

Fyzika biopolymerů

Polymery v solventu

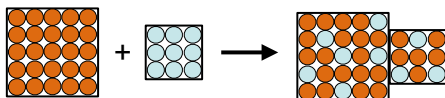
Robert Vácha

Kamenice 5, A4 2.13
robert.vacha@mail.muni.cz



Směsi malých molekul

pro molekuly na mřížce (jako v krystalu)



entropie
 $S = k \ln \Omega$

změnu entropie z počtu možností rozmístit N_a a N_b molekul

$$\Delta S = k \ln \frac{(N_a + N_b)!}{N_a! N_b!}$$

Stirlingova věta
 $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$\begin{aligned} \Delta S &= k(N_a + N_b) \ln(N_a + N_b) - k(N_a + N_b) - kN_a \ln N_a + kN_a - kN_b \ln N_b + kN_b \\ &= k(N_a + N_b) \ln(N_a + N_b) - kN_a \ln N_a - kN_b \ln N_b \\ &= -kN_a \ln \frac{N_a}{N_a + N_b} - kN_b \ln \frac{N_b}{N_a + N_b} \end{aligned}$$

$$\Delta S = -Nk(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$$

chceme-li intenzivní veličinu
 (nezávislou na objemu)

$$\Delta s = -k \sum_i x_i \ln x_i$$

obecně $\Delta S = -Nk \sum_i x_i \ln x_i$

2

Směsi polymerů - Flory-Huggins

první segment lze na mřížku umístit náhodně, ale další už musí být v sousedství, ale zároveň se nemůže překrývat s předchozími segmenty

PJ Flory (1974 nobelova cena za polymerní chemii)

aproximace středního pole

počet možných umístění polymeru o délce N na mřížku s M místy (z sousedících míst)

- | | |
|------------------|--------------------|
| 1. segment | M |
| 2. segment | $z(M-1)/(M)$ |
| 3. segment | $(z-1)(M-2)/(M)$ |
| 4. segment | $(z-1)(M-3)/(M)$ |
| | |
| poslední segment | $(z-1)(M-N+1)/(M)$ |

počet možných umístění jednoho polymeru

$$M z (M-1)/(M) (z-1) (M-2)/(M) (z-1) (M-3)/(M) \dots (z-1) (M-N+1)/(M)$$

$$\approx \left(\frac{z-1}{M} \right)^{N-1} \frac{M!}{(M-N)!}$$

3

Entropická část - neinteragující polymery

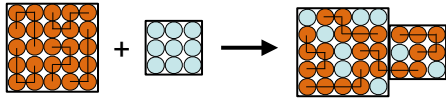
počet možných umístění jednotlivých segmentů z N_p polymerů

umístění 1. segmentů $M(M-1)(M-2) \dots (M-N_p+1)$
 2. segmentů $z(M-N_p)(M) z(M-N_p-1)(M) \dots z(M-2-N_p+1)(M)$

počet možných umístění N_p polymerů (navzájem nerozlišitelných)

$$\Omega \approx \left(\frac{z-1}{M}\right)^{N_p(N-1)} \frac{M!}{(M-N_pN)!N_p!}$$

změna entropie při smíchání polymerů s rozpouštědlem



$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln \frac{\Omega}{\Omega(M=N_pN)} = k \ln \frac{\left(\frac{z-1}{M}\right)^{N_p(N-1)} \frac{M!}{(M-N_pN)!N_p!}}{\left(\frac{z-1}{N_pN}\right)^{N_p(N-1)} \frac{(N_pN)!}{N_p!}} \\ &= k \ln \left(\frac{N_pN}{M}\right)^{N_p(N-1)} \frac{M!}{(M-N_pN)!(N_pN)!} = -(M-N_pN)k \ln \frac{M-N_pN}{M} - N_p k \ln \frac{N_pN}{M} \\ \phi_s &= \frac{M-N_pN}{M} \quad \Delta s = -\phi_s k \ln \phi_s - \frac{\phi_p}{N} k \ln \phi_p \end{aligned}$$

4

Příklad

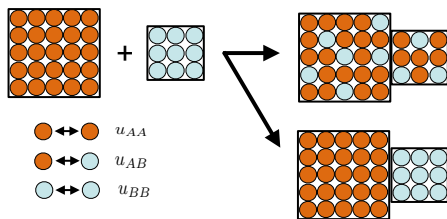
Odhadněte změnu entropie mezi plně roztaným a sbaleným proteinem.
 (Aproximujte protein polymerem na mřížce.)

Řešení

5

interagující směsi

směsi interagujících molekul



částice interagují pouze se svými sousedy, interakce jsou párově aditivní

Použijeme teorii středního pole (průměrné hodnoty)

$$\text{Celková interakce částice A je: } U_A = u_{AA}\phi_A + u_{AB}\phi_B$$

$$\text{Celková interakce částice B je: } U_B = u_{AB}\phi_A + u_{BB}\phi_B$$

6

Celková energie je $U = (U_A\phi_A + U_B\phi_B)zn/2$

kde z je počet možných sousedů - na čtvercové mřížce $z = 4$, n je počet částic

dosazením $U = [(u_{AA}\phi_A + u_{AB}\phi_B)\phi_A + (u_{AB}\phi_A + u_{BB}\phi_B)\phi_B]zn/2$

$\phi_B = 1 - \phi_A$ $U = [u_{AA}\phi_A^2 + 2u_{AB}\phi_A(1 - \phi_A) + u_{BB}(1 - \phi_A)^2]zn/2$

před smícháním $U_A = u_{AA}$ $U_B = u_{BB}$

$U_0 = [u_{AA}\phi_A + u_{BB}(1 - \phi_A)]zn/2$

rozdíl energie vzniklý smícháním $\Delta U = U - U_0$

$\Delta U = \phi_A(1 - \phi_A)(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})zn/2$

směsná energie na částici $\Delta u = \phi_A(1 - \phi_A)(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})z/2$

zavedeme Flory-Hugginsův interakční parametr

$\chi = 1/kT(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})z/2$

$\Delta u = \chi\phi_A(1 - \phi_A)kT$

7

když přidáme směsnou entropii dostaneme volnou energii

na částici $\Delta g = \Delta u - T\Delta s$

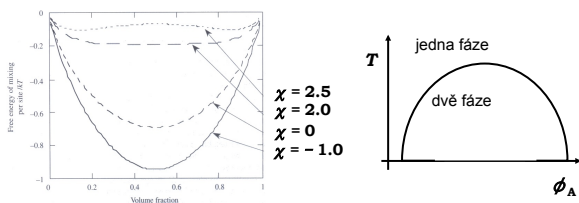
$\Delta g = \chi\phi_A(1 - \phi_A)kT + kT(\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B)$

Flory-Hugginsova rovnice pro roztoky

$\Delta g = kT[\chi\phi_A(1 - \phi_A) + \phi_A \ln \phi_A + (1 - \phi_A) \ln(1 - \phi_A)]$

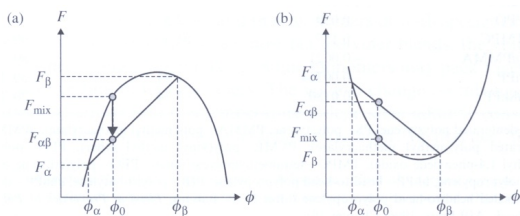
pro polymer v roztoku $\Delta g = kT[\chi\phi_s\phi_p + \phi_s \ln \phi_s + \frac{\phi_p}{N} \ln \phi_p]$

$\chi < 0$ částice preferují směs $\chi > 0$ částice preferují samostatné fáze



8

Stabilita směsi



lokální zakřivení volné energie určuje stabilitu směsi $\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2}$

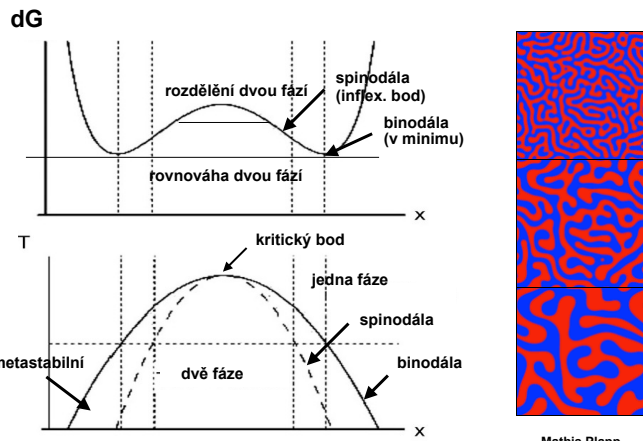
>0 konvexní tvar - stabilnější je směs - dojde k spontánnímu smíšení

<0 konkávní tvar - stabilnější jsou dvě oddělené fáze - dojde k spontánní dekompozici

rozdělení do fází minimalizuje volnou energii

9

Stabilita směsi



Příklad

Mějme směs látek A a B na čtvercové mřížce.

a) Nakreslete jak bude vypadat mřížka když (použijte stejné množství látky A i B):

1. AA a BB jsou stejně přitažlivé, ale AB interakce je odpudivá
2. AB interakce je atraktivní, ale AA a BB odpudivá

b) Vypočítejte, nakreslete graf, a okomentujte jak bude vypadat volná energie směsi při 0K (použijte Flory-Hugginsovu rovnici)

c) vypočítejte binodální křivku $\frac{\partial g}{\partial \phi} = 0$ spinozální křivku $\frac{\partial^2 g}{\partial \phi^2} = 0$
pokud $\chi = \frac{\text{konst}}{T}$

d) spočítejte kritický bod pro polymer v roztoku

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^3 g}{\partial \phi^3} = 0$$

11

Řešení

12