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

CAMINHADA PARCIALMENE DIRIGIDA: UM ESTUDO TERMODINÂMICO DE HOMOPOLIMEROS

Bolsista: Larissa Soares Cardoso, CNPq

MANAUS
2016

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/0006/2015

CAMINHADA PARCIALMENTE DIRIGIDA: UM ESTUDO TERMODINÂMICO DE HOMOPOLIMEROS

Bolsista: Larissa Soares Cardoso, CNPQ.
Orientador: Prof.º Dr.º Minos Martins Adão Neto.

MANAUS
2016

RESUMO

Neste projeto, estudaremos o problema de caminhadas parcialmente dirigidas sobre uma rede quadrada de um homopolímero. O interesse em estudarmos as quantidades termodinâmicas destes modelos supondo que as cadeias estejam colocadas sobre uma rede bidimensional regular reside no fato de que este é um bom modelo para polímeros adsorvidos na interface de dois líquidos imiscíveis ou em uma superfície sólida. Um dos modelos mais utilizados para tratar este problema é o de cadeias auto-excludentes (SAW's), devido ao fato destas cadeias serem flexíveis e terem uma repulsão de curto alcance (volume excluído). Para auxílio dos cálculos configuracionais, utilizaremos e a técnica da matriz de transferência, onde a mesma é construída para tiras de largura finita e os valores da entropia serão obtidos através de uma equação fundamental da termodinâmica.

Palavras- chave: Homopolímero, matriz de transferência, entropia, rede quadrada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....6
3. METODOLOGIA.....8
4. RESULTADOS.....10
5. CONCLUSÃO.....12
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....13
7. CRONOGRAMA.....14
APÊNDICE A: Cálculo da função de partição.....15
APÊNDICE B.....16

1. INTRODUÇÃO

A mecânica estatística de polímeros é um dos segmentos da física que apresenta grande interesse e atividade de pesquisa atualmente. Uma das motivações principais desta área reside na enorme importância que os polímeros têm para a tecnologia e ciência modernas, indo desde materiais com propriedades mecânicas e de transportes interessantes até o DNA, macromolécula na qual está codificada a herança genética dos seres vivos [1-4]. Uma das aplicações mais interessantes é a da fabricação do náilon. O náilon consiste numa enorme cadeia polimérica resultado da polimerização de ácidos dicarboxílicos alternadamente com diaminas, sendo sua estrutura molecular dada:

…-NH-[CH2]n-NH-CO-[CH2]n-CO-NH-[CH2]n-NH-CO-[CH2]n-CO-NH-[CH2]n-NH-…

Estudaremos neste projeto o problema de caminhadas parcialmente dirigidas sobre uma rede quadrada de um homopolímero. O interesse em estudarmos as quantidades termodinâmicas destes modelos supondo que as cadeias estejam colocadas sobre uma rede bidimensional regular reside no fato de que este é um bom modelo para polímeros adsorvidos na interface de dois líquidos imiscíveis ou em uma superfície sólida. Um dos modelos mais utilizados para tratar este problema é o de cadeias auto-excludentes (SAW's), devido ao fato destas cadeias serem flexíveis e terem uma repulsão de curto alcance (volume excluído).

Outro modelo clássico de cadeias auto-repulsivas ou caminhadas auto-excludentes têm sido usado por décadas como aproximação para as propriedades termodinâmicas de equilíbrio para polímeros lineares em soluções diluídas. Do início da década de 80 até o presente momento, vários modelos de caminhadas foram discutidos. Um desses modelos é a caminhada auto-excludentes verdadeira. *True Self-Avoiding Walk (TSAW)*, como problema de um viajante com passos aleatórios, de maneira que ao escolher o próximo passo as probabilidades decaem exponencialmente com o número de vezes em que o sítio de destino foi visitado [5]. Os expoentes críticos e a dimensionalidade crítica superior também foram discutidos para este modelo [6].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas pela união de várias unidades que se repetem chamadas monômeros. O nome polímero vem do grego: poli= muitos + meros= partes, ou seja, muitas partes. Os polímeros são formados pela reação de polimerização. Um dos critérios de classificação dos polímeros é quanto ao seu tipo de formação, sendo que temos três grupos: polímeros de adição, polímeros de condensação e polímeros de rearranjo.

Os polímeros de adição são aqueles que se formam pela soma de unidades sucessivas de monômeros, sendo que geralmente esses monômeros são iguais e, em virtude disso, são chamados de homopolímeros.

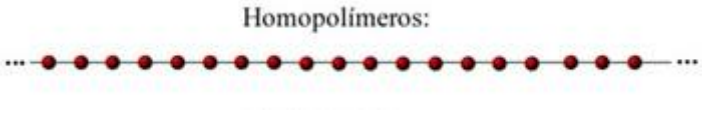

***Figura 1**: Representação de um homopolímero*

Função de partição Ξ

A função de partição é, em mecânica estatística, uma grandeza que descreve as propriedades estatísticas de um sistema em equilíbrio termodinâmico. É uma função da temperatura e outros parâmetros, tais como a densidade de uma rede.

Entropia

Em termodinâmica, entropia é a medida de desordem das partículas em um sistema físico. Utiliza-se a letra S para representar esta grandeza. Comparando este conceito ao cotidiano, podemos pensar que, uma pessoa ao iniciar uma atividade tem seus objetos organizados, e a medida que ela vai os utilizando e desenvolvendo suas atividades, seus objetos tendem a ficar cada vez mais desorganizados.

Voltando ao contexto das partículas, como sabemos, ao sofrerem mudança de temperatura, os corpos alteram o estado de agitação de suas moléculas. Então ao considerarmos esta agitação como a desordem do sistema, podemos concluir que:

- quando um sistema recebe calor **Q>0**, sua entropia aumenta;

- quando um sistema cede calor **Q<0**, sua entropia diminui;
- se o sistema não troca calor **Q=0**, sua entropia permanece constante.

Segundo Rudolf Clausius, que utilizou a idéia de entropia pela primeira vez em 1865, para o estudo da entropia como grandeza física é mais útil conhecer sua variação do que seu valor absoluto. Assim, Clausis definiu que a *variação de entropia (ΔS)* em um sistema como:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \tag{1}$$

Para processos onde as temperaturas absolutas (T) são constantes. Para o caso onde a temperatura absoluta se altera durante este processo, o cálculo da variação de entropia envolve cálculo integral, sendo que sua resolução é dada por: [8]

$$\Delta S = \int_A \frac{1}{(T)} dQ \tag{2}$$

3. METODOLOGIA

Apresenta- se aqui o modelo definido sobre uma tira de largura L e comprimento y, com condições de contorno periódicas na direção transversal e livres na direção longitudinal. A função de partição Ξ pode ser obtida de forma exata para este problema [2] . Numa rede sem nenhuma cadeia temos que

$$\Xi_0(L) = 1$$

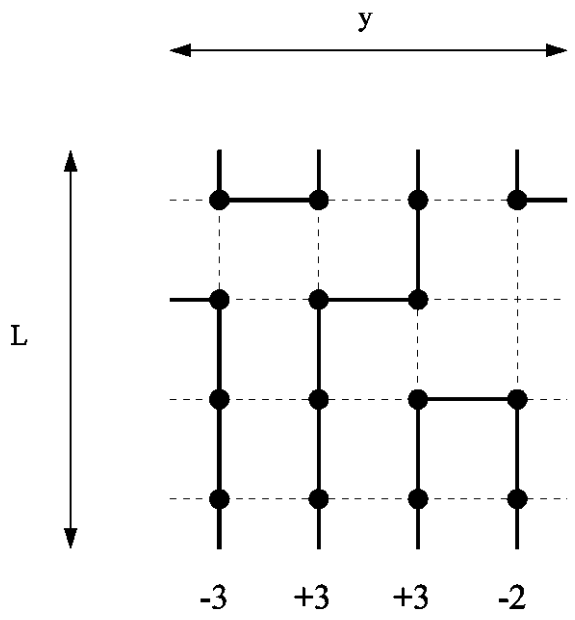

***Figura 2**: Duas possibilidades apenas em cada passo numa caminhada parcialmente dirigida*

Na figura 2 podemos observar um caso em que a cadeia está presente na tira. Consideramos a operação de adicionar um novo conjunto de L sítios à rede. Observamos, então, que ao chegar a uma desses sítios por uma ligação horizontal, poderemos ter de 0 a $L - 1$ ligações verticais antes da próxima ligação horizontal. Caso o número de ligações seja não nulo, teremos ainda dois sentidos possíveis.

Por exemplo, temos a figura 3, vemos uma caminhada com nove passos, onde são admitidas caminhadas no sentido x (+) e y (+, -).

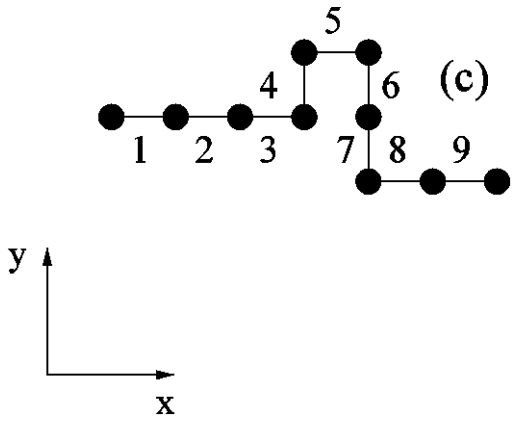

Figura 3*: Caminhada Parcialmente dirigida*

Vamos discutir a entropia e a densidade de monômeros de um polímero na rede quadrada. Para o caso da entropia, apesar de não exitir nenhum valor exato na literatura, há estimativas bastante precisas como as obtidas por Duplantier et al. [7] e Schmalz et al. [8] para caminhadas auto e mutuamente excludentes.

4. RESULTADOS

Ao observamos a figura dois, indica acima, vemos que os números indicados são η = *0, ±1, ±2, ... ± L - 1* que representam as possibilidades de caminhadas (ligações), sendo que o sinal + corresponde ao sentido para cima. O número de partículas incorporadas à cadeia será $|\eta| + 1$, de maneira que para adicionar os L novos sítios à, rede devemos multiplicar a função de partição por

$$\Xi_1(z_i L) = [z_i(1 + 2z_i + 2z_i^2 + \cdots + 2z_i^{L-1})]^y \quad (1)$$

O que nos leva a definir a função de partição por

$$\Xi = z_i \left[\frac{1 + z_i - 2z_i^L}{1 - z_i}\right]^y \quad (2)$$

A condição de coexistência entre as fases não polimerizadas e polimerizadas corresponde a:

$$\Xi_0 = \Xi_1 \quad (3)$$

O que leva a condição de coexistência

$$gl = z^2 + 2z - 2z^{L+1} - 1 = 0 \quad (4)$$

O potencial grande canônico é dado por:

$$\phi = -K_B T ln\Xi \quad (5)$$

Substituindo a equação (2) na equação (5), o potencial grande canônico pode ser determinado da seguinte forma:

$$\phi = -K_B T ln \left[z_i \frac{1 + z_i - 2z_i^L}{1 - z_i} \right]^y \tag{6}$$

5. CONCLUSÃO

A utilização de polímeros em nossas vidas vem ganhando espaço e interesse de pesquisas, pois entender sua estrutura tanto física quanto química se mostrou ser um bom caso a ser estudado. Isso se deve ao fato de que o leque de aplicações destes materiais é muito extenso, com aplicações na tecnologia e ciências modernas.

O objetivo principal deste projeto seria obter uma equação da entropia para cadeias lineares (homopolímero) como função da densidade de monômeros ρ a partir da compreensão de caminhadas parcialmente dirigidas numa rede quadrada. No entanto até o presente momento esperava- se que esse objetivo já fosse alcançado, mas não se obteve sucesso nas tentativas de se encontrar a equação que determina a densidade de monômeros ρ, logo não se obteve a equação da entropia.

Nos estudos realizados com este projeto, foi possível obter a função de partição para uma interação de volume excluído e obter, através disso, uma condição de coexistência e o potencial grande canônico.

.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] D. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, New York Academic (1983).

[2] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press*, Ithaca, NY, (1953).

[3] R. H. Fowler, G. S. Rushbrooke, *Transactions of the Faraday Society***33**, 1272 (1937); T. S. Chang, *Proceedingof Royal Society. (London)***A169**, 512 (1939); *Proceedingofthe Cambridge PhilosophicalSociety*}**35**, 265 (1939); J. K. Roberts, A. R. Miller, *Proceedingofthe Cambridge PhilosophicalSociety***35**, 293 (1939); G. S. Rushbrooke, H. I. Scoins, A. J. Wakefield, *Discussions Faraday Society***No. 15**, 57 (1953); H. S. Green, R. Leipnik, *ReviewsofModernPhysics*, **32**, 129 (1960), ver referência 11.

[4] P. G. de Gennes, *ScalingConcepts in PolymerPhysics*, Cornell Unniversity Press (1979).

[5] Daniel J. Amit, G. Parisi e L. Peliti, *PhysicalReview B*, **27** 1635 (1983).

[6] L. Pietronero, *PhysicalReview B***27**, 5887 (1983).

[7] B. Duplantier, J. H. Saleur, *Nuclear Physics B***290**, 291 (1987).

[8] T. G. Schmalz, G. E. Hite, D. J. Klein, JournalPhysics A **17**, 445 (1984).

[9] http://www.sofisica.com.br/conteudos/Termologia/Entropia/entropia.php

Acesso em 20 de Julho de 2016

7. CRONOGRAMA

Nº	Descrição	Ago 2015	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2016	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Levantamento bibliográfico	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2	Estudo das leis da termodinâmica		x	x									
3	Estudo de caminhadas aleatórias parcialmente dirigidas			x	x								
4	Estudo do conceito de fundamental da entropia e conexão com a mecânica estatística				x	x	x						
5	Estudo do modelo de gás de rede				x	x	x						
6	Estudo da linguagem de programação Fortran			x	x	x	x	x	x	x			
7	Obtenção da entropia de um homopolímero sobre uma rede quadrada						x	x	x	x	x		
5	Elaboração do Resumo e Relatório Final (atividade obrigatória)											x	
6	Preparação da Apresentação Final para o Congresso (atividade obrigatória)												x

APÊNDICE A: Cálculo da função de partição

Função de partição Ξ

$$\Xi = z\,(1+ 2z+ 2z^2+ \ldots + 2z^{L-1})^y \tag{A.1}$$

$$\Xi = z\,[\underbrace{1+ 2z\,(1+ z+ z^2+ \ldots + z^{L-2}}_{\sum_{n=0}^{L-2} z^n}]\,)^y \tag{A.2}$$

$$\sum_{n=0}^{L-2} z^n = \frac{z^{L-2}}{z-1} - \frac{1}{z-1} \tag{A.3}$$

$$\Xi = z\left[1 + 2z\left(\frac{z^{L-2}}{z-1} - \frac{1}{z-1}\right)\right]^y \tag{A.4}$$

$$\Xi = z\left[1 + 2z\left(\frac{z^{L-2}-1}{z-1}\right)\right]^y \tag{A.5}$$

$$\Xi = z\left[\frac{z-1+2z(z^{L-1}-1)}{z-1}\right]^y \tag{A.6}$$

$$\Xi = z\left[\frac{z-1\ +\ 2z\,(z^{L-1}-1)}{z-1}\right]^y \tag{A.7}$$

$$\Xi = z\left[\frac{2z^{\,L} - z - 1)}{z-1}\right]^y \tag{A.8}$$

$$\Xi = \left\{z\left[\left(\frac{2z^{\,L} - z - 1}{z-1}\right)(-1)\right]^y\right\} \tag{A.9}$$

$$\Xi = z\left[\frac{1+z-2z^L}{1-z}\right]^y \tag{A.10}$$

APÊNDICE B: Cálculo da condição de coexistência e Potencial grande canônico

- Condição de coexistênca *gl*

A condição de coexistência entre as fases não polimerizadas e polimerizadas é dada por:

$$\Xi_0 = \Xi_1$$

então

$$1 = z\left[\frac{1+z-2z^L}{1-z}\right]^y \qquad (B.2)$$

$$1^y = z\left[\frac{1+z-2z^L}{1-z}\right]^y \qquad (B.3)$$

$$1 - z = z + z^2 - 2z^{L+1} \qquad (B.4)$$

$$-2z^{L+1} + z^2 - 1 = 0 \qquad (B.5)$$

$$gl = z^2 + 2z - 2z^{L+1} - 1 = 0 \qquad (B.6)$$

- Potencial grande Canônico ϕ

O potencial grande canônico é dado por:

$$\phi = -K_B T ln\Xi \qquad (B.7)$$

Substituindo a equação (A.10) na equação (C.7) temos

$$\phi = -K_B T ln\left[z\frac{1+z-2z^L}{1-z}\right]^y \qquad (B.8)$$