1. Se tiene una molécula de ADN que está formada por dos cadenas, unidas por N enlaces. Es posible tomar el extremo de las dos cadenas del ADN y aplicar una fuerza F para intentar separarlas. Al hacer esto, se rompen enlaces, a costa de una energía Δ. A su vez, al romper el enlace, las cadenas se apartan una distancia $2l_0$, siendo l_0 la distancia entre los enlaces dentro de cada cadena. Esto implica que la energía de la molécula con n enlaces rotos puede escribirse como $E(n) = n(\Delta - 2Fl_0)$.

   (a) Escriba la probabilidad de tener n enlaces rotos, $P(n)$, a una temperatura T.

   (b) Encuentre una ecuación que vincule $\langle n \rangle$ con la función de partición Z.

   (c) Calcule $\langle n \rangle$, $\langle E \rangle$ y c_V. Describa el comportamiento de cada valor medio en función de la temperatura. Analice para $\beta E(n) > 0$ y $\beta E(n) < 0$, donde $\beta = 1/(kT)$.

   (d) Siendo $S = -k \sum\limits_{n=0}^{N} P(n) \ln(P(n))$, encuentre la energía libre de Helmholtz.

   Ayuda: $\sum\limits_{i=0}^{N} x^i = \frac{1-x^{N+1}}{1-x}$

Solución

1. De la distribución de Maxwell Boltzmann

$$P(n) = \frac{1}{Z} e^{-\beta n(\Delta - 2Fl_0)}$$

Si defino $a = \beta(Delta - 2Fl_0)$,

$$Z = \sum_{n=0}^{N} e^{-an} = \frac{1 - e^{-a(N+1)}}{1 - e^{-a}}$$

$$\boxed{P(n) = \frac{1 - e^{-a}}{1 - e^{-a(N+1)}} e^{-an}}. \tag{1}$$

Se puede notar que si $a = 0$, todos los valores de n son equiprobables.

Además,

$$\langle n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{N} n e^{-an} = -\frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{N} \frac{\partial e^{-an}}{\partial a} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial a}.$$

Con lo que

$$\boxed{\langle n \rangle = \frac{N+1}{1 - e^{a(N+1)}} - \frac{1}{1 - e^{a}}}. \tag{2}$$

y

$$\boxed{\langle E \rangle = (\Delta - 2Fl_0) \langle n \rangle = (\Delta - 2Fl_0) \left(\frac{N+1}{1 - e^{a(N+1)}} - \frac{1}{1 - e^{a}}. \right)} \tag{3}$$

De aquí se ve que si

$$\begin{aligned} a \to \infty &\Rightarrow \langle n \rangle \to 0 \\ a \to 0 &\Rightarrow \langle n \rangle \to N/2 \\ a \to -\infty &\Rightarrow \langle n \rangle \to N \end{aligned} \tag{4}$$

Por otro lado,

$$c_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

con lo que

$$\boxed{c_V = \left[\frac{(N+1)^2 e^{a(N+1)}}{(1 - e^{a(N+1)})^2} - \frac{e^{a}}{(1 - e^{a})^2} \right] \frac{a}{T}} \tag{5}$$

que si

$$\begin{aligned} a \to \infty &\Rightarrow c_V \to 0 \\ a \to 0 &\Rightarrow c_V \to \infty \\ a \to -\infty &\Rightarrow c_V \to 0 \end{aligned} \tag{6}$$

Lo que implica que en $F = \frac{\Delta}{2l_0}$, hay una transición de fase.
Por otro lado,

$$S = -k \sum_{n=0}^{N} P(n) \ln(P(n)) = -k \sum_{n=0}^{N} \frac{e^{-an}}{Z} (-an - \ln(Z)) = ka \langle n \rangle + k \ln Z$$

de dondes se puede ver, reemplazando $a = (\Delta - 2Fl_0)/(kT)$

$$S = (\Delta - 2Fl_0) \langle n \rangle /T + k \ln Z = \langle E \rangle /T + k \ln Z.$$

De la definición de la energía libre de Helmholtz (A para confundir con la fuerza, F) se obtiene que

$$\boxed{A = \langle E \rangle - TS = -kT \ln Z = kT \left[\ln(1 - e^{-a}) - \ln\left(1 - e^{-(N+1)a}\right) \right]}.$$