

Moléculas e interações

campo médio e expansão virial

Vera Bohomoletz Henriques

BioLat group

Instituto de Física USP

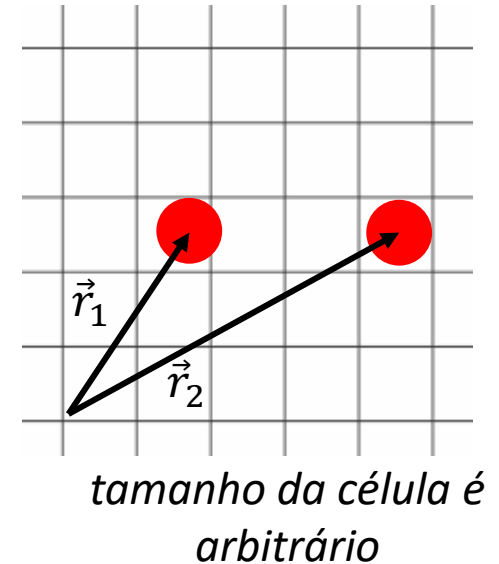
26 de abril de 2022

Nome do ensemble estatístico	Condições do banho termodinâmico (variáveis constantes X, Y, Z)	Probabilidade de um estado microscópico ou configuração ν $p_\nu(X, Y, Z)$	Normalização da probabilidade $\sum_\nu p_\nu(X, Y, Z) = 1$ define a função de partição no banho termodinâmico específico	Função termodinâmica e relação com a função de partição correspondente
canônico	(T, V, N)	$\frac{\exp(-\frac{E_\nu}{k_B T})}{Z(T, V, N)}$	$Z(T, V, N) = \sum_\nu \exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right)$	Energia livre de Helmholtz $F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$
grandecanônico	(T, V, μ)	$\frac{\exp(-\frac{E_\nu - \mu N_\nu}{k_B T})}{\Xi(T, V, \mu)}$	$\Xi(T, V, \mu) = \sum_\nu \exp\left(-\frac{E_\nu - \mu N_\nu}{k_B T}\right)$	Grande potencial termodinâmico $\Psi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$

N partícula, volume V , banho térmico a temperatura T

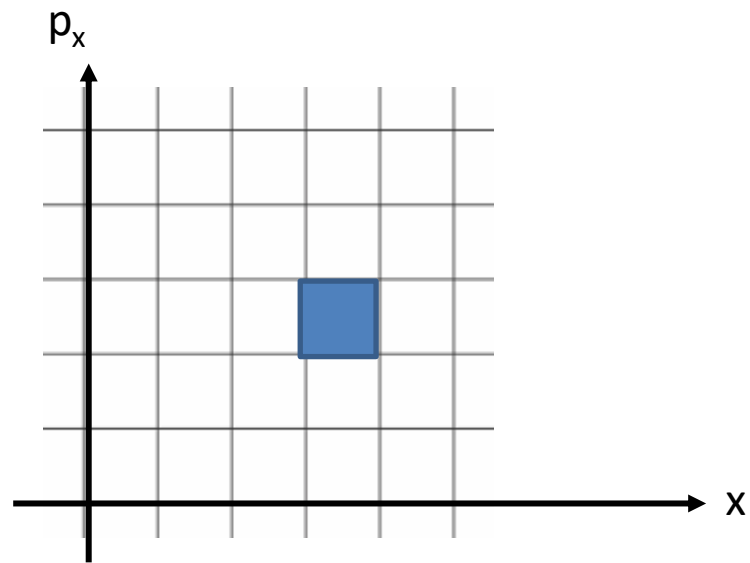
Modelos de rede

Configuração espacial v definida por $\{\vec{r}_i\}$



Energia livre e termodinâmica obtidas de

$$Z(T, V, N) = \sum_{v(\{\vec{r}_i\})} \frac{1}{N!} \exp \left(- \frac{E_v(\{\vec{r}_i\})}{k_B T} \right)$$



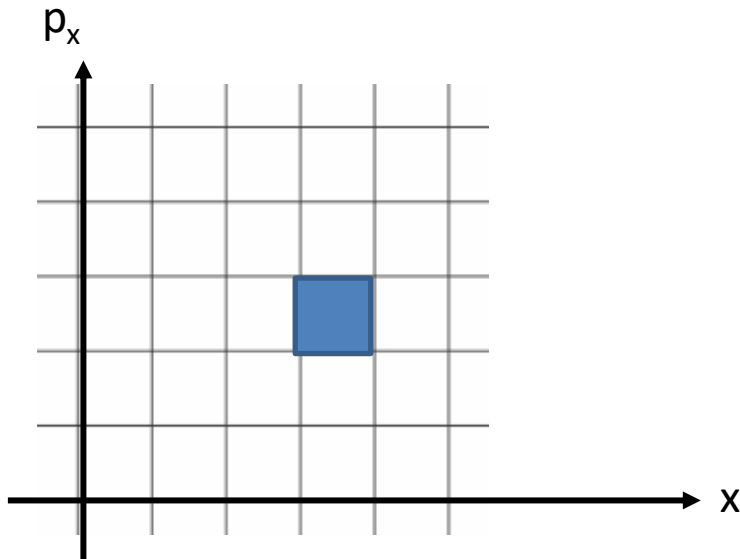
espaço posição-momento de 1 partícula
tamanho da célula não é arbitrário:

$$\Delta x \Delta p_x \sim h$$

Modelos contínuos

Configuração v definida por velocidades e posições: $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}_{i=1,N}$.

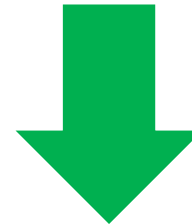
A mecânica quântica nos oferece uma discretização.



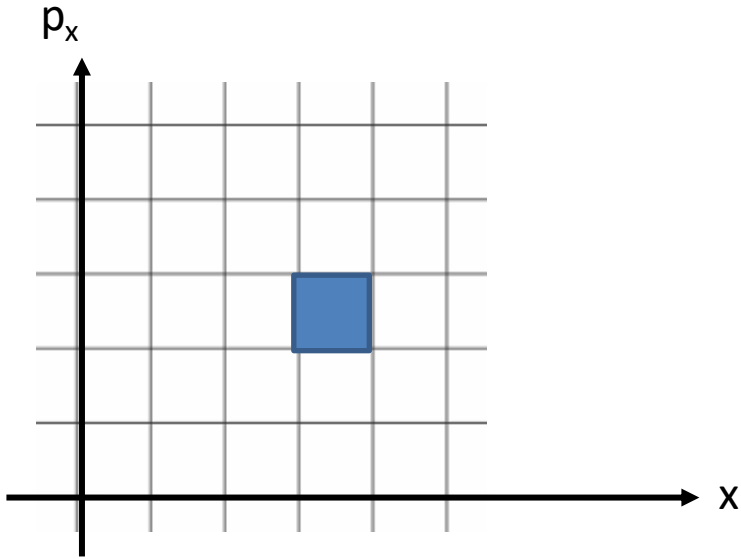
espaço posição-momento de 1 partícula
tamanho da célula não é arbitrário:

$$\Delta x \Delta p_x \sim h$$

$$\sum_{v\{\vec{r}_i\}} \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right)$$



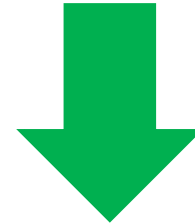
$$\sum_{\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}} \exp\left(-\frac{E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N \frac{d\vec{r}_i d\vec{p}_i}{h^3}$$



espaço posição-momento de 1 partícula
tamanho da célula não é arbitrário:

$$\Delta x \Delta p_x \sim h$$

$$\sum_{\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}} \exp\left(-\frac{E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N \left[\frac{d\vec{r}_i d\vec{p}_i}{h^3}\right]$$



Exercício: calcule a função de partição e a pressão para um gás ideal (partículas não interagem entre si)

$$Q(T, V, N)$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \dots \int_V d\vec{r}_N \int d\vec{p}_1 \dots \int_V d\vec{p}_N \exp\left(-\frac{E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}{k_B T}\right)$$

O problema é a integral configuracional!

$$E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + E_{pot}\{\vec{r}_i\},$$

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \left\{ \int d\vec{p}_1 \exp \left(-\frac{p_1^2}{2m} \right) \right\}^N Z(T, V, N)$$

$$Z(T, V, N) \equiv \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \dots \int_V d\vec{r}_N \exp \left(-\frac{E_{pot}\{\vec{r}_i\}}{k_B T} \right)$$

O problema é a integral configuracional!

$$Q(T, V, N) = Q_{gás\ ideal}(T, V, N) Z(T, V, N)$$

$$Q_{gás\ ideal}(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \frac{\sqrt{2m\pi k_B T}^{3N}}{h^{3N}} \equiv \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\Lambda^3} \right]^N$$

aqui está a dificuldade!

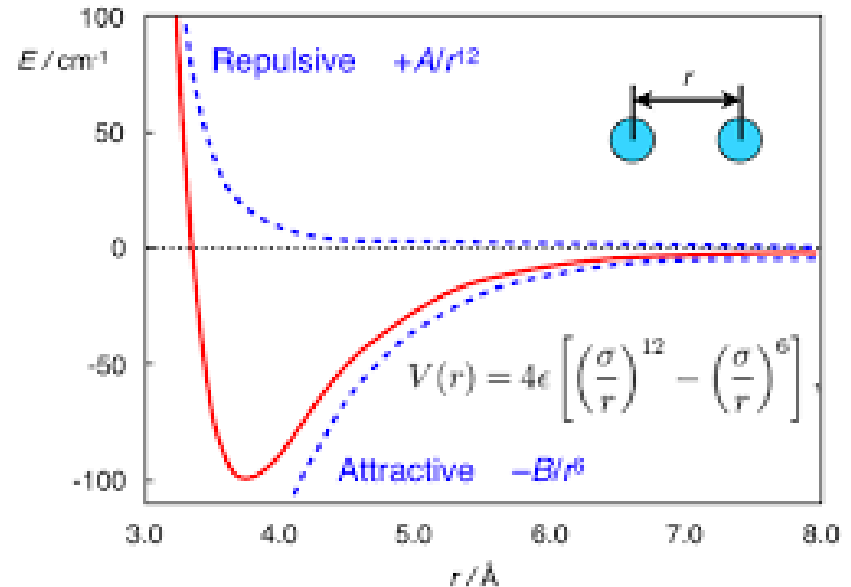
$$Z(T, V, N) \equiv \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \dots \int_V d\vec{r}_N \exp\left(-\frac{E_{pot}\{\vec{r}_i\}}{k_B T}\right)$$

Energia potencial de Lennard Jones para moléculas

Atração dipolo-dipolo induzido
(interação quântica) $\propto \frac{1}{r^6}$

Repulsão das nuvens
eletrônicas
 $\propto \frac{1}{r^{12}}$ (*conveniência*)

$$E_{pot}\{\vec{r}_i\} = \sum_{(i,j)} u_{LJ}(r_{ij}), \quad \text{pares}$$



$$Z(T, V, N) \equiv \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \dots \int_V d\vec{r}_N \exp\left(-\frac{E_{pot}\{\vec{r}_i\}}{k_B T}\right)$$

$$E_{pot}\{\vec{r}_i\} = 4\varepsilon \sum_{\{r_{ij}\}} \left[\frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma^6}{r_{ij}^6} \right]$$

$$r_{ij} \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

Exercício: escreva a função de partição configuracional para 3 partículas que interagem por meio de potencial de Lennard Jones. Que simplificações seriam possíveis? é possível calcular?

$$Z(T, V, N) = \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \int_V d\vec{r}_3 \exp \left(- \frac{4\epsilon \sum_{\{r_{ij}\}} \left[\frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma^6}{r_{ij}^6} \right]}{k_B T} \right)$$

O "campo médio" como alternativa

$$E_{pot}\{\vec{r}_i\} = \sum_{(i,j)} u_{LJ}(r_{ij}), \quad \text{pares} \quad \rightarrow \quad \sum_{i=1}^N \text{campo}(\vec{r}_i)$$

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &\equiv \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \dots \int_V d\vec{r}_N \exp\left(-\frac{E_{pot}\{\vec{r}_i\}}{k_B T}\right) \\ &\rightarrow \left\{ \int_V d\vec{r}_1 \exp\left(-\frac{\text{campo}(\vec{r}_1)}{k_B T}\right) \right\}^N \end{aligned}$$

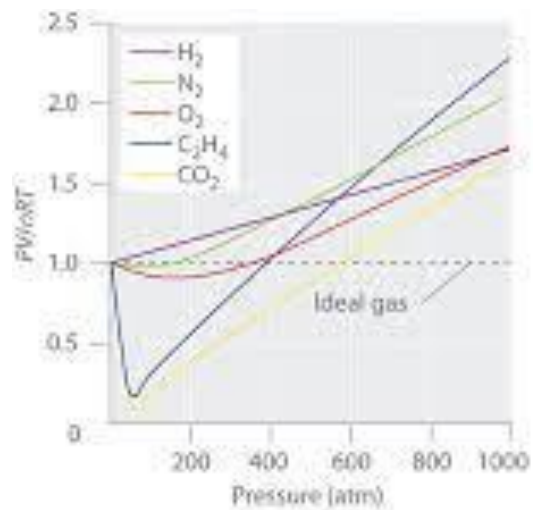
$$u(\vec{r}_i) = u_{repuls} + u_{atrat}$$

$$u_{repuls} = \infty, \text{ para } \vec{r}_i \text{ no volume excluído } V_{excl}$$

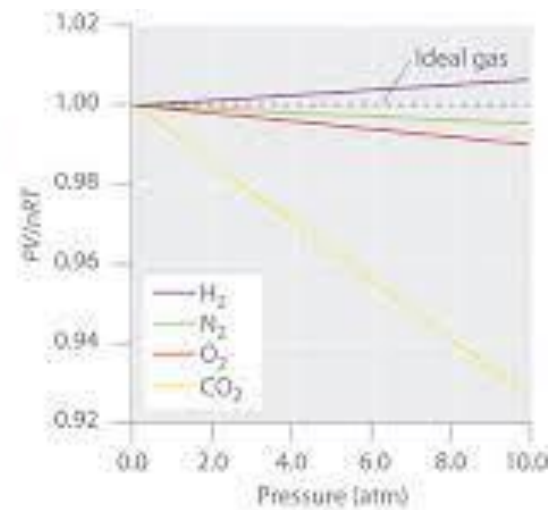
$$u_{atrat} = -\varepsilon n, \text{ em que } n \equiv N/V$$

$$Z(T, V, N) = (V - V_{excl})^N e^{\varepsilon(N/V)/k_B T}$$

Exercício Obtenha a pressão deste fluido.



(a) PV/nRT at high pressures



(b) PV/nRT at low pressures

Extraindo **parâmetros da interação** (do **modelo**) a partir do **experimento**

A expansão em densidades como alternativa

ensemble grande-canônico

$$\Psi(T, V, \mu) = -k_B T \Xi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \sum_{N \geq 0} e^{\beta \mu N} \frac{Z_N(T, V)}{N! \Lambda^{3N}}$$

- O que é o potencial químico?
- potencial para difusão de partículas, caso a densidade não seja uniforme!
- $\mu \propto \ln n$

A expansão em densidades como alternativa

Por que ensemble grande-canônico?

$$-PV = \Psi(T, V, \mu)$$

$$\Psi(T, V, \mu) = -k_B T E(T, V, \mu) = -k_B T \ln \sum_{N \geq 0} e^{\beta \mu N} \frac{Z_N(T, V)}{N! \Lambda^{3N}}$$

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \left\{ \sum_{N \geq 0} \frac{Z_N(T, V)}{N!} \mathfrak{z}^N \right\} = \ln \{ 1 + \sum_{N \geq 1} \frac{Z_N(T, V)}{N!} \mathfrak{z}^N \}, \quad \mathfrak{z} \equiv \frac{e^{\beta \mu}}{\Lambda}$$

A soma em N permite vislumbrar uma série.....

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \left\{ \sum_{N \geq 0} \frac{Z_N(T, V)}{N!} \mathfrak{z}^N \right\} = \ln \{ 1 + \sum_{N \geq 1} \frac{Z_N(T, V)}{N!} \mathfrak{z}^N \}$$

$$\ln(1 + x) \approx x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + o(x^4)$$

$$\frac{pV}{k_B T} = \sum_{j \geq 1} Vb_j(T) \mathfrak{z}^j$$

$$\begin{aligned} Vb_1 &= Z_1, & Vb_2 &= \frac{1}{2} [Z_2 - Z_1^2] \\ Vb_3 &= \frac{1}{3!} [Z_3 - 3Z_1 Z_2 + Z_1^3]. \end{aligned}$$

Mas e a **densidade**?

$$\frac{p}{k_B T} = \sum_{j \geq 1} b_j \mathfrak{z}^j, \quad \mathfrak{z} \equiv \frac{e^{\beta \mu}}{\Lambda}$$

$$n \equiv \frac{N}{V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial(PV)}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(k_B T \frac{\partial \sum_{j \geq 1} b_j \mathfrak{z}^j}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

$\mathfrak{z}$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{z}^j}{\partial \mu} \right)_{T,V} = j \mathfrak{z}^{j-1} \beta \frac{e^{\beta \mu}}{\Lambda} = j \frac{\mathfrak{z}^j}{k_B T}.$$

$$n = \sum_{j \geq 1} j b_j(T) \mathfrak{z}^j$$

Mas e a densidade?

$$\frac{p}{k_B T} = \sum_{j \geq 1} b_j \mathfrak{z}^j$$

$$n = \sum_{j \geq 1} j b_j(T) \mathfrak{z}^j$$

Truque:

$$\mathfrak{z} = \sum_{k \geq 1} a_k n^k,$$

$$n = \sum_{j \geq 1} j b_j \left[\sum_{k \geq 1} a_k n^k \right]^j = \underbrace{b_1 a_1}_{=1} n + \underbrace{(b_1 a_1 + 2 b_2 a_1^2)}_{=0} n^2 + \underbrace{(\dots)}_{=0} n^3 + \dots$$

$$\frac{p}{k_B T} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + o(n^4)$$

$$B_2(T) = \frac{1}{2V} [Z_2 - Z_1^2]$$

$$B_3(T) = \frac{1}{3V} [3Z_2^2 - Z_3 + 3Z_1^4 - 6Z_1^2 Z_2 + 3Z_1 Z_2 + Z_1^3]$$

.....

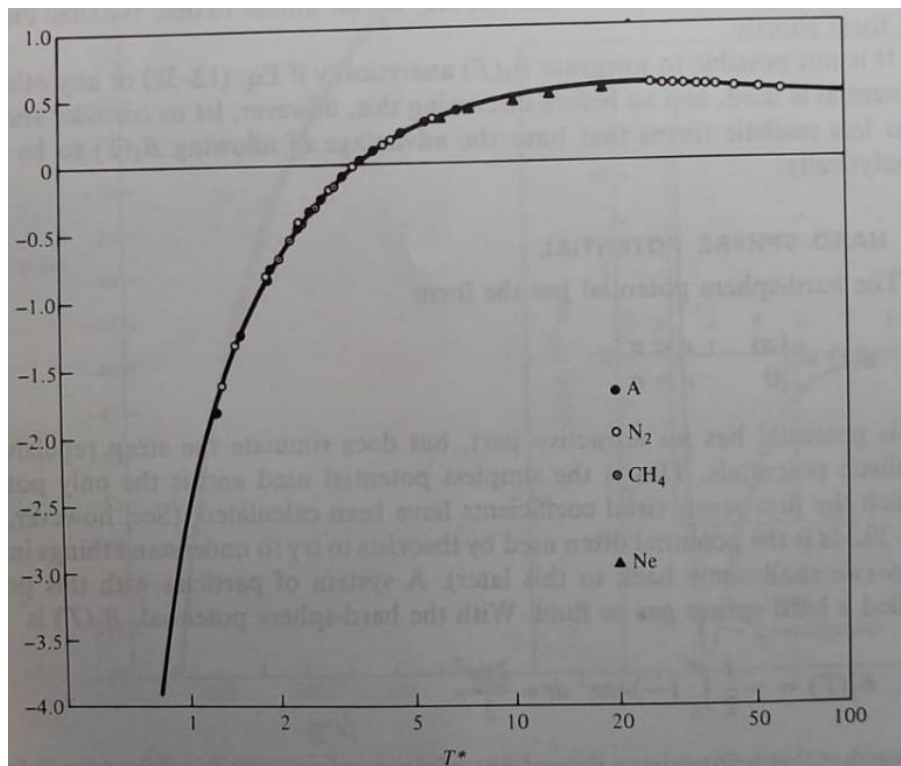
Exercício – pressão de esferas duras

$$u(r_{ij} < \sigma) = \infty \quad e \quad u(r_{ij} > \sigma) = 0$$

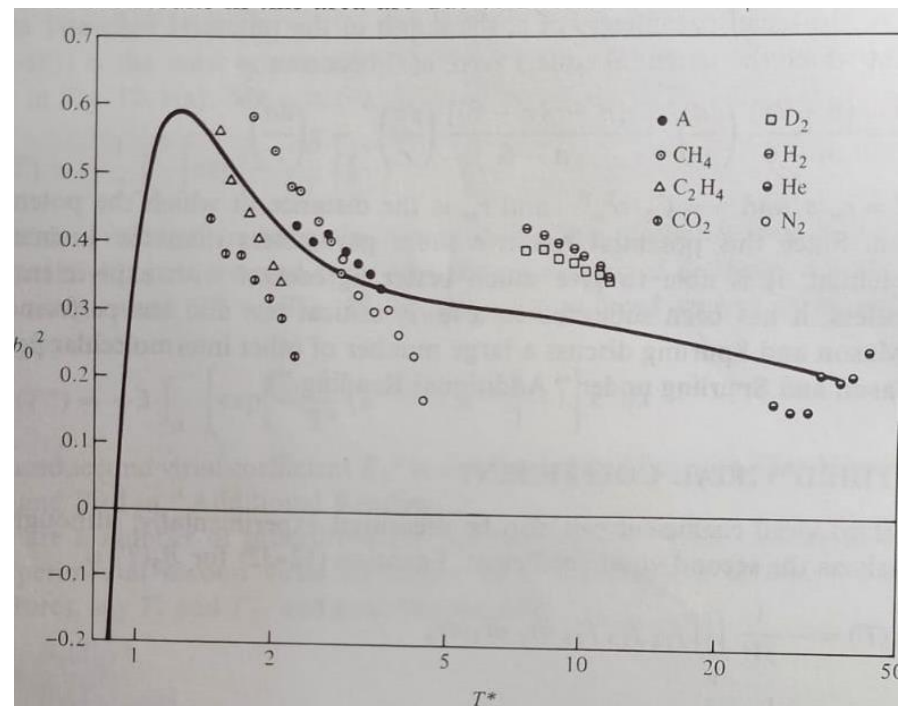
$$\frac{p}{k_B T} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + o(n^4),$$

Calcule o 2º coeficiente virial

$$B_2(T) = \frac{1}{2V} [Z_2 - Z_1^2]$$



The solid line is the reduced virial coefficient for the Lennard-Jones 6-12 potential as function of the reduced temperature T^* . Experimental data of a number of substances are also given. (From J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: Wiley, 1954.)



6. The reduced third virial coefficient for the Lennard-Jones potential. The experimental values have been reduced using values of ϵ and σ determined by fitting the second virial coefficient to experimental data. The nonspherical molecules (carbon dioxide and ethane) deviate markedly from the calculated curve. Also the light gases (hydrogen, deuterium, and helium) exhibit different behavior because of quantum effects. (From R. B. E. L. Spotz, and J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* 18, 1395, 1950.)