

Física Estatística de moléculas de interesse biológico

Transições de fase em modelos estatísticos mínimos

- (i) *Transição líquido gás*
- (ii) *Transição de polímero em solução*
- (iii) *Transição de fase ordem-desordem em membranas*
- (iv) *Transições líquido-líquido em água*

Líquido de rede na aproximação de campo médio - transição líquido-gás

(veja notas de aula 4, seção 2)

A transição de fases líquido-gas, para sistemas reais, é representada em dois tipos de diagrama:

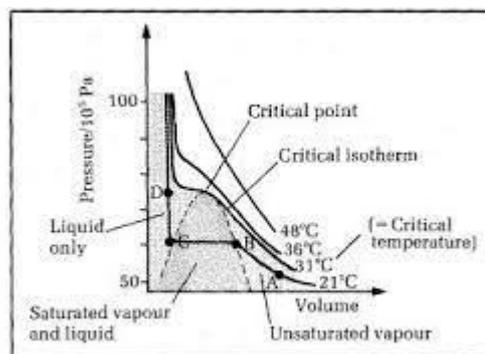
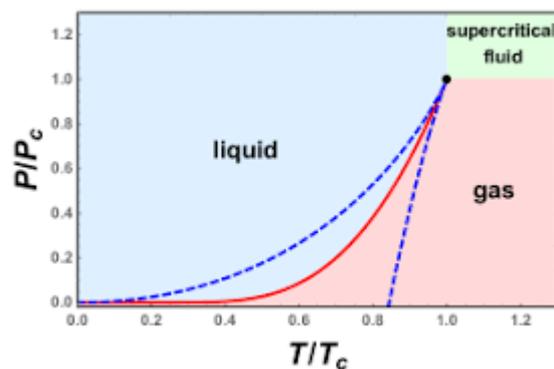
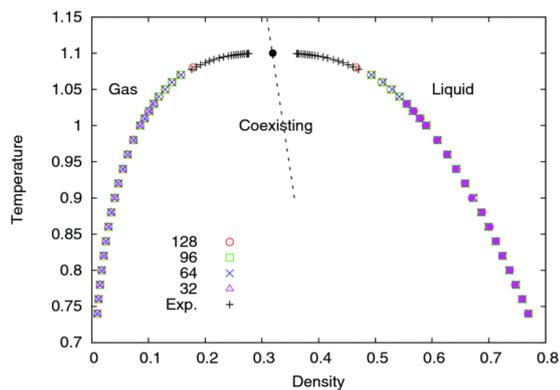


Figure 10.19 CO isotherms of p against V



Figuras de 1) Phase diagram and universality of the Lennard-Jones gas-liquid system, J. Chem. Phys. 136, 204102 (2012);

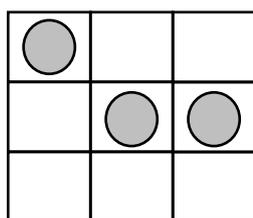
2) <https://doi.org/10.1063/1.4720089>; 2) <https://www.arxiv-vanity.com/papers/1909.03887/>

3) https://www.sciwebhop.net/sci_web/physics/a-level/turningpoints/absolute_zero/andrewsexperiment.htm

Um modelo “bom” deve ser capaz de reproduzir estes comportamentos.

Modelo de fluido de rede

O modelo de Lennard Jones para a interação entre moléculas, e que é capaz de reproduzir, em simulações, as propriedades estruturais de fluidos simples, é simplificado, na rede, tomando-se a interação repulsiva (A/r^{12}) pela proibição de superposição de partículas na mesma célula da rede. Quanto à interação atrativa, ($-BA/r^6$), esta interação é representada na rede atribuindo-se uma energia – a pares de primeiros vizinhos:



N partículas
 \check{V} células
 Volume $V = \check{V}v_0$
 pares de partículas vizinhas interagem com energia $-\epsilon$

Pode-se descrever a energia de interação entre as moléculas através da expressão

$$E = -\epsilon \sum_{\text{pares de 1os vizinhos } i,j} \eta_i \eta_j,$$

em que $\eta_i = 0,1$ representa a célula i vazia ou ocupada.

Para obter as propriedades térmicas do modelo, precisamos calcular a função de partição canônica:

$$Z(T, V, N) = \sum_{\text{config espaciais}} e^{-\beta E} = \sum_{\text{config espaciais}} e^{\beta - \epsilon \sum_{i,j} \eta_i \eta_j}.$$

Já sabemos que a soma sobre as configurações só é possível em casos muito especiais: nos modelos em uma dimensão ou em casos especiais de modelos bidimensionais.

Exercício Escreva a função de partição para o sistema representado acima, de 3 partículas em 9 células, e verifique a dificuldade.

A alternativa mais simples para o cálculo aproximado de propriedades estatísticas dos modelos de partículas interagentes é o modelo de campo médio, em que substituímos a interação entre pares de moléculas vizinhas por uma interação de cada partícula com todas as outras partículas, independente da distância. Mas como transformar uma interação que depende da distância em uma interação independente da distância? Podemos relacionar a distância com a densidade: quanto maior a densidade, menor a distância *média* entre as moléculas.

Retomando o potencial atrativo Lennard Jones: neste, quanto mais a distância entre duas moléculas se aproxima do mínimo do potencial LJ, menor a energia potencial do par. Reunindo

estas duas ideias, temos que, quanto maior a densidade, menor a energia potencial média do sistema de partículas. Assim, a atração entre moléculas simples pode ser representada pelo potencial

$$V(\vec{r}_i) = -\alpha n = -\alpha N/V$$

e a energia potencial das N moléculas é dada por $E = -\alpha \frac{N^2}{V}$. Como escolher o parâmetro α ?

Sabemos calcular a energia do sistema completamente cheio ($N = V$) e ordenado, numa rede quadrada. Nesse caso, como cada partícula tem 4 vizinhos, o número total de pares é $2N$ (em condições de contorno periódicas), e a energia total é $-2\varepsilon N = -\alpha N$, portanto $\alpha = 2\varepsilon$. Para uma densidade arbitrária, diferente de 1, a energia é dada por

$$E = -2\varepsilon \frac{N^2}{V},$$

e é independente da configuração espacial. A função de partição fica

$$Z(T, V, N) = \sum_{\text{config espaciais}} e^{2\beta\varepsilon \frac{N^2}{V}} = e^{2\beta\varepsilon \frac{N^2}{V}} \sum_{\text{config espaciais}} 1.$$

O somatório corresponde ao número de configurações espaciais do modelo:

$$\Omega(V, N) = \frac{\check{V}!}{N! (\check{V} - N)!},$$

portanto

$$Z(T, V, N) = \frac{\check{V}!}{N! (\check{V} - N)!} e^{2\beta\varepsilon \frac{N^2}{V}}.$$

A energia livre de Helmholtz fica

$$F(V, N) = -k_B T \ln Z = -2\varepsilon \frac{N^2}{V} - k_B T \{ \check{V} \ln \check{V} - N \ln N - (\check{V} - N) \ln (\check{V} - N) \}.$$

A pressão do modelo pode ser obtida a partir da derivada parcial em relação ao volume:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -2\varepsilon \frac{N^2}{V^2} - k_B T \{ \ln \check{V} - \ln (\check{V} - N) \} \frac{1}{v_0} = -2\varepsilon \frac{N^2}{V^2} - k_B T \{ \ln \left(1 - \frac{N}{\check{V}} \right) \} \frac{1}{v_0}.$$

Vamos escrever a pressão em função da densidade $n \equiv \frac{N}{\check{V}}$:

$$P = -2\varepsilon n^2 - \frac{k_B}{v_0} T \ln(1 - n).$$

Essa expressão para a pressão reproduz a do gás ideal, para baixas densidade, pois

$$P = \frac{k_B}{v_0} n + o(n^2) \approx \frac{k_B N}{v_0 \tilde{V}} = k_B \frac{N}{V}.$$

Além disso, para baixas temperaturas a pressão apresenta “laços” de van der Waals, que podem ser determinados da condição

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T = -4\varepsilon n + \frac{k_B}{v_0} T \frac{1}{1 - n} = 0.$$

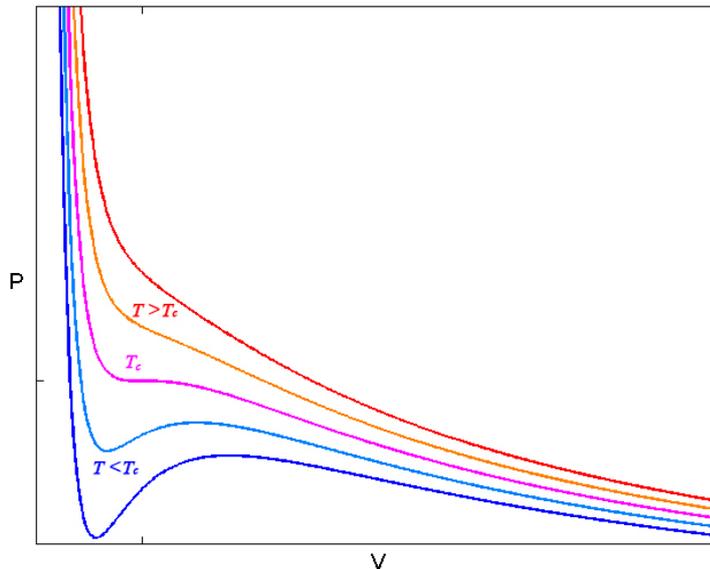
Essa condição é satisfeita para

$$n^2 - n + \frac{t}{4} = 0,$$

para $t \equiv \frac{k_B T}{\varepsilon}$. Portanto, a pressão apresenta 2 extremos para $n = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - t}$, desde que $t < 1$.

Exercício Desenhe o gráfico da pressão como função da densidade. Repare nos limites permitidos para a densidade.

Os “laços” da pressão implicam na possibilidade de coexistência. Retomamos a dependência em relação ao volume, para visualizar uma representação mais familiar dos laços:



Como relacionar este comportamento com o das figuras experimentais do início desta seção?

O que fazemos é aceitar a descrição do modelo para as fases homogêneas, de gás e de líquido, e ligamos os dois “ramos” por um patamar. A pressão é uma derivada da energia livre. Portanto,

$$F(T, V_2, N) - F(T, V_1, N) = - \int_1^2 P dV.$$

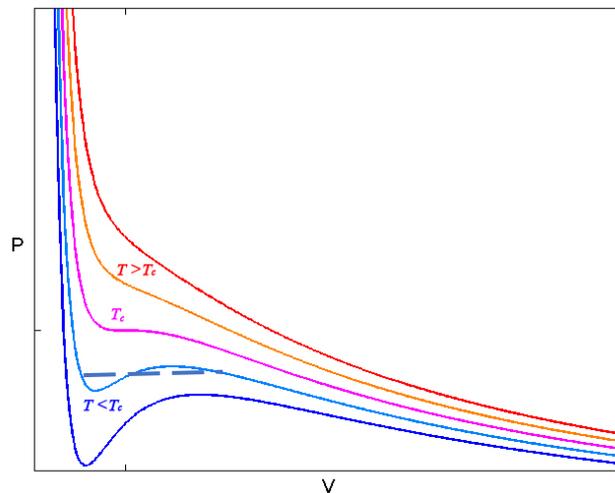
Se adotamos para os limites da integral os volumes das fases líquida e gasosa, $V_{liq}(T)$ e $V_{gas}(T)$, na temperatura T , o procedimento é comparar

$$F(T, V_{gas}, N) - F(T, V_{liq}, N) = - \int_{V_{liq}}^{V_{gas}} P_{modelo} dV$$

e

$$F(T, V_{gas}, N) - F(T, V_{liq}, N) = P_{cx}(T) [V_{liq}(T) - V_{gas}(T)]$$

para obter $P_{cx}(T)$.



Graficamente, o procedimento consiste em encontrar a pressão, para uma dada temperatura, que divide a curva em segmentos que formam “áreas” iguais.

Laços do potencial químico

Ocorre que este procedimento é muito mais simples, do ponto de vista matemático, se utilizado em relação ao potencial químico μ , ao invés de utilizado para a pressão P . Por isso, vamos calcular o potencial químico do modelo e investigar a presença de coexistência de fase.

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -4\varepsilon \frac{N}{V} + k_B T \ln \frac{N}{\tilde{V} - N} = -4\varepsilon n + k_B T \ln \frac{n}{1-n}.$$

Como a pressão P , o potencial químico μ tem laços com extremos em $n = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1-t}$ para

$t < 1$. Porém, diferentemente de P , μ possui laços simétricos em relação a $n = \frac{1}{2}$. Definimos

$n = \frac{1}{2} \pm \Delta$, e reescrevemos $\frac{\mu}{4\varepsilon} = -\frac{1}{2} \mp \Delta + \frac{t}{4} \ln \frac{\frac{1}{2} \pm \Delta}{\frac{1}{2} \mp \Delta}$, o que leva a

$$\frac{\mu}{4\varepsilon} + \frac{1}{2} = \mp \Delta + \frac{t}{4} \ln \frac{\frac{1}{2} \pm \Delta}{\frac{1}{2} \mp \Delta}.$$

Na região do laço, μ é antisimétrico em relação a $\frac{1}{2}$, portanto quando adotamos o procedimento descrito para a pressão, isto é

$$F(T, n_{gas}) - F(T, n_{liq}) = \int_{n_{liq}}^{n_{gas}} \mu_{modelo} dN = \int_{n_{liq}}^{\frac{1}{2}} \mu_{modelo} dN + \int_{\frac{1}{2}}^{n_{gas}} \mu_{modelo} dN = -2\varepsilon [n_{gas}(T) - n_{liq}(T)]$$

e

$$F(T, n_{gas}) - F(T, n_{liq}) = \mu_{cx}(T) [n_{gas}(T) - n_{liq}(T)]$$

verificamos que

$$\mu_{cx} = -2\varepsilon.$$

Na coexistência, portanto,

$$\pm\Delta = \frac{t_{cx}}{4} \ln \frac{\frac{1}{2} \pm \Delta}{\frac{1}{2} \mp \Delta},$$

o que permite obter a função que descreve a coexistência no plano (n, t) :

$$t_{cx} = \frac{4\Delta}{\ln \left[\frac{\frac{1}{2} + \Delta}{\frac{1}{2} - \Delta} \right]}.$$

Exercício Esboce um gráfico para a linha de coexistência $t_{cx}(n)$ e compare com o gráfico experimental.

Exercício Obtenha uma expressão para a pressão de coexistência, $P_{cx}(T)$, em função de t e de $\Delta(t)$. A falta de simetria na expressão da pressão torna mais difícil a comparação com o caso experimental.