

# Termostatística - breve revisão

## parte 2

Vera Bohomoletz Henriques

*BioLat group*

Instituto de Física USP

5 de abril de 2022

# física estatística

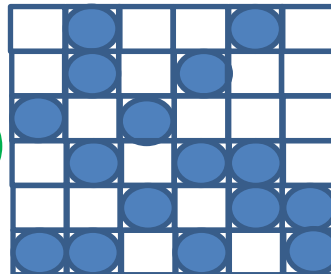
$$\langle A_v \rangle = \sum_v p_v A_v$$

escolha de  
banhos,  
probabilidade  
de  
configuração,  
contagem de  
configurações

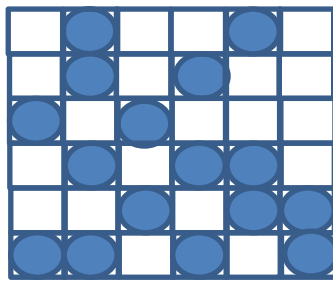
termodinâmica do  
**modelo**

$$PV = nRT$$

**modelo estatístico**



banho  $E, V, N$  constantes



$N$  partículas

$\check{V}$  células

Volume  $V = \check{V}v_0$

Partículas não podem se superpor

**Escolha do banho**  $E, V, N$  constantes

**Probabilidade de cada configuração**

$$p_{\text{configuração } \nu}(E, V, N \text{ constantes}) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)},$$

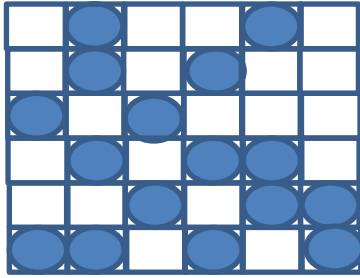
**Contagem das configurações**

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

**Relação com termodinâmica**

$$S(E = \text{cte}, V, N) = k_B \ln \Omega(E = \text{cte}, V, N)$$

banho E, V, N constantes



N partículas

$\check{V}$  células

Volume  $V = \check{V} v_0$

Partículas não podem se superpor

**Banho E, V, N constantes**

## Matemática das funções estatísticas

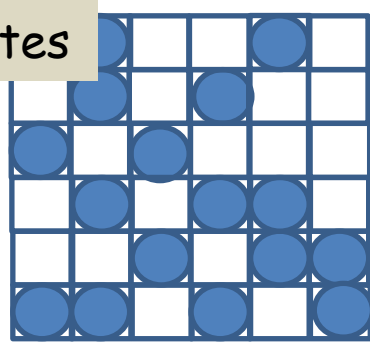
$$S(E = \text{cte}, V, N) = k_B \ln \frac{\check{V}!}{N!(\check{V}-N)!}.$$

para números grandes,

$$\ln M \rightarrow M \ln M - M, \quad \text{para } M \text{ inteiro e grande.}$$

$$S(E = \text{cte}, V, N) = k_B \{ \check{V} \ln \check{V} - N \ln N - (\check{V} - N) \ln(\check{V} - N) \}$$

banho E, V, N constantes



$N$  partículas

$\check{V}$  células

Volume  $V = \check{V} v_0$

Partículas não podem se superpor

, **Banho E, V, N const**

## Matemática da termodinâmica

$$S(E = \text{cte}, V, N) = k_B \{ \check{V} \ln \check{V} - N \ln N - (\check{V} - N) \ln(\check{V} - N) \}$$

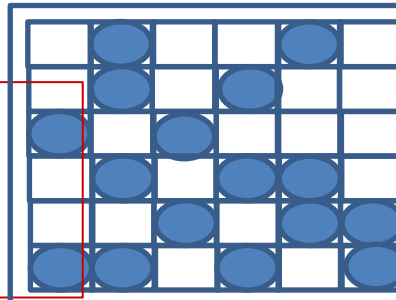
$$\begin{aligned} \frac{P}{T}(T, V) &= \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{v_0} \frac{\partial S}{\partial \check{V}} = k_B \frac{1}{v_0} \{ \ln \check{V} - \ln(\check{V} - N) \} \\ &= -k_B \frac{1}{v_0} \ln \left( 1 - \frac{N}{\check{V}} \right) \end{aligned}$$

Para baixa densidade,  $\frac{N}{\check{V}} \ll 1$ ,

$$\frac{P}{T} = \frac{k_B N}{V}$$

banho  $T, V, N$  constantes

O que muda, se escolhermos banho térmico, ao invés de energia constante?



$N$  partículas

$\check{V}$  células

Volume  $V = \check{V}v$

Partículas não podem se super  
banho térmico  $T$

Escolha do banho  $T, V, N$  constantes

Pensando!

Probabilidade de cada configuração

$$p_{\text{configuração } v}(T, V, N \text{ constantes}) = ?$$

Contagem das configurações

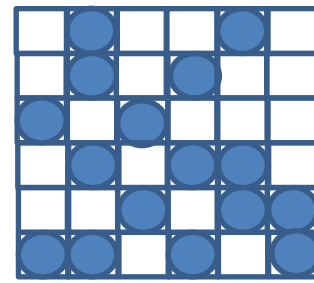
$$Z(T, V, N) = ?$$

Relação com termodinâmica

$$F(T, V, N) = ?$$

banho  $T, V, N$  constantes

O que muda, se escolhermos banho térmico, ao invés de energia constante?



$N$  partículas

$\check{V}$  células

Volume  $V = \check{V}v_0$

Partículas não se superpoem  
banho térmico  $T$

Escolha do banho  $T, V, N$  constantes

Probabilidade de cada configuração

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

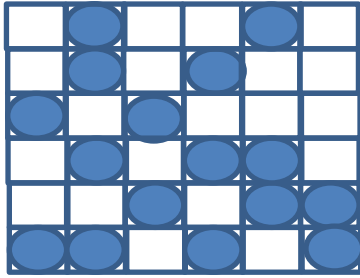
Contagem das configurações

$$Z(T, V, N) = \sum_{\nu} \exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right) = \sum_{\nu} \exp(0) = \frac{\check{V}!}{N! (\check{V} - N)!}$$

Relação com termodinâmica

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

banho T, V, N constantes



N partículas

$\check{V}$  células

Volume  $V = \check{V}v_0$

Partículas não se superpõem

**Banho T,V,N constantes**

## Matemática das funções estatísticas

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln \frac{\check{V}!}{N!(\check{V}-N)!}.$$

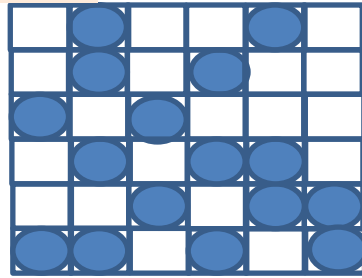
para números grandes,

$$\ln M \rightarrow M \ln M - M, \quad \text{para } M \text{ inteiro e grande.}$$

$$F(T, V, N) = -k_B T \{ \check{V} \ln \check{V} - N \ln N - (\check{V} - N) \ln (\check{V} - N) \}$$



banho T, V, N constantes



N partículas

$\check{V}$  células

Volume  $V = \check{V}v_0$

Partículas não se superpõem

**Banho T,V,N const**

## Matemática da termodinâmica

$$F(T, V, N) = -k_B T \{ \check{V} \ln \check{V} - N \ln N - (\check{V} - N) \ln(\check{V} - N) \}$$

$$P(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{1}{v_0} \frac{\partial F}{\partial \check{V}} = k_B \frac{T}{v_0} \{ \ln \check{V} - \ln(\check{V} - N) \}$$

$$= -k_B \frac{T}{v_0} \ln \left( 1 - \frac{N}{\check{V}} \right)$$

Para baixa densidade,  $\frac{N}{\check{V}} \ll 1$ ,

$$P = \frac{k_B T N}{V}$$

# Termodinâmica (sistemas de "muitas" partículas) - princípios

*"A energia do universo é constante."*

*"A entropia do universo cresce sempre."*

O que é energia?

$$\Delta E_{12}^{cin} + \Delta E_{12}^{pot} =$$

O que é energia?

$$dS \equiv \frac{dQ_{recebido}}{T}$$

**Relações entropia-energia** (para fluidos simples)

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

$$**dE = dQ - dW = TdS - pdV**$$

Um sistema pode sofrer variação de energia também se seu número de partículas muda. Se adicionamos uma grama de água a um litro de água, esta grama trará a energia cinética e potencial de suas moléculas, e, além disso, uma energia potencial adicional de interação com as moléculas de água no litro original

coeficiente de proporcionalidade entre variação de energia e variação no número de partículas -> **potencial químico  $\mu$**

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

ou

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

## matemática da termodinâmica

- Função de muitas variáveis  $f(x, y, z)$

- Diferencial da função de muitas variáveis

- $$df(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

- Compare 
$$dE(S, V, N) = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial N} dN$$

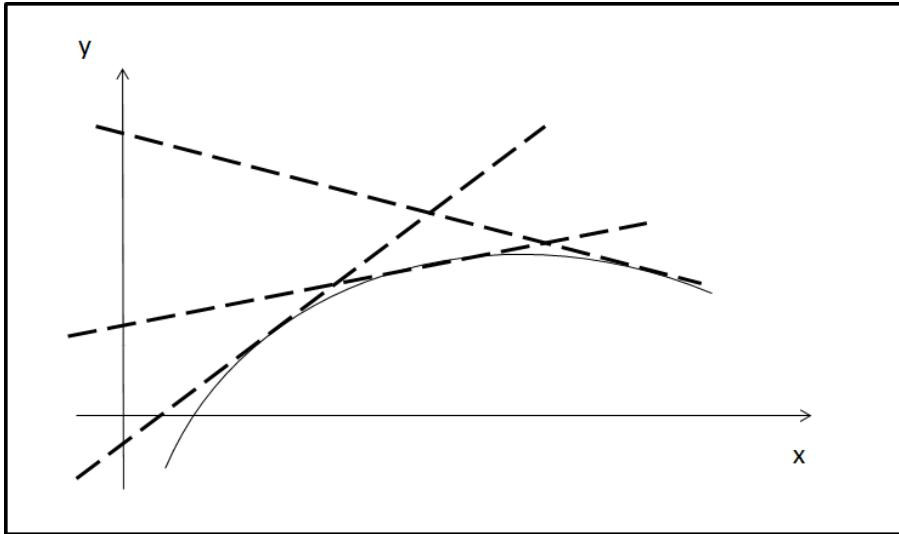
$$dE = Tds - PdV + \mu dN$$

equações de estado  $\frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial V} = -P, \quad \frac{\partial E}{\partial N} = \mu$

## matemática da termodinâmica

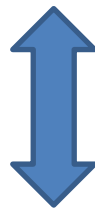
- Função de muitas variáveis  $f(x, y, z)$
- Diferencial da função de muitas variáveis
- $$df(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$
- Compare 
$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

**pensando:** quais são as equações de estado?



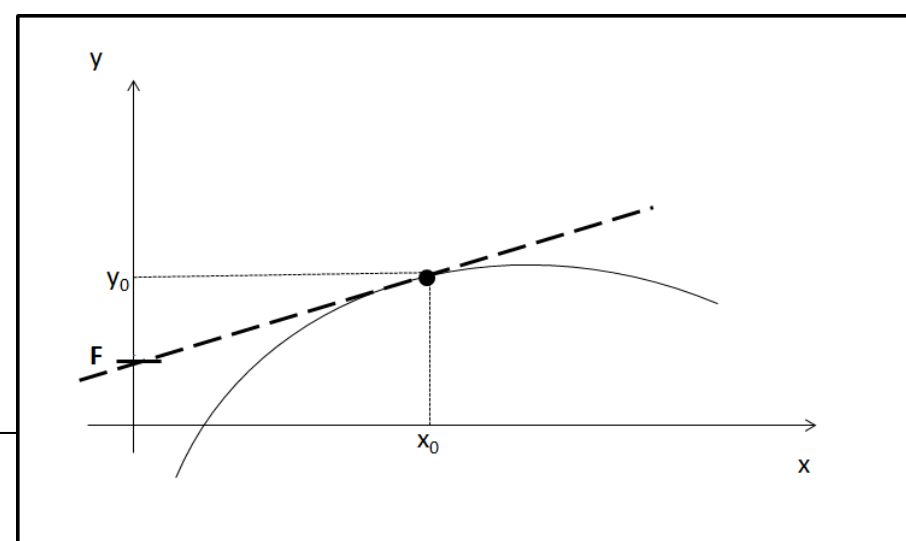
### ***Transformadas de Legendre***

função  $y=y(x)$  → pontos  $(x, y)$  no espaço  $x-y$



***tangentes à curva***

Como?



***Transformadas de Legendre →  
construção para um ponto da curva***

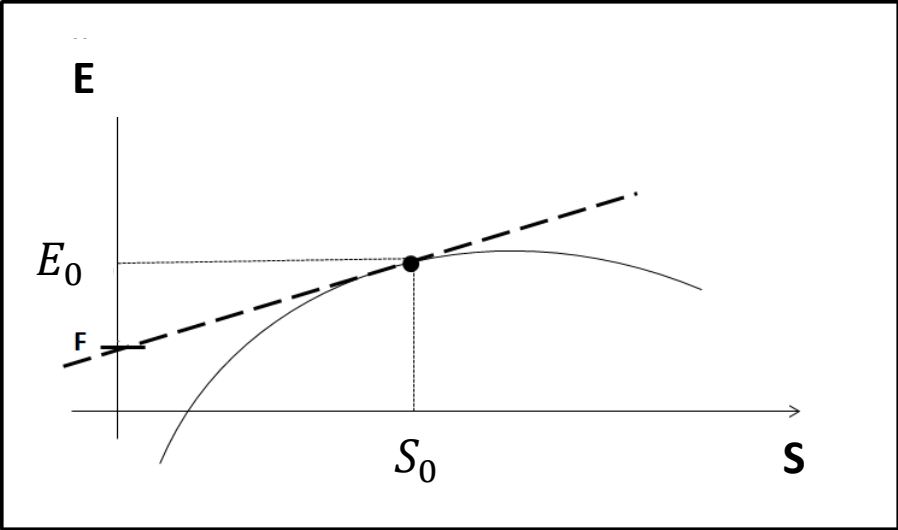
*reta tangente ao ponto  $(x_0, y_0)$  →  
inclinação  $p = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x=x_0}$  e coeficiente linear  $F$ .*

$$p = \frac{y_0 - F}{x_0}$$

$$F(p) = y_0 - px_0$$

$F(p)$  é denominada a transformada de Legendre de  $y(x)$

**Como aplicar à  
termodinâmica?**



**Transformadas de Legendre →  
construção para um ponto da curva**

reta tangente ao ponto  $(S_0, E_0)$  →

inclinação  $p = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{S=S_0}$  e coeficiente linear  $F$ .

Mas  $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{S=S_0} = T_0$

$$p = \frac{E_0 - F}{S_0} = T_0,$$

$$F(T_0) = E_0 - T_0 S_0$$

Vale para qualquer  $(S_0, E_0)$ ! →  $F = E - TS$  – nome energia livre!



## PENSANDO E ORGANIZANDO

Escolha uma das transformadas de Legendre da energia interna  $E(S, V, N)$  ou da energia livre de Helmholtz  $F(T, V, N)$

e obtenha o potencial termodinâmico correspondente!

*energia livre de Helmholtz*  $G(T, P, N)$

*entalpia*  $H(S, P, N)$

*potencial grande canônico*  $\Psi(T, V, \mu)$

Depois de entender o que significam essas funções termodinâmicas, suas relações entre si, e suas relações com as equações de estado, tenha sempre à mão, se for trabalhar com modelos estatísticos, uma tabela de relações entre elas!

*energia livre de Gibbs*  $G(T, P, N)$

*entalpia*  $H(S, P, N)$

*potencial grande canônico*  $\Psi(T, V, \mu)$