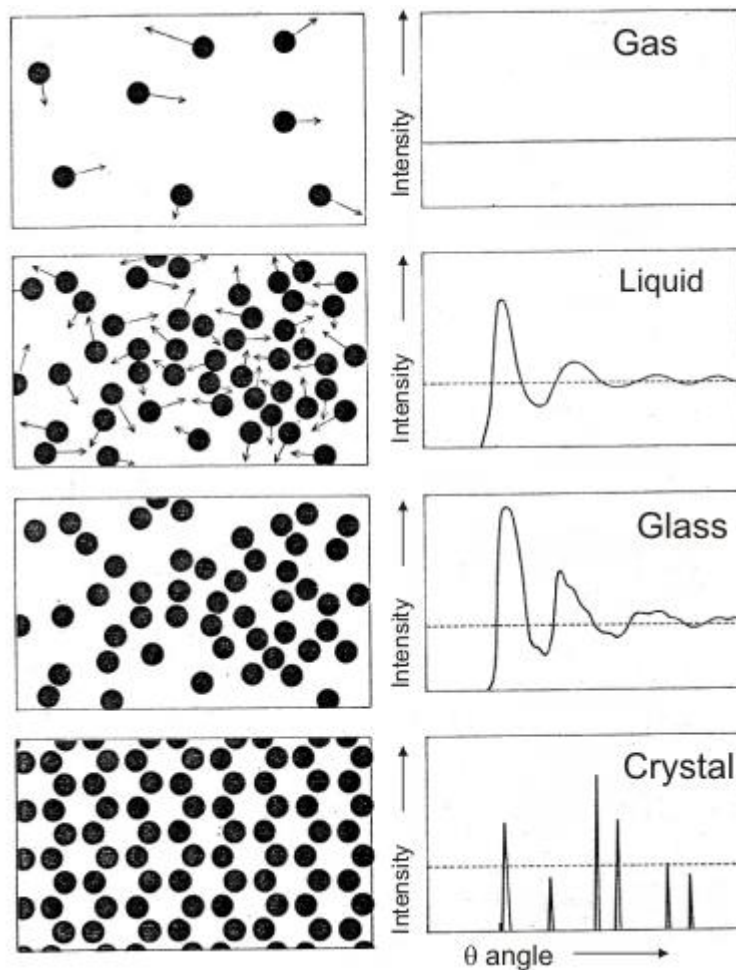


Física Estatística de moléculas de interesse biológico

I. Termoestatística

1. Gás, líquido e sólido

O objeto da Física Estatística é descrever as propriedades **macroscópicas** de equilíbrio de **conjuntos de átomos**, decorrentes de seu conjunto de posições e velocidades, na ausência de fluxo de energia ou matéria (o que define **equilíbrio termodinâmico**).



A radiação eletromagnética coloca em oscilação os elétrons dos átomos que reemitem. Medindo a intensidade da luz (raio-X) espalhada em diferentes direções pode-se ter uma idéia da localização dos átomos.

A distribuição espacial de moléculas em diferentes fases da matéria pode ser investigada através de técnicas de espalhamento de raio-X e auxiliam na formulação de hipóteses sobre a distribuição espacial de átomos e moléculas nas diferentes fases da matéria (figura de <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/welcome-en.html>).

Propriedades da matéria em suas diversas fases podem ser obtidas experimentalmente e constituem as propriedades macroscópicas do coletivo de átomos e moléculas. Duas das mais simples são as que correspondem à pressão de gases a temperatura e pressão ambiente e o calor específico de sólidos, descritas matematicamente pelas relações

$$PV = nRT$$

e

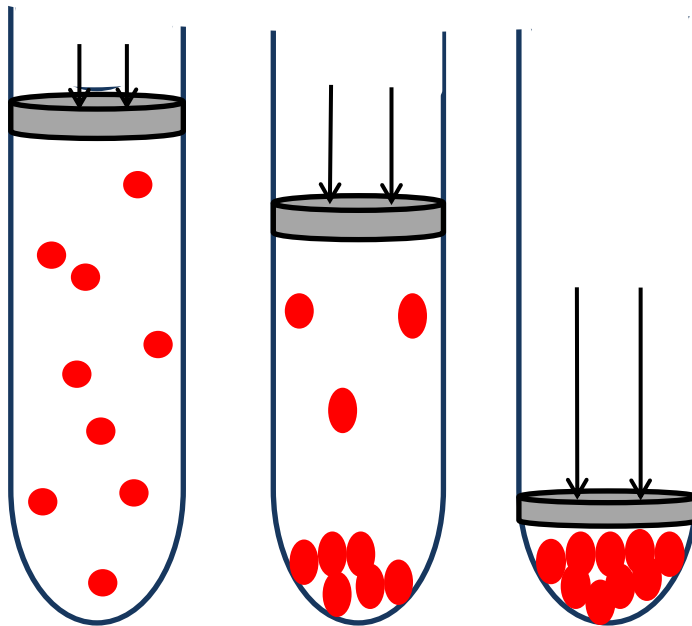
$$c \equiv \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = 3R ,$$

onde n é o número de mols e R a constante dos gases.

2. Transição de fase

As fases da matéria, ou seja, do mesmo conjunto de moléculas, surgem sob diferentes condições de temperatura ou pressão. Aumentando a pressão a temperatura constante, podemos transformar gás em líquido. Mantendo a pressão constante, podemos transformar líquido em gás, com o aumento da temperatura.

A figura ilustra uma compressão isotérmica. Em baixa pressão, o volume é grande e a densidade é baixa. Aumentando a pressão, a um certo ponto surge um menisco separando duas regiões de densidades diferentes: é a **coexistência** entre líquido e gás. O volume diminui a pressão constante, isto é, sem necessidade de aumentar a pressão, com a diminuição do volume gasoso e o aumento do volume líquido. Quando o menisco desaparece, o volume só diminui se a pressão for aumentada.



Questão Desenhe isotermas da pressão em função do volume para a situação de coexistência pressão-volume.

Gás de Van der Waals No final do século XIX, Van der Waals propôs que a transição líquido-gás fosse descrita pela expressão $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$. Esta expressão é até hoje base para a descrição da coexistência de fases.

3. Física Estatística e modelos

Os modelos da Física Estatística para sistemas de moléculas baseiam-se em hipóteses a respeito de características das moléculas e de suas interações. Um tratamento estatístico do conjunto de moléculas em interação leva ao cálculo de propriedades macroscópicas que são comparadas com propriedades experimentais.

O início da física estatística: modelo mecânico para a pressão do gás ideal

Muitos gases reais, em pressão e temperatura ambiente, apresentam em experimentos uma pressão que pode ser descrita matematicamente pela relação

$$pV = nRT,$$

onde n é o número de mols. Pode-se considerar que o modelo que estabeleceu a "pedra fundamental" da física estatística é o modelo cinético para gases que está em acordo com esta propriedade experimental. Vamos considerar a versão mais simples desse modelo:

- (i) N "átomos" deslocam-se livremente com velocidades iguais $\{v_i\}$ nas 3 direções dos eixos coordenados em uma caixa cúbica de aresta L ;*
- (ii) os "átomos" deslocam-se sem interagir (e portanto não se chocam entre si, sendo "invisíveis" uns aos outros);*
- (iii) os "átomos" chocam-se com as paredes conservando sua energia cinética, invertendo, portanto o sentido de seus movimentos;*

*Vamos propor um cálculo da pressão **média** exercida pelas moléculas em uma das paredes, a parede 1:*

força média de uma molécula Uma molécula i que "viaja" em direção à esta parede com velocidade v_i , bate e volta na parede, e sofre uma variação de momento linear $2mv_i$. A força na parede devido a esta molécula i é $f_i = m \frac{dv_i}{dt}$, pois a velocidade da molécula varia durante o choque. Mas como queremos calcular um efeito médio, vamos considerar o tempo entre duas colisões desta molécula com a parede, $2L/v_i$, sendo v_i uma velocidade constante. Então a força média exercida por esta molécula na parede é $\bar{f}_i = \frac{2mv_i}{2L/v_i} = \frac{mv_i^2}{L}$.

pressão média de $N/3$ moléculas Se temos $N/3$ moléculas se deslocando em cada uma das 3 direções no volume $V = L^3$, então a força média na parede 1 é $F_1 = \sum_{i=1}^{N/3} f_i = \sum_{i=1}^{N/3} \frac{mv_i^2}{L} = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^{N/3} v_i^2 = \frac{N}{3} \frac{m}{L} \langle v^2 \rangle$, onde $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N/3} \sum_{i=1}^{N/3} v_i^2$. A pressão na parede 1 é $p_1 = \frac{F_1}{L^2} = \frac{N}{L^3} \frac{m}{3} \langle v^2 \rangle$. Como a pressão na parede 1 deve ser igual à pressão em qualquer uma das outras paredes, então podemos escrever

$$p_{\text{modelo}} = \frac{N}{V} \frac{m}{3} \langle v^2 \rangle$$

Pressão experimental e pressão do modelo Se comparamos a pressão do gás real, $p_{\text{exp}} = \frac{nRT}{V}$, com a pressão do modelo cinético, $p_{\text{modelo}} = \frac{N}{V} \frac{m}{3} \langle v^2 \rangle$, poderemos considerar o modelo "bom" se pudermos identificar a temperatura absoluta com alguma fração da energia cinética, isto é:

$$nRT = N \frac{m}{3} \langle v^2 \rangle$$

ou

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} \frac{nR}{nN_A} T = \frac{3}{2} k_B T.$$

Mas como saber se o modelo é "bom"? É preciso que essa relação entre energia cinética molecular média e temperatura apareça também em outras propriedades experimentais. E é o que acontece.

Energia média e calor específico do modelo Em nosso modelo, moléculas não interagem, portanto possuem apenas energia cinética e, portanto, a energia média do sistema de N moléculas é dado por

$$\langle E \rangle_{\text{modelo}} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} = N \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = N \frac{3}{2} k_B T,$$

O calor específico do sistema-modelo, a volume constante, é

$$c_{V,\text{modelo}} = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{1}{n} N \frac{3}{2} k_B = \frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R.$$

Em temperatura ambiente, muitos gases reais apresentam calor específico a volume constante dado por

$$c_{V,\text{exp}} = \frac{3}{2} R.$$

Assim, as hipóteses do modelo levam a uma **descrição coerente de duas propriedades experimentais independentes**.

Átomos, moléculas ou agregados de moléculas (que doravante denominaremos *partículas*) não permanecem estacionários, mas “passeiam” por diferentes posições, acelerando ou freando sob a ação das forças que atuam entre os mesmos, “trocando” energia entre si. Na teoria que se chama Física Estatística, a sequência de “fotos” que constitui o “filme” do movimento das partículas é “embaralhada” e a frequência de fotos iguais é contabilizada. Para que?

Tempo de medida e médias térmicas O resultado de uma medida experimental, por exemplo, da temperatura do conjunto de partículas, é, na verdade, uma média temporal sobre as energias cinéticas de translação das moléculas,

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{N\Delta t} \int_0^{\Delta t} dt \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2(t)}{2}$$

onde N é o número de partículas e Δt é o tempo de medida. Em geral, o tempo de medida é muito maior (gostamos de dizer que é “infinitamente” maior) que o tempo de movimento das partículas. Para átomos, podemos calcular esse tempo aproximadamente, imaginando que a velocidade é dada pela relação $\langle mv^2/2 \rangle = 3k_B T/2$ (de onde vem essa relação?) e que distância típica é da ordem de angstroms. Então, o tempo médio entre choques dos átomos deve ser da ordem de 10^{-13} seg!

Questão Obtenha este número e verifique se o valor acima está correto.

Durante o tempo de medida, as partículas passeiam por “infinitas” diferentes configurações. Do ponto de vista da média, o que importa é a soma dos intervalos de tempo em que permaneceu em cada configuração, independente da sequência temporal específica. Isto é, podemos reescrever a média temporal acima da seguinte forma

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{N\Delta t} \int_0^{\Delta t} dt \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2(t)}{2} = \frac{1}{\Delta t} \sum_{\nu} \delta t_{\nu} \frac{mv_{\nu}^2}{2} = \sum_{\nu} \frac{\delta t_{\nu}}{\Delta t} \frac{mv_{\nu}^2}{2} = \sum_{\nu} p_{\nu} \frac{mv_{\nu}^2}{2}$$

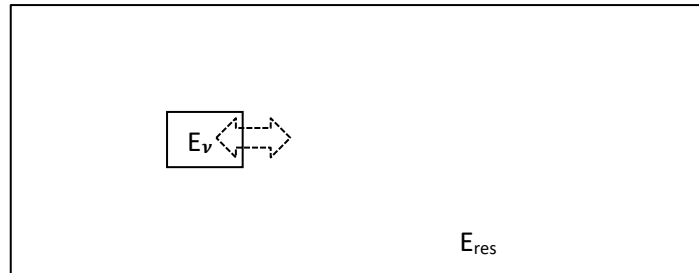
onde δt_{ν} é o tempo total em que a partícula permaneceu com configuração ν . Assim, podemos substituir a média temporal por uma média sobre frequências de configurações. A hipótese adotada pela física estatística é de que, no tempo da medida, todas as configurações possíveis ao sistema de partículas são visitadas, permitindo-se substituir a média temporal por uma média sobre todas as configurações possíveis, ou no jargão da física estatística, efetuar uma média no *ensemble*. O que constitui, também no jargão da física estatística, a *hipótese ergódica*, de que as médias temporal e as médias sobre todas as configurações são equivalentes. Para tanto, é necessário apenas “inventar” uma distribuição de probabilidades

$p_{\nu} \leftrightarrow \frac{\delta t_{\nu}}{\Delta t}$. É aí que entra a estatística!

Probabilidades e ensembles Um dos postulados mais fundamentais da física estatística é que

em um sistema **isolado**, de energia E e volume V constantes, **todas as configurações ν** possíveis, $\Omega(E,V)$, são **igualmente prováveis**, isto é, $p_\nu(\text{sistema isolado}) = \frac{1}{\Omega}$.

A partir deste postulado, podemos deduzir as distribuições de probabilidades para as configurações de partículas sob outras condições termodinâmicas. A mais conhecida é a condição de banho térmico: o sistema analisado encontra-se contido em um volume rígido no interior de um “grande” banho, com o qual troca energia através das paredes rígidas. O nosso



“pequeno” sistema, de energia E , troca “pequenas” quantidades de energia com o sistema “grande”, ou banho, de energia E_{res} , no qual está imerso. Se os dois em conjunto constituem globalmente um sistema isolado, com energia $E_0 = E_{res} + E$, a hipótese de *equiprobabilidade* para o sistema global leva* à distribuição de probabilidades para o sistema “pequeno” conhecida como distribuição de Boltzmann,

$$p_\nu(\text{sistema em banho térmico}) = \frac{e^{-\frac{E_\nu}{kT}}}{Z}$$

em que E_ν é a energia da configuração espacial ν do sistema de N partículas.

No jargão da física estatística, o primeiro ensemble é o *ensemble microcanônico* e o segundo, o *ensemble canônico*.

*De acordo com o princípio da equiprobabilidade para o sistema composto,

$p_\nu = \frac{\Omega(E_{res} = E_0 - E_\nu)}{\Omega(E_0)}$. Utilizamos a definição estatística de entropia, para escrever

$S_{res}(E_{res}) = k_B \ln(\Omega(E_{res}))$. Como a energia do sistema pequeno (ou do reservatório) não é fixa, definimos sua energia interna como a energia média do mesmo: $U = \langle E \rangle$. Efetuamos uma expansão da função entropia do reservatório em torno da energia média do sistema pequeno, isto é,

$$S_{res}(E_{res} = E_0 - E_\nu + U - U) \\ \approx S_{res}(E_{res} = E_0 - U) + [\partial S_{res} / \partial E_{res}]_{(E_{res} = E_0 - U)} (U - E_\nu) = S_{res}(E_{res} = E_0 - U) + (1/T)(U - E_\nu).$$

Substituindo na expressão de p_ν , obtemos

$$k_B^{-1} \ln(p_\nu) = S_{res}(E_{res} = E_0 - U) + (1/T)(U - E_\nu) - S_{tot}(E_0) = -S(U) + (1/T)(U - E_\nu),$$

$$\text{portanto } p_\nu = e^{-\frac{E_\nu}{k_B T}} e^{\frac{1}{T}(U - TS)}.$$

O postulado da equiprobabilidade para sistema isolado leva a estabelecer, para um sistema imerso em banho térmico a probabilidade mais conhecida como “peso de Boltzmann”. Mais precisamente,

$$p_{\text{configuração } \nu}(T, V, N \text{ constantes}) = \frac{\exp\left(-\frac{E_{\nu}}{k_B T}\right)}{Z(T, V, N)}, \quad (2.2)$$

onde $Z(T, V, N)$ é definida em termos da energia livre de Helmholtz $F(T, V, N)$ através da relação

$$Z(T, V, N) = -k_B T \ln(F(T, V, N)). \quad (2.3)$$

No entanto, devido a uma das propriedades das probabilidades, que define que a soma de probabilidades de todos os eventos possíveis deve ser igual a um, a função $Z(T, V, N)$ pode ser interpretada como uma “constante” de normalização,

$$\sum_{\nu} p_{\nu} = \sum_{\nu} \frac{\exp\left(-\frac{E_{\nu}}{k_B T}\right)}{Z(T, V, N)} = 1, \quad (2.4)$$

o que permite que seja calculada para modelos específicos.

Uma vez definida a distribuição de probabilidades, as médias de diferentes grandezas no sistema em banho térmico, ou, em linguagem mais técnica, no ensemble canônico, podem ser calculadas. Por exemplo, a energia média será dada por

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu} E_{\nu} p_{\nu}, \quad (2.5)$$

com p_{ν} dado por (2.2) e (2.4).

Em resumo, é possível obter as propriedades termodinâmicas de um modelo estatístico da seguinte forma:

- i. Definimos os estados microscópicos ou configurações ν do modelo, bem como as energias de cada configuração, E_{ν} .
- ii. Calculamos a função de partição $Z(T, V, N)$ (Eq 2.4).
- iii. Obtemos a energia livre de Helmholtz $F(T, V, N)$ (Eq. 2.3) e as equações de estado de interesse, a partir das derivadas parciais de $F(T, V, N)$.
- iv. Obtemos as médias térmicas, ou no ensemble, das propriedades de interesse, $\langle \dots \rangle$ (Eq. 2.5)

4. Termodinâmica - breve revisão

A Termodinâmica é uma teoria do macroscópico, da matéria com dimensões visíveis. Suas variáveis correspondem a grandezas mensuráveis, e, portanto, dizem respeito ao comportamento conjunto das partículas que compõem a matéria. A teoria estrutura-se em termos de algumas leis relativas à energia (“A energia do universo é constante.”), à entropia (“A entropia do universo cresce sempre.”) e à temperatura.

Relações entropia-energia Para fluidos simples, o reconhecimento de que o calor era uma forma de energia levou a incluí-lo nas transformações mecânicas, de forma que o teorema do trabalho descrito na relação

$$W = \int_1^2 F dx = \Delta E_{12}^{cin},$$

generalizado para o grande número de partículas que constitui o fluido, foi substituído pela relação

$$\Delta E_{12}^{cin} + \Delta E_{12}^{pot} = W - calor\ absorvido,$$

ou, na forma mais conhecida, $dU=dQ-dW$. A nova interpretação do calor leva também à invenção da grandeza entropia, definida como $dS=dQ/T$, permitindo reescrever $dU=TdS-pdV$, em que p é a pressão do fluido e V o volume. Ao calor e ao trabalho podem ser adicionadas outras variações que modificam a energia interna, como as decorrentes de propriedades elétricas ou magnéticas. E, ainda, se nosso sistema, ao invés de um número fixo de partículas, N , contém um número variável de partículas, podendo receber ou perder partículas, que trazem ou levam energia, incluímos essa fonte de variação na expressão de dU :

$$dU = Tds - PdV + \mu dN$$

em que μ recebe o nome de potencial químico. As propriedades termodinâmicas de equilíbrio de um fluido estão, em geral, contidas na relação entre as quatro grandezas, energia interna U , entropia S , volume V e número de partículas N , chamada de **relação fundamental** do fluido, e expressa através das funções entropia $S(U,V,N)$ ou energia interna $U(S,V,N)$.

Variáveis intensivas e equações de estado Do ponto de vista matemático, portanto, podemos interpretar as variáveis que chamamos de intensivas em termos de derivadas parciais da entropia ou energia:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}, \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$$

ou

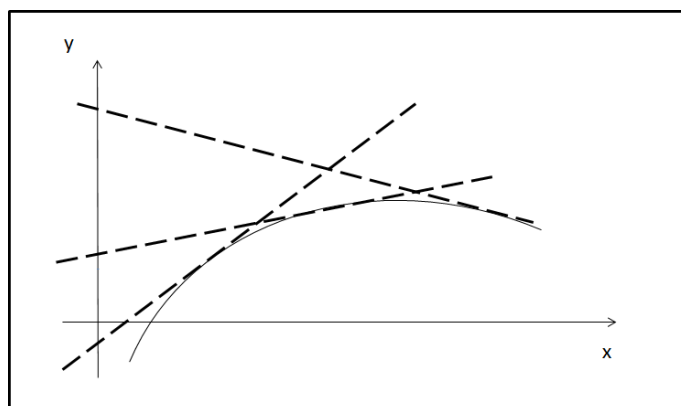
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}.$$

A identificação das variáveis que devem permanecer fixas, nas expressões das derivadas parciais, parece ser desnecessária e cansativa, mas, como veremos adiante, é importante, do ponto de vista técnico, pois lidaremos com múltiplas variações das definições que acabamos de discutir.

As equações para as variáveis intensivas, temperatura, pressão e potencial química, são chamadas de *equações de estado*. Essas equações compreendem informação parcial sobre a termodinâmica do sistema em questão, uma vez que são obtidas a partir de derivadas parciais de *relações fundamentais*.

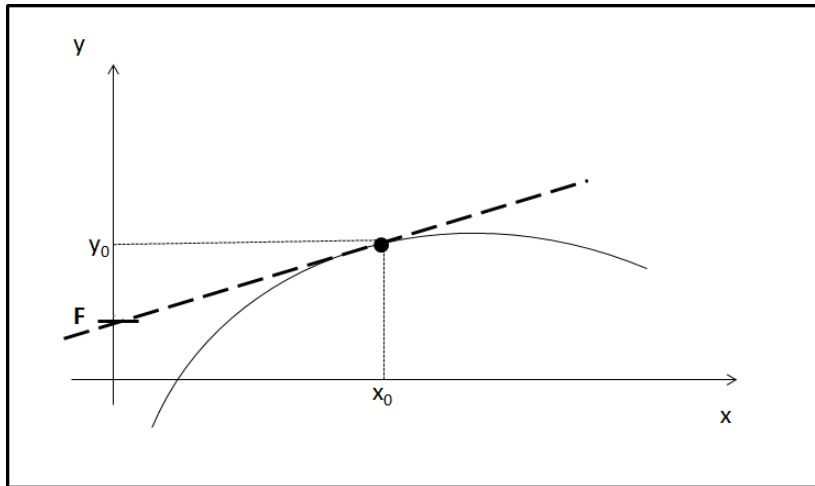
Energias livres e entalpias As funções termodinâmicas energia $U(S,V,N)$ ou entropia $S(U,V,N)$ de um determinado sistema devem conter toda a informação termodinâmica sobre este sistema. Mas por que encontramos tantos outros potenciais termodinâmicos utilizados na literatura de termodinâmica e física estatística: a energia livre de Helmholtz, a energia livre de Gibbs, a entalpia, o potencial grande-canônico... Na verdade, todos estes potenciais são equivalentes, do ponto de vista de que descrevem as mesmas propriedades termodinâmicas. Para entender isso, vamos fazer uma digressão matemática.

Transformadas de Legendre* Uma função $y=y(x)$ descreve a relação entre um conjunto de pontos (x, y) no espaço x - y . Graficamente, a função é representada por alguma curva no espaço x - y . No entanto, podemos descrever a **mesma** relação entre as coordenadas x e y destes pontos em termos das **tangentes** à curva:



À cada ponto da curva, descrito por dois números x e y , podemos associar uma reta tangente à curva no mesmo ponto, sendo que cada tangente pode ser descrita também por dois números, p e F , que são o coeficiente angular e o coeficiente linear da mesma. A reta tangente ao ponto (x_0, y_0) pode ser descrita em termos de sua inclinação $p = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x=x_0}$ e do coeficiente linear F . F e p guardam a relação $p = \frac{y_0 - F}{x_0}$, ou $F = y_0 - px_0$. Assim, o conjunto de pontos (x, y) que descreve a função $y(x)$ tem representação equivalente no conjunto de pontos (p, F) descrito pela função $F(p)$. $F(p)$ é denominada a transformada de Legendre de $y(x)$.

* Na mecânica, utiliza-se também a transformada de Legendre que relacionam as funções Lagrangiana e Hamiltoniana, por exemplo, mas utiliza-se uma convenção de sinal diferente.



Os potenciais termodinâmicos, como as energias livres e a entalpia, são transformadas de Legendre da energia interna $U(S,V,N)$. Mas como a energia interna é função de três variáveis, há várias transformadas de Legendre possíveis:

energia livre de Helmholtz $F(T, V, N) = U - \frac{\partial U}{\partial S} S \rightarrow F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS(T, V, N)$

energia livre de Gibbs $G(T, P, N) = F - \frac{\partial F}{\partial V} V \rightarrow G(T, P, N) = F(T, P, N) + PV(T, P, N)$

entalpia $H(S, P, N) = U - \frac{\partial U}{\partial V} V \rightarrow H(S, P, N) = U(S, P, N) + PV(S, P, N)$

potencial grande-canônico $\Psi(T, V, \mu) = F - \frac{\partial F}{\partial N} N \rightarrow \Psi(T, V, \mu) = G(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu)$

Com mais um pouco de matemática, podemos identificar as derivadas parciais dos potenciais termodinâmicos. Por exemplo, para a energia livre de Helmholtz, podemos escrever

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN,$$

portanto

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad P(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad \mu(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}.$$

Note que para obter a função $F(T, V, N) \equiv U - TS$, é necessário escrever a energia interna, U , como função de T, V, N , assim como a entropia, S , em função de T, V, N . Ou seja, é necessário inverter as equações $T(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}$ e $U(S, V, N) = U(S(T, V, N), V, N)$.

É interessante, ao se trabalhar com a física estatística, ter à mão uma tabela de potenciais termodinâmicos, acompanhados de suas equações de estado. No trabalho com modelos estatísticos, a escolha do potencial termodinâmico a ser calculado é feita por conveniência matemática. Mas como todos os potenciais termodinâmicos são equivalentes, isto é, contém as mesmas informações termodinâmicas, como vimos, a escolha baseada em facilidade

matemática não é um problema. No entanto, o cuidado com a informação precisa de quais são as variáveis independentes, e com quais são as variáveis mantidas constantes ao tomar-se uma derivada parcial, é fundamental, para manter a consistência dos cálculos. E como há tantas possibilidades de organização dos dados termodinâmicos, é interessante ter sempre à mão uma tabela que organize essas possibilidades, como a que segue abaixo.

Nome do potencial termodinâmico	Potencial como transformada de Legendre de outro potencial	diferencial do potencial	equações de estado
energia livre de Helmholtz	$F(T, V, N)$ $= U(T, V, N) - TS(T, V, N)$	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$	$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$ $P(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$ $\mu(T, V, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$
energia livre de Gibbs	$G(T, P, N)$ $= F(T, V, N) + PV(T, P, N)$	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$	$S(T, P, N) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N}$ $V(T, P, N) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N}$ $\mu(T, P, N) = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$
Entalpia	$H(S, P, N)$ $= U(S, P, N) + PV(S, P, N)$	$dH = TdS + VdP + \mu dN$	$T(S, V, N) = - \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N}$ $P(T, V, N) = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N}$ $\mu(S, P, N) = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P}$
potencial grande-canônico	$\Psi(T, V, \mu)$ $= F(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu)$	$d\Psi = -SdT - pdV - Nd\mu$	$S(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_{V, \mu}$ $P(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_{T, \mu}$ $\mu(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \right)_{T, V}$

5. A entropia estatística e modelos de rede

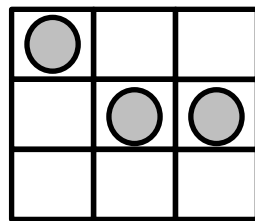
A idéia de entropia torna-se mais concreta se pensamos em átomos e moléculas. Aliás, Clausius, que a inventou, e a identificou matematicamente com a expressão $dS=dQ/T$, pensava nos átomos. Mais tarde, Boltzmann tornou a definição microscópica precisa, ao associar a entropia com o número de configurações espaciais e de repartição de energia, Ω , na relação

$$S = k_B \ln \Omega.$$

Vamos fazer um exercício de utilização das idéias revistas até agora através do estudo de dois modelos estatísticos, o fluido de rede e o polímero ideal.

Gás de rede

O gás de rede é um modelo para um sistema de N partículas em que o volume V é dividido em \check{V} células de igual tamanho v_0 que não podem ser ocupadas por mais do que uma partícula.



N partículas
 \check{V} células
 Volume $V=\check{V}v_0$
 energia constante

A energia do modelo é constante, pois não há interações além da de volume excluído (uma partícula não pode ocupar o mesmo espaço que outra). O número de configurações espaciais do modelo depende do número de partículas N e do volume V :

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

A definição estatística de entropia e um pouco de matemática nos permitem escrever a relação fundamental do modelo

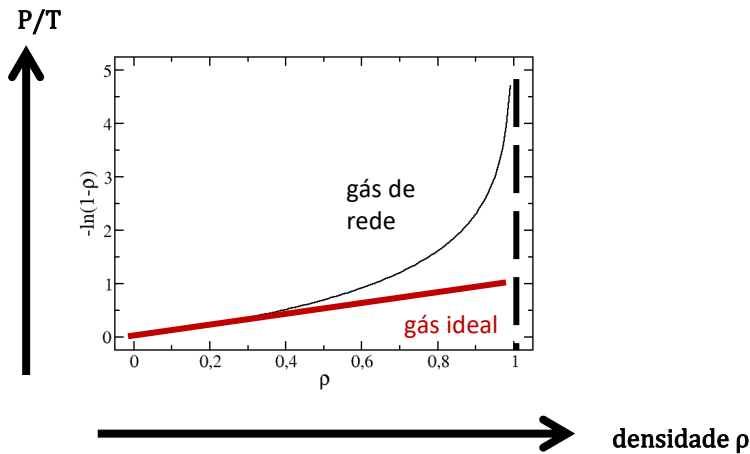
$$S(V, N) = k_B \{ \check{V} \ln \check{V} - N \ln N - (\check{V} - N) \ln (\check{V} - N) \}.$$

A pressão do modelo pode ser obtida a partir da derivada parcial da função entropia:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = k_B \{ \ln \check{V} - \ln (\check{V} - N) \} \frac{1}{v_0} = -k_B \{ \ln \left(1 - \frac{N}{\check{V}} \right) \} \frac{1}{v_0} = -\frac{k_B}{v_0} \ln (1 - \rho),$$

onde ρ é a densidade do gás.

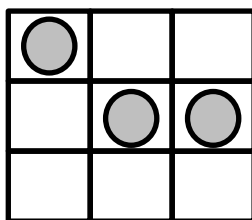
Não parece nada com a expressão da pressão de um gás! Mas podemos comparar isotermas para os dois modelos:



Questão Obtenha uma expressão aproximada para a densidade do gás de rede em densidade bem baixa e compare com a expressão da pressão do gás ideal. Analise a representação gráfica das duas pressões em baixa densidade.

Líquido de rede

A fase líquida da matéria, como fase distinta da fase gasosa, só existe por conta das interações atrativas entre moléculas. Vamos introduzir essas interações em nosso fluido de rede. A interação comum a todas as moléculas e átomos é a interação dipolo-dipolo induzido, que cai rapidamente com a distância, e que figura na literatura com diversos nomes, como van der Waals ou London. No modelo de rede, esta interação é representada atribuindo-se uma energia $-\epsilon$ a pares de primeiros vizinhos:



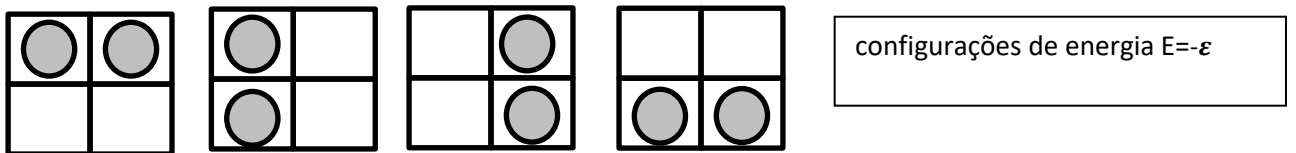
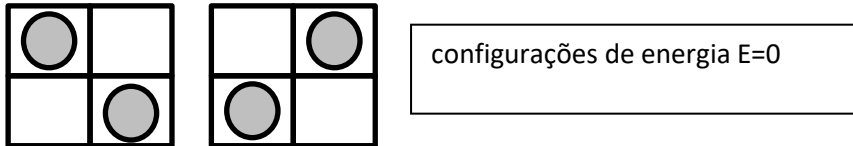
N partículas
 \check{V} células
 Volume $V = \check{V}v_0$
 pares de partículas vizinhas interagem com energia $-\epsilon$

Este modelo apresenta coexistência de fases e descreve muito bem a separação de fases entre líquido e gás nas proximidades do ponto crítico. No entanto, a solução exata deste modelo é extremamente complicada, além de não existir solução analítica em três dimensões. O estudo a seguir ilustra as dificuldades envolvidas e uma das aproximações mais comuns no estudo de modelos estatísticos: a aproximação de campo médio.

6. Transição líquido - gás - modelos

Vamos considerar duas abordagens simples para o modelo de líquido de rede: (a) o cálculo exato para um sistema bem pequeno, e (b) uma aproximação para as interações entre as partículas.

(a) **Sistema pequeno** Vamos considerar $\mathcal{V} = 4$ e $N = 2$. As configurações possíveis para o pequeno sistema são



Podemos escrever as probabilidades para as configurações de mesma energia em termos da energia e da degenerescência correspondente

$$p(E = -\varepsilon) = \frac{4e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{Z}, \quad p(E = 0) = \frac{2e^{\frac{0}{k_B T}}}{Z}$$

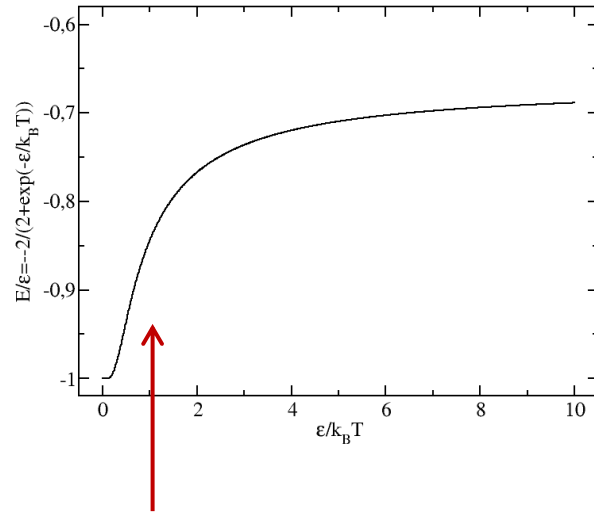
$$Z = 4e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + 2.$$

Portanto, a energia média do pequeno sistema é

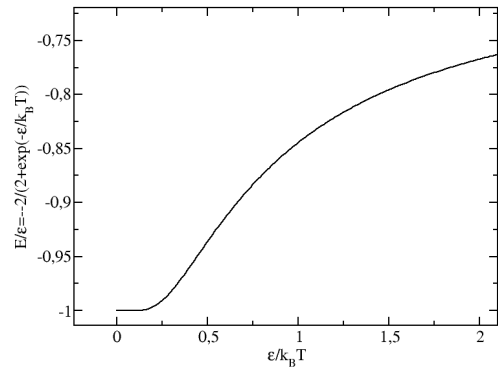
$$\langle E \rangle = \sum_{v=1}^6 E_v p_v = (-\varepsilon) \frac{4e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{Z} + (0) \frac{2}{Z}$$

ou

$$\langle E \rangle = -\frac{4\varepsilon e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{4e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + 2} = -\frac{2\varepsilon}{2 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}.$$

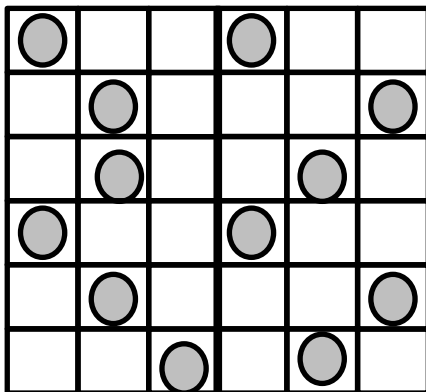


Transição gás-líquido

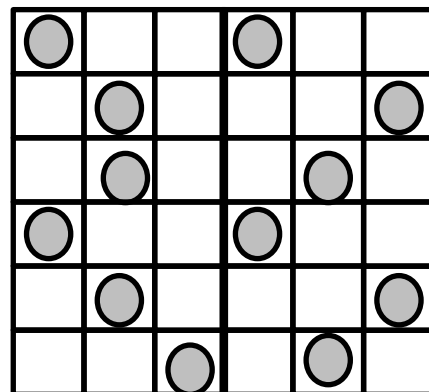


Tarefa Considere um sistema de $\check{V} = 9$ e $N = 4$. (i) Quantas configurações são possíveis? (ii) Quais os valores de energia possíveis e qual a degenerescência de cada um? (iv) Obtenha uma expressão para a energia média e represente num gráfico $\langle E \rangle$ vs T . (v) Em que região de temperatura estaria a transição líquido-gás?

(b) interações de longo alcance – o modelo de campo médio Uma aproximação do modelo muito interessante é aquela em que se substitui a interação de primeiros vizinhos por uma interação *média* entre todos os pares de partículas, independentemente da distância, dada por $-\epsilon/V$.



Líquido de rede - partículas vizinhas se atraem com energia $-\epsilon$



Líquido de campo médio - partículas se atraem com energia $-\bar{\epsilon}$ independente da distância

Na configuração da figura da esquerda, para o líquido de rede, $E = -4\epsilon$. A energia depende da configuração, como vimos no caso (a).

Na configuração da figura, para o líquido de campo médio, $E = -\bar{\epsilon} \frac{13 \times 12}{2}$, pois cada uma das 13 partículas interage com todas as outras 12 partículas. O fator 2 corrige o fato de que contamos duas vezes cada par de partículas. Note que a energia é a mesma, não importando como estejam distribuídas as moléculas. Isto é, a energia do sistema independe da configuração.

Mas quanto vale $\bar{\epsilon}$? O valor de $\bar{\epsilon}$ é escolhido de tal maneira que a energia dos dois modelos seja a mesma na situação de densidade 1.

No modelo original, a energia da configuração “cheia” é $E = -2N\varepsilon = 2\check{V}\varepsilon$, onde $N = \check{V}$. No modelo modificado, $E_{\text{campo médio}} = -\frac{N(N-1)}{2}\bar{\varepsilon} \approx -\frac{N^2}{2}\bar{\varepsilon}$. Para que $E_{\text{campo médio}} = E$, devemos ter $\bar{\varepsilon} = \frac{4\varepsilon}{V}$.

Termodinâmica do modelo de campo médio Temos para a energia do modelo de campo médio

$$E_{\text{campo médio}}(V, N) = -\frac{2N^2}{V} \varepsilon$$

para todas as $\Omega = \frac{V!}{N!(V-N)!}$ configurações. Portanto a entropia é dada por

$$S_{\text{campo médio}}(V, N) = k_B \{ \check{V} \ln \check{V} - N \ln N - (\check{V} - N) \ln(\check{V} - N) \}.$$

A energia livre fica

$$F_{\text{campo médio}} = E_{\text{campo médio}} - T S_{\text{campo médio}},$$

E podemos calcular a pressão a partir de $P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -k_B T \ln(1 - \rho) - 2\varepsilon \rho^2$.

Tarefa (i) Verifique se esta função para a pressão apresenta coexistência ($\frac{\partial p}{\partial V} = 0$).

(ii) Determine a condição para ponto crítico (a condição em que $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$ deixa de ser satisfeita).

- (iv) Desenhe isotermas no plano P vs ρ .
- (v) Obtenha as propriedades do modelo agora efetuando cálculos a partir da função de partição e de sua relação com a energia livre. Verifique a consistência dos resultados.
- (vi) Compare a pressão deste modelo com a pressão de Van der Waals.