüsika seaduspärasustele: pörked+ühtlane sirgjooneline liikumine pörgete vahel (järgides Newtoni mitmendat seadust?)



Gaas võib koosneda aatomitest või mitmeaatomilistest molekulidest. Ideaalgaasi puhul räägitakse tavaliselt elementaargaasist (aatomitest koosnevast gaasist).

Milleks meile gaasid



- Me elame gaasi atmosfääris ja hingame õhus sisalduvat hapnikku
 - Fotosüntees ja hingamine ehk respiratsioon on pöördprotsessid
- Gaaside füüsikat on vaja tunda nt
 - autode sisepõlemismootorite arendamiseks
 - energeetikas (gaasiturbiinid)
 - lennunduses
 - jne

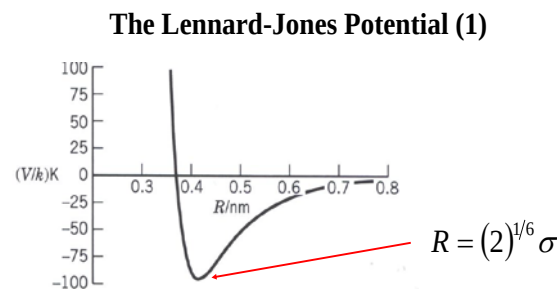
- Teaduses on gaasid õigesti valitud tingimuste korral head mudelobjektid nii makrokosmose (nt täheparved) kui ka mikrokosmose objektide ja nähtuste käsitlemisel (lahjad lahused, osmoos, elektrongaas pooljuhtides jne)

Milleks meile hapnikku vaja on?

Vesi on viskoosne, sest molekulid
“kleepuvad” omavahel

Vedel faas

- Vedelikud tekkivad sellepärast, et osakesed omavahel interakteeruvad
- Tegemist on kovalentsetest/ionsetest keemilistest sidemetest tunduvalt nõrgemate interaktsioonidega
- Need interaktsioonid muutuvad ruumis, nt nii nagu näidatud alloleval joonisel
 - Meeldetuletuseks: Jõud on potentsiaalse energia (potentsiaali) muutumise kiirus ruumis (negatiivse märgiga)



The energy of interaction of two N_2 -molecules as a function of distance according to the Lennard-Jones potential.

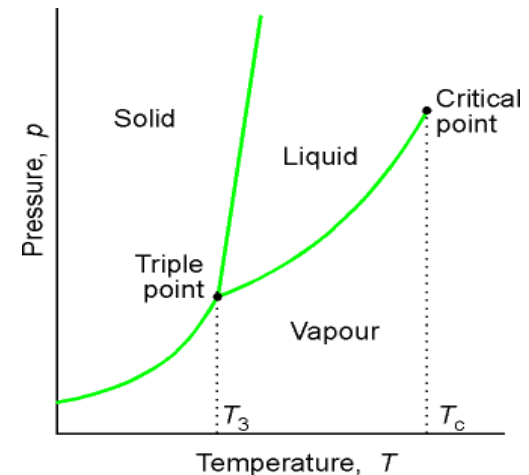
$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$



Vedelikud:

Kondenseerunud aine vedel faas

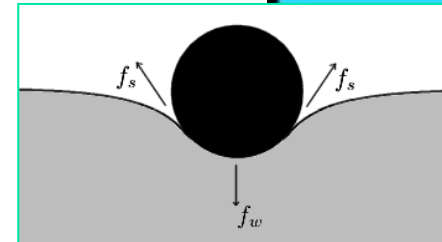
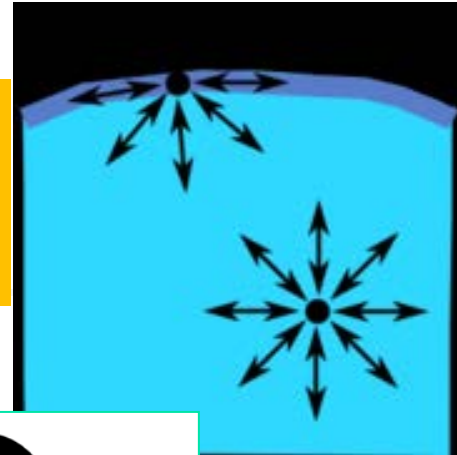
- Enamik (bio)keemilisi reaktsioone toimub vedelfaasis.
- Gaas veeldub kui molekulide soojusliikumise keskmine kineetiline energia kT on väiksem molekulidevaheliste tõmbejõudude poolt põhjustatud seoste energiast
- Vedelikud **voolavad** (ja võtavad anuma kuju)
- Voolamine on seotud osakeste kulgliikumisega, nagu ka **difusioon** ja **viskoossus**
- Vedelikke eristab gaasidest kõige enam **vedeliku pind**
- Vedelike kokkusurutavus on tema auruga võrreldes märkimisväärselt väike ($\sim 1000\times$)



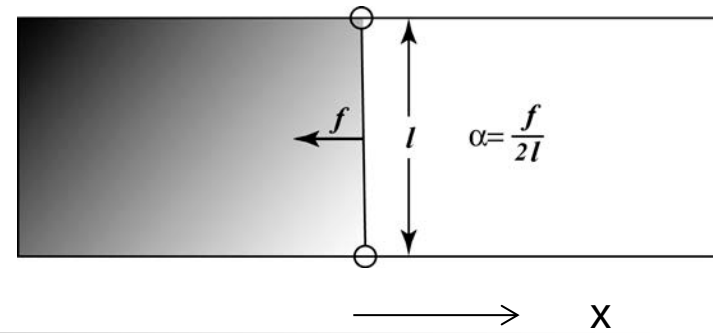
Vedeliku pind: Pindpinevus

- Pindpinevus on pinna omadus **kokku tõmbuda** ja väikseimat võimalikku pinda (energiat) omandada
- Antud ruumala juures on **minimaalne pind keral**
- Temperatuuri tõustes pindpinevus väheneb, **kadudes sootuks kriitilisel temperatuuril**
 - Kriitilisel temperatuuril kaob vahe vedeliku ja gaasi/auru faasi vahel, sh vedeliku pind

Pinnal ja vedelikus olevad molekulid asuvad erinevates tingimustes



Pindpinevus



- Pindpinevus on pinna omadus kokku tõmbuda ja väikseimat võimalikku pinda omandada
- Sellega seotud jõudu nimetatakse pindpinevusjõuks ja arvutatakse kui

$$F = \alpha \cdot 2l$$

- Pindpinevust iseloomustab pindpinevustegur α
- Ühik N/m
 - Puhtal veel: 0.075 N/m

- Arvutame elementaartöö, mida peab tegema, et vedeliku pinda dS võrra suurendada (töötades pindpinevusjõudude mõjumise vastu)

$$dW = -\alpha dS = -\alpha 2l dx$$

tegur 2 tuleb sellest, et kilel on 2 pinda

Mäletame, et jõud on potentsiaalse energia muutumise kiirus ruumis (-märgiga)

$$\frac{dW}{dx} = -F = \alpha \cdot 2l$$

$$F = \alpha \cdot 2l$$

Pindaktiivsed ained vähendavad pindpinevust

- **Surfactants**, also known as **tensides**, are wetting agents that lower the surface tension of a liquid, allowing easier spreading, and lower the interfacial tension between two liquids



Vesikirp upuks seebivees

BEACH FOAMING

Beaches turned into bubble baths north of Sydney, Australia, this summer, when a perfect confluence of strong currents and myriad marine microbes created mountains of foam.



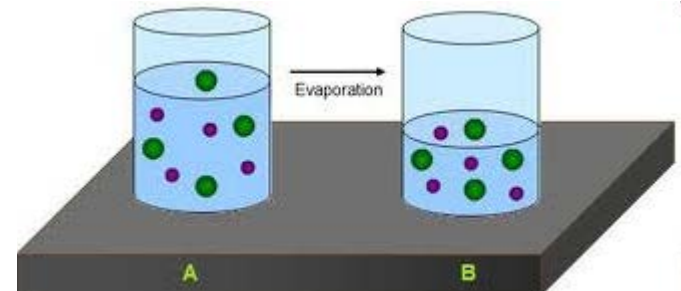
Miks paistab merevaht valge?

Vedeliku pind: Auramine

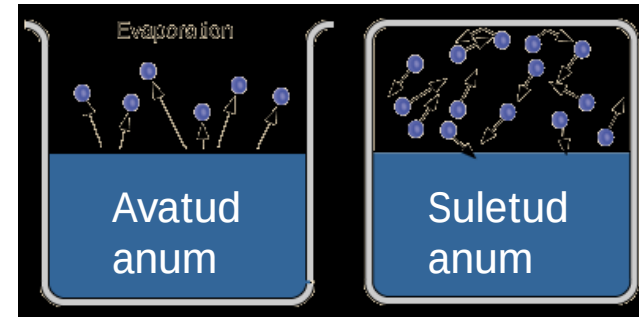
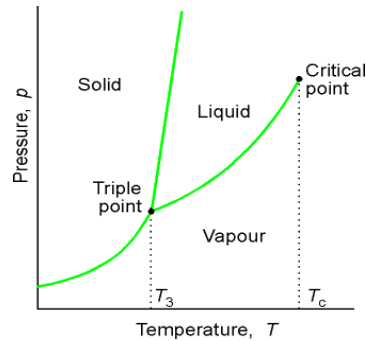


- Aurumine toimub vedeliku pinnalt
- Aurumisel **lahkuvad** vedelikust **kõige kiiremad molekulid**, need millel on piisavalt energiat ületamaks molekulidevahelisi sidemeid
- Seetõttu **aurumisel vedeliku temperatuur langeb**
 - vedeliku pinna kohal tekib varem või hiljem **tasakaal** vedelikust lahkuvate ja sinna tagasi kukkuvate molekulide vahel
 - Tegemist on dünaamilise tasakaaluga, kus igas ajaühikus aurustunud ja veeks tagasi kondenseerunud molekulide arv ei muutu

- Tasakaaluolekus on gaasifaas auruga **küllastatud** ja auru hulk enam ei suurene
- Auravad ka tahkised; seda protsessi nimetatakse sublimatsiooniks



Auramine

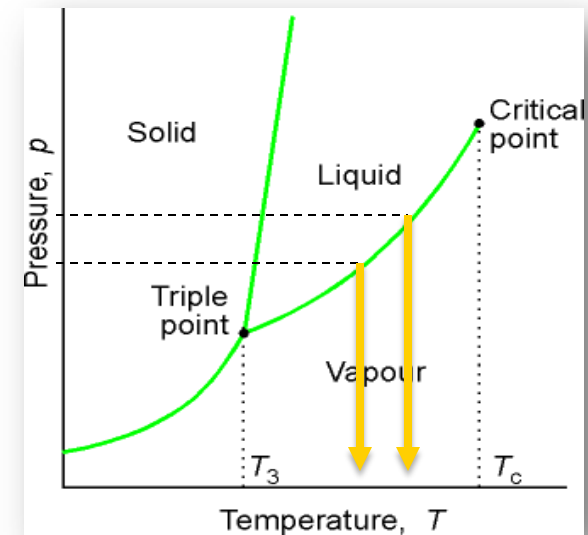


- 1 mooli vee aurustamiseks 100°C juures kulub 40.6 kJ energiat
 - See on suur arv!
 - vrd $RT = 2.44 \text{ kJ/mol}$
- Eriaurumissoojus on energia, mis tuleb vedeliku massiühikule juurde anda, et see antud temperatuuril täielikult aurustuks
- Aurumissoojus väheneb T kasvades, sest kõrgel T -l on vedelik paisunud (suuremad molekulidevahelised kaugused ja nõrgemad sidemed)
- Tuleb teha vahet aurumise vahel kinnises ja avatud nõus
- Avatud anumal auravad vedelikud pinnalt
 - Kuumutades hakkavad nad lõpuks keema, siis kui vedeliku auru (nt veeauru) rõhk võrdsustub välisrõhuga
- Suletud anumal vedelik keema ei hakkagi
 - Auru tihedus pidevalt kasvab ja vedeliku tihedus samal ajal kahaneb, kuni kriitilisel temperatuuril kaob erinevus vedeliku ja auru vahel

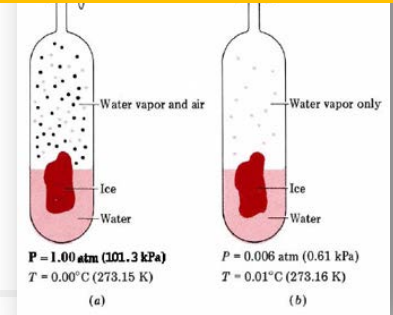
Keemine avatud anumask



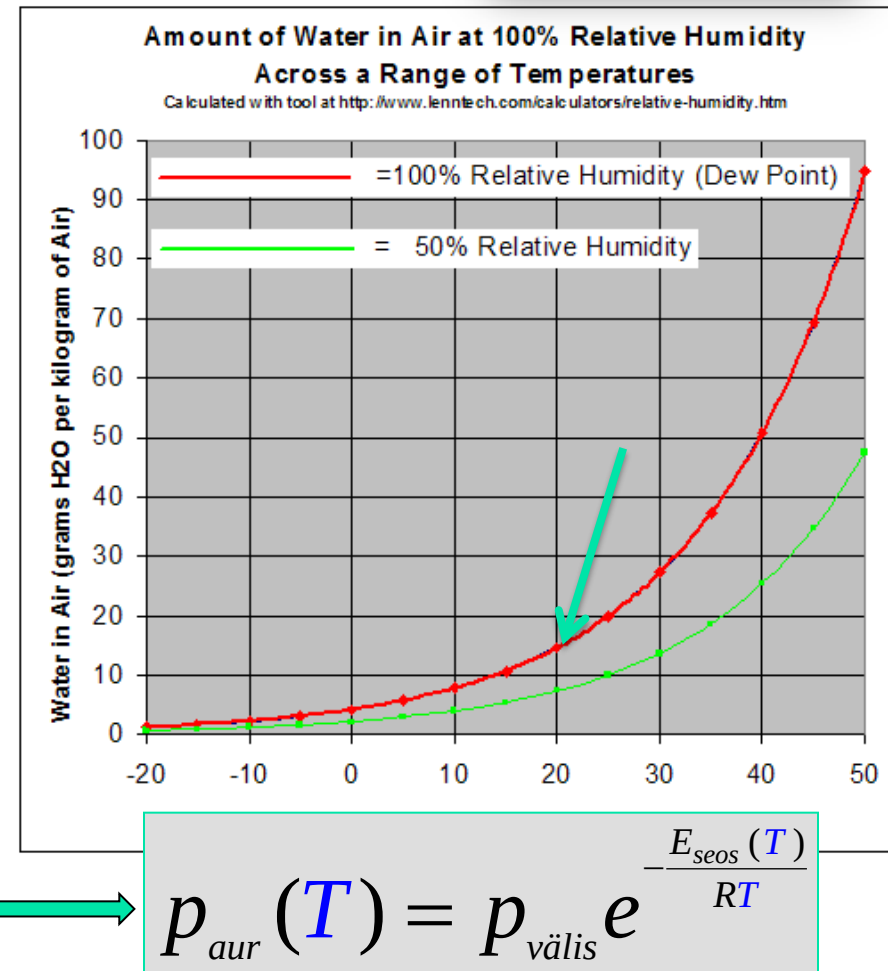
- Keemist defineeritakse kui nähtust, mis on tingitud vedeliku vabast aurustumisest kõikjalt, nii pinnalt kui sisemusest
- Vesi hakkab keema, kui veeauru rõhk võrdsustub (õigemini, mõnevõrra ületab) ümbritseva õhu rõhuga
 - Keeva teekannu kohal koosneb 'õhk' 100% veeauru molekulidest
- Seega sõltub keemistemperatuur (mis keemise ajal ei muutu) rõhust
 - Mida kõrgem rõhk, seda kõrgem keemistemperatuur ja vastupidi



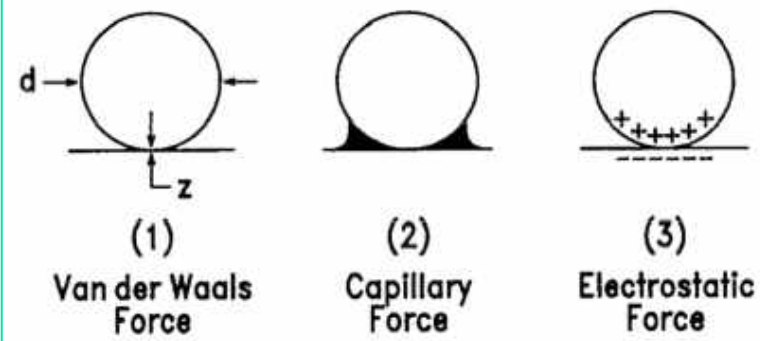
Atmosfääri (suhteline) niiskus



- Vee küllastunud aururõhk atmosfääris 20°C juures on 2.3 kPa, ehk 2.3% normaalarõhust
- Suhtelist niiskust ($RH = \text{relative humidity}$) mõõdetakse küllastunud aururõhu suhtes
 - $RH = 50\%$ tähendab, et 20°C juures on õhus veeauru partsiaalarõhk 11.68 mb ja 1.15% molekulidest on veeauru molekulid
- Sama 50% suhteline niiskus kõrgemal temperatuuril tähendab suuremat veeauru hulka, sest küllastunud auru rõhk temperatuuriga kasvab :



Kapillaarsus ehk märgumine



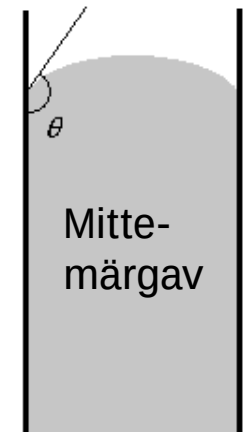
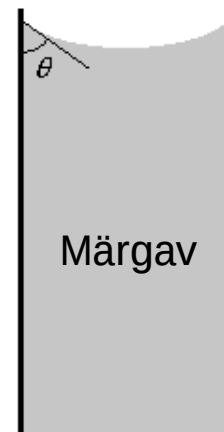
- Kapillaarnähtuste puhul tulevad lisaks vedelikumolekulide omavahelistele tõmbejõududel arvesse ka **vedeliku ja tahke aine (nt anuma) molekulide vahelised jõud**

- Märgav
- Mittemärgav

Märgav

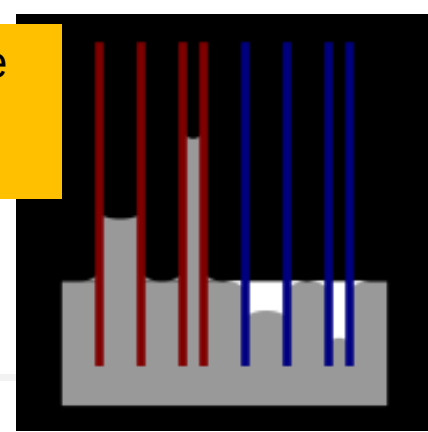


Mittemärgav

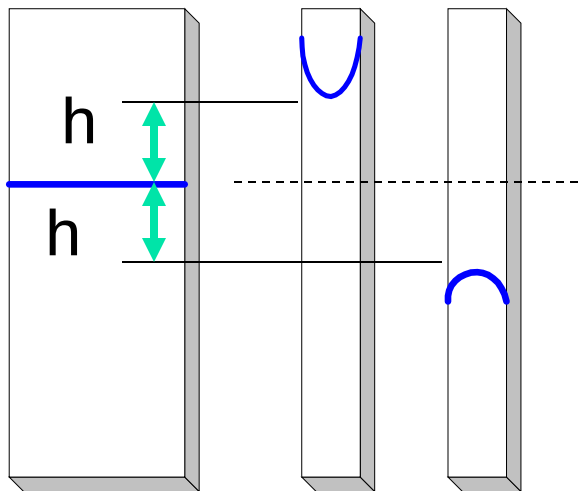


Kapillaarsus ehk märgumine

Torricelli (1608-1647) katse
erineva läbimõõduga
klaastorudega



- Märguva vedeliku tase on peenikestes torudes kõrgem (kapillaartõus) ja mittemärguva vedeliku nivoo madalam vedeliku tasemest jämedas torus, kus kapillaarsuse mõju on tühine



- Märgava vedeliku korral tõuseb nivoo seni, kuni kapillaarjõud ja vedelikusambale mõjuv raskusjõud teineteist tasakaalustavad:

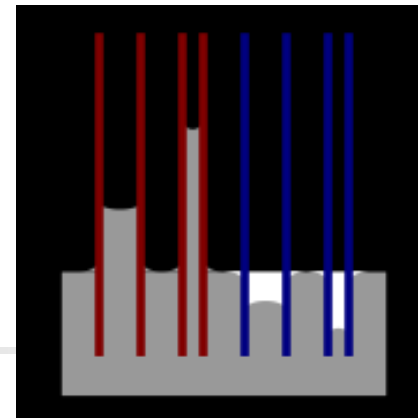
$$mg = F_{kap} = \alpha l \text{ (torus on 1 pind)}$$

$$V \rho g = \pi r^2 h \rho g = \alpha 2\pi r$$

Samba tõus / laskumine:

$$h = \frac{2\alpha}{\rho g r}$$

Kapillaarrõhk



- Märgava vedeliku korral tõuseb nivoo seni, kuni **kapillaarjõud** ja vedelikusambale mõjuv **raskusjõud** teineteist tasakaalustavad:

$$mg = F_{kap} = \alpha l$$

$$V \rho g = \pi r^2 h \rho g = \alpha \overbrace{2\pi r}^l$$

$$h = \frac{2\alpha}{\rho g r}$$

Asendame h

- Kapillaarjõududest tekitatud **lisarõhk** (F/S) on tasakaalus vedelikusamba raskusest tingitud **rõhuga**
- See rõhk tõmbab märgavat vedelikku üles ja mittemärgavat alla

$$p = \frac{F}{S} = \frac{V \rho g}{S} = \frac{Sh \rho g}{S}$$

$$= \rho g h = \frac{2\alpha}{r}$$

kasvab pöördvõrdeliselt r

Pindpinevuse ja kapillaarsusnähtuste bioloogilisi rakendusi

- Vee/toitainete tõus puutüvedes ja taimede kiududes
- Silmamuna välispinna niisutamine
- Toidu niisutamine/seedimine
 - Ravimitablettide lahustumisel



Kõige kõrgem puu (115.6 m):
Coast Redwood
Sequoia sempervirens

Elu sõltub veest: Liiga palju vett



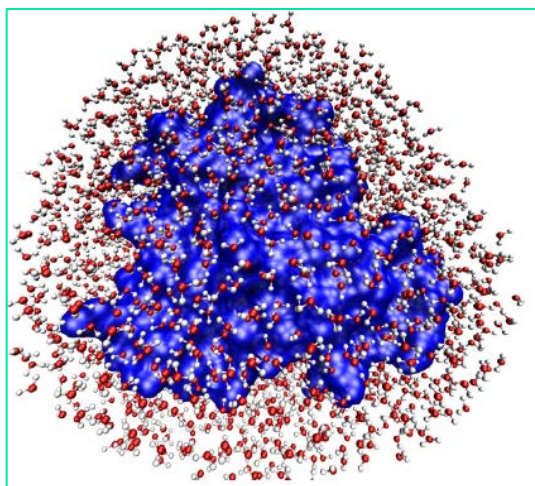
Maldives



Elu sõltub veest: Liiga vähe vett



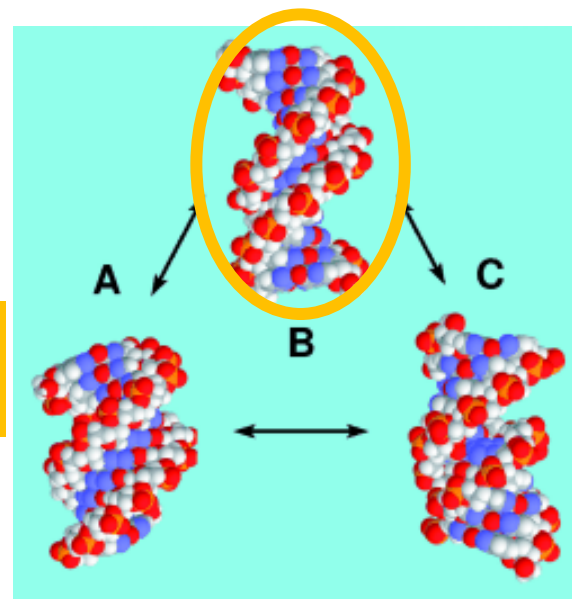
- Bimolekulid on hüdrateerunud **dünaamilised** molekulid
- Dünaamilisus on vajalik nende funktsioneerimiseks, nt substraadi/ligandi kiireks sidumiseks ja vabastamiseks



Müoglobiini molekul

Vesi kui lubrikant
ja kui termiline vann

B - bioloogiliselt kompetentne DNA vorm:
18 vee molekuli nukleotiidi kohta

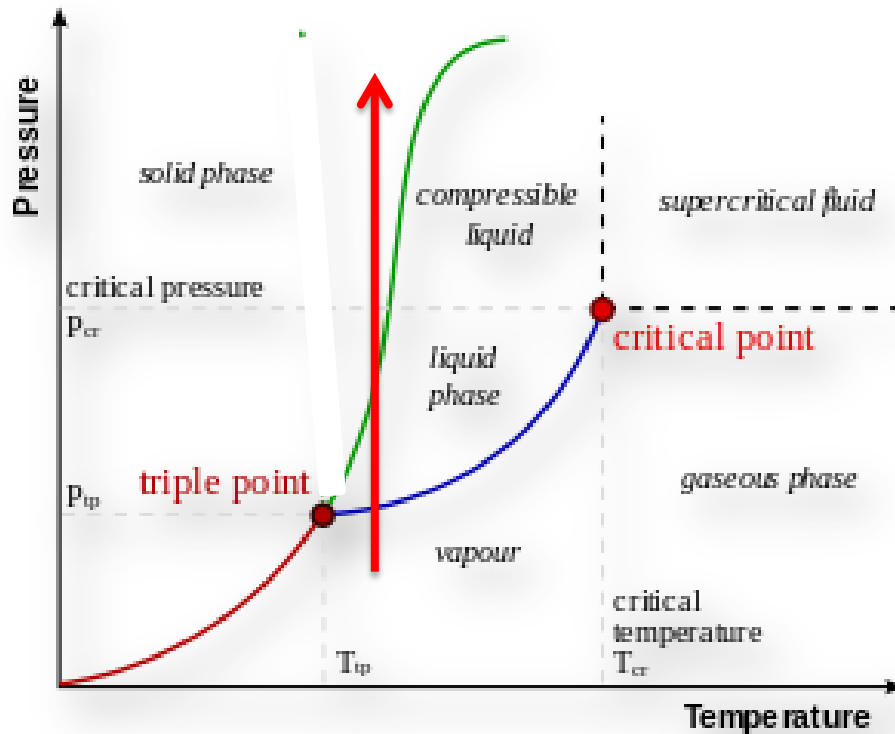


A - dehüdreerunud vorm:
12 vee molekuli/nukleotiid

Vesi on eriline



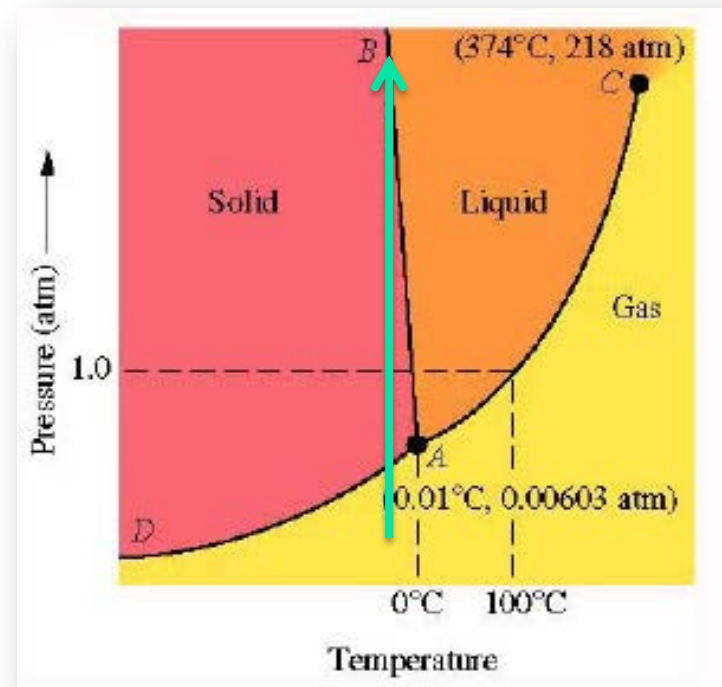
Tänu sellele saame talvel uisutada



Rõhu suurenedes ($T = \text{const}$)
tavaliselt
aur $\Rightarrow$ vedelik $\Rightarrow$ tahkis

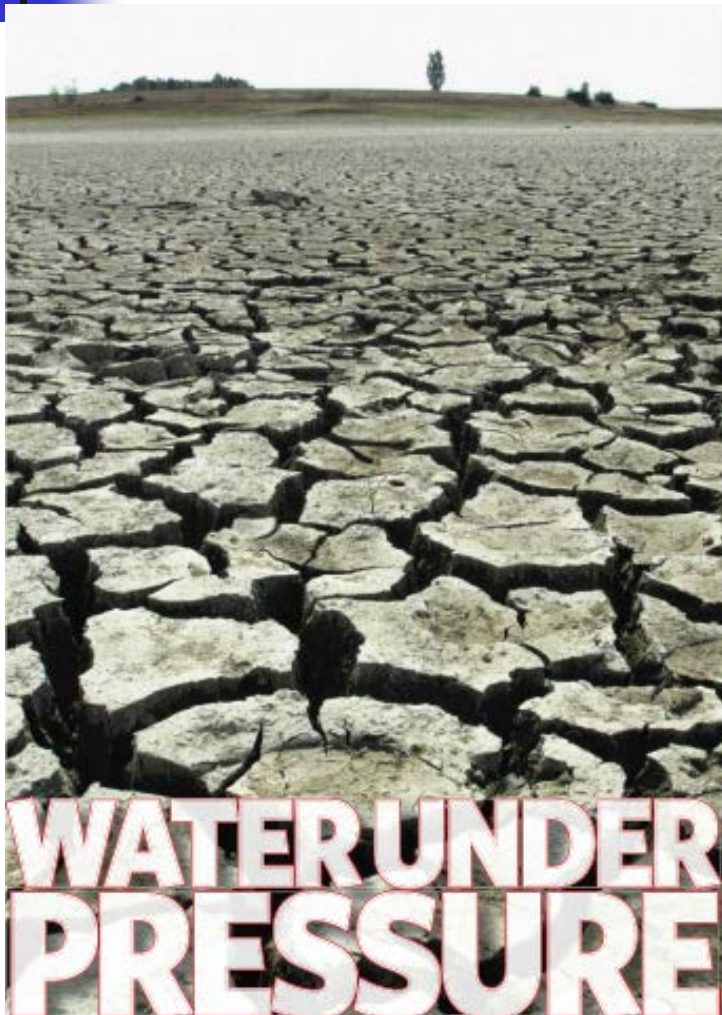
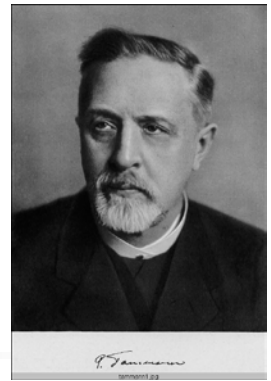
Rõhu suurenedes
vee puhul
aur $\Rightarrow$ tahkis $\Rightarrow$ vedelik

Vee faasidiagramm



Eesti kultuuriloost:

Gustav Tammann 28.05.1861- 17.12.1938



- Vee faaside üks tuntumaid uurijaid sündis Jamburgis (praegune Vene linn Kingisepp)
 - Õppis keemiat Dorpati (Tartu) Ülikoolis W. Ostwaldi käe all
 - 1885 magister
 - 1894 korraline professor
 - 1903. lahkus Göttingeni, kus temast sai äsjaasutatud anorgaanilise keemia instituudi direktor
- Seal ka temanimeline tänav
(FI aadress on W. Ostwaldi 1)

Vee iseärasusi märkas juba Galilei

- Galilei tähelepanu pälvis vee tiheduse anomaalne T-sõltuvus (1612)
 - Jahedam vesi ujub soojema peal
 - Külmunud vesi kaanetab veekogud, võimaldades kalade talvitumist
- Vee anomaaliad kaovad $T > 60^\circ\text{C}$ ja $p > 3 \text{ kbar}$
- Ammendav seletus puudub siiani:
 - Bragg 1921: Vesi on segu vee molekulidest ja väikestest tetraeedrilistest “jäätükkidest”, mille suurus ja kontsentratsioon T alanedes kasvab
 - Esineb vähemalt 2 tüüpi H-sidemeid

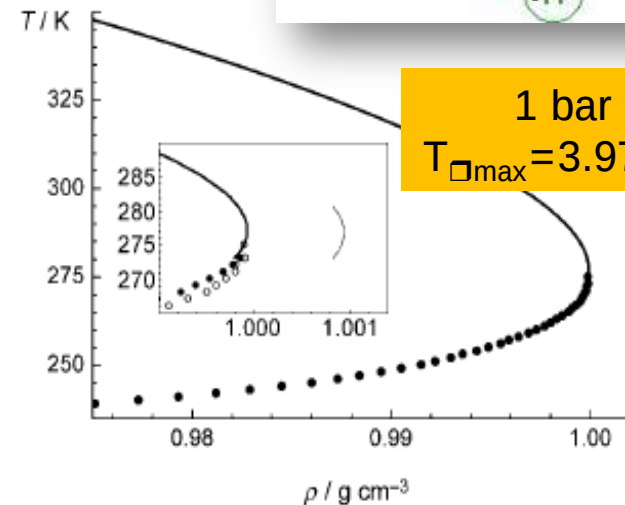
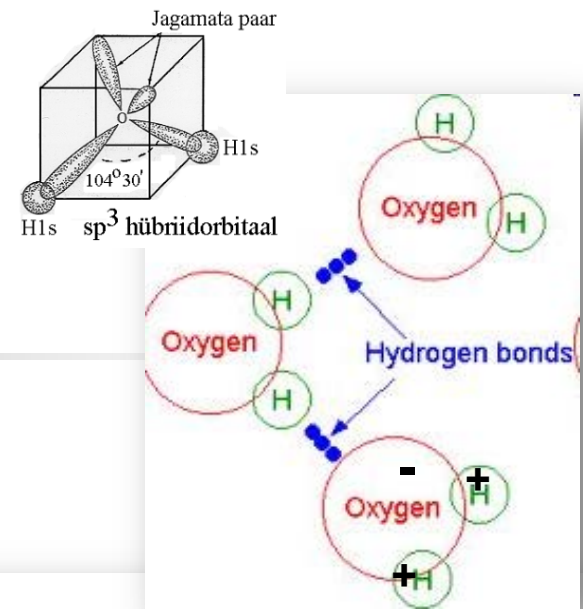
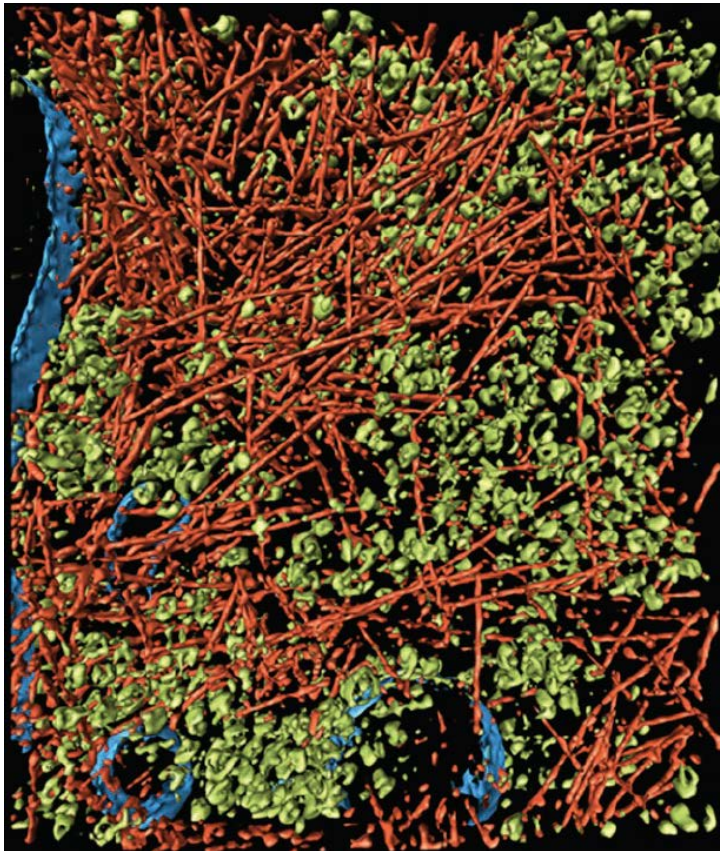


Figure 1. Temperature dependence of the density of bulk liquid water along the liquid–vapor coexistence curve. Experimental data for bulk liquid water are shown by thick^[37] and by thin^[34, 35] lines and for supercooled water by (●)^[42] and (○).^[43]

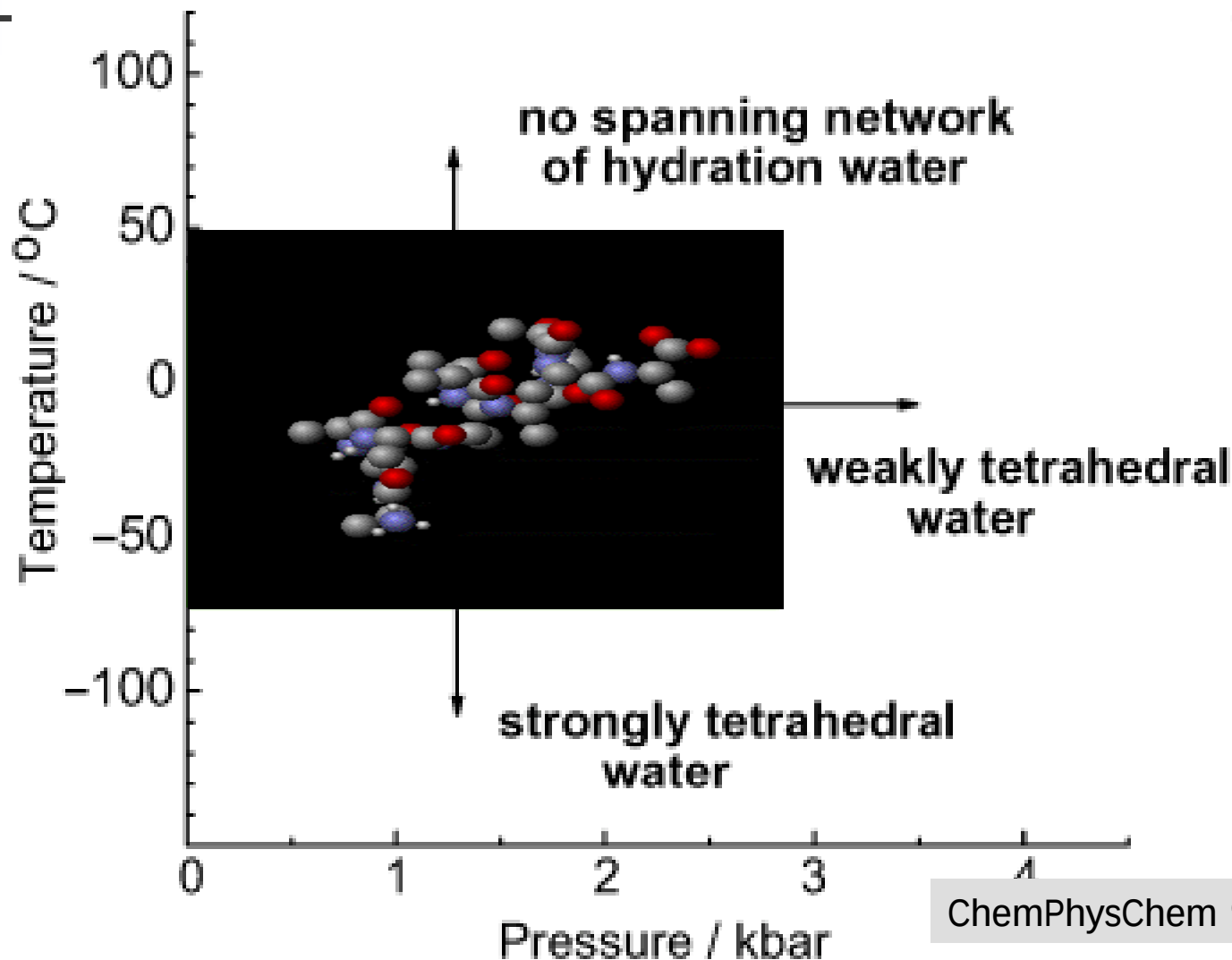
Vesi molekulidest ülekujatud (crowded) rakus



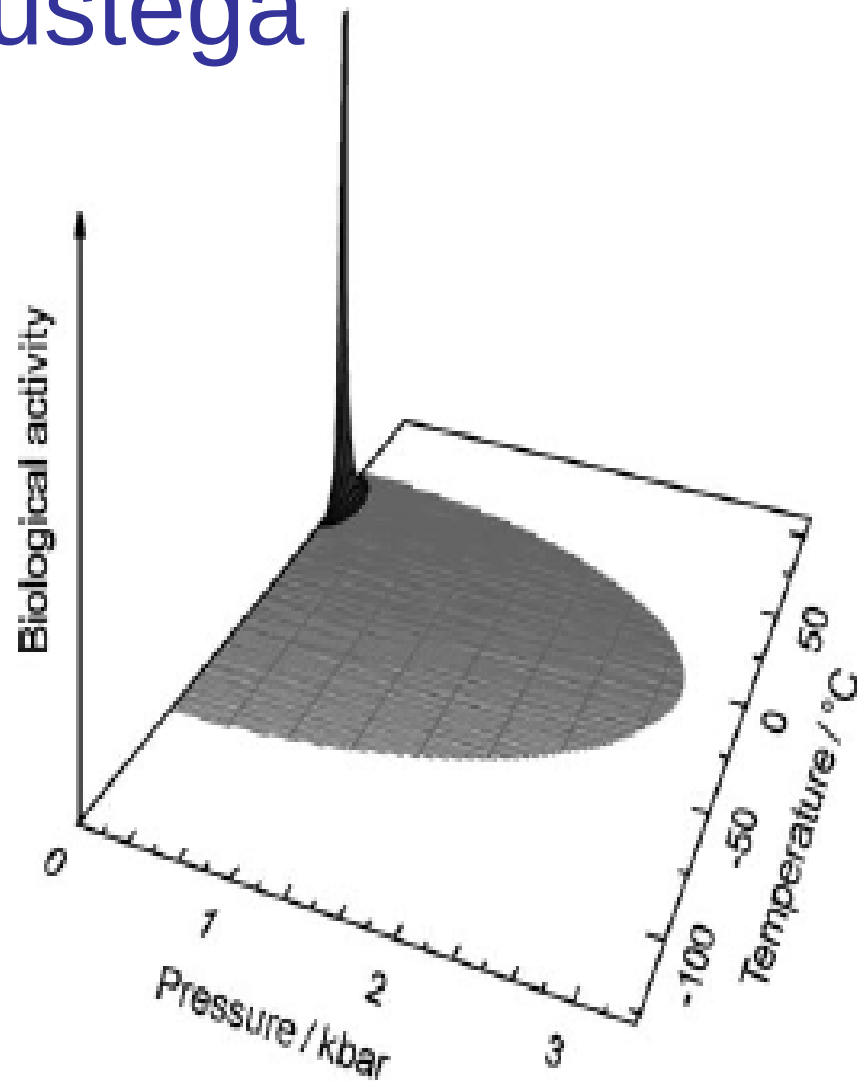
Science 298 (2002) 1209

- Molekulidevaheline kaugus 1-2 nm (väiksem kui gaasis)
 - Pruunid aktiini filamendid
 - Rohelad ribosoomid jm makromolekulaarsed kompleksid hõlmavad kuni 20-40% raku mahust
 - Sinised membraanid
- ~85% rakus olevast veest käitub kui tavaline vesi (PNAS 29 (2008) 6266)
 - Selle struktuurne mälu relakseerub kaob ~50 fs jooksul (Nature 434 (2005) 199)
- Ülejäänud vesi on biomolekulide pinnaga vahetult seotud
 - Nende kulg- ja pöördliikumine on ~15x aeglustunud (rotatsiooniline korrelatsiooniaeg~27 ps)

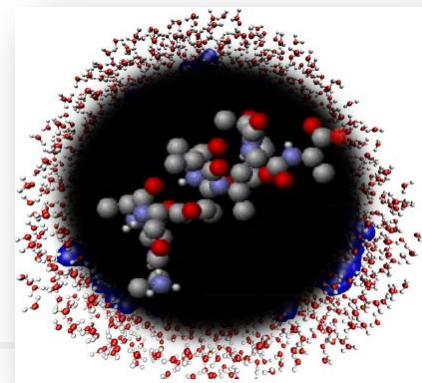
Hüdraatvee faasidiagramm



“Elu faasidiagramm” on seotud hüdraatvee omadustega



Vesi kui biomolekul: Hüdrateerumine



Biochemistry, Vol. 42, No. 44, 2003

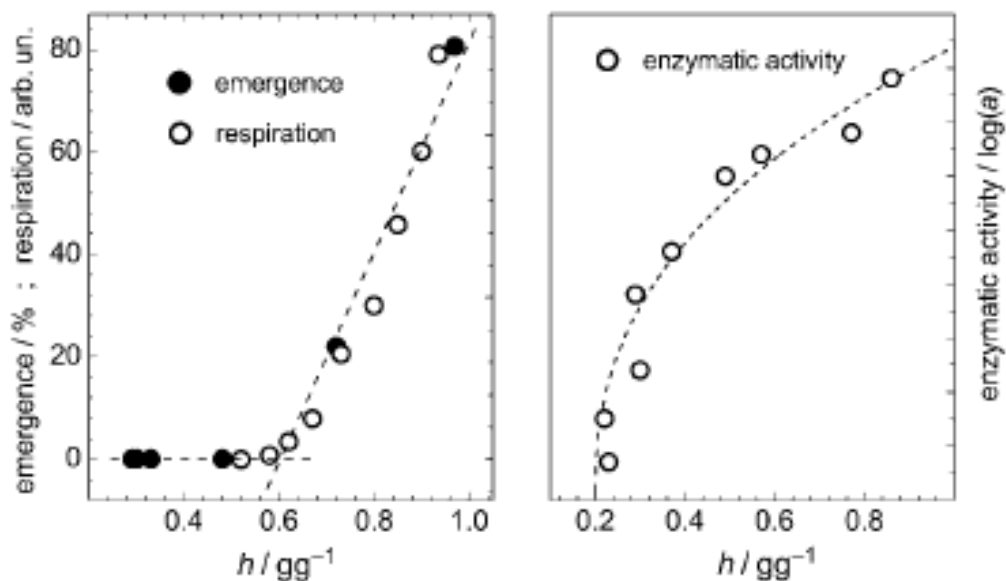
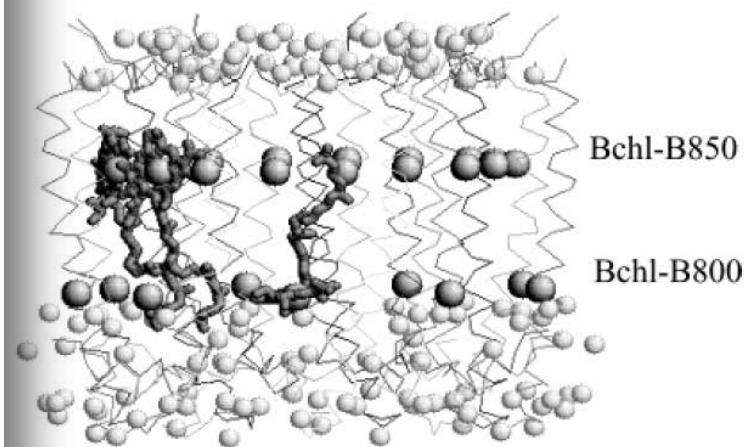


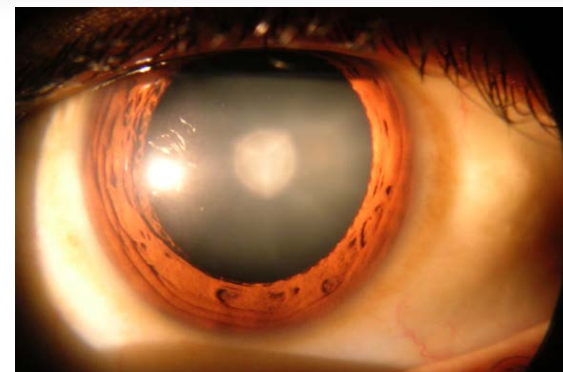
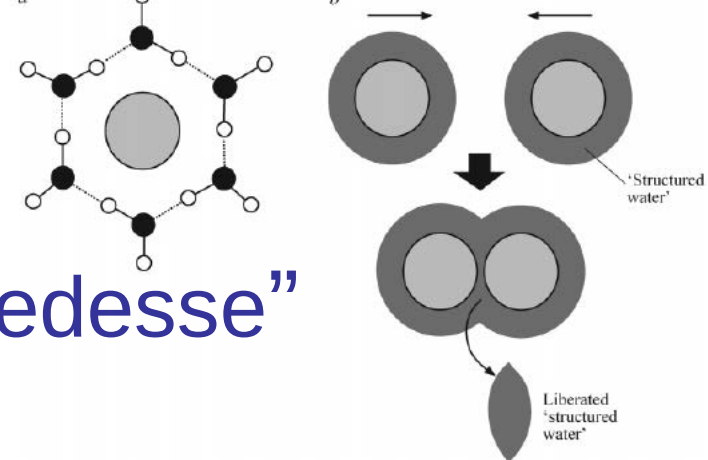
Figure 1. Left: Hydration-induced metabolic transition of *Artemia* cysts. Emergence of the cysts^[72] and cellular respiration^[73] as a function of hydration level h . Right: The rate a of the enzymatic activity of lysozyme as a function of hydration level h .^[9]

LH2 struktuuri seotud vee molekulid

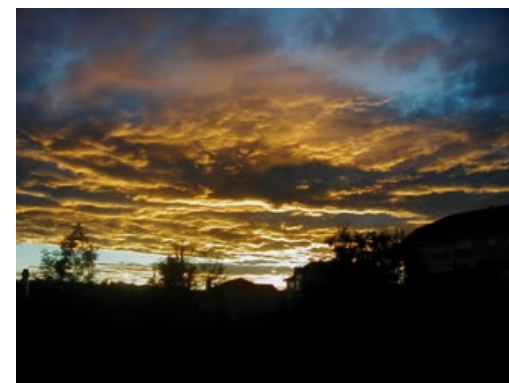


Ilma hüdraatveeta koaguleeruvad valgud “pilvedesse”

- Just nagu pilved taevas tulenevad veemolekulide tõmbumisest, agregeeruvad ja lõpuks kristalliseeruvad üksteise poole tõmbuvad valgud lahustes
 - Universaalsed tõmbejõud: van der Waalsi jõud
- Valkude agregeerumise tagajärjed on mh “Hullu lehma tõbi”, Alzheimeri tõbi, katarakt jne
 - Miks kataraktne silm näib piimjas?
- Õhu kastepunkti vaste valkude lahustes on pilvepunkt (*cloud point*)



Valgu pilv silmaläätses - katarakt

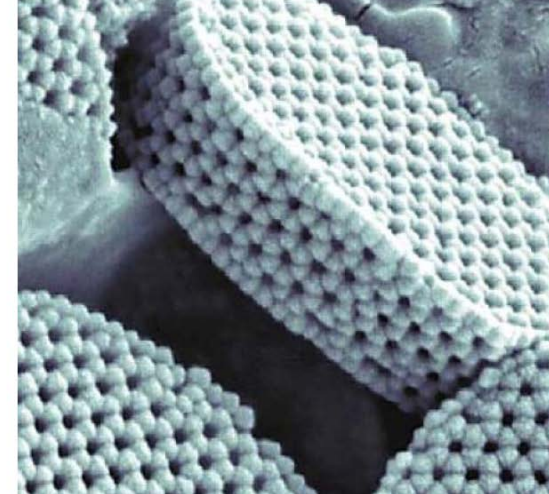


Tahkised ja pehmised

- Tahkiseid võib liigitada mitmeti

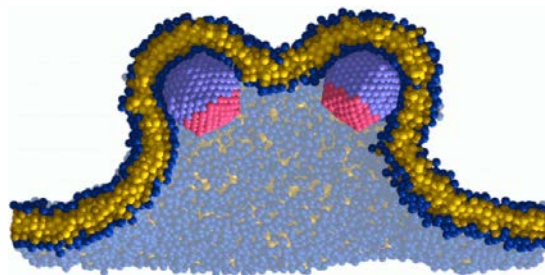
- Struktuursete omaduste järgi
 - kristallilised
 - amorfised
 - ühismõõduta
- Elektriliste omaduste järgi
 - isolaatorid
 - pooljuhid
 - metallid

Pildil on kujutatud teatud vetikas leiduvat kristalli, mis on tekkinud kaltsiidist. On selgunud, et selline kate kaitseb UV-kiirguse eest ja võis seega mängida olulist rolli evolutsioonis (füüsika.ee).



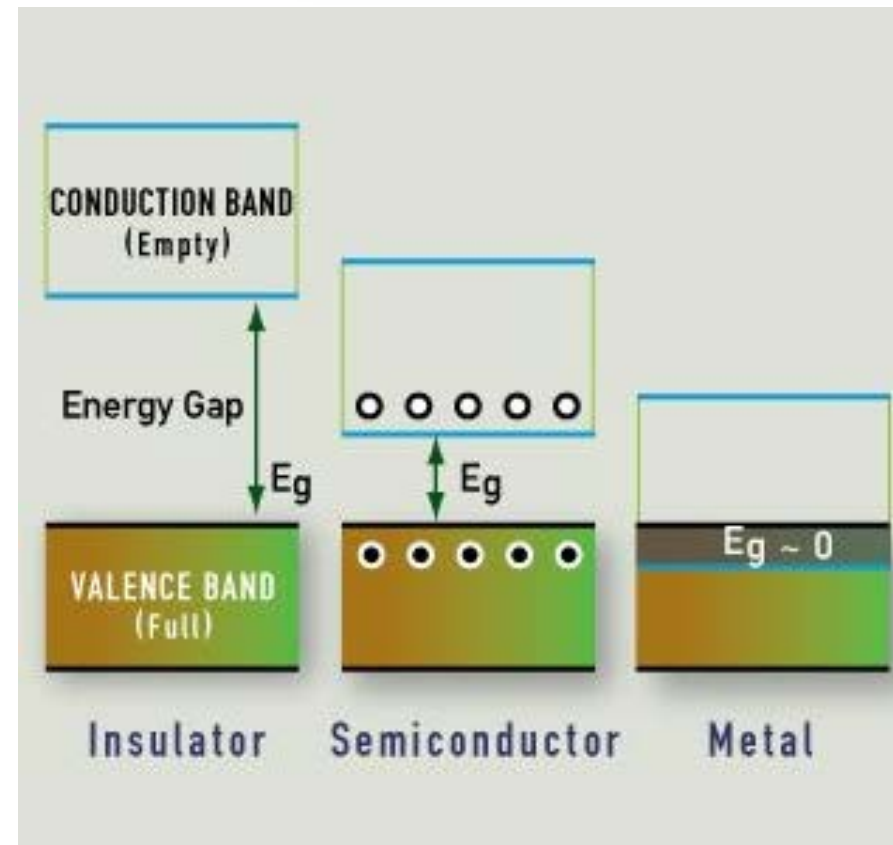
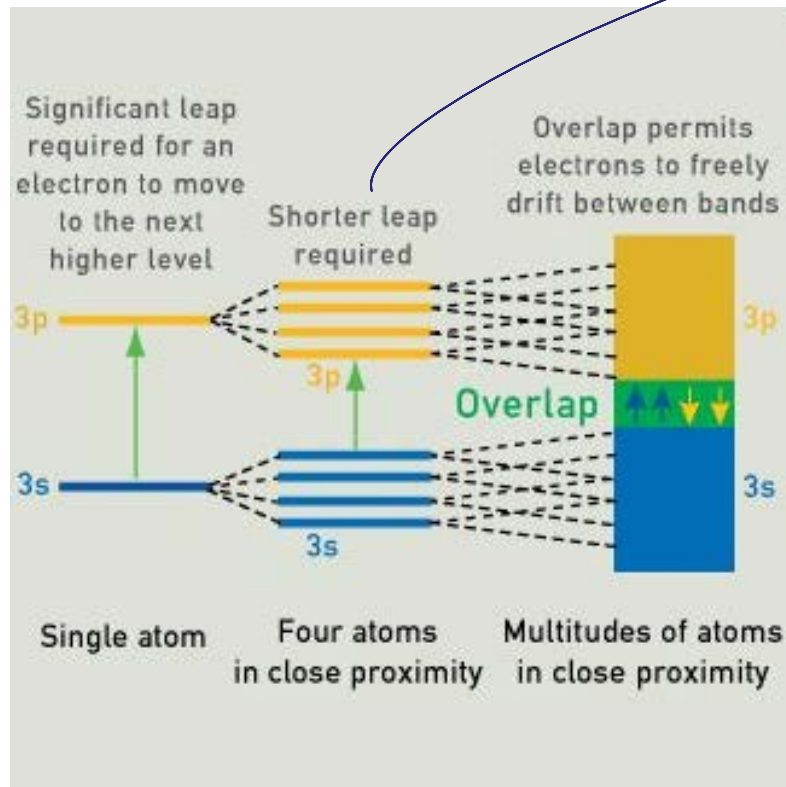
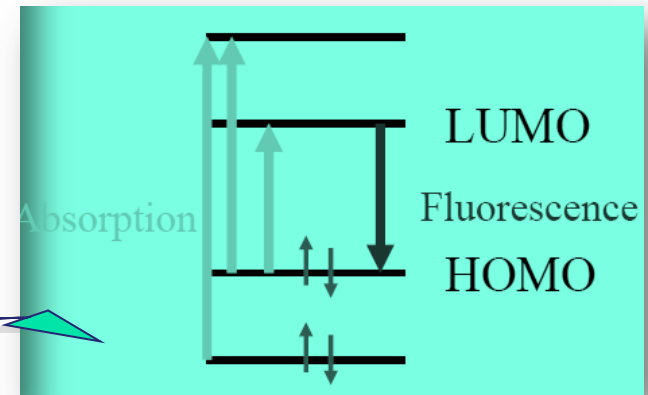
- Pehmised (*soft matter*)

- Vedelkristallid
- Molekulaarsed kristallid
- Membraanid
- Struktuurselt korrastamata süsteemid



Aatomitest tahkisteni:

Tahkiste liigitus elektrijuhtivuse järgi



Molekulide ja makro- maailma suurim erisus

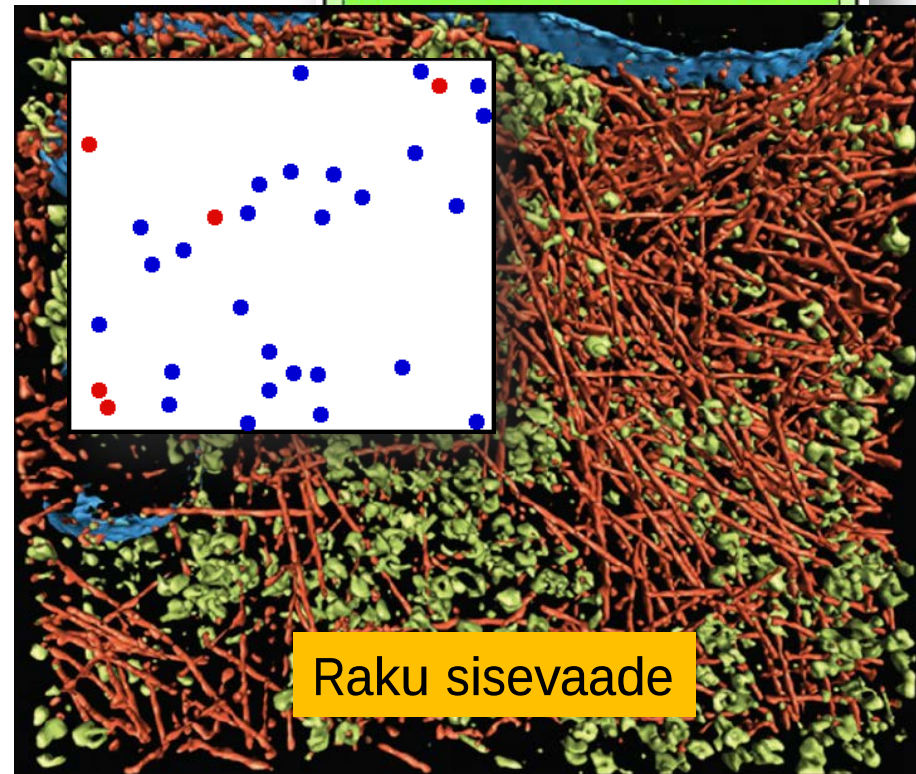


- Aatomite/molekulide maailmas on energia $1k_B T$ suur energia ja seepärast osalevad nad kõik juhuslikus termilises tantsus (P. Nelson “Biological Physics” (2008))
 - k_B nimetatakse Boltzmanni konstandiks, kuigi selle tõi teadusesse alles kvandi avastaja Planck
- Töö nanomaailmas

$$1 k_B T \sim 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Võrdne tööga, mida teeb jõud 2 pN läbides tee 2 nm:

$$W = 2 \text{ pN} \times 2 \text{ nm} = 4 \times 10^{-21} \text{ J}$$



Tava- ja molekulaar-masinad

Molekulaarmasinate võimsus (energia hajumise kiirus) on suurusjärgus 10 kT/s ehk $\sim 10^{-20}$ J/s; Tavamasinatel $\sim N_A$ x suurem

$$1 \text{ kT} \sim 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

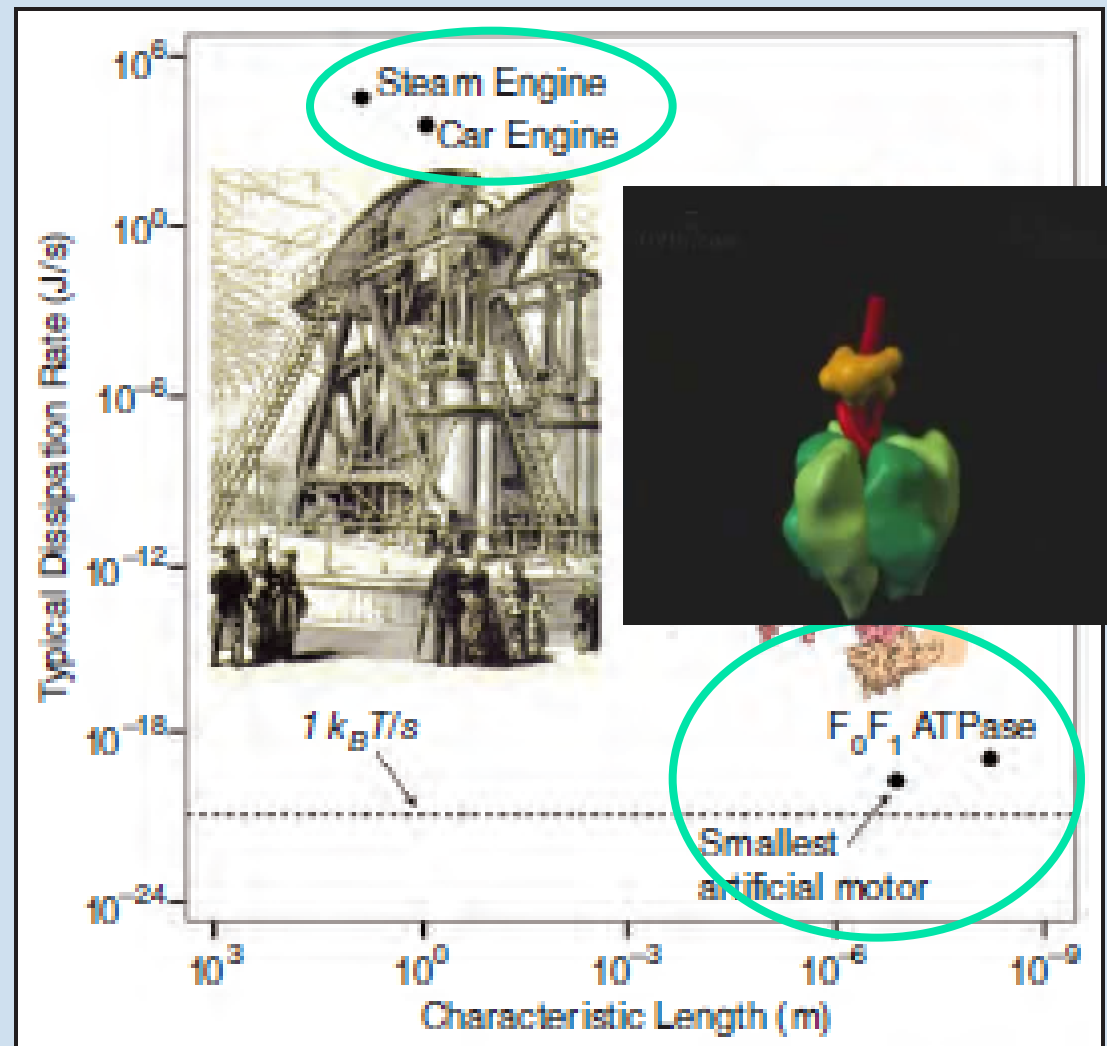
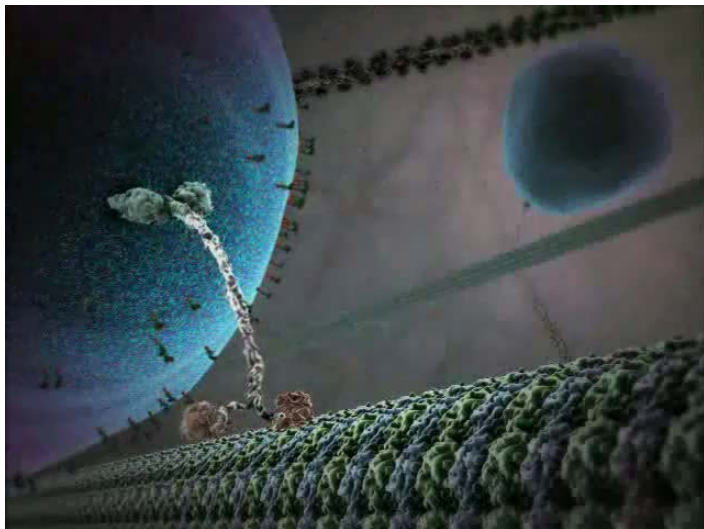


FIGURE 1. Different thermodynamic systems according to their typical length scales and dissipation rates. Conventional bulk thermodynamics was developed to treat systems in the top left quadrant of the plot; contemporary energy research focuses on systems in the bottom right quadrant of the plot. Small systems such as molecular machines are characterized by dissipation rates on order of a few tens of $k_B T/s$.



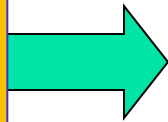
Temperatuuri ja rõhu olemus ideaalse gaasi olekuvõrrandi kaudu

Boyle-Mariotti seadus:

$$p_T V = \text{Const}$$

+

$$p_V = \text{const} \cdot T$$



$$pV = nRT$$

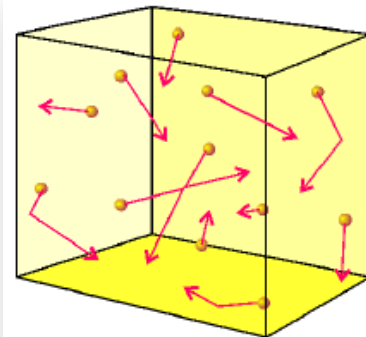
- Paljude katsete üldistus
- Olekuvõrrand rõhutab, et gaaside ruumala ja rõhu seostes on oluline molekulide/moolide arv n , mitte gaasi mass

- Ideaalgaasi (Clapeyroni) võrrand (1834)

- Gaaside universaalkonstant R

$$R = \frac{pV}{nT} = k_B N_A$$
$$= 8.3147 \frac{J}{K \cdot mol}$$

Ideaalne ja reaalne gaas



Ideaalgaasi postulaadid

- Gaasi osakeste (aatomid või molekulid) mõõtmed on kaduvväikesed võrreldes nende vaheliste kaugustega (masspunkt)
- Molekulidevahelised jõud puuduvad, va need, mis avalduvad põrgete ajal
 - St, et ideaalgaasil puudub potentsiaalne energia, tema energia on vaid kineetilise energia vormis
- Molekulidevahelised põrked ja põrked anuma seintega on elastsed (see pole tegelikult kriitiline lähendus)
- Kaootiliste põrgete vahepeal liiguvad osakesed vastavalt inertsiseadusele ühtlaselt ja sirgjooneliselt

Reaalne gaas

- Normaalrõhul moodustab osakeste ruumala $\sim 10^{-3}$ osa gaasi koguruumalast
- Osakeste vahel mõjuvad nõrgad van der Waalsi tõmbejõud (mis on mittespetsiifilised, seega universaalsed jõud)
- Nende jõudude tõttu pole aatomitevahelised põrked päris elastsed
 - Kujutage ette piljardit plastliinist munadega

Gaasi olekuparameetrid:

V, P, T ja aine hulk

$$K = [^{\circ}\text{C}] \left(\frac{1\text{ K}}{1^{\circ}\text{C}} \right) + 273.15\text{ K}$$

- V : Kinnise nõuga piiratud gaasi (et gaasi osakesed ruumis laiali ei lendaks) **ruumala** on nõu ruumala
- P : Gaas avaldab anuma seintele **rõhku**
 - **Rõhk** on füüsikaline suurus, mida mõõdetakse **pinnaühikule mõjuva jõuga**
- Gaasi rõhk tuleneb sellest, et molekulid põrkuvad nõu seintelt tagasi, mõjutades sellega Newtoni III seaduse (impulssi jäävuse seaduse) kohaselt ka seinu
- T : Temperatuur iseloomustab gaasi molekulide liikumise kineetilist energiat
 - T kasvab võrdeliselt molekulide kineetilise energiaga (st nende kiiruse ruuduga)
- T ei ole energia! Energia dimensioon on suurusel $E=RT$ (või $E=kT$)
- $T=0$ kui molekulid seisavad paigal (võimalik vaid klassikalise füüsika lähenduses).
- T ühikuks SI süsteemis on absoluutse temperatuuriskaala kraad ehk K (Kelvin; **ühik kirjutatakse ilma kraadi märgita**)

Aine hulka mõõdetakse moolides



Tõeliseks
tantsuks
on vaja
kahte!

- Aine hulka mõõdetakse gramm-aatomites või gramm-molekulides, lühidalt moolides
- Mool on üks SI süsteemi põhiühikuid (m , kg , s , C , K ja Cd kõrval)
- Gramm-molekul (mol) on aine hulk grammides, mis on arvuliselt võrdne selle aine molekulmassiga Daltonites ehk amu-des (*atomic mass unit*)
 - $1 \text{ amu} = 1/12$ süsiniku isotoobi ^{12}C massist

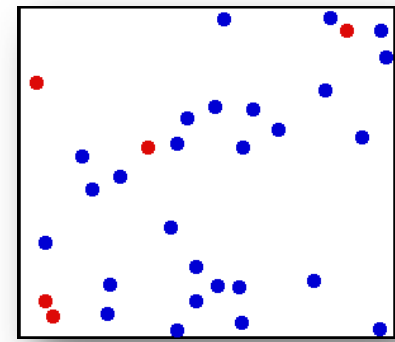
Kui palju kaalub 1 mool valku, mille molekulkaal on 50 kD?
Võrrelge seda 1 mooli vee kaaluga

Miks on mool tähtis?

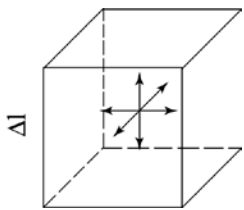
- Gaaside ruumala ja rõhu seostes, nagu ka keemilistes reaktsioonides, on tähtis molekulide (või moolide) arv, mitte gaasi mass
- Moolis on alati üks ja sama arv molekule
- Seda arvu $N_A = 6.0228 \cdot 10^{23}$ nimetatakse Avogadro arvuks
 - Itaalia füüsiku Amadeo Avogadro järgi (suuruse arvutas välja Austria keemik Johann Loschmidt)
 - Võrdle seda aine keskmise tihedusega Universumis:
 $\sim 1 \text{ aatom/m}^3$

Ideaalgaasi rõhk

(Daniel Bernoulli (1738) $\Rightarrow$ Maxwell (1859))



- Ideaalgaasil omab vaid kin energiat, pot energia puudub
- Tema **elastsus** saab seega olla tingitud vaid gaasi osakeste soojusliikumise kineetilisest energiast, mis **avaldub rõhuna**
- Arvutame, millist rõhku avaldab **üks klassikaline osake** (nt aatom) kuubis, mille külje pikkus on Δl



Elastsel põrkel;
See lihtsustus ei
muuda asja olu

$$p = \frac{F}{\Delta l^2} \quad F = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t}$$

$$\Delta(mv) = 2mv \quad \Delta t = \frac{2\Delta l}{v}$$

$$p = \frac{2mv}{\Delta l^2 \Delta t} = \frac{2}{\Delta l^3} \frac{mv^2}{2} = \frac{2}{V} E_{kin}$$

- N ühesugust osakest termilises tasakaalus, millest **keskmiselt** $N/3$ liigub ühes suunas
 - NB! **Keskmistatud parameetrite** kaudu tuleb meie käsitusse sisse osakeste **statistika**

$$p = \frac{N}{3} \frac{2}{V} \frac{Mv^2}{2} = \frac{2}{3} \rho \frac{Mv^2}{2}$$

Tehes asenduse $v^2 \Rightarrow \overline{v^2}$

saame Bernoulli valemi:

$$p = \frac{2}{3} \rho \frac{M \overline{v^2}}{2},$$

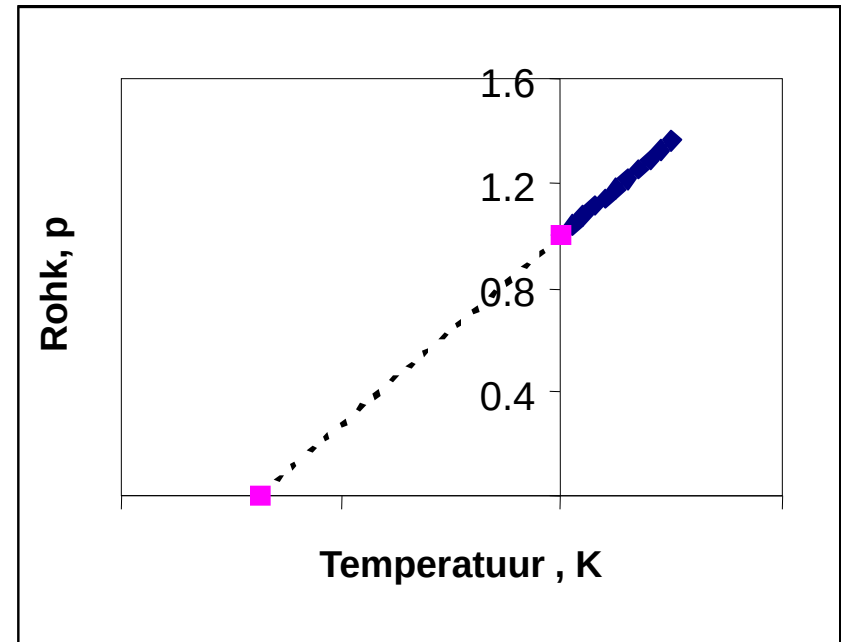
$$\text{kus } \overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 \dots v_N^2}{N} = v_{RMS}^2$$

on ruutkeskmine kiirus

Gaasi olekuvõrrand tingimusel $V=\text{const}$ avab klassikalise 0-temperatuuri mõiste

$$p_V = \frac{R}{V} T = \text{const} \cdot T$$

- Avab absoluutse ehk termodünaamilise temperatuuri olemuse
- Absoluutne null on niisugune temperatuur, mille puhul gaasi rõhk sootuks kaoks
- Tegelikult on seda väidet võimatu kontrollida, sest gaasid veelduvad madalal T-l
- NB! Kvantmehaanika ei lubagi absoluutset paigalseisu



Seos matemaatikaga:
Lineaarsõltuvuse võrrand
 $y = ax + c$



T kui osakeste kulgliikumise keskmise kineetilise energia

- Lähtume ideaalgaasi
võrrandist ja asendame
seal rõhu äsjaleitud
valemiga

$$pV = nRT$$

$$p = \frac{2}{3} \rho \frac{\overline{v^2}}{2} = \frac{2n}{3V} \frac{M \overline{v^2}}{2}$$

$$pV = \frac{2n}{3} \frac{M \overline{v^2}}{2} = n \frac{2}{3} \frac{M \overline{v^2}}{2} = nRT$$

$$T = \frac{1}{R} \frac{2}{3} \langle E_k \rangle_{mool}$$

$$\langle E_k \rangle_{mool} = \frac{3}{2} RT$$

$$\langle E_k \rangle_{mool} = \frac{3}{2} RT$$

1 osakese kohta:

$$\langle E_k \rangle_{molekul} = \frac{3}{2} k_B T$$

- N ja M on siin molaarsed
suurused

- T on proportsionaalne ühe-
aatomilise gaasi soojusliikumise
keskmise kineetilise energiaga:

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle E_k \rangle_{mool}}{R} = \frac{2}{3} \frac{\langle E_k \rangle_{molekul}}{k_B}$$

- T on **statistiline** (keskmistatud)
mõiste, mis ühtlasi tähendab, et
 - ühe osakese (aatom/molekuli)
puhul pole mõtet T-st rääkida
 - See aga ei keela vastava suuruse
väljarehkendamist ansambli ühe
osakese kohta
 - samuti ei eksisteeri hetkelist T-i
- T on hästi määratud suurus vaid
aine tasakaaluolekus

Võtame kokku: Rõhk vs temperatuur

- Rõhk on energia tihedus (energia ruumalaühiku kohta)
- Temperatuur **ei ole kineetiline** energia (küll aga temaga proportsionaalne)
 - Energia dimensiooniga on $k_B T$ ja RT

Aatomil on ruumis liikumiseks 3 sõltumatut võimalust

Iga liikumisega on seega seotud energia $\frac{1}{2} k_B T$



$$p = \frac{F}{A} = \frac{F \cdot l}{A \cdot l} = \frac{E}{V} \left[\frac{\text{Energia}}{\text{Ruumala}} \right]$$

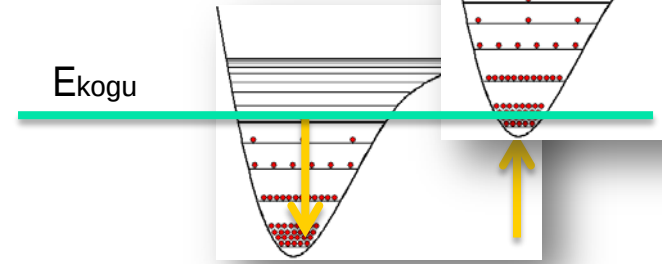
$$p = \frac{2}{3} n \frac{\langle E_k \rangle_{\text{mool}}}{V} \left[\frac{\text{Mooli energia}}{\text{Mooli ruumala}} \right]$$

$$p = \frac{2n}{3V} \frac{M \overline{v^2}}{2} = n \frac{2}{3} \frac{\langle E_k \rangle_{\text{mool}}}{V}$$

$$T = \frac{2}{3} \frac{1}{R} \langle E_k \rangle_{\text{mool}}$$

$$\langle E_k \rangle_{\text{mool}} = \frac{3}{2} RT$$

Võtame kokku II



$$E_{kogu} = \text{const}$$
$$E_{pot}(r) + E_{kin}(v)$$

Ideaalgaasi nõudeid

- rahuldab iga piisavalt hõre ja/või kõrgel temperatuuril olev gaas
- Sellised gaasid on kõik üksteisega sarnased
- Ideaalgaasil puudub potentsiaalne energia
Miks?
- Seepärast ei muutu ideaalgaasi paisumisel ka T
- Ideaalgaasid on sarnaselt tahkistele elastsed
 - Gaaside elastsus on võrreldav nt kummi elastsusega

Reaalsete gaaside korral

- ei kehti ideaalgaasi (Clapeyroni) võrrand; asendavad van der Waalsi võrrandi modifikatsioonid
- Reaalne gaas jahtub paisumise käigus, st tema kineetiline energia väheneb.
Kuna koguenergia peab jääma samaks, siis kompenseerib kin energia vähenemist süsteemi pot energia kasv
- Gaasi kokkusurumisel või jahutamisel vedela olekuni ilmnevad ka erinevate molekulide suurusest, kujust, laengust jne tingitud iseärasused

RT ($k_B T$) kui energiaühik



- RT -d tuleb võtta kui **ühikut** keemilisel ja/või termodünaamilisel energiaskaalal
- See on ebatavaline ühik, sest sõltub temperatuurist

Kui suur on see ühik toatemperatuuril?

RT toatemperatuuril ($\sim 20^\circ\text{C}$)

$$\begin{aligned} RT &= 8.315 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293\text{K} \\ &= 2436 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx 2.44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

- Dimensiooni kontroll

$$\begin{aligned} [RT] &= \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \text{K} = \text{J} / \text{mol} \\ &\text{ehk } \text{J } 6 \cdot 10^{23} \text{ molekuli kohta} \\ [k_B T] &= \frac{\text{J}}{\text{K}} \text{K} = \text{J} / \text{molekul} \\ &\text{ehk } \text{J } \text{ühe molekuli kohta} \end{aligned}$$

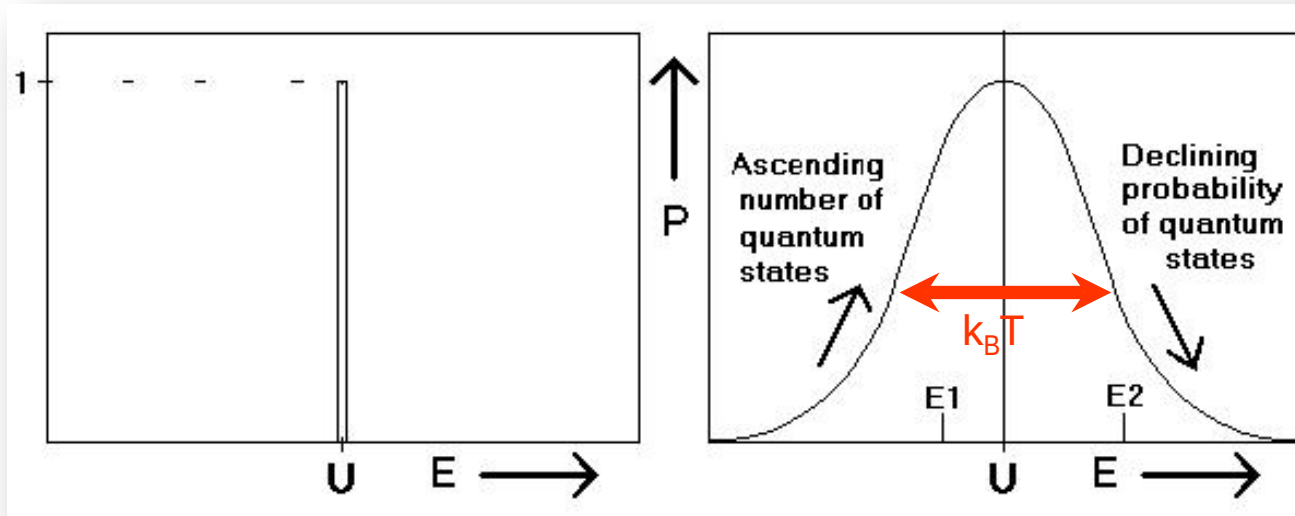
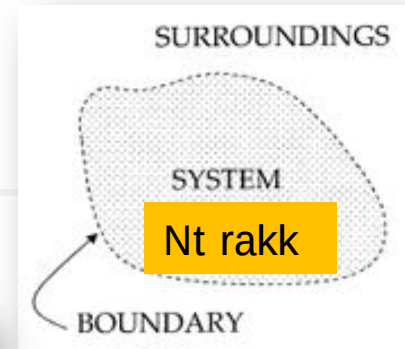
$$\begin{aligned} &2.44 \text{ kJ/mol} : 6 \cdot 10^{23} \\ &\approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ J / molekul} \end{aligned}$$

RT (kT) kui termodünaamiliselt ainus mõttekas energiaühik



- Bioloogiline keskkond on vesi, mis mõjub kui **soojusvann** (*thermal bath*)
- Sellepärast on uuritava objekti võimalikud (kvant)energiad paratamatult üle RT “laiali määratud”
- Statistiline termodünaamika seob aine **makroparameetrid** (p , T jne) aatomite/molekulide **mikroparameetritega**, eelkõige nende **energiaga**
- Sellest mudelist lähtudes ei ole mõtet aine energiaskaalat jagada väiksemateks koostisosadeks kui $k_B T$ (või RT)
 - NB! Selline energia portsjoniteks jagamine sõltub temperatuurist

Isoleeritud vs termilises kontaktis oleva süsteemi energia

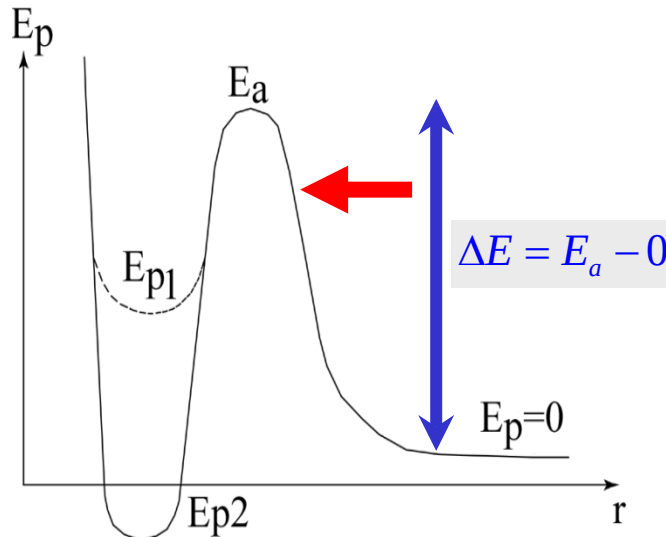


Isoleeritud süsteemi kirjeldab kindel energia

Süsteemi termilises tasakaalus oma ümbrusega kirjeldab energiavahemik kT

RT: Kas suur või väike ühik?

- Kas RT on antud T-l suur või väike ühik, see selgub võrdlusest **aktivatsioonenergia (E_a)** “Hiina müüriga”
- Hiljem näeme, et seda arvestab Boltzmanni tegur



■ Võrdle

- Kovalentsete sidemete energia: 500-1000 kJ/mol ⇔ 200-400 RT
- Vesiniksidemete energia: 20-30 kJ/mol ⇔ ~10 RT
- Membraanipotentsiaalide vahed: 50-150 mV ⇔ 2 - 6RT
- Punase valguskvandi (●=680 nm) energia: 1.8 eV ⇔ 71.1 RT

Mehaanilise töö mõttes
võrdub 1 kT tööga, mida teeb
jõud 2 pN teepikkusel 2 nm
 $= 4 \times 10^{-21}$

T-ga seotud energia jaguneb võrdselt kõikide võimalike liikumiste vahel

- Statistilise füüsika **postulaat** (*equipartition hypothesis*):

Tasakaaluolekus jaotub energia võrdselt kõikide sõltumatute ja **termiliselt kättesaadavate** liikumise vabadusastmete vahel

Edasi arutleme,

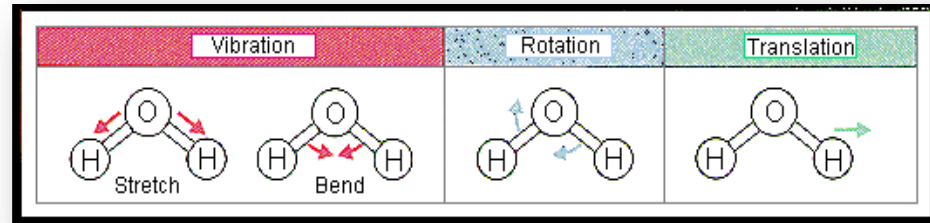
- mis on **liikumise vabadusaste**
- millele viitab **termiline kättesaadavus**?

- Temperatuuri kui **statistilise** (e keskmistatud) mõiste me defineerisime **üheaatomiliste** osakeste **kulgliikumise kineetilise energia** kaudu
- Sellisel osakesel on ruumis **kolm sõltumatut liikumise** võimalust (**vabadusastet**)

$$\langle E_k \rangle = \frac{Mv_{RMS}^2}{2} = 3 \cdot \frac{1}{2} RT$$

- Seega jagub igale **sõltumatule liikumisele** keskmiselt $1/2RT$ **kineetilist** energiat

Liikumise vabadusastmed



- Füüsikas nimetatakse vabadusastmeks **igat muutujat, millega on seotud energia**
- Igapäevaelus on vabadusaste üsna laialivalguv mõiste, erinev *naturalias*, *humanioras* ja inseneriteadustes

- Aatomi ja molekuli liikumisega seotud vabadusastmed
 - Kulg-: 3 sõltumatut masskeskme translatoorset ehk kulgliikumise vabadusastet
 - Pöörd-: 3 (lineaarse molekuli puhul 2) pöörlemise vabadusastet 3-e ristioleva telje ümber, mis läbivad nende raskuskeset
 - Vönke-: $3N-6$ mitmeaatomilistel molekulidel ($3N-5$ lineaarse geomeetriaga molekuli puhul)

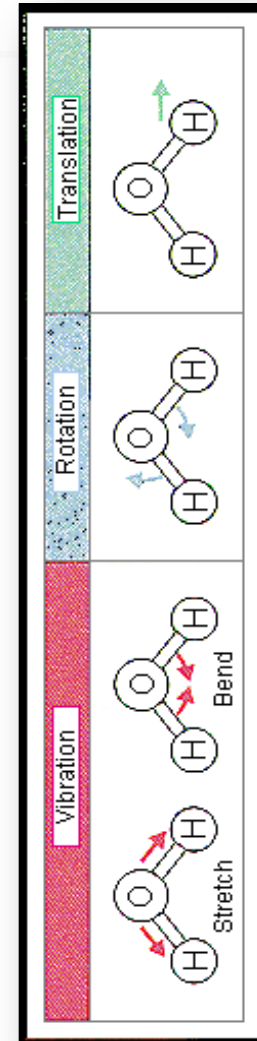
Vabadusastmetega seotud klassikaline energia

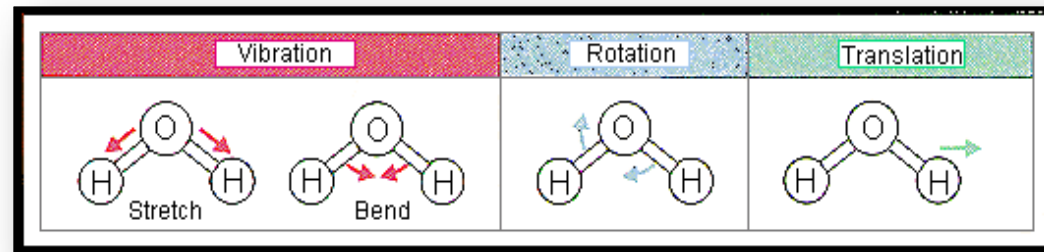
- Kulgliikumise iga vabadusastmega on seotud kineetiline energia:
- Iga pöörlemise vabadusastmega on seotud kineetiline energia:
- Võnkumise vabadusastmega on seotud 2x suurem energia
 - sellepärast, et iga võnkumisega on üheaegselt seotud nii kineetiline kui potentsiaalne energia

$$\frac{1}{2}k_B T \text{ ehk } \frac{1}{2}RT$$

$$\frac{1}{2}k_B T \text{ ehk } \frac{1}{2}RT$$

$$2 \cdot \left(\frac{1}{2}k_B T \right) = \frac{2}{2}k_B T \\ = k_B T \quad (RT)$$





....ja soojusmahtuvus

- Keha poolt neelatud soojusenergia jaotub tasakaaluolekus (st pärast piisavalt pikka ootamist) kõigi võimalike liikumise vabadusastmete vahel
- Seda protsessi mõõdab integreeritult soojusmahtuvus
- Kõrvalolevatest valemitest näeme klassikaline mudeli ennustust, et süsteemi soojusmahtuvus ei sõltu T-st
- See on vastuolus katseandmetega, nagu näha kahel järgneval pildil

$$C_v = \frac{Q}{\Delta T} \left[\frac{J}{K} \right]$$

Klassikaline mudel ($C_v \neq C_v(T)$):

$$E \propto \text{Transl} + \text{Pöörd} + \text{Võnke}$$

$$E = \left(\frac{3}{2} + \frac{f_{\text{pöör}}}{2} + f_{\text{võnke}} \right) RT$$

$$C_v = \frac{E}{T} = \left(\frac{3}{2} + \frac{f_{\text{pöör}}}{2} + f_{\text{võnke}} \right) R$$

f – vastavate vabadusastmete arv

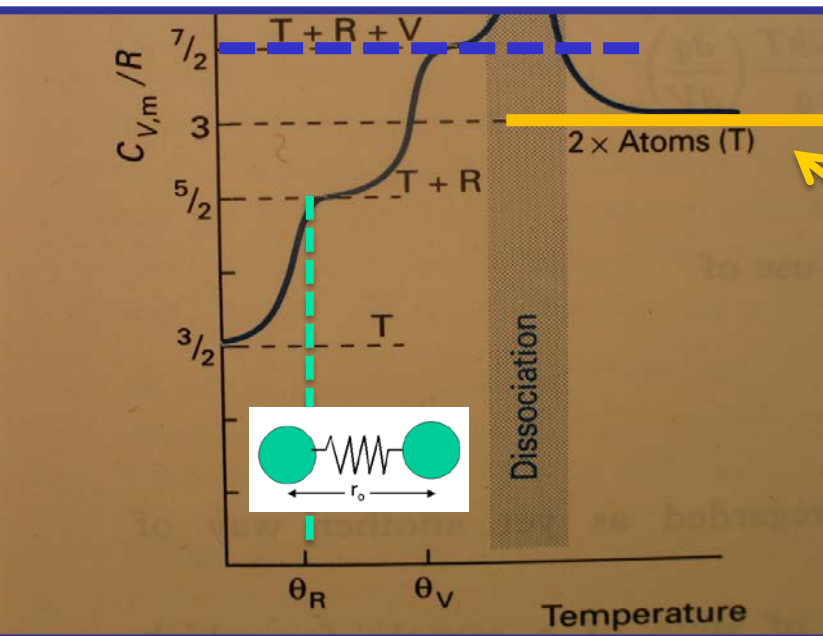
$$f_{\text{pöör}} = 2 \text{ (lineaarne) või } 3$$

$$f_{\text{võnke}} = 3N - 5 \text{ (lineaarne) või } 3N - 6$$

Soojusmahtuvus temperatuuriga kasvab: 2-aatomiline gaas

$$C_v = \frac{E}{T} = \left(\frac{3}{2} + \frac{f_{\text{pöör}}}{2} + f_{\text{võnke}} \right) R$$
$$\frac{C_v}{R} = \frac{3}{2} + \frac{f_{\text{pöör}}}{2} + f_{\text{võnke}}$$

- Kõrvalolev katse kaheaatomilise gaasiga näitab, et soojusmahtuvus temperatuuriga kasvab
- Oodatav klassikaline tulemus ([sinine joon](#)), mis vastab tingimusele $C/R = 3/2 + 2/2 + 1 = 7/2 = \text{const}$ realiseerub vaid kõrgel T-l, kui molekul juba dissotsieerub
 - Dissotsieerunud osakeste (2) ruumis piiramata kulgliikumine pole kvantiseeritud (kollane) ja seepärast T-st ei sõltu



Soojusmahtuvus T-ga kasvab: Tahkised

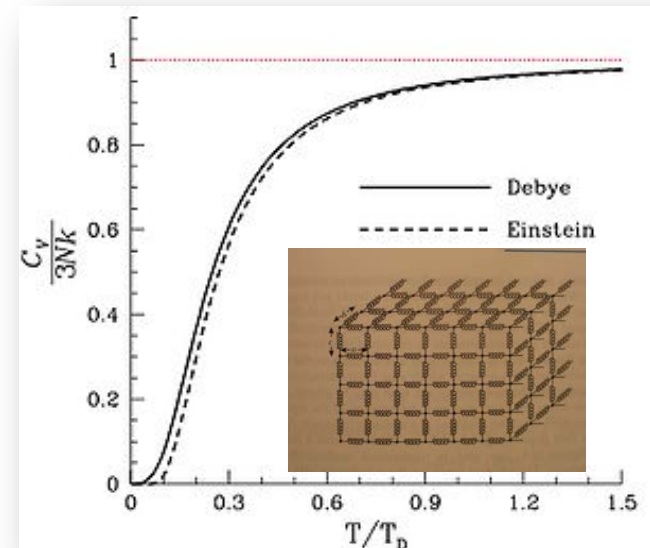
- Kui tahkis tervikuna ei kulge ega pöörle, siis on tema soojusmahtuvus seotud eelkõige võnkumistega
- Lihtsate (monoaatomiliste) tahkiste molaarne soojusmahtuvus on konstantne: $\sim 3R$ (Dulong-Petit seadus)
- Seadus kehtib vaid kõrgetel temperatuuridel ($T \gg T_{Debye}$) mil võrevõnkumiste kvantiseloom veel ei avaldu
- Soojusmahtuvus väheneb madalatel T-del kiiresti (Einstein 1906)
 - Analooiad: musta keha kiirgus ja fotoefekt

NB! Kõik kvantsüsteemid taanduvad klassikalise füüsika piirjuhule piisavalt kõrgetel temperatuuridel

$$E = \left(\frac{3}{2} + \frac{f_{pöör}}{2}\right)RT + f_{võnke}RT$$
$$C_v = \left(\frac{3}{2} + \frac{f_{pöör}}{2}\right)R + f_{võnke}R$$

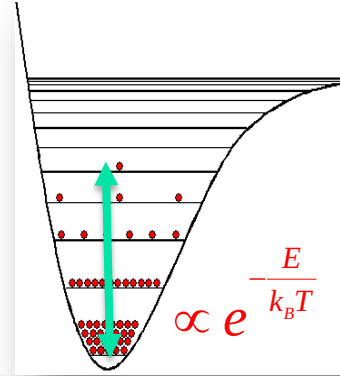
Võnkumiste arv 1 moolis aines $3N_A - 6$
Iga võnkumisega on seotud energia $k_B T$

$$E_{võnke} = (3N_A - 6)k_B T$$
$$= 3RT - 6k_B T \approx 3RT$$
$$C_V = \frac{E_{võnke}}{T} \approx 3R \text{ (DP seadus)}$$



Põhjus on energia kvantiseerituses:

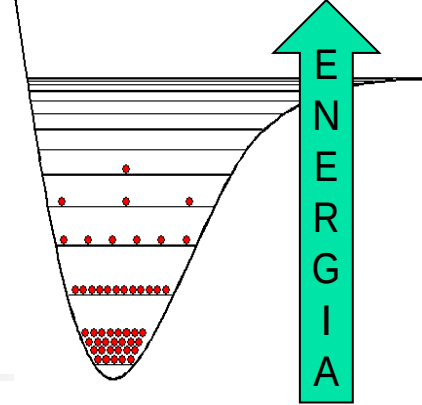
Termiliselt kättesaadavad vabadusastmed



- Peaaegu kõik molekulaarsed liikumised on kvantiseeritud
- Tasakaaluolekus jaotub energia võrdselt **termiliselt kättesaadavate** liikumise vabadusastmete (e olekute) vahel. St, et
 - **Termilise tasakaalu** loomisel osalevad mitte kõik vabadusastmed (klassikalise teooria eeldus), vaid üksnes **antud T-l aktiivsed** (e **asustatud**) vabadusastmed
 - Nende arv kasvab T-ga eksponentsiaalselt $\propto e^{-\frac{E}{k_B T}}$
 - Kõrge energiaga vabadusastmed on “hangunud” senikaua, kuni T tõuseb piisavalt kõrgele, et vastavaid olekuid „lahti sulatada“ (asustada/ergastada)
- Sellised „hangunud“ olekud ei avaldu soojusmahtuvuses

- Võnkumiste kvantiseeritus (ja nende suhteliselt kõrge sagedus/energia) gaasides on põhjus, miks ideaalgaasi võrrand kehtib peaaegu universaalselt kõikide gaaside jaoks, sh ka molekulaarsed gaasid
 - Klassikalisel ideaalgaasil ei ole sisemisi vabadusastmeid
 - Sarnaselt „unustab“ Newtoni mehaanika asjaolu, et piljardikuul koosneb kvantosakestest - aatomitest

Kvantseisundite asustuse tõenäosus

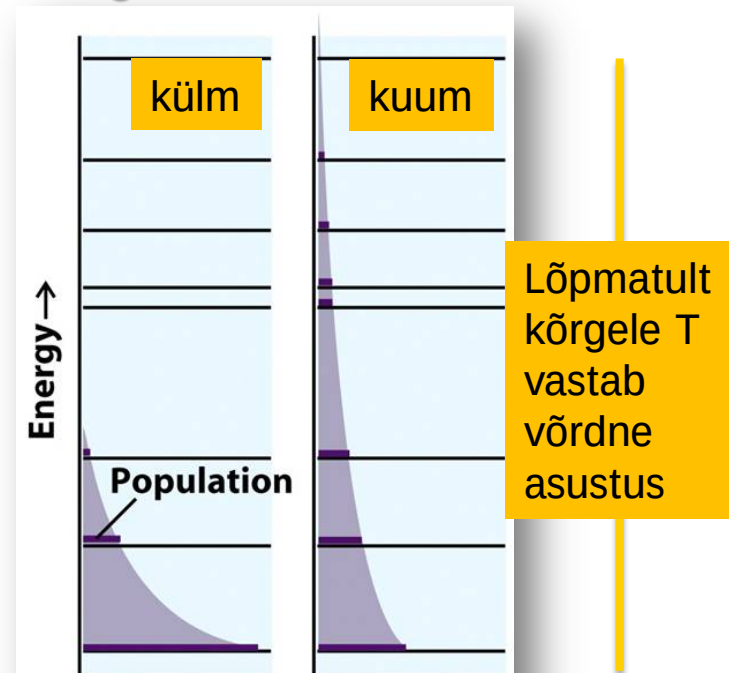


- Boltzmann näitas, et tõenäosus leida molekuli olekus energiaga E_i avaldub kui:

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$
$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

- Normeerimistegur Z on summa üle kõikide süsteemi olekute N
- Valemist nähtub, et madalama energiaga olekud on alati suurema tõenäosusega asustatud kui madalama energiaga olekud

- NB! Temperatuur T on ainus parameeter, mis määrab tasakaalulise molekulide jaotuse üle energianivoode



Mis vastab negatiivsele temperatuurile?

Boltzmanni jaotusfunktsioon

Ludwig Boltzmann
(1844-1905)
Austria füüsik,
molekulaarkineetilise
teooria rajajaid



- Boltzmann distribution is a probability distribution, probability measure, or frequency distribution of particles in a system over various possible states
- The term **system** has a very wide meaning; it can range from a single atom to a macroscopic system such as a natural gas storage tank
- If we have a system consisted of many particles, the probability of a particle being in state i is practically the probability that, if we pick a random particle from that system and check what state it is in, we will find it is in state i .
- This probability is equal to the number of particles in state i (n_i) divided by the total number of particles in the system (N), that is the **fraction** of particles that occupy state i

Diskreetne energia :

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Pidev energia :

$$p(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Tuleb eristada Boltzmanni jaotusfunktsiooni ja Boltzmanni faktorit

- Boltzmanni (tõenäosuste) jaotusfunktsioon kirjeldab arvude jada, mille summa =1
 - Pideva E korral on see pidev funktsioon, mille alune pindala =1
 - Z on normeerimistegur

Boltzmanni faktor on üks arv jaotusfunktsioonist (suhteline asustatus) vahemikus 0...1

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Normeerimistingimus :

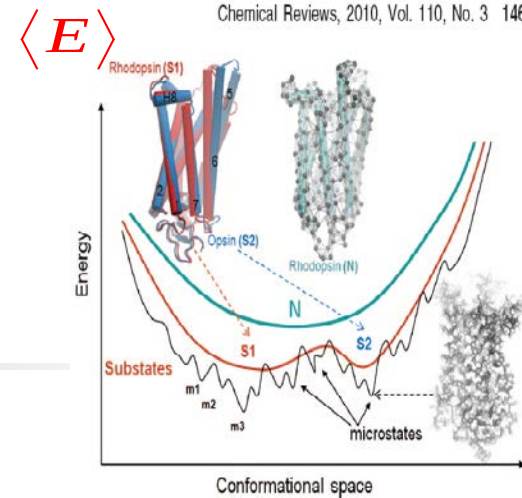
$$\sum_{i=1}^{i_{\max}} p_i = 1 \text{ või } \int p(E) dE = 1$$

Energianivoode suhteline asustatus

$$= \frac{\text{energiaga } E \text{ oleku asustatus}}{\text{põhiseisundi } (E = 0) \text{ asustatus}}$$
$$= e^{-\frac{E-0}{k_B T}} = e^{-\frac{E}{k_B T}} = \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}}}$$

Milleks see hea on?

- Teades jaotusfunktsiooni (vt Matemaatika pt) saame leida erinevaid biomolekulide füüsikalisi omadusi, sh:
 - valgu konformatsiooniliste seisundite keskmist energiat
 - nende seisundite variatsioone
 - .. teistest rakendustest edaspidi
- Boltzmanni jaotusfunktsioon pole ainuke jaotusfunktsioon
 - Boltzmanni jf kehtib vaid klassikaliste, üksteisest eristuvate osakeste korral
 - Eristamatud kvantosakesed alluvad teistele jaotusfunktsioonidele (fermionid sh elektron Fermi-Diracki ja bosonid Bose-Einstein jf-le)



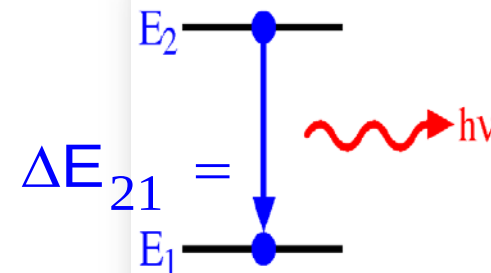
Energia keskväärtus :

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{i_{\max}} E_i p_i$$

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

$$= \sum_{i=1}^{i_{\max}} E_i \frac{n_i}{N} = \sum_{i=1}^{i_{\max}} E_i \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z}$$

Milleks see hea on?



Teades vaid seisundite energiasid ja T , saame välja arvutada seisundite suhtelise populatsiooni

- Praktiline näide: **Reaktsiooni tasakaalukonstant**
Molekulide populatsioon, mis võib olla kahes seisundis (A & B) sõltub antud T -l vaid nende seisundite energia vahest

$$n_2 = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E_2}{k_B T}} \quad (?)$$

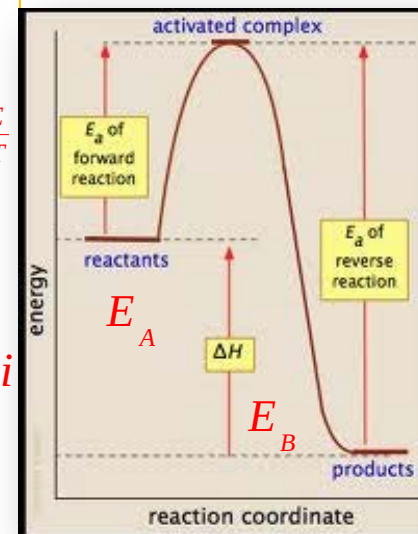
$$n_1 = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad (?)$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\frac{N}{Z} e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{\frac{N}{Z} e^{-\frac{E_1}{k_B T}}} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}}$$

$A \leftrightarrow B$

$$\frac{B}{A} = \frac{e^{-\frac{E_B}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_A}{k_B T}}} = e^{-\frac{E_B - E_A}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

ΔE on negatiivne
Eksotermilise reaktsiooni
tasakaal nihkub T
tõusuga vasakule

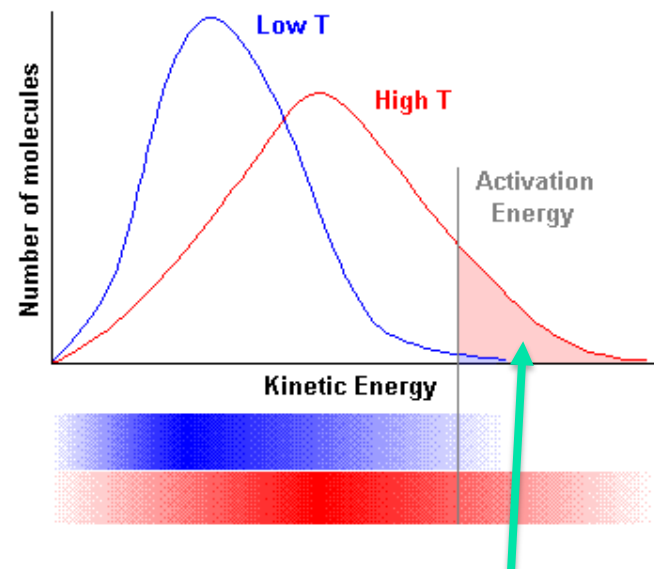
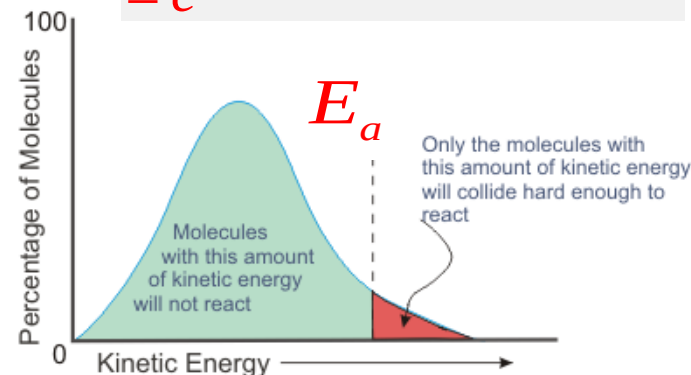


Boltzmanni faktor aitab mõista T mõju

- Keemiliste reaktsioonide puhul on oluline mitte lihtsalt reagentide arv, vaid eelkõige kõrgeenergeetiliste molekulide arv
- Olulised on need osakesed, mis suudavad aktivatsioonibarjääri E_a ületada.
- Nende arv kasvab T-ga eksponentsiaalselt, sestap ka reaktsioonid kiirenevad T-ga eksponentsiaalselt
 - See on ka põhjus, miks haiguste korral peab tüsistuste vältimiseks püüdma temperatuuri võimalikult normi lähedal hoida
 - Bioloogiatudengi parandus: bakterid kardavad sooja rohkem kui imetajad, nii et teatud juhtudel võib lausa kasulik olla palavikku põdeda
 - Nn “kuuma suve” või “külma talve” efekt (globaalne soojenemine vs väike jääaeg)

BF ennustab barjääri ületavate molekulide osa

$$= e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$



T tõustes pindala kasvab eksponentsiaalselt

Tudengi küsimus



Mul tekkis selline küsimus: Miks tõmbub võilille vars , katki rebituna, vette asetatuna krussi(seda teevad tavaliselt väikesed tüdrukud ja neid nimetatakse võilille nukkudeks, mille puhul krussi tõmbunud varred on kui juuksed)? ma ise ei osanud sellele vastata ja ei tea kas see on üldse füüsikaline protsess, aga füüsika on ju kõige aluseks. äkki on võimalik seda ka füüsikast

Hea küsimus ja päris kindlasti füüsikaliste protsessidega seotud.

Ühest vastust ma ei tea, selleks peaks võilille varre ehitust (morfoloogiat) lähemalt uurima.

Aga küsimuse üle arutleda võiks vast nii.

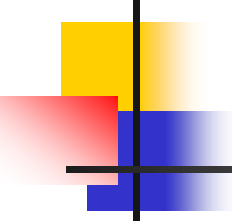
Paneme tähele, et materjal varre ristlõikes näib erinev - seespool sooneline ja poorne, pealispind aga sile ja nahkjäs. Poorne pind imab vett, pealmine kiht ilmselt märksa vähemal määral. Kui nüüd oletada, et vesi tungib poorse kihi rakkudesse neid suurendades (nii pikendades kui laiendades), siis tekib varre suhtes väljapoole mõjuv jõud. Piisava jõu korral võib see varre otsast puruks pressida ja seejärel krussi tõmbuma sundida.

Analoogia on bimetall, mida näiteks kasutatakse triikraudade elektrivõrku sisse-väljalülitamiseks.

Miks vesi pooridesse ja seejärel rakkudesse tungib, sellest räägime oma kursuses edaspidi. Tegemist on pindpinevuse ja osmoosi nähtustega.

Jätkuvat nuputamist,

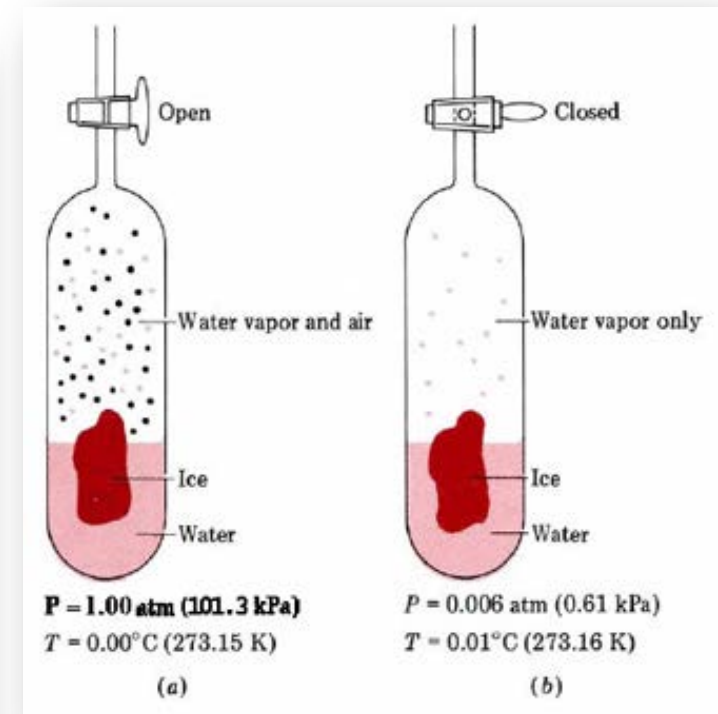
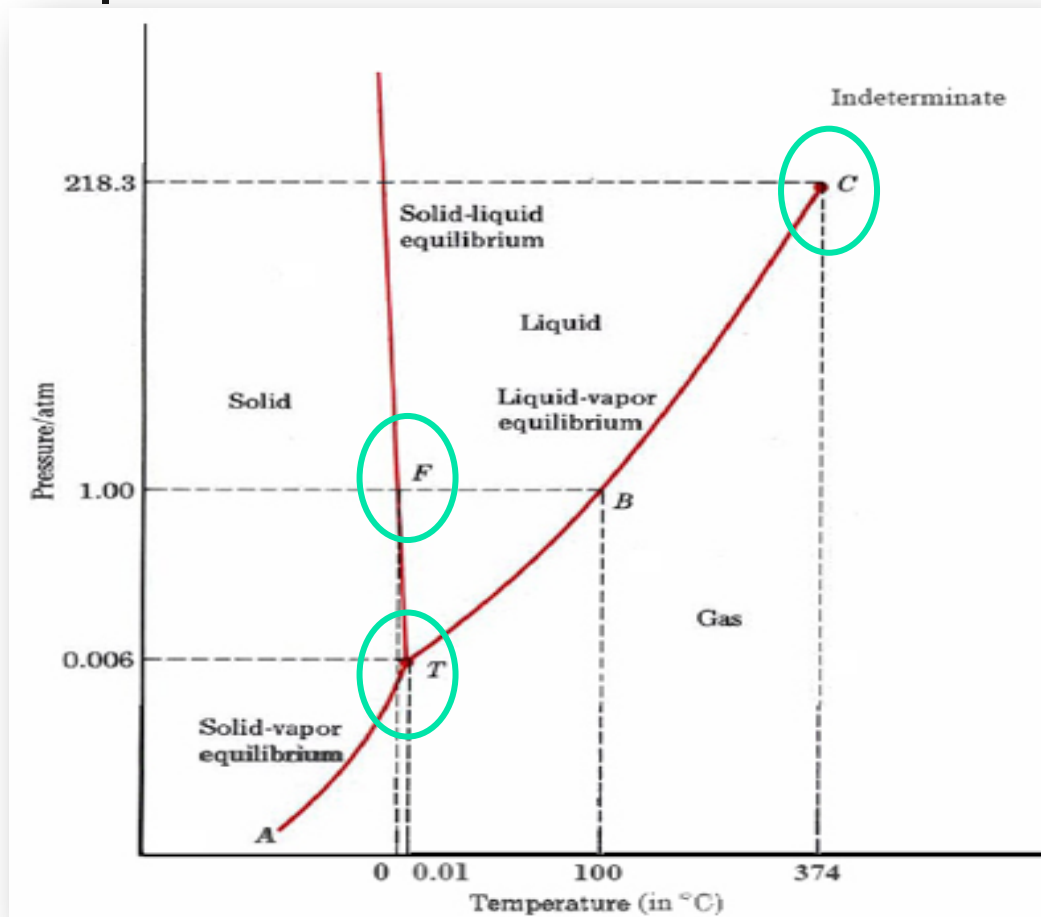
Arvi Freiberg



Tudengi küsimus

- Kuidas käituvad valgud näiteks termofiilsetes prokarüootides ja milline on nende interaktsioon veega kuna loengus esitatud joonise põhjal jäi mulle mulje, et kõrgemal temperatuuril ei tohiks valgud aktiivsed olla

Vee kolmikpunkt ja kriitiline punkt

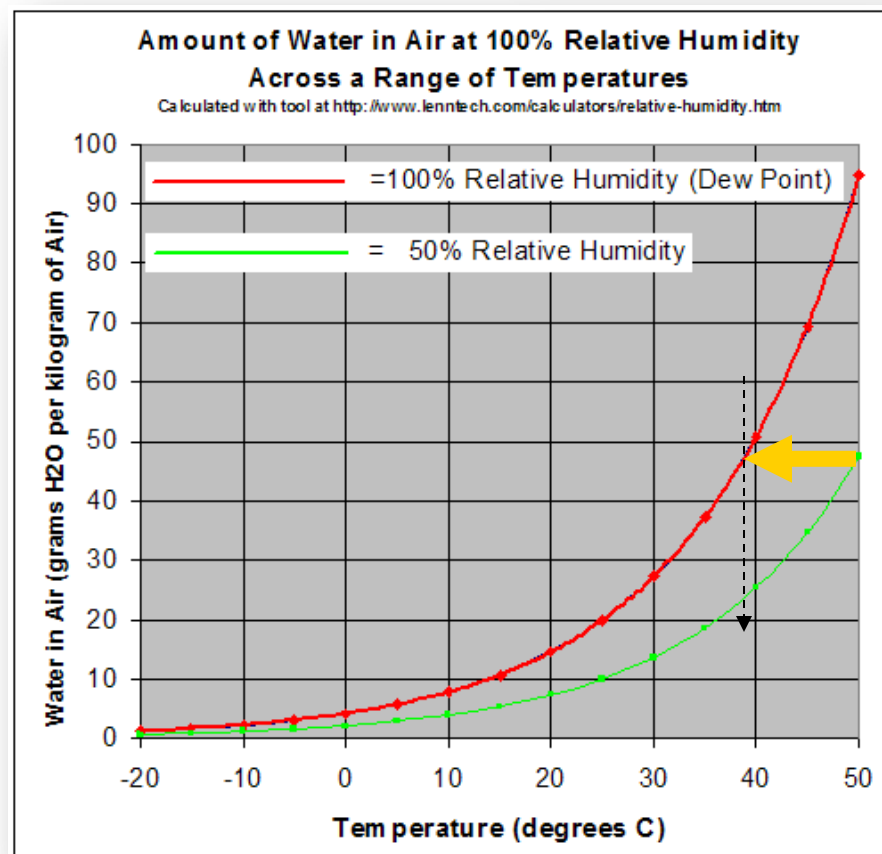


The normal freezing point in atmosphere (a) and triple point (b) of water.
1 bar = 100 000 Pa

Kastepunkt tähistab temperatuuri!



- Varahommikul on tihti osa veeauru kasteks kondenseerunud. Miks?
- Kastepunkt on temperatuur, milleni tuleks õhu temperatuuri alandada, et õhus olev veeaur hakkaks kondenseeruma



Ideaalgaasi võrrandi rakendusi:

Mooli gaasi ruumala

$$pV = nRT$$

- Arvutame **1 mooli** gaasi ruumala **normaaltemperatuuril** (**0°C**=273.15 K) ja **normaalrõhul** (**1 atm** =101300 Pa)
- Mooli ruumala V ei sõltu gaasist, küll aga p -st ja T -st!

$$pV = 1 \cdot RT \equiv RT$$

$$V = \frac{1 \cdot 8.3147 \cdot 273.15}{101300}$$
$$= 0.022421 \text{ m}^3 = 22.4 \text{ l}$$

- Keemias mõõdetakse aine kontsentratsiooni **molaarsuse** ühikutes ehk **mooli/liitris (M)**.
- Kui mitme molaarne on **õhk toatemperatuuril**?
Kui üks mool on $22.4 \cdot 293/273 = 24.04 \text{ l}$, siis ühes liitris on $1/24.04 = 0.042 \text{ M} = \mathbf{42 \text{ mM}}$.
- Kui suur on seejuures **hapniku** kontsentratsioon?
 $[\text{O}_2] = 0.21 \cdot 42 = \mathbf{8.82 \text{ mM}}$.
- Kui suur on CO_2 kontsentratsioon?
 $[\text{CO}_2] = 0.00037 \cdot 42 = 0.0153 \text{ mM} = \mathbf{15 \text{ mikromM}}$.
- Mitme molaarne on vesi?
 $1000/18 = \mathbf{55.6 \text{ M}}$

Osakestevaheline kaugus gaasides ja vedelikes

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

■ Gaasis

- Õhu mooliruumala toatemperatuuril on 24.15 l
- Ühe osakese kohta tulev ruumala on siis $0.02415/N_a = 4.0096 \times 10^{-26} \text{ m}^3$.
Vastav kuubi (õigem oleks küll lähtuda kera ruumalast) külje pikkus oleks

$$\sqrt[3]{4.0096 \cdot 10^{-26}} = 3.423 \text{ nm}$$

- Osakestevaheline kaugus **vedelikus**, kus molekulid on tihedalt külge külje kõrval koos, on 0.3-0.4 nm

- Järeldus: Molekulide keskmine kaugus gaasis on nende läbimõõdust umbes kümme korda suurem
- Gaase saab seega parimal juhul kokku suruda 1000x
 - Seepärast kasutataksegi gaasiballoonides rõhkusid kuni 200 atm

Õhurõhk väheneb kõrgusega eksponentsiaalselt

Gases, unlike liquids, are quite compressible, and at a given temperature the density of a gas is approximately proportional to the pressure. The proportionality constant is discussed in section A.2, but for now let's just call it k , $\rho = kP$. Using this fact, we can find the variation of atmospheric pressure with altitude, assuming constant temperature:

$$dP = -\rho g dy$$

$$dP = -kPg dy$$

$$\frac{dP}{P} = -kg dy$$

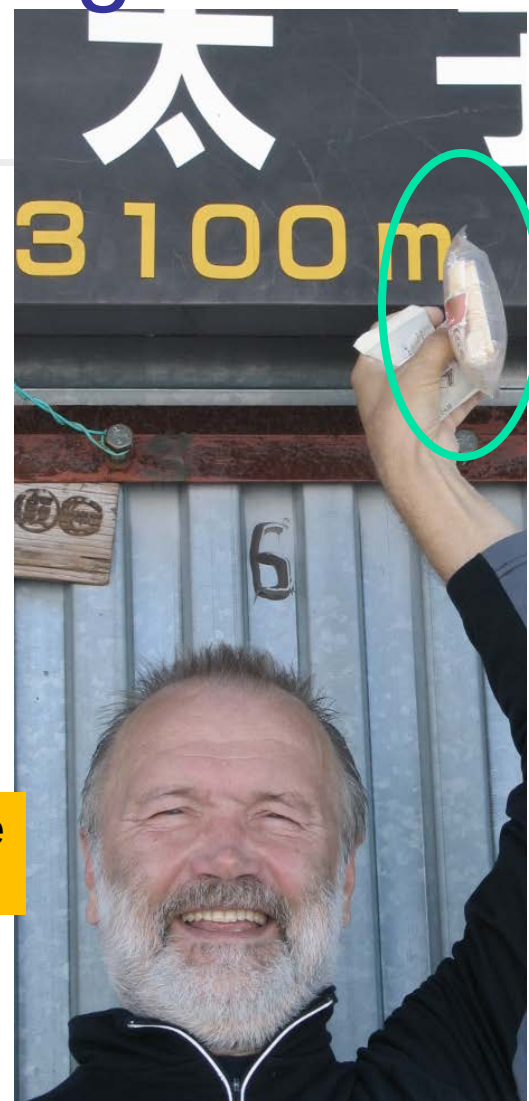
$$\ln P = -kgy + \text{constant} \quad [\text{integrating both sides}]$$

$$P = (\text{constant})e^{-kgy} \quad [\text{exponentiating both sides}]$$

$$P = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} = \frac{mgy}{Sy} = \frac{m}{V} gy = \rho(P)gy$$

asendame
 $\rho \sim kP$

Atmosfäär ei lõpe järsku ära, üksnes tema tihedus kahaneb pikkamööda (eksponentsiaalselt) olematuks



Teie peale mõeldes
Fujjyamal (4. juuli 2008)

Partsiaalrõhk

- Atmosfäär koosneb paljudest erinevatest keemilistest komponentidest
- Erinevate komponentide osahulka gaasis väljendab **osarõhk ehk partsiaalrõhk**
- Protsentuaalselt moodustab osarõhk samasuure osa kogurõhust, nagu antud komponendi molekulid moodustavad kogu gaasi molekulide arvust



$$p_i = c_i p$$

c_i on osakaal

$$\sum_i p_i = p = \sum_i c_i p = p \sum_i c_i$$

$$\sum_i c_i = 1 \text{ või } 100\%$$

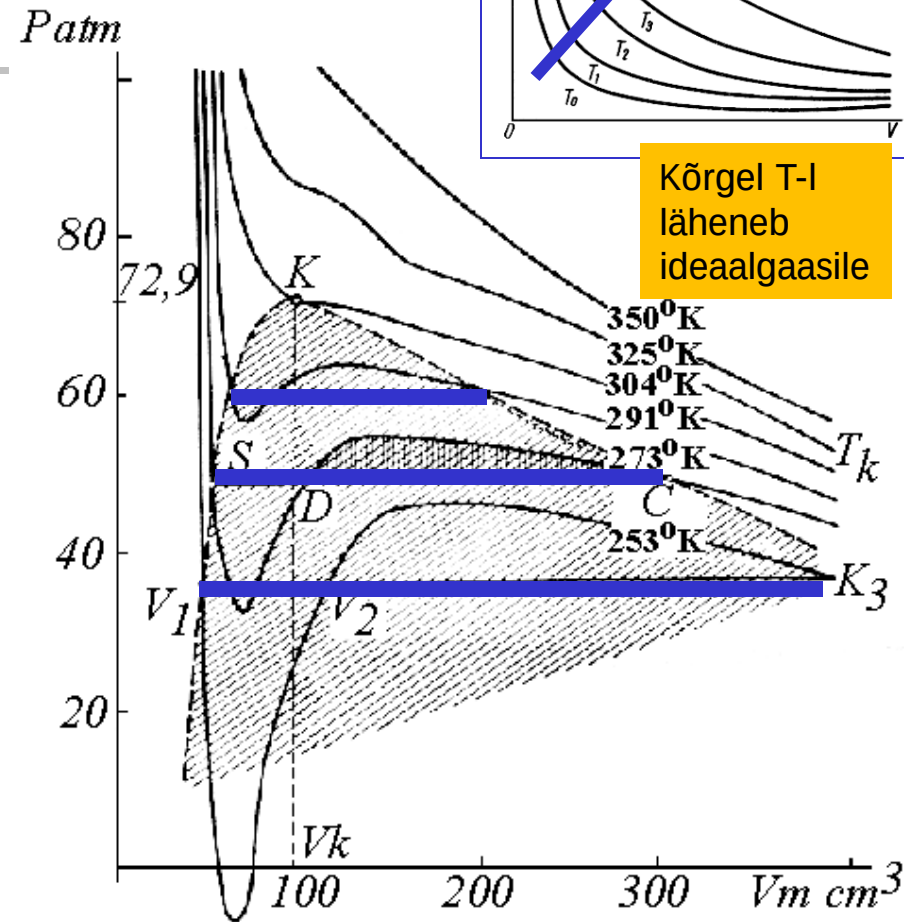
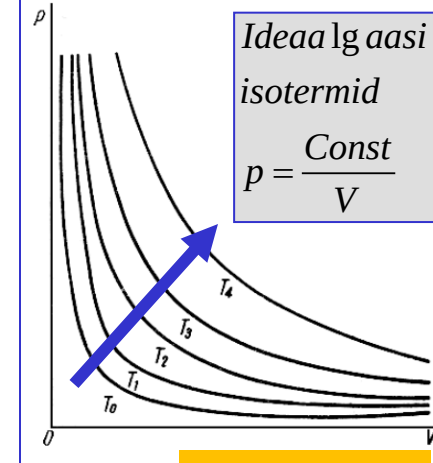
$$p_i V_i = \text{const}$$

Reaalse gaasi van der Waals'i olekuvõrrand (1873)

- Arvestab molekulide **omaruumalat** b (tõukepotentsiaal) ja nende "kleepuvusest" tingitud nn **siserõhku** a/V^2 (tõmbepotentsiaal)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT$$

- Valemi tähtsus pigem ajalooline
- Ei anna kvantitatiivselt täpseid tulemusi!



CO₂ katselised isotermid (p-V diagrammid konstantsel T-l (sirglõigud viirutatud alal)) ja van der Waalsi lähenduskõverad

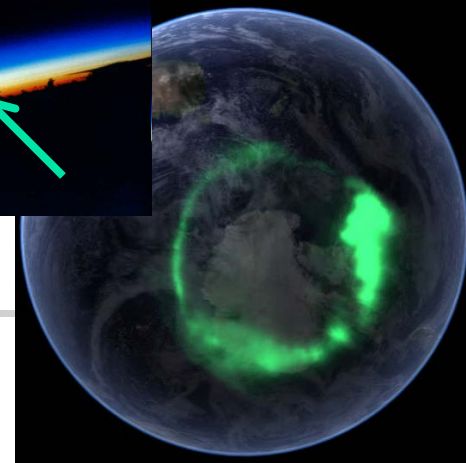
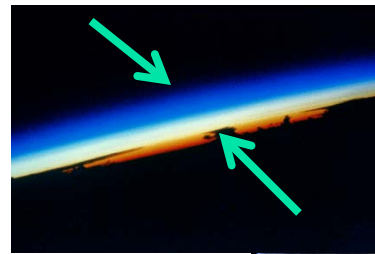
Imemispump: Kui sügavast puurkaevust saab sellise pumbaga vee kätte?



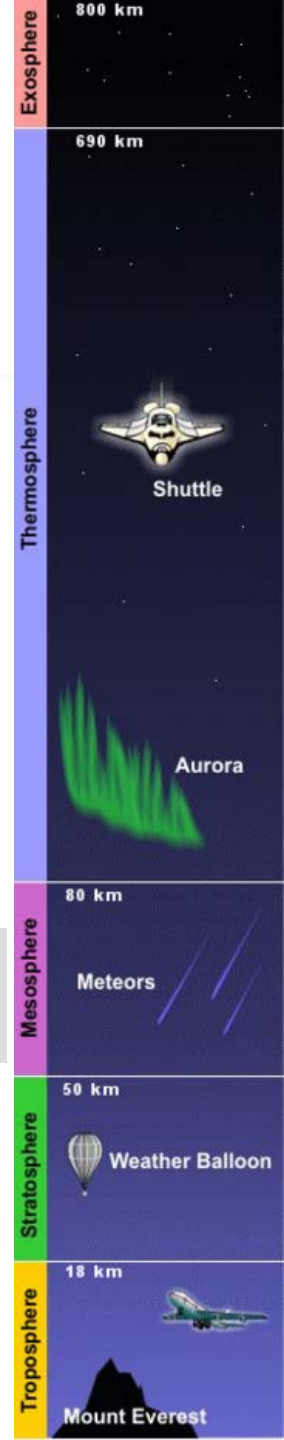
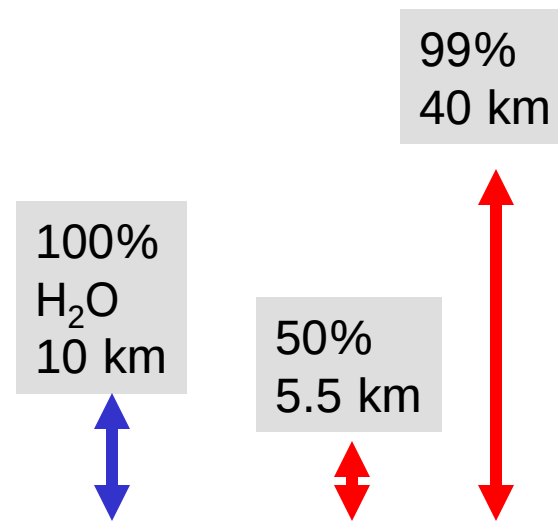
Atmosfäär

- Kuiv õhk on (elutegevuse tõttu mittetasakaaluline) gaaside segu ($M_{\text{keskm}}=29$):
 - N_2 (78 ruumala- e mahu%)
 - O_2 (21%)
 - Ar (1%)
 - CO_2 (0.037%)
- Tavaliselt on atmosfääris ka kuni 2% veeauru, mille hulk välistingimustest sõltuvalt pidevalt muutub

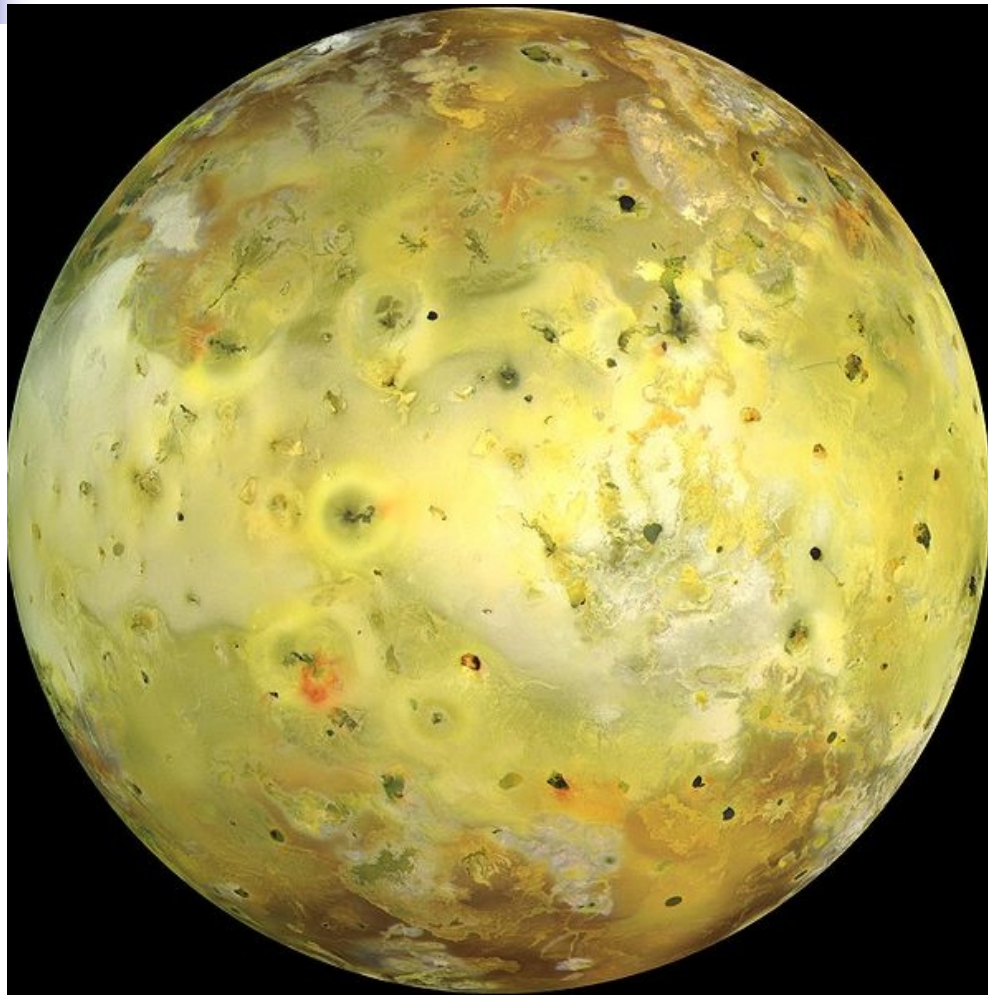
Nagasakile 1945. a heidetud tuumapommi "seen"



Atmosfääri paksus on võrreldav lakikihi paksusega globusel (Al Gore)

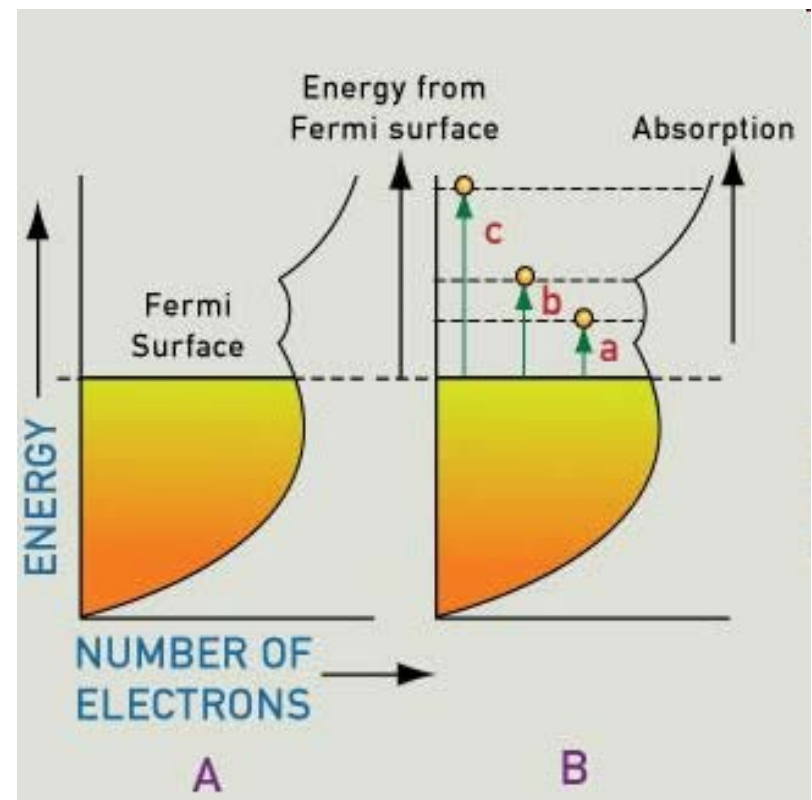
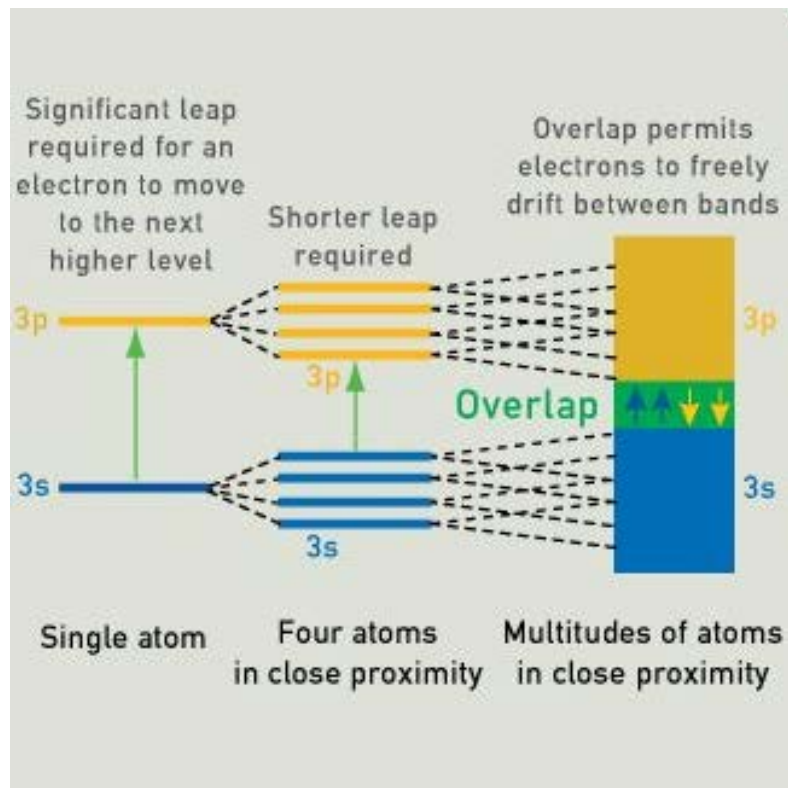


Miks on (paljud) taevakehad kerakujulised?



NASA's Galileo spacecraft acquired its highest resolution images of Jupiter's moon Io on 3 July 1999 during its closest pass to Io since orbit insertion in late 1995.

Aatomitest tahkisteni: Metallid



Tahkise kristalliline ja amorfne (klaasitaoline/vedel) olek

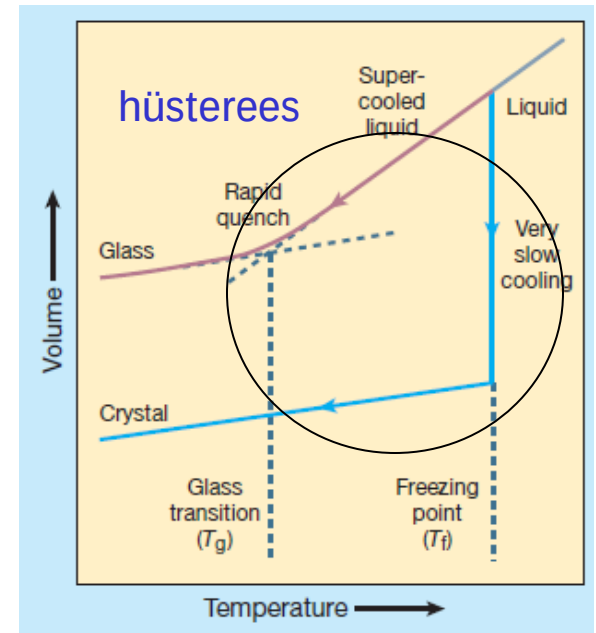
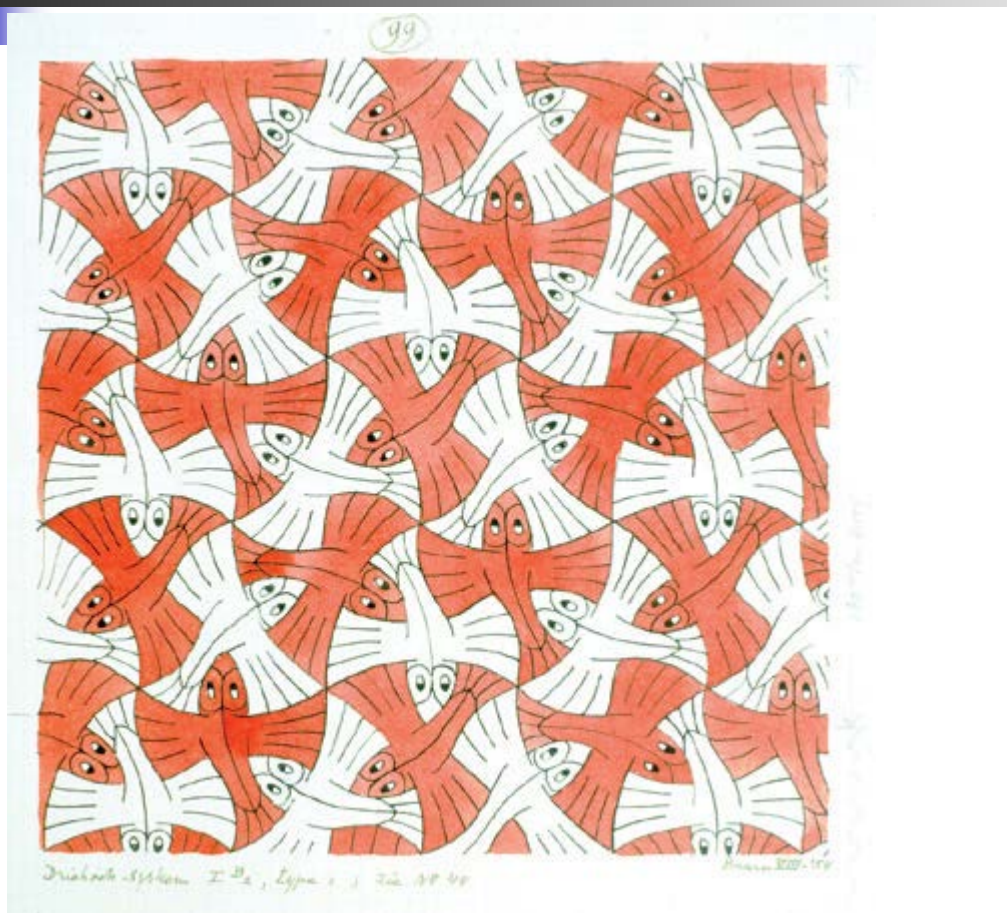


Figure 1 Two cooling paths by which a liquid may solidify. A very slow cooling rate leads to a discontinuous change in volume to a crystal state (purple curve). A rapid quench leads to a continuous change in volume to a glass (blue curve). For a model system of hard spheres, Santen and Krauth¹ have shown that the glass transition does not involve an underlying thermodynamic phase transition.

Kristallid: Korrapärased tahkised



Need Hollandi kunstniku M.C. Escher'i maalid kirjeldavad hästi kristallvõre korrapäraseid struktuure

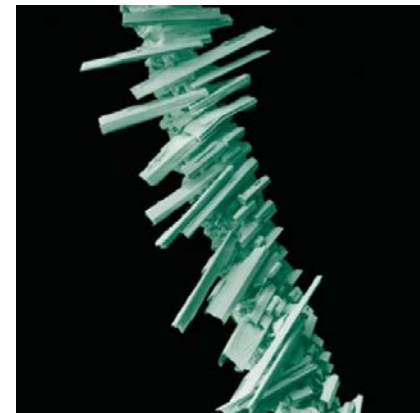
Tahkunud vesi on jää



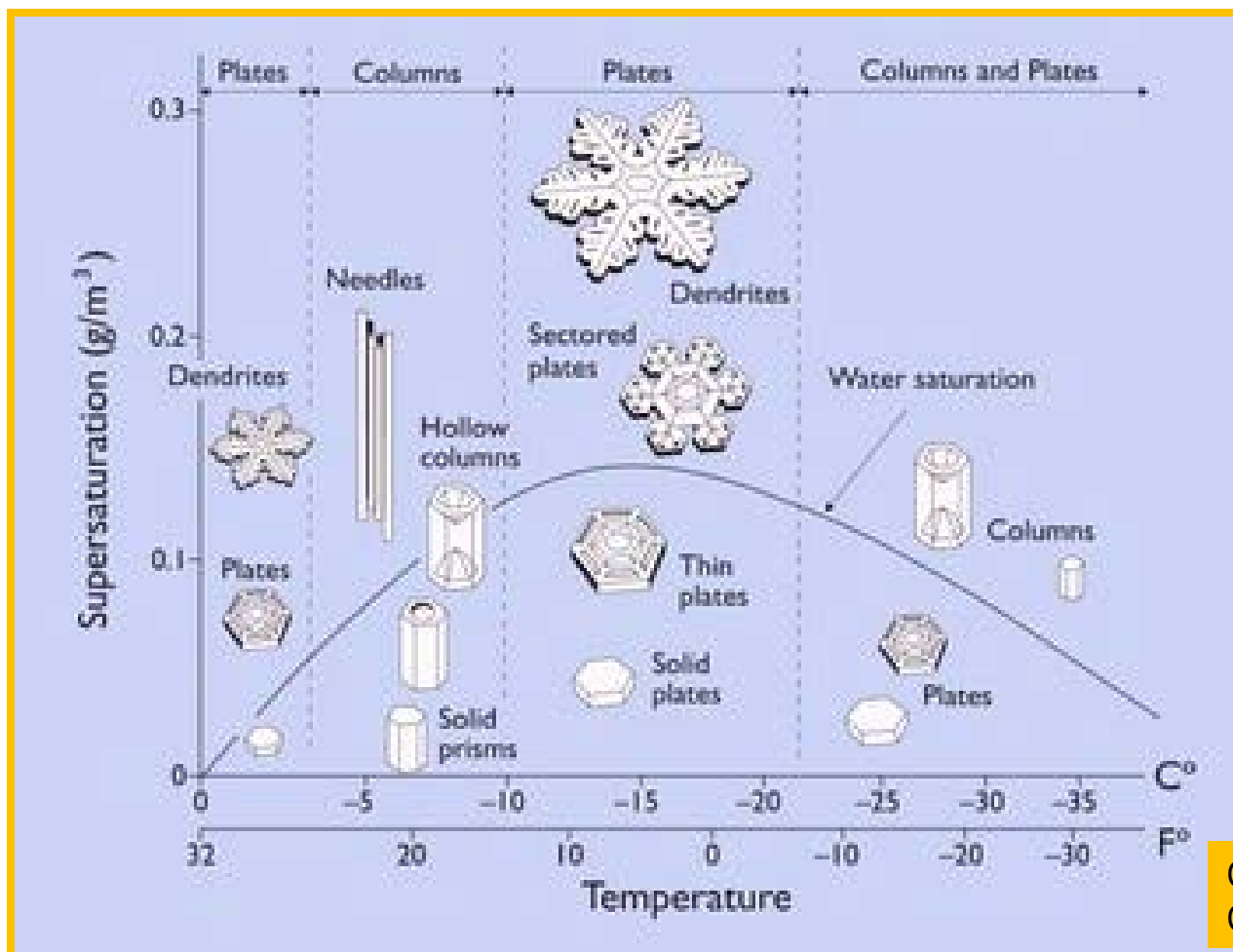
foto: Dmitri Kotjuh/ Järva Teataja

- Jää on kõige ebaharilikum tahke keha, milles pole molekulid nii tihedalt pakitud, kui teistes
- Sestap ongi vee tahke olek ainsa ainena kergem vedelast ja järved ei hakka jäätuma mitte põhjast vaid pinnalt.
- Kõige tihedam on neljakraadine vesi, mis põhja vajub. Selle omaduseta poleks elu Maal jääaegadel püsima jäänud
- Nüüdseks on leitud tervelt **kaheksa erinevat jää kristallilist vormi**. Need jää vormid tekivad hiiglaslike rõhkude all. Harilikust jääst erinevalt näiteks ei sula mõni neist üles enne kui temperatuuril, millel juures vesi toas keema hakkab.
- Teatud tingimustel (nt vee kiirel jahtumisel) käitub jää nagu klaas, võttes amorfse vormi
- Vett saab ka alla jahutada, nõnda et see ei jäätu

(teadus.ee #124, 2010)



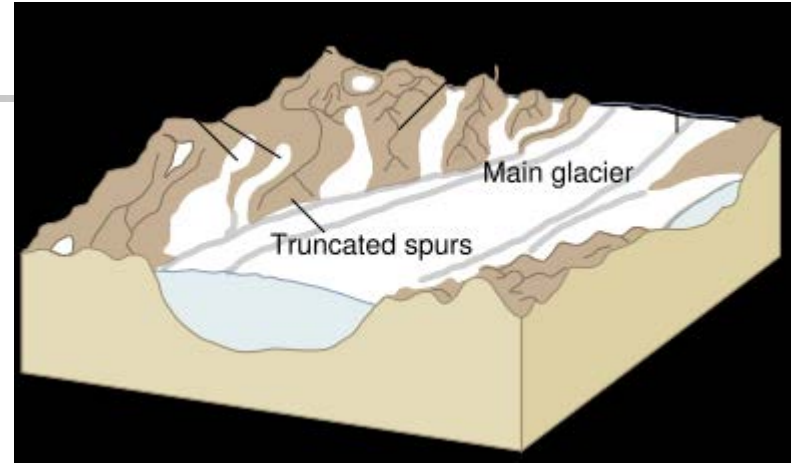
Jääkristallide imeline kuju ootab siiani selgitust



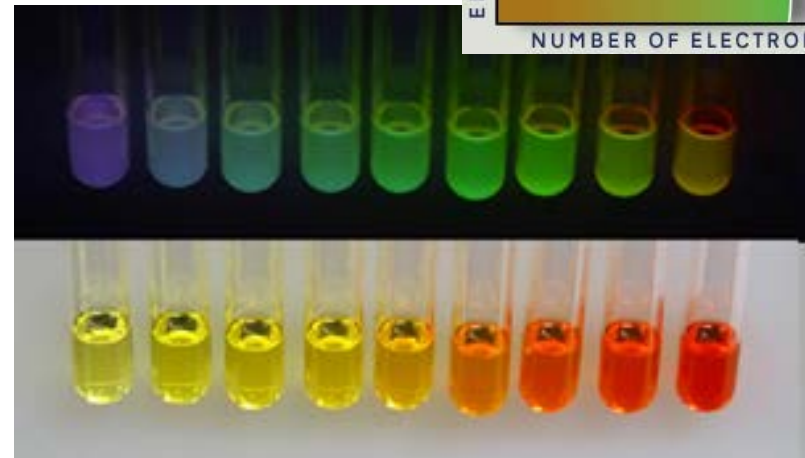
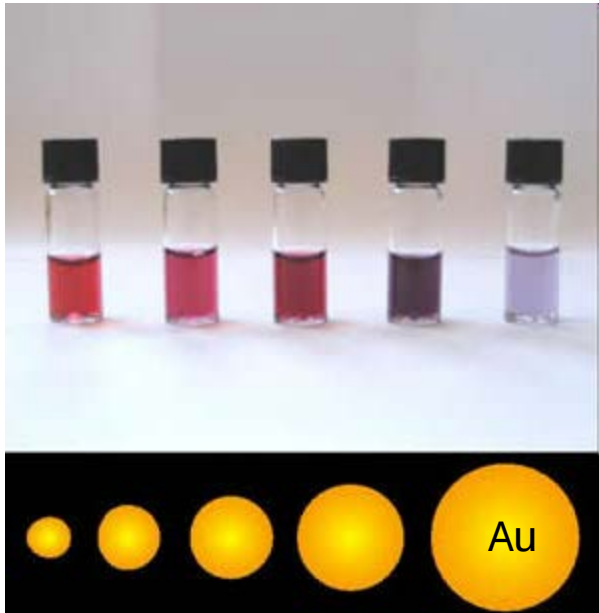
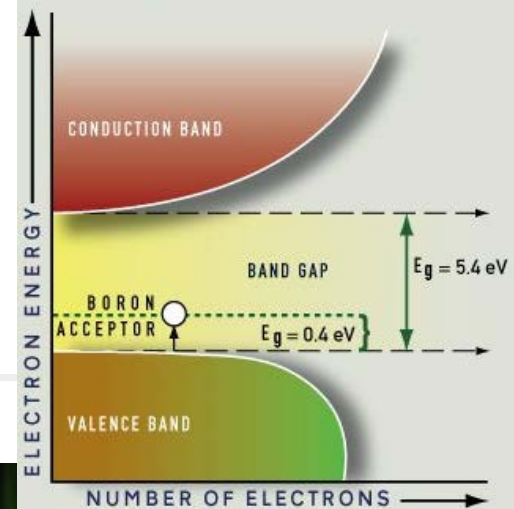
Credit:
Caltech/Libbrecht

Amorfne tahkis voolab: Liustikud

- Vedelikud **voolavad** (ja võtavad anuma kuju)
- Voolamine on seotud osakeste kulgliikumisega, nagu ka **difusioon** ja **viskoossus**



Pooljuhid: Suurus on oluline!

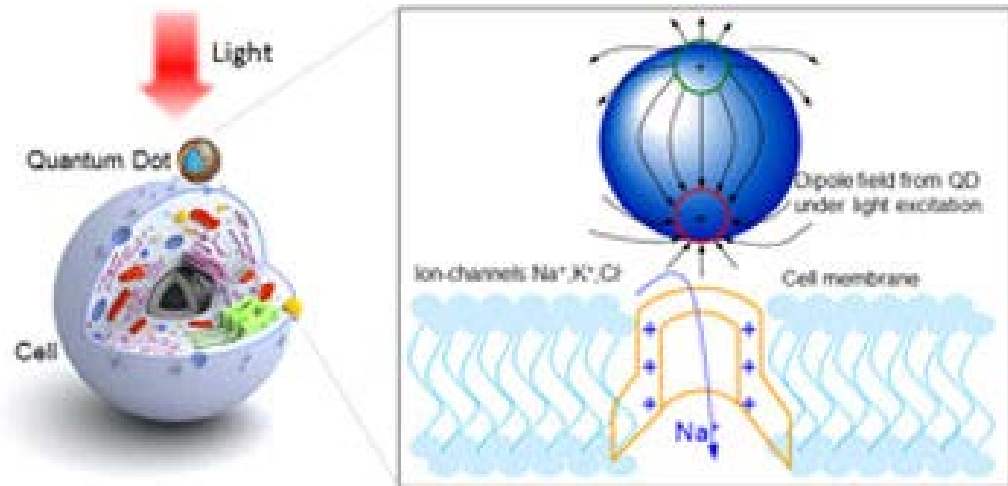


Different sized quantum dot nanoparticles are shown above, first in ultraviolet light and then in ambient light. The length of the synthesis reaction determines particle size for CdSe, increasing from left to right. In colloidal suspension, this semiconductor behaves in the same way as a metal.

Quantum Dots Switch Neurons On, Off

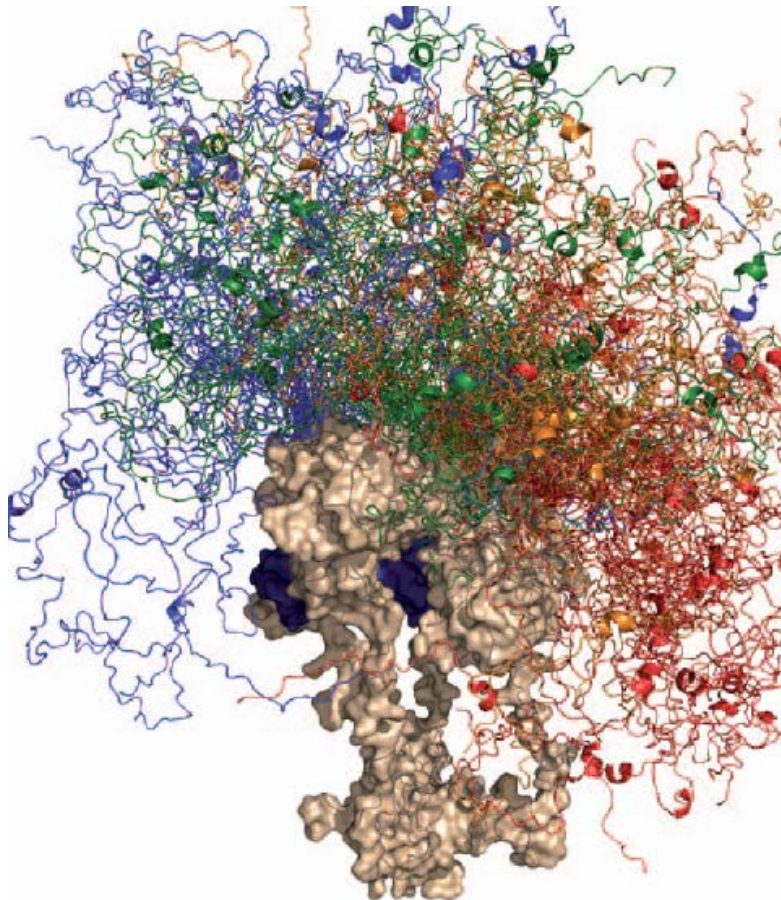
- Optically excited quantum dots in close proximity to a cell control the opening of ion channels.

- Jiang et al., Chem. Mater., 2006, 18 (20), pp. 4845-4854



BREAKING THE PROTEIN RULES

If dogma dictates that proteins need a structure to function, then why do so many of them live in a state of disorder?



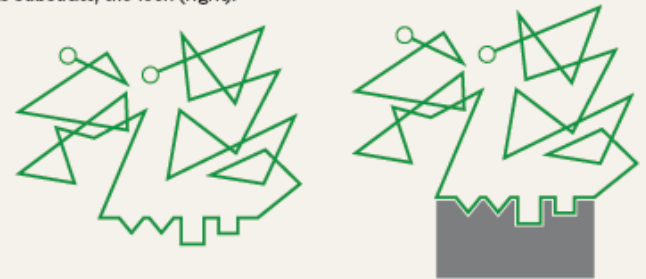
Tumour-suppressor protein p53 contains an ordered, globular domain (brown); its disordered segments (colours) help it interact with hundreds of partners.

ORDERS OF DISORDER

A central tenet in molecular biology states that the function of a protein depends on its fully folded three-dimensional structure. In the new view, protein segments can function when transiently or durably disordered.

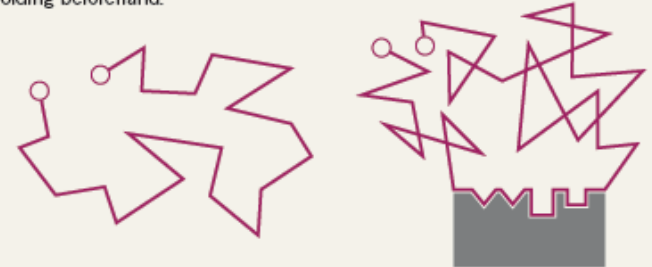
LOCK AND KEY

In the conventional view, an enzyme folds up immediately into a unique and stable 3D shape, the key (left). Its shape perfectly matches and allows it to bind its substrate, the lock (right).



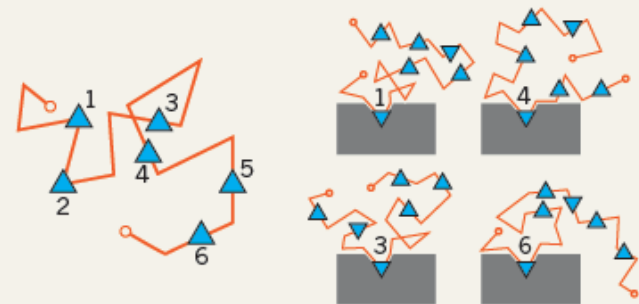
FOLD AS YOU BIND

A disordered part of the gene-regulatory protein CREB (left) uses the lock to mould itself into the shape of the key when the two meet (right), rather than folding beforehand.



SHAPE SHIFTING

The signalling protein Sic1 remains disordered in its bound state, and each of six phosphate groups occupies the binding site in turn. The protein is a mix of different conformations shifting around in constant dynamic equilibrium.

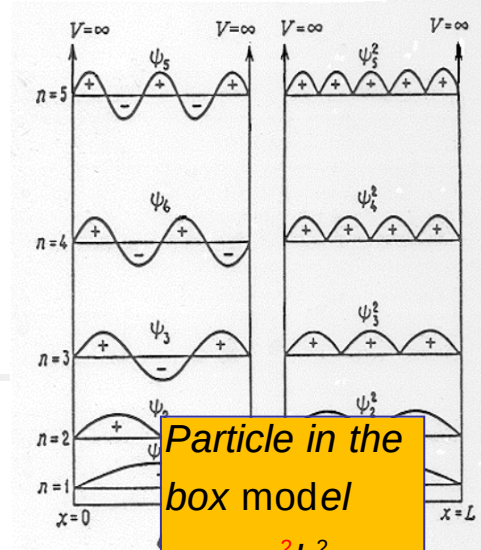


Vabadusastmete energia kvantiseeritus

- Kulgliikumise energia on pidev, või kvantiseeritud, sõltuvalt sellest, kas ruum on piiratud või mitte
 - Kordamiseks: Osake karbis mudel
- Kvantiseeritud on samuti võnkeliikumise energia
- Aatomfüüsika õpetab, et pöörlemisenergia (ja vastav impulssmoment) omab vaid diskreetseid väärtusi, mis on seotud pöörlemise inertsmomentiga

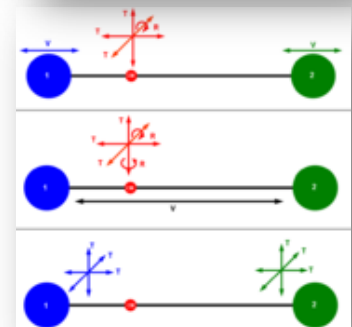
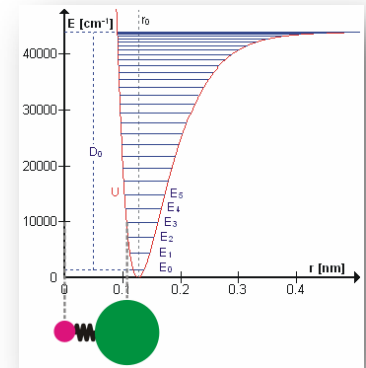
$$E = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$I = \sum m r^2$$



Particle in the box model

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$



$$R = \frac{pV}{n} \frac{1}{T}$$

Õiendus seoses R-ga

- Gaaside universaalkonstant R mõõdab energiat J-des, mis lisandub igasse gaasi mooli, kui tema temperatuuri tõsta ühe kraadi võrra
 - Seega on R ühe mooli gaasi soojusmahtuvus (mooli erisoojus)
 - Boltzmanni konstant on sama suurus arvestatuna **1 molekuli kohta** $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.37 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
 - Sama kõikide **atomaarsete** gaaside puhul (siit nimi universaalkonstant)

- Statistilise füüsika tulemus on $3/2 R$
- Ideaalgaasi võrrand (Clapeyron) ja molekulaarkineetiline teooria võrrand (Bernoulli) oleksid justkui vastuolus
- Erinevast tuleneb keskmise (statistilise) kiiruse erinevast rehkendusest