Física Estatística de Líquidos e Soluções - Teoria, Modelos e Experimento

Termoestatística - breve revisão

Vera Bohomoletz Henriques

BioLat group

Instituto de Física USP

1 de abril de 2022

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

experimentos com gases reais, *em pressão e temperatura ambiente*

$$pV = nRT$$

modelo *- "pedra fundamental" da física estatística, pois está em acordo com esta propriedade* ***experimental***

Versão simples

(i) N "átomos", velocidades iguais $\{v_i\}$ nas 3 direções dos eixos coordenados, caixa cúbica de aresta L;

(ii) os "átomos" deslocam-se sem interagir entre si

(iii) inversão da velocidade nas paredes

cálculo pressão média na parede 1

(i) força média de uma molécula

- variação de momento linear no choque com a parede $2mv_i$
- força na parede da molécula i é $f_i = m\frac{dv_i}{dt}$
- efeito <u>médio</u>: variação do momento $2mv_i$ ocorre a cada intervalo de tempo ${}^{2L}/{}_{v_i}$
- força média exercida por i na parede é $\overline{f_i} = \frac{2mv_i}{{}^{2L}/{}_{v_i}} = \frac{mv_i^2}{L}$

(ii) força média de N/3 moléculas na parede 1

- N/3 moléculas em cada direção (x, y, z) no volume $V = L^3$
- força média na parede 1 é $F_1 = \sum_{i=1}^{N/3} f_i = \sum_{i=1}^{N/3} \frac{mv_i^2}{L} = \frac{m}{L}\sum_{i=1}^{N/3} v_i^2$

$$F_1 = \frac{Nm}{3L} < v^2 >, \text{ com } < v^2 >= \frac{1}{N/3}\sum_{i=1}^{N/3} v_i^2$$

(ii) pressão ***média de N/3 moléculas na parede 1***

- *pressão na parede 1* $p_1 = \frac{F_1}{L^2} = \frac{N}{L^3}\frac{m}{3} < v^2 >$
- *pressão na parede 1 deve ser igual à pressão em qualquer uma das outras paredes* $\boldsymbol{p_{modelo} = \frac{N}{V}\frac{m}{3} < v^2 >}$

pressão experimental x pressão do modelo

pressão do gás real, $\boldsymbol{p_{exp}} = \frac{nRT}{V}$

pressão do modelo cinético, $\boldsymbol{p_{modelo}} = \frac{N}{V}\frac{m}{3} < v^2 >$

o modelo é "bom" se

$$\boldsymbol{nRT = N\frac{m}{3} < v^2 >}$$

Mas como saber se o modelo é "bom"?

o modelo é "bom"?

relação entre energia cinética molecular média e temperatura precisa aparecer em outras propriedades experimentais.

Energia média e calor específico do modelo

- *moléculas não interagem, apenas energia cinética*

$$< E >_{modelo} = \sum_{i=1}^{N} \frac{m v_i^2}{2} = N \, \frac{m}{2} < v^2 > = N \, \frac{3}{2} \, k_B \, T \, ,$$

- *calor específico, a volume constante*

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

Em temperatura ambiente, gases reais em temperatura ambiente, experimento

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

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

Médias térmicas:

tempo x configuração

$$< \frac{\mathrm{m}v^2}{2} >$$

$$= \frac{1}{N\Delta t}\int_0^{\Delta t} dt \sum_{i=1}^{N} \frac{mv_i^2(t)}{2}$$

modelo - teoria

"real"

$$= \frac{1}{\Delta t}\sum_{\nu} \delta t_\nu \frac{mv_\nu^2}{2}$$

$$= \sum_{\nu} \frac{\boldsymbol{\delta t_\nu}}{\boldsymbol{\Delta t}} \frac{mv_\nu^2}{2} = \sum_{\nu} \boldsymbol{p_\nu} \frac{mv_\nu^2}{2}$$

no jargão da física estatística, a *hipótese ergódica:* as médias temporais e as médias sobre todas as configurações são equivalentes.

É preciso "inventar" uma distribuição de probabilidades

$$p_\nu \leftrightarrow \frac{\delta t_\nu}{\Delta t}.$$

É ai que entra a estatística!

Um dos postulados mais fundamentais da física estatística é que

em um sistema **isolado**, de energia E, volume V e número de partículas N constantes, **todas as configurações $\boldsymbol{\nu}$** possíveis, $\mathbf{\Omega}(\mathrm{E,V})$, são **igualmente prováveis,** isto é,

$$\boldsymbol{p_\nu(sistema\ isolado) = \frac{1}{\Omega(\mathrm{E},V\ ,N)}}$$

A **entropia** deste sistema será dada por $\mathbf{S}(\mathrm{E, V, N}) = k_B \ln \mathbf{\Omega}(\mathrm{E,V,N})$.

em um sistema **isolado**, de energia E, volume V e número de partículas N constantes, **todas as configurações $\boldsymbol{\nu}$** possíveis, $\boldsymbol{\Omega}(\mathrm{E,V})$, são **igualmente prováveis,** isto é,

$$\boldsymbol{p_\nu(sistema\ isolado)} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\Omega}(\mathrm{E},\boldsymbol{V},\boldsymbol{N})}$$

A **entropia** deste sistema será dada por $\mathbf{S}(\mathrm{E,V,N}) = k_B \ln \boldsymbol{\Omega}(\mathrm{E,V,N})$.

mecânica estatística

termodinâmica - experimento

PENSANDO E ORGANIZANDO

1. Considere uma rede quadrada de 2 células de lado. 2 partículas se distribuem nas 4 células. Qual é o número total de configurações? Considere todas as partículas idênticas.

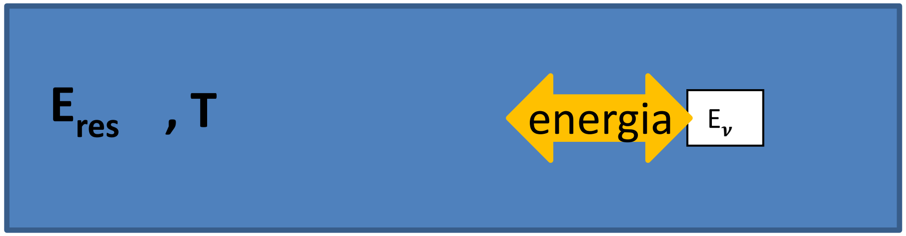
2. Considere uma rede quadrada de 3 células de lado. 4 partículas se distribuem nas 9 células. Qual é o número total de configurações? Considere todas as partículas idênticas.

Se as partículas não interagem, qual a entropia deste sistema?

Se as partículas interagem com energia $-\varepsilon$, quando primerias vizinhas, qual o número de configurações com energia -3ε?

Experimentalmente, difícil fixar a energia. E se fixarmos a temperatura?

podemos deduzir as distribuições de probabilidades do sistema em banho térmico: sistema contido em um **volume rígido V,** no interior de um "grande" banho, de temperatura T, com o qual troca energia através das paredes rígidas



"pequeno" sistema, de energia $\boldsymbol{E_\nu}$, troca "pequenas" quantidades de energia com o sistema "grande", ou banho, de energia E_{res}.
globalmente um sistema isolado, com energia $E_0=E_{res}+\boldsymbol{E_\nu}$ → hipótese de *equiprobabilidade*
podemos obter distribuição de probabilidades para o sistema "pequeno" - distribuição de Boltzmann,

$$\boldsymbol{p_\nu(sistema\ em\ banho\ t\acute{e}rmico)} = \frac{\exp(-\frac{E_\nu}{k_B T})}{Z(T,V,N)}$$

Termoestatística de sistema em banho térmico

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

Z(T,V,N) é uma condição de normalização da probabilidade:

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

No entanto, a dedução desta probabilidade nos mostra também que é definida em termos da energia livre de Helmholtz $F(T,V,N) = E - TS$, através da relação

$$\mathrm{F}(T,V,N) = -k_B T \ln(Z(T,V,N)). \tag{2.3}$$

PENSANDO E ORGANIZANDO

Considere a rede quadrada de 2 células de lado. 2 partículas se distribuem nas 4 células. As partículas, se vizinhas na horizontal ou na vertical, interagem com energia $-\varepsilon$,

Qual é a probabilidade de cada uma das configurações?

Qual a energia livre desse sistema?