



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport



Biofizikai termodinamika II. Makromolekulák

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja
mikloszrinyi@gmail.com

2020

energia

megmaradó
változása ismert
TD I. főtétele

entrópia

nem megmaradó
absz. értéke ismert
TD II. főtétele
TD III. főtétele

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \rightarrow S = k_B \ln \Omega$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{konfig}} + \Delta S_{\text{term}}$$

entrópia változás

termikus kölcsönhatás
mechanikai kölcsönhatás
kémiai átalakulás
fázisátalakulás
felületi kölcsönhatás
konformáció változás

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$H = U + pV \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp \rightarrow dH = TdS - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp$$

entalpia $dH_p = TdS$ izobár eset

$$A = U - TS \rightarrow dA = dU - TdS - SdT \rightarrow dA = \cancel{TdS} - pdV - SdT - \cancel{TdS}$$

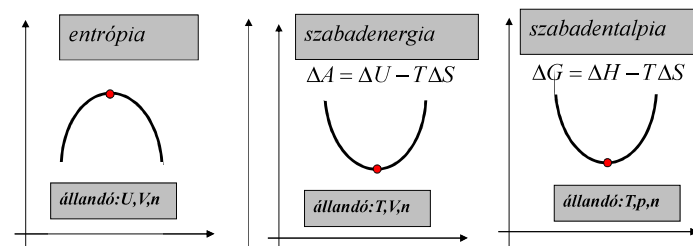
szabadenergia $dA_T = -pdV$ izoterm eset

$$G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT \rightarrow dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

szabadentalpia $dG_{T,p} = \sum \mu_i dn_i$ izoterm-izobár eset

A termodinamikai egyensúly feltétele

karakterisztikus függvény	környezeti kölcsönhatás	az egyensúlyhoz tartozó szélsőérték	önként lejátszódó folyamat során
$S(U, V, n)$	elszigetelt	maximum	$\Delta S > 0$
$A(T, V, n)$	termikus	minimum	$\Delta A < 0$
$G(T, p, n)$	Mechanikai és termikus	minimum	$\Delta G < 0$



A hasznosítható energia két formája

A kémiai szerkezettől függő energia

Rendezettségben tárolt energia

ΔH
gyengébb

dominál

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

ΔS

Hidrofób kölcsönhatás
Makromolekulák térszerkezete
Makromolekulák rugalmassága
Oldatok tulajdonsága

Hidrofób kölcsönhatás

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

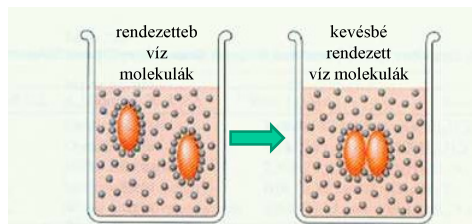
$$\Delta H \leq 0 \quad \Delta H \geq 0$$

hajtóerő

$$\Delta S > 0$$

$$\Delta G < 0$$

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

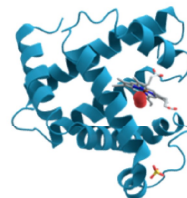


$$\Delta S > 0$$

$$\Delta G < 0$$



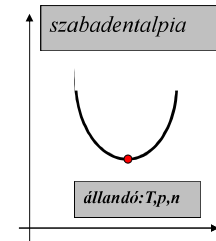
W. Kauzman



$$G = H - TS$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$



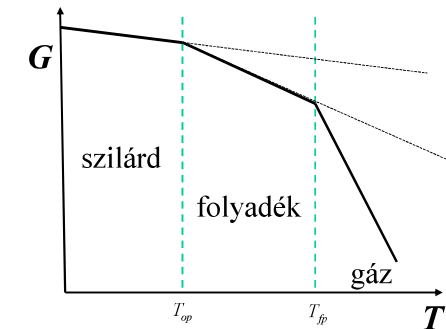
H kicsi
S kicsi



H nagyobb
S nagyobb



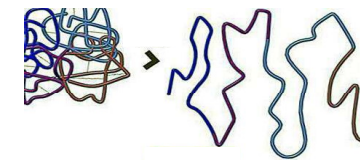
H nagy
S igen nagy



Denaturáció

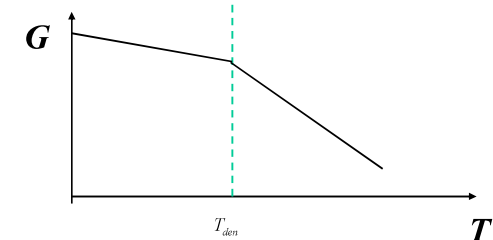
$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$G = H - TS$$



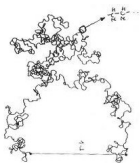
H kicsi
S kicsi

H nagy
S igen nagy

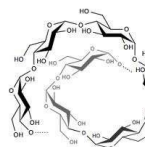


Térszerkezet és konformációs entrópia

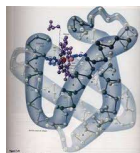
konstitúció - konfiguráció - konformáció



Statistikus gombolyag

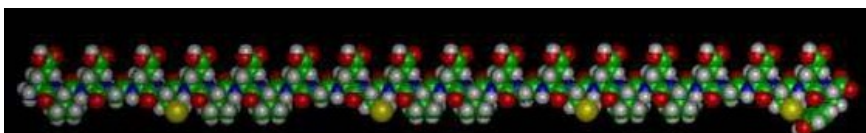


Szabályos térszerkezet



Nagy konformációs entrópia

Jóval kisebb konformációs entrópia



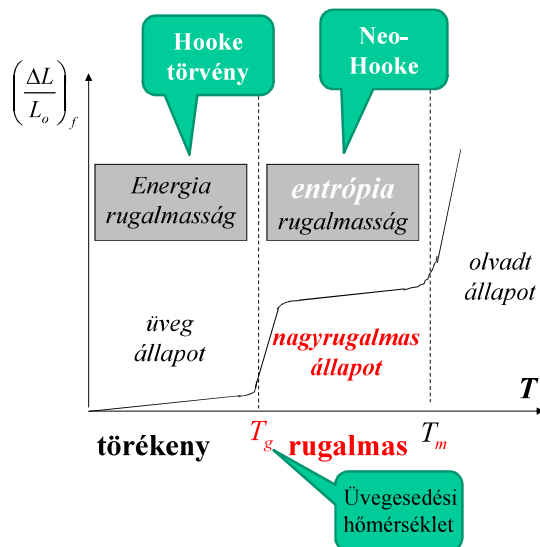
$$\Omega = 1$$



$$S_{konf} = 0$$

$$\text{de } S_{term} \gg 0$$

Amorf polimerek termomechanikai görbéje



Makromolekulák



Kolloid asszociátumok, vagy kovalens
kötésű molekulák?



Hermann Staudinger (1881- 1962)

The Nobel Prize in Chemistry 1953

Valamennyi elem közül a szén az egyetlen, amelynek atomjai
korlátlan számban kapcsolódhatnak közvetlenül egymással, a
létrejövő molekulák stabilitásának csökkenése nélkül.

Kötési energiák kJ/mol egységben

Single Bonds											
H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	415	390	464	569	395	320	340	432	370	295	H
	345	290	350	439	360	265	260	330	275	240	C
		160	200	270	—	210	—	200	245	—	N
			140	185	370	350	—	205	—	200	O
				160	540	489	285	255	235	—	F
					230	215	225	359	290	215	Si
						215	230	330	270	215	P
							215	250	215	—	S
								243	220	210	Cl
									190	180	Br
										150	I

Multiple Bonds							
C=C,	611	C=N,	615	C=O,	741	N=N,	418
C≡C,	837	C≡N,	891	C=O,	1080	N≡N,	946
						O=O,	498

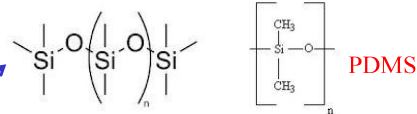
Nagyobb kötési energia
stabilabb molekula!

kötés	Energia kJ/mol
C-C	345
Si-H	395
Si-Si	226

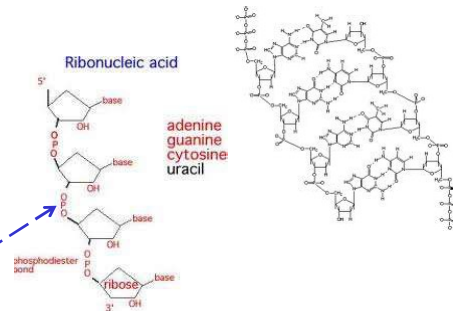
SiH_4 stabil molekula

$\rightarrow Si_5H_{12}$ **igen bomlékony**

kötés	Energia kJ/mol
C-C	345
Si-O	370



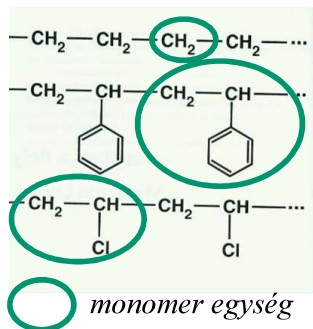
kötés	Energia kJ/mol
C-O	350
C-N	290
P-O	350



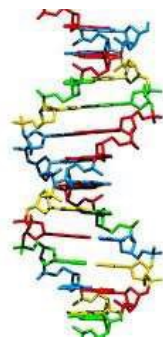
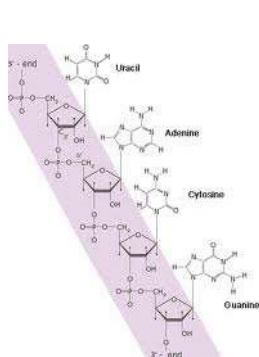
Polimerek és makromolekulák óriás molekulák!

szintetikus

biopolimer



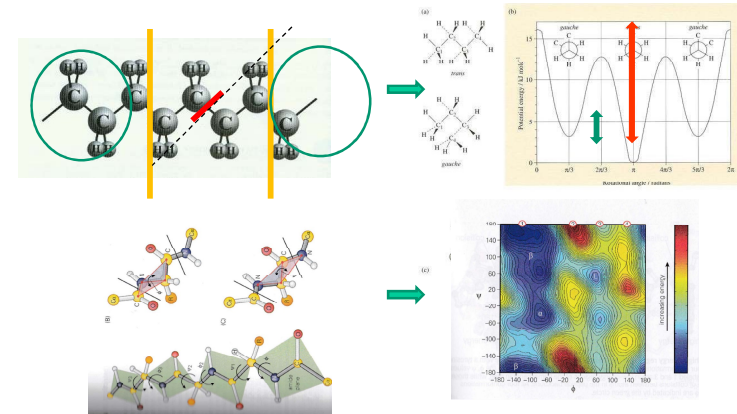
Monomer egységek száma: N



A leghosszabb makromolekula a **DNS**: $10^9 < N < 10^{10}$
Néhány méter is lehet!

A térszerkezetet meghatározó alapvető kölcsönhatások

Makromolekulák szerkezetét kialakító kémiai kötések és molekuláris kölcsönhatások minden tekintetben egyenértékűek a kismolekulájú anyagok hasonló kémiai környezetben lévő kötéseivel és csoportjainak kölcsönhatásaival.



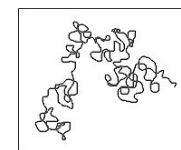
Makromolekulák kémiai- és térszerkezete

konstitúció
konfiguráció
konformáció

rendezett



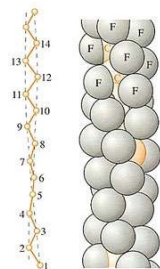
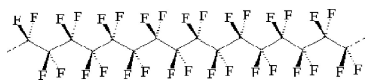
rendezetlen



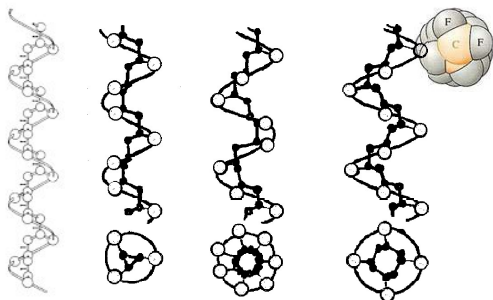
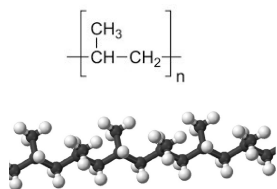
Rendezett térszerkezetek I

szintetikus polimereknél

Teflon hélix

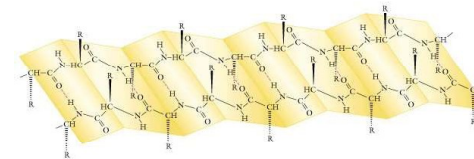
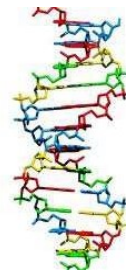


Izotaktikus szerkezetek hélicei



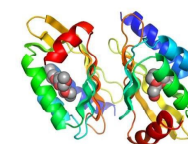
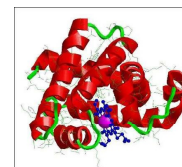
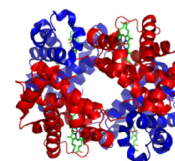
Rendezett térszerkezetek

biopolimereknél



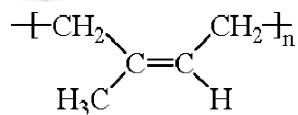
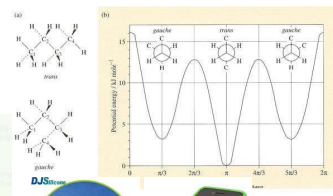
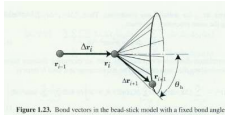
Vegyes térszerkezetek

biopolimereknél

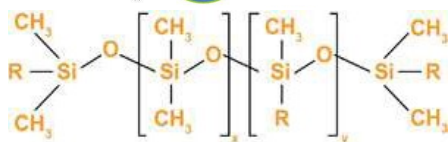


Hajlékony láncú polimerek

Mitől függ a rugalmasság?



kaucsuk,
polyisoprene



R = -OH, -CH=CH₂, -CH₃, or another alkyl or aryl group

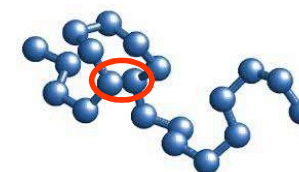
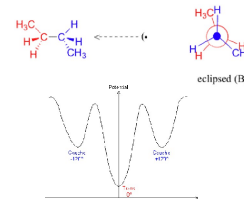
szilikon gumi,
polidimetilsziloxán

A rotáló egységek közötti távolság növelése kedvez a hajlékonyságnak!

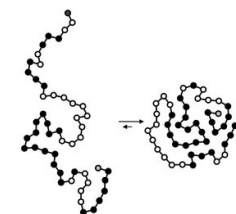
A térszerkezetet meghatározó alapvető kölcsönhatások

Rövidtávú kölcsönhatások

Hosszútávú kölcsönhatások

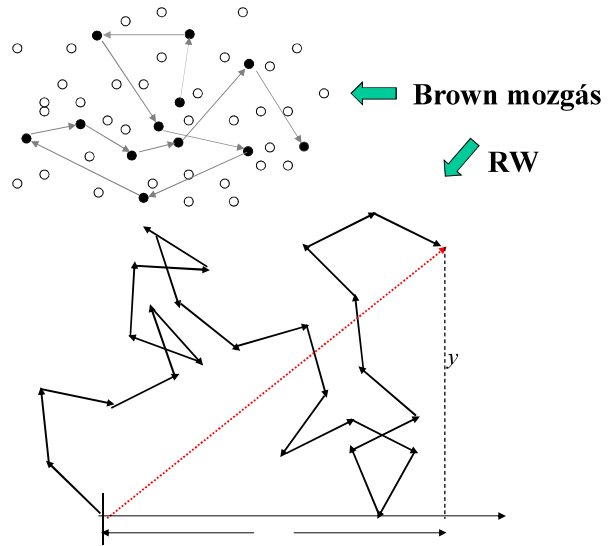


Hidrofób kölcsönhatások



Hajlékony polimerek modelljei

analógia a bolyongással



Bolyongás_2D_2

Önelkerülő bolyongás

Bolyongás_2D_5

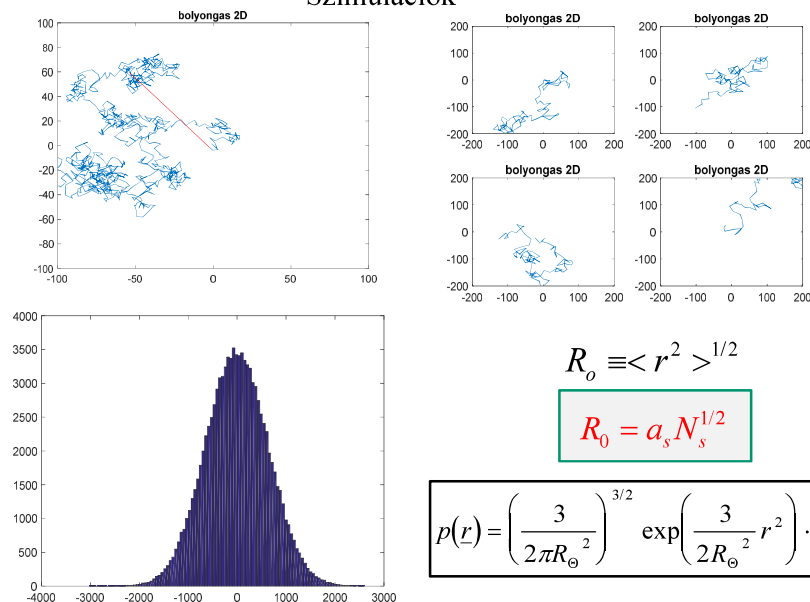
$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = a \cdot N^{1/2}$$

$$R_o = aN^{1/2}$$

$$R = aN^{3/5}$$

$$p(r) = \left(\frac{3}{2\pi R_o^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2R_o^2} r^2 \right)$$

Szimulációk

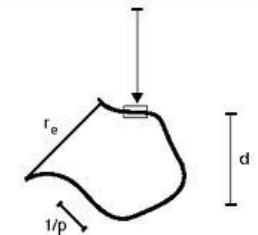
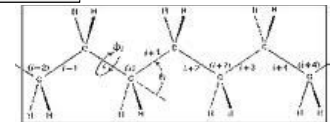


Rövidtávú kölcsönhatások (kémiai szerkezet)

Vegyérték szög $\rightarrow R_g = l \left(\frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right)^{1/2} \cdot N^{1/2}$

Vegyérték szög + Rotációs energia $\rightarrow R_{g,\varphi} = l \left(\frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)^{1/2} N^{1/2}$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \cos \varphi \cdot e^{-\frac{U(\varphi)}{RT}} d\varphi$$



Ideális makromolekula

$$R_o = \ell \cdot C_\infty \cdot N^{1/2} = C_\infty R_o \rightarrow R_o = \ell \cdot C_\infty \cdot N^{1/2} = a_s N_s^{1/2}$$

Karakterisztikus arány \rightarrow Perzisztencia hossz (következő előadás)

Polimerek entrópia rugalmassága

$\Delta S = \Delta S_{\text{konfig}} + \Delta S_{\text{term}} = 0 \rightarrow \Delta S_{\text{term}} > 0$

$\Delta S_{\text{konfig}} < 0$

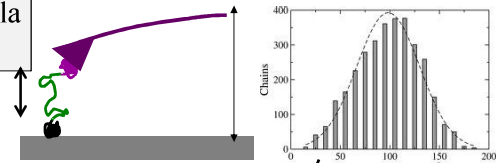
$$S = k_B \ln \Omega$$



Ludwig Boltzmann (1844-1906)

$p(r) \propto \Omega \rightarrow s(r) = s^o + k_B \ln p(r)$

Egyetlen ideális makromolekula nyújtása

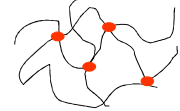


$$s(r) = s^o + k_B \ln p(r) \quad p(r) = \left(\frac{3}{2\pi R_{\Theta}^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3}{2R_{\Theta}^2} r^2 \right)$$

$$s_{\text{konfig}}(r) = \text{const.} - \frac{3k_B}{2R_{\Theta}^2} r^2$$

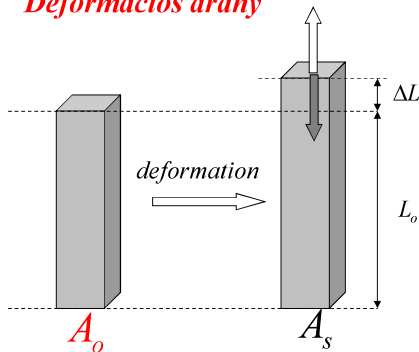
$$f_s = \frac{3k_B T}{R_{\Theta}^2} \Delta r$$

Egyetlen ideális makromolekula deformációja követi a Hooke törvényt! (Ez nem igaz térhálós polimerekre)



Egyirányú deformáció

$\lambda = L / L_o$
Deformációs arány



Deformáció:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L - L_o}{L_o} = \lambda - 1$$

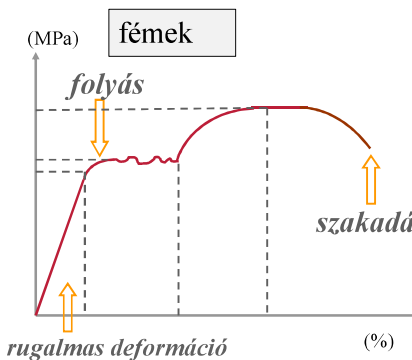
$$\sigma_n = \frac{f}{A_s} \quad \text{feszültség}$$

$$\sigma_n = \frac{f}{A_o} \quad \text{nominális feszültség}$$

$$\sigma_n = E \cdot \varepsilon \quad \text{Hooke törvény}$$

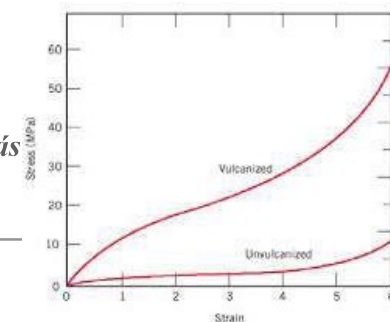
Young modulus

Feszültség deformáció függés jellege



Hooke törvény

Hajlékony láncúpolimerek



Neo-Hooke törvény

Rugalmasan
tárolt energia
A, G

Környezet	TD függvény	
elszigetelt	$S(U, V, n)$	$TdS = (dU + pdV)$
mechanikai p	$H(S, p, n)$ $H = U + pV$ Entalpia	$dH = TdS + Vdp$
termikus T	$A(T, V, n)$ $A = U - TS$ Szabadenergia	$dA = -SdT - pdV + fdl$ $dF_{T,V} = fdl$
mechanikai és termikus p, T	$G(T, p, n)$ $G = H - TS$ Szabadentalpia Gibbs energia	$dG = -SdT + Vdp + fdl$ $dG_{T,p} = fdl$

Az erő az energiával, vagy az entrópiával kapcsolatos?

Izoterm deformációnál: $dA = \cancel{SdT} - \cancel{pdV} + fdl$

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial l} \right)_{T,V}$$

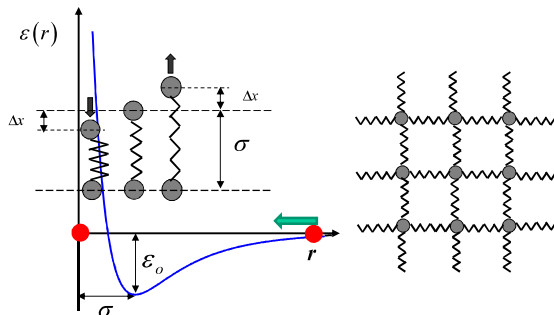
$$A = U - TS$$

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial l} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$

\downarrow f_U \downarrow f_S

A rugalmasan tárolt energia egyaránt származhat a belső energia- és/vagy az entrópia megváltozásából.

Kristályos anyagok rugalmassága



$$\varepsilon(r) \cong \varepsilon_o + \frac{\partial \varepsilon(r)}{\partial r} (r - \sigma) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon(r)}{\partial r^2} (r - \sigma)^2 + \dots \Rightarrow \sigma_n = \frac{f}{A_s}$$

$$\varepsilon(r) \cong \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon(r)}{\partial r^2} (r - \sigma)^2 \Rightarrow f(r) = \frac{d\varepsilon(r)}{dr} \cong E \cdot (r - \sigma) = E \cdot \Delta x$$

Hooke törvény

A deformáció során csak a belső energia változik: f_U $f_S = 0$

MAKROMOLEKULÁK RUGALMASSÁGA

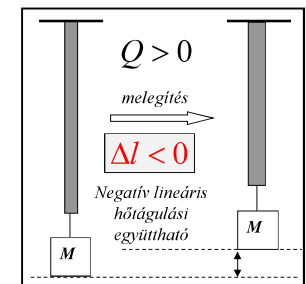
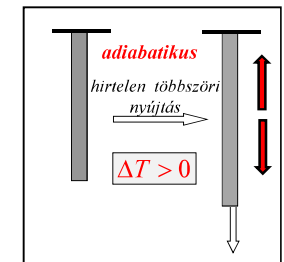
Entrópia rugalmasság

$$\Delta S = \Delta S_{\text{konfig}} + \Delta S_{\text{term}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{konfig}} < 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{term}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{term}} \Rightarrow \Delta S_{\text{konfig}}$$

nyújtott \Rightarrow gömblyodott

összehúzódás



Határozzuk meg f_s és f_U -t !

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$

$$f = f_U + f_s$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l} \right) \equiv \left(\frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} \right)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)$$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\lambda,V} = f_U + f_s$$

Rugalmas polimereknél: $f_U \ll f_s$ $f \approx f_s$

$$f_s = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\lambda,V} \quad f_U = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\lambda,V}$$

