UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICIA

UM MODELO DE POLÍMEROS: UM ESTUDO DE MODELOS ELÁSTICOS UNIDIMENSIONAIS.

Bolsista: Antonia Cristina campos paz, CNPq

MANAUS
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICIA

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0065/2013

UM MODELO DE POLÍMEROS: UM ESTUDO DE MODELOS ELÁSTICOS UNIDIMENSIONAIS.

Bolsista: Antonia Cristina campos paz, Cnpq
Orientador: Prof.º Dr.º Minos Martins Adão Neto.

MANAUS
2014

RESUMO

Um dos problemas mais básicos da física estatística consiste na determinação do número de configurações quando colocadas em uma rede. No caso de uma dimensão podemos considerar o modelo do passeio aleatório, o mesmo é constituído por N passos efetuados ao longo de uma linha reta, a esta reta damos o nome de *(xx)*. O passeio aleatório começa em x=0, um passo consiste num salto $\Delta x = +1\ ou\ -1$, o salto +1 ocorre com probabilidade (P) e o salto -1 com probabilidade (q) , Portanto: $P + q = 1$.

Os passos individuais são independentes uns dos outros, seja N_+ o número de passos positivos e N_- o número de passos negativos. Somados dão o total de passos, $N_+ + N_- = N$, esse modelo contribui para o entendimento da determinação do número de configurações de cadeias dispostas em uma rede unidimensional.

O presente trabalho tem como finalidade obter uma equação fundamental da termodinâmica, como por exemplo: a entropia como função de densidade de partículas em cadeias colocados sobre uma rede unidimensional para modelos de polímeros, tendo como foco principal o gás de rede que em estado de equilíbrio serve como um bom modelo para descrever uma solução de moléculas simples (monômeros) imersas num solvente (sítios vazios da rede), desde que as moléculas do solvente e do soluto sejam aproximadamente iguais em forma, tamanho e estejam submetidas aos mesmo campos externos.

Partindo do estudo de passeio aleatório, consideramos duas maneiras de calcular a entropia de um gás de M-meros na rede unidimensional. A primeira maneira é o cálculo combinatório direto do número de configurações, que envolve os conceitos de probabilidade para a determinação da entropia adimensional por sítio $S_M\ (p)$ que também se deve ao fato de o gás ter um comportamento estatístico, a segunda é realizada no ensemble grande canônico *(ensemble estatístico)*, para o desenvolvimento desse segundo cálculo consideramos fixa a temperatura ao invés da energia.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....5
METODOLOGIA 7
RESULTADOS 8
CONCLUSÃO 13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....14
CRONOGRAMA EXECUTADO 15

1- INTRODUÇÃO

A física estatística, ocupa-se em estudar sistemas com muitas partículas, como por exemplo, os átomos de um gás ou de um líquido, fornecendo resultados macroscópicos a partir de estruturas microscópicas, umas da principais motivações desta área esta no estudo de polímeros que por sinal tem tido grande avanço que vai desde a tecnologia chegando as pesquisas biomédicas [1]. Um dos grandes desafios deste estudo está no sequenciamento do DNA, macromolécula na qual está codificada a herança genética dos seres vivos, para tanto deve ser considerado o comportamento termodinâmico do polímeros, entendendo que estes são de cadeia longa do tipo moléculas formadas pela repetição de uma unidade básica ou segmento, em que o polímero que é mais importante é *flexível*, isto é, pode assumir diferentes configurações geométricas.

Pensando no contexto citado, neste trabalho foi proposto o estudo do comportamento termodinâmico a partir do modelo de caminhada auto-e mutuante excludente (passeio aleatório) que consiste no problema de contagem sendo um mecanismo que conduz uma distribuição aleatória determinando o número de configurações de cadeias quando dispostas em uma rede unidimensional.

Sendo introduzido inicialmente os conceitos ensembles estatísticos, como por exemplo, a *função de partição microcanônica* $\Omega\ (E,\ x)$, que determina o estado de equilíbrio de uma dada energia, a *função de partição canônica* $Z\ (T, x)$, que determina o equilíbrio de uma determinada temperatura e também a *função de partição grand canônica* **Y,** para qual a temperatura e o potencial químico são fixos**.** estabelecendo assim os cálculos das propriedades termodinâmicas, tais como a entropia como função de densidade, para modelos de polímeros dispostos em uma rede unidimensional [2].

2– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Descrição geral:

Polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular , trata-se de macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores (monômeros), o nome vem do grego, poli = muitos + meros = partes, classificam-se de acordo com a sua polimerização, em uma reação em que monômeros se combinam quimicamente por valência para formarem moléculas longas. A física de polímeros tem mostrado nos últimos anos grandes avanços, podendo ser estudados a partir do modelo do gás de rede envolvendo conceitos termodinâmicos como a própria entropia, levando em consideração a equação de estado e potencial químico. [3].

2.2 – Gás ideal e conceitos termodinâmicos:

a) Equação de estado:

Em termodinâmica formulamos hipóteses sobre as equações de estado para sistemas particulares. As relações mais usadas para a equação de estado térmica de um gás são:

$$P = \frac{vRT}{V} = \frac{RT}{V} \quad (Gás\ perfeito) \qquad (1)$$

b) Energia:

A Energia do gás perfeito é independente do volume (*v*), a quantidade de matéria *(v)*, mantém-se em geral constante. Por esse motivo pode-se considerar apenas duas variáveis de estado, por exemplo T, V ou T, P. A partir **dE= dQ + dW** (primeira lei), **TdS = dQ** (segunda lei) e **dW = -PdV,** obtém-se:

$$\mathrm{dS} = \frac{1}{\mathrm{T}}\mathrm{dE} + \frac{\mathrm{P}}{\mathrm{T}}\mathrm{dV} \ \ (Relação\ fundamental) \qquad (2)$$

Partindo da equação (2) e introduzindo a equação (1), podemos obter a a relação de energia para um gás perfeito:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)(T) = 0 \qquad (3)$$

c) Entropia:

A entropia S (V,T) de um gás perfeito, é dada pela diferencial exata dS da entropia S(T,V) do gás perfeito, deduzida a partir da equação:

$$dS = \frac{C_V\ (T)dT}{T} + \frac{vR}{V}\ dV \qquad (4)$$

2- 3. Estudo dos conceitos de ensembles estatístico:

A descrição estatística em um estado de equilíbrio acontece por meio de um ensemble de muitos sistemas idênticos. Existem algumas diferenças essenciais entre ensembles microcanônico e canônico:

a) Ensemble microcanônico:

É normalmente considerado um sistema fechado em equilíbrio, a energia (E) é dada. As probabilidades $P_r\ (E, x)$ dependem da energia (E) e dos parâmetros externos (x).

b) Ensemble canônico:

É considerado para um sistema de equilíbrio, em que a temperatura (T) é dada antecipadamente. As probabilidades $P_r\ (T, x)$, dependem da temperatura (T) e dos parâmetros externos (x).

c) Ensemble grande canônico:

Também conhecido como, ensemble estatístico, assim como no ensemble canônico, é fixada a temperatura (T) em vez da energia (E), consequentemente é adicionado os conceitos de potencial químico em vez do número de partículas. No geral, os ensembles são:

$$P_r = \begin{cases} P_r = (E, V, N) & (Microcanônico). \\ P_r = (T, V, N) & (Canônico). \\ P_r = (T, V, \mu) & (Grand\ Canônico). \end{cases} \qquad (5)$$

Tais conceitos foram levantados para fins da realização dos cálculos propostos durante a realização deste trabalho, como entropia adimensional por sítio e entropia como função da densidade.

3- METODOLOGIA

O projeto foi executado na universidade federal do Amazonas (UFAM) sob-responsabilidade do professor Minos Martins Adão Neto (DF) com o apoio do CNPq.

A princípio realizamos um levantamento bibliográfico, seguido do estudo dos conceitos termodinâmicos tais como a energia, entropia e equações de estado de um *gás ideal (descrito na secção 2 - revisão)*, desenvolvemos os conceitos de ensembles estatísticos microcanônico, canônico e grande canônico.

Começamos o projeto motivados com o estudo do sequenciamento de DNA e do (*seqüenciamento Sanger*) [4], pensando no problema de sequenciamento, definimos o estudo do passeio aleatório unidimensional, método bastante utilizado no desenvolvimento do projeto, por meio do modelo definimos o (N) de configurações com o intuito de encontramos a entropia $S_{M(\rho)}$ em função da densidade de partículas.

O gás de rede e os conceitos termodinâmicos, para o cálculo da entropia adimensional por sítios , adotamos as condições de contorno periódicas e também o mecanismo do passeio aleatório e partindo da equação definida para a entropia (S), encontramos as propriedades termodinâmicas que serão apresentadas no desenvolvimento dos resultados e discussões.

4. RESULTADOS

Considera-se que uma molécula é um polímero quando o número de monômeros é maior que 100; mas há polímeros como o DNA, por exemplo, em que o número de monômeros pode ser da ordem de 10^7 . Polímeros são moléculas formadas pelo encadeamento de unidades básicas, denominadas monômeros, que estão unidas por ligações químicas e se repetem ao longo da molécula, formando uma longa cadeia.

Por isso, é comum, no contexto da mecânica estatística de polímeros, descrever um polímero como uma molécula com N monômeros, com N → ∞. Se os monômeros que compõem o polímero são todos iguais, diz-se que ele é um homopolímero; A cadeia polimérica pode ser linear ou ramificada.

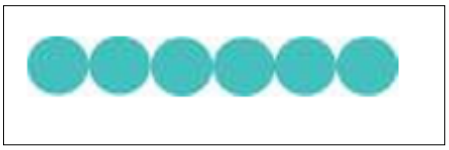

Figura4.1. Cadeia polimérica linear: Monômeros internos estão ligados a dois outros.

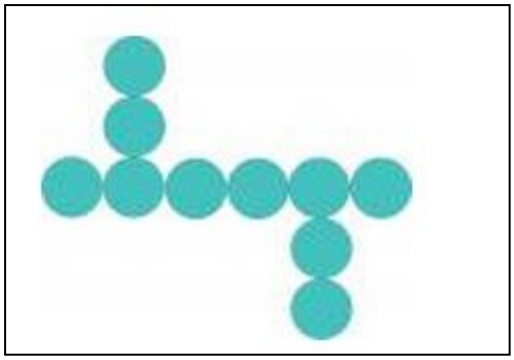

Figura 4.2. Cadeia polimérica ramificada: um monômero está ligado a mais de dois outros.

Boltzmann estabeleceu a relação rigorosa entre a entropia de um estado macroscópico e a probabilidade de ocorrência deste a partir da contagem dos micro-estados possíveis. Configuração microscópica (micro-estado) : arranjo determinado de moléculas. Ω: $número\ de\ configurações\ possiveis$.

$$K = \frac{nR}{N} = \frac{R}{N_a} \qquad 6$$

$$\boxed{ln\Omega_f - ln\Omega_i = N\,(lnV_f - lnV_i) \Rightarrow S = Kln\Omega} \qquad 7$$

O sentido natural do crescimento da entropia, para sistemas isolados, não é mais do que o sentido da evolução para estados mais prováveis.

Postulado 1: Existem micro-estados que reproduzem um estado de equilíbrio de um sistema.

Postulado 2: Num sistema isolado em equilíbrio com U, V, N fixos, todos os micro-estados possíveis têm igual probabilidade de ocorrência.

Postulado 3: A conservação da energia tem de ser satisfeita pelos diferentes micro-estados.

Postulado 4: Os valores de equilíbrio das variáveis macroscópicas termodinâmicas são dados.

Pelas médias, sobre os micro-estados possíveis, das grandezas microscópicas correspondentes. Em sistemas isolados do exterior e entre si: - a energia total é a soma das energias que os dois sistemas têm no inicio

: $$U^* = U_1^0 + U_2^0 \qquad 8$$

O número de micro-estados de i estados em que cada um tem Ni partículas é:

$$\frac{N!}{(N1!)(N2!)\ldots(Ni!)} \qquad 9$$

O equilíbrio ocorre para o estado mais provável, estado realizado pelo maior número possível de micro-estados. O que na prática corresponde a procurar o ponto de derivada nula.

DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN: Soma dos micro-estados (função de partição):

$$Z \equiv \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \qquad 10$$

Distribuição de Boltzmann:

Os micro-estados de maior energia surgem com menor probabilidade (Lei de Maxwell-Boltzmann)

$$P_i = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{Z} \qquad 11$$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$ 12

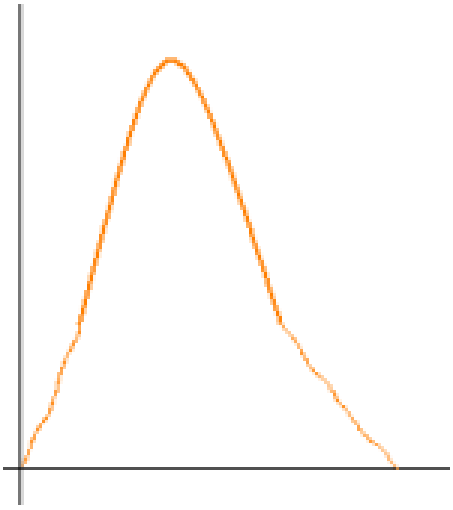

Figura4.3: Distribuição de Boltzmann

Após o estudo teórico da Distribuição de Boltzmann, entropia na física estatística e conceitos termodinâmicos, mostraremos nossos resultados contemplando exclusivamente de cadeias lineares. Referente ao fato de um polímero ser uma molécula longa .A cadeia é então inscrita nessa rede, com os monômeros ocupando os sítios e as ligações como mostrado na figura 4.4:

Figura4.4: Fragmento de uma rede unidimensional.

Em uma rede um polímero unidimensional pode ser ainda idealizado como uma cadeia de N monômeros ($N \gg 1$) de comprimento a *(fig. 4.5)*.

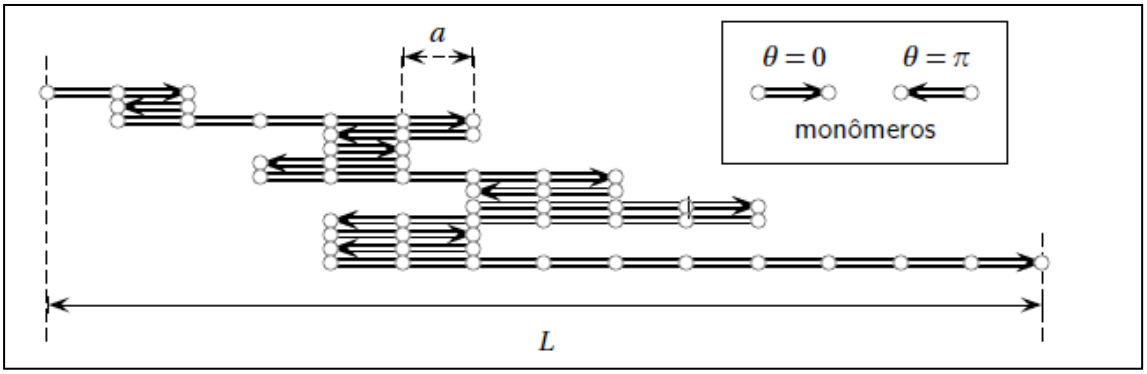

Fig.4.5: Cadeia de N monômeros.

Para especificar um dada configuração vamos contar o número de monômeros que fazem ângulo nulo ou π rad com a direção do polímero, i.e seja $N+$ os monômeros que fazem ângulo nulo e $N-$ os que fazem ângulo de π rad, respectivamente. É imediato verificar que a distância entre as extremidades L será igual a:

$$L = (N_+ - N_-)a, \qquad \text{e} \qquad N = (N_+ + N_-) \tag{13}$$

O número de possíveis configurações com mesmo tamanho L, e portanto o mesmo $N+$ será:

$$\mathscr{W}(L,N) = \frac{N!}{N_+!N_-!} \quad . \tag{14}$$

Conhecendo a relação de Boltzmann para a entropia:

$$S = k \ln \mathscr{W}(L,N) = k \ln \frac{N!}{N_+!N_-!} = k[N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-] \tag{15}$$

Escrevendo N_+ e N_- como função de L,N teremos:

$$N_+ = \frac{Na + L}{2a} = \frac{N}{2}\left(1 + \frac{L}{Na}\right), \qquad \text{e} \qquad N_- = \frac{Na - L}{2a} = \frac{N}{2}\left(1 - \frac{L}{Na}\right), \tag{16}$$

Resulta:

$$S(L,N)=k\left[N\ln N-\frac{N}{2}\left(1+\frac{L}{Na}\right)\ln\frac{N}{2}\left(1+\frac{L}{Na}\right)-\frac{N}{2}\left(1-\frac{L}{Na}\right)\ln\frac{N}{2}\left(1-\frac{L}{Na}\right)\right]= \quad 17$$

$$S(L,N)=Nk\left[\ln 2-\frac{1}{2}\left(1+\frac{L}{Na}\right)\ln\left(1+\frac{L}{Na}\right)-\frac{1}{2}\left(1-\frac{L}{Na}\right)\ln\left(1-\frac{L}{Na}\right)\right] \quad 18$$

Os resultados nos mostram que a entropia é uma grandeza que não busca mensurar a energia tampouco a matéria , mas sim como esta matéria e esta energia encontram-se armazenadas e distribuídas no sistema definido por tais fronteiras no sistema.

A fim de definir-se um sistema simples especificam-se a energia interna U, a **massa** m e especificamente a quantidade de matéria N e a natureza das partículas que integram o sistema, o **volume** V do mesmo, e ao fazê-lo determina-se também, de forma automática, o valor da entropia S do sistema - uma grandeza escalar - no estado final a ser atingido uma vez dado tempo suficiente para que todos os processos necessários aconteçam.

Assim a entropia S nos estados de equilíbrio termodinâmico é uma função das grandezas antes citadas: $S = S_{(U,V,N)}$. Observe que em nosso problema a entropia não depende da energia, vez que não há custo energético para o movimento nas junções.

5- CONCLUSÃO

Apresentamos neste trabalho uma maneira de obter propriedades termodinâmicas, a partir do modelo da caminhada aleatória, partindo dos conceitos termodinâmicos, tais como energia(E) , temperatura (T) e entropia (S), atribuindo ainda o estudo de ensembles estatísticos, tais como micro canônico, canônico e grande canônico utilizado na definição da (equação 10).

Durante o desenvolvimento dos resultados, percebemos que $S_M\,(\rho)$ é uma equação fundamental do problema de um gás de M –meros numa rede e portanto as propriedades termodinâmicas foram definidas a partir dela na equação (7) , a principio foi feito o cálculo combinatório de configurações para a definição da entropia adimensional por sítio e após encontramos a equação de estado realizado no ensemble grande canônico com o auxilio da matriz de transferência.

Percebemos que ao contrário do que acontece com redes de dimensões maiores, na rede unidimensional, o fato de existir pequenas configurações de redes cheias a entropia fica nula, para o modelo unidimensional .

Esse estudo teve com finalidade de obter equações fundamentais da termodinâmica, adotando o gás de rede como ferramenta, provou que a física de polímeros possui desafios fascinantes e que seu estudo para o modelo de gás e sua aparente simplicidade pode ser utilizado com sucesso nos estudos de sistemas físicos reais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] E. R. Mardis, Nature **470**, 198 (2011);

[2] Jurger F. Stilck, rbef,v.26,n.4,p, 407 -414, (2004);

[3] T. Fliessbach, Statistische Physik, 3. Auflage, Spektrum, Heidelberg 1999.

[4] F. Sanger, S. Nicklen e A. R. Culson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **74**, 5463 (1977);

[5] J. A. Cohen, A. Chaudhuri e R. Golestanian, Phys. Rev. Lett. **107**, 238102 (2011);

[6] A. Bar, A. Kabakcioglu e D. Mukamel, Phys. Rev. E **84**, 041935 (2011);

[7] M. Khazimullin *et al.*, Phys. Rev. E **84**, 021710 (2011);

[8] T. J. De Oliveira, J. F. Stilck e P. Serra, Phys. Rev. E **80**, 041804 (2009);

:

7. CRONOGRAMA EXECUTADO

7. Cronograma de Atividades

Nº	Descrição	Ago 2012	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2013	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Levantamento bibliográfico	x											
2	Estudo de conceitos termodinâmicos		x	x									
3	Estudo dos conceitos de ensembles estatístico			x	x								
4	Estudo da entropia na física estatística			x	x	x							
5	Estudo de modelos de polímeros unidimensionais					x	x	x	x	x			
6	Elaboração do Resumo e Relatório Final (atividade obrigatória)										x	x	
7	Preparação da Apresentação Final para o Congresso (atividade obrigatória)												x