

Aula 4

- exemplos: gás de rede ideal, gás de rede de van der Waals

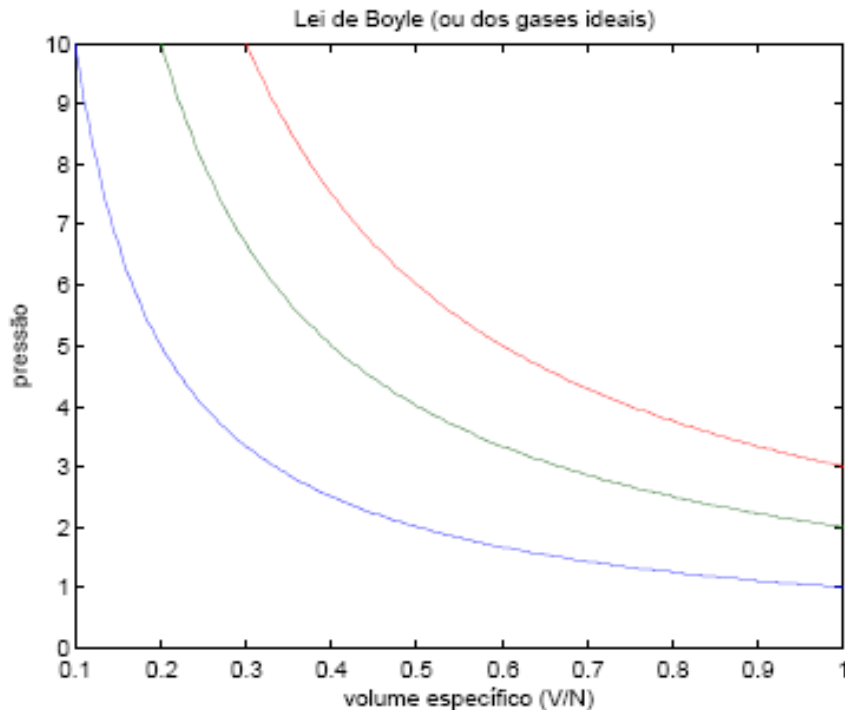
- funcionamento da mecânica estatística de equilíbrio -

Silvio Salinas - IFUSP
Blumenau, agosto de 2018

Lei de Boyle (Século XVII, ... 1662)

(lei dos gases ideais, lei de Boyle-Mariotte, Charles, Gay-Lussac, ...)

- explicada pelos fundadores da teoria cinética moderna (Clausius, Maxwell, ...)



$$pV = nRT \quad pV = Nk_B T$$

ou

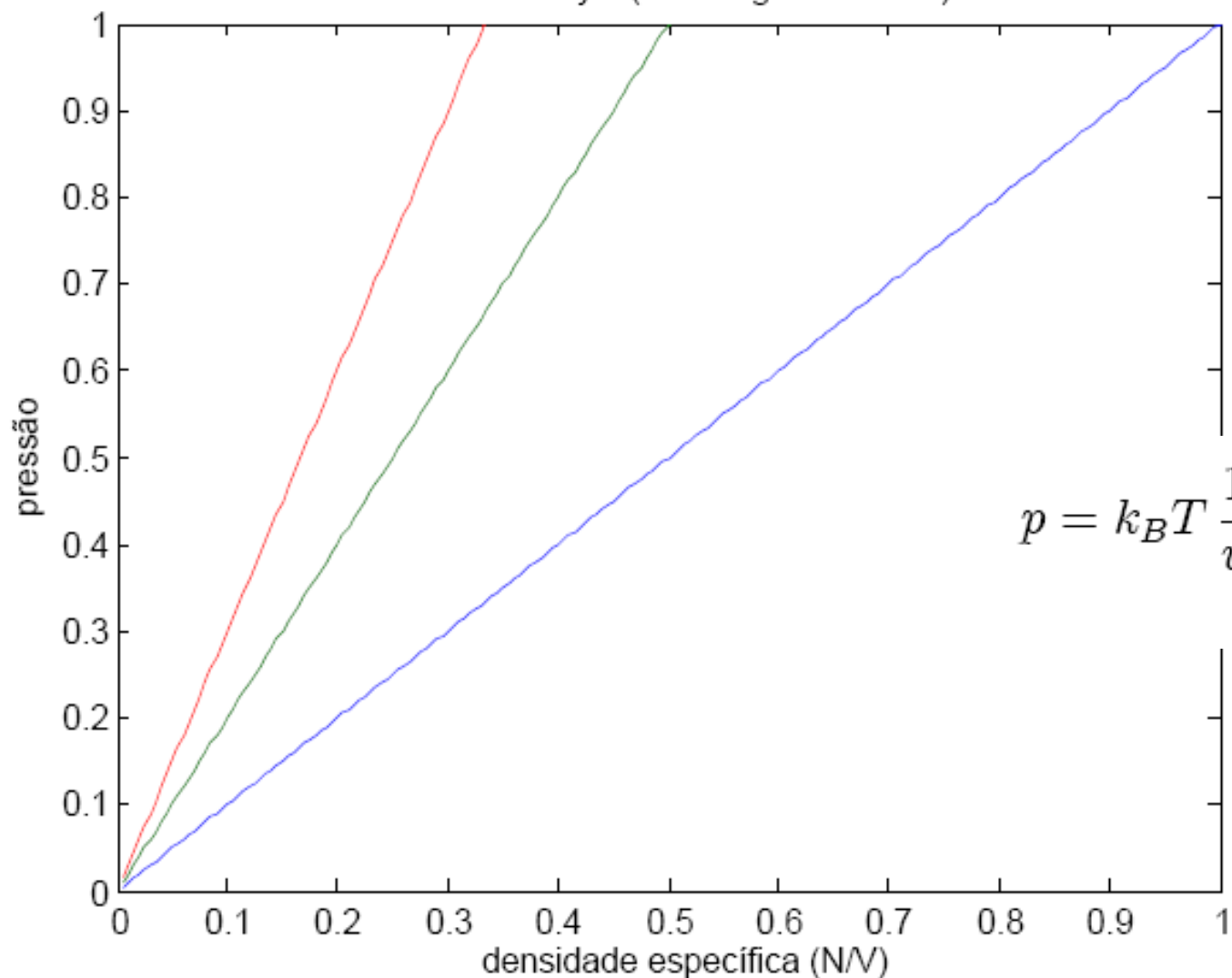
$$pv = RT \quad pv = k_B T$$

ou

$$p = k_B T \frac{1}{v} = k_B T \rho$$

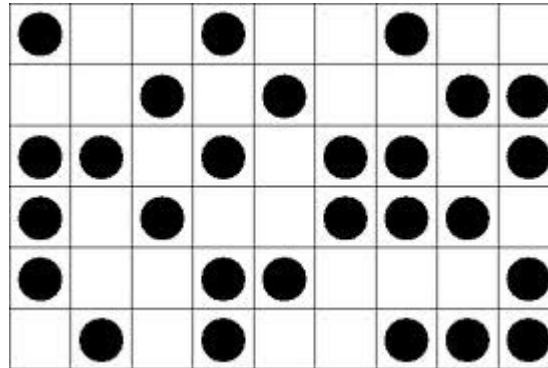
Vamos fazer uma dedução estatística da lei de Boyle ...
... e investigar o significado estatístico da pressão ...

Lei de Boyle (ou dos gases ideais)



$$p = k_B T \frac{1}{v} = k_B T \rho$$

gás de rede de N partículas em V células



V células e N partículas

**de quantas maneiras diferentes
é possível colocar N partículas em V células?**

Gás de rede

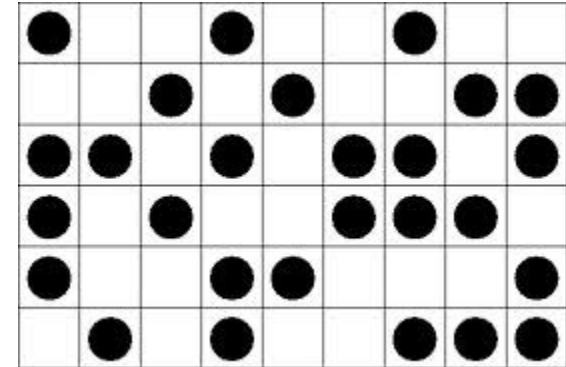
V células e N partículas ($N \leq V$)

- célula i ($i = 1, 2, 3, \dots, V$)

$$t_i = \begin{cases} 1 & \text{ocupada} \\ 0 & \text{vazia} \end{cases}$$

- configuração microscópica

$$\{t_i\} = \{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\} \quad \text{com} \quad \sum_{i=1}^V t_i = N$$



- qual é o número de configurações microscópicas com N células ocupadas (partículas) e $V - N$ células vazias (vacâncias)?

$$\Omega = \Omega(V, N) = (\text{no. de configurações permitidas})$$

•

$$\Omega = \Omega(V, N) = \sum'_{\{t_i\}} = \frac{V!}{N!(V-N)!}$$

$$\Omega = \Omega(V, N) = \sum'_{\{t_i\}} 1 = \frac{V!}{N!(V-N)!}$$

- números grandes (série assintótica de Stirling):

$$\ln N! = N \ln N - N + \mathcal{O}(\ln N)$$

$$\ln \Omega = V \ln V - N \ln N - (V - N) \ln (V - N) + \mathcal{O}(\ln V, \ln (V - N))$$

- limite termodinâmico

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty; \quad \frac{V}{N} = v \implies \text{fixo}$$

$$\frac{1}{N} \ln \Omega \implies v \ln \frac{v}{v-1} + \ln(v-1)$$

entropia de Boltzmann (postulado fundamental)

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\frac{1}{N} \ln \Omega \implies v \ln \frac{v}{v-1} + \ln(v-1)$$

$$\implies S = k_B V \ln \frac{V}{N} - k_B V \ln \left(\frac{V}{N} - 1 \right) + k_B N \ln \left(\frac{V}{N} - 1 \right)$$

ou

$$S = -k_B V [\rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln (1 - \rho)]$$

equação de estado

$$S = S(N, V) = -k_B V \left[\frac{N}{V} \ln \frac{N}{V} + \left(1 - \frac{N}{V}\right) \ln \left(1 - \frac{N}{V}\right) \right]$$

- entropia de Clausius (termodinâmica):

$$dU = TdS - pdV \longrightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = k_B \ln \frac{V}{V - N} = -k_B \ln \left(1 - \frac{1}{v} \right)$$

$$\frac{p}{k_B T} = -\ln \left(1 - \frac{1}{v} \right) = \frac{1}{v} + \frac{1}{2} \frac{1}{v^2} + \frac{1}{3} \frac{1}{v^3} + \dots; \quad \frac{1}{v} = \frac{N}{V} = \rho$$

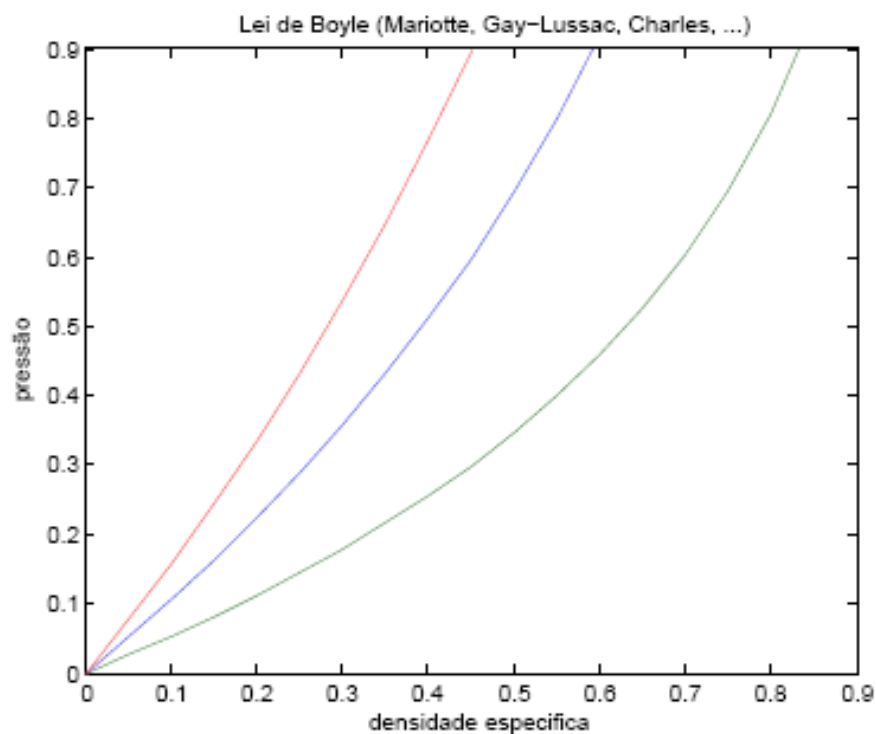
ou

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + \frac{1}{2} \rho^2 + \frac{1}{3} \rho^3 + \dots; \quad \rho = \frac{1}{v} = \frac{N}{V}$$

$$\frac{p}{k_B T} = -\ln\left(1 - \frac{1}{v}\right) = \frac{1}{v} + \frac{1}{2} \frac{1}{v^2} + \frac{1}{3} \frac{1}{v^3} + \dots; \quad \frac{1}{v} = \frac{N}{V} = \rho$$

ou

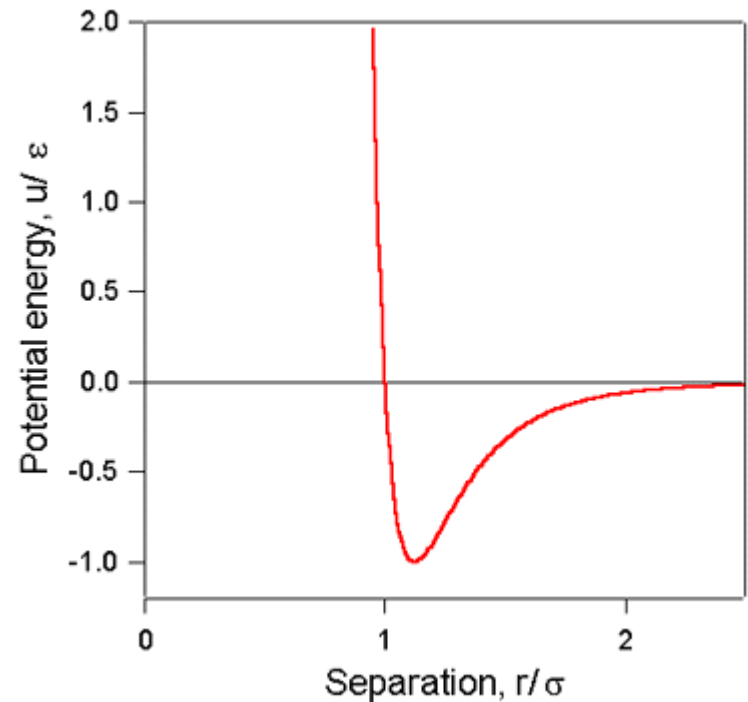
$$\frac{p}{k_B T} = \rho + \frac{1}{2}\rho^2 + \frac{1}{3}\rho^3 + \dots; \quad \rho = \frac{1}{v} = \frac{N}{V}$$



Como ir além do gas ideal??
... introduzindo interações atrativas ...

$$U \longrightarrow \mathcal{H} = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j$$

$(i, j) \longrightarrow$ células vizinhas mais próximas



potencial de Lennard-Jones

Como ir além do gas ideal??
... introduzindo interações atrativas ...

$$U \longrightarrow \mathcal{H} = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j$$

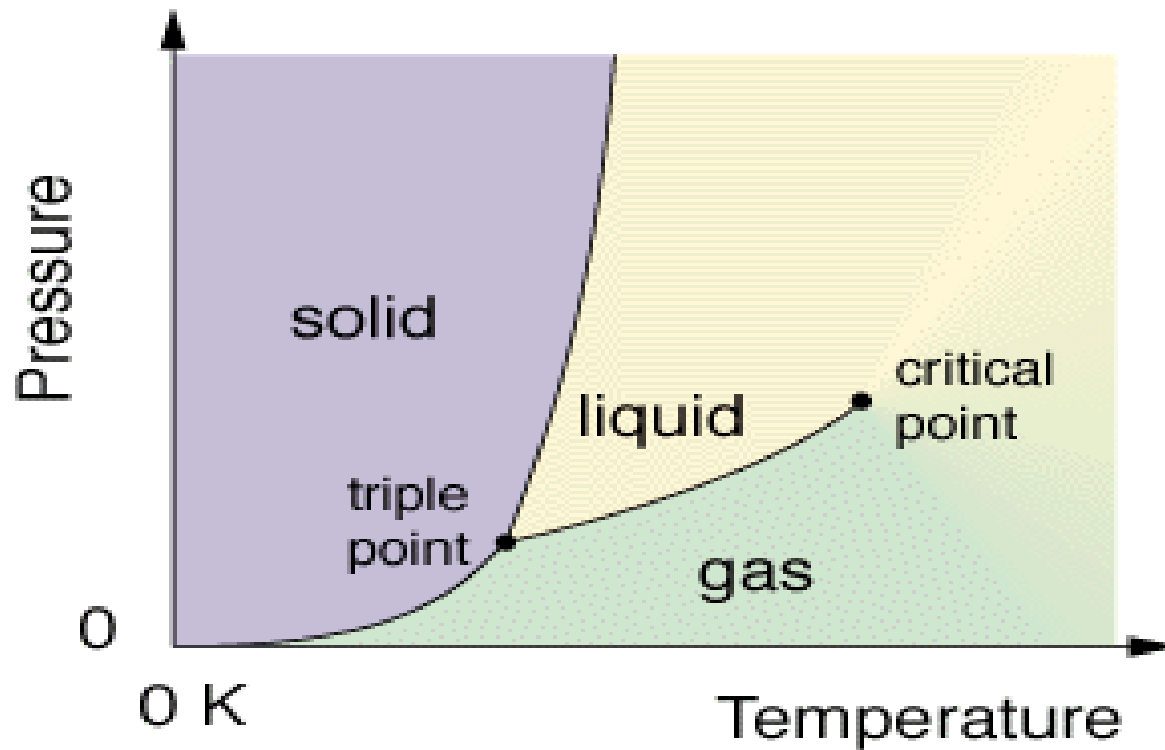
$(i, j) \longrightarrow$ células vizinhas mais próximas

$$\Omega = \Omega(U, V, N) = \sum_{\{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\}} 1 = \text{?????}$$
$$\left(\sum_{i=1}^V t_i = N; \quad U = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right)$$

... o problema de contagem das configurações é duríssimo ...

Como explicar a quebra de simetria da fase gasosa??

Como explicar a transição líquido-gás e a existência de um ponto crítico??



Como explicar o plateau (singularidade) nas isothermas perto do ponto crítico??

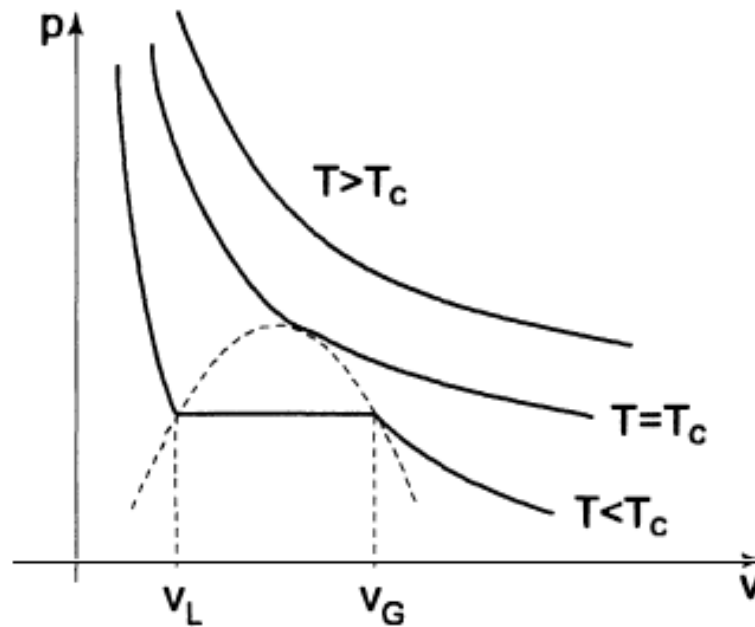


FIGURE 12.2. Isotherms for a simple fluid in the neighborhood of the critical point. The plateau indicates the coexistence between two distinct phases, with specific volumes v_L and v_G .

Tese de van der Waals, Leiden, Holanda, 1873

“Sobre a continuidade dos estados líquido e gasoso da matéria”

- Lei de Boyle:

$$pv = RT$$

para uma dada temperatura, a pressão em função do volume específico ($v = V/n = 1/\rho$) é uma curva lisa (que não poderia explicar as isotermas de Andrews).

- Teoria de van de Waals – correções no volume e na pressão:

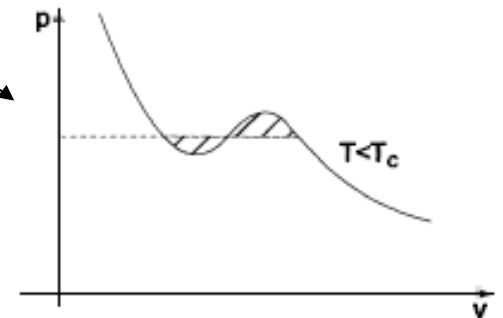
$$v \Rightarrow v - b \quad \Rightarrow \quad p(v - b) = RT$$

$$p = \frac{RT}{v - b} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

- Equação de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

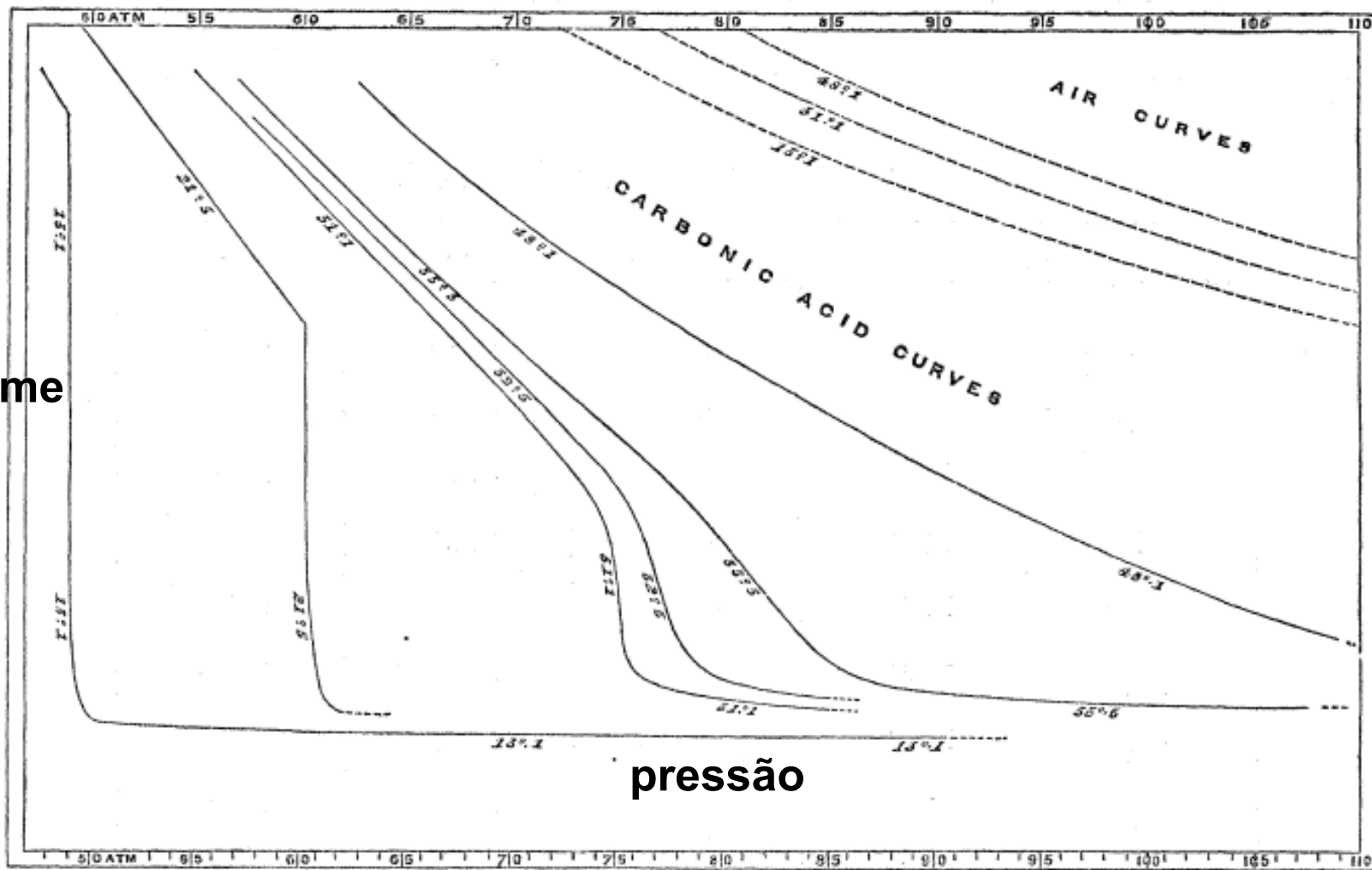
$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$$



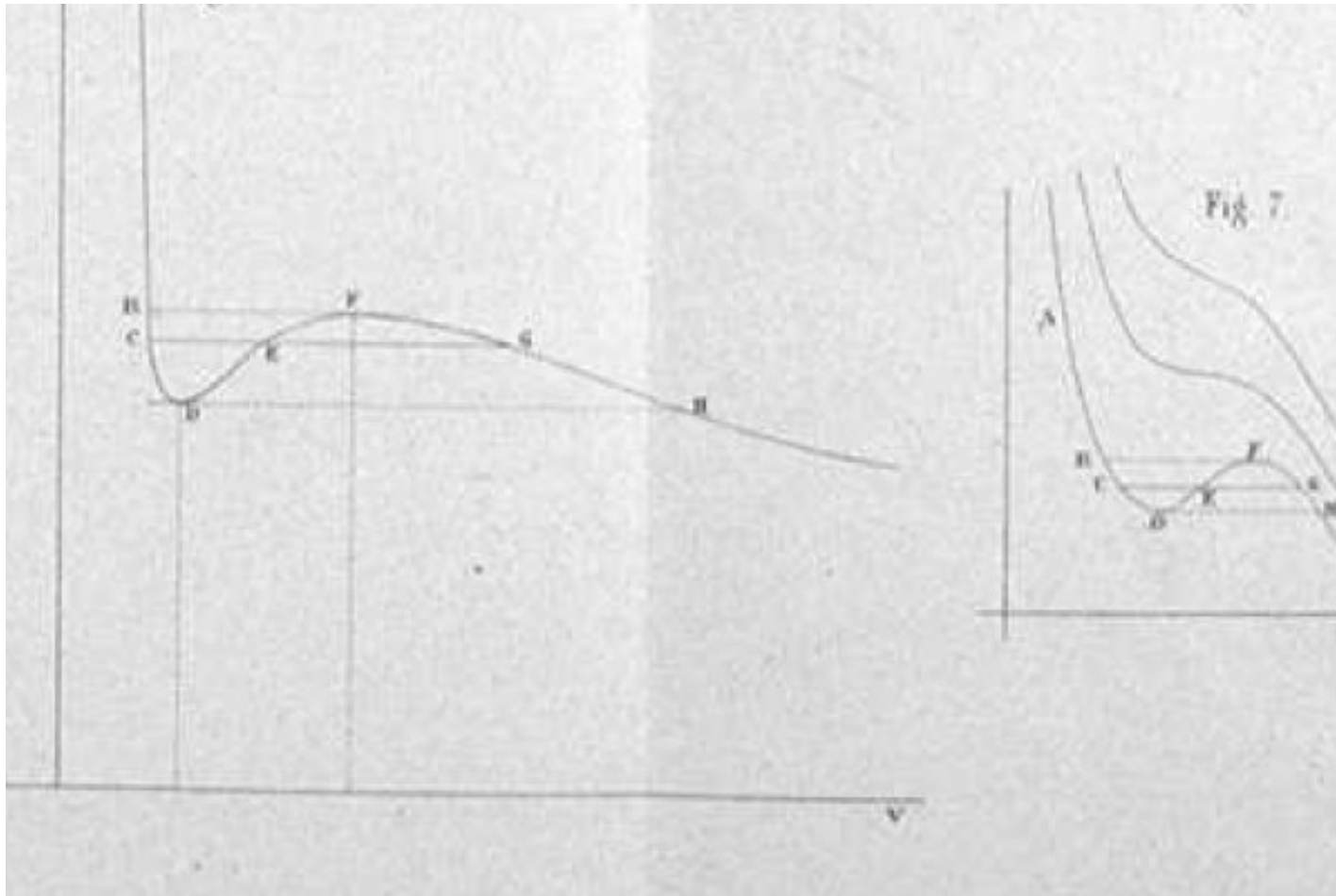
XVIII. THE BAKERIAN LECTURE.—*On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter.* By THOMAS ANDREWS, M.D., F.R.S., Vice-President of Queen's College, Belfast.
Phil. Trans. Roy. Soc. 159, 575-590 (1869)

Received June 14,—Read June 17, 1869.

volume



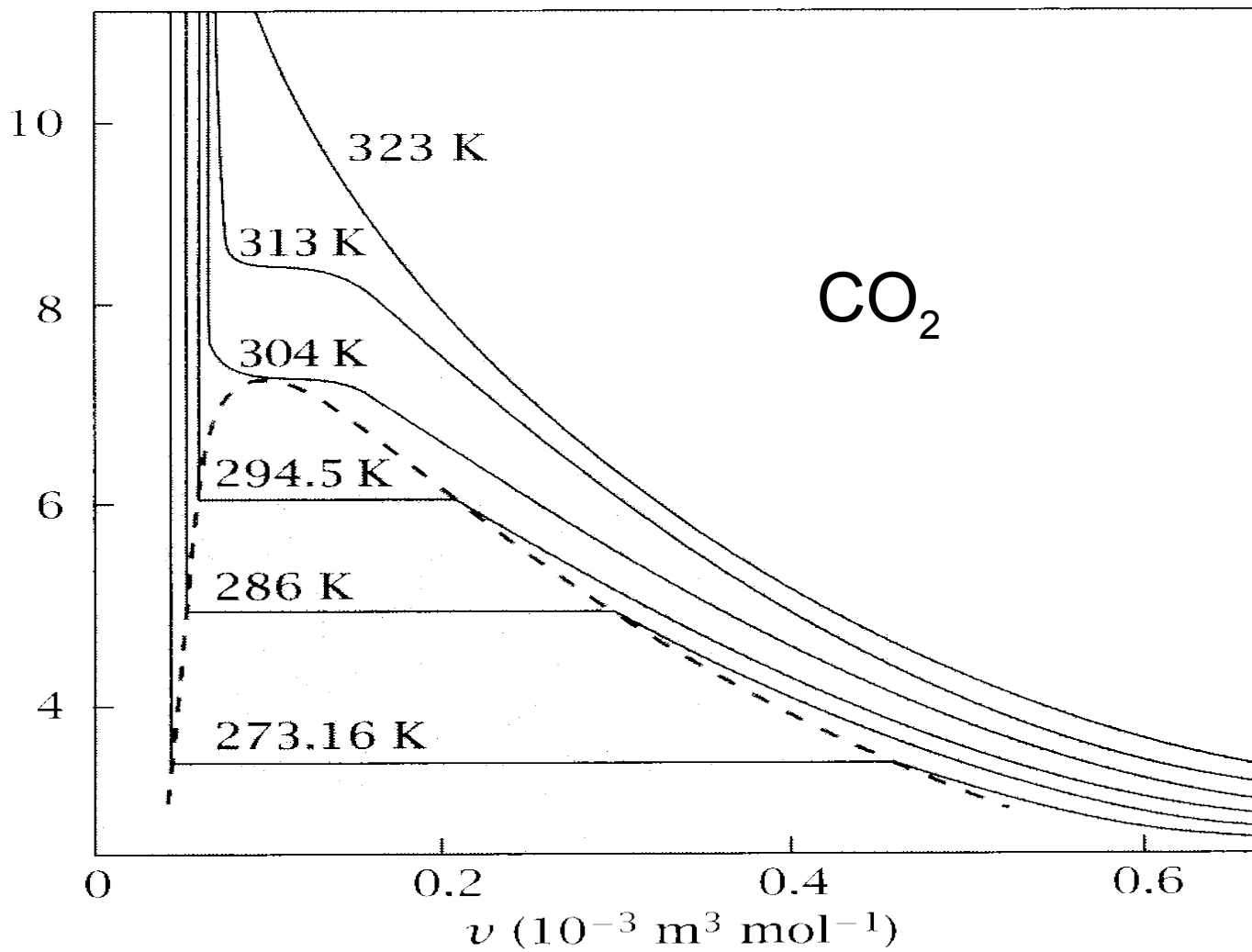
pressão

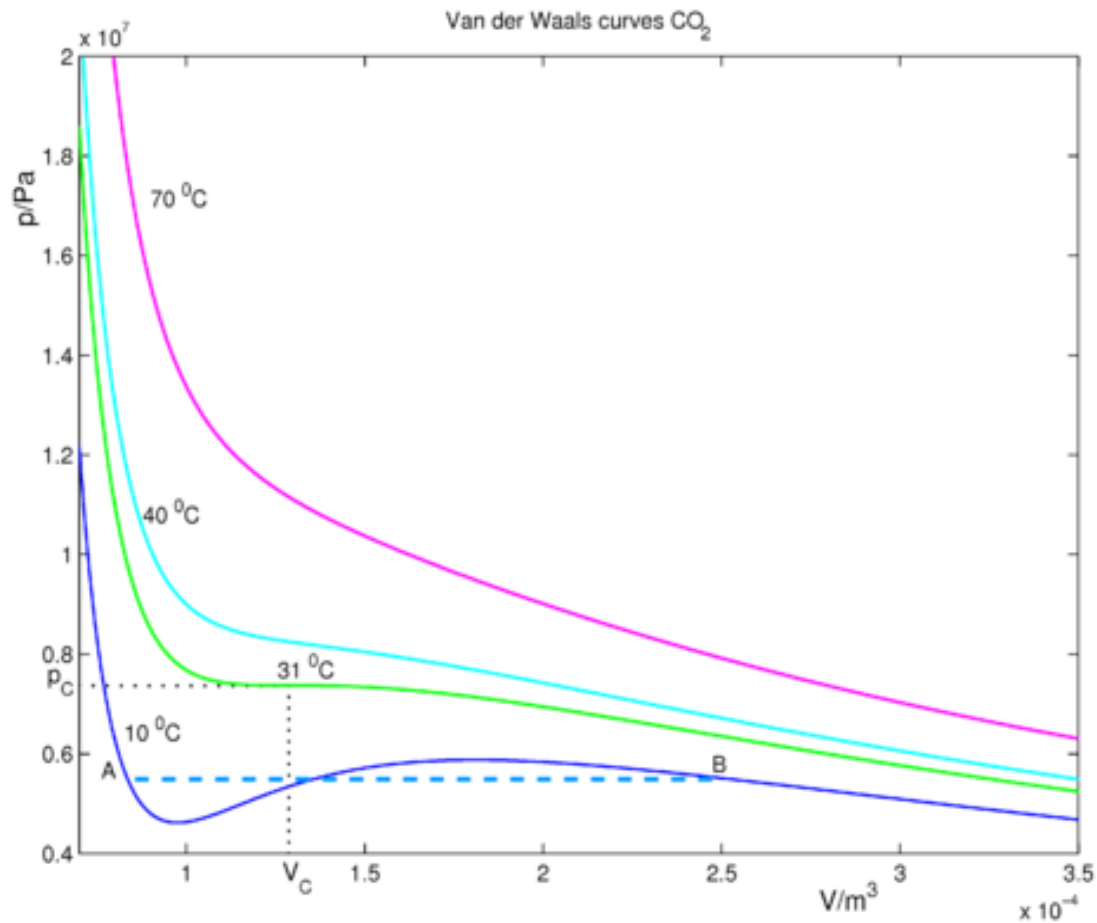


Diagramas desenhados pelo próprio van der Waals

James Clerk Maxwell em Nature: ... não há dúvidas de que van der Waals já pertence ao círculo dos mais importantes nomes da ciência molecular ...

p (10^4 Pa)





Equações de van der Waals - parâmetros para o dióxido de carbono, CO₂

J. D. van der Waals ganhou o prêmio Nobel de 1910 ...

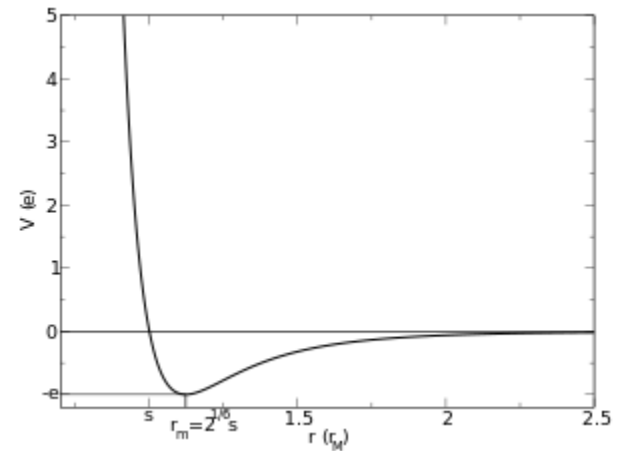
- trecho inicial da sua “Nobel Lecture” em 12/10/1910:

“... o meu maior incentivo, logo depois de terminada a universidade, foi a leitura de um tratado de Clausius (1857) **sobre a natureza do movimento que nós chamamos calor**. Nesse tratado, que agora é ensinado em todas as escolas de nível médio da Holanda, Clausius mostrou que a lei de Boyle pode ser facilmente deduzida supondo que um gás seja constituído por pequenos pontos materiais em movimento, com velocidade da ordem de grandeza da velocidade do som, e que aumenta com a raiz quadrada da temperatura absoluta. Logo depois se percebeu que o valor quadrático médio das velocidades é que depende da temperatura. Maxwell argumentou que há uma lei de distribuição das velocidades, conhecida atualmente como lei de Maxwell, que mais tarde foi obtida corretamente por Boltzmann”

Como ir além do gas ideal??
 ... introduzindo interações atrativas ...

$$U \longrightarrow \mathcal{H} = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j$$

$(i, j) \longrightarrow$ células vizinhas mais próximas

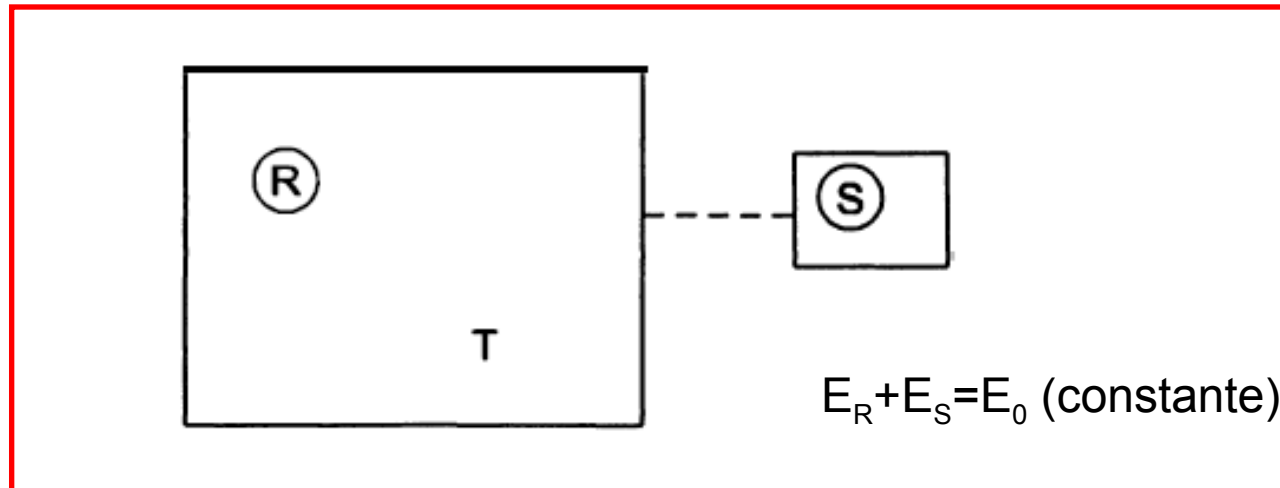


$$\Omega = \Omega(U, V, N) = \sum_{\{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\}} 1 = \text{?????}$$

$$\left(\sum_{i=1}^V t_i = N; \quad U = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right)$$

...vamos apelar para um método introduzido pelo professor Gibbs, de Yale ...
 que se aventurou a propor um “ensemble canônico”

... Vamos apelar para o ensemble canônico do professor Gibbs de Yale ...

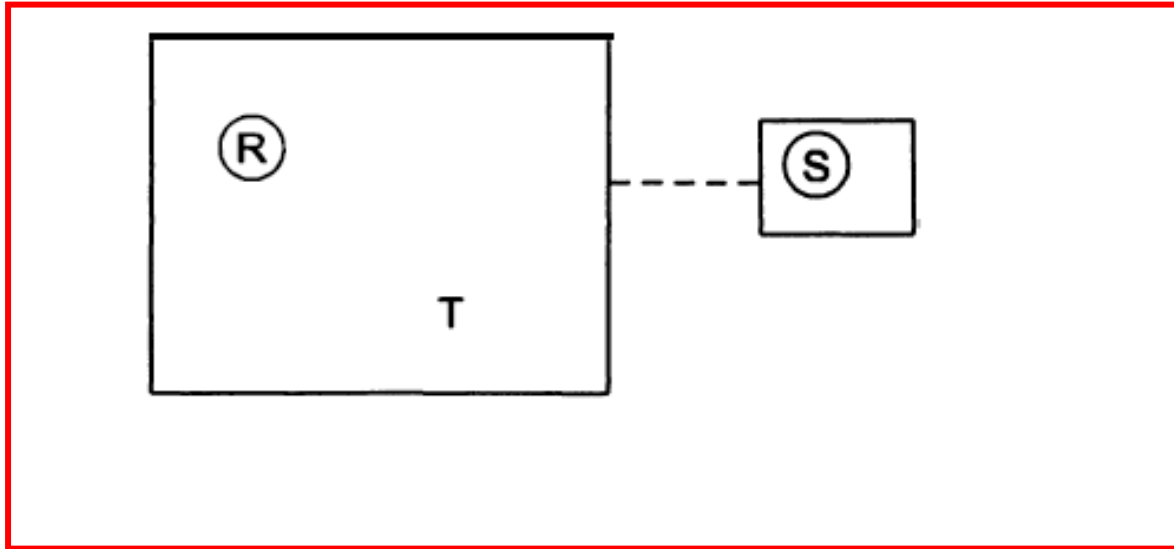


... considere um “universo” constituído por um sistema S em contato com um reservatório térmico R (a temperatura T)...

Qual a probabilidade de encontrar o sistema S no **estado microscópico** j (com energia E_j)??

Qual a probabilidade de encontrar o sistema S no **estado microscópico** j (com energia E_j)??

$$E + E_R = E_0 \text{ (constante fixa)}$$



$$P_j = C \Omega_R(E_0 - E_j)$$

$\Omega_R(E)$ = configurações microscópicas do reservatório R, com energia E

ensemble canônico do professor Gibbs de Yale

$$P_j = C \Omega_R(E_0 - E_j) \implies \ln P_j = \ln C + \ln \Omega_R(E_0 - E_j)$$

$$\ln P_j = \ln C + \ln \Omega_R(E_0) + \left. \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} (-E_j) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right|_{E=E_0} (-E_j)^2 + \dots$$

$$\implies \ln P_j = \text{constante} - \frac{E_j}{k_B T} + \text{termos muito pequenos}$$

- ensemble canônico: $\{j, P_j\}$

$$P_j = \text{constante} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$$

ou

$$P_j = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_j) \quad Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$P_j = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_j) \quad Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

- valor esperado da energia (energia interna termodinâmica)

$$\langle E_j \rangle = \sum_j E_j P_j = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \implies U$$

- desvio quadrático médio

$$\therefore \langle (\Delta E_j)^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle \implies -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T}$$

- desvio relativo

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{1}{U} \left[k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \right]^{1/2} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

mas

$$\frac{\partial U}{\partial T} = N c_V$$

Gibbs, 1902, no seu livro famoso
Einstein, 1904,

ensemble canônico e termodinâmica

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) = \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E) \sim \Omega(\tilde{E}) \exp(-\beta \tilde{E})$$

$$\Omega(\tilde{E}) = \exp\left[\frac{1}{k_B} S(\tilde{E})\right]$$

$$Z \sim \exp\left\{-\beta \left[\tilde{E} - TS(\tilde{E})\right]\right\} = \exp[-\beta F]$$

$$F = U - TS \implies dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Gás de rede

- microcanônico

$$\Omega = \Omega(E, V, N) = \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ N = \sum_{i=1}^V t_i; \quad E = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j}} 1$$

problema duríssimo

- no canônico

$$Z = Z(T, V, N) = \sum_E \exp(-\beta E) \Omega(E, V, N) = \sum_E \exp(-\beta E) \left[\sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ N = \sum_{i=1}^V t_i; \quad E = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j}} 1 \right]$$

- transferindo o termo $\exp(-\beta E)$ para dentro da segunda soma, temos

$$Z(\beta, V, N) = \sum_E \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ N = \sum_{i=1}^V t_i; \quad E = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j}} \exp \left[\beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right],$$

em que estamos somando sobre configurações microscópicas com determinado valor da energia, e depois somamos sobre todos os valores da energia.

- fazendo um rearranjo de termos, é fácil eliminar a restrição sobre os valores da energia, e escrever

$$Z = Z(\beta, V, N) = \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ \sum_{i=1}^V t_i = N}} \exp \left[\beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right],$$

em que a soma sobre as configurações deve ser feita com uma única restrição, para um número fixo N de partículas.

.... o problema ainda é duríssimo

.... está relacionado com o celebrado modelo de Ising do ferromagnetismo

$$\text{canônico} \implies Z = Z(T, V, N) = \sum_{\substack{\{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\} \\ \left(\sum_{i=1}^V t_i = N \right)}} \exp \left[\beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right]$$

problema ainda é muito duro ... a soma ainda tem uma restrição
mas a restrição pode ser removida se nós mudarmos para um ensemble
grande canônico ...

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) Z(T, V, N) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\} \\ \left(\sum_{i=1}^V t_i = N \right)}} \exp \left[\beta \mu \sum_{i=1}^V t_i + \beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right] = \sum_{\{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\}} \exp \left[\beta \mu \sum_{i=1}^V t_i + \beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right] \end{aligned}$$

... é o próprio modelo de Ising ...

Gás de rede no ensemble canônico

$$Z = Z(T, V, N) = \sum_{\substack{\{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\} \\ \left(\sum_{i=1}^V t_i = N \right)}} \exp \left[\beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right]$$

o problema ainda é duro ...

1. em uma dimensão: solução exata, mas desinteressante (E. Ising, 1924)

$$Z_{1d} = Z_{1d}(T, V, N) = \sum_{\{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\}} \exp \left[\beta \epsilon \sum_{i=1}^V t_i t_{i+1} \right] \left(\sum_{i=1}^V t_i = N \right)$$

2. em duas dimensões: solução exata (e interessantíssima) em determinadas condições (L. Onsager, 1944)

3. simulações de Monte Carlo “conhecemos tudo” ...

Método de Monte Carlo (amostragem por relevância)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 21, NUMBER 6

JUNE, 1953

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

AND

EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*

(Received March 6, 1953)

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. The method consists of a modified Monte Carlo integration over configuration space. Results for the two-dimensional rigid-sphere system have been obtained on the Los Alamos MANIAC and are presented here. These results are compared to the free volume equation of state and to a four-term virial coefficient expansion.

exercício

**faça um cálculo (média canônica) de Monte Carlo,
de acordo com o algoritmo de Metropolis,
para um gás numa rede quadrada 32 X 32 ...**

deformação simplificadora

modelo totalmente conectado – gás de rede de van der Waals

$$\sum_{(i,j)} t_i t_j \implies \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^V \sum_{j=1}^V t_i t_j = \frac{1}{2V} \left(\sum_{i=1}^V t_i \right)^2 = \frac{1}{2V} N^2.$$

$$Z_{\text{def}} = \sum'_{\{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\}} \exp \left[\frac{\beta \epsilon}{2V} N^2 \right] = \exp \left[\frac{\beta \epsilon}{2V} N^2 \right] \sum'_{\{t_1, t_2, t_3, \dots, t_V\}} 1 =$$

$$Z_{\text{def}} = \exp \left[\frac{\beta \epsilon}{2V} N^2 \right] \frac{V!}{N! (V - N)!} = \exp \left[\frac{\beta \epsilon}{2V} N^2 \right] \Omega(V, N)$$

-

$$\ln Z_{\text{def}} = \frac{\beta \epsilon}{2V} N^2 + \ln \Omega(V, N)$$

-

$$-\frac{1}{\beta N} \ln Z_{\text{def}} \implies \frac{1}{N} F = f \quad \text{energia livre de Helmholtz}$$

- um pouquinho de termodinâmica:

$$f = u - Ts \implies df = -sdT - pdv$$

-

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = - \frac{1}{2} \frac{\epsilon}{k_B T} \rho^2 + \text{pressão anterior}$$

-

$$\text{pressão anterior} = -k_B T \ln(1 - \rho) = k_B T \left[\rho + \frac{1}{2} \rho^2 + \frac{1}{3} \rho^3 + \dots \right]$$

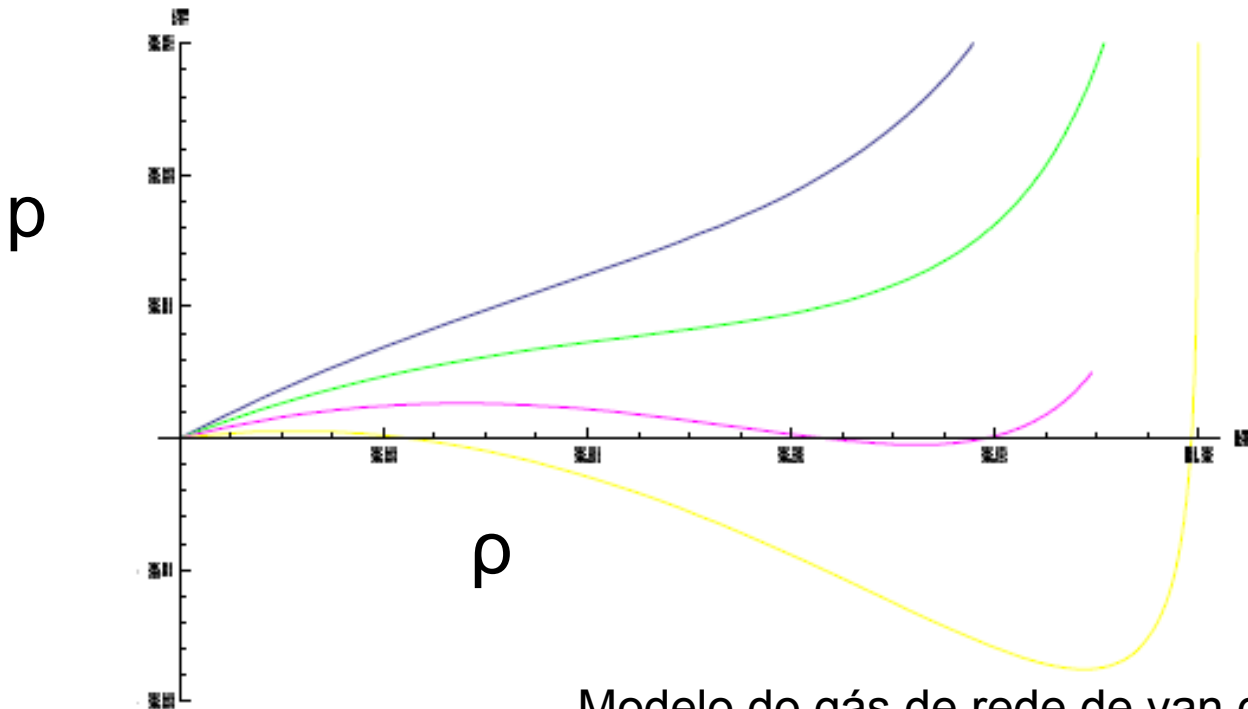
-

$$p = k_B T \rho + \frac{1}{2} \left(k_B T - \frac{\epsilon}{k_B T} \right) \rho^2 + k_B T \left[\frac{1}{3} \rho^3 + \frac{1}{4} \rho^4 + \dots \right]$$

$$\text{pressão anterior} = -k_B T \ln(1 - \rho) = k_B T \left[\rho + \frac{1}{2}\rho^2 + \frac{1}{3}\rho^3 + \dots \right]$$

•

$$p = k_B T \rho + \frac{1}{2} \left(k_B T - \frac{\epsilon}{k_B T} \right) \rho^2 + k_B T \left[\frac{1}{3}\rho^3 + \frac{1}{4}\rho^4 + \dots \right]$$



Modelo do gás de rede de van der Waals ...

$$\text{pressão anterior} = -k_B T \ln(1 - \rho) = k_B T \left[\rho + \frac{1}{2}\rho^2 + \frac{1}{3}\rho^3 + \dots \right]$$

- $$p = k_B T \rho + \frac{1}{2} \left(k_B T - \frac{\epsilon}{k_B T} \right) \rho^2 + k_B T \left[\frac{1}{3}\rho^3 + \frac{1}{4}\rho^4 + \dots \right]$$

