# Termodinàmica i Mecànica Estadística

## Primer lliurament

Autor: Miguel A. (1637738)

Data: 22.11.24

*Model unidimensional de macromolècula. Col·lectivitat microcanònica.* Considereu un polímer unidimensional format per $N(\gg 1)$ segments idèntics de longitud $l$, que poden firar lliurement a les connexions. Volem estudiar les seves propietats elàstiques. La configuració de la molècula es pot expressar en termes del no,bre de segments que apunten cap a la dreta, $N_R$, i del número que apunten cap a l'esquerra, $N_L$. La distància entre els ectrems de la molècula és llavors $R = nl$, amb $n = N_R - n_L$, i la longitud del polímer estès, $L = Nl$.

**a) Trobeu l'entropia de la cadena per a un estirament $R$, $S(R)$.**

Per a trobar l'entropia primer hem de calcular el nombre de microestats del sistema. Aquest nombre de microestats consistirà en totes les possibles combinacions de segments del polímer, és a dir $N!$. Però hem de tenir en compte que existeixen microestats repetits per a cada combinació de $N_R$ i $N_L$ possibles. Per tant, obtenim el nombre de microestats del polímer com

$$\Omega = \frac{N!}{N_R! N_L!}$$

Fent servir les relacions de l'enunciat i sabent que $N = N_R + N_L$ podem escriure

$$N_R = \frac{L+R}{2l} \qquad , \qquad N_L = \frac{L-R}{2l}$$

Trobem l'entropia del sistema aplicant l'esquació de Boltzmann:

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \left( \frac{N!}{N_R! N_L!} \right)$$

Fent les manipulacions algebraiques pertinents arribem al resultat

$$S(R) = \frac{k_B}{2l} \left[ L \ln \left( \frac{4}{L^2 - R^2} \right) - R \ln \left( \frac{L+R}{L-R} \right) \right]$$

**b) Proveu que la configuració de màxima entropia correspon a $R = 0$.** Trobem un punt estacionari de $S(R)$ calculant la derivada:

$$\frac{\partial S}{\partial R} = \frac{k_B}{2l} \left\{ L \frac{\partial}{\partial R} \left[ \ln \left( \frac{4}{L^2 - R^2} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial R} \left[ R \ln \left( \frac{L+R}{L-R} \right) \right] \right\} = \cdots = \frac{k_B}{2l} \ln \left( \frac{L-R}{L+R} \right) = 0 \iff R = 0$$

Comprovem ara que es tracta d'un màxim aplicant la segona derivada avaluada a l'extrem:

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} \right|_{R=0} = \cdots = -\frac{k_B}{l} \left. \frac{L}{L^2 - R^2} \right|_{R=0} = -\frac{k_B L}{l} < 0$$

Veiem com la segona derivada és negativa a $R = 0$, és a dir que $R = 0$ correspon a un màxim de l'entropia.

**c) Demostreu que la força que s'ha d'aplicar per aconseguir un estirament $R$ dins d'un bany tèrmic ve donat per $f = -T\partial S/\partial R$.**

Escollim com a potencial termodinàmic l'energia interna $U$. El nostre sistema no varia en nombre de partícules, per tant, deduïm que l'energia interna només depèn de l'entropia i de la variable natural extensiva, es a dir: $U = U(S, R)$. Podem doncs escriure l'equació de Gibbs com

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}R$$

on $f$ correspon a la tensió exercida per a una elongació unidimensional (un canvi de la variable $R$).

Al considerar el nostre sistema aïllat i sense cap tipus de font d'energia hem pogut fer servir la col·lectivitat microcanònica per a obtenir una expressió de l'entropia. Aprofitant aquestes condicions, en el cas d'un procés isotèrmic es compleix que l'energia interna del sistema s'ha de conservar, per tant

$$f\mathrm{d}R = -T\mathrm{d}S$$

i podem deduir

$$f = -T\frac{\partial S}{\partial R}$$

**d) Proveu que la força elàstica ve donada per:** $f = \frac{k_B T}{2l}\ln\left(\frac{1+R/L}{1-R/L}\right)$.

Aprofitant els resultats dels dos apartats anteriors es pot veure fàcilment que es compleix la relació:

$$f = -T\frac{\partial S}{\partial R} = -T\frac{k_B}{2l}\ln\left(\frac{L-R}{L+R}\right) = \frac{k_B T}{2l}\ln\left(\frac{1+R/L}{1-R/L}\right)$$

**e) Dibuixeu la gràfica $f$ en funció de $R$.**

Per a graficar $f(R)$ fem servir Python. Primer de tot normalitzem la funció per a poder expressar-la amb variables adimensionals, de forma que

$$\tau = \ln\left(\frac{1+\theta}{1-\theta}\right) \quad , \qquad 0 \leq \theta < 1$$

on $\tau = f(2l/k_B T)$ i $\theta = R/L$ són variables adimensionals. Fent servir el breu codi que es troba a l'annex obtenim la Figura 1.

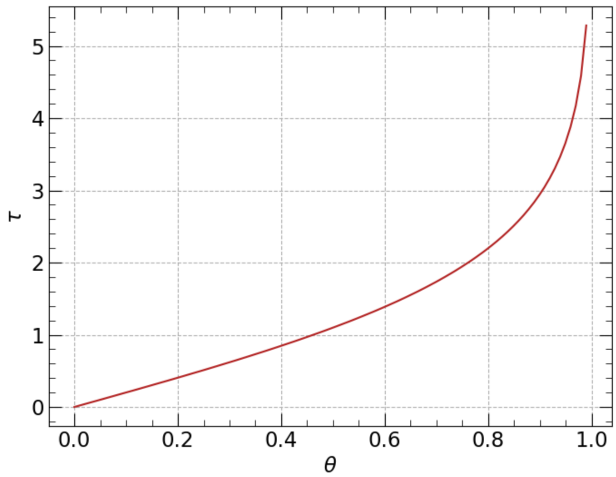


Figura 1: Gràfica normalitzada, $\tau$ en funció de $\theta$

Observem com naturalment la tensió obtinguda al provocar una elongació al polímer augmenta en un principi de forma lineal. Però, a mesura que ens apropem a la longitud del polímer estès, la tensió augmenta asimptòticament. Podem entendre això notant que, un cop arriba a mesurar $L$, el polímer esdevé inextensible i necessitaríem una força infinita per a provocar una major elongació.

**f) Estudieu el cas $R \ll L$ i trobeu la constant elàstica. Quan augmenta la temperatura tot mantenint la tensió constant, la molècula augmenta de mida o s'encongeix?**

Per a estudiar aquest cas podem fer servir una expansió de Taylor de $f(\theta)$, on $\theta = R/L$ al voltant de zero:

$$f(\theta) \simeq f(0) + f'(0)\theta = \left.\frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial R}\right|_{\theta=0}\theta = \frac{k_B T}{lL}\theta \qquad \Rightarrow \qquad f(R) \simeq \frac{k_B T}{lL^2}R$$

Observem que, com vam veure a la Figura 1, al voltant del zero a primer ordre la funció es comporta de forma lineal.

Per a trobar la constant d'elasticitat fem servir la llei de Hooke $F = -k\eta$, on $F$ és la força elàstica, $k$ la constant elàstica i $\eta$ l'elongació respecte a l'equilibri. En el nostre sistema queda com

$$f = -kR$$

ja que, com hem vist abans, el punt d'equilibri del sistema es troba a $R = 0$.

Aïllant i tenint en compte el resultat d'abans obtenim que

$$k = -\frac{k_B T}{lL^2}$$

Notem que tant la tensió com la constant elàstica augmenten linealment amb la temperatura. Això vol dir que un augment de temperatura farà encongir a polímer.

## Annex

El codi fet servir per a graficar la Figura 1 és el següent:

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import matplotlib
matplotlib.rcParams.update({'font.size': 16.5})
N = 100
x = np.linspace(0,1,N)

def f(x):
    y = np.log((1+x)/(1-x))
    return y

plt.figure(figsize=(8,6))
plt.plot(x,f(x), color = 'firebrick')
plt.xlabel('$\\theta$')
plt.ylabel('$\\tau$')
plt.minorticks_on()
plt.tick_params(which= 'major', direction='in',top = True,right =True,
    size = 10)
plt.tick_params(which= 'minor', direction='in',top = True,right =True,
    size = 5)
plt.grid(linestyle='--')
plt.show()
```