

# Wybrane Zagadnienia Biofizyki Molekularnej

(1100-5BM15)

**Jan M. Antosiewicz**

**Zakład Biofizyki  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki**

**WKŁAD 7**

**29 października, 2024**

**Kinetyka biomolekularna  
(teoria - część 2)**

**<http://www.fuw.edu.pl/~jantosi/>**

**[jantosi@fuw.edu.pl](mailto:jantosi@fuw.edu.pl)**

Ostatni slajd poprzedniego wykładu: równowaga chemiczna przy stałych T i p

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j = -SdT + Vdp - A d\xi$$

$$\frac{dN_j}{\nu_j} = \frac{dN_k}{\nu_k} \equiv d\xi;$$

$$A \equiv - \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

$\xi$  – współrzędna reakcji (postęp reakcji, zakres reakcji).

powinowactwo chemiczne

Równowaga chemiczna przy stałych T, p:

$$dG = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j = \left( \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \right) d\xi = -A d\xi = 0 \quad \Rightarrow \quad A = 0$$

Zatem:

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0$$

# Relacja Gibbs'a-Duhem'a (intensywne parametry systemu nie są niezależne)

Wyznaczamy różniczkę energii wewnętrznej  $U(S, V, N_1, \dots, N_r) = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$  :

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dp + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^r N_i d\mu_i$$

którą porównujemy z:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} dN_i = T dS - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

skąd:

$$S dT - V dp + \sum_{i=1}^r N_i d\mu_i = 0$$

to jest właśnie relacja Gibbs'a-Duhem'a..

Wniosek: wśród zmiennych  $r+2$   $r+1$  są niezależne; parametry intensywne nie są od siebie niezależne. Np. dla układu jednoskładnikowego istnieje zależność pomiędzy  $T$ ,  $p$  i  $\mu$ , którą można wyrazić jako  $\mu = \mu(T, p)$ .

Wprowadzając  $N = \sum_{j=1}^r N_j$ ;  $x_j \equiv N_j / N$ , dla układu z  $r$  składnikami mamy:

$$\mu_k = \mu_k(T, p, N_1, \dots, N_{r-1}) = \mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}); \quad (k=1, 2, \dots, r)$$

# Parametry ekstensywne ...

... mogą być przedstawione jako funkcje T, p i składu chemicznego

$$E(T, p, N_1, \dots, N_r)$$

Jako parametry ekstensywne, spełniają relację:

$$E(T, p, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda E(T, p, N_1, \dots, N_r)$$

Zatem możemy zapisać dla nich równanie Euler'a:

$$\sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial E}{\partial N_j} \right)_{T, p, N_{k \neq j}} N_j = E \quad \equiv \quad E = \sum_{j=1}^r E_j^{(p)} N_j$$

$$U(S, V, N_1, \dots, N_r) = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$$

przykład, równanie Euler'a dla U

**Molowa wielkość parcjalna** parametru ekstensywnego E danego składnika niezależnego to wielkość termodynamiczna, która wskazuje, jak wartość tego parametru charakteryzująca roztwór lub mieszaninę zmienia się wraz ze zmianami składu molowego mieszaniny w stałej temperaturze i ciśnieniu.

$$E_j^{(p)} = \left( \frac{\partial E}{\partial N_j} \right)_{T, p, N_{k \neq j}}$$

**Ważny przykład:** potencjał chemiczny substancji i jest jej parcjalną (cząstkową) molową energią swobodną Gibbsa:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_k \left( \frac{\partial N_k}{\partial \xi} \right)_{T, p} \left( \frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_{j \neq k}} = \sum_k v_k \left( \frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_{j \neq k}} \equiv \sum_k v_k G_k^{(p)} \equiv \sum_k v_k \mu_k$$

Examples:

$$V = V(T, p, N_1, \dots, N_r);$$

$$H = H(T, p, N_1, \dots, N_r);$$

$$S = S(T, p, N_1, \dots, N_r);$$

$$C_p = C_p(T, p, N_1, \dots, N_r);$$

# Potencjał chemiczny jako suma funkcji standardowej i funkcji mieszania

$$G_k^{(p)} = \mu_k \quad \mu_k = \mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}); \quad (k=1, 2, \dots, r);$$

Termin „potencjał chemiczny” został utworzony przez Gibbsa.

W termodynamice cząstkowe wielkości molowe, będące funkcjami  $T$ ,  $p$  i liczby moli składników chemicznych, wyraża się jako sumę dwóch funkcji, funkcji standardowej zależnej tylko od  $T$  i  $p$  oraz funkcji mieszania zależnej od  $T$ ,  $p$  i ułamków molowych składowych  $r-1$  (jeśli w praktyce nie jest to możliwe, funkcja standardowa jest równoważna funkcji zerowej; takie przypadki wykluczamy):

$$\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^\ominus(T, p) + \mu_k^{(m)}(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (k=1, 2, \dots, r)$$

Wszystkie wyrazy w tym wyrażeniu mają wymiar energii na mol.

W 1907 roku Gilbert Lewis wprowadził pojęcie (bezwymiarowej) aktywności chemicznej, aby wyrazić skłonność danych związków chemicznych do udziału w reakcji chemicznej. Zaproponował związek pomiędzy aktywnością a potencjałem mieszania:

zatem

$$a_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \stackrel{\text{def}}{=} \exp\left(\frac{\mu_k^{(m)}(T, p, x_1, \dots, x_{r-1})}{RT}\right)$$

$$\mu_k^{(m)}(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) = RT \cdot \ln(a_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1})) \quad \left[ \mu_k^{(m)} = RT \cdot \ln a_k \right]$$

Kolejnym krokiem Lewisa było wprowadzenie pojęcia współczynnika aktywności

$$\gamma_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \equiv \frac{a_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1})}{x_k}$$

co pozwoliło mu przedstawić potencjał chemiczny w postaci:

$$\begin{aligned}\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) &= \mu_k^\ominus(T, p) + RT \ln a_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \\ &= \mu_k^\ominus(T, p) + RT \ln x_k + RT \ln \gamma_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1})\end{aligned}$$

To przedstawienie i warunek równowagi chemicznej przy stałych T i p

$$\sum_{k=1}^r \mu_k \nu_k = 0$$

można wykorzystać do zdefiniowania termodynamicznej stałej równowagi reakcji chemicznej.

W równowadze  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_k \nu_k \mu_k = 0$

$$\sum_{k=1}^r \left( \mu_k^\ominus(T, p) + RT \ln \bar{a}_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \right) \nu_k = 0$$

$$\sum_{k=1}^r \nu_k \mu_k^\ominus = -RT \sum_{k=1}^r \nu_k \ln \bar{a}_k = -RT \sum_{k=1}^r \ln \bar{a}_k^{\nu_k} = -RT \cdot \ln \prod_{k=1}^r \bar{a}_k^{\nu_k}$$

$$\sum_{k=1}^r \nu_k \mu_k^\ominus = -RT \cdot \ln \prod_{k=1}^r \bar{a}_k^{\nu_k}$$

$$K(T, p) \equiv e^{-\sum_{k=1}^r \frac{\nu_k \mu_k^\ominus}{RT}} \Rightarrow K = \prod_{k=1}^r \bar{a}_k^{\nu_k}$$

$$\sum_{k=1}^r \nu_k \mu_k^\ominus = \Delta G^\ominus \quad \Delta G^\ominus = -RT \cdot \ln K \quad \Rightarrow \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right)$$

## Potencjały chemiczne w roztworach idealnych

właściwości termodynamiczne roztworów idealnych wyrażają się w poprzez właściwości czystego materiału i ułamków molowych:

$$\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^\ominus(T, p) + RT \ln x_k + RT \ln \gamma_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1})$$

w roztworze idealnym współczynniki aktywności (mierzące odchylenie od idealności) są równe jeden dla wszystkich składów roztworu. Wtedy standardowe potencjały są parcjalnymi molowymi energiami Gibbsa składników w ich czystym stanie chemicznym

$$\mu_k^\ominus(T, p) = \mu_k^o(T, p) \text{ and } \mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^o(T, p) + RT \ln x_k$$

Ostatecznie:

$$K_{id}(T, p) \equiv e^{-\sum_{k=1}^r \frac{\nu_k \mu_k^o}{RT}} = \prod_{k=1}^r \bar{x}_k^{\nu_k} \equiv K_x; \quad \Delta G^o = \sum_{k=1}^r \nu_k \mu_k^o = -RT \cdot \ln \prod_{k=1}^r \bar{x}_k^{\nu_k}$$



# Wykorzystanie stężeń molowych do określenia stałej równowagi reakcji chemicznej

Chemicy często wyrażają stałe równowagi za pomocą stężeń molowych:

$$K_c = \prod_k \bar{c}_k^{\nu_k}$$

$$K_x = \prod_k \bar{X}_k^{\nu_k} = \prod_k \left( \frac{\bar{N}_k}{\bar{N}} \right)^{\nu_k} = \prod_k \left( \frac{\mathbf{v} \cdot \bar{\mathbf{N}}_k}{\mathbf{v} \cdot \bar{\mathbf{N}}} \right)^{\nu_k} = \prod_k \bar{c}_k^{\nu_k} \prod_k \bar{c}^{-\nu_k} = K_c \bar{c}^{-\nu}$$

$$\nu = \sum_k \nu_k$$

# Zmiany parametrów ekstensywnych podczas reakcji chemicznej

Stan termodynamiczny układu zamkniętego, którego skład można zmienić jedynie w wyniku reakcji chemicznej, wyznaczają dwie zmienne termodynamiczne (dwie z:  $T$ ,  $p$ ,  $V$ ,  $S$ ) oraz zmienna chemiczna  $\xi$ , np:

$$E = E(T, p, N_1, \dots, N_r) \rightarrow E = E(T, p, \xi)$$

Pochodna wielkości ekstensywnej  $E$  względem liczby postępu reakcji  $\xi$ , przy ustalonych wartościach zmiennych termodynamicznych (np  $T$  i  $p$ ), definiuje tzw. zmianę tej wielkości podczas zajścia reakcji. Przykładami są:

$$\Delta S \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad \Delta H \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad \Delta V \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p}$$

# Pomocna matematyka

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, N_1, \dots, N_r} dT + \left( \frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T, N_1, \dots, N_r} dp + \sum_k \left( \frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_{j \neq k}} dN_k$$

$$dN_k = \left( \frac{\partial N_k}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi$$

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, N_1, \dots, N_r} dT + \left( \frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T, N_1, \dots, N_r} dp + \sum_k \left( \frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_{j \neq k}} \left( \frac{\partial N_k}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_k \left( \frac{\partial N_k}{\partial \xi} \right)_{T, p} \left( \frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_{j \neq k}} = \sum_k v_k \left( \frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_{j \neq k}}$$

wynik końcowy:

$$\Delta S = \sum_{j=1}^r S_j^{(p)} v_j \quad \Delta H = \sum_{j=1}^r H_j^{(p)} v_j \quad \Delta V = \sum_{j=1}^r V_j^{(p)} v_j$$

# Zmiany właściwości ekstensywnych podczas reakcji chemicznej w roztworach idealnych

Z poniższych definicji

$$\Delta S \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad \Delta H \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad \Delta V \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

dla roztworu idealnego otrzymujemy:

$$\Delta S = \sum_{k=1}^r (S_k^{\circ} - R \ln x_k) \nu_k$$

$$\Delta H = \sum_{k=1}^r H_k^{\circ} \nu_k$$

$$\Delta V = \sum_{k=1}^r V_k^{\circ} \nu_k$$

# Ogólne rozważania na temat zjawiska relaksacji

Kiedy makroskopowy układ będący w równowadze termodynamicznej zostaje zakłócony i odchylony od tego stanu, pojawiają się pewne siły termodynamiczne, które powodują powrót układu do równowagi termodynamicznej. Siła termodynamiczna jest zawsze zmienną intensywną, a przemieszczenie sprzężone jest zawsze zmienną ekstensywną. Proces ten nazywa się relaksacją. W najprostszym przypadku zjawisko relaksacji opisuje się liniowym równaniem różniczkowym pierwszego rzędu:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau} (\xi - \xi_0)$$

gdzie  $\xi$  jest zmienną zależną charakteryzującą chwilowy stan układu,  $\xi_0$  jest jej wartością odpowiadającą równowadze termodynamicznej, a  $\tau$  jest parametrem o wymiarze czasu, zwanym czasem relaksacji, charakteryzującym szybkość dochodzenia do równowagi. Równoważna postać równania relaksacji to:

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau} \Delta\xi$$

Wartość równowagi parametru stanu  $\xi_0$  może sama zmieniać się w czasie. Sytuację tę oznaczamy symbolem  $\xi^0$ . W takiej sytuacji równanie relaksacji przyjmuje postać:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau} (\xi - \xi^0)$$

Istnieją dwa rodzaje zależności  $\xi^0$  od czasu stosowane w metodach spektroskopii relaksacyjnej. Pierwszym z nich jest zmiana skokowa w pewnej chwili:

$$\xi^0(t) = \begin{cases} \xi_1 & \text{for } t < 0 \\ \xi_2 & \text{for } t \geq 0 \end{cases}$$

z następującym rozwiązaniem równania relaksacji:

$$\xi(t) = \xi_2 + (\xi_1 - \xi_2) \cdot \exp(-t/\tau)$$

$$\Delta \xi(t) = \Delta \xi_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$

Przykłady: skok T, skok E, skok ciśnienia, skok stężenia, skok pH. Są to tak zwane metody przejściowe.

**Drugi rodzaj zależności to zależność harmoniczna:**

$$\xi^o(t) = \xi_{\max}^o \cdot \exp(i\omega t)$$

**Wykorzystano tu wzór Eulera:**

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$$

**Richard Feynman (1918-1988), amerykański fizyk teoretyczny, nazwał to równanie „naszym klejnotem” i „najbardziej niewzruszonym w matematyce”.**

**Gdy  $\phi = \omega t$ , to pochodna wyrażenia takiego jak  $A \exp(i\omega t)$  względem czasu daje:**

$$\frac{d}{dt} (A \exp(i\omega t)) = i\omega A \exp(i\omega t)$$

Dlatego możemy napisać równanie relaksacji:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau} (\xi - \xi^0)$$

w postaci algebraicznej:

$$i\omega\tau \cdot \xi = -\xi + \xi^0$$

Ponieważ  $\xi^0(t)$  jest proporcjonalne do  $\exp(i\omega t)$  [ $\xi^0(t) = \xi_{\max}^0 \cdot \exp(i\omega t)$ ], możemy zapisać:

$$\xi(t) = \frac{\xi_{\max}^0 \cdot \exp(i\omega t)}{1 + i\omega\tau} \equiv A_{\xi} \cdot \exp(i\omega t)$$

co oznacza, że zmiany  $\xi(t)$  są przesunięte w fazie względem zmian  $\xi^0(t)$ . Wartości bezwzględne amplitudy zmiany  $\xi(t)$  w odpowiedzi na zmianę  $\xi^0(t)$ :

$$|A_{\xi}| = \frac{\xi_{\max}^0}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}}$$

zmniejszają się monotonicznie od  $\xi_{\max}^0$  dla niskich częstotliwości do zera dla wysokich częstotliwości zmian.

Przykłady: ultradźwiękowa spektroskopia relaksacyjna, spektroskopia relaksacyjna dielektryczna. Są to tzw. metody stacjonarne.



Rozwiązanie równania relaksacji dla harmonicznej zależności  $\xi^0(t)$  od czasu ma postać:

$$\xi(t) = \frac{\xi_{\max}^0 \cdot \exp(i\omega t)}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{i\omega\tau \xi_{\max}^0 \cdot \exp(i\omega t)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Część rzeczywista pierwszego wyrazu po prawej stronie jest proporcjonalna do  $\cos(\omega t)$ , natomiast część rzeczywista drugiego wyrazu jest proporcjonalna do  $\sin(\omega t)$ . Zatem pierwszy wyraz odpowiada zmianom zachodzącym w fazie wraz ze zmianą  $\xi^0(t)$ , a drugi odpowiada zmianom przesuniętym w fazie o  $90^\circ$ .

Warunek  $\omega\tau=1$  odpowiada punktowi przegięcia w zależności częstotliwościowej części rzeczywistej pierwszego wyrazu i maksimum w zależności częstotliwościowej części rzeczywistej drugiego wyrazu. Odpowiada to częstotliwościowej zależności takich właściwości jak prędkość dźwięku i tłumienie dźwięku na jednostkę długości fali, czy stała dielektryczna i rozpraszanie energii pola elektrycznego w ośrodku.

**Podsumowanie głównych ustaleń w toku tej części wykładu:**

**Równowaga chemiczna (molekularna) przy stałych T i p:**

$$A = 0; \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right)$$

**Relaksacja chemiczna (molekularna) przy stałych T i p:**

$$\Delta \xi(t) = \Delta \xi_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$