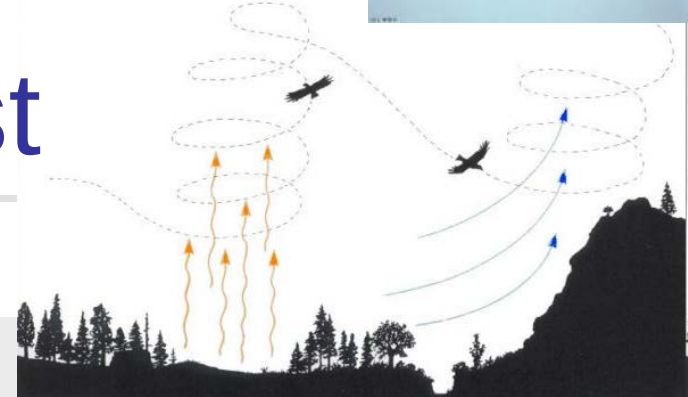


Linnulennuline ülevaade kursusest

Soaring Flight



- Põhiteadmisi kvantfüüsikast
- Molekulid aatomitest
- Lausaine
- **Termodünaamika alused**
 - Termodünaamika seadused
 - Temperatuur
 - Siseenergia
 - Entroopia
 - Vaba energia
 - Termodünaamiline tasakaal ja loomulike protsesside suund
 - Keemiline potentsiaal
 - Faasisiirete termodünaamika
 - Keemiliste reaktsioonide teooria
- Bioenergeetika alused

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

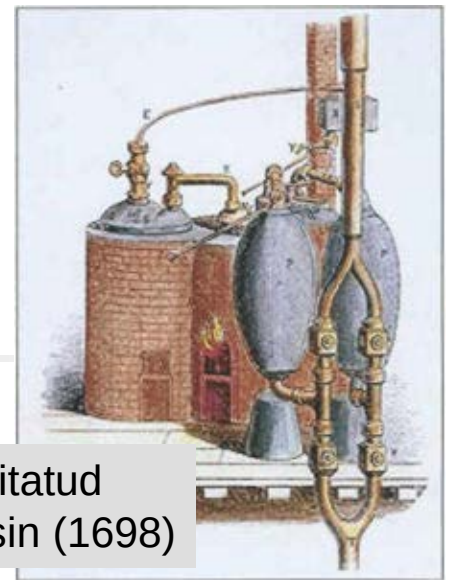
Termodünaamika ja statistiline füüsika

- Klassikaline **termodünaamika** (TD) tekkis tööstusrevolutsioonist tingitud vajadusest aru saada, kuidas niisugused mõisted nagu

- energia
- töö
- soojus
- temperatuur
- rõhk
- ruumala
- entroopia

on omavahel seotud ning kuidas nad erinevates füüsikalistes protsessides transformeeruvad

Thomas Savery ehitatud esimene (auru)masin (1698)



- Kaasaegne **statistiline füüsika** tekkis aine **molekulaarkineetilise teooria** (MKT) baasil
 - Suuremad tegijad: Clausius, Maxwell, Boltzmann, Gibbs, Einstein, Shmoluhowski
- See teooria käsitleb **ainet** koosnevana liikuvatest aatomitest ja molekulidest
- **Statistiline füüsika annab termodünaamikale mikroskoopilise põhjenduse**

Dünaamika versus termodünaamika

- Dünaamika käsitleb individuaalsete (massiivsete) kehade käitumist



- Termodünaamika käsitleb väga suure arvu soojusliikumises osalevate kehade keskmistatud käitumist

NB! Nii klassikaline dünaamika kui ka klassikaline termodünaamika teevad vahet materia aine ja energia vormide vahel



Termodünaamika neli seadust

- 0 seadus käsitleb tasakaalu
- I seadus käsitleb energiat
 - Energia on alati jääv
 - Kvantfüüsikaline täpsustus:
va väga lühikestel ajalõikudel
- II seadus käsitleb entroopiat (energia kvaliteeti)
 - Universumi kui terviku entroopia kasvab pidevalt
 - Määrab nn loomulike (iseenesest toimuvate) protsesside suuna
- III seadus räägib entroopia väärtusest 0K juures
 - Klassikalise teooria järgi ideaalse kristalli entroopia 0K juures =0
 - Kvantfüüsika täpsustab, et entroopia on alati >0 (sest miski ei seisa päris paigal)

Entropy and the second law of thermodynamics are the most important scientific concepts to anyone who wants to understand how the world works.

Frank L. Lambert

<http://entropysimple.oxy.edu/>

Nathan Nelson: II law of TD is the most important law of **biology**

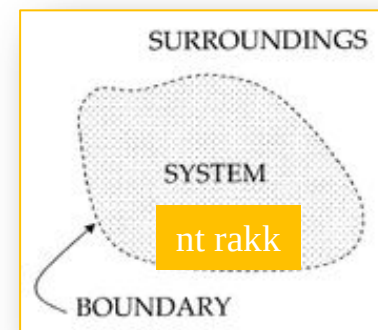


Reduktsionism ja (isoleeritud) süsteemi mõiste

- Teadustes (mitte ainult füüsikas, vaid ka (molekulaar)bioloogias) domineerib reduktsionism:

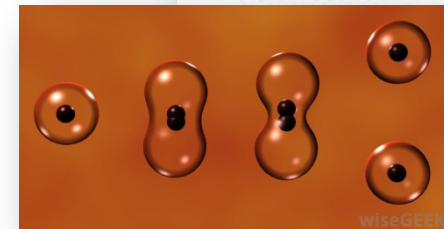
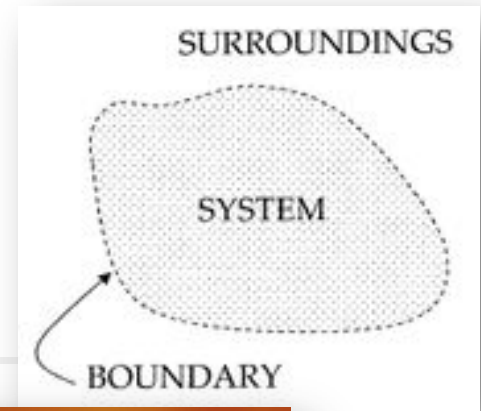
Võimatuse tõttu kõike üheaegselt seletada püütakse universumit üha väiksemateks (lihtsamini seletatavateks) osadeks jaotada

- Ideaalis ei tohiks alamosad üksteisest sõltuda
- Selliseid isoleeritud alamosi nimetatakse **süsteemideks**
- Termodünaamiline süsteem on üks selle idealiseeritud lähenemise näide



Termodünaamiline süsteem

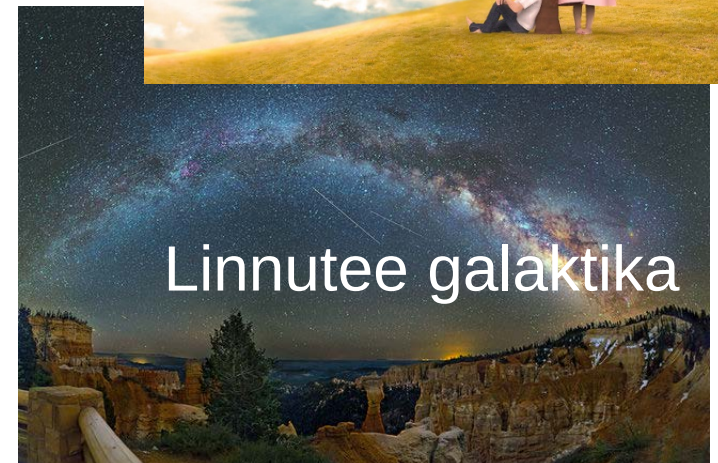
- Termodünaamika seadused kehtivad Universumis
- Universum on uuritava **süsteemi** ja tema **ümbruse** kooslus
- Neid eristab **piirkiht** (*boundary*)
- **Süsteem** on see Universumi osa, mida me lähemalt uurime
- **Ülejäänu on ümbrus** (keskkond)
- Uurija ise kuulub ümbrusesse. See polegi nii triviaalne küsimus, kui esialgu paistab (meenutame kvantmehaanikat)



rakk

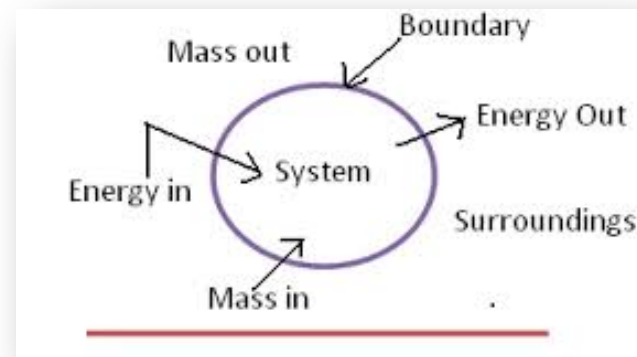


ökosüsteem



Linnutee galaktika

Termodünaamilised süsteemid

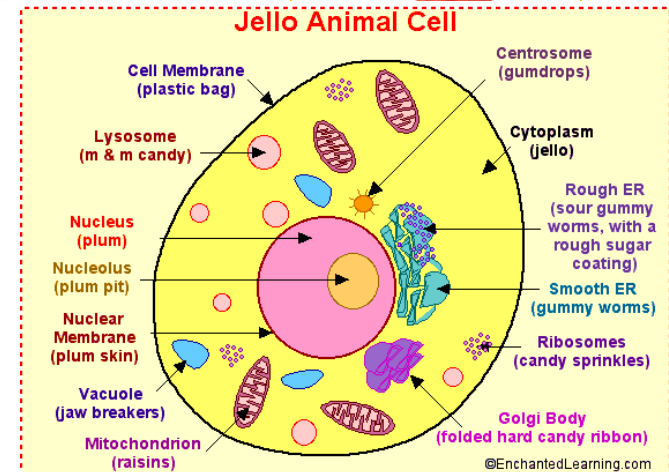


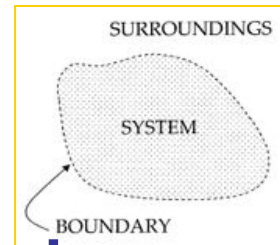
Termodünaamikas eristatakse 3 klassi süsteeme:

1. *Isoleeritud* – piirkiht on läbimatu nii **aine** kui **energia** jaoks (**nn mikrokanooniline mudel**).
Näide: Kaanetatud termos
2. *Suletud* – aine ei läbi piirkihti, energia aga küll (**kanooniline mudel**).
Näide: soojakott
3. *Avatud* – mõlemad, nii energia kui ka aine võivad piirkihti läbida (**suur-kanooniline mudel**).
Näide: tee tassis aga ka rakk

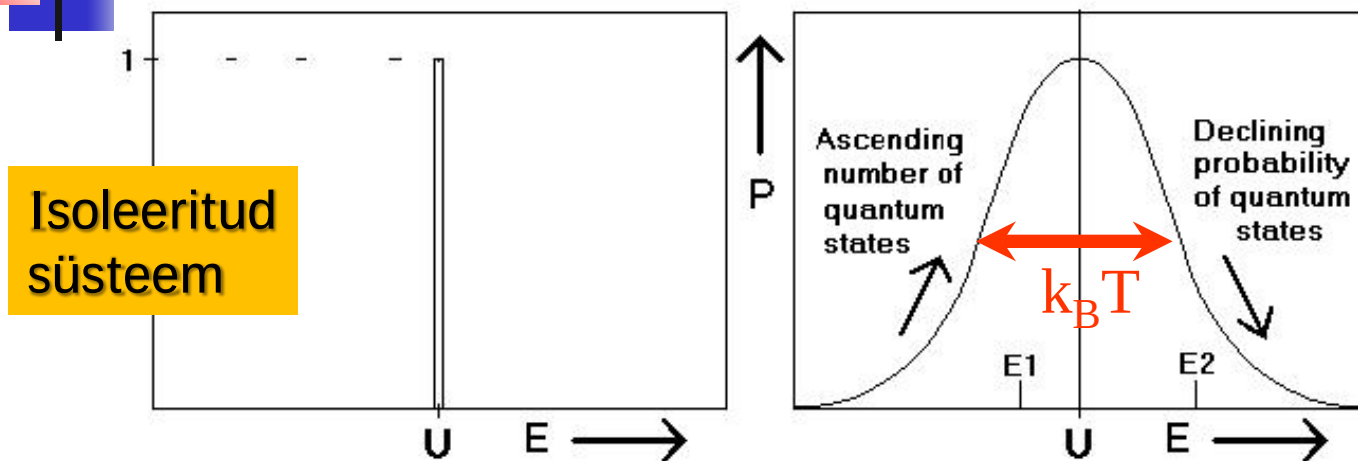
Adiabaatiline süsteem ei vaheta keskkonnaga energiat soojusülekande teel (energiavahetus on võimalik vaid töö vormis)

Diatermiline süsteemis toimib soojusvahetus keskkonnaga





Isoleeritud ja termilises kontaktis oleva süsteemi energia



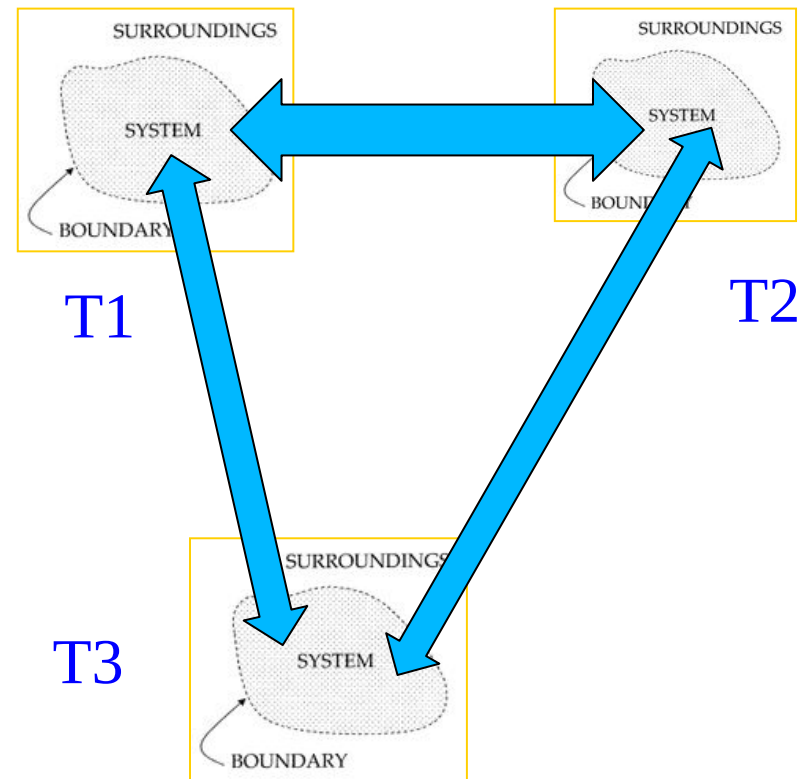
Süsteem termilises tasakaalus oma ümbrusega. $k_B T$ on ainus bioloogiliselt mõttekas energiaühik

- In both figures the vertical coordinate is the **probability of a system** to be at **energy level E**
- The isolated system is always ($P=1$) at the energy level U
- The right hand picture gives the situation in the same system, being **in equilibrium with a heat bath**
- Due to thermal motion its energy is fluctuating about the mean value U
- Due to broadening, the P peak value is $\ll 1$ (integraal =1)
- **The fluctuations are so small that they can not be detected calorimetrically, but on an atomic scale they are important**

0 seadus: Td tasakaal

- 0 seadus kõneleb termodünaamilisest tasakaalust (ja T-st): Kui kaks süsteemi eraldi on termilises tasakaalus kolmandaga, siis on nad ka omavahel termilises tasakaalus (ja omavad sama T)
 - Kõlab triviaalselt, kuid mitte 19. saj alguses, kui ei olnud selget arusaama T ja soojuse erinevusest

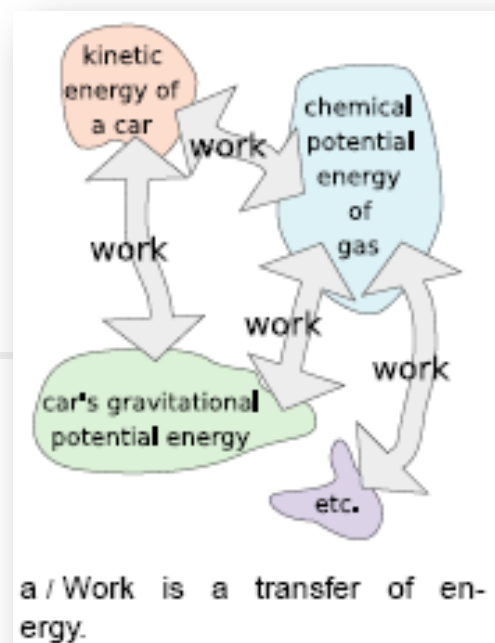
Kui $T_1 = T_3$ ja $T_2 = T_3$,
siis $T_1 = T_2$



I seadus: Isoleeritud süsteemi siseenergia on jääv

Siseenergia muut (Clausius 1850): $dU = Q + W$
soojusena ülekantud energia + tööna ülekantud energia

- Igal süsteemil on tänu energiale võime teha tööd
- Tööd tehes ületab süsteem keskkonna vastumõju, mille tõttu tema siseenergia väheneb (siis liitub W negatiivse märgiga)
- Tööd võib seega defineerida kui energia ühelt kehalt teisele ülekande ühte moodust (siin: süsteemilt keskkonnale)
- Teine energia ülekande viis on soojus
 - Analoogia: raha võib panka arvele panna kas pangaülekandega või sularahana; kui raha pangas, pole enam tähtis, kuidas ta arvele sai

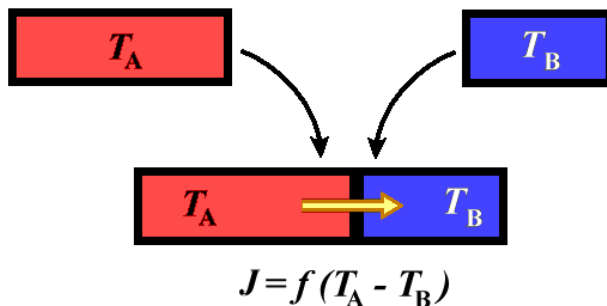


- Siseenergia on olekufunktsioon (*state variable*); Q ja W eraldi võttes aga mitte
- $Td-s$ nimetatakse **olekufunktsioonideks** suurusi, mis sõltuvad vaid süsteemi olekust ja mitte sellest, kuidas see olek saavutati

Soojus on energia ühelt kehalt teisele ülekande viis



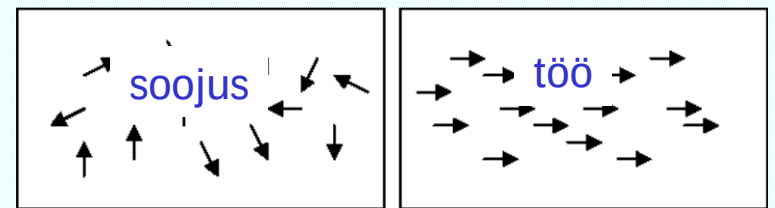
- Eksisteerib raskesti ületatav lõhe tavakeele
- Räägime: soojus voolab, soojusenergia, me kuumutame/soojendame midagi



- Termodünaamikas pole soojus energia (või energia vorm)
- Soojus on energia ülekande viis, mille põhjuseks on keha temperatuuride erinevus
- Seega tähistab soojus pigem **protsessi**, mitte energiat

Töö ja soojus

on kaks energia ühelt kehalt teisele ülekande vormi

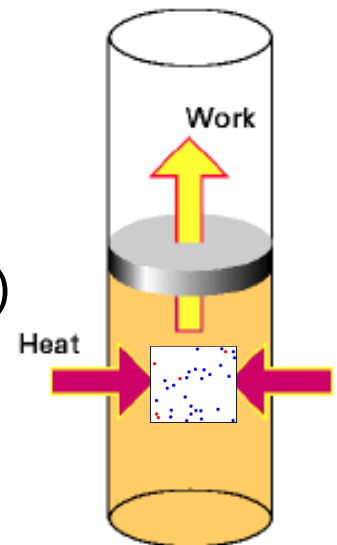


Kaootilise soojusliikumise (vasakpoolne joonis) ja tööd iseloomustava koherentse sidusliikumise (parempoolne joonis) võrdlus.

- Energiat mõõdetakse J
- Töö vormis ülekantav energia (nt hüdroenergia) võib täielikult (100%) soojuseks muunduda



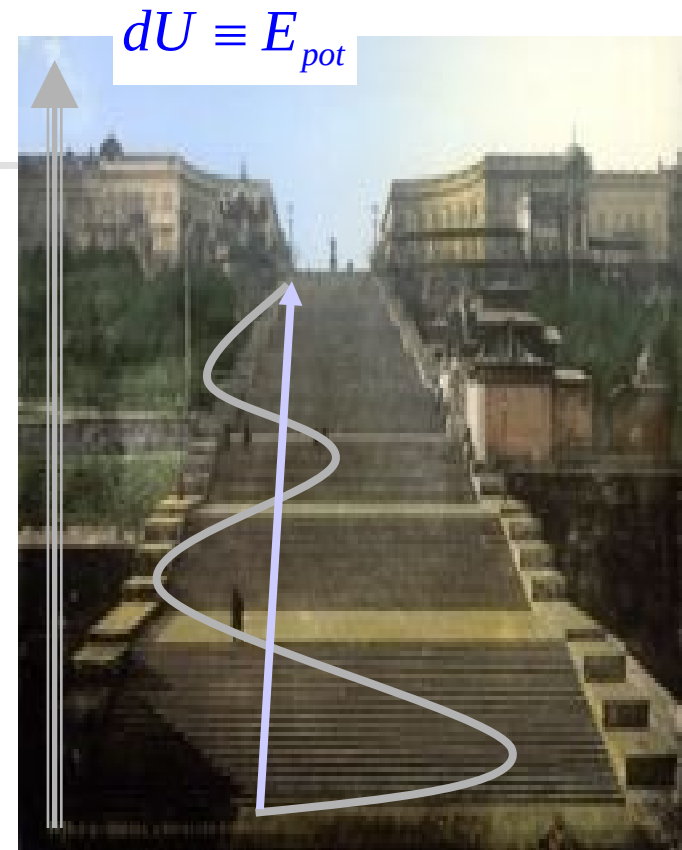
- Soojuse täielik muundumine tööks ei ole TD II seaduse kohaselt aga võimalik
- Kaootilise soojusliikumise puhul puudub korrelatsioon erinevate osakeste liikumise vahel
- See asjaolu teeb osa energiat tööna kättesaamatuks
 - Korrelatsioon (nii ajas kui ruumis) on sügavalt statistiline mõiste, niisamuti kui T



I seadus on rikkam, kui esimesel pilgul näib

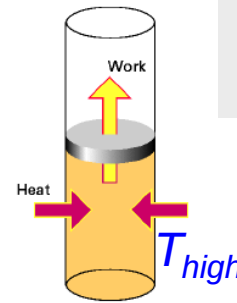
$$dU = Q + W$$

- Tööd komponenti võib liita kas + või – märgiga. See sõltub konventsioonist.
- Protsessiga seotud energia sõltub vaid alg- ja lõppolekute energia vahest, kuid töö ja soojuse vahetamine ka protsessi detailidest (nt trajektooriga)
- Teades olekufunktsiooni dU ei saa me midagi öelda Q ega W kohta eraldi. Need võivad erinevate radade/liikumisviiside puhul täiesti erinevad olla



Väli trepi horisontaalsuunas ei muutu: $dE/dx = -F = 0$. Selles suunas liikudes järelikult tööd ei tehta (sest $F \times s = 0$), aga energiat kulub.

Soojusmasina kasutegur



Nicolas Carnot
1796-1832



Soojusenergia
ideaalgaasi võrrandist
 $Q = RT$

- Kõik soojusmasinad teevad tööd temperatuuride vahe arvel
- Soojusmasinal on vähemalt 3 osa:
 - kuum osa (küttekolle)
 - külm osa (jahutusvesi)
 - töötav keha (nt veeaur)
- Soojusmasina kasutegur näitab, kui palju maksimaalselt võimalikust energiast muudab soojusmasin kasulikuks tööks
- Ideaalse soojusmasina kasutegur ei sõltu töötavast kehast

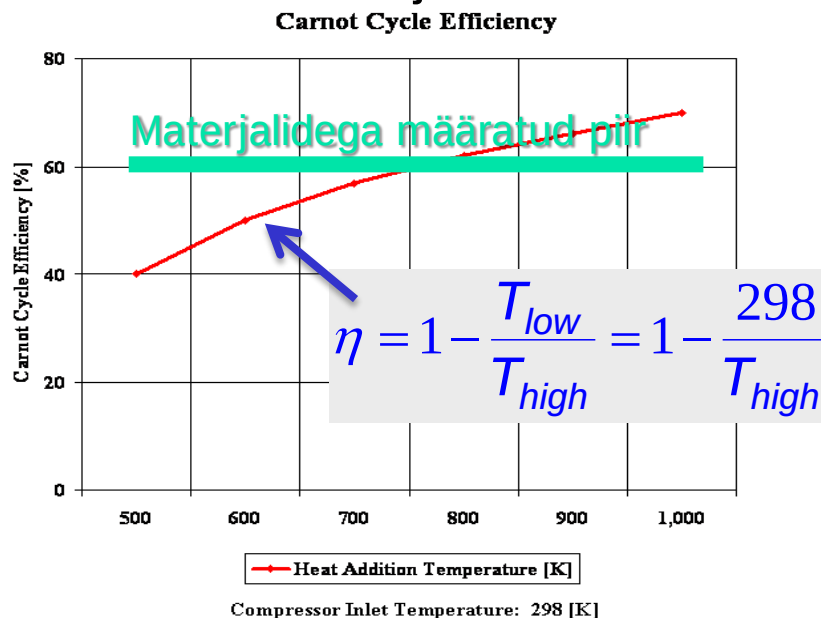
Töök muundunud energia

$$\begin{aligned} W &= Q_{highT} - Q_{lowT} \\ &= RT_{high} - RT_{low} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_{high}} \\ &= \frac{RT_{high} - RT_{low}}{RT_{high}} \\ &= \frac{T_{high} - T_{low}}{T_{high}} = 1 - \frac{T_{low}}{T_{high}} \leq 1 \end{aligned}$$

Soojusmasina kasutegur

- Ideaalse soojusmasina kasutegur on maksimaalne
 - Isegi see jääb <1 , sest $T_{\text{low}}=0$ pole põhimõtteliselt saavutatav
- Reaalses elus seisavad sellele vastu hõõrdejõud, soojuskaod läbi silindri seina jne

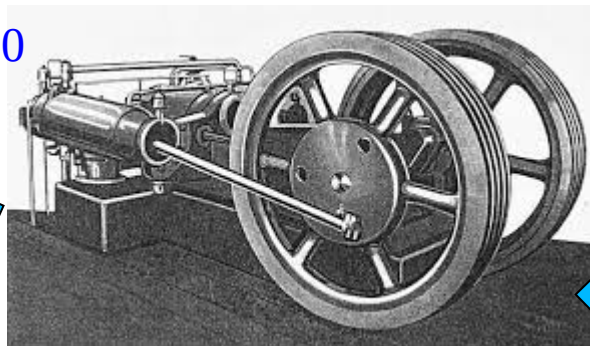


Kas aurumasina tagasitulek?

- 1906. a saavutas aurumootoriga varustatud auto kiiruse 205,5 km/h
- See rekord on siiani püsinud, sest 1907 saavutas sisepõlemismootoriga mootorratas ülekaalu näidates kiiruseks 219,3 km/h
- Sellega oli aurumootorite ajastu lõppenud
- Postimees 14.04.2009: *The British Steam Car* meeskond soovib auruauto kiirusrekordit ületada
- Uus siht on 270 km/h (auto massiga 3 tonni, mootori võimsus 270 kW)

Tsivilisatsiooni areng: Soojusena ülekantava energia „taltsutamine“ töö tegemiseks

~1750



5000 a EMA

2000



Maailma suurim sõjalennuk Lockheed C-5 Galaxy Tallinna lennuväljal

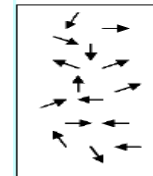
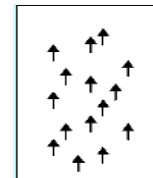
II seaduse sisuks on materiale hajumine



- II seaduse sisuks on energia ja/või aine (mis on lihtsalt materiale erinevad avaldusvormid) hajumine
- Just hajumine määrab kõikide loomulike protsesside suuna
 - NB! Hajumisprotsessi käigus energia ei muutu, kuid entroopia kasvab
- Hajumine kestab kuni tasakaalu saabumiseni, millele vastab maksimaalne entroopia
 - NB! Seadus ei ütle midagi selle kohta, kui kiiresti hajumine toimub
 - Tasakaalulisuse tõttu puudub klassikalises termodünaamikas aeg sootuks

- Energia/aine hajumisel on kaks aspekti:

- 1. Hajumine ruumis
 - Siin on asjakohane küsida:
 - kui palju?
 - kui laialt?
- 2. Liikumise või ruumilise korrapära (koherentsuse) kadumine



Näiteks langeva kivi kineetilise energia muutumine soojuseks (mida mäletatavasti samuti defineeritakse kineetilise energia kaudu) Maaga kokkupõrkel

Termodünaamiline tasakaal

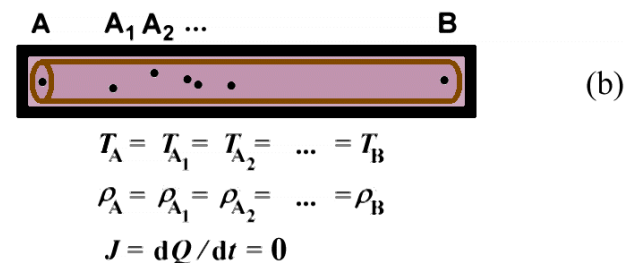
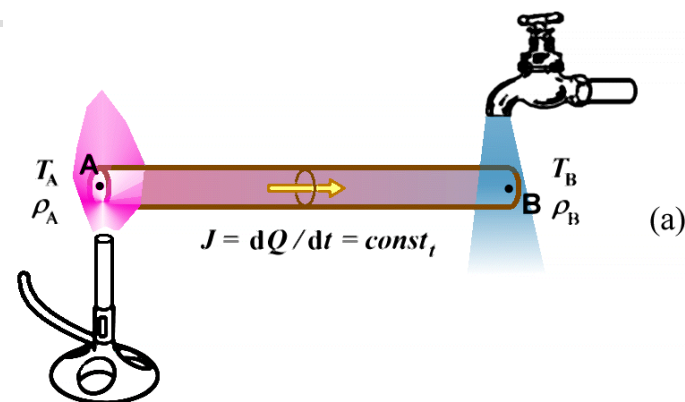
- Kõik (isoleeritud) süsteemid pürivad tasakaalu poole
- Tasakaaluolekus
 - on kõik intensiivsed muutujad üle süsteemi konstantsed (ühtlased)
 - ei muutu süsteemi parameetrid ajas (on statsionaarsed)
 - on antud tingimustes maksimaalne entroopia
 - on ainel/energial hajumiseks kõige enam võimalusi.
Selles kitsas mõttes on tasakaaluolek kõige vähem organiseeritud seisund

$$\text{grad} A = 0$$

$$\frac{d}{dt} A = 0$$

$$S = \max$$

A on mingi intensiivne muutuja, nt rõhk või T



(a) statsionaarset protsessi iseloomustab parameetri gradient
(b) tasakaaluolek
© Vedru, Pruulmann

Entroopia on mõõdetav suurus

- Isotermilises ($T=\text{const}$) protsessis mõõdetakse entroopiat temperatuuril T eraldunud või neeldunud soojuseenergia kaudu (Clausius)

$$dS_T = \frac{dQ}{T}$$
$$dQ = TdS_T$$

- NB!
Üks ja sama soojushulk toodab erineval T erineva hulga entroopiat: madalal T -l rohkem ja kõrgel T -l vähem

- Entroopia on ekstensiivne parameeter - mida suurem süsteem, seda suurem entroopia
- Molaarne entroopia on aga intensiivne parameeter
- Molaarse entroopia dimensioon on sama kui soojusmahtuvusel ($J/K\text{mol}$), kuid ometi on nad täiesti erinevad füüsikalised suurused:

$$C_v(T) = \frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

- Soojusmahtuvus mõõdab, kui kiiresti entroopia T -ga muutub, mitte entroopiat ennast

Spontaansetes protsessides entroopia kasvab: Temperatuuri ühtlustumine

We have defined $dS = dQ/T$.

Q is dependent on the number of particles, N , so is S .

That means that for the two boxes here

$$S = S_1 + S_2.$$

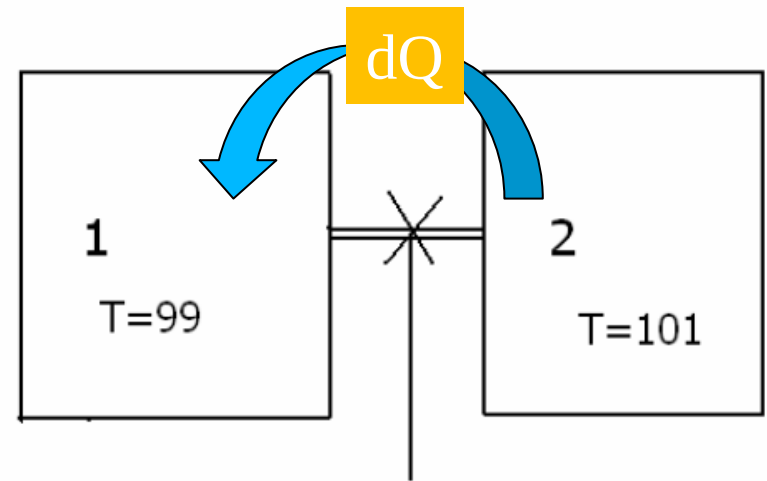
If we open the valve, heat will flow from 2 $\rightarrow$ 1.

That means, if that heat is dQ , that

$$dS_1 = + dQ / 99$$

$$dS_2 = - dQ / 101 < - dS_1 !!$$

By the spontaneous temperature equalisation, the total entropy is increased.



It can be shown that for any spontaneous process the entropy will increase.

Entropy is, considering the whole system, always developing to a maximum value.

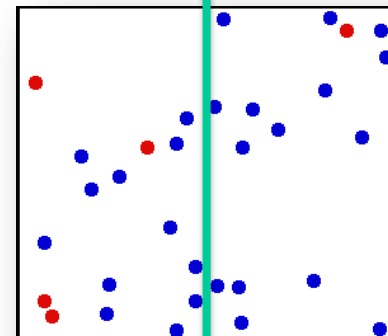
Entroopia on mõõdetav: Näide

Aine	Entroopia (J/K* mol)	Märkused
H ₂ O	41.0	jää
H ₂ O	63.2	vesi
H ₂ O	188.3	aur
C (teemant)	2.4	tugev
C (grafiit)	5.7	pehme

- Mida rohkem (liikumis)vabadust, seda suurem entroopia
- Pehmistel (bioloogilise aine) on entroopia reeglina suurem kui tahkistel

Tinoco, Sauer, Wang, Puglisi. Physical Chemistry.

Temperatuur, entroopia ja termiline tasakaal



T on statistiline intensiivne parameeter , mis iseloomustab tasakaalu.

Nagu ka entroopia S, mis aga on ekstensiivne parameeter

Tasakaalus T ei muutu ajas ja on ühesugune igas ruumi punktis

Tasakaal/termalisatsioon (temperatuuri ühtlustumine) saavutatakse ainult ühel moel – väikeste, väärtusega $1/2k_B T$, ja juhusliku energiakoguste vahetuse teel

Energia püüdleb võimalikult ühtlase jaotuse poole ruumis.

Kuna ülekantav energiakvant on $\sim kT$, siis energia on ühtlasemalt jaotunud madalal T, kui kõrgel T-l

Tasakaaluasendis ($T=\text{const}$):

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

$$\frac{\Delta S}{\Delta Q} = \frac{1}{T} = \text{const.}$$

Nii mõndagi eelkõneldust näib igapäevakogemusele vastu rääkivat



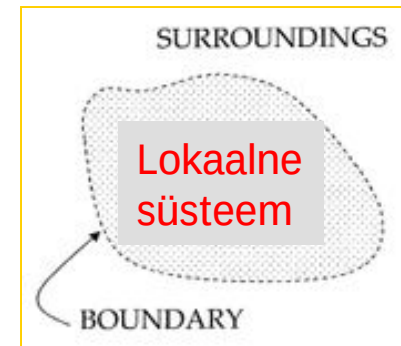
- Miks üleüldse kõik ained pole suurima entroopiaga gaasilises olekus?
- Miks kõik veekogud ära ei auru?
- Kuidas jää ja lumi üldse eksisteerida saavad, kui nad on korrastatumad kui vesi?
- Kõige olulisem küsimus bioloogia seisukohalt: Kuidas tekib korratusest kord?

■ Termodünaamiline paradoks:

Universumis võiks juba olla saabunud soojussurm, kuid ilmselgelt see nii ei ole

- Paradoksi sõnastas 1865. a termodünaamika rajajaid, Rudolf Clausius

Termodünaamika seadused kehtivad Universumis



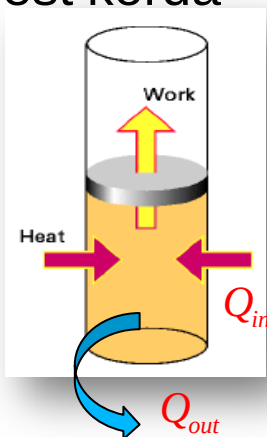
- II seadus on statistiline ja seetõttu avaldub tendentsina
 - Just kõrvalekalded II seaduse üldisest tendentsist võimaldavad elu
- II seadus ei keela nii ruumis kui ajas lokaalse korra tekkimist
- Isoleeritud süsteemis, mis ei vaheta keskkonnaga ei energiat ega ainet, entroopia tõepoolest üksnes kasvab
- Lokaalne kord (nt jää tekkimine) on saavutatav suletud (vahetab energiat) ja avatud (vahetab nii energiat kui ainet) süsteemis, kuid selle hinnaks on Universumi kui terviku korra vähenemine
 - Sellest reeglist erandeid ei tunta!

Kuidas tekib korratusest kord?

Soojusmasina võimalikkus

- Soojusmasin transformeerib **osa** kaootilise soojusliikumise energiast tööks (st korrapäraseks) liikumiseks, luues korratusest korda

*Soojusena
üle kantud
energia :
 Q_{in} ja Q_{out}*



*Tööna üle
kantud energia :
 $W = pdV$*

Tööna üle kantud energia :

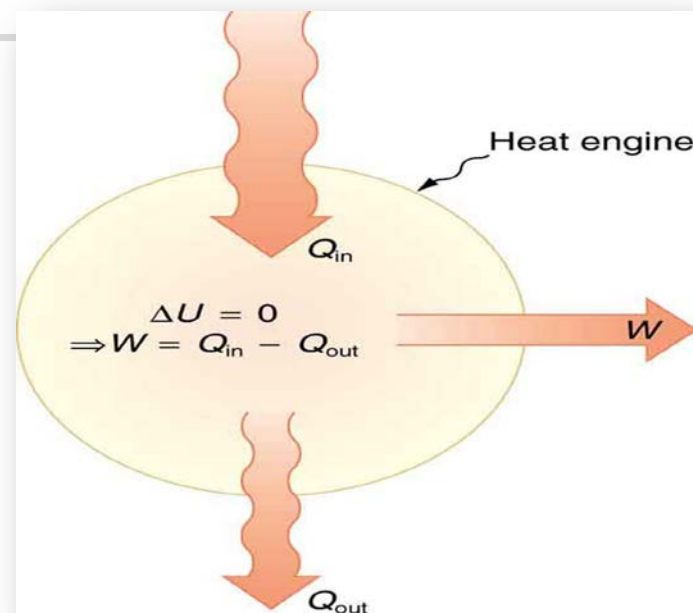
$$W = pdV < Q_{in}$$

$$Q_{in} - W = Q_{out}$$

Q_{out} hajub keskkonda

$$\eta = 1 - \frac{T_{low}}{T_{high}}$$

$$= 1 - \frac{T_{keskkond}}{T_{töökeha}}$$

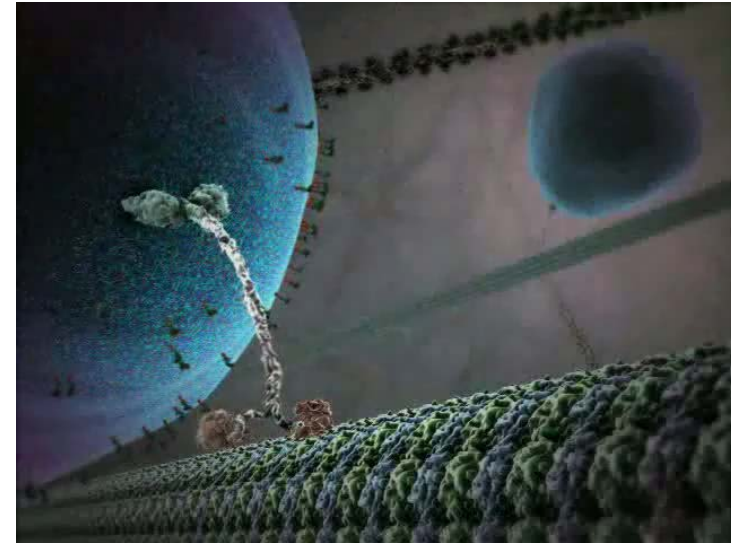
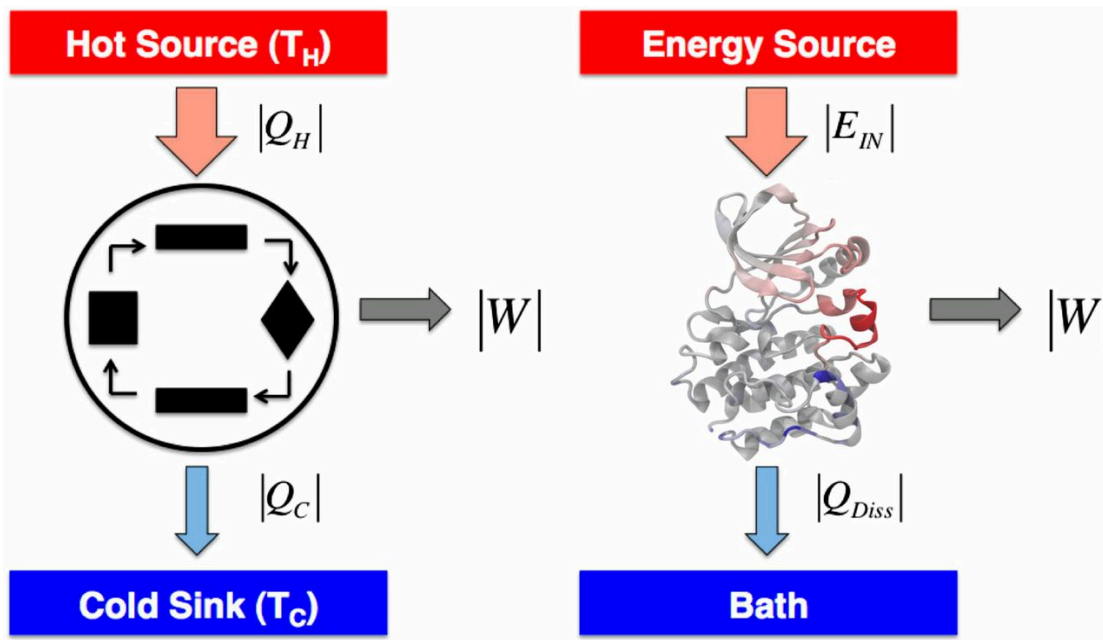


Protsessi käigus

*genereeritakse entroopiat,
mis läheb keskkonda*

$$dS_{out} = \frac{Q_{out}}{T_{out}} > dS_{in} = \frac{Q_{in}}{T_{in}}$$

Analoogia: Molekulaarmasinad kui soojusmasinad



Jeffrey K. Weber et al. PNAS 2015;112:10377-10382

Kuidas tekib korratusest kord?

Elu fenomen

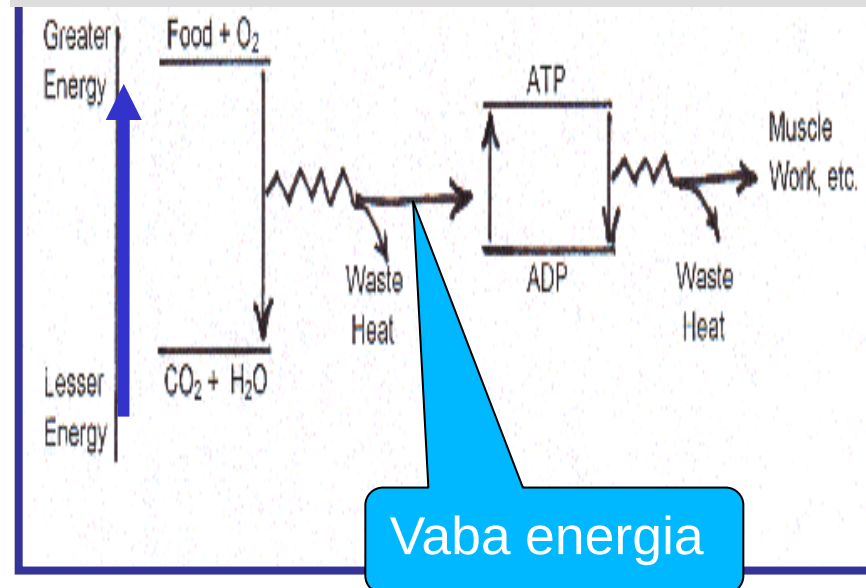
- Elu kui väga kõrgelt organiseeritud (st madala entroopiaga) materia eksisteerimise vorm on võimalik üksnes tänu biosfääri **avatusele**
 - Sellele rääkis juba Boltzmann
- Kõik elusorganismid tarbivad/lagundavad pidevalt suures koguses energiat/toitaineid, suurendades seeläbi maailma korratust **palju enam kui nad ise korda loovad (iseorganiseeruvad)**
 - nt kudede ja organite kasvamise läbi üksikutest biomolekulidest
- See on õige igal elu tasandil, alustades Päikese energia akumulatsioonist taimede, vetikate ja bakterite poolt

Energia ja/või aine

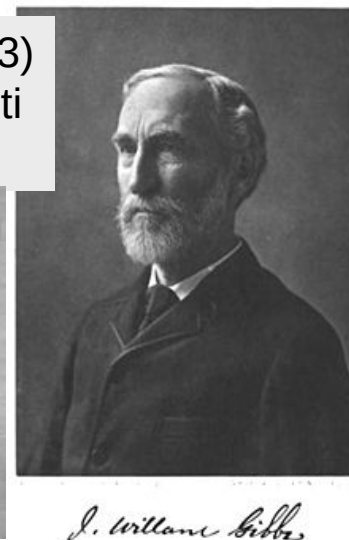


Jäägid:
Hajunud,
madalakvaliteetne
aine/energia

Üldine printsiip: Energeetiliselt „allamäge“ toimuvad protsessid toodavad energiat „ülesmäge“ toimuvate protsesside jaoks



Josiah Willard Gibbs (1839 –1903)
Keemilise termodünaamika, samuti
vektoranalüüsi rajaja



J. Willard Gibbs

Vaba energia

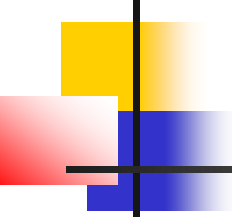
- Makroskoopilisi süsteeme kirjeldavad olekuparameetrid ja neid siduvad olekufunktsioonid
- **Avatud (samuti suletud) bioloogilisi süsteeme** ning neis toimuvaid protsesse sobib kõige paremini kirjeldama **olekufunktsioon**, mida nimetatakse **Gibbsi vabaks energiaks** (ka lihtsalt **vabaks energiaks**):

Suletud süsteemides:

$$G = U + \underbrace{pV}_H - TS$$
$$= H - TS$$

- G valemi antud üleskirjutus **kehtib suletud süsteemides**, kus osakeste arv n ei muutu ($\Delta n=0$, sest ainet üle ei kanta)
- U on süsteemi **siseenergia** (st süsteemi moodustavate aatomite ja molekulide kineetilise ja potentsiaalse energia summa)
- H (sõnast *heat*) on **entalpia**

$$H = U + pV$$



Vaba energia olemus

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

- Vaba energia on termodünaamilise (makroskoopilise) süsteemi energia, mida põhimõtteliselt saab organiseeritud liikumiseks ehk **tööks konverteerida**
- Vaba energia valemi vahena üleskirjutus iseenesest vihjab sellele, et osa süsteemi energiast ei ole tööna kättesaadav
- Kumb kahest liikmest domineerib, sõltub temperatuurist
 - madalal T-l ruulib energia/entalpia liige ($G=H$, kui $T=0$)
 - kõrgel T-l muutub oluliseks aga entroopia (valikuvabadus kasvab T-ga)
- Miks ei ole kogu termodünaamilise süsteemi energia tööna kättesaadav?
 - Sest see energia on akumulieeritud molekulide soojusliku (kaootilise, mittekoherentse) liikumise näol
 - Niipea kui süsteemile soojuse vormis energiat juurde lisatakse või ära võetakse, ilmneb see vastavalt kas **temperatuuri** tõusuna või langusena
 - Soojusenergiat pole võimalik 100% tööks muuta (Carnot)

Vaba energia muut

- Nagu ikka, räägime energia puhul enamasti energia vahest, mitte energia absoluutväärtustest
- Vaba energia infinitesimaalse (lõpmata) väikese muutuse (ehk diferentsiaali) jaoks mingis protsessis (nt keemilises reaktsioonis) võime siis kirjutada:

- NB! Protsessi enda detaile (tasakaaluline) termodünaamika ei käsitle. Seda uurib keemiline kineetika
- Nii protsessi alg- kui lõppolek, mõlemad on tasakaalulised

$$G = H - TS$$

$$dG = G_{lõpp} - G_{algus}$$

$$dG = dH - \underbrace{d(TS)}_{TdS + SdT} \\ = dH - TdS - SdT$$

- Selle valemi tuletamisel on rakendatud **korruptise** **diferentseerimise reeglit**

$$y(x) = A(x)B(x)$$

$$\frac{d}{dx}y = A\frac{d}{dx}B + B\frac{d}{dx}A$$

$$dy = AdB + BdA$$

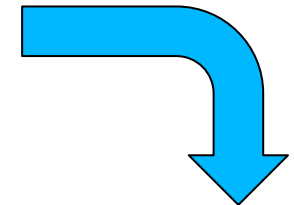
Termodünaamika (Gibbsi) põhivõrrand

$$G = H - TS$$

$$dG = G_{lõpp} - G_{algus}$$

- Vaba energia muut, st tööks konverteeritav energia, kui p ja T mõlemad võivad muutuda (aga $n=const$, st ainet protsessi käigus ei vahetata)

$$dG = \underbrace{dH}_{\substack{\underbrace{dU}_{Q - TdS} + \underbrace{pdV + W^{teised}}_{pdV + W^{teised}}} + \underbrace{pdV + Vdp}_{pdV + W^{teised}} - \underbrace{d(TS)}_{-TdS - SdT}$$



Konstantsel rõhul tehtav töö

TdI seadusest

$$dU = Q - W$$

Entroopia valemist

$$Q = TdS$$

$$dG(p, T) = Vdp - SdT - (W^{teised})$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i}$$

Paneme tähele, et...

$$dG(p, T) = Vdp - SdT$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i}$$

- Vaba energia muut
ehk tööks konverteeritav
energia
 - kasvab rõhu p suurenedes seda kiiremini, mida suurem on süsteemi ruumala V
 - Gaasidel eriruumala on kõige suurem
 - kahaneb (- märk!) temperatuuri T tõusuga seda kiiremini, mida suurem on süsteemi entroopia S
 - gaasidel on võrdsetel tingimustel suurim S

- Üldjuhul (kui $n \neq \text{const}$) sisaldab valem ka teisi, eelkõige (elektro)keemilise energiaga seotud liikmeid

$$dG(p, T) = Vdp - SdT - W^{\text{teised}}$$

- Vaba energia muut protsessides, kus p ja T ei muutu ($dp, dT=0$), siis

$$dG_{p, T} = -W^{\text{teised}}$$

Gaasi paisumisel-kokkusurumisel tehtav töö

- Tehtud töö (valem) sõltub keskkonna tingimustest
- Isobaarilises ($p = \text{const}$) protsessis

$$dW = Fdl = p \underbrace{Adl}_{dV} = p dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

- Isotermilises ($T = \text{const}$) protsessis muutub p rõhumise/paisumise käigus

$$dW = p(V) dV$$

Ideaalgasid võrrandist: $p(V) = \frac{RT}{V}$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = RT(\ln V_2 - \ln V_1) = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

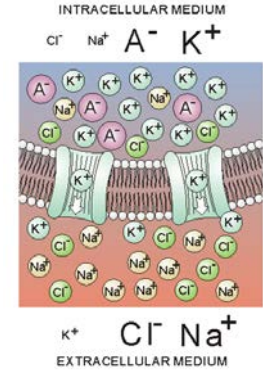


$$W = p\Delta V \quad (p = \text{const})$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (T = \text{const})$$

NB!
Valem kehtib
1 mooli kohta

Kasulik üldistus



- Igasuguse ruumala, rõhu ja/või kontsentratsiooni muutusega kaasneb energeetiline efekt, mis on võrdeline RT -ga
 - Oluline silmas pidada nt rakuprotsessides

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (T = \text{const})$$

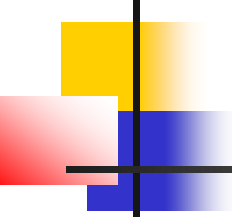
$$p_i V_i = \text{const}; V \propto \frac{1}{p}$$

$$W = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$p_i = c_i p$$

$$W = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

$$p = p \frac{\sum n_i}{n} = \sum_i \frac{n_i}{n} p = \sum_i c_i p = \sum_i p_i$$



(Elektro)keemiline potentsiaal

- Keemiline potentsiaal on **vaba energia** arvutatuna ühe mooli aine kohta (1 mooli aine vaba energia)
- Kui tegu on elektriliselt laetud ainega, siis räägitakse **elektrokeemilisest potentsiaalist**

$$\mu = \frac{G}{n}$$

- Erinevalt vabast energiast, on (elektro)keemiline potentsiaal **intensiivne parameeter**

Td põhivõrrand üldjuhul (avatud süsteemis)

Kui $dp, dT = 0$

$$\frac{dG}{dn} = \mu$$

$dG = \mu$, kui $dn = 1$

- Vaba energia muut **üldjuhul**,
kui $p, T, n_i \neq \text{const}$

$$G = \mu n$$

$$dG = d(\mu n) = n \underbrace{d\mu}_{vdp - sdT} + \mu dn$$

$$= \underbrace{V}_{nv} dp - \underbrace{S}_{ns} dT + \mu dn$$

Gibbsi võrrand

$$d\mu = vdp - sdT$$

v, s – molaarsed

(st intensiivsed) suurused

- Ühekomponentse segu keemilist potentsiaali konstantsel T -l & p -l võib käsitleda kui **vaba energia** (töö tegemise võime) muutu 1 mooli aine **lisamisel** süsteemile (või eemaldamisel süsteemist)
 - Füüsikud räägivad tavaliselt 1 osakese lisamisest ja/või eemaldamisest

(Elektro)keemiline potentsiaal

- Keemiline potentsiaal konstantsel temperatuuril sõltub **aine kontsentratsioonist** C
- Elektrokeemiline potentsiaal sõltub lisaks **elektrivälja potentsiaalist** Ψ
- Üldjuhul sõltub ta ka välisest rõhust, gravitatsioonivälja potentsiaalst (gh), magnetväljast jne.
Neid sõltuvusi me järgnevalt lihtsuse huvides ignoreerime
- Potentsiaali mõõdetakse standardpotentsiaali μ^* suhtes**
 - määratud 1M, 1 atm ja 0 (või ka 20) C juures (aga ikka K skaalat kasutades)

$$\mu_k = \mu_k^* + RT \ln C$$

$$\mu_{keemiline} = \mu_k^* + RT \ln C$$

$$\mu_{elektrokeemiline} = \mu_{elke}^* + RT \ln C + zF\Psi$$

Siin:

μ^* - standardpotentsiaal

C - aine molaarne kontsentratsioon

Ψ - elektriline potentsiaal

F - 1 mol elektronide laeng ehk Faraday arv

$$F = N_A q$$

$$F = 96485.3383(83) \text{ C/mol}$$

z - ionisatsiooniaste

$$d\mu = \mu - \mu^* = RT \ln C$$

Keemilise potentsiaali muudu $\Delta\mu$ sisu

- Mäletame, et jõud iseloomustab potentsiaalse energia muutumise kiirust ruumis
- Keemiline potentsiaal on samuti potentsiaalne energia
- Seega võime täiesti üldiselt kirjutada:

$$F = -\frac{d\mu}{dr}$$

$$d\mu = -Fdr$$

- Edasi üldistades võime öelda, et keemilise potentsiaali vahe on töö, mis kulub 1 mooli aine üleviimiseks ühest ruumipunktist teise, mille potentsiaalide vahe on $d\mu$

$$1 \text{ mool} \times |d\mu| \equiv w$$

- Töö, mida peab tegema n mooli üleviimiseks, on siis:

$$W = n \cdot w = n \cdot d\mu$$

$$\text{Kui } d\mu = 0, \text{ siis } W = 0$$

- $d\mu$ arvulise väärtuse arvutame valemist

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C}{C^*} + zF \Delta\Psi + V \Delta p$$

- Viimane valem kehtib ka laenguga aine ja ruumis muutuva rõhu üldjuhul

Faraday arv (konstant)

$$RT = 8.315 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 293K = 2436 \frac{J}{mol} = 2.44 \frac{kJ}{mol}$$

$$1V = 96480 \frac{J}{mol} \approx 100 \frac{kJ}{mol} \Leftrightarrow 40RT$$

$$1RT (\text{toatemperatuuril}) \approx 0.025V = 25mV$$

$$1eV \approx 1.6 \cdot 10^{-19} \frac{J}{molekul} \Leftrightarrow 40k_B T$$

$$1k_B T \approx 0.025eV$$

$$U = \frac{\Delta E_p}{q}$$

$$[V] = \frac{[J]}{[C]}$$

$$1eV = 1V \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} C \\ = 1.6 \cdot 10^{-19} J$$

Faraday arv ehk Faraday konstant on füüsikas ja keemias kasutatav konstantne arv, mis näitab ühe mooli elektronide elektrilaengu absoluutväärtust

Faraday arv saadakse Avogadro arvu korrutamisel elektroni laenguga

Faraday konstandi väärtus on 96 485,3415 C/mol

Ühe elektroni viimisel läbi potentsiaalide vahe 1 V tehakse tööd 1 elektronvolt (eV)

Elektrivälja kahe punkti potentsiaalide vahe on 1 V kui laengu 1 C viimisel ühest punktist teise tehakse tööd 1 J

Siit: Kui läbi potentsiaalide vahe 1 V viiakse 1 mool elektrone, siis tehakse 96485.3 J tööd

$$\Delta E = zFU$$

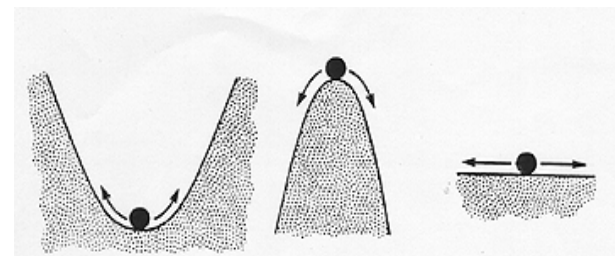
Mis meil sellest „Gibbsist“ kasu on?

$$dG = d(\mu n) = n \underbrace{d\mu}_{vdp - sdT} + \mu dn$$

$$= \underbrace{V}_{nv} dp - \underbrace{S}_{ns} dT + \mu dn$$

Rakendusi:

- Gaaside, lahuste (sh elektrolüütide) jne omadused
- Faasisiirete suund funktsioonina P, T, V, S
- Keemiliste reaktsioonide suund, kiirus ja tasakaal
- jpm



$$dG = G_{lõpp} - G_{algus}$$

$$dG = 0 \quad \text{tasakaal}$$

$$dG < 0 \quad \text{spontaanne}$$

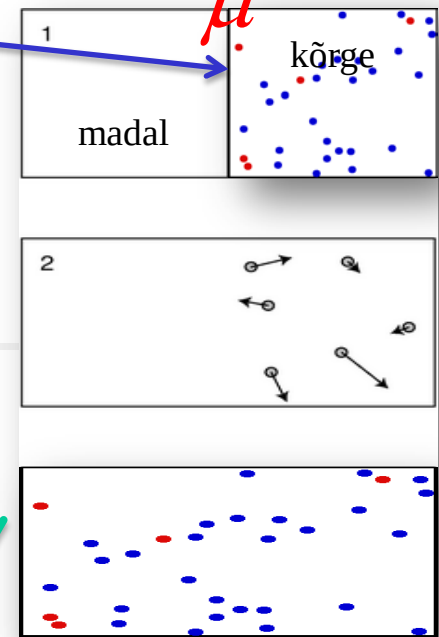
$$dG > 0 \quad \text{mittespontaanne}$$

Eemaldatah vahesein

Gaaside difusioon– liikumine keemilise tasakaal poole

- Kõik loomulikud protsessid pürivad antud süsteemi koguenergiele vastava kõige stabiilsema oleku- tasakaalu-poole
- Gaasides nimetatakse seda protsessi difusiooniks

aeg



- Difusiooni liikumapanevaks jõuks on kontsentratsioonide, üldisemalt keemilise potentsiaali, erinevus
- Tasakaaluasendile vastab aine ja (ideaalse gaasi puhul kineetilise) energia ühtlane ruumiline jaotus, mis makroskoopilises mõttes ajas ei muutu ja maksimaalne entroopia

Osmoos

- Osmoos on nähtus, mis on seotud membraani erineva läbitavusega lahusti ja lahustunud aine jaoks
- Lahuse vaba energia on suurema valikuvabaduse (entroopia) tõttu madalam kui puhtal lahustil.
- Seepärast liigub lahusti osmoosis lahuse poole



Osmootse rõhu põhjustab lahuse ja puhta lahusti erinev keemiline potentsiaal

$$pV = nRT$$

$$p = \frac{n}{V}RT = cRT$$

- **Osmootne rõhk** on rõhk, mida tuleb rakendada lahusele, et takistada lahusti (nt vee) liikumist (diffusiooni) läbi membraani lahuse poolele
- **Piisavalt lahja (<1 M) lahuse** korral võib **soluudi** molekulide vahelisi vastastikmõjusid mitte arvestada ja käsitleda lahustunud ainet kui **ideaalset gaasi**
- Kui lahustunud aine dissotsieerub, siis tuleb osakeste kontsentratsiooni arvutamisel summeerida kõikide komponentide molaarsed kontsentratsioonid

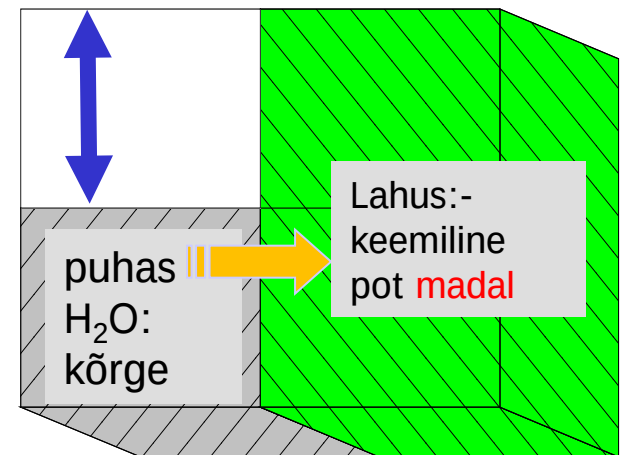
Kontsentratsioonide erinevusest tingitud osmootne rõhk :

$$\pi = \Delta cRT, \text{ kus } \Delta c = \frac{\Delta n}{V}$$

Kui kõrgele vee sambale see vastab?

$$p = \frac{F}{S} = \frac{Fh}{Sh} = \frac{mgh}{V} = \rho gh = \Delta cRT$$

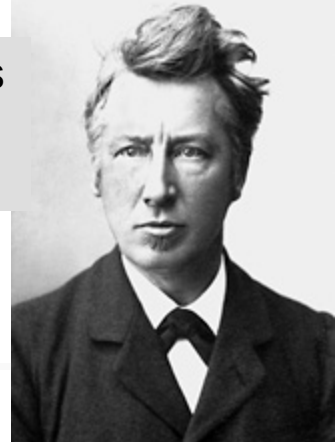
$$h = \frac{\pi}{\rho g} = \frac{\Delta cRT}{\rho g} \text{ (sõltub } T \text{ - st!)}$$



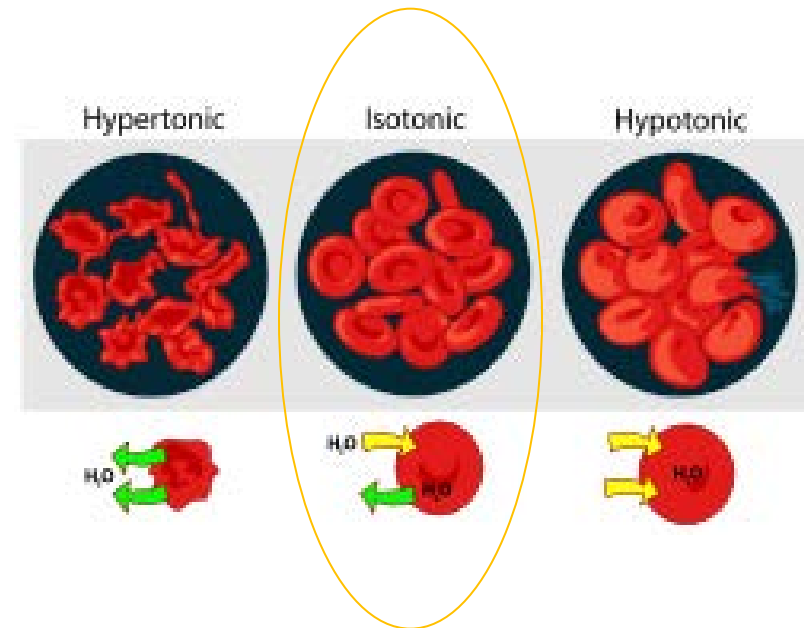
Kui suur on puhta vee molaarne kontsentratsioon?

Osmoregulatsioon loomsetes rakkudes

Jacobus Henricus
van 't Hoff
1852-1911



- Loomsetes rakkudes reguleeritakse rõhku rakkudevahelises koevedelikus lahustuvate ainete abil, mis võrdsustavad osmootse rõhu (keemilise potentsiaali) rakus ja väljaspool seda
- Osmootsete ainete kontsentratsioon rakkudes on $\sim 0.3\text{ M}$ (füsioloogiline lahus)
- Paistetud on üks osmoregulatsiooni näiteid

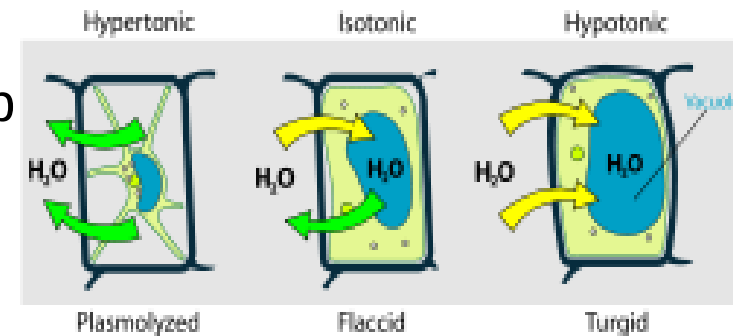
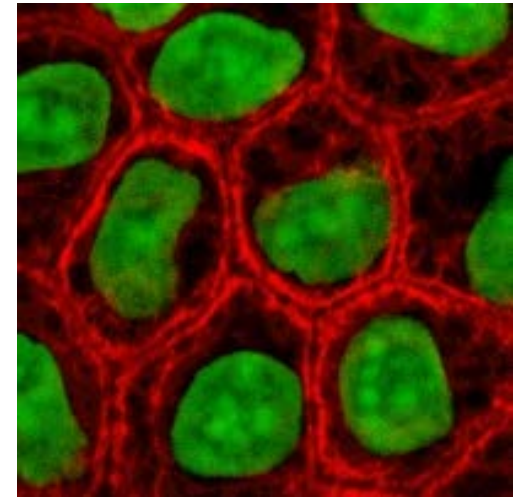


Osmoregulatsioon taimedes

$$\pi = \Delta cRT$$

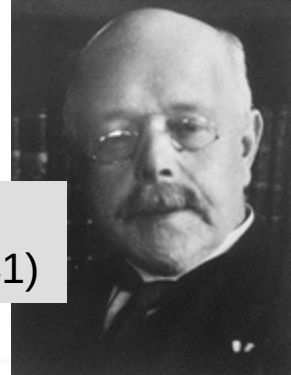
$$\Delta C = \Delta n/V$$

- Taimedes on rakkude vahel vähe lahustunud ainet
- Nende erisuseks on **tugev rakusein**, mis koosneb tselluloosist ja pektiinsetest ühenditest ja mis kannatab suurt (kuni 30 atm) rõhku, nn **turgorit**
- Peamised osmolüütikumid taimedes on suhkrud/tärklis, K^+ , orgaanilised happed
 - Tärklis on suhkru monomeeridest koosnev biopolümeer**
- Kui turgor läheb liiga kõrgeks, siis sünteesitakse suhkrust tärklis, mis sadeneb lahusest välja (lahustunud aine kontsentratsioon väheneb ja vastavalt ka osmootne rõhk).
- Rõhu liigsel alanemisel, vastupidi, tärklis hüdrolüüsitakse suhkruks



Nernsti tasakaaluline potentsiaal

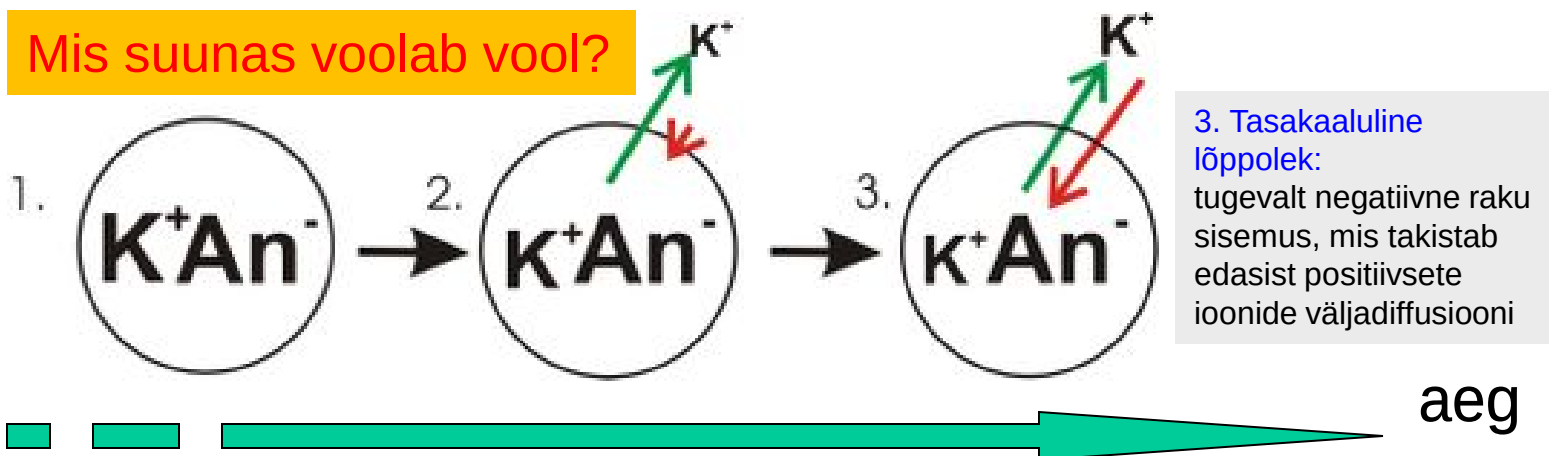
Walther Hermann
Nernst (1864-1941)

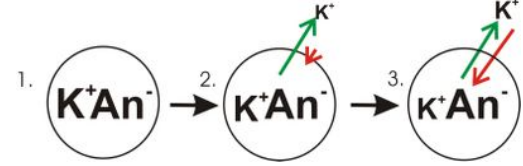


Oletame, et meil on rakk, milles on lahustunud soolad ja rakumembraan on läbitav vaid ühte tüüpi (nt kationide (+ laenguga)) ionide jaoks

1. **Mittetasakaalne algolek:** raku sisemus tervikuna neutraalne, väljaspool rakku ionid puuduvad
2. Elektrokeemilise potentsiaali erinevuse tõttu liiguvad K^+ ionid membraani teisele poole (anioonide jaoks pole membraan läbitav)

Nernsti huvitas, millise kontsentratsiooni erinevuse juures difusioon katkeb?





Nernsti tasakaaluline potentsiaal

$$\Delta\mu_{in-out} = RT \ln \frac{C_{in}}{C_{out}} + zF(\Psi_{in} - \Psi_{out})$$

$$\Delta\mu_{in-out} = 2.3RT \lg \frac{C_{in}}{C_{out}} + zF(\Psi_{in} - \Psi_{out})$$

Tasakaalu tingimus: $\Delta\mu_{in-out} = 0$

$$2.3RT \lg \frac{C_i}{C_o} = zF(\underbrace{\Psi_o - \Psi_i}_{\Delta\Psi})$$

Nernsti võrrand

$$\Delta\Psi = \frac{2.3RT}{zF} \lg \frac{C_{in}}{C_{out}}$$

Kust tuleb 2.3?

$$X = 10^{\log X} = e^{\ln X}$$

$$\log X = \ln X \log e \approx 0.43 \ln X$$

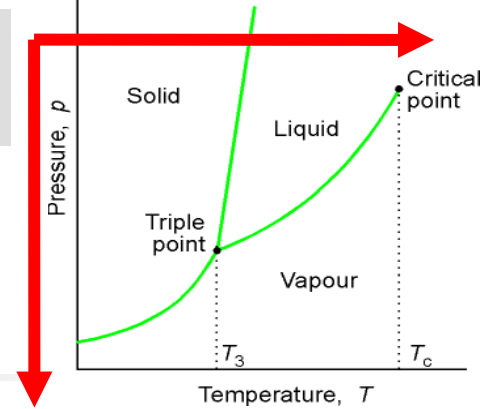
$$\ln X = \frac{\log X}{\log e} \approx 2.3 \log X$$

- Tüüpilised tasakaalulised membraanipotentsiaalid: 0.1-0.2 V
 - Sellele vastab elektrivälja tugevus (jõud) $\sim 10^5$ V/cm
 - Kuidas see arv on saadud?
 - Arvutage, milline kontsentratsioonide erinevus vastab membraanipotentsiaalile 0.1V?

Süsteem stabiliseerub, kui
 T tõuseb ja/või p langeb

Gibbsi võrrandi rakendusi:

Aine faasid funktsioonina p -st ja T -st



- Vaba energia määrab, millises faasis on aine antud T ja p juures
- Termodünaamika põhivõrrandist

$$dG = Vdp - SdT - W_{teised}$$

tulenevad üldised reeglid faaside kohta

- Märkus: Aeg-ajalt me jätame töö liikme lihtsuse huvides võrrandist välja

- Iga aine pürib antud tingimustel kõige madalama vaba energiaga oleku poole
- Rõhu kasvades vaba energia kasvab - süsteem destabiliseerub
- Temperatuuri kasvades vaba energia väheneb - süsteem stabiliseerub

$$dG = G_{lõpp} - G_{algus}$$

$$dG = 0 \quad \text{tasakaal}$$

$$dG < 0 \quad \text{spontaanne}$$

$$dG > 0 \quad \text{mittespontaanne}$$

Vaba energia tundlikkus p ja T suhtes sõltub aine faasist

- Faaside tundlikkus p ja T muutumise suhtes sõltub faasi olekuparameetritest:
 - (mooli) ruumalast V
 - (mooli) entroopiast S
- Tundlikkust mõõdab Gibbsi funktsiooni tõus (dG/dp , dG/dT)
- See erineb ühe ja sama aine erinevate faaside puhul
 - gaas
 - vedelik
 - tahkis



sest vastavad moolaarsed V -d ja S -d erinevad, kasvades noole suunas

$$dG = Vdp - SdT$$

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

Miinus märk tähendab, et positiivse dT korral on vaba energia muut dG negatiivne

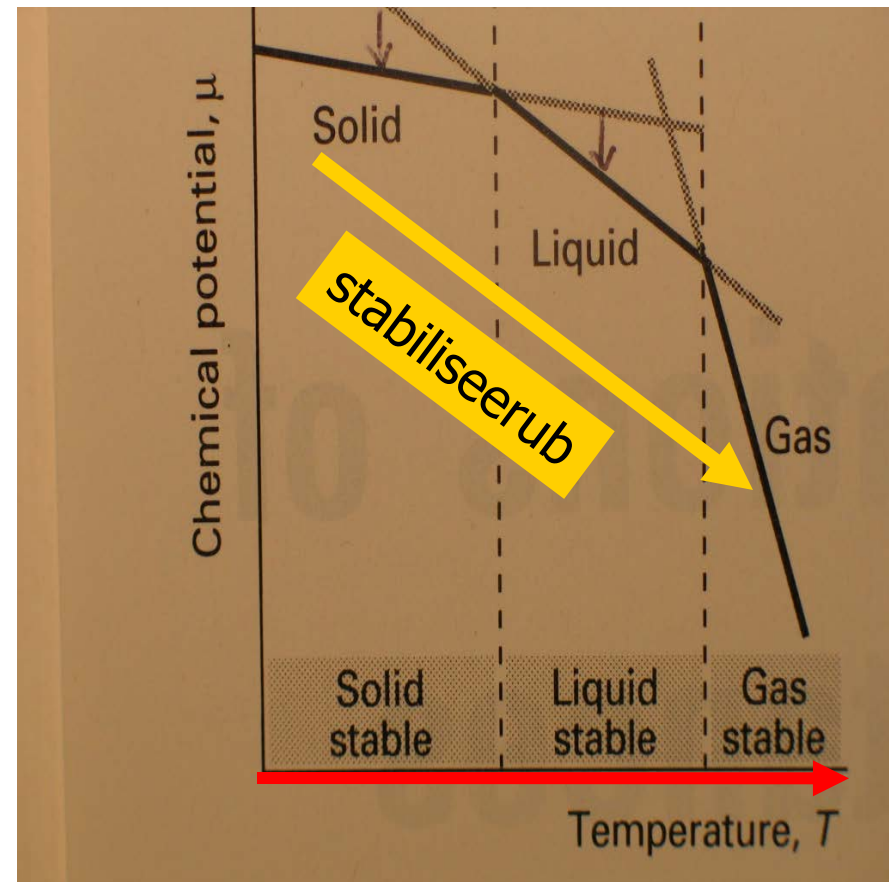
$$dG = Vdp - SdT$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

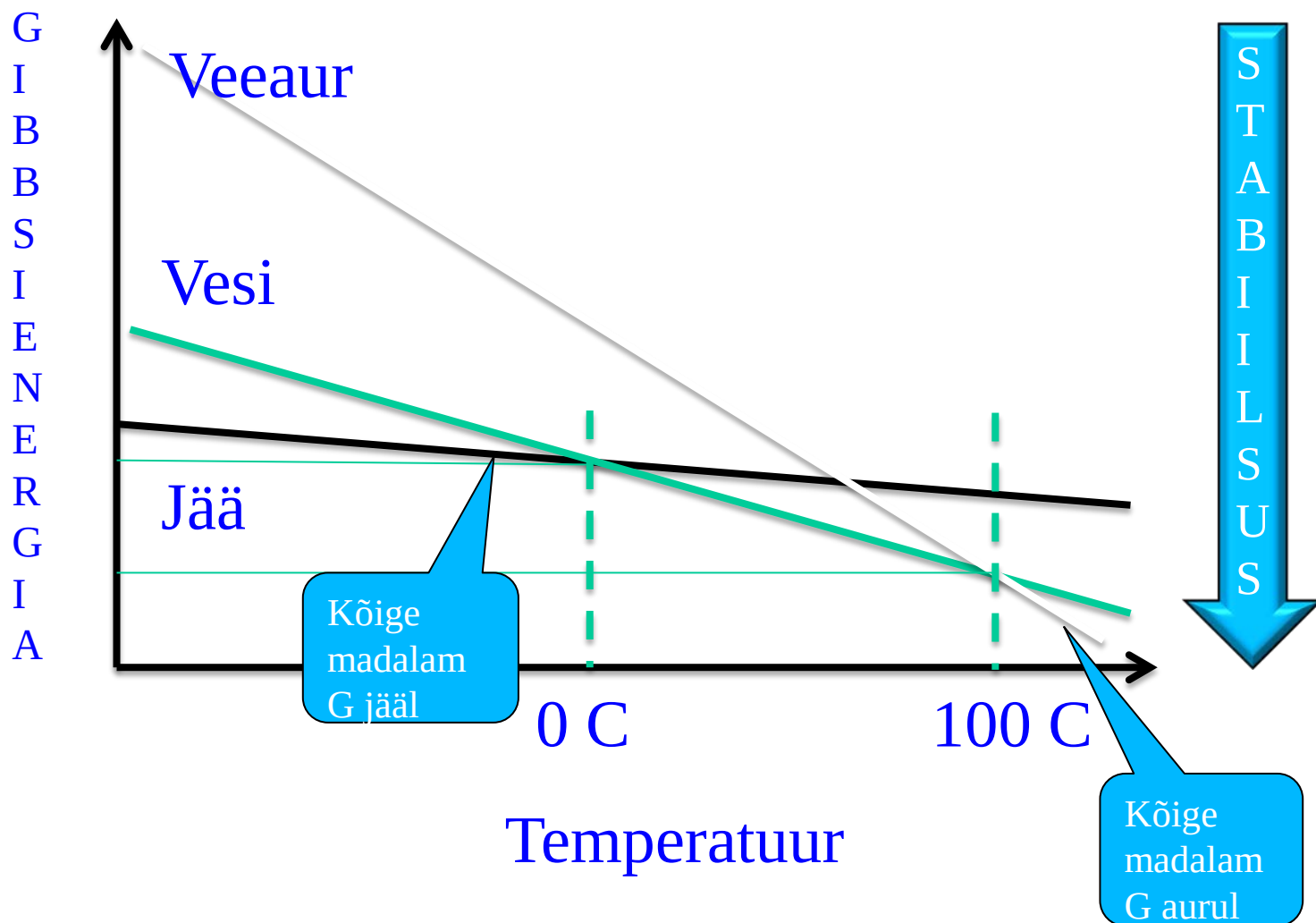
Tõus negatiivne!

Faasisiirete suund temperatuuri muutmisel

- Mooli entroopia teiste võrdsete tingimuste puhul on suurim gaasidel ja väikseim tahkistel
- Ühtlasi tähendab see, et T muutuste suhtes on kõige tundlikumad (tõus suurim) gaasid ja kõige ükskõiksemad tahkised
- Tulemusena eksisteerivad kõik materjalid piisavalt kõrgetel T -l gaasifaasis



Näide: Vee faaside T-sõltuvus

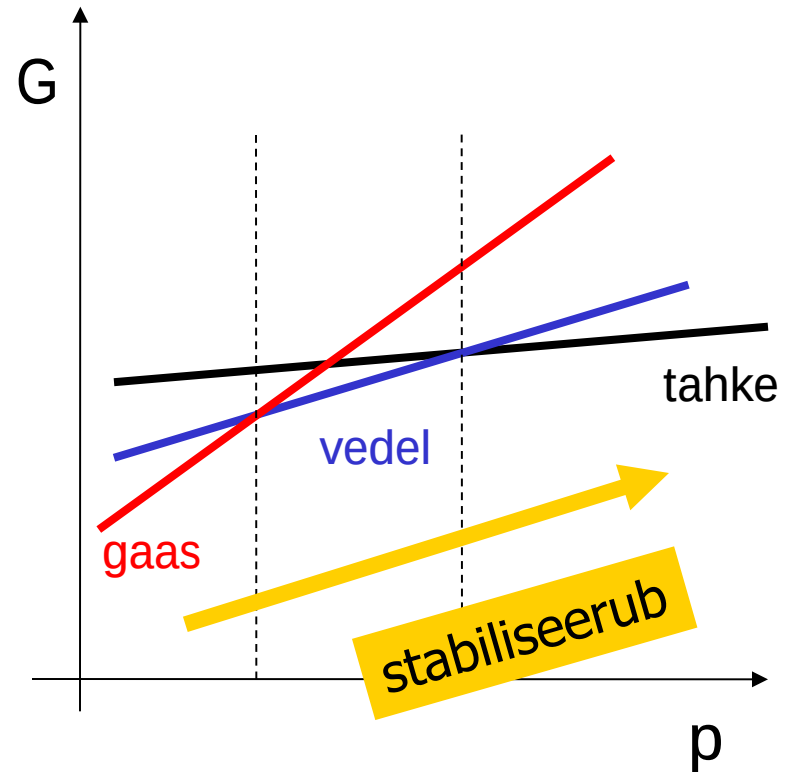


Faasisiirete suund rõhu muutmisel

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V$$

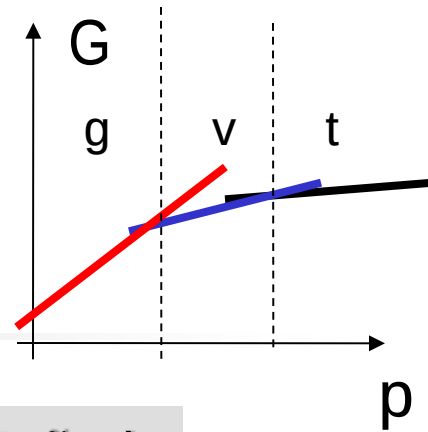
Tõus +

- Mooli ruumala on teiste võrdsete tingimuste puhul suurim gaasidel ja väikseim tahkistel
- See tähendab, et p muutuste suhtes on kõige tundlikumad gaasid ning kõige ükskõiksemad tahkised
- Tulemusena tahkuvad (peaaegu) kõik ained piisavalt kõrgel rõhul



$$dG = Vdp - SdT$$

Kuidas rõhk puhta aine sulamis- ja keemistäppi mõjutab?

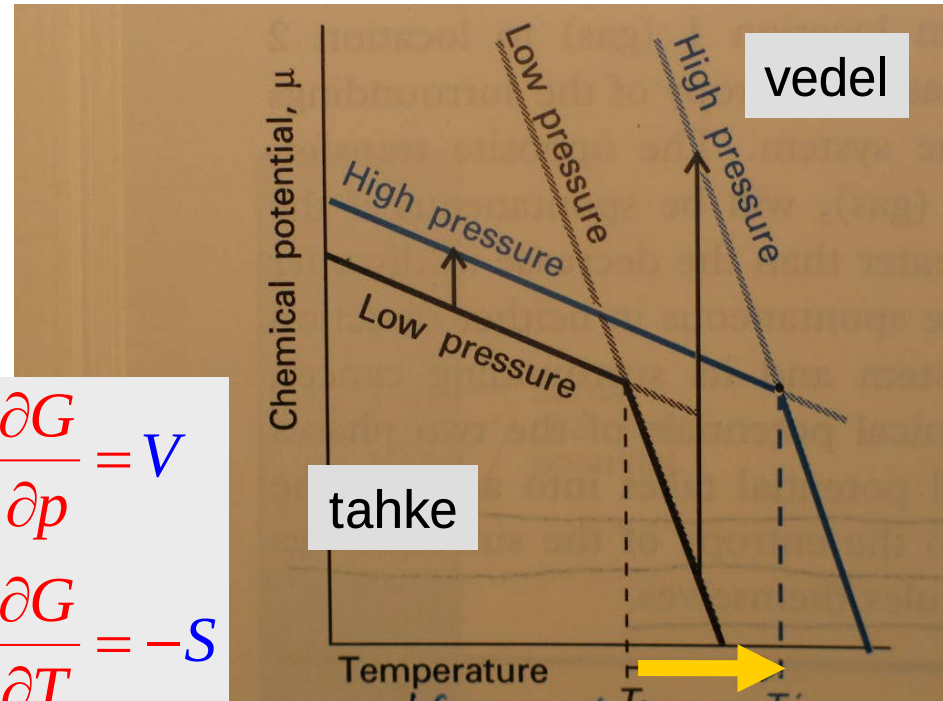


Tahkise entroopia (T tõus)
on < kui vedelikul

- Intuiitiivselt võiks arvata, et need temperatuurid kasvavad, sest rõhk surub ainet rohkem kokku
- See intuitsioon vastab teooriale
- Rõhu kasvades vaba energia suureneb nii vedelikus kui tahkises
- Aga vedelikes on kasv suurem, sest

$$V_{vedel} > V_{tahke}$$

- Seepärast püsivad tahkised stabiilsetena kõrgema T-ni
- Seega tahkiste **sulamistäpp** ja ka vedelike **keemistäpp** reeglina rõhuga **kasvavad**



$$\frac{\partial G}{\partial p} = V$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

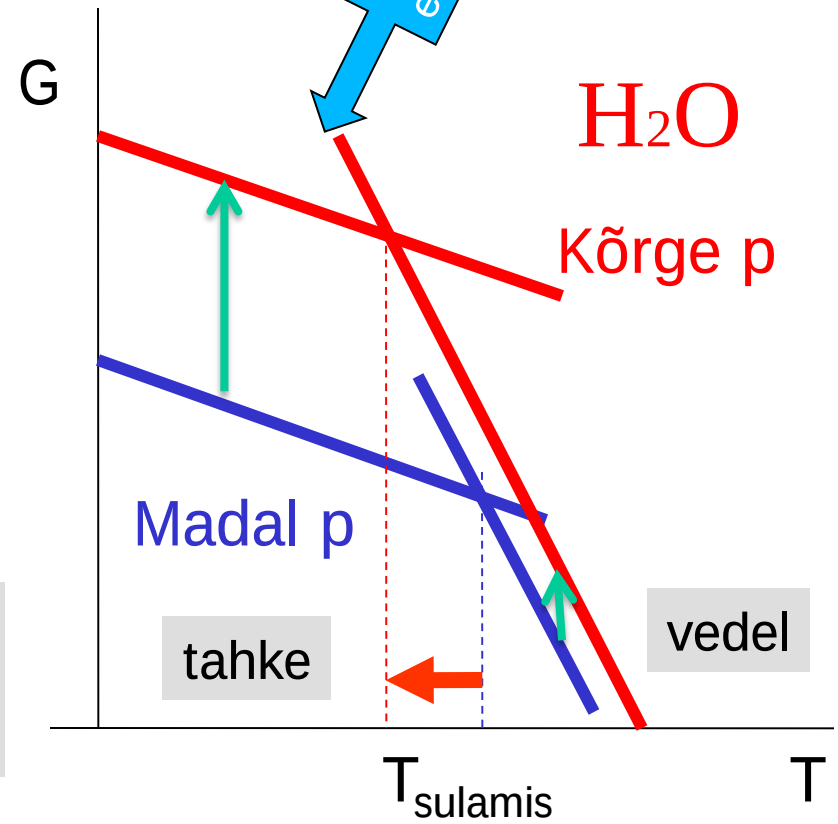
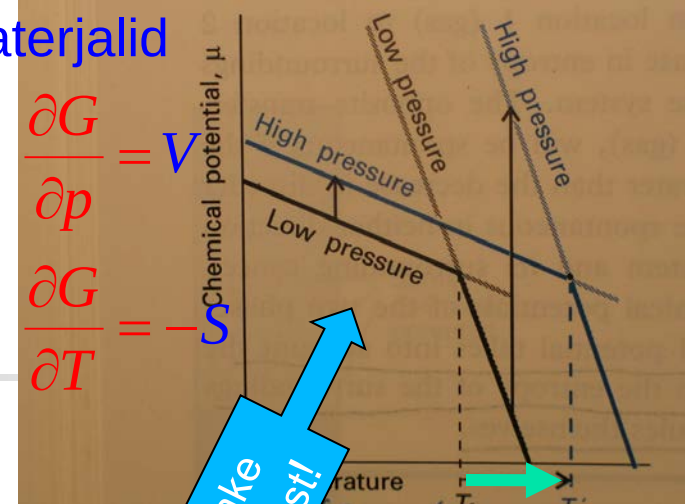
Puhta vee külmumis-temperatuur

- Erandiks on vesi, sest

$$V_{\text{vesi}} < V_{\text{jää}}$$

- n Vee külmumistemperatuur seega rõhuga väheneb (suure p all säilitab vesi vedela oleku madalama T -ni)
- n Tänu sellele kaanetuvad talvel veekogud (ja ei külmu põhjani läbi) ning saame uisutamisest

Rõhu kasvades vaba energia suureneb. Tahkise entroopia on vedeliku omast väiksem, sestap väiksem (negatiivne) tõus.



Gibbsi võrrandi rakendusi:

Reaktsiooni suund, kiirus ja tasakaal

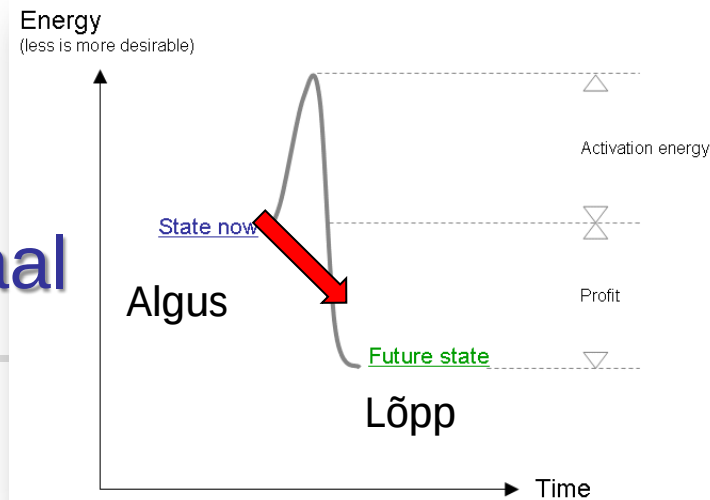
- Termodünaamika määrab ka keemiliste reaktsioonide

- suuna
- kiiruse
- tasakaalu

$$dG = Vdp - SdT - W^{teised}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i}$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i}$$

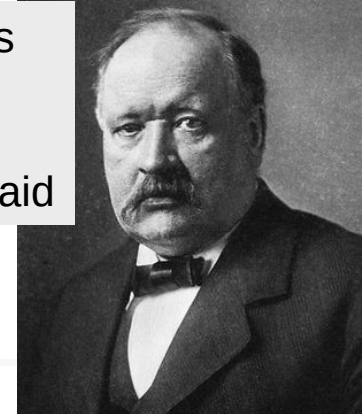


- **Suund:** Kõik spontaansed protsessid toimuvad **vaba energia vähenemise suunas, $dG < 0$**
 - St suunas, mis **vähendab** reaktsioonist osavõtvate ainete **siseenergiat ja/või suurendab** nende **entroopiat**)
- Reaktsiooni **kiiruse** määrab reagentide **keskmine kineetiline energia aktivatsioonienergia suhtes**
- **Tasakaalu** (reaktsioonis osalevate molekulide tasakaalulise kontentratsioonide suhte) määrab reaktsiooni **alg- ja lõppoleku vaba energia vahe**

$$1M = \frac{1 \text{ mool ainet}}{1l \text{ lahuses}}$$

$$1l = 10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

Svante August Arrhenius
(1859-1927)
füüsikalise keemia ja
keemilise kineetika rajajaid



Reaktsiooni kiirus

- Reaktsiooni kiirus r (rate) on võrdeline reagentide kontsentratsiooniga C

- r mõõdetakse ühikutes mooli/s ehk M/s

$$r = kC$$

- Proportsionaalsustegurit k kutsutakse kiiruskonstandiks

- Mõõdetakse ühikutes $1/s$

- Kiiruskonstant iseloomustab ajaühikus toimunud reaktsioonide arvu (Arrhenius 1889):

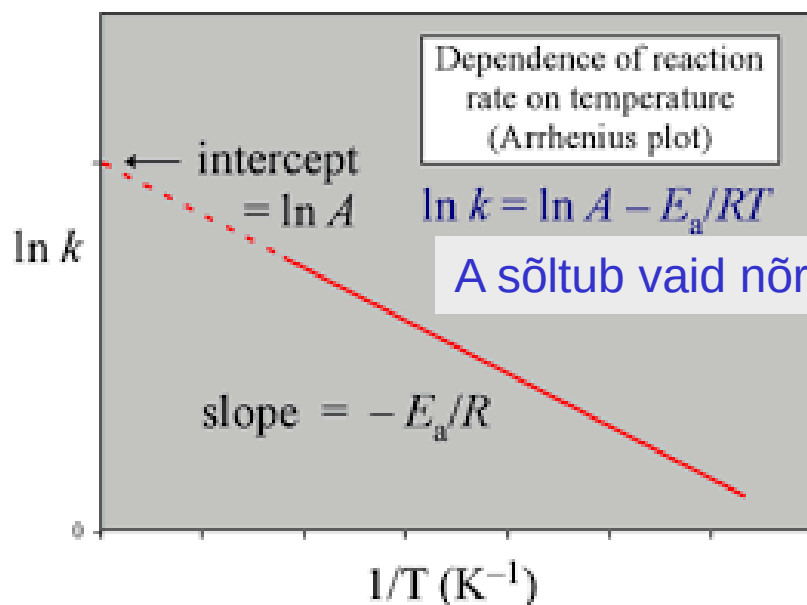
$$k(T) = K \frac{v_l(T)}{\lambda} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- Kiiruskonstant sõltub tugevalt (eksponentsiaalselt) aktivatsioonienergiast ja temperatuurist

k sõltuvus T -st (Arrheniuse sõltuvus)

$$k = K \underbrace{\frac{v_l}{\lambda}}_A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



Arrhenius Plot

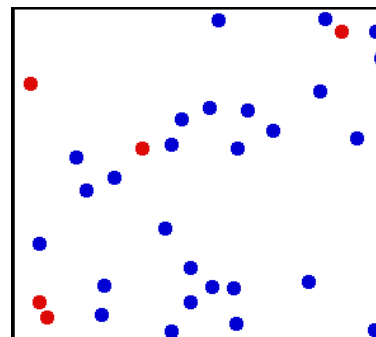
- Rearrange the Arrhenius Equation

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

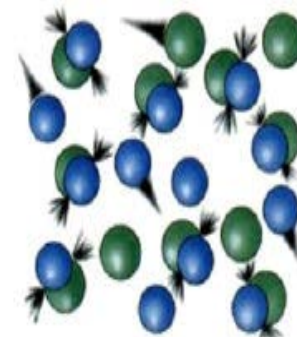
Y axis Intercept Slope X axis

- K on dimensioonitu nn **kujutegur**, mis arvestab reaktsiooni kiiruse sõltuvust põrkuvate molekulide **kujust ja orientatsioonist**
- $\frac{v_l(T)}{\lambda}$ on **põrkesagedus**, kus $v_l(T)$ on **lineaarkeskmine** (mitte ruutkeskmine!) **kiirus** ja λ on **vaba tee pikkus**
- Boltzmanni faktor $e^{-E_a/RT}$ arvestab **aktivatsioonibarjääri E_a ületavate molekulide arvu**

Molekulide põrkesagedus



Low concentration = Few collisions



High concentration = More collisions

- Keemiliste reaktsioonide seisukohalt on oluline molekulide põrkesagedus ν , mis gaasides avaldub temperatuurist sõltuva lineaarkeskmise liikumiskiiruse ja temperatuurist mittesõltuva vaba tee pikkuse λ kaudu

$$\nu = \frac{v_l(T)}{\lambda} = \frac{500}{10^{-7}} = 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{l}{4\sqrt{2}\pi d^2 C}$$

d – molekuli läbimõõt

- Vaba tee pikkus sõltub kontsentratsioonist c ja osakeste geomeetriast d , kuid ei sõltu T -st, st liikumiskiirusest

Hindame vaba tee pikkust 1M gaasides

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi (3 \cdot 10^{-10})^2 \frac{6.03 \cdot 10^{23}}{0.02415}} = 1.003 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 100.3 \text{ nm}$$

- Võrreldes gaasidega on lahustes põrkesagedus vähemalt 3 suurusjärku suurem
Miks?

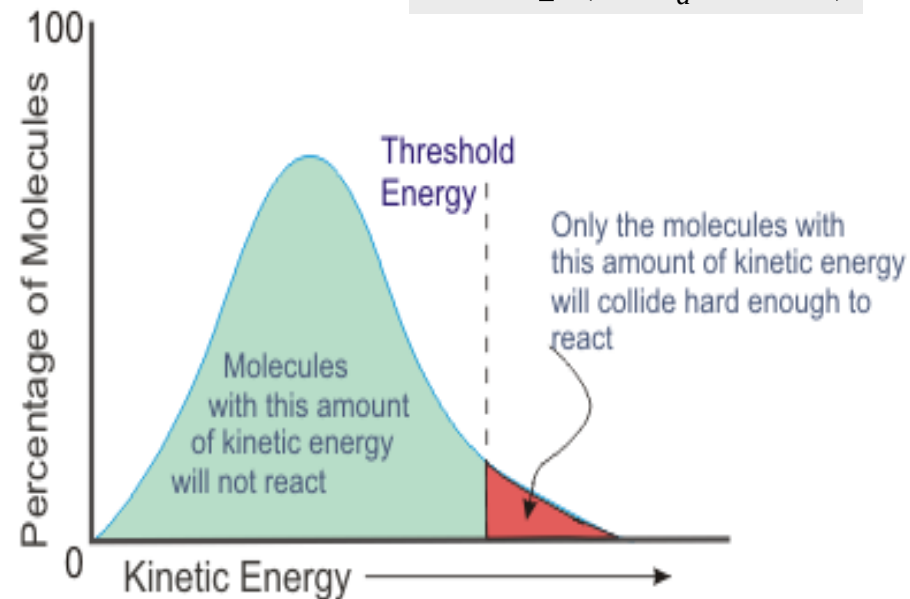
Reaktsiooni kiiruse sõltuvus aktivatsioonienergiast

$$r = kC$$

$$\propto \exp(-E_a / RT)$$

- Boltzmanni faktor $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ määrab aktivatsioonienergiat E_a ületava kineetilise energiaga molekulide suhtelise arvu ja selle sõltuvuse temperatuurist

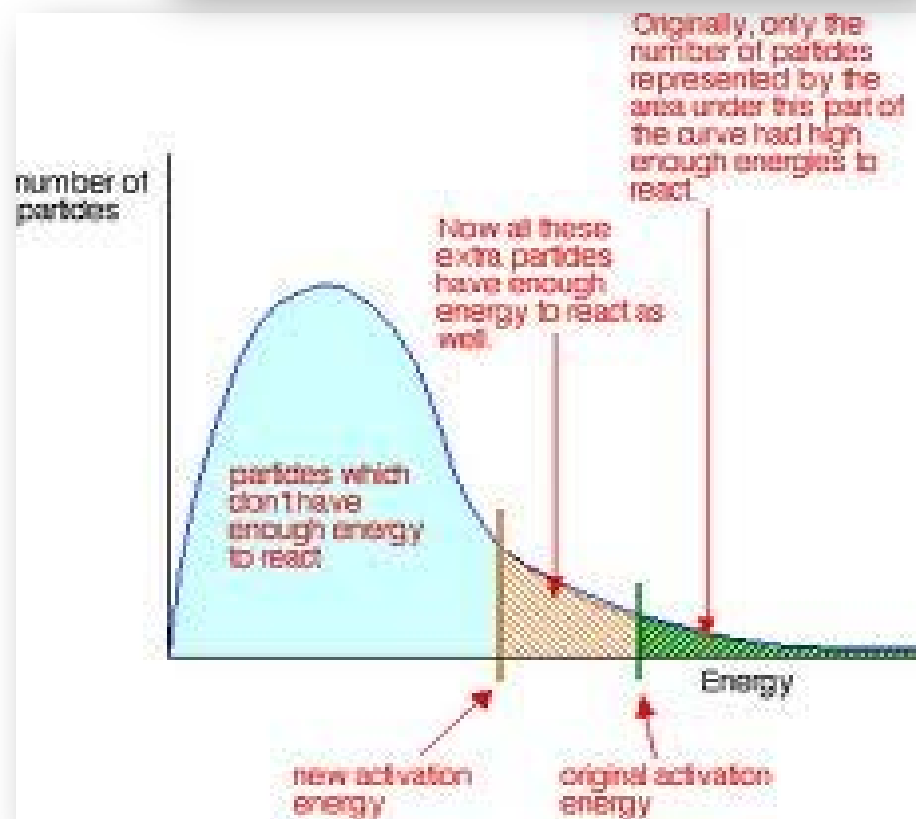
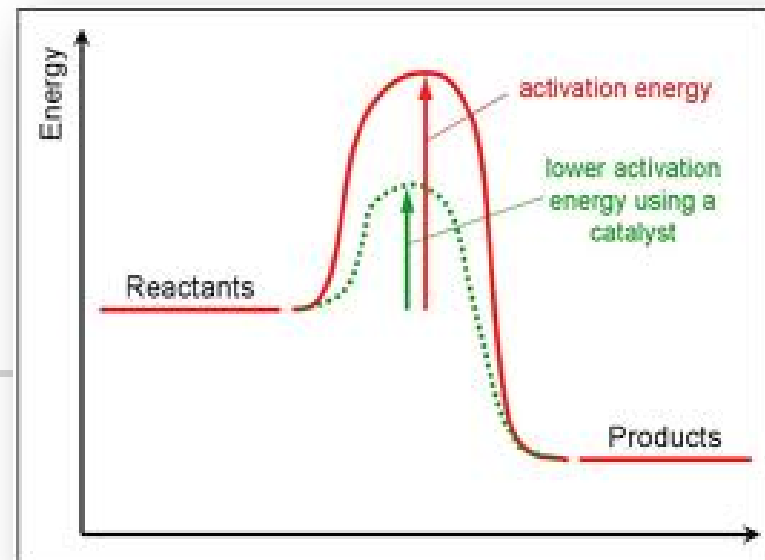
$$\frac{n(E_a)}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



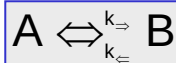
Aktivatsioonienergiat muutes
saab reaktsiooni kiirust timmida.
Seda tööd teevad ensüümid

Katalüsaatorite/ ensüümide toime

- Katalüsaatorid ja ensüümid (bioloogilised katalüsaatorvalgud) muudavad reaktsiooni kiirust E_a -d oluliselt väiksemaks
- Nimi katalüüs pärineb Berzeliuselt (1836), kaasaegne seletus aga W. Ostwaldilt (1894)
- NB! Elu jaoks on tähtis nii reaktsioonide kiirendamine kui ka aeglustamine
- Katalüsaatorid/ensüümid ei muuda reaktsiooni tasakaalu, mis sõltub ainult ΔG



Reaktsiooni tasakaal



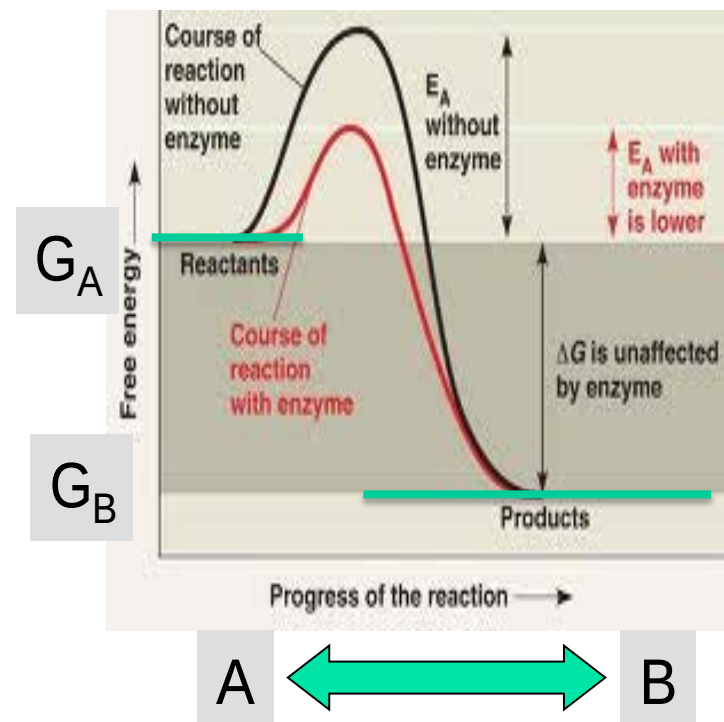
A ja B võivad olla valgu erinevad konformatsioonid

Tasakaalu tingimus:

pärisuunaline kiirus_→ = vastassuunaline kiirus_←

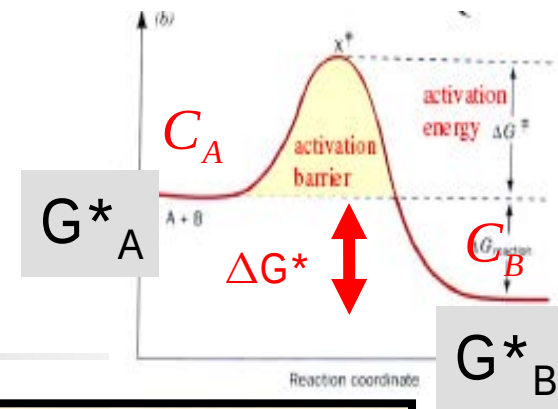
$$k_{\rightarrow} C_A = k_{\leftarrow} C_B$$

- Keemiline tasakaal on olukord, kus reaktsiooni päri- ja vastassuunalised aine vood on võrdsed
- Boltzmanni jaotusest järeldeb, et $T > 0$ korral on kõik reaktsioonid põhimõtteliselt pöörduvad, sest segus esineb alati ka selliseid pörkeid/osakesi, mis on piisavalt suure energiaga lõhkumaks olemasolevaid keemilisi sidemeid
- Tasakaal on seega dünaamiline
- Tasakaalus on
 - keemiline potentsiaal ühesugune kogu ruumalas
 - süsteemi entroopia suurim



Reaktsiooni tasakaalukonstant

- Numbriliselt iseloomustab reaktsiooni tasakaalu **tasakaalukonstant K** , mida me defineerime kui pärisuunalise ja vastassuunaliste reaktsioonide kiiruskonstantide suhet
- Tulenevalt Boltzmanni jaotusest, ei lähe reaktsioon kunagi päris lõpuni, millele vastaks $K = \infty$
- Tegelikult arvutatakse tasakaalukonstanti
 - keemilises tasakaalus olevate molekulide **kontsentratsioonide suhte** kaudu
 - reaktsiooni alg- ja lõppolekute **standardtingimustel mõõdetud vabade energiate vahe ΔG^*** kaudu
 - Standardtingimused (tähistab *) on: 1 atm; 0 või 20°C; 1M



Tasakaalu tingimus:

$$k_{\rightarrow} C_A = k_{\leftarrow} C_B$$

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{C_B}{C_A}$$

Asendades

$$k \propto e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

saame:

$$e^{-\frac{E_{aA}}{RT}} C_A = e^{-\frac{E_{aB}}{RT}} C_B$$

$$K = \frac{C_B}{C_A} = e^{-\frac{\Delta G_{B-A}^*}{RT}}$$

Tasakaal ei sõltu aktivatsioonienergiast

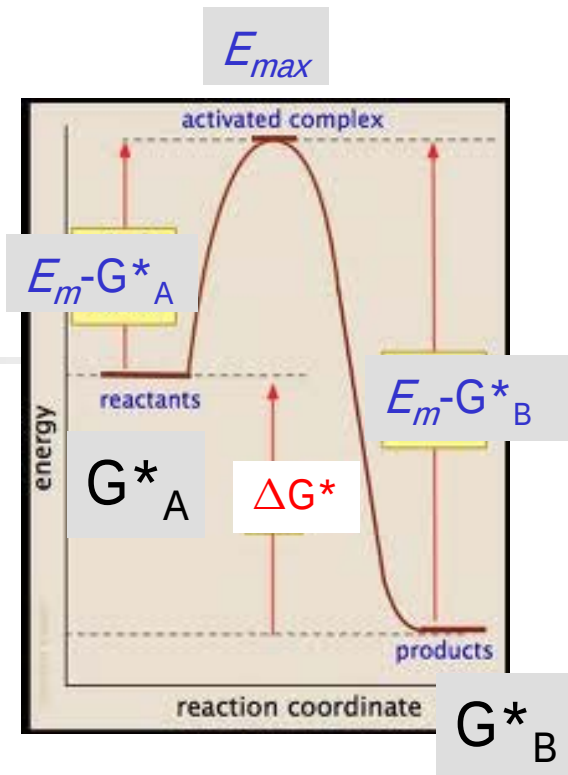
$$k_{\Rightarrow} \propto e^{-\left(\frac{E_a \Rightarrow}{RT}\right)} = e^{-\left(\frac{E_{\max} - G_A^*}{RT}\right)}$$

$$k_{\Leftarrow} \propto e^{-\left(\frac{E_a \Leftarrow}{RT}\right)} = e^{-\left(\frac{E_{\max} - G_B^*}{RT}\right)}$$

$$K = \frac{k_{\Rightarrow}}{k_{\Leftarrow}} = \frac{C_B}{C_A} = \frac{e^{-\frac{E_{\max} - G_A^*}{RT}}}{e^{-\frac{E_{\max} - G_B^*}{RT}}}$$

$$= e^{-\frac{E_{\max} - G_A^*}{RT} + \frac{E_{\max} - G_B^*}{RT}} = e^{-\frac{G_B^* - G_A^*}{RT}}$$

$$= e^{-\frac{\Delta G_{B-A}^*}{RT}} = \frac{1}{e^{+\frac{\Delta G_{B-A}^*}{RT}}}$$



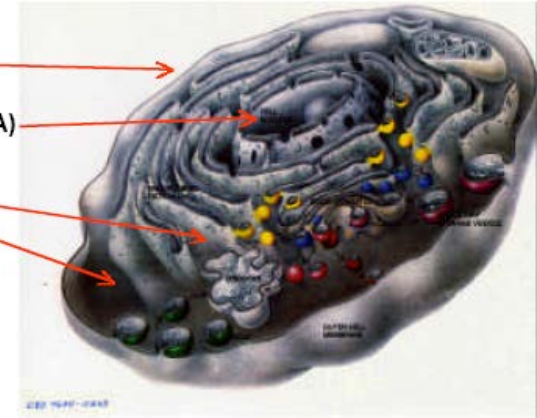
NB!

Tasakaal ei sõltu
aktivatsioonienergiast
 E_a , küll aga T-st.
Mida kõrgem T, seda
võrdsemad on
lähteainete ja
produktide C-d
($K \rightarrow 1$)

Massitoime seadus

- Keerulisemate reaktsioonide puhul on tasakaalukostandi K lugejas reaktsiooni **produktide** kontsentratsioonide korrutised ja nimetajas **substraatide** (lähteainete) kontsentratsioonide korrutised
- Selle nn *the law of mass action* tuletasid 1863. a Norra rakendusmatemaatik C.M. Guldberg ja keemik P. Waage
- **Lewis** täpsustas hiljem (1901), et kontsentratsioonide asemel peavad olema **aktiivsused**
- Seaduse toime tihkes bioloogilises keskkonnas (rakus) häiritud/küsitav

- Lipids (cell walls)
- Nucleic acids (DNA, RNA)
- Proteins



$$k_{\Rightarrow} [A]^{\alpha} [B]^{\beta} = k_{\Leftarrow} [P]^{\chi} [Q]^{\delta}$$

$$K = \frac{k_{\Rightarrow}}{k_{\Leftarrow}} = \frac{[P]^{\chi} [Q]^{\delta}}{[A]^{\alpha} [B]^{\beta}}$$

$$= e^{\frac{G^*_P + G^*_Q - G^*_A - G^*_B}{kT}} = e^{\frac{\Delta G^*_{final-initial}}{kT}}$$

$$K = e^{\frac{G^*_{produktid} - G^*_{substraadid}}{kT}}$$

Kuidas sõltub tasakaal T-st?

$$K = e^{-\frac{\Delta G^*_{B-A}}{RT}} = \frac{C_B}{C_A}$$

*Eksotermiline: ΔG^*_{B-A} negatiivne*

$$\frac{\Delta G^*_{B-A}}{RT} = \ln \frac{C_B}{C_A}$$

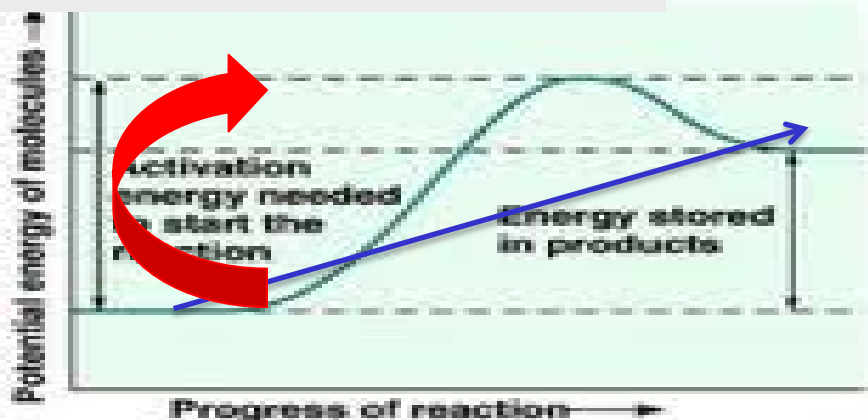
*Endotermiline: ΔG^*_{B-A} positiivne*

$$\frac{\Delta G^*_{B-A}}{RT} = \ln \frac{C_A}{C_B}$$

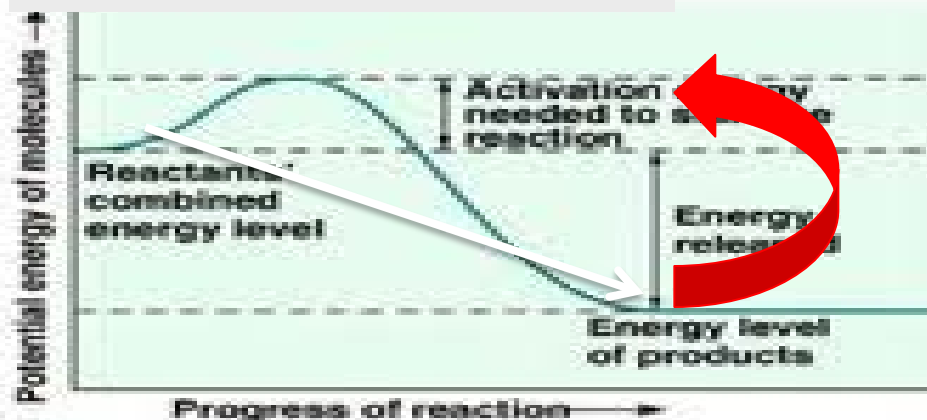
- Temperatuuri tõusuga nihkub tasakaal kõrgema energiaga ainete suunas, st

- Eksotermilistel reaktsioonidel ($\Delta G^*_{B-A} < 0$) liigub tasakaal vasakule, C_A kasvab
- Endotermilistel reaktsioonidel ($\Delta G^*_{B-A} > 0$) aga vastupidi, paremale, C_B kasvab

Endotermiline



Eksotermiline



Endo- ja eksotermilised reaktsioonid

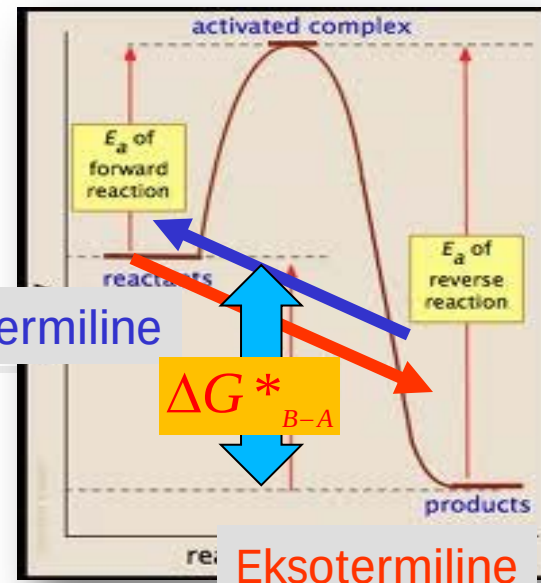
$$K = e^{\frac{-\Delta G^*_{B-A}}{RT}} = \frac{C_B}{C_A}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^*_{B-A}}{RT} = \ln \frac{C_B}{C_A}$$

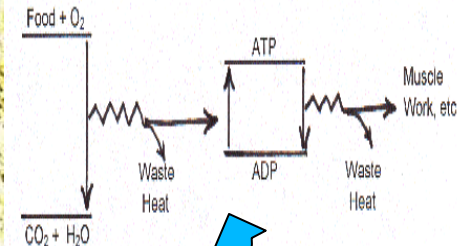
*Eksotermiline: ΔG^*_{B-A} negatiivne*

*Endotermiline: ΔG^*_{B-A} positiivne*

- Endotermiline ("vastumäge") reaktsioon on võimalik üksnes tänu ümbritsevast termostaadist energia ammutamisele (ja seotud Boltzmanni jaotusele)
- Ensüümid reguleerivad kõikide bioloogiliste reaktsioonide kiirusi



The use of "hill" evolved energy to force "uphill" non-spontaneous reactions.



Endotermiline-energia kulub

A hand-drawn illustration of a student sitting at a desk, looking stressed while writing on a piece of paper. The student has a large red question mark above their head. To the left of the student, there are various mathematical symbols and numbers scattered around, including "tan?", " $3500 \cdot \sqrt{20}$ ", "505", "cos?", "sin?", and " $\pi = 3.14$ ". To the right of the student, there are more mathematical symbols and numbers, including " $9^2 + b^2 = c^2$ ", a right-angled triangle diagram, and " $A=?$ ".

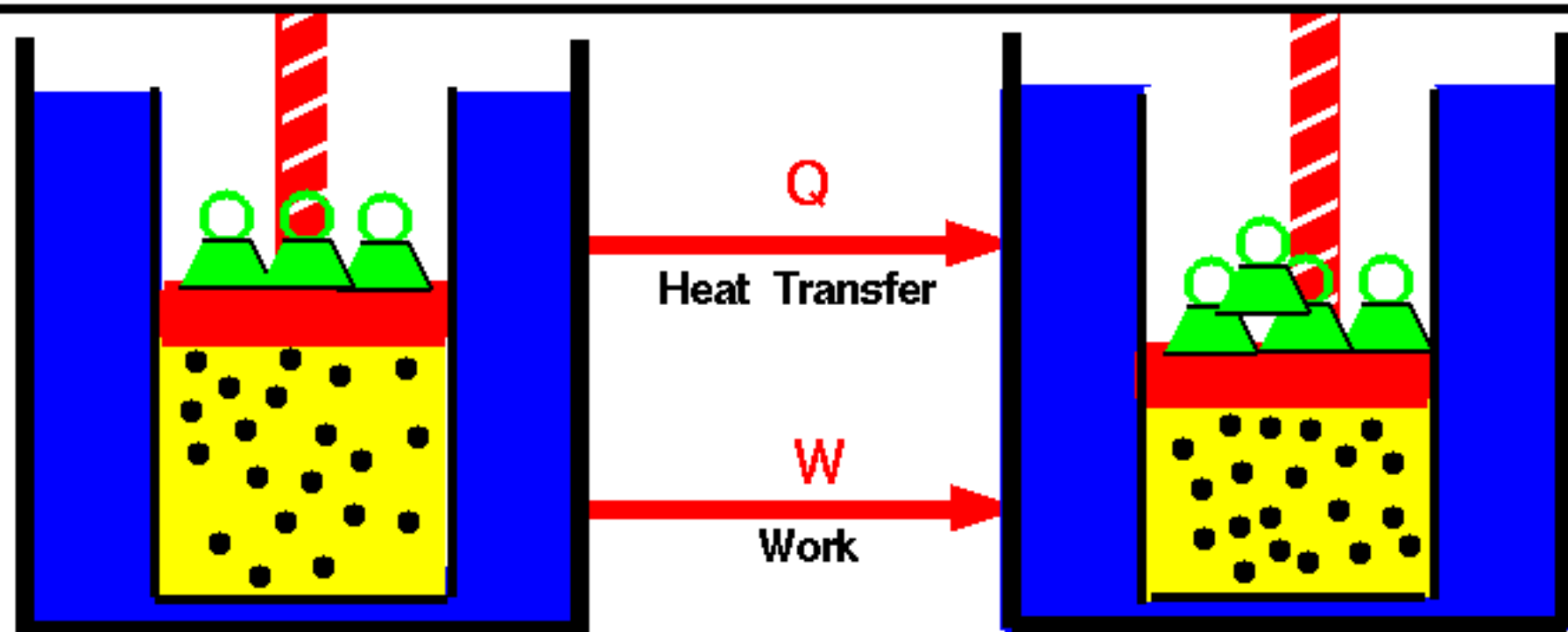
- Mis juhtub, kui isoleeritud toas jätta külmutuskapi uks kauaks ajaks lahti?
- Miks kohv jahtub?
- Miks parfüümi lõhn levib kogu toas laiali?
- Miks suhkrutükk lahustub kuumas vees kiiremini kui külmas vees?
- Mis vahe on soojusmasinal ja soojuspumbal?
- Miks gaas kokku surudes soojeneb?
- Aga miks ta paisudes jahtub?





First Law of Thermodynamics

Glenn
Research
Center



State 1

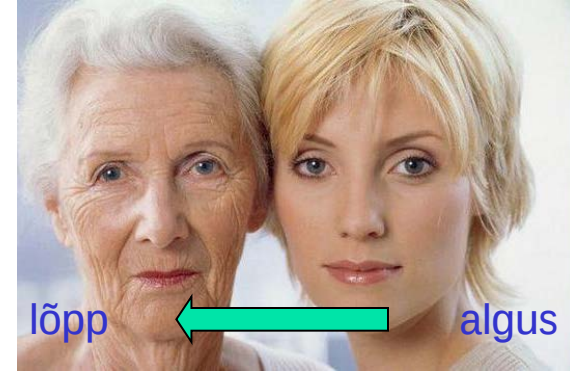
E = Internal Energy

State 2

$$E_2 - E_1 = Q - W$$

Any thermodynamic system in an equilibrium state possesses a state variable called the internal energy (E). Between any two equilibrium states, the change in internal energy is equal to the difference of the heat transfer into the system and work done by the system.

Meid huvitab entroopia muut

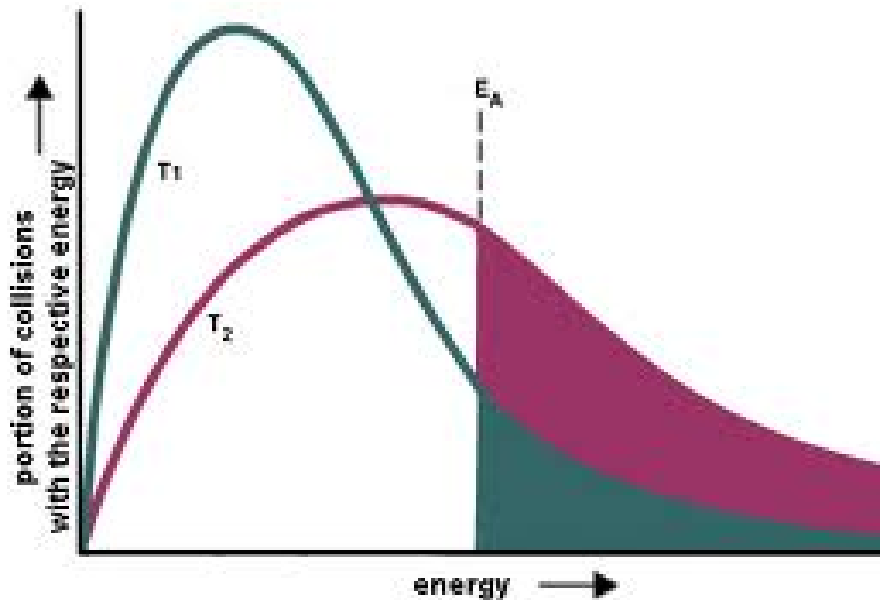


- Tegelikult ei huvita meid peaaegu kunagi süsteemi entroopia absoluutväärtus
- Huvipakkuv suurus on entroopia muut
 - See ei peaks meid enam üllatama. Sama rõhutasime ka seoses (potentsiaalse) energiaga
- Katsed/mõõtmised bioloogias ja (bio)meditsiinis on tavaliselt võrdluslikud
 - Meditsiinis nt võrreldakse häiritud käitumist “normaalse” käitumisega
- Entroopia muutumine protsessil $\text{algus} \Rightarrow \text{lõpp}$:

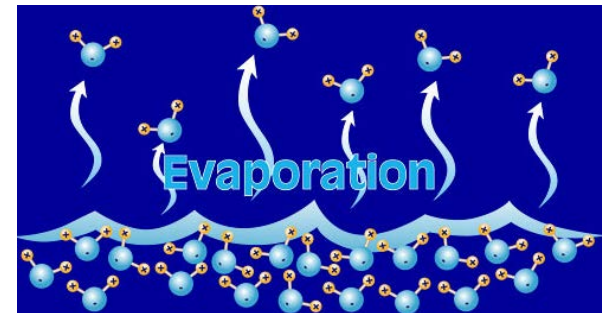
$$\begin{aligned}\Delta S &= k_B \ln \Omega_{\text{lõpp}} - k_B \ln \Omega_{\text{algus}} \\ &= k_B \ln \frac{\Omega_{\text{lõpp}}}{\Omega_{\text{algus}}}\end{aligned}$$

Reaktsioni kiiruse muutumine temperatuuriga

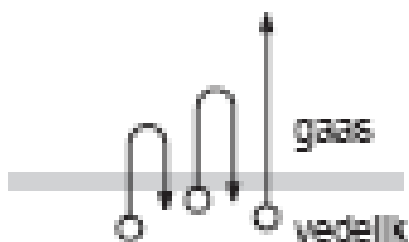
Kumb temperatuur, T_1 või T_2 , on kõrgem?
Kuidas muutub värviliste pindalade omavaheline suhte T -ga?
Mis on E_A ?



Miks vedelikud auravad?

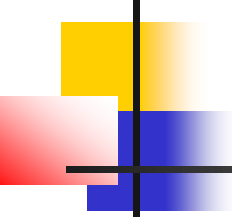


- Aurumise põhjus on pürimine tasakaaluoleku poole süsteemi entroopia kasvades, sest molekulidel on gaasis rohkem valikuvõimalusi



Joonis 4.9.
Molekulidevaheline tõmbefoorus töötab enamasti molekulid tagasi vedelikku.

- Miks siis suletud anumad ei aurustu kõik molekulid?
- Ja miks kõik mered/järved ära ei kuiva?
- Tegemist on kompromissiga. Auru entroopia on küll suurem kui vedelikul, kuid aurustamiseks kulub teatud hulk soojust (aurustumissoojus), mis võetakse ära vedelikfaasist, samas vähendades seal korratust



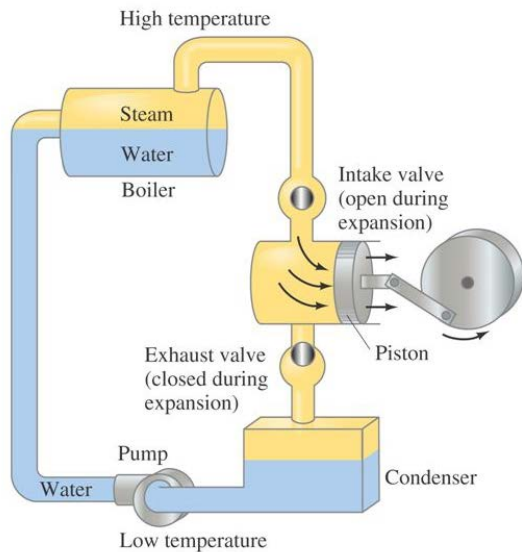
Mis on vaakum?



- Vaba tee pikkus on keskmise liikumistee põrkest põrkeni
- Vaba tee pikkuse kaudu defineeritakse vaakumit
- **Vaakumiks** nimetatakse keskkonda, kus **molekulide vaba tee pikkus võrdsustub anuma mõõduga**
- Sellest järgneb, et
 - Mida väiksem ruum, seda lihtsam on seal vaakumit tekitada
 - Tähtedevaheline ruum võib, aga ei tarvitse, olla vaakum. Sõltub, kuidas me ruumi piiritleme

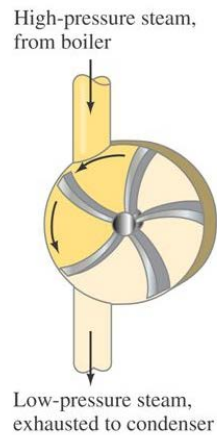
Soojusmasin, külmkapp ja/või soojuspump/konditsioneer

A steam engine is one type of heat engine.



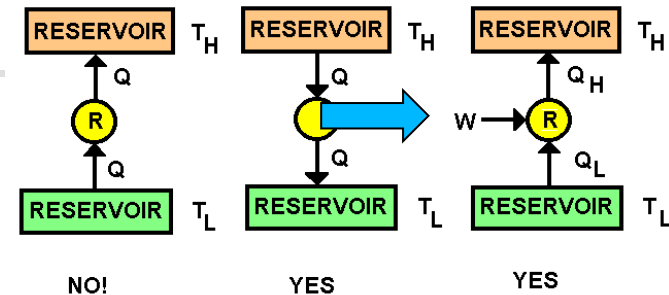
(a) Reciprocating type

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

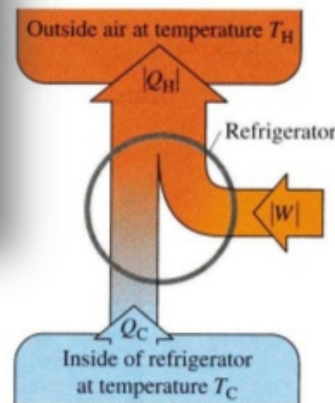


(b) Turbine (boiler and condenser not shown)

CLAUSIUS:



Refrigerators



- Absorb heat from cold reservoir ($Q_c > 0$)
- Work done on engine ($W < 0$)
- Dump heat into hot reservoir ($Q_h > 0$)

$$Q_h = Q_c + W$$

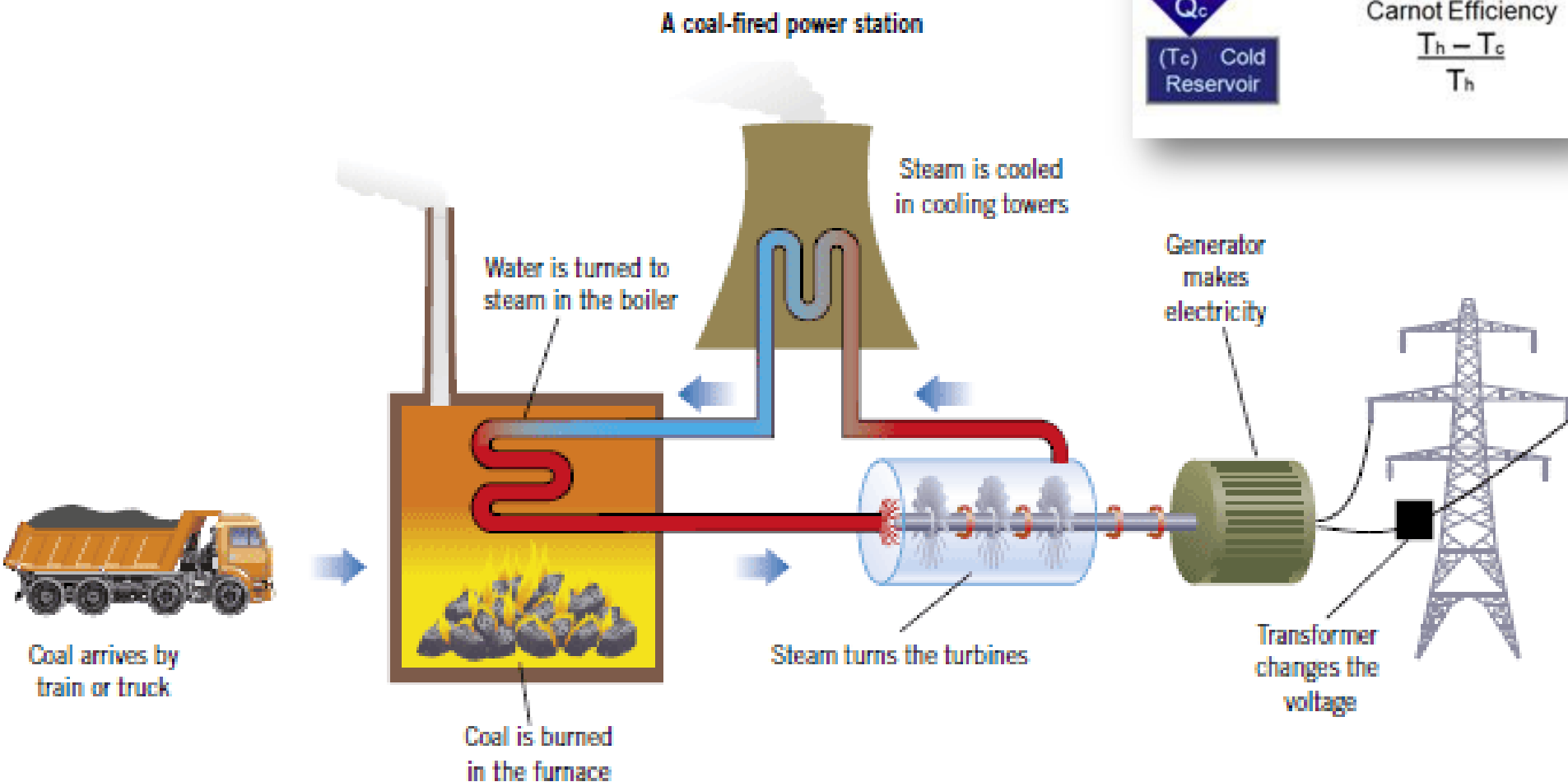
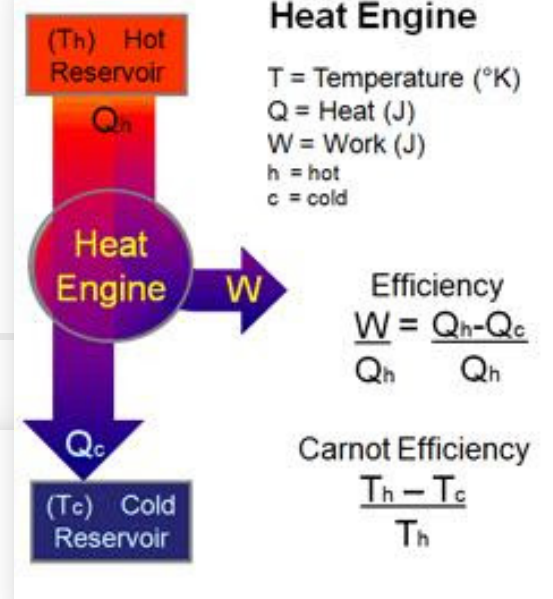
$$dS_h = \frac{Q_c + W}{T_h} > dS_c = \frac{Q_c}{T_c}$$

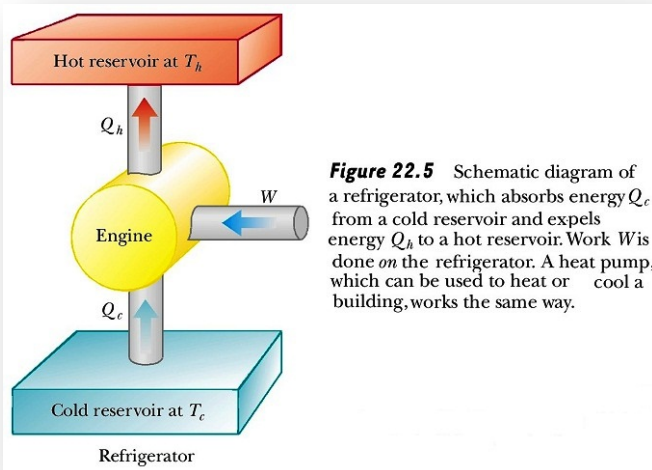
(We want as much Q_c while paying for the smallest possible W .)

Coefficient of performance (refrigerator)

$$K = \frac{Q_c}{|W|} \quad 0 < K < \infty$$

Soojuselektrijaam kui soojusmasin



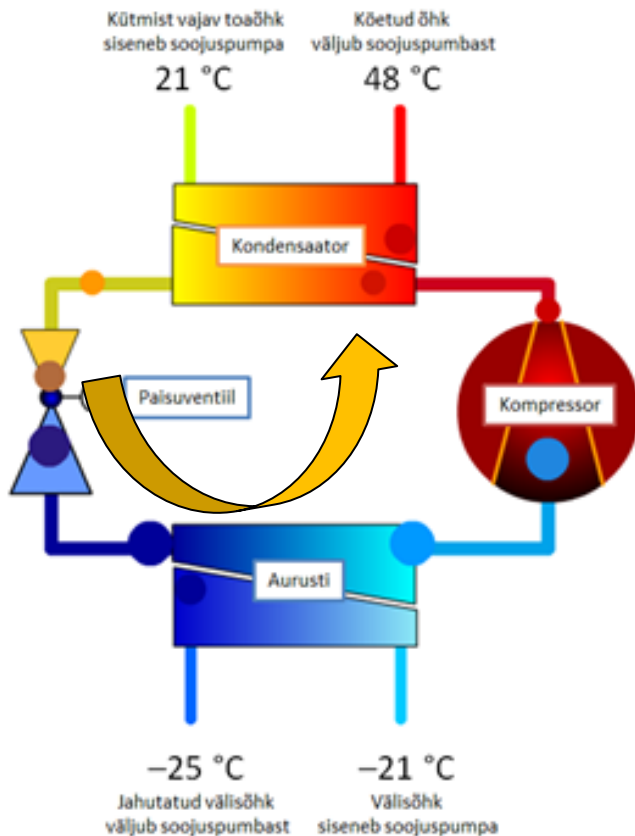


Õhksoojuspump

Õhksoojuspumbaks nimetatakse seadet, mis võtab soojust õhust ja annab soojust õhule.

Jahutamisel pumbatakse soojusenergiat siseruumist väliskeskkonda ja kütmisel väliskeskkonnast siseruumi. Soojusenergia pumpamiseks kasutatakse kompressorit ning kahte kalorifeeri, millest ühte nimetatakse aurustiks ja teist kondensaatoriks. Soojust transporditakse spetsiaalse külmaainega, mis on võimeline soojust siduma ka väga pakaselisel talveajal.

Õhksoojuspumba tööpõhimõte



Õhksoojuspumba **tööpõhimõtte aluseks** on termodünaamika II seadus, mis määrab ära iseeneslike protsesside suuna ja ütleb, et soojus ei saa minna iseenesest külmemalt kehalt soojemale. Küll aga saab soojust pumbata. Võrdluseks võib tuua veepumba tööpõhimõtte. Kui vesi liigub ülevalt alla isevoolselt, siis alt üles on vaja vett pumbata. Sellisel juhul kasutame veepumpa. Täpselt sama funktsiooni täidab õhksoojuspumbas kompressor: kui kütteperioodil liigub soojus ruumist läbi välispiirde õue loomulikul teel, siis soojust tuppa tagasi toomiseks peame kasutama õhksoojuspumpa.

Lihtsustatult seisneb seadme tööpõhimõte selles, et ümbritsevast keskkonnast ammutatakse ventilaatori ja aurusti abil madalatemperatuurilist energiat, mis muudetakse kompressoriga kõrgematemperatuuriliseks soojusenergiaks. Seadme välisosas asuv kompressor surub gaasilise külmaaine kokku, mille tagajärjel tõuseb temperatuur nii palju, et see on sobilik ruumide kütmiseks. Edasi suunatakse soojus seadme siseosasse, kus seade loovutab soojust ruumidesse. Soojuspumbaga jahutamisel pannakse protsess tööle vastupidises suunas: soojus viiakse ruumist väliskeskkonda.



Second law broken?

New Scientist & Nature 2002

"In a typical room, for example, the air molecules are most likely to be distributed evenly, which is the overall result of their individual random motion", says theoretical physicist Andrew Davies of Glasgow University. "But because of this randomness there is always a probability that suddenly all the air will bunch up in one corner." Thankfully this probability is so small it never happens on human timescales.

Physicists knew that at atomic scales over very short periods of time, statistical mechanics is pushed beyond its limit, and the second law does not apply. Put another way, situations that break the second law become much more probable.

But the new experiment probed the uncertain middle ground between extremely small-scale systems and macroscopic systems and showed that the second law can also be consistently broken at micron scale, over time periods of up to two seconds.

Researchers led by Denis Evans at the Australian National University in Canberra measured changes in the entropy of latex beads, each a few micrometres across and suspended in water.

By using a precise laser beam to trap the beads, the team were able to measure the movement of the beads very frequently, and hence repeatedly calculate the entropy of the system at short time intervals.

They found that the change in entropy was negative over time intervals of a few tenths of a second, revealing nature running in reverse. In this case, the bead was gaining energy from the random motion of the water molecule – the small-scale equivalent of the cup of tea getting hotter. But over time intervals of more than two seconds, on overall positive entropy change was measured and normality restored.

The breach may mean there is a limit to miniaturization and to our understanding of the living world.

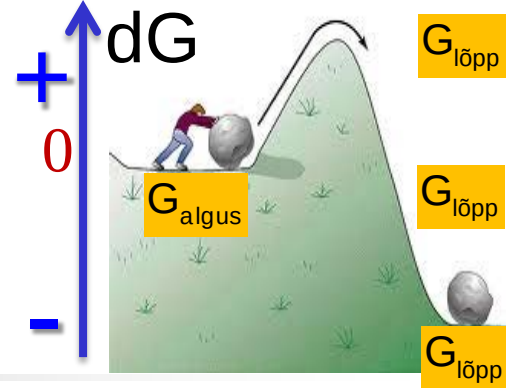
In some ways thermodynamics is like gambling. The first law - that energy cannot be created - tells us 'you can't win'. The second says 'you can't even break even'. If a player keeps playing, they must eventually lose. And in thermodynamics, you're not allowed to leave the casino - hence the robustness of the second law.

Denis J. Evans and colleagues (*Physical Review Letters* **89**, 050601, (2002)) have discovered, not how to beat the house, but what happens in the realm between a single coin toss and a weekend in Las Vegas. To do so they measured water molecules' influence the motion of tiny latex beads held between lasers.

They found that over periods of time less than two seconds, variations in the random thermal motion of water molecules occasionally gave individual beads a kick. This increased the beads' kinetic energy by a small but significant amount, in apparent violation of the second law.

The gain is short-lived, and so could never amount to a source of free energy or perpetual motion. But it is big enough to confirm what physicists

Vaba energia muudu tähtsus



- Avatud süsteemides (st süsteemides, mis vahetavad keskkonnaga nii energiat kui ainet) määrab valem

$$dG = G_{lõpp} - G_{algus}$$

nii termodünaamiliste protseside **tasakaalu** kui ka **spontaansete protsesside suuna**

$$dG = G_{lõpp} - G_{algus}$$

$$dG = 0 \quad \text{tasakaal}$$

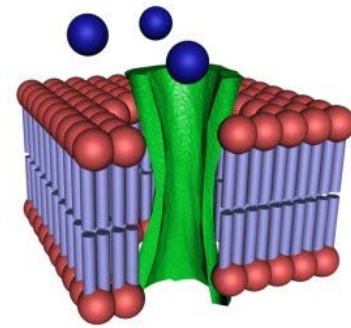
$$dG < 0 \quad \text{spontaanne}$$

$$dG > 0 \quad \text{mittespontaanne}$$

- NB! Lõppoleku poole liikuva protsessi käigus vabanevat energiat (vaba energiat) saab kasutada töö tegemiseks

Termodünaamilist protsessi eristab see, et selles on palju osalisi

Keemilise potentsiaali muut $\Delta\mu$: Selle füüsikaline sisu



- (Elektro)keemiline potentsiaal on vaba energia muut ühe mooli kohta

$$\mu = \frac{dG}{dn}$$

- Jõud iseloomustab potentsiaalse energia (keemiline potentsiaal on samuti potentsiaalne energia) muutumise kiirust ruumis
- Seega võime täiesti üldiselt kirjutada:

$$F = -\frac{d\mu}{dr}$$
$$d\mu = -Fdr$$

- Keemilise potentsiaali vahe on töö, mis kulub 1 mooli aine üleviimiseks ühest ruumpunktist teise, mille (keemiliste) potentsiaalide vahe on $d\mu$

$$1 \text{ mool} \times |d\mu| \equiv w$$

- $d\mu$ arvulise väärtuse arvutame valemist

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C}{C^*} + zF \Delta\Psi + V \Delta p$$

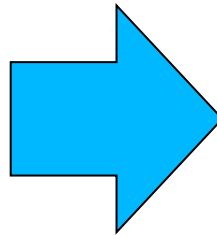
- Töö, mida peab tegema n mooli üleviimiseks, on:

$$W = n \cdot w = n \cdot d\mu$$
$$\text{Kui } d\mu = 0, \text{ siis } W = 0$$

Üldjuhul (kui $n \neq 0$) sisaldab valem ka teisi, eelkõige (elektro)keemilise energiaga seotud liikmeid

$$dG(p, T) = Vdp - SdT$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i}$$



$$dG(p, T) = Vdp - SdT + W^{\text{teised}}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i}$$

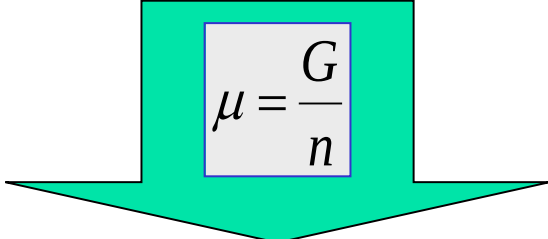
$$W^{\text{teised}} = \underbrace{W_g + W_q + W_c}_{\begin{array}{l} W_g = mgh \\ W_q = q\Psi \\ W_c = n\mu \end{array}}$$

Termodünaamika põhivõrrand keemilise potentsiaali kaudu

- Vaba energia muut, kui $p, T \neq \text{const}$, aga $n_i = \text{const}$

$$dG = Vdp - SdT$$

V, S – kogu süsteemi suurused


$$\mu = \frac{G}{n}$$

- NB! See valem sisaldab vaid intensiivseid (st süsteemi suurusest sõltumatuid) muutujaid

$$d\mu = vdp - sdT$$

v, s – molaarsed suurused

Bioloogias olulised töö vormid

- Paisumise-kokkusurumise töö ($p dV$, $p = \text{const}$)
 - hingamine
- Töö, mida tehakse massi liigutamisel Maa gravitatsiooniväljas Maa pinnalt kõrgusele h
 - puude veevarustus
- Töö, mida tehakse elektrilaengute ümberpaigutamiseks madalama elektrilise potentsiaaliga ruumi piirkonnast kõrgema potentsiaaliga piirkonda
 - rakud
- Töö, mida tehakse aine ümberpaigutamiseks madalama kontsentratsiooniga ((elektro)keemilise potentsiaaliga) ruumi piirkonnast kõrgema kontsentratsiooniga piirkonda
 - rakud, koed

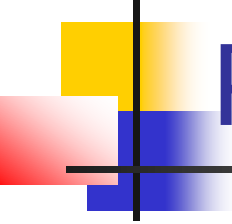
1 mooli kohta :

$$\mu = RT \ln c$$

n mooli kohta :

$$n\mu = nRT \ln c$$

$$\begin{aligned} W_{\text{kogu}} &= W_{\text{pais}} + W^{\text{teised}} \\ &= p dV + W_{\text{grav}} + W_{\text{el}} + W_{\text{keem}} \\ W_{\text{pais}} &= p dV \\ W_{\text{grav}} &= m \Delta (gh) \\ W_{\text{el}} &= q \Delta \Psi \\ W_{\text{keem}} &= \sum_i n_i \Delta \mu_i \\ &\equiv RT \sum_i n_i \ln \frac{c_{\text{algus}}^i}{c_{\text{lõpp}}^i} \\ &= RT \sum_i n_i (\ln c_a^i - \ln c_l^i) \end{aligned}$$



Paneme kokku

$$T = \text{const}$$

$$dG(p) = Vdp - W^{\text{teised}}$$

$$dG = Vdp + \mu dn$$

$$-W^{\text{teised}} = \mu dn$$

Töö = aine hulk $\times$ potentsiaalide vahe

$$W^{\text{teised}} = W_g + W_q + W_c$$

$$W_g = mgh$$

$$W_q = q\Psi$$

$$W_c = n\mu$$



Üks nüanss

$$\mu = \mu^* + RT \ln C + zF\Psi + pV$$

- Nimelt, logaritmi all oleks justkui dimensiooniga suurus, mida matemaatiliselt olla ei saa!
- Tegelikult ei olegi. Sobivalt parameetreid valides võime alati kirjutada:

$$\Delta\mu = \mu - \mu^* = RT(\ln C - \ln C^*) + zF(\Psi - \Psi^*) + V(p - p^*)$$

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C}{C^*} + zF\Delta\Psi + V\Delta p$$

- Potentsiaalide vahe ei sõltu standarttingimuste valikust, juhul kui need tingimused on samad kõikide potentsiaalide määramisel
 - Pane tähele sarnasust potentsiaalse energia nullpunkti valikuga mehhaanikas
- Tärniga on tähistatud standardtingimustel (1M, 1 atm, 0/20 C) mõõdetud suurused

$C^*=1M$, seega lihtsustub kontsentratsioonist sõltuv liige: $RT\ln C$

Meeldetuletuseks

- Kui tõstame Maa gravitatsiooniväljas 100 g massi 1 m kõrgusele, teeme tööd 1 J
- Elektrivälja kahe punkti potentsiaalide vahe on 1 V kui laengu 1 C viimisel ühest punktist teise tehakse tööd 1 J
 - Ühe elektroni viimisel läbi potentsiaalide vahe 1 V tehakse tööd 1 elektronvolt (eV)
 - Kui läbi 1 V potentsiaalide vahe viiakse 1 mool elektrone, siis tehakse 96485.3 J tööd

Märka analoogiat

- elektrivälja potentsiaaliga $\sim Q/r$
- gravitatsioonivälja potentsiaaliga $\sim M/r$

$$U = \frac{\Delta E_p}{q}$$

$$[V] = \frac{[J]}{[C]}$$

$$1eV = 1V * 1.6 \cdot 10^{-19} C \\ = 1.6 \cdot 10^{-19} J$$

$$W = zFU$$

Gibbsi võrrandi rakendusi: Reaktsiooni suund, kiirus ja tasakaal



Võrumaa poiss Taavi Irvessüstaga 8-m Jägala joast alla laskumas. Foto: Eero Kivikas

Reaktsiooni suund

- Reaktsiooni suund on vaba energia vähenemise suund, $dG < 0$
- Kui reagentide vaba energia on produktide energiast kõrgem, siis tekib rohkemprodukte (reaktsioon on paremale suunatud) ning vastupidi
- Sellest aga ei järeldu midagi reaktsiooni kiiruse kohta

