Termodinàmica i Mecànica Estadística

Segon Lliurament

Autor: Miguel A. (1637738)

Data: 22.12.24

Model unidimensional de macromolècula. col·lectivitat Canònica. Considereu el polímer unidimensional anterior. L'apliquem una força externa f als seus ectrems (per exemple, l'hi pengem un pes), de forma que l'energia del polímer serà $E = -fR$. Trobeu:

a) La funció de partició de la cadena.

Al treballar amb una macromolècula amb un nombre enter de segments i el seu comportament treballem amb un sistema discret. Aplicar una força externa ens permet treballar amb la col·lectivitat canònica. Notem com, aquest context de sistema discret correspon al context de Maxwell-Boltzmann, per tant, podem calcular la funció de partició del sistema a partir de la funció de partició aplicada a només una sola partícula (en aquest cas a un sol segment) senzillament elevant al nombre de partícules N.

Si treballem amb un sol segment podem obtenir dos possibles estats, o apuntant a la dreta o apuntant a l'esquerra. Podem calcular R (i en conseqüència E) corresponent a cada estat del segment com

$$N_R = 1\,, N_L = 0 \quad \rightarrow \quad R_R = l \quad \Rightarrow \quad E_R = -fl$$

$$N_R = 0\,, N_L = 1 \quad \rightarrow \quad R_L = -l \quad \Rightarrow \quad E_L = fl$$

on els subíndexs R i L indiquen si parlem de l'estat "apuntant cap a la dreta" o l'estat "apuntant cal a l'esquerra", respectivament. Si englobem aquests dos ínedx com a s ($s = R, L$), podem calcular la funció de partició per a un sol segment com

$$Z_1 = \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{\beta fl} + e^{-\beta fl} = 2\cosh\left(\beta fl\right)$$

on $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$. Per tant, la funció de partició del sistema és

$$\boxed{Z = \left[2\cosh\left(\beta fl\right)\right]^N}$$

b) Una expressió general pel valor mig de l'allargament, $\langle R\rangle$, en funció de la funció de partició.

Podem trobar una expressió general per a $\langle R\rangle$ treballant amb les expressions que tenim per a l'energia i per a la fució de partició. Primer observem que podem escriure l'energia com a una funció depenent del paràmetre f, és a dir: $E = E(f)$. Per tant, podem obtenir R per a cada estat possible s a partir de la derivada paramètrica

$$R_s = -\frac{\partial E_s}{\partial f}$$

A continuació podem calcular també

$$\frac{\partial Z}{\partial f} = \sum_s \frac{\partial}{\partial f}\left(e^{-\beta E_s}\right) = -\beta \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial f} e^{-\beta E_s}$$

Amb tot això podem calcular $\langle R\rangle$ directament:

$$\langle R\rangle = \sum_s \frac{R_s e^{-\beta E_s}}{Z} = -\frac{1}{Z}\sum_s \frac{\partial E_s}{\partial f} e^{-\beta E_s} = \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial f}$$

Per tant, podem calcular-ho com

$$\boxed{\langle R\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial f}}$$

c) El valor mig de l'allargament $\langle R\rangle$ en funció de T i f per aquest model. Comproveu que srut el mateix resultat que a l'exercici anterior.

Ajuntant els dos resultats anteriors calculem l'expressió de $\langle R\rangle$:

$$\langle R\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial f}\left\{N \ln\left[2\cosh\left(\beta f l\right)\right]\right\} = Nl \tanh\left(\beta f l\right)$$

Per tant

$$\boxed{\langle R\rangle = L \tanh\left(\beta f l\right)}$$

Podem comparar aquest resultat amb l'exercici anterior (Lliurament 1). Només cal tenir en compte l'expressió trobada per la força i aïllar R. Fent-ho obtenim:

$$f = \frac{1}{2l\beta}\ln\left(\frac{L+R}{L-R}\right) \Rightarrow (L-R)e^{\beta f l} = (L+R)e^{-\beta f l} \Rightarrow R = L\tanh\left(\beta f l\right)$$

Comprovem que arribem a la mateixa expressió.

d) Estudieu els límits de $\langle R\rangle$ per f gran i petita, i per T gran i petita (què volen dir gran i petita?). Raoneu els resultats. En quin límit se satisfà la llei de Hooke?

Per a poder observar millor la dependència amb la temperatura, podem escriure el valor esperat de R com:

$$\langle R\rangle = L\tanh\left(\frac{fl}{k_\mathrm{B}T}\right)$$

L'expressió obtinguda de $\langle R\rangle$ és clarament una funció acotada, ja que la tangent hiperbòlica és acotada. La funció $f(x) = \tanh(x)$ té el seu codomini dins de l'interval $f(x) \in (-1,1)$ per a $x \in (-\infty,\infty)$ com a domini. Per tant, per a qualsevol valor de β i de f podem estar segurs que $|\langle R\rangle| \leq L$, és a dir, que tenim com a límit que la molècula estigui totalment elongada. Com R és una longitud només ens podem quedar amb el rang $f(x) \in (0,1)$, on no incloem el 0, ja que aquesta longitud correspon a no tenir molècula. El domini corresponent a aquest codomini és $x \in (0,\infty)$, per tant, el producte $\beta f l$ ha de complir que sigui sempre positiu. Veiem com això sempre és cert sabent que f correspon al mòdul de la força externa, T s'expressa en Kelvin, l és una longitud i la constant de Boltzmann és positiva. Si aquest producte s'aproxima al 0, la molècula s'encongeix, si tendeix a infinit la molècula s'allarga fins a arribar com a màxim a la seva longitud completa L.

Fixant f podem variar la temperatura. A altes temperatures apropem l'argument de la tangent hiperbòlica a zero, sempre que la força sigui petita en relació a la temperatura. A baixa temperatura l'argument es fa cada cop més gran, tendint cap a infinit. Per tant, la molècula s'encongeix a alta temperatura i s'allarga a baixa temperatura.

Fixant T podem variar la força. Quan la força és petita (en relació al valor fixat de la temperatura) l'argument de la tangent hiperbòlica s'apropa a zero. En canvi, quan la força és gran, l'argument tendeix a infinit. Per tant, a major força més llarga queda la molècula, sempre considerant un valor determinat de temperatura.

Observem com el comportament és coherent amb la física que s'esperava de la molècula, com a l'exercici anterior (Lliurament 1), la molècula s'escruça amb la temperatura i, com era d'esperar, a més força externa apliquem més s'allarga també. Si definim unes noves variables adimensionals tal que $\hat{f} = lf/k_\mathrm{B}T_\mathrm{fix}$ i $\hat{T} = k_\mathrm{B}T/f_\mathrm{fix}l$, on el sufix 'fix' equival a dir que s'ha escollit un valor concret, podem fer una representació de l'evolució de $\langle\hat{R}\rangle = \langle R\rangle/L$ respecte només al canvi de $\hat{f}$ o respecte només al canvi de $\hat{T}$. Queden reflectides aquestes evolucions a la Figura 1. S'observa a la Subfigura 1a com la longitud

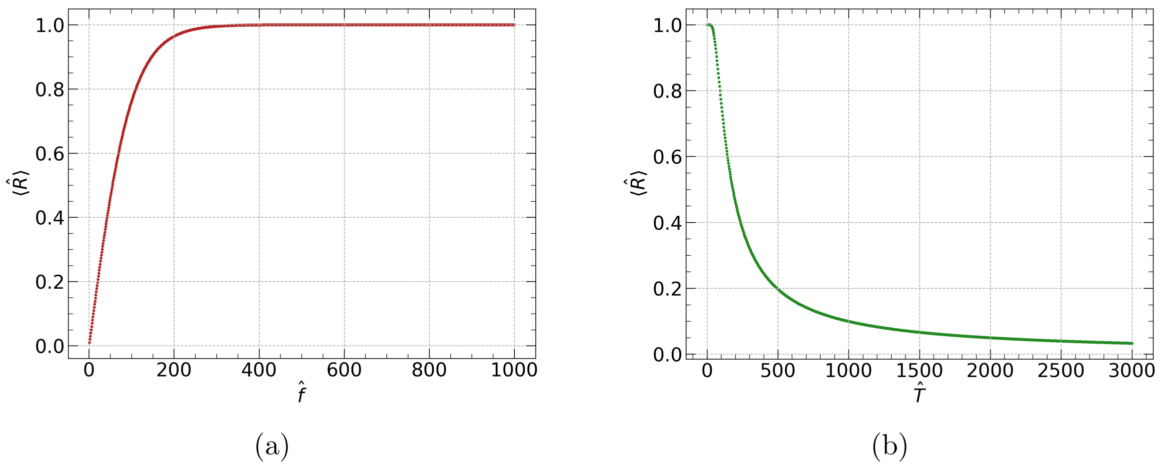
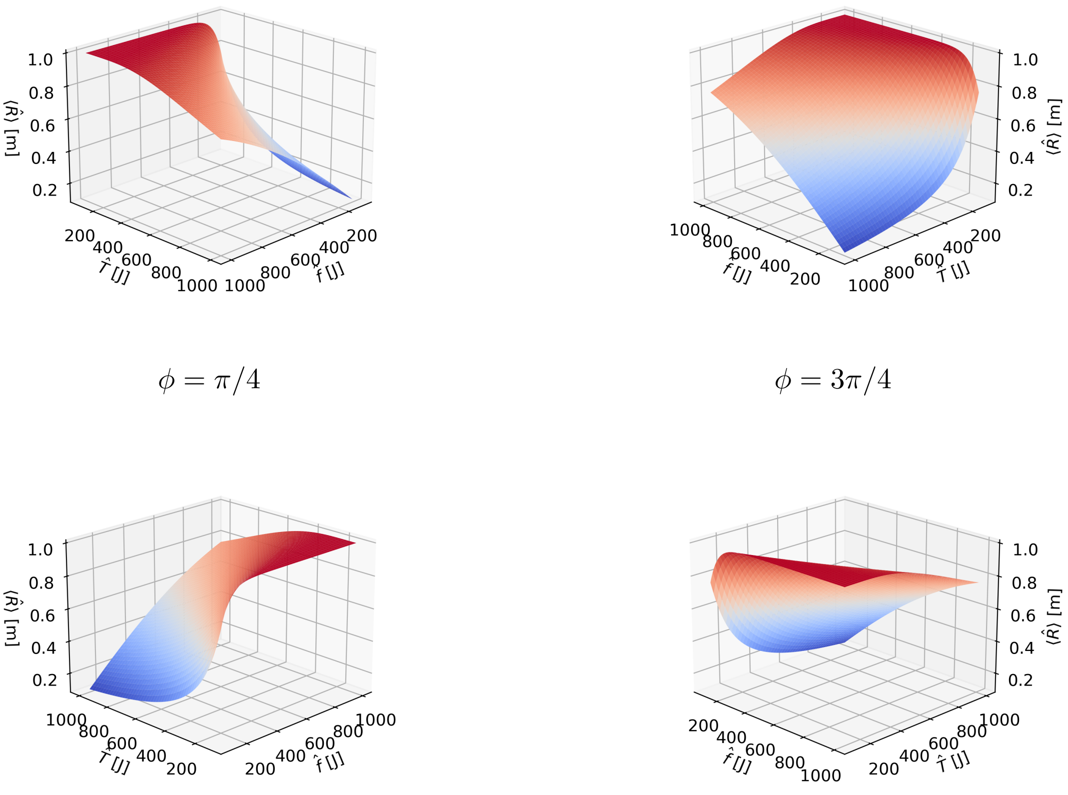


Figura 1: a) Evolució de $\langle\hat{R}\rangle$ respecte $\hat{f}$, escollint $k_\mathrm{B}T_\mathrm{fix} = 100\,\mathrm{J}$ b) Evolució de $\langle\hat{R}\rangle$ respecte $\hat{T}$, escollint $lf_\mathrm{fix} = 100\,\mathrm{J}$.

augmenta amb la força fins a arribar a la longitud màxima (en aquest cas al se adimensional arriba a 1). Per altra banda a la Subfigura **??** es veu com la longitud disminueix amb l'augment de temperatura. Ens podem fixar també en aquesta subfigura com a l'inici, a baixa temperatura, existeix un petit interval on $\langle\hat{R}\rangle$ decau molt més lentament que a la resta de temperatures. Això és deu a què en aquest petit interval la temperatura ha de contrarrestar l'efecte de la força externa aplicada.

Per a poder observar millor aquestes dependències, podem graficar en tres dimensions com varia $\langle\hat{R}\rangle$ segons les coordenades $(\hat{f}, \hat{T})$. Redefinim les variables $\hat{f}$ i $\hat{T}$ com a variables amb dimensions d'energia, és a dir, $\hat{f} = lf$ i $\hat{T} = k_\mathrm{B}T$.

Per tal de representar-ho de forma que es mostrin els canvis que hem comentat, escollim com els valors de $\hat{f}$ i $\hat{T}$ entre 200 J i 1000 J. S'observa aquesta representació a la Figura 2.



$\phi = \pi/4$ $\phi = 3\pi/4$

$\phi = 5\pi/4$ $\phi = 7\pi/4$

Figura 2: Representació en 3D de la variació de $\langle\hat{R}\rangle$ segons $\hat{f}$ i $\hat{T}$ en un rang de 200 J a 1000 J. L'angle ϕ és l'angle azimutal, es representa en diferents valors per a canviar de perspectiva.

Addicionalment es deixa un gif animat on s'observa al complet el gràfic representat a un repositori de GitHub. L'enllaç per a accedir-hi és https://github.com/Efesic/TiME, i es pot trobar dins del següent directori: `Lliurament_2/animacio_L2.gif`

S'observa com, per exemple, el gràfic $\langle\hat{R}\rangle$ vs. $\hat{f}$ varia segons augmenta la temperatura. A un valor de $\hat{T} = 200$ J es pot observar la Figura 2 a la perspectiva de $\phi = 5\pi/4$ com el pla $\langle\hat{R}\rangle$ s'assembla al que es mostra a la Subfigura 1a, l'elongació arriba pràcticament a la longitud màxima. En canvi per a $\hat{T} = 1000$ J s'observa un canvi en aquest comportament, ara l'elongació a la qual es pot arribar és menor a la màxima elongació. En realitat augmentant més la força si que s'arriba a aquesta longitud màxima, però el gràfic queda tallat abans que això passi.

Tot i que s'observa pitjor, es pot veure que aquest canvi també passa si comparem la gràfica 3D amb la Subfigura 1b. S'observa a la Figura 2 a la perspectiva de $\phi = 3\pi/4$ com a $\hat{f} = 200$ J es mostra una corba similar a la que es mostra a la Subfigura 1b. Per a un valor de $\hat{f} = 1000$ J, es veu a la perspectiva de $\phi = 7\pi/4$ com la temperatura encara encongeix la molècula, però ho fa de forma més lenta.

Finalment, comprovem en quines condicions és vàlida la llei de Hooke per a la nostra molècula. Sabem de l'exercici anterior (Lliurament 1) que aquesta llei s'expressa com

$$f = -kR$$

on k és la constant d'elasticitat. Notem com aquesta llei és lineal respecte a R. Per tant, aquesta llei es compleix només per a forçes relativament petites, és a dir, quedant-nos a primer ordre de la funció $\tanh(x) \simeq x$:

$$\hat{f} \simeq \hat{T}\langle\hat{R}\rangle$$

Observem com k correspon al pendent de la corba $\langle\hat{R}\rangle$ vs. $\hat{f}$ per a forces petites, on es pot aproximar a una recta. Concloem que la llei de Hooke és vàlida per a forces relativament petites i que depèn de la temperatura.