Problema 3

Modelo unidimensional de Hule: Una cadena consiste de n eslabones, cada uno de longitud a. Todos los eslabones se encuentran a lo largo del eje x, pero pueden doblarse hacia atrás sobre si mismos, es decir, si la posición del eslabón i es $n_i a$, la posición del eslabón $i+1$ será $(n_i \pm 1)a$, dependiendo de la orientación del eslabón $i+1$ (doblado o desdoblado). Los extremos de la cadena están separados una distancia l y el sistema está aislado.

1. Determina la entropía y la energía libre del sistema como función de L.
2. ¿Cuál es la separación más probable?
3. ¿Cuál es el radio de giro ($\sqrt{\langle l^2 \rangle}$) como función de la temperatura?
4. Considera que la cadena tiene un extremo fijo y se aplica una fuerza constante f sobre el extremo libre. Determina $\left(\frac{\partial \langle l \rangle}{\partial f}\right)_T$ como función de la temperatura para f pequeña.
5. Discute el límite $l << na$ y su relación con la ley de Hooke.

Respuesta

a)

Siguiendo la notación de la clase. $L = Na$ y $l = na$. $n_+ + n_- = N$ y $n_+ - n_- = n$ considerando, sin pérdida de generalidad, que $n_- < n_+$. Entonces $n_+ = \frac{N+n}{2}$, $n_- = \frac{N-n}{2}$.

El número de combinaciones totales es:

$$\Omega = \frac{N!}{n_-! n_+!} = \frac{N!}{\frac{(N+n)}{2}! \frac{(N-n)}{2}!} \tag{1}$$

Llamemos $c = n_+/N$ entonces $(1-c) = n_-/N$ o bien, $n_- = (1-c)N$ y $n_+ = cN$. Sustituyendo en la ecuación de arriba, sacando logaritmos y aplicando la aproximación de stirling tenemos:

$$S = k_b log(\Omega) = k_b log(\frac{N!}{((1-c)N)!(cN)!}) = k_b(Nlog(N) - cNlog(cN) - (1-c)Nlog((1-c)N)), \tag{2}$$

factorizando la N y reduciendo (lo que elimina el término log(N)), queda:

$$S = -k_b N(clog(c) + (1-c)log(1-c)) \tag{3}$$

Aquí cometí el error en mis cuentas el lunes, pues sustituí $c = n/N$, en vez de $c = n_+/N$... Lo correcto es:

$$S = -k_b N(\frac{n_+}{N} log(\frac{n_+}{N}) + (1 - \frac{n_+}{N})log(1 - \frac{n_+}{N})) \tag{4}$$

o bien:

$$S = -k_b L/a(\frac{L+l}{L} log(\frac{L+l}{L}) + (\frac{L-l}{L}) log(\frac{L-l}{L})) \tag{5}$$

La energía libre sería entonces:

$$F = U - TS = -fl - TS = -fl + k_b L/a(\frac{L+l}{L} log(\frac{L+l}{L}) + (\frac{L-l}{L}) log(\frac{L-l}{L})) \tag{6}$$

El signo negativo sobre el trabajo, es porque se trata del trabajo aplicado al sistema, no el trabajo que el sistema realiza.

b)

Derivando F con respecto de l e igualando a 0, se obtiene que $l = 0$ para la máxima probabilidad, como bien obtuvieron en clase.

Si $f = 0$, entonces $l = 0$, en otro caso,

$$\frac{\partial F}{\partial l} = -f + \frac{Tk_b}{a} log(\frac{1 + l/L}{1 - l/L}) = 0 \tag{7}$$

que despejando l/L se obtiene

$$l/L = (e^{fa\beta/2} - e^{-fa\beta/2})/(e^{fa\beta/2} + e^{-fa\beta/2}) = tanh(fa\beta/2) \tag{8}$$

Pero la l más probable en este caso corresponde a la l promedio, pues se trata de una distribución gaussiana. Para una sola dimensión, la máxima probabilidad de el caso genérico (n puede ser positiva o negativa) a Temperatura 0, es igual al del caso restringido al valor absoluto de n. En más dimensiones, sin embargo, la cosa cambia y la distribución que se tiene para las distancias (distancias euclidianas), ya no es una gaussina, sino una distribución de Maxwell-Boltzmann. En cuyo caso, el valor más probable deja de ser 0.

c)

Ya notamos que se trata de una distribución gaussiana (y si fuera en n dimensiones, trabajanríamos con su respectiva distribucción Maxwelliana), entonces, para obtener el radio de giro, simplemente tenemos que calcular la desviación estandar.

Como trabajamos con un caminante aleatorio, su desviación estándar es:

$$\sigma = 2\sqrt{Np^2}a = \sqrt{N}a \tag{9}$$

pues la probabilidad de ir a la izquierda o a la derecha es la misma ($p = 1/2$). El factor a se da, pues es el tamaño de cada paso (cada tiro de Bernoulli).

d)

Simplemente derivamos la tangente hipervólica con respecto de f, obteniendo:

$$\frac{\partial\langle l\rangle}{\partial f} = La\beta/2sech^2(a\beta/2f) \tag{10}$$

e)

para $l << L$, $tanh(-fa\beta/2) = 0$, esto es, f es muy pequeña, o $Tesmuygrande$, o sea, el límite termodinámico. En este caso

$$\frac{\partial\langle l\rangle}{\partial f} = \frac{1}{La\beta/2sech^2(a\beta/2f)} \sim La\beta/2 + O(\beta^3)O(f^2) \tag{11}$$

es decir:

$$\frac{\partial f}{\partial\langle l\rangle} \sim \frac{2}{La\beta} \tag{12}$$

que es la ley de hooke para un resorte de constante $\frac{2k_bT}{La}$. No hay un signo negativo, pues la fuerza no es la que siente el polímero, sino la fuerza que se le aplica al polímero.

Nota

1. Espero ya no haber cometido ningún error de cálculo, aunque no puedo asegurar nada, porque hice todo de madrugada!!!En todo caso, la idea debe ser correcta.

2. Un resultado similar se obtiene si se considera $l = n_+a$, aunque antes hice por error ese cambio, al parecer es una aproximación razonable, al tamaño del polímero, especialmente cerca de $T = \infty$.