

Proprietati specifice ale polimerilor

- 1. Distributiile masei moleculare**
- 2. Mase moleculare medii**
- 3. Conformatiile unui singur lant polimer**
- 4. Raza de giratie**
- 5. Distributiile vectorilor care leaga extremitatile lanturilor**
- 6. Energia libera a lantului ideal**
- 7. Determinarea alungirii lantului prin scalare**

Structura unui polimer este generata in timpul polimerizarii (procesul prin care unitatile elementare (monomerii chimici) sunt legate covalent.)

Grad de polimerizare N – numarul de monomeri dintr-o molecula de polimer

Masa moleculara M a polimerului

$$M = N M_{mon}$$

M_{mon} - masa moleculara a monomerului

Ex: - o molecula de polietilena formata din $N=1000$ monomeri (C_2H_4) fiecare cu masa molară $M_{mon} = 28 \text{ g/mol}$ are masa moleculara $M = 28000 \text{ g/mol}$
- masa unei molecule este

$$\frac{M}{N_A} = \frac{28000 \frac{g}{mol}}{6,02 \times 10^{23} \frac{molecule}{mol}} \cong 4,65 \times 10^{-20} \frac{g}{molecula}$$

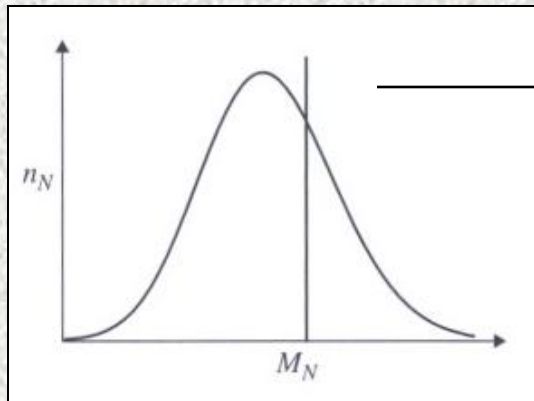
Polimerii sintetici sunt **polidispersi** – polimerul este alcatuit din molecule individuale care au o distributie a gradelor de polimerizare, determinata de metoda de sinteza folosita

Polimer monodispers – toate lanturile polimere au acelasi numar de monomeri (unii polimeri naturali: ex. proteinele)

Masa moleculara a unui polimer monodispers este

$$M = NM_{mon}$$

Polidispersitatea este caracterizata de **distributia masei moleculare**



Distributiile monodisperse si polidisperse (n_N – fractia numerica (fractia molară)) a unei molecule care contine N monomeri;
 $M_N = M_{mon}N$ – masa molară)

In practica → **fractia masica** w_N a moleculelor cu masa molară M_N

$$w_N = \frac{n_N M_N}{\sum_N n_N M_N} = \frac{n_N N}{\sum_N n_N N} = \frac{c_N}{c}; \quad \sum_N = \sum_{N=1}^{\infty}$$

c_N – **concentratia speciei cu grad de polimerizare** N (masa moleculelor cu grad de polimerizare N din unitatea de volum)

Momentul de ordin k al functiei de distributie numerice

$$m_k = \sum_N n_N M_N^k$$

Momentul de ordin zero ($k=0$) este egal cu unitatea (functia de distributie numerica este normata la unitate)

$$m_0 = \sum_N n_N = 1$$

Masa moleculara medie numerica M_n

definita ca raportul momentului de ordin unu ($k=1$) si cel de ordin zero

$$M_n \equiv \frac{m_1}{m_0} = \frac{\sum_N n_N M_N}{\sum_N n_N} = \sum_N n_N M_N$$

Masa moleculara medie gravimetrica **M_w**

definita ca raportul dintre momentul de ordin doi si cel de ordin unu:

$$M_w \equiv \frac{m_2}{m_1} = \frac{\sum_N n_N M_N^2}{\sum_N n_N M_N} = \frac{\sum_N n_N M_N^2}{M_n} = \sum_N w_N M_N$$

Indicele de polidispersitate – raportul M_w/M_n

Polimeri monodispersi - $M_w/M_n = 1$

polidispersi - $M_w/M_n > 1$

Masa moleculara medie de ordin z

Definita ca raportul dintre cel de al treilea si al doilea moment:

$$M_z \equiv \frac{m_3}{m_2} = \frac{\sum_N n_N M_N^3}{\sum_N n_N M_N^2} = \frac{\sum_N w_N M_N^2}{\sum_N w_N M_N} = \sum_N w_N M_N$$

Similar, masa moleculara medie de ordin z+1

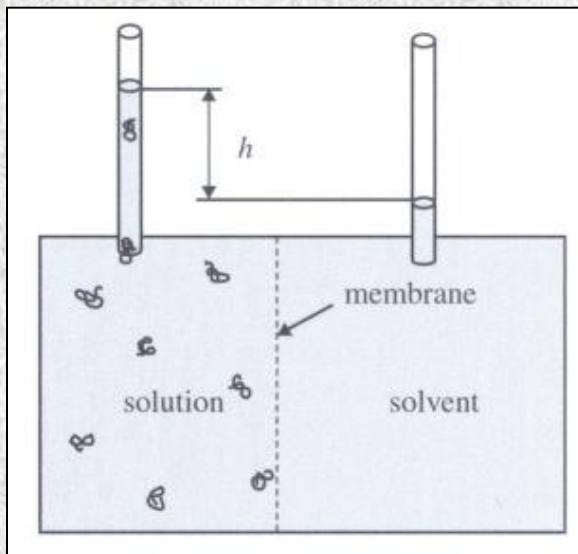
$$M_{z+1} \equiv \frac{m_4}{m_3} = \frac{\sum_N n_N M_N^4}{\sum_N n_N M_N^3} = \frac{\sum_N w_N M_N^3}{\sum_N w_N M_N^2}$$

Sunt importante in dinamica polimerilor, dar greu determinate experimental

Determinarea experimentală a maselor moleculare medii

Determinarea M_n cu ajutorul presiunii osmotice

Presiunea osmotica – proprietate termodinamica care masoara diferenta de energie libera intre o solutie de polimer si solventul pur.



Membrana semipermeabila (permite numai solventului sa treaca)

Exista un castig de energie libera la amestecul polimerului cu solventul → solventul trece in solutie pana cand se stabileste o diferenta de presiune numita **presiunea osmotica $\Pi = \rho gh$**

Solutii foarte diluate \rightarrow lanturile polimere nu interactioneaza intre ele \rightarrow **presiunea osmotica = presiunea unui gaz ideal**

Pentru un polimer monodispers in limita unei solutii foarte diluate ($c \rightarrow 0$), **legea van't Hoff**

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{m}$$

Pentru o proba polidispersa foarte diluata ($c \rightarrow 0$), contributia polimerilor cu diferite mase moleculare **M_i** si diferite concentratii **c_i** se adauga simplu:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{c} \sum_i \frac{c_i}{M_i} = \frac{RT}{M_n}$$

Pentru a obtine masa moleculara medie numerica, se masoara **coeficientul osmotice Π/c** pentru diverse concentratii mici si apoi se extrapoleaza in limita concentratiei zero.

La contributia gazului ideal (care provine din polimeri individuali) se adauga **contributia interactiei pereche polimer-polimer**

$$\Pi = RT \left(\frac{c}{M_n} + \sum_i \sum_j A_{ij} c_i c_j + \dots \right) = RT \left(\frac{c}{M_n} + A_2 c^2 + \dots \right)$$

$A_{ij}(A_2)$ - al doilea coeficient de virial.

$A_2 > 0$ – cresterea presiunii osmotice → repulsia intre polimeri

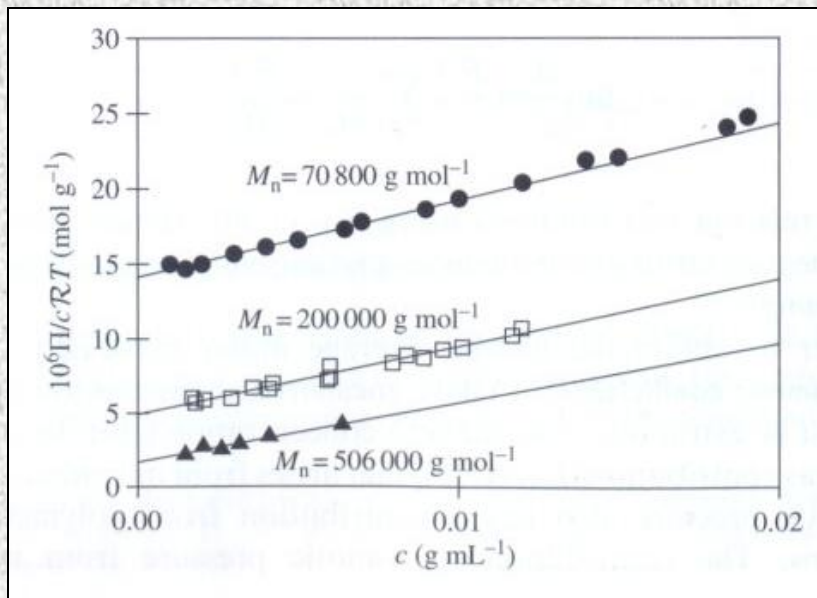
$A_2 < 0$ – scaderea presiunii osmotice → atractia intre polimeri

Atractia puternica intre lanturile polimere poate duce la separarea de faza. **In acest caz nu poate fi determinata masa moleculara.**

Reprezentand grafic Π/cRT in functie de concentratie poate fi determinata masa moleculara medie numerica (ordonata la origina) si cel de al doilea coeficient de virial (panta)

$$\frac{\Pi}{cRT} = \frac{1}{M_n} + A_2 c$$

Dependenta de concentratie a coeficientului osmotice pentru trei probe poli(α -metilstiren) in toluen la 25°C



La concentratii mai mari, coeficienti superiori de virial trebuie considerati → extrapolarea la concentratie zero devine mult mai dificila

Alte metode experimentale de determinare a maselor moleculare medii

Masa medie gravimetrica: ultracentrifuga, difuzia luminii

Masa medie vascozimetrica: vascozimetrie

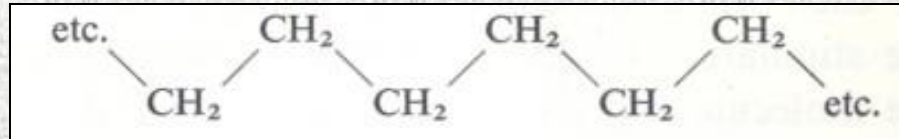
Conformatiile unui singur lant polimeric

1. Lanturi ideale

- Lanturi ideale** – nu exista interactii intre monomeri
- punct de plecare pentru cele mai multe modele ale fizicii polimerilor

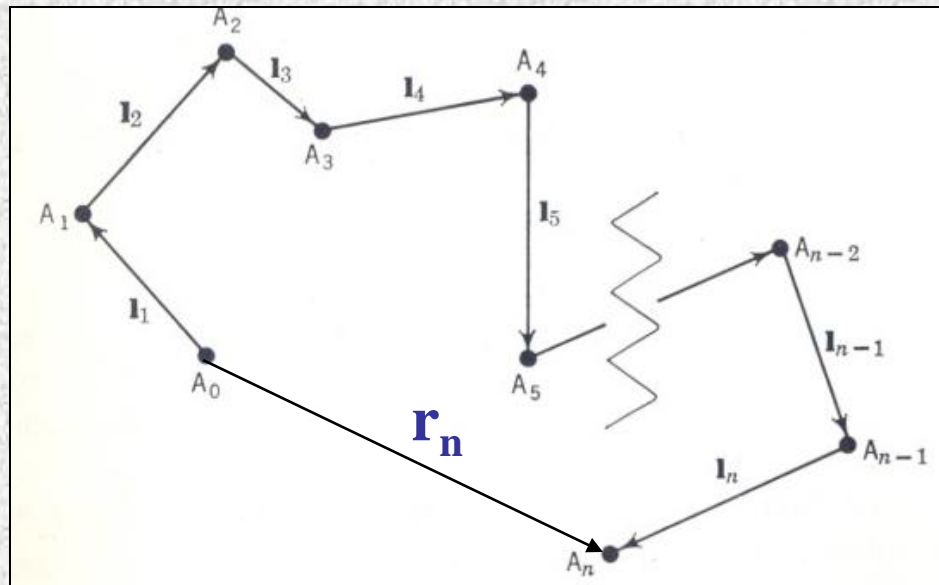
Conformatia lantului macromolecular – localizarea atomilor in interiorul moleculei

Ex.: polietilena cu formula chimica $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$ poate fi reprezentata grafic:



Specificarea pozitiilor relative a atomilor de carbon este suficienta pentru definirea conformatiei (localizarea atomilor de hidrogen este data de marimea legaturii C-H si de unghiurile legaturilor CCH si HCH).

Lant ideal constand din $n+1$ atomi A_i ($0 \leq i \leq n$). Vectorul legaturii \mathbf{l}_i uneste atomul A_{i-1} cu atomul A_i . Atomii A_i pot fi identici sau diferiti
 Nu exista interactii intre atomi
 Informatia continuta de setul de legaturi \mathbf{l}_i este excesiva
 Exista un mod mai concis de a defini conformatia lantului



Vectorul \mathbf{r}_n care uneste capetele lantului este suma vectorilor legaturilor

$$\vec{r}_n = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i$$

Diversele lanturi vor avea diferiti vectori \mathbf{r}_n cu anumite distributii

Media vectorului \mathbf{r}_n pentru un ansamblu izotrop de lanturi cu n atomi este zero

$$\langle r_n \rangle = 0$$

Media pe ansamblu – media peste toate starile posibile ale sistemului (prin considerarea tuturor lanturilor sau tuturor conformatiilor aceluiasi lant cu toate orientarilor posibile ale legaturilor). Nu exista o directie preferata \rightarrow media este zero

Abaterea patratica medie a vectorului \mathbf{r}_n

$$\langle r^2 \rangle \equiv \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_n \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^n \vec{l}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \vec{l}_j \right) \right\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$$

Daca toate legaturile au aceiasi lungime l

$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = l^2 \cos \theta_{ij}$$

θ_{ij} - unghiul dintre legaturile i si j

Abaterea patratica medie devine o suma dubla peste media cosinusurilor

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

Lantul cu rotatii libere

- lungimea legaturilor **l** constanta
- corelatii absente intre vectorii legaturilor

$$\begin{aligned}\langle \cos \theta_{ij} \rangle &= 0 & \text{pentru } i \neq j \\ \langle \cos \theta_{ij} \rangle &= 1 & \text{pentru } i = j\end{aligned}$$

Abaterea patratica medie a vectorului “cap-coada”

$$\langle r^2 \rangle = nl^2$$

Lant real – exista corelatii intre vectorii legaturilor (in special intre cei vecini) si

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle \neq 0$$

Lant ideal – nu sunt interactii intre monomerii separati printr-o distanta mare \rightarrow in limita $|\mathbf{i}-\mathbf{j}| \rightarrow \infty$

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$$

Pentru fiecare vector al legaturii \mathbf{i} , suma peste toti ceilalti vectori \mathbf{j} converge la un numar finit

$$C'_i = \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

Astfel:

$$\langle r^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n C'_i = C_n n l^2$$

C_n – coeficientul caracteristic Flory

Proprietatea principala a lanturilor ideale

$$\langle r^2 \rangle = C_n n l^2$$

Pentru un lant infinit

$$C'_i = C_\infty$$

Lant real

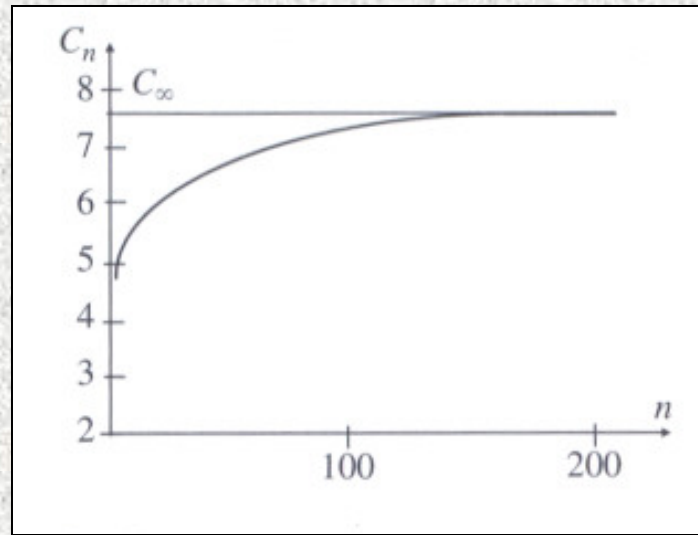
$$C'_i < C_\infty$$

Pentru toti polimerii $C_n > 1$ datorita restrictiei unghiurilor legaturilor si interactiei sterice.

Toate modelele polimerilor ideali ignora interactia sterica a monomerilor departati \rightarrow saturare a coeficientului Flory C_∞ pentru $n \rightarrow \infty$, astfel ca pentru distante mari

$$\langle r^2 \rangle \cong C_\infty n l^2$$

Saturarea coeficientului Flory pentru lanturi polimere lungi flexibile



Coeficientul Flory are valori cuprinse intre 7 si 9.

Polimerii flexibili au proprietati universale independent de structura chimica → **lantul echivalent cu rotatii libere** (are aceiasi abatere patratica medie, dar cu **N** legaturi libere fiecare de lungime **b**, numita **lungimea Kuhn**).

Lungimea conturului unui lant echivalent cu rotatii libere

$$r_{\max} = Nb$$

(**Lungimea conturului unui lant** – distanta maxima “cap-coada” definita ca produsul dintre numarul de legaturi **n** si lungimea proiectiei unei legaturi **lcos($\theta/2$)**)

$$r_{\max} = nl \cos \frac{\theta}{2}$$

Iar abaterea patratica medie a distantei “cap-coada” este

$$\langle r^2 \rangle = Nb^2 = br_{\max} = C_{\infty} nl^2$$

Astfel, lantul echivalent cu rotatii libere are **N** segmente Kuhn

$$N = \frac{r_{\max}^2}{C_{\infty} n l^2}$$

de lungime

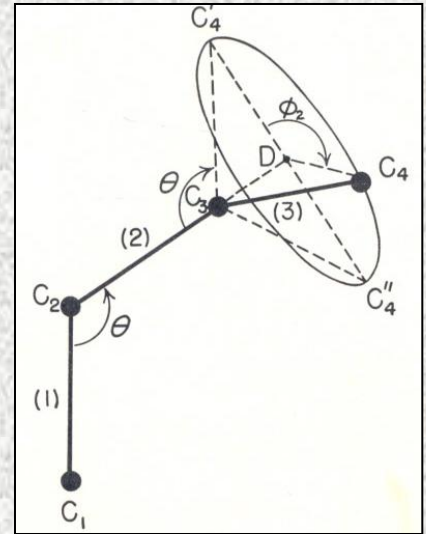
$$b = \frac{\langle r^2 \rangle}{r_{\max}} = \frac{C_{\infty} n l^2}{r_{\max}}$$

Modelele lantului ideal

- **Ignora interactia intre monomeri aflatii la distante mari.**
 - **Difera prin valorile admise pentru unghiurile intre legaturi**
- 1. Modelul lantului cu rotatii libere – discutat anterior**
 - 2. Modelul lantului cu unghi de valenta fix si rotatii interne libere**
 - 3. Modelul lantului cu unghi de valenta fix si rotatii interne franate**

Modelul lantului cu unghi de valenta fix si rotatii intene libere

- Toate valorile unghiurilor de torsiune $-\pi < \varphi_i < \pi$ sunt echiprobabile \rightarrow ignora dependenta $U(\varphi_i)$
- Toate legaturile au lungimi egale
- Toate unghiurile legaturilor θ_i sunt fixe



Abaterea patratica medie a vectorului \mathbf{r}_n

$$\langle r^2 \rangle \equiv \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_n \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

Modelul lantului cu unghi de valenta fix si rotatii interne franate

- Toate legaturile au aceiasi lungime **l**
- Toate unghiurile legaturilor sunt fixe
- Unghiul de rotatie este franat de un potential **$U(\varphi)$** \rightarrow probabilitatea unei anumite valori φ_i este proportionala cu factorul Boltzmann **$\exp[-U(\varphi_i)/kT]$** (starile cu energie mai mare sunt mai putin populate)

Abaterea patratica medie a vectorului “cap-coada” este

$$\langle r^2 \rangle \equiv \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_n \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \left(\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)$$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp[-U(\varphi) / kT] d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi) / kT] d\varphi}$$

Raza de giratie

Marimea unui lant linear – caracterizata de abaterea patratica medie a distantei “cap-coada”.

Pentru polimeri **ramificati** sau **inelari** – nu este bine-definita

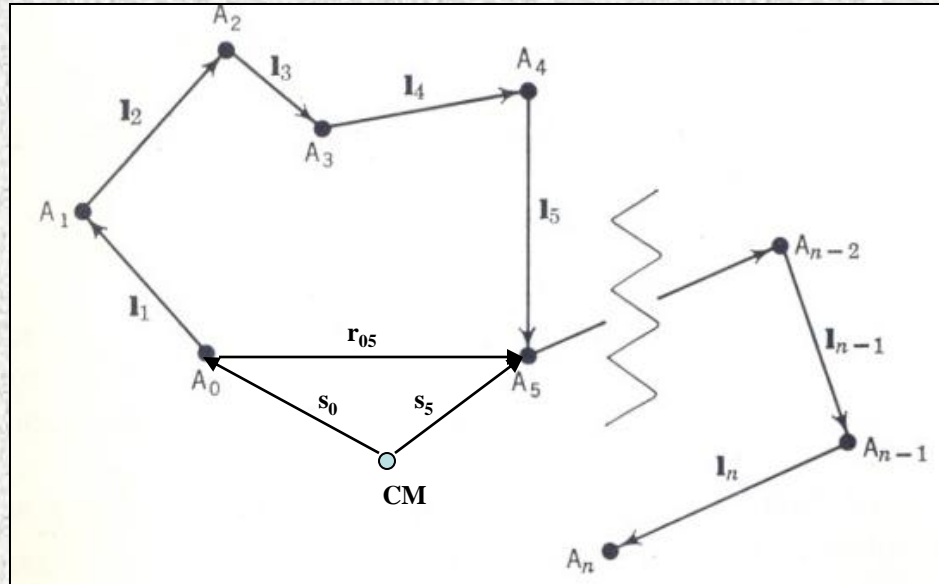
Raza de giratie – caracterizeaza marimea lantului polimeric in general

- radicalul distantei patratic medii a atomilor la centrul de masa

$$s^2 = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n s_i^2$$

s_i – distanta atomului i la centrul de masa.

Teorema Lagrange - relatie intre raza de giratie si distantele intre fiecare pereche de particule.



$$s^2 = \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{0 \leq i < j \leq n} r_{ij}^2$$

Raza de giratie a unui lant ideal cu rotatii libere

Lant liniar ideal – sumele peste monomeri pot fi inlocuite cu integrale peste conturul lantului (inlocuind indicii **i** si **j** cu variabilele continui **u** si **v** de-a lungul conturului lantului.

$$\sum_{i=0}^n \rightarrow \int_0^n du \quad \text{si} \quad \sum_{j=0}^n \rightarrow \int_u^n dv$$

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{0 \leq i < j \leq n} \langle r_{ij}^2 \rangle = \frac{1}{(n+1)^2} \int_0^n \int_u^n \langle (\vec{r}(u) - \vec{r}(v))^2 \rangle dv du$$

Vectorul **r(u)** este vectorul de pozitie corespunzand coordonatei conturului **u**.

Valoarea patratica medie a distantei dintre punctele **u** si **v** de-a lungul conturul lantului se obtine considerand fiecare sectiune de **v-u** monomeri ca un lant ideal. Sectiunile externe de **u** si **n-v** monomeri nu afecteaza conformatiile regiunii interioare.

Valoare patratica medie a distantei “cap-coada” a unui lant ideal cu **v-u** monomeri este:

$$\langle (\vec{r}(u) - \vec{r}(v))^2 \rangle = (v - u)b^2$$

iar raza de giratie devine (cu schimbarea de variabile **v` = v-u** si **u` = n-u**)

$$\langle s^2 \rangle = \frac{b^2}{N^2} \int_0^N \int_u^N v' dv' du = \frac{Nb^2}{6} = \frac{\langle r^2 \rangle}{6}$$

Functii de distributie

Conformatia medie a unui polimer poate fi descrisa de abaterea patratica medie a distantei **cap-coada** (sau abaterea patratica medie a razei de giratie).

Mai multa informatie este data de distributia vectorilor “cap-coada”.

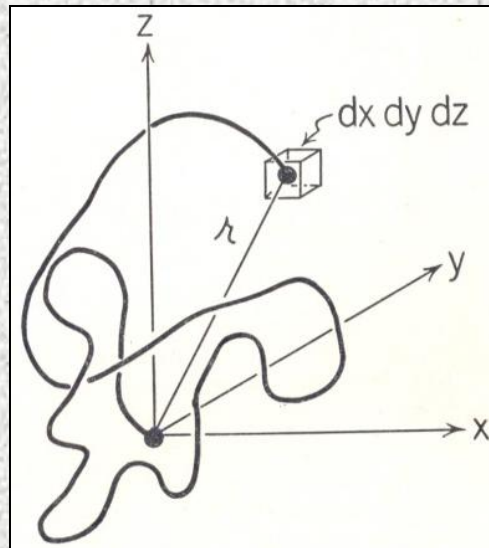
Fiecare conformatie a unui lant ideal poate fi descrisa cu “**mersul aleatoriu (random walk)**” (o particula care face pasi aleatorii). Daca lungimea fiecarui pas este constanta si directia fiecarui pas este independenta de pasii anteriori, traiectoria mersului aleatoriu este echivalenta cu conformatia lantului ideal.

De aceea statisticile mersului aleatoriu si a lantului ideal sunt perfect echivalente

Probabilitatea ca un capat al lantului sa se afle in elementul de volum $dx dy dz$ aflat la distanta r de celalalt aflat in origine:

$$P_{3d}(x, y, z) dx dy dz$$

$P_{3d}(x,y,z)$ se numeste **densitatea de probabilitate** sau **functia de distributie**



Funcția de distribuție unidimensională a unui lanț ideal

Lanț ideal alcătuit din **N** segmente Kuhn (monomeri) fiecare cu lungimea **b**

Funcția de distribuție unidimensională: proiecția configurației pe o singură axă

$$P_{1d}(N, x) = \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3x^2}{2Nb^2}}; \quad \int_{-\infty}^{\infty} P_{1d}(N, x) dx = 1$$

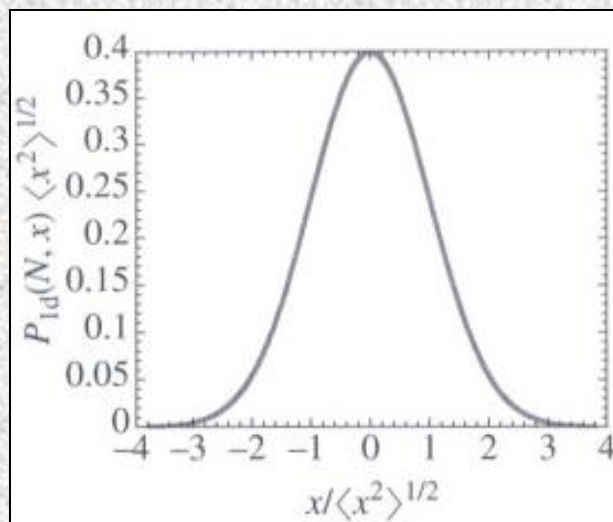
cu valoarea medie a patratului distantei

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_{1d}(N, x) dx = \frac{Nb^2}{3}$$

Functia de distributie unidimensionala poate fi scrisa:

$$P_{1d}(N, x) = \left(\frac{1}{2\pi \langle x^2 \rangle} \right)^{1/2} e^{-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}}$$

Functia are un maxim la $x=0$ si descreste rapid pentru distante mai mari decat abaterea patratica medie



Pentru celelalte doua variabile, functiile de distributie au forme echivalente:

$$P_{1d}(N, y) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3y^2}{2Nb^2}} = \left(\frac{1}{2\pi \langle y^2 \rangle} \right)^{1/2} e^{-\frac{3y^2}{2\langle y^2 \rangle}}$$
$$P_{1d}(N, z) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3z^2}{2Nb^2}} = \left(\frac{1}{2\pi \langle z^2 \rangle} \right)^{1/2} e^{-\frac{3z^2}{2\langle z^2 \rangle}}$$

cu abaterile patraticice medii egale

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{Nb^2}{3}$$

Funcția de distribuție tridimensională a unui lant ideal

Probabilitatea ca vectorul \mathbf{r} să fie cuprins între \mathbf{r} și $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ este dată de $\mathbf{P}_{3d}(\mathbf{N}, \mathbf{r})d\mathbf{r}$, unde $\mathbf{P}_{3d}(\mathbf{N}, \mathbf{r})$ este funcția de distribuție după vectorul \mathbf{r}

$$P_{3d}(N, \vec{r}) = P_{1d}(x)P_{1d}(y)P_{1d}(z) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3\vec{r}^2}{2nl^2}}$$

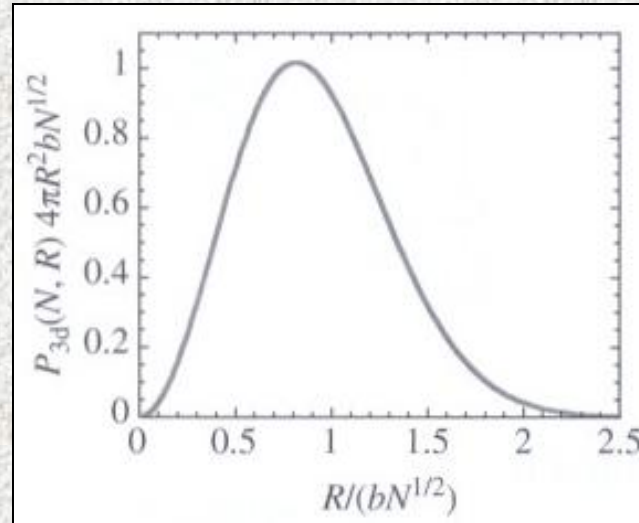
$$\vec{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

cu

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = Nb^2$$

Probabilitatea ca modulul vectorului **r** sa fie cuprins intre **r** si **r+dr** oricare ar fi orientarea sa

$$P_{3d}(N, r) 4\pi r^2 dr = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3r^2}{2nb^2}} r^2 dr$$



Aproximatia Gauss corecta pentru vectori “cap-coada” mai mici decat **r_{max}=Nb**. Pentru **r > Nb** prezice o probabilitate finita, ceea ce este nerezonabil.

Distantele caracteristice in cadrul lantului ideal

(i) Valoarea cea mai probabila:

$$\frac{dP_{3d}(N, r)}{dr} = 0 \Rightarrow \left(2r - \frac{3}{Nb^2} r^3\right) e^{-\frac{3}{2Nb^2} r^2} = 0 \Rightarrow r_p = \left(\frac{2Nb^2}{3}\right)^{1/2}$$

(ii) Valoarea medie

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r P_{3d}(N, r) dr = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{3r^2}{2Nb^2}} dr = \left(\frac{8Nb^2}{3\pi}\right)^{1/2}$$

(iii) Valoarea patratica medie:

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 P_{3d}(N, r) dr = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r^2}{2Nb^2}} dr = Nb^2$$

Energia libera a lantului ideal

Entropia unui lant ideal cu rotatii libere cu **N** monomeri si vectorul **cap-coada** **r**

$$S(N, \vec{r}) = k \ln \Omega(N, \vec{r})$$

Ω - numarul de conformatii

Functia de distributie

$$P_{3d}(N, \vec{r}) = \frac{\Omega(N, \vec{r})}{\int \Omega(N, \vec{r}) d\vec{r}}$$

Entropia devine

$$S(N, \vec{r}) = k \ln P_{3d}(N, \vec{r}) + k \ln \left(\int \Omega(N, \vec{r}) d\vec{r} \right)$$

Folosind

$$P_{3d}(N, \vec{r}) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3\vec{r}^2}{2Nb^2}}$$

Entropia devine

$$\begin{aligned} S(N, \vec{r}) &= -\frac{3}{2}k \frac{\vec{r}^2}{Nb^2} + \frac{3}{2}k \ln \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right) + k \ln \left[\int \Omega(N, \vec{r}) d\vec{r} \right] \\ &= -\frac{3}{2}k \frac{\vec{r}^2}{Nb^2} + S(N, 0) \end{aligned}$$

pentru ca ultimii doi termeni nu depind de vectorul **r**

Energia libera a lantului ideal

$$F(N, \vec{r}) = U(N, \vec{r}) - TS(N, \vec{r}) = \frac{3}{2} kT \frac{\vec{r}^2}{Nb^2} + F(N, 0)$$

$F(N,0)=U(N,0)-TS(N,0)$ – energia libera a unui lant cu ambele capete in acelasi punct

- Numarul maxim de conformatii – **$r=0$**
- Numarul de conformatii descreste cu cresterea vectorului **r** → descresterea entropiei → cresterea energiei libere
- Energia libera a lantului ideal creste patratic cu **r** → elasticitatea entropica satisface legea Hook → pentru a pastra **r** fix, sunt necesare forte egale si opuse proportionale cu r care sa actioneze la capetele lantului

Pentru a separa capetele lantului la distanta x , este nevoie de o forta f_x

$$f_x = \frac{\partial F(N, \vec{r})}{\partial x} = \frac{3kT}{Nb^2} x$$

Fora pentru a tine capetele lantului separate la distanta r este liniara in r

$$\vec{f} = \frac{3kT}{Nb^2} \vec{r}$$

Coeficientul $3kT/(Nb^2)$ – **constanta elastica entropica** a lantului ideal → este mai usor sa maresti polimeri cu un numar mai mare de monomeri N , cu dimensiunea monomerului mai mare b , la o temperatura mai mica T

Constanta elastica entropica $\sim T \rightarrow$ natura entropica a elasticitatii polimerului este diferita de aceea a altor materiale.

Metalele si ceramicele devin mai “soft” cu cresterea temperaturii, deoarece deformarile lor sunt date de deplasarea atomilor din pozitiile de echilibru (**elasticitate energetica si nu entropica**).

Forta creste cand lantul este marit \rightarrow exista mai putine conformatii posibile ale lantului pentru **r** mai mare

Dependenta liniara (legea Hook pentru lanturi ideale) apare datorita aproximatiei gaussiene (corecta pentru **$r \ll r_{\max} = Nb$**). Daca lantul este marit **$r \leq r_{\max}$** , dependenta devine puternic nelineara. Forta diverge pentru **$r = r_{\max}$**

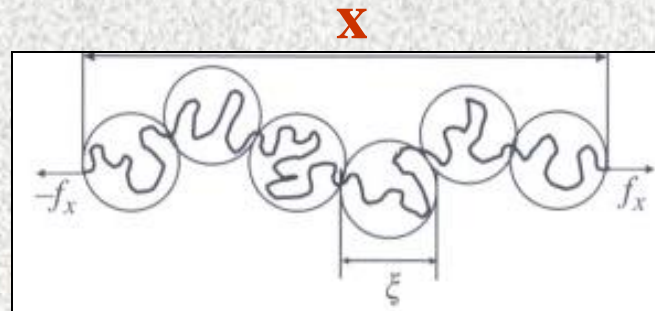
Determinarea alungirii lantului prin scalare

Relatia liniara intre forta si vectorul **cap-coada**

$$\vec{f} = \frac{3kT}{Nb^2} \vec{r}$$

poate fi obtinuta si printr-o simpla scalare

Ideea de baza: cea mai mare parte a entropiei conformationale a lantului provine din conformatia locale pe distante mai mici ξ



Polimerul este divizat in sectiuni (numite **blobs=picaturi**) care contin fiecare **g** monomeri.

Presupuneri:

- aceste sectiuni sunt nedeformate si vectorul cap-coada asculta de statistica lantului ideal

$$\xi^2 \approx b^2 g$$

- cele **N/g** sectiuni sunt aranjate secvential in directia elongatiei

$$x \approx \xi \frac{N}{g} \approx \frac{Nb^2}{\xi}$$

Dimensiunea **blobului** ξ si numarul de monomeri g

$$\xi \approx \frac{Nb^2}{x} \qquad g \approx \frac{N^2 b^2}{x^2}$$

Conformatia polimerului se modifica de la mersul aleatoriu la distante mici ξ la cea a unui polimer alungit la distante mai mari.

Semnificatia fizica a **blobului** este dimensiunea ξ la care forta externa schimba conformatia lantului de la cea nedeformata la distante $< \xi$ la cea alungita la distante $> \xi$.

Fiecare blob se deplaseaza pe axa **x** (nu intr-o directie aleatoare ca in cazul lantului neperturbat) \rightarrow conform teoremei echipartitiei energiei, energia libera a lantului creste cu **kT** pe **blob**

$$F \approx kT \frac{N}{g} \approx kT \frac{x^2}{Nb^2}$$

Metoda scalarii

- mijloc simplu de a extrage fizica esentiala
- nu determina coeficientii numerici

Ideea de baza a metodei – separarea lungimilor de scala.

Blobul – corespunde unei lungimi de scala ξ la care energia de interactie este de ordinul energiei termice kT .

La distante $< \xi$, interactia nu este importanta si sectiuni mici ale lantului sunt neperturbate

La distante $> \xi$, energia de interactie $> kT$ si conformatiile polimerului sunt controlate de interactii.