

1. Queratina

1. El hamiltoniano  $H(\{l_i\})$  es la suma de  $N$  hamiltonianos independientes y distinguibles  $H = \sum h(l_i)$ , con  $h(l_i) = -Xl_i$ . Por lo tanto, tenemos  $Z = z_i^N$  con

$$z_i = \sum_{l_i} e^{\beta X l_i} = e^{\beta X a} + e^{\beta X b}$$

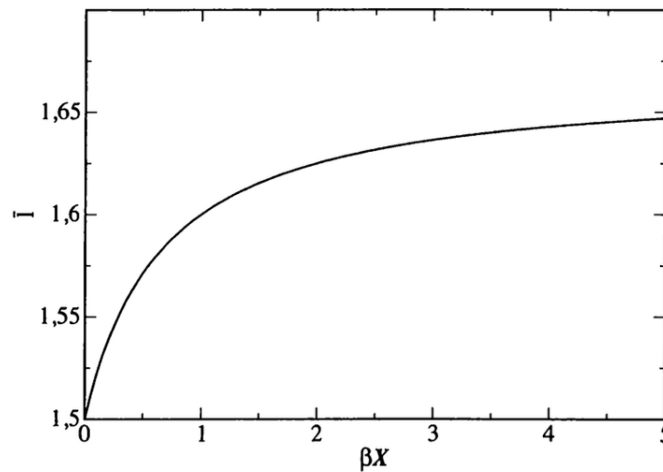
Lo que implica

$$\bar{E} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -NX \frac{ae^{\beta X a} + be^{\beta X b}}{e^{\beta X a} + e^{\beta X b}}$$

Como era de esperar, a altas temperaturas, las dos posiciones son equiprobables y por lo tanto  $\bar{E} = -NX \frac{a+b}{2}$ , mientras que a temperatura cero el sistema se encuentra en su estado de energía más bajo con  $E = -NXa$ .

2. Como  $E = -XL$ , tenemos  $\bar{L} = -\frac{\bar{E}}{X}$ . Es decir

$$\bar{l} = \frac{\bar{L}}{N} = \frac{ae^{\beta X a} + be^{\beta X b}}{e^{\beta X a} + e^{\beta X b}}$$



$\bar{l}$ , para  $X = 1$ ,  $a = 2$  y  $b = 1$

En el caso de una fuerza elevada (y una temperatura no demasiado alta), vemos que

$$\bar{l} = a - (a - b)e^{-(a-b)\beta X}$$

es decir,  $l$  está exponencialmente cerca de su valor máximo.

3. Una expansión en serie al primer orden da como resultado

$$\bar{l} = \frac{a + b + \beta X (a^2 + b^2)}{2 + \beta X (a + b)}$$

o

$$\bar{l} = \frac{a+b}{2} \left( 1 + \beta X \left[ \frac{a^2+b^2}{a+b} - \frac{a+b}{2} \right] \right)$$

Multiplicamos por  $N$  y dejamos que  $L_0 = N \frac{a+b}{2} = Nl_0$ , y obtenemos

$$\bar{L} = L_0 \left( 1 + \beta X N \frac{(a-b)^2}{4L_0} \right)$$

o

$$\chi(T) (\bar{L} - L_0) = X$$

con

$$\chi(T) = 4 \frac{k_b T}{N(a-b)^2}$$

Es la ley de Hooke: el alargamiento es proporcional a la fuerza (siempre que la fuerza se mantenga baja). Para una tensión dada, cuanto mayor sea la temperatura, menor será el alargamiento. Por eso las prendas de lana encogen si se lavan a altas temperaturas.

4. Hacemos la expansión

$$z = e^{\beta X a} + e^{\beta X b} \simeq 2 + \beta X(a+b) + \frac{\beta^2 X^2}{2} (a^2 + b^2)$$

es decir

$$\log z = \log 2 + \log \left( 1 + \beta \frac{X}{2} (a+b) + \beta^2 \frac{X^2}{4} (a^2 + b^2) \right)$$

Y como  $\log(1 + \epsilon) \simeq \epsilon - \frac{1}{2}\epsilon^2$ , obtenemos

$$\log z \simeq \log 2 + \beta X l_0 + \beta^2 \frac{X^2}{8} (a-b)^2$$

Lo que nos permite obtener

$$\bar{l} - l_0 = \beta \frac{X}{4} (a-b)^2$$

Deducimos

$$F = -k_b T N \log z = -k_b T N \log 2 - \frac{N X}{2} (\bar{l} + l_0)$$

## 2. Caucho

1. El Hamiltoniano sigue siendo la suma de Hamiltonianos independientes

$$H = \sum h_i \text{ con } h_i = -X x_i$$

Tenemos entonces  $Z = z^N$ , donde

$$z \sim \int_{-a}^a e^{\beta X x} dx = 2 \frac{\sinh \beta X a}{\beta X}$$

Por lo tanto

$$\bar{E} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -NX \left( \frac{a}{\tanh \beta X a} \right) + \frac{N}{\beta}$$

en el límite  $T \rightarrow 0 (\beta \rightarrow \infty)$ ,  $\bar{E} = E = -NaX$ . Ahora

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{a}{\tanh \beta X a} \simeq \frac{a}{\beta X a - \frac{(\beta X a)^3}{3}} = \frac{1}{\beta X} \frac{1}{1 - \frac{(\beta X a)^2}{3}}$$

Esto dará

$$\lim_{T \rightarrow \infty} E = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{-N(Xa)^2}{3k_b T} = 0$$

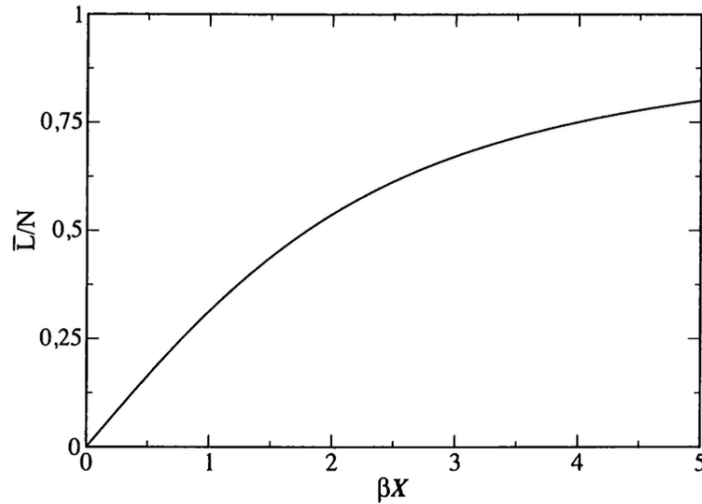
Como antes, estos resultados eran de esperar.

2. Como  $\bar{E} = -X\bar{L}$ , tenemos

$$\bar{L} = N \left( \frac{a}{\tanh \beta X a} \right) - \frac{N}{\beta X}$$

que tenderán hacia  $aN$  y  $0$  respectivamente cuando  $T \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow \infty$ .

A fuerzas bajas, una expansión en serie de la ecuación anterior da  $X = \bar{L} \frac{3}{N\beta a^2}$ , que sigue siendo la ley de Hooke.



$\bar{L}/N$ , para  $a = 1$

3. Cuando  $T = 0$ , el valor  $x_i = a$  es cierto, por lo que  $\sigma_{x_i}^2 = 0$ . Cuando  $T \rightarrow \infty$ , el valor de  $x_i$  se distribuye uniformemente en  $[-a, a]$ , por lo que

$$\langle x_i \rangle = 0 \text{ y } \sigma_{x_i}^2 = \langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{2a} \int_{-a}^a x^2 dx = \frac{a^2}{3}$$

Como  $L = \sum x_i$ , a  $T = 0$ ,  $\sigma_L^2 = 0$  y a  $T \rightarrow \infty$ , la ley de los grandes números da  $\sigma_L^2 = N \frac{a^2}{3}$ .

4. Este modelo es una extensión continua del modelo 1. Se trata de modelos de fibras independientes, lo que constituye una aproximación bastante aproximada. De hecho, deberíamos considerar que el coste energético depende del ángulo entre dos monómeros consecutivos. Pero entonces perdemos la simplicidad del modelo de fibras independientes.