

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

CAMINHADA COMPLETAMENTE DIRIGIDA: UM ESTUDO
TERMODINÂMICO DE HOMOPOLÍMEROS

Bolsista: Maressa Cabral Ribeiro, CNPQ

MANAUS
2016

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

RELATÓRIO FINAL
PIB-E/007/2015
CAMINHADA COMPLETAMENTE DIRIGIDA: UM ESTUDO
TERMODINÂMICO DE HOMOPOLÍMEROS

Bolsista: Maressa Cabral Ribeiro, CNPQ
Orientador: Prof.^o Dr.^o Minos Martins Adão Neto.

MANAUS
2016

RESUMO

O objetivo deste projeto é desenvolver, através de uma equação fundamental termodinâmica, a entropia de uma cadeia linear (homopolímero) sobre uma rede bidimensional. A cadeia linear é definida como caminhada completamente dirigida, ver figura abaixo, com os monômeros localizados sobre os sítios da rede. O modelo é definido sobre uma tira de largura L e comprimento y , com condições de contorno periódicas em nas direções x e y . Este modelo de caminhada completamente dirigida admite somente que x seja positivo (para a frente) e y seja somente positivo (para cima).

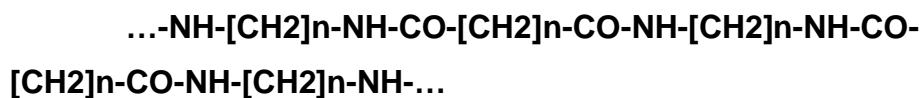
SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
METODOLOGIA.....	9
RESULTADOS.....	10
CONCLUSÃO.....	12
APÊNDICE A.....	14
APÊNDICE B.....	15
APÊNDICE C.....	16
APÊNDICE D.....	17
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19
CRONOGRAMA.....	20

INTRODUÇÃO

Uma das aplicações de homopolímeros é o Teflon (Politetrafluoretileno) que é um material muito resistente utilizado para revestimento de utensílios domésticos como, panelas e frigideiras. Outra aplicação conhecida é o PVC (Policloreto de Vinila) que é utilizado, como por exemplo, em forros e tubulações. Por ter essa variedade de aplicações e importância para a tecnologia e ciência moderna, que motivou um interesse em estudos para melhor descrever o comportamento de polímeros a partir do modelo de caminhadas completamente dirigidas dispostas sobre uma rede bidimensional.

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. 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:



Estudaremos neste projeto o problema de caminhadas completamente 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).

Vamos discutir a entropia de um polímero na rede bidimensional. Neste caso, apesar de não existir nenhum valor exato na literatura, há estimativas bastante precisas como as obtidas por Duplantier et al. [8] e Schmalz et al. [9] para caminhadas auto- e mutuamente excludentes.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A mecânica estatística (ou física estatística) é o ramo da física que, utilizando a teoria das probabilidades, estuda o comportamento de sistemas mecânicos macroscópicos compostos por um elevado número de entidades constituintes microscópicas a partir do comportamento destas entidades, quando seus estados são incertos ou indefinidos. Os constituintes podem ser átomos, moléculas, íons, entre outros. É uma teoria que relaciona um nível de descrição macroscópico (Termodinâmica) com um nível microscópico (Mecânica).

- **Polímeros:**

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores (os monómeros). Os monômeros são moléculas de baixa massa molecular os quais, a partir das reações de polimerização, vêm a gerar na macromolécula polimérica. As unidades repetitivas, chamadas de mero, provem da estrutura do monômero. Em geral, os polímeros contêm os mesmos elementos nas mesmas proporções relativas que seus monômeros, mas em maior quantidade absoluta. Os polímeros podem ser classificados quanto a sua formação, podendo ser por: adição, condensação e rearranjo.

Os polímeros de adição são os que se formam pela soma de unidades sucessivas de monômeros geralmente iguais, que são chamados de homopolímeros.

- **Ensemble grande canônico:**

Em mecânica estatística, o Ensemble Grande Canônico (ou Grande Ensemble) é um ensemble estatístico que modeliza um sistema termodinâmico em contato com um reservatório térmico e de partículas, com temperatura e potencial químico fixos.

Um dos interesses desse ensemble é sua capacidade de tratar sistemas com número de partículas variável, além do fato que a função de partição

grande canônica é às vezes mais simples a calcular que a função de partição do ensemble canônico, como no caso dos gases quânticos de férmions e bósons.

- **Função de partição:**

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 o volume de enclausuramento de um gás. As variáveis termodinâmicas do sistema, tais como a energia total, energia livre, entropia, e pressão, são expressas em termos da função de partição do sistema, mas a sua determinação explícita pode ser extremamente complexa em alguns casos.

Existem várias formas de funções de partição, cada qual correspondendo a diferentes tipos de ensemble estatístico (ou, equivalentemente, diferentes tipos de energia livre.) A grande função partição canônica aplica-se ao ensemble grande canônico, no qual o sistema pode trocar tanto calor e partículas com o ambiente, a temperatura, volume, e potencial químico fixos.

Classicamente, a função de partição do ensemble grande canônico é dada pela soma ponderada da função de partição do ensemble canônico para um sistema de N partículas

$$E(Z, V, T) = \sum_{n=0}^{\infty} Z^n$$

onde Ξ é a função de partição do ensemble canônico para um sistema de volume V à temperatura T com o número de partículas N fixo. O parâmetro Z é definido abaixo e é chamado fugacidade (ou atividade) do sistema:

$$\mu = K_B T \ln Z$$

onde μ corresponde ao potencial químico.

- **Entropia**

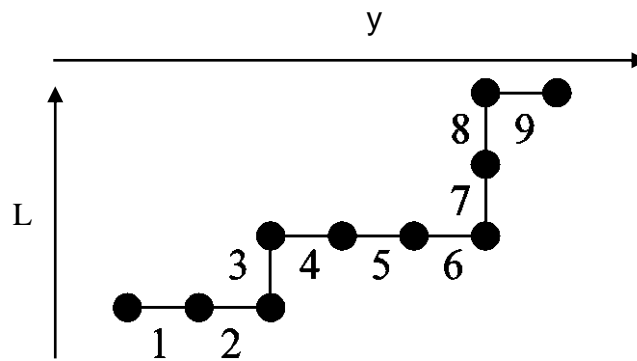
A entropia é uma grandeza termodinâmica que mensura o grau de irreversibilidade de um sistema, encontrando-se geralmente associada ao que denomina-se por "desordem", não em senso comum, de um sistema termodinâmico. Em acordo com a segunda lei da termodinâmica, trabalho pode ser completamente convertido em calor, e por tal em energia térmica, mas energia térmica não pode ser completamente convertida em trabalho. Com a entropia procura-se mensurar a parcela de energia que não pode mais ser transformada em trabalho em transformações termodinâmicas à dada temperatura.

Segundo a física estatística a desordem de um sistema pode ser associada - não diretamente mas mediante uma função logaritmo - ao número de microestados acessíveis ao sistema uma vez satisfeitas as restrições impostas a ele. Restrições práticas comuns em sistemas termodinâmicos ligam-se geralmente ao valor da energia interna U e ao volume V disponíveis ao sistema, e aumentar a desordem de um sistema significa aumentar o número de microestados (de configurações) acessíveis às partículas deste sistema.

METODOLOGIA

Nosso problema consiste em obter a função de partição para a cadeia completamente dirigida numa rede bidimensional para encontrar uma equação para a entropia da caminhada e densidade. A cadeia linear é definida como caminhada completamente dirigida, com os monômeros localizados sobre os sítios da rede.

Consideramos um modelo definido sobre uma tira de largura L e comprimento y , com condições de contorno periódicas nas direções x e y .



Neste exemplo vemos uma caminhada com nove passos onde admite-se apenas caminhadas $x(+)$ e $y(+)$.

RESULTADOS

Consideramos o caso em que uma cadeia está presente na tira, onde é adicionado um conjunto de L sítios à rede.

Numa rede sem nenhuma cadeia temos que:

$$\Xi_0(L) = 1 \quad \text{Eq.01}$$

Observamos, então, que ao chegar a um desses sítios por uma ligação horizontal, podemos ter de 0 a L-1 ligações verticais antes da próxima ligação horizontal. Caso o número de ligações verticais seja não nulo, teremos um sentido possível, que podem ser: $\Gamma = 0, +1, +2, +3, \dots, +L-1$ que representam as possibilidades, sendo que + corresponde ao sentido para cima. O número de partículas incorporadas à cadeia será $|\Gamma| + 1$, de maneira que para adicionar L novos sítios à rede, devemos multiplicar pela função de partição:

$$\Xi(Z, L) = [Z(1 + Z + Z^2 + Z^3 + \dots + Z^{L-1})^y] = Z \left[\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right]^y \quad \text{Eq.02}$$

Onde, Z é a fugacidade do sistema que corresponde ao potencial químico, L é a largura da tira ou novos sítios integrantes a rede, e y corresponde ao comprimento da rede.

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

$$\Xi_0 = \Xi_1 \quad \text{Eq.03}$$

O que leva a condição de coexistência,

$$g_L = Z^{L+1} - 2Z + 1 = 0 \quad \text{Eq.04}$$

Uma vez obtida a função de partição, podemos determinar a densidade de monômeros que é dada por:

$$\rho = \frac{Z}{Ly\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial Z} \quad \text{Eq.05}$$

Para valores onde Z é não nulo, a densidade pode ser obtida a partir da expressão:

$$\rho = \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right] \quad \text{Eq.06}$$

Utilizando o potencial grande canônico que é dado por,

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi \quad \text{Eq.07}$$

Onde, substituindo a Eq.02 em Eq.07, temos:

$$\Phi = -k_B T \ln Z \left[\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right]^y \quad \text{Eq.08}$$

Assim podemos determinar a entropia calculando a derivada do potencial grande canônico Φ com respeito a temperatura, obtemos uma expressão para a entropia dada pela equação,

$$S = K_B \ln \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right) \right]^y - K_B \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right] \ln Z \quad \text{Eq.09}$$

Podemos ainda escrever a entropia por sítio como,

$$s = \frac{1}{Ly} \ln \Xi - \rho \ln Z \quad \text{Eq.10}$$

No qual, substituindo a Eq.02 e Eq.06 na Eq.10, temos,

$$s = \frac{1}{Ly} \ln \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right) \right]^y - K_B \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right] \ln Z \quad \text{Eq.11}$$

E a entropia no para caminhadas completamente dirigidas no caso polímero será:

$$s = \frac{1}{L} \ln \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right) \right]^y - \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right] \ln \quad \text{Eq.12}$$

CONCLUSÃO

Neste projeto vimos que, dentro da complexidade existente para a explicação de diversos fatores e grandezas dos homopolímeros, a mecânica estatística por meio de cálculos probabilísticos, mostrou-se bastante conveniente na explicação dos fenômenos presentes nesses sistemas. O que foi de suma importância no presente trabalho, visto que, por meio desses estudos, foi possível encontrar expressões que explicassem a densidade de monômeros, função de partição e entropia de uma caminhada completamente dirigida. Esta, difere das caminhadas parcialmente dirigidas por admitir somente um crescimento positivo.

As expressões obtidas, para um caso particular de caminhadas, mostram-se eficazes para a estimar grandezas importantes de um sistema, como por exemplo, a entropia de um gás de rede.

APÊNDICE A

Obtenção da função de partição:

$$\frac{Z(1 + Z + Z^2 + Z^3 + \dots + Z^{L-1})^y}{Z[1 + Z\underbrace{(1 + Z + Z^2 + Z^3 + \dots + Z^{L-1})}_{\sum_{n=0}^{L-1} Z^n}]^y}$$

$$\sum_{n=0}^{L-1} Z^n = \frac{Z^L - 1}{Z - 1}$$

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

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

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

$$\Xi = Z \left[\frac{Z - 1 + Z^L - Z}{Z - 1} \right]^y$$

$$\Xi = Z \left[\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right]^y$$

APÊNDICE B

Condição de coexistência entre fases não polimerizadas e polimerizadas (g_L):

$$\Xi_0 = \Xi_1$$

$$1 = Z \left[\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right]^y$$

$$\sqrt[y]{1} = Z \left[\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right]$$

$$1 = Z \left[\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right]$$

$$Z - 1 = Z(Z^L - 1)$$

$$Z - 1 = Z^{L+1} - Z$$

$$g_L = Z^{L+1} - 2Z + 1 = 0$$

APÊNDICE C

Obtenção da densidade de monômeros da rede:

$$\rho = \frac{Z}{Ly\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial Z}$$

$$\rho = \frac{Z}{Ly \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^y \right]} \frac{d}{dZ} \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^y \right]$$

$$\rho = \frac{Z}{Ly \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^y \right]} 1 \left[\left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^y \right] \left[y \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^{y-1} \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right) \right] \left[\frac{(LZ^{L-1} \cdot Z - 1) - (Z^L - 1 \cdot 1)}{(Z - 1)^2} \right]$$

$$\rho = \frac{1}{Ly \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^y} \left[\left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^y \right] \left[y \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^y \right] \left[\frac{(LZ^{2(L-1)} - 1) - (Z^L - 1)}{Z^2 - 2Z + 1} \right]$$

$$\rho = \frac{1}{Ly \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^y} \left[y \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^{2y} \right] \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right]$$

$$\rho = \frac{1}{Ly \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^y} \left[y \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right)^{2y} \right] \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right]$$

$$\rho = \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right]$$

APÊNDICE D

Obtenção da entropia da rede através da derivada do potencial grande canônico com respeito a temperatura, entropia por sítio, e entropia das caminhadas completamente dirigidas:

a) Entropia da rede:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$$

$$S = K_B \ln \Xi - K_B T \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial Z} \frac{(-Z \ln Z)}{T}$$

$$S = K_B \ln \Xi - K_B T \rho \frac{(-Z \ln Z)}{T}$$

$$S = K_B \ln \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right) \right]^y - K_B T \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right] \frac{(-Z \ln Z)}{T}$$

$$S = K_B \ln \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right) \right]^y - K_B \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right] \ln Z$$

b) Entropia por sítio:

$$s = \frac{S}{K_B Ly}$$

$$s = \frac{K_B \ln \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right) \right]^y - K_B \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right] \ln Z}{K_B Ly}$$

$$s = \frac{1}{Ly} \ln \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right) \right]^y - K_B \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right] \ln Z$$

$$s = \frac{1}{Ly} \ln \Xi - \rho \ln Z$$

c) Entropia para caminhadas dirigidas no caso polímero obtida substituindo a equação da função de partição na expressão da entropia por sítio:

$$s = \frac{1}{L} \ln \Xi - \rho \ln Z$$

$$s = \frac{1}{L} \ln \left[Z \left(\frac{Z^L - 1}{Z - 1} \right) \right]^y - \frac{1}{Ly} \left[\frac{(LZ^{2L-2} - Z^L)}{Z^2 - 2Z + 1} \right] \ln Z$$

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, *Proceeding of Royal Society. (London)* **A169**, 512 (1939); *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society* **35**, 265 (1939); J. K. Roberts, A. R. Miller, *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society* **35**, 293 (1939); G. S. Rushbrooke, H. I. Scoins, A. J. Wakefield, *Discussions Faraday Society* **No. 15**, 57 (1953); H. S. Green, R. Leipnik, *Reviews of Modern Physics*, **32**, 129 (1960), ver referência 11.
 4. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press (1979).
 5. Imtiaz Majid, Naeem Jan, Antonio Coniglio e Eugene Stanley, *Physical Review Letters* **52**, 1257 (1984).
 6. K. Kremer e J. W. Lyklema, *Physical Review Letters* **54**, 267 (1985).
 8. S. L. Narasimhan, V. Sridhar e K. P. N. Murthy, *Physica A* **320**, 51 (2003).
 8. B. Duplantier, J. H. Saleur, *Nuclear Physics B* **290**, 291 (1987).
- [8] T. G. Schmalz, G. E. Hite, D. J. Klein, *Journal Physics A* **17**, 445 (1984).

CRONOGRAMA

N°	Descrição	Ago2015	Set	Out	Nov	Dez	Jan2016	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Levantamento Bibliográfico	X											
2	Estudo das leis da termodinâmica		X	X									
3	Estudo de caminhadas aleatórias completamente dirigidas			X	X								
4	Estudo do conceito 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 de linguagem Fortran			X	X	X	X	X	X	X			
7	Obtenção da entropia de um polímero de gás de rede quadrada						X	X	X	X	X		
8	Elaboração do resumo do relatório Final (atividade obrigatória)											X	
9	Preparação da apresentação final para o congresso(atividade obrigatória)												X