Reações químicas:

Vamos nos ater às reações na fase gasosa.

$B_1, B_2 \dots B_m$ são $\underline{m}$ tipos de moléculas.

Ex: $B_1 = H_2$ $B_2 = O_2$ $B_3 = H_2O$

$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

$-2H_2 - O_2 + 2H_2O = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^{m} b_i B_i = 0$

$b_i \to$ coeficiente estequiométrico.

sistema isolado $(\Delta E, \Delta V = 0)$ $T\Delta S = \Delta E + P\,dV + \sum_i \mu_i \Delta N_i$

$\Rightarrow$ em equilíbrio $(\Delta S = 0)$ $\sum_i \mu_i \Delta N_i = 0$

como $\Delta N_i = \epsilon\, b_i$ (reação balanceada)

$\Rightarrow \sum_i b_i \mu_i = 0$.

A condição $\sum_i \mu_i \Delta N_i = 0$ pode também ser obtida de $\Delta F = 0$ (T e V constantes) ou $\Delta G = 0$ (T e P constantes)

Lei de ação de massa:

Reação química entre substâncias gasosas

$\Rightarrow$ modelo de gás ideal!

$\underline{m}$ espécies $\Rightarrow Z = \prod_{i=1}^{m} \frac{(V\xi_i)^{N_i}}{N_i!}$

onde $\xi_i = \left(\frac{1}{\lambda_i^3}\right) \sum_s e^{-\beta \epsilon_s^{int(i)}}$ $\epsilon_s^{int(i)} \to$ energia

interna da uma partícula da i-ésima espécie associada ao grau de liberdade $\underline{s}$

$\Rightarrow \mu_i = \left.\frac{\partial F}{\partial N_i}\right|_{T,V,N_{j\neq i}} = -kT \frac{\partial}{\partial N_i} \ln Z$

$$\ln Z = \sum_{i=1}^{m} N_i \ln (V\zeta_i) - \sum_{i=1}^{m} \ln N_i!$$

$$= \sum_{i=1}^{m} N_i \ln (V\zeta_i) - \sum_i N_i \ln N_i + N_i$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} = \ln V\zeta_i - \ln N_i - \cancel{1} + \cancel{1} = \ln \frac{V\zeta_i}{N_i}$$

$$\Rightarrow \mu_i = -kT \ln \frac{V\zeta_i}{N_i}$$

$$\Rightarrow \sum_i b_i \mu_i = -kT \sum_i b_i \ln \frac{V\zeta_i}{N_i} = -kT \sum_i b_i \ln \frac{\zeta_i}{n_i} = 0$$

ou $-kT \sum_i \ln \left(\frac{\zeta_i}{n_i}\right)^{b_i} = -kT \ln \prod_i \left(\frac{\zeta_i}{n_i}\right)^{b_i} = 0$

$\prod_i \left(\frac{\zeta_i}{n_i}\right)^{b_i} = 1$ ou $n_1^{b_1} n_2^{b_2} \cdots n_m^{b_m} = \zeta_1^{b_1} \zeta_2^{b_2} \cdots \zeta_m^{b_m} = K(T)$

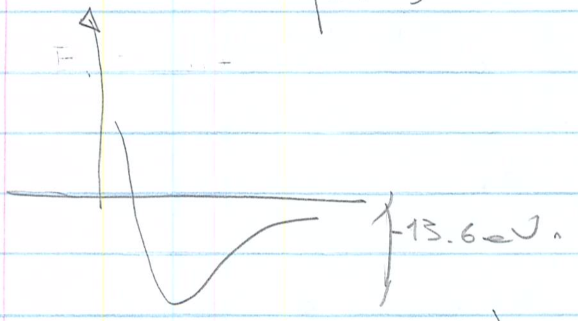
Exemplo: $e + p \rightleftarrows H$

$$\zeta_e = \frac{2}{\lambda_e^3} = 2\left(\frac{2\pi m_e}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

$$\zeta_p = \frac{2}{\lambda_p^3} = 2\left(\frac{2\pi m_p}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

$$\zeta_H = 4\left(\frac{2\pi m_H}{\beta h^2}\right)^{3/2} \sum_n e^{-\beta E_n}$$

fatores 2, 2 e 4 devidos à degenerescência de spin e $\sum_n$ ocorre sobre os níveis de H.



$E_0 = -13.6\,\text{eV} \sim 1.6 \times 10^5\,\text{K}$

$\Rightarrow T \ll 10^5\,\text{K}$ apenas o estado fundamental importa e mais: $m_p \sim m_H$

$$\Rightarrow \zeta_H = 4\left(\frac{2\pi m_p}{\beta h^2}\right) e^{\beta|E_0|} \Rightarrow \frac{n_e n_p}{n_H} \approx \left(\frac{2\pi m_e}{\beta h^2}\right)^{3/2} e^{-\beta|E_0|}$$

Como a única fonte de formação de e e p é a dissociação,

$$n_p = n_e = \left(\frac{2\pi m_e}{\beta h^2}\right)^{3/4} e^{-\beta|E_0|/2} \sqrt{n_H}$$

Ensemble Gran-Canônico.

Sistema que troca energia e partículas com um reservatório.

$\Rightarrow E = \langle \hat{H} \rangle$ e $\bar{N} = \langle \hat{N} \rangle$ fixos.

$$\Rightarrow \hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}}}{Z_G} \qquad Z_G = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}}$$

$\hat{\rho}$ atua em $\mathcal{H} = \bigoplus_N \mathcal{H}^{(N)}$: $\hat{N} = \int d^3r\, \hat{n}(\vec{r}) = \int d^3r \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$

Em Mec. Quântica ñ-relativística: $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$

o que ñ ocorre em mec. quântica relativística.

Mas $N_{(-)} - N_{(+)}$ é conservado (conservação de carga)

$\Rightarrow \alpha$ (ou μ) deve multiplicar $N_{(-)} - N_{(+)}$

ou μ associado a uma lei de conservação.

Como $[\hat{H}, \hat{N}] = 0 \Rightarrow$ podem ser diagonalizados simultaneamente $\Rightarrow |N, r\rangle$

$\hat{H}|N, r\rangle = E_r(N, x_i)|N, r\rangle$.

$\hat{N}|N, r\rangle = N\,|N, r\rangle$

Em $\mathcal{H}^{(N)}$ $\quad \mathrm{tr}_N\, e^{-\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}} = e^{\alpha N} \sum_r e^{-\beta E_r(N, x_i)}$

$$\Rightarrow Z_G(\alpha, \beta, x_i) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \sum_r e^{-\beta E_r(N, x_i)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} Z_N$$

Identificação anterior: $\beta = \frac{1}{kT}$ e $\alpha = \frac{\mu}{kT}$

$$E = -\left.\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}\right|_{\alpha, x_i} \qquad \bar{N} = \left.\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha}\right|_{\beta, x_i} \qquad \text{e} \qquad X_i = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial x_i}.$$

$$\frac{S}{k} = \ln Z_G + \beta E - \alpha \bar{N}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k} dS = d\ln Z_G + d(\beta E) - d(\mu \bar{N})$$

$$= \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} d\beta + \sum_i \frac{\partial \ln Z_G}{\partial x_i} dx_i + d(\beta E) - d(\mu \bar{N})$$

$$= \cancel{\bar{N} d\alpha} - \cancel{E d\beta} + \beta P dV + \cancel{E d\beta} + \beta dE - \alpha d\bar{N} - \cancel{\bar{N} d\alpha}$$

$$\Rightarrow T dS = dE + P dV - \mu d\bar{N}$$

$$S = k \ln Z_G + \frac{E}{T} - \frac{\mu}{T}\bar{N} \Rightarrow TS = kT \ln Z_G + E - \mu \bar{N}$$

$$\Rightarrow -kT \ln Z_G = E - TS - \mu \bar{N} = \Omega = -PV$$

fugacidade: $z \equiv e^{\beta\mu} = e^{\alpha} \Rightarrow Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N$.

$$E = -\left.\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}\right|_{z,V} \qquad \bar{N} = z \left.\frac{\partial \ln Z_G}{\partial z}\right|_{\beta,V} \qquad P = -\frac{1}{\beta}\left.\frac{\partial \ln Z_G}{\partial V}\right|_{z,\beta}$$

Exemplo: gás monoatômico:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N = e^{zV/\lambda_T^3}$$

$$\bar{N} = z \frac{\partial \ln Z_G}{\partial z} = \frac{zV}{\lambda_T^3} \quad \text{e} \quad \Omega = -kT \ln Z_G = -kT \frac{zV}{\lambda_T^3}$$

$$\Rightarrow PV = \bar{N} kT.$$

Como $PV = kT \dfrac{zV}{\lambda_T^3} \Rightarrow z = \dfrac{P\lambda_T^3}{kT} \Rightarrow z = \dfrac{\bar{N} kT}{V kT} \lambda_T^3$

$$z = n \lambda_T^3 = \left(\frac{\lambda_T}{d}\right)^3 \Rightarrow \text{aprox. clássica: } \frac{\lambda_T}{d} \ll 1$$

$$\Rightarrow z = e^{\mu/kT} \ll 1 \quad \text{ou} \quad \frac{\mu}{kT} \to -\infty \quad \left(\mu = 3kT \ln \frac{\lambda_T}{d}\right)$$

Flutuações e equivalência de ensembles.

Termodinâmica independe do ensemble usado

$\Delta N = \sqrt{\overline{(\hat{N} - \bar{N})^2}} \propto \sqrt{\bar{N}} \Rightarrow \frac{\Delta N}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \to 0$

quando $\bar{N} >> 1 \Rightarrow$ fixar $\bar{N}$ ou o valor de N são equivalentes.

$P(N) \propto e^{\mu N \beta} e^{-\beta F_N} = P'(N)$

$F_N = -kT \ln Z_N$

Por conveniência: $P'(N) \to \ln P'(N)$

$\ln P' = \mu\beta N - \beta F_N \Rightarrow \left.\frac{\partial \ln P'}{\partial N}\right|_{N=\tilde{N}} = \beta\mu - \beta \frac{\partial F_N}{\partial N}$

$= \beta(\mu - \mu_{can}(\tilde{N})) = 0$ $\quad \tilde{N}$ - nº mais provável.

Assim, $\frac{\partial^2 \ln P'}{\partial N^2} = -\beta \frac{\partial^2 F_N}{\partial N^2} = -\frac{\beta}{V} f''(n)$

mas $n^2 f''(n) = \frac{1}{K_T} \Rightarrow \frac{\partial^2 \ln P'}{\partial N^2} = -\frac{\beta}{V} \frac{1}{n^2} \frac{1}{K_T}$

$= -\frac{\beta}{V} \frac{V^2}{\tilde{N}^2} \frac{1}{K_T} = -\frac{\beta v}{\tilde{N} K_T}$ $\quad$ e $v = \frac{V}{\tilde{N}}$

Por outro lado $\ln P' = \ln P'(\tilde{N}) - \frac{\beta v}{2\tilde{N} K_T}(N - \tilde{N})^2$

$\Rightarrow P'(N)$ é uma gaussiana centrada em $\tilde{N}$ e com variância

$(\Delta N)^2 = \frac{K_T \tilde{N}}{\beta v}$ $\quad$ mas $-\frac{1}{K_T v} = \left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_T$

(*) $(\Delta N)^2 = \frac{\bar{N}}{\beta v^2 \left(-\frac{\partial P}{\partial v}\right)} \Rightarrow \Delta N \propto \sqrt{\bar{N}}$ se $\frac{\partial P}{\partial v} \neq 0$.

Se $\frac{\partial P}{\partial v} = 0 \Rightarrow$ Transição de fase

$$P'(N) \cong P'(\bar{N})\, e^{-\frac{(N-\bar{N})}{2(\Delta N)^2}}$$

$$\Rightarrow \mathcal{Z}_G = \sum_{N=0}^{\infty} P'(N) \cong P'(\bar{N}) \int_{-\infty}^{\infty} dN\, e^{(N-\bar{N})^2/2(\Delta N)^2}$$

$$= \left(\frac{2\pi \bar{N} k_T}{\beta v}\right) P'(\bar{N})$$

$\ln P' = O(\bar{N})$ e $\ln\left(\frac{2\pi \bar{N} k_T}{\beta v}\right) = O(\ln \bar{N})$

$$\Rightarrow \ln \mathcal{Z}_G = \beta P V \Big|_{GC} \approx \underbrace{\ln P'(\bar{N})} = \beta(\mu \bar{N} - F_{\bar{N}})$$

$$= \beta(\mu_{can} \bar{N} - F_{\bar{N}}) = \beta(G - F) = \beta P V \Big|_{C}$$

$\Rightarrow$ ensembles dão a mesma termodinâmica

condições de estabilidade $C_v \propto \langle (H-E)^2 \rangle \geq 0$
e $k_T \propto \langle (\hat{N} - \bar{N})^2 \rangle \geq 0$

(*) $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}_G = k_B T V \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$

$z = e^{\alpha}$ $\alpha = \mu / k_B T$ e ainda usamos $\Omega = -PV = -k_B T \ln \mathcal{Z}_G$

$F(N, V, T) = N f(v)$ onde $v = V/N$

$\mu = f(v) - v f'(v)$ pois $\mu = \partial F / \partial N$

$P = -\frac{\partial f}{\partial v} = -f'(v)$ pois $P = -\partial F / \partial V$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial v} = -v f''(v) \quad \text{e} \quad \frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial P / \partial v}{\partial \mu / \partial v} = \frac{1}{v}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = \frac{1}{v^2 f''(v)} = -\frac{1}{v^3\, \partial P / \partial v}$$

$$\Rightarrow \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\bar{N} k_B T k_T}{v} \qquad k_T = \frac{1}{v\left(-\frac{\partial P}{\partial v}\right)}$$