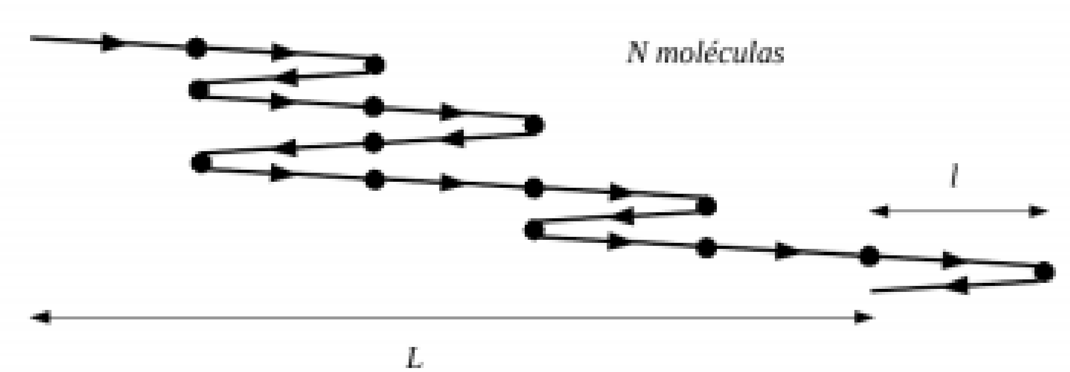
Resolução TBF - Questão 1

Alicia Duarte - Projeto Olímpicos

1. Enunciado

Polímeros, como o elástico, são compostos por muitas moléculas chamadas de monômeros. Os monômeros são longos e geralmente emaranhados numa configuração com alta entropia. Um modelo muito simples de elástico pode ser visto na figura abaixo. Trata-se de uma cadeia de N monômeros de comprimento l. No emaranhado, cada monômero aponta ou para a direita ou para a esquerda e o comprimento total, L, do elástico é o resultado líquido de N_r monômeros apontando para a direita e N_l apontando para a esquerda. Considere ainda que a energia interna deste elástico permanece constante quanto é esticado em contato diatérmico com um reservatório térmico de temperatura T.



a) Calcule o número de microestados possíveis da cadeia de monômeros.

b) Calcule a entropia do elástico em termos de N e N_r.

c) Calcule a força restauradora exercida pelo elástico em termos de T, l, N e L.

2. Resolução

a) Nessa questão, faz-se necessário o uso de análise combinatória para formação de combinações nas quais a ordem dos elementos iguais não é relevante.
Dá-se, então, que temos:

$$n_{micro} = \frac{N!}{N_r! \cdot N_l!}$$

b) Para o cálculo da entropia a partir das informações que possuímos, será utilizada a "Entropia de Boltzmann". Ela é dada em função do número de microestados do sistema:

$$S = k_B \ln \Omega$$

No nosso caso, $\Omega = n_{micro}$. Substituindo o valor previamente encontrado, temos:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_r! \cdot N_l!}$$

Agora, como $N!$,$N_r!$,$N_l! \gg 1$, será usada a aproximação de Stirling:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Então,

$$S \approx k_B \left((N \ln N - N) - (N_r \ln N_r - N_r) - (N_l \ln N_l - N_l) \right)$$

Dado que $N = N_r + N_l$,

$$S \approx k_B \left(N \ln N - N_r \ln N_r - N_l \ln N_l \right) = k_B \left(N \ln N - N_r \ln N_r - (N - N_r) \ln N - N_r \right)$$

c) Esta parte será resolvida a partir da análise mecânica estatística do problema. Assumindo que a força de restauração no polímero foi constante enquanto foi esticado, temos que a energia armazenada em cada um deles é dada por:

$$E_r = -F \cdot l \quad \text{e} \quad E_l = F \cdot l$$

Cada monômero possui dois estados possíves: direita ou esquerda, cada qual com a sua energia. No ensemble canônico, temperatura mantida constante pelo reservatório térmico, tem-se que a função de partição é dada pela somatória dos fatores de Boltzmann para cada estado possível:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

No caso,

$$Z = e^{-\beta(F \cdot l)} + e^{\beta(F \cdot l)}$$

Tendo isso, podemos calcular a probabilidade de cada estado para um monômero:

$$p_r = \frac{e^{\beta(F \cdot l)}}{Z} \quad \text{e} \quad p_l = \frac{e^{-\beta(F \cdot l)}}{Z}$$

O comprimento total do fio é dado pela somatória do comprimento multiplicado pela sua probabilidade em todos os monômeros. Como temos que para :

- $l_i = l_l \rightarrow E_l = F \cdot l$
- $l_i = l_r \rightarrow E_r = -F \cdot l$

O comprimento de um monômero será dado por:

$$L_n = \sum_i l_i \cdot \frac{e^{-\beta Ei}}{Z}$$

$$L_n = l \cdot \frac{e^{\beta(F\cdot l)}}{Z} - l \cdot \frac{e^{-\beta(F\cdot l)}}{Z}$$

Já que os monômeros são indistinguíveis entre si e o comprimento total é a soma dos comprimentos de cada monômero:

$$L = \sum_{n=0}^{n=N} L_n = N \cdot L_n$$

$$L = N \cdot l \cdot \frac{e^{\beta(F\cdot l)} - e^{-\beta(F\cdot l)}}{e^{\beta(F\cdot l)} + e^{-\beta(F\cdot l)}}$$

Usando que:

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad \text{e} \quad \cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

Temos que:

$$L = N \cdot l \cdot \tanh(\beta \cdot F \cdot l)$$

Para encontrar o valor pedido, basta isolar F:

$$F = \frac{1}{\beta \cdot l} \cdot \tanh^{-1}\left(\frac{L}{N \cdot l}\right)$$

Tendo que $\beta = \frac{1}{k_B \cdot T}$,

$$F = \frac{k_B \cdot T}{l} \cdot \tanh^{-1}\left(\frac{L}{N \cdot l}\right)$$

Para chegar na relação existente no gabarito original, basta usar que:

$$\tanh^{-1}(x) = \frac{1}{2} \cdot \ln\frac{1+x}{1-x}$$

Tal que :

$$\boxed{F = \frac{k_B \cdot T}{l} \cdot \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{N \cdot l + L}{N \cdot l - L}\right)}$$