

Gases e líquidos

Modelo de partículas clássicas não interagentes

→ gases ideais clássicos

Modelo de partículas quânticas não interagentes

→ gases quânticos

Os dois modelos podem ser estendidos para limites de temperatura e densidades de sólidos onde as correções entre partículas estão presentes.

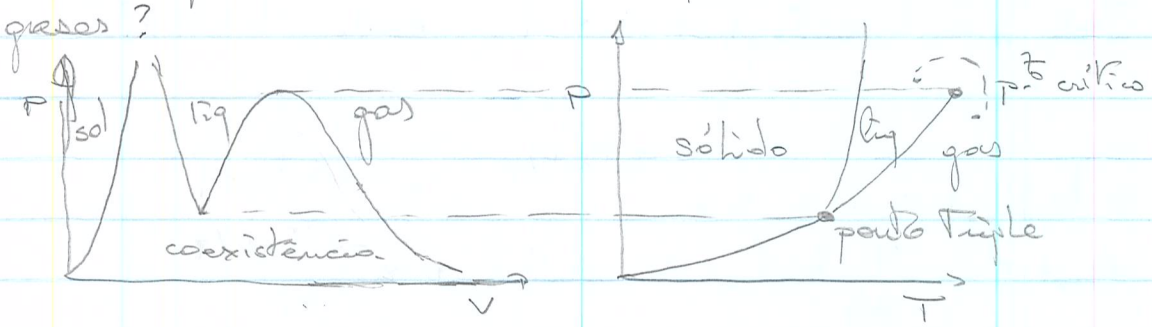
⇒ conceito de quase-partículas:

fonons em sólidos

magnons em sistemas magnéticos

elétrons + rede → elétrons de condução com propriedades distintas de elétrons não interagentes

E os líquidos? Têm diferença entre eles e os gases?



Pequena diferença entre sólido amorfo e líquidos. Se não é gás ou sólido cristalino ⇒ líquido.

gás - moléculas independentes

sólido - ordem de longo alcance.

líquido - ordem de curto alcance mas não de longo alcance.

Funções de correlação de pares:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \quad e \quad Z_U = \frac{1}{V^N} \int \prod_i d\vec{r}_i e^{-\beta H_U}$$

$$H_U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

$$P_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \frac{d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{Z_U V^N} = \frac{e^{-\beta H}}{Z_U V^N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

$$Z_U V^N \equiv \tilde{Z}_U$$

$$\int \dots \int P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = 1$$

$$P_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = \int \dots \int \prod_{j \neq i} d\vec{r}_j P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \text{ é a probabilidade de se encontrar a } i\text{-ésima partícula no volume } d\vec{r}_i \text{ em torno de } \vec{r}_i.$$

Consideremos a densidade de partículas $\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \equiv n(\vec{r})$

$$\Rightarrow \int \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \prod_i d\vec{r}_i = N. \text{ Vamos definir}$$

$$n_1(\vec{r}) = \langle n(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{\tilde{Z}_U} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta H_U} \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

$$= \frac{1}{\tilde{Z}_U} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta H_U} \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)$$

$$= \frac{N}{\tilde{Z}_U} \int \dots \int \prod_{j \neq 1} d\vec{r}_j e^{-\beta H_U} = N P_1(\vec{r})$$

Funções de correlação de pares: $g(\vec{r}, \vec{r}')$

$$n_2(\vec{r}, \vec{r}') = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle$$

densidade de pares

$$n_2(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1) P_2(\vec{r}, \vec{r}')$$

$$\int d\vec{r} n_2(\vec{r}, \vec{r}') = (N-1) n_1(\vec{r}) n_1(\vec{r}')$$

(70)

$$\Rightarrow \mathcal{P}_2(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{n_2(\vec{r}, \vec{r}')}{N(N-1)} \quad \text{mas} \quad \mathcal{P}_{11}(\vec{r}' | \vec{r}) = \frac{\mathcal{P}_2(\vec{r}, \vec{r}')}{\mathcal{P}_1(\vec{r})}$$

$$= \frac{n_2(\vec{r}, \vec{r}')}{(N-1)n_1(\vec{r})} \Rightarrow \int \frac{n_2(\vec{r}, \vec{r}')}{(N-1)n_1(\vec{r})} d^3r' = \mathcal{P}_1(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{N}$$

$$\Rightarrow \int \frac{n_2(\vec{r}, \vec{r}')}{(N-1)n_1(\vec{r})} d^3r' = \frac{n(\vec{r})}{N} \Rightarrow \frac{V n_2(\vec{r}, \vec{r}')}{(N-1)n_1(\vec{r})} = g(\vec{r}, \vec{r}')$$

se $n_1 = \text{const} = N/V \Rightarrow n_2(\vec{r}, \vec{r}') = n^2 g(\vec{r}, \vec{r}')$

$\Rightarrow \frac{g(\vec{r}, \vec{r}')}{V}$ é a dens. prob. condicional de se encontrar uma partícula em \vec{r}' dado que há outra em \vec{r} !

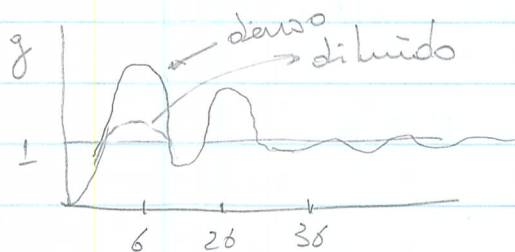
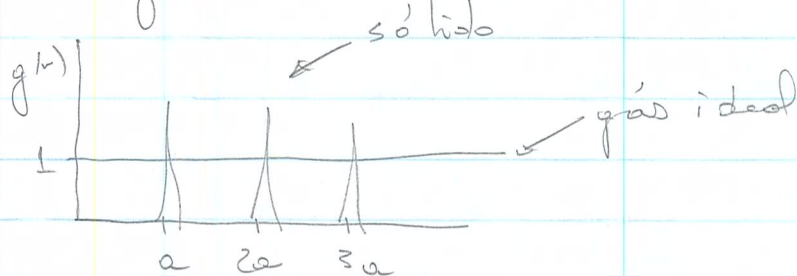
$$\Rightarrow \int g(\vec{r}, \vec{r}') d^3r' = V!$$

Em um gás ideal $g(\vec{r}, \vec{r}') = 1$

No caso geral $g(\vec{r}, \vec{r}') \rightarrow 1$ assintoticamente.

lim $\lim_{\|\vec{r}-\vec{r}'\| \rightarrow \infty} g(\vec{r}, \vec{r}') \rightarrow 1$

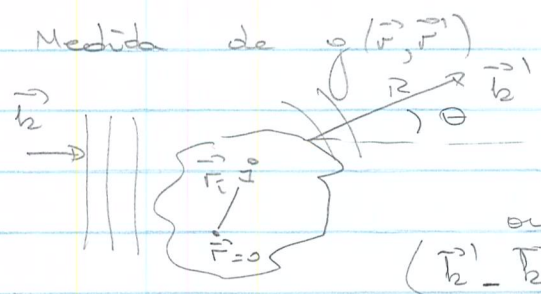
quando $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$; $g(\vec{r}, \vec{r}') = g(|\vec{r} - \vec{r}'|) \equiv g(r)$



Se $\sum_{i \neq j} h(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ é função das posições de 2 partículas

$$\langle \sum_{i \neq j} h(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \rangle = \frac{1}{V^2 Z_0} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \sum_{i \neq j} h(\vec{r}_i, \vec{r}_j) e^{-\beta H_0}$$

$$\rightarrow \frac{1}{V^2 Z_0} \left(\int d^3r_1 d^3r_2 \sum_{i \neq j} h(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \dots \right) = n^2 \iint d^3r d^3r' g(\vec{r}, \vec{r}') h(\vec{r}, \vec{r}')$$



\Rightarrow diferença de fase da onda espalhada em $\vec{r}=0$ e \vec{r}_i : $(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i$

$$\Rightarrow \frac{f(\theta)}{R} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} = \frac{f(\theta)}{R} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad ; \quad q^2 = 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$$f(\theta) = \frac{f(\theta)}{R} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \Rightarrow I(\theta) = \langle |f(\theta)|^2 \rangle$$

$$= \frac{|f(\theta)|^2}{R^2} \langle \sum_{i,j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle = \frac{|f(\theta)|^2}{R^2} (N + \langle \sum_{i \neq j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle)$$

\Rightarrow fator de estrutura $S(\vec{q})$ definido por

$$I(\theta) = \frac{|f(\theta)|^2}{R^2} N S(\vec{q}) \Rightarrow S(\vec{q}) = 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{i \neq j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle$$

Seja $h(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$

$$\Rightarrow N S(\vec{q}) = N + n^2 \int_V d^3r d^3r' g(\vec{r}, \vec{r}') e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}$$

Se $g(\vec{r}, \vec{r}') = g(\vec{r} - \vec{r}')$ $\vec{r} - \vec{r}' = \vec{u}$ $\frac{\vec{r} + \vec{r}'}{2} = \vec{r}''$

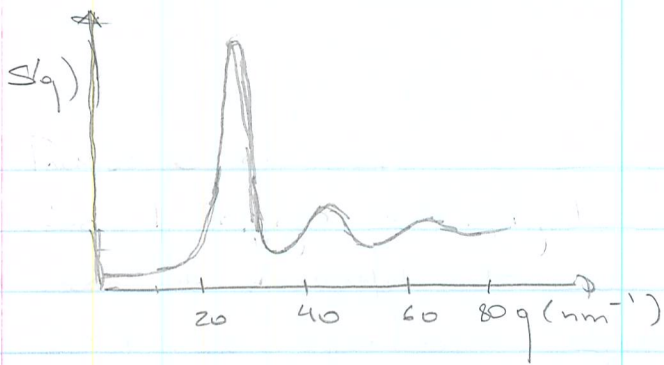
$N S(\vec{q}) = N + n^2 \int d^3u d^3r'' g(\vec{u}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}}$. Então se o fluido é isotrópico:

$$\Rightarrow S(q) = 1 + \frac{4\pi}{q} n \int_0^\infty dr r g(r) \sin qr$$

$$S(\vec{q}) = 1 + n \int d^3u g(\vec{u}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}}$$

$$\Rightarrow g(\vec{u}) = \int [S(\vec{q}) - 1] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{u}} d^3q = \delta(\vec{u}) + \int S(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{u}} d^3q$$

72



Pressões e energia:

$$h(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = U(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

$$E = \frac{3}{2} N k T + \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i \neq j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle$$

$$= \frac{3}{2} N k T + \frac{v}{2} \int_V d^3 r U(\vec{r}) \rho(\vec{r})$$

$$P = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right|_T = \frac{N k T}{v} + k T \frac{\partial \ln Z_0}{\partial v}$$

$$Z_0 = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad v = L^3$$

$$U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = U(L|\vec{s}_i - \vec{s}_j|) \quad \vec{r}_i = L \vec{s}_i \Rightarrow |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = L |\vec{s}_i - \vec{s}_j|$$

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(L|\vec{s}_i - \vec{s}_j|) \quad \Rightarrow \frac{\partial}{\partial v} = \frac{\partial L}{\partial v} \frac{\partial}{\partial L}$$

$$\frac{\partial L}{\partial v} = \frac{1}{\frac{\partial v}{\partial L}} = \frac{1}{3L^2} = \frac{L}{3v} \quad \Rightarrow \frac{\partial}{\partial v} = \frac{L}{3v} \frac{\partial}{\partial L}$$

$$Z_0 = \int \frac{d^3 s_1}{v} \dots \frac{d^3 s_N}{v} e^{-\beta H_0} \quad H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(L|\vec{s}_i - \vec{s}_j|)$$

$$\frac{\partial Z_0}{\partial L} = \int_{|\vec{s}_i| < 1} d^3 s_1 \dots d^3 s_N \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} U'(L|\vec{s}_i - \vec{s}_j|) |\vec{s}_i - \vec{s}_j| e^{-\beta H_0}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{Z_0} \frac{\partial Z_0}{\partial v} = -\frac{1}{Z_0} \frac{L}{6v} \beta \int d^3 s_1 \dots d^3 s_N \sum_{i \neq j} |\vec{s}_i - \vec{s}_j| U'(L|\vec{s}_i - \vec{s}_j|)$$

$$= - \frac{1}{Z_0} \frac{\beta}{6V} \int \frac{d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_j}{V^j} \sum_{i,j} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| U'(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) e^{-\beta H_{ij}}$$

$$\Rightarrow h(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| U'(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

$$\Rightarrow P = nkT - \frac{n^2}{6} \int d^3r g(r) r U'(r)$$

Potencial Químico:

$$Tds = dE + PdV - \sum_i \mu_i dN_i \Rightarrow -T \frac{\partial S}{\partial N_i} \Big|_{E, V, N_{j \neq i}} = \mu_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \Rightarrow \mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} \Big|_{T, V, N_{j \neq i}}$$

$$dG = d(F + PV) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \Rightarrow \mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} \Big|_{P, T, N_{j \neq i}}$$

$$\text{Mas } E - TS + PV = \sum_i \mu_i N_i = G \Rightarrow G = \sum_i \mu_i N_i$$

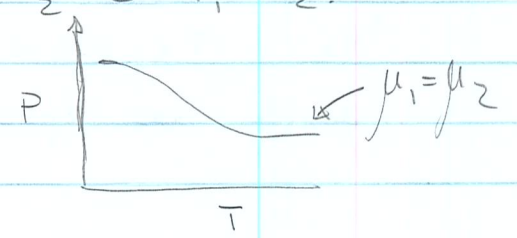
$$\Rightarrow dG = \sum_i \mu_i dN_i + N_i d\mu_i = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\Rightarrow +SdT - VdP + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (\text{Gibbs-Duhem})$$

Coexistência de fases:

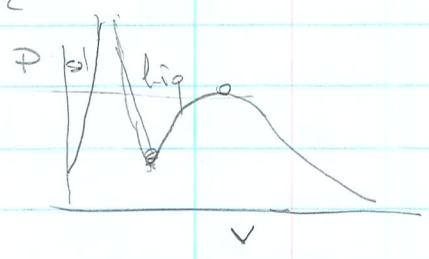
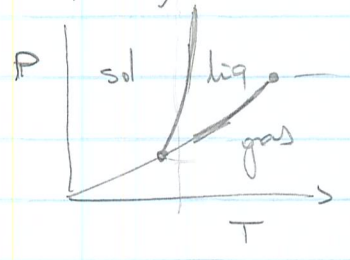
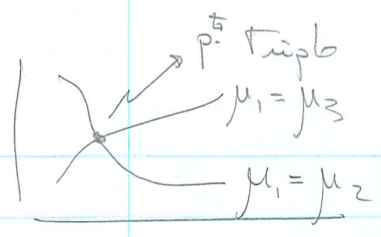
dois potenciais químicos μ_1 e μ_2
 \Rightarrow coexistência: $\mu_1 = \mu_2$ $T_1 = T_2$ e $P_1 = P_2$.

$$\Rightarrow \mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$



(74)

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \Rightarrow$$



$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu_1}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} dP = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} dP$$

$$\Rightarrow -s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP$$

$$-(s_1 - s_2) dT = -(v_1 - v_2) dP$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}$$

calor latente por partícula: $l = T(s_1 - s_2)$

$$\Rightarrow \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{coex}} = \frac{l}{T(v_1 - v_2)}$$

liq (2) \rightarrow gas (1) $v_1 > v_2$ e $s_1 > s_2$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$$

sol (2) \rightarrow liq (1) $v_1 > v_2$ $s_1 > s_2$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$$

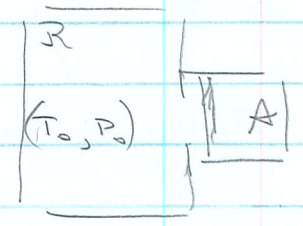
gelo: sol (2) \rightarrow liq (1) $v_1 < v_2$ $s_1 > s_2$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$$

^3He $T < 0.3\text{K}$ $v_1 > v_2$ mas $s_1 < s_2$

devido aos spins nucleares.

Equilíbrio a $P = \text{const}$:
Reservatório R a T_0 e P_0
sistema A .



$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0$$

$$A \text{ recebe } Q \Rightarrow R \text{ recebe } -Q \Rightarrow \Delta S_0 = -Q/T_0$$

$$A \text{ cede } W = -P_0 \Delta V_0 \Rightarrow W = P_0 \Delta V$$

$$\Rightarrow Q = \Delta E + P_0 \Delta V$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \frac{Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} (T_0 \Delta S - (\Delta E + P_0 \Delta V)) \geq 0$$

Definindo $G_0 = E - T_0 S + P_0 V$ Temos que

$$|\Delta G_0 \leq 0|$$

Caso o pistão esteja fixo: $\Delta V = 0 \Rightarrow$ se $F_0 = E - T_0 S$

$$|\Delta F_0 \leq 0|$$

Como $\Delta S_0 \geq -\Delta S$ Trabalho recebido por A é
 $W = \Delta E - Q = \Delta E + T_0 \Delta S_0$

$$\text{mas } T_0 \Delta S_0 \geq -T_0 \Delta S$$

$$\Rightarrow W = \Delta E + T_0 \Delta S_0 \geq \Delta E - T_0 \Delta S = \Delta F_0$$

$$\Rightarrow -\Delta F_0 \geq W$$

Equilíbrio a $\mu = \text{const}$

$\Rightarrow T_0, P_0$ e μ_0 são fixos.

se duas fases, A e B , ambas podem ser consideradas como R . A e R são agora separados por uma parede porosa. $\Rightarrow n$: de partículas variável.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad \Delta S_0 = Q_0/T_0$$

$$\Rightarrow T_0 \Delta S_0 = \Delta E_0 - \mu_0 \Delta N_0 = -\Delta E + \mu_0 \Delta N \quad \text{porque } \Delta E_0 = -\Delta E$$

$$\Delta N_0 = -\Delta N$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{T_0} (T_0 \Delta S - \Delta E + \mu_0 \Delta N) = -\frac{1}{T_0} \Delta (E - T_0 S - \mu_0 N) \geq 0$$

$$\Rightarrow T_0 \text{ e } \mu_0 \text{ fixos: } \Delta(F_0 - \mu_0 N) \leq 0$$

$$F_0 - \mu_0 N \rightarrow F - \mu N = E - TS - \mu N = -PV$$

$$F - \mu N \equiv \Omega = -PV; \quad dF = -SdT - PdV + \mu dN + d(\mu N) - N d\mu$$

$$d\Omega = -PdV - VdP = -SdT - PdV - N d\mu$$

$$\Rightarrow |\Delta\Omega \leq 0|$$

$$\Rightarrow -VdP = -SdT - N d\mu$$

$$\Rightarrow SdT - VdP + N d\mu = 0 \quad (\text{Gibbs-Duhem})$$

F é extensiva $\Rightarrow F(T, V) = V f(T, n)$. Como $T = T_0$ fixo por \mathcal{R} $f(T, n) = f(n)$ $n = \frac{N}{V}$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial N} \right|_V = \frac{1}{V} \quad \left. \frac{\partial n}{\partial V} \right|_N = -\frac{n}{V}$$

$$\Rightarrow \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_V = f'(n)$$

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_N = -f + n f'(n)$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_T = -f'(n) + f'(n) + n f''(n) = n f''(n)$$

$$\Rightarrow \kappa_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = - \frac{1}{n} \left. \frac{\partial n}{\partial P} \right|_T \Rightarrow \frac{1}{\kappa_T} = -n \left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_T$$

$$= -n \frac{\partial n}{\partial n} \frac{\partial P}{\partial n} = n^2 f''(n) = n^2 \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T$$

Como a condição de estabilidade $\Rightarrow \kappa_T \geq 0$

$f''(n) \geq 0 \Rightarrow$ convexa. Se $\left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_T < 0$

\Rightarrow Transição de fase

$P(n)$ monotonicamente crescente para gases e líquidos
 mas $\bar{n}_1 \leq n \leq \bar{n}_2$; P pode se tornar decrescente.
 \bar{n}_1 e \bar{n}_2 são p. de inflexão de $f(n) \rightarrow$ p. de
 spinodais.

Se μ_0 é fixo por R
 e como $f - \mu_0 n$ é o mesmo nas duas fases =
 $f' = \mu_0$ em uma dada fase e

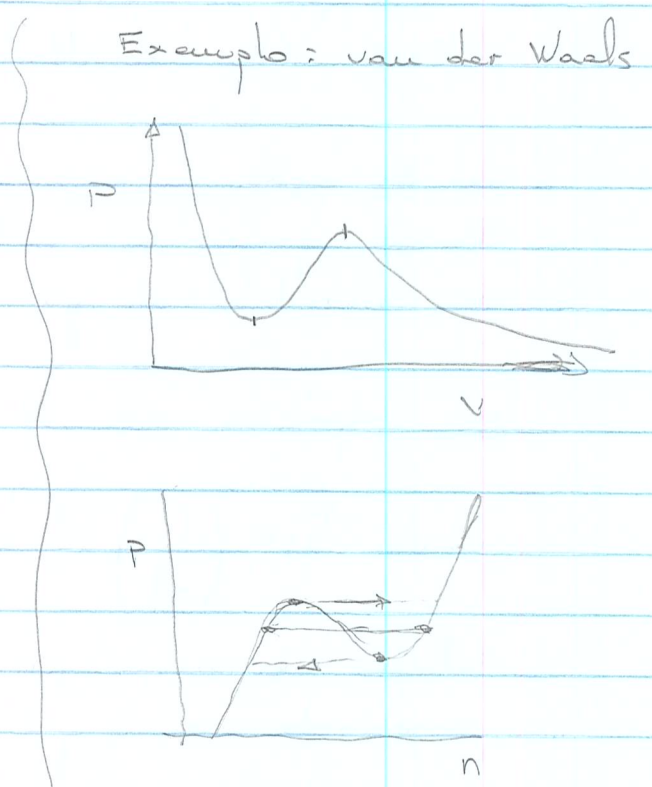
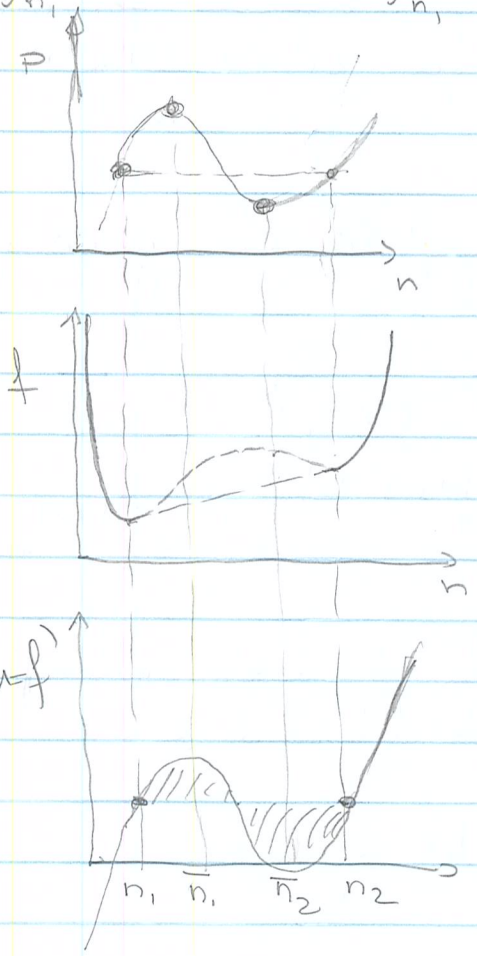
$$f - \mu_0 n = x [f_1 - \mu_0 n_1] + (1-x) [f_2 - \mu_0 n_2]$$

$$\Rightarrow \frac{d(f - \mu_0 n)}{dx} = [f_1 - \mu_0 n_1] - [f_2 - \mu_0 n_2] = 0$$

$$\frac{f_2 - f_1}{n_2 - n_1} = \mu_0 \quad \text{atenção: } n_1 \text{ e } n_2 \text{ são as densidades na coexistência!}$$

Da mesma forma

$$\int_{n_1}^{n_2} dn (\mu - \mu_0) = \int_{n_1}^{n_2} dn (f'(n) - \mu_0) = [f - \mu_0 n] \Big|_1^2 = 0$$



$$\frac{\partial P}{\partial n} = n \frac{\partial \mu}{\partial n}$$

$$\frac{\partial P}{\partial n} + \mu = n \frac{\partial (\mu + P)}{\partial n}$$