

La mayoría de las sustancias se dilatan cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, existe una gran clase de sistemas que, en las mismas condiciones, se contraen: se trata de las fibras formadas por moléculas largas (caucho, fibras poliméricas). A baja temperatura, las moléculas están alineadas; al aumentar la temperatura, el movimiento lateral de los nodos de la cadena reduce su longitud total efectiva. Es lo que se conoce como elasticidad entrópica.

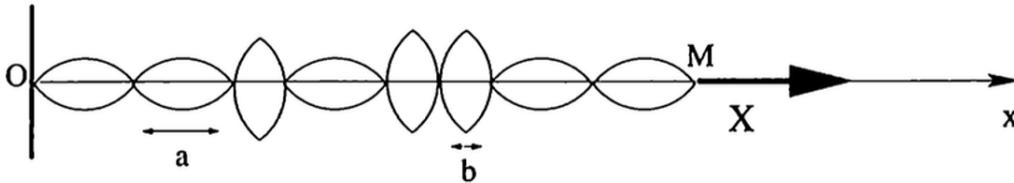
Consideraremos dos modelos sencillos que describen una fibra elástica polimérica. Un extremo está fijo en el punto 0 y el otro está sometido a una fuerza constante  $\vec{X}$  dirigida a lo largo del eje ( $Ox$ ). El sistema se mantiene a temperatura  $T$ . En el primer ejercicio, el espacio de fases es discreto; en el segundo, es continuo.

### 1. Queratina

Consideremos una cadena unidimensional formada por  $N \gg 1$  moléculas asimétricas idénticas de longitud  $a$  y anchura  $b$  ( $b < a$ ). Cada molécula puede estar en una de dos posiciones: a lo largo del eje de la cadena o perpendicular a él (ver la Figura). Estas dos posiciones contribuyen a la energía de la cadena a través del hamiltoniano

$$H = -XL = -X \sum_{i=1}^N l_i$$

donde  $L$  es la longitud (desconocida) de la cadena que se determina dando los microestados  $l_i = a$  o  $b$ , ( $i = 1 \dots N$ ).



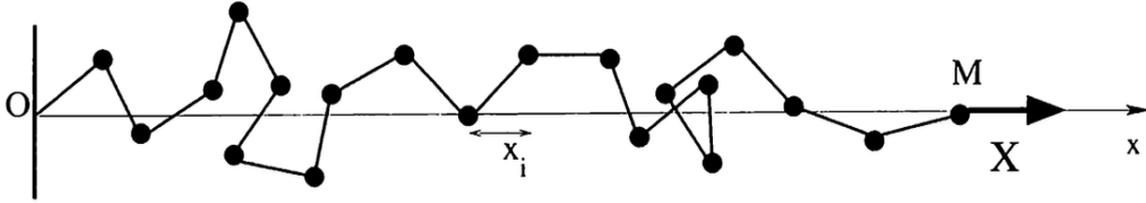
1. Calcular la función de partición canónica de la configuración de la cadena y la energía media  $\bar{E}$ . Comprobar los límites de alta y baja temperatura
2. Deducir la longitud media  $\bar{L}$  de la cadena en equilibrio en función de  $X$  y  $T$  (recordar que  $E = -XL$ ). Dar la forma de la curva  $\bar{l} = \frac{\bar{L}}{N} = f(X/T)$ . Comente el caso de fuerzas grandes ( $\beta X b \gg 1$ )
3. Demuestre que en el dominio de fuerzas débiles ( $\beta X a \ll 1$ ), la cadena verifica la siguiente ley:

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

4. Determina  $\chi(T)$  y  $L_0$  e interpreta estas dos magnitudes. ¿Sabes cómo se llama esta ley? ¿Puedes sacar alguna conclusión sobre el lavado de la ropa de lana (cuyo componente principal es la queratina)?
5. Calcula la energía libre de la cadena y da su expresión en función de  $T$  y  $\bar{L}$  en el dominio de la fuerza débil

## 2. Caucho

Una macromolécula de caucho es un polímero de hidrocarburo lineal que forma una larga cadena enlazada de  $N$  monómeros de fórmula  $(C_5H_8)_N$ , donde  $N$  varía entre  $10^3$  y  $10^4$ . Se supone que cada monómero tiene una longitud fija  $a$ , (ver la Figura) y sea  $x_i$  su proyección sobre el eje  $x$ . Llamaremos  $L = \sum x_i$ , a la "longitud" de la cadena.



Se supone que el hamiltoniano de la cadena sometida a la tensión  $\vec{X}$  se escribe como sigue

$$H = -XL = -X \sum x_i, \quad \text{con } x_i \in [-a, +a]$$

1. Deducir el valor medio de la energía  $\bar{E}$  y el valor medio de  $L$
2. Representar gráficamente la función  $L(T)$ . Estudiar su comportamiento en los casos límite en los que  $\beta X a \rightarrow 0$  y  $\beta X a \rightarrow \infty$ . Comente estos resultados
3. Calcule en una línea el valor de la desviación cuadrática media de  $\sigma_L^2$  en los dos casos límite
4. ¿Qué críticas pueden hacerse a estos modelos?