

8 Gás Clássico no Formalismo Canônico

Essas notas estão baseadas no capítulo 6 do Salinas (ref. 1) e no capítulo 7 do Greiner (ref. 2) e capítulos 7 (seções 7.2 a 7.7) e 10 (seções 10.3 a 10.5) do Reif (ref. 3), além de outras que serão citadas ao longo das notas.

O objetivo desse capítulo é estudar um pouco mais em detalhe as propriedades dos gases clássicos, detalhando alguns resultados para o caso do gás clássico ideal (partículas não-interagentes), já discutido parcialmente no capítulo 6, e considerando correções devido a interação entre as partículas (gás real). Aproveitaremos também para discutir o teorema do virial e a equipartição de energia.

8.1 Gás clássico

Consideremos um gás clássico de N partículas monoatômicas de massa m , definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (1)$$

onde $V(r)$ ($r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$) é um potencial entre pares. Essencialmente, ele é formado por um termo de repulsão de curta distância, ou seja, $V(r) \rightarrow \infty$ para $r \rightarrow 0$, e uma parte atrativa que se anula de maneira suficientemente rápida para $r \rightarrow \infty$ (necessariamente mais rapidamente do que r^{-1} uma vez que a origem do potencial é eletrostática e blindada pelos efeitos de interação entre as várias outras cargas presentes). Um exemplo típico, e que já vimos discutindo no curso, é o potencial de Lennard-Jones (ver cap. 2),

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

onde ϵ é o valor mínimo do potencial e $r = 2^{1/6}\sigma$ é a separação entre as partículas para o qual esse mínimo ocorre (ver fig. 1).

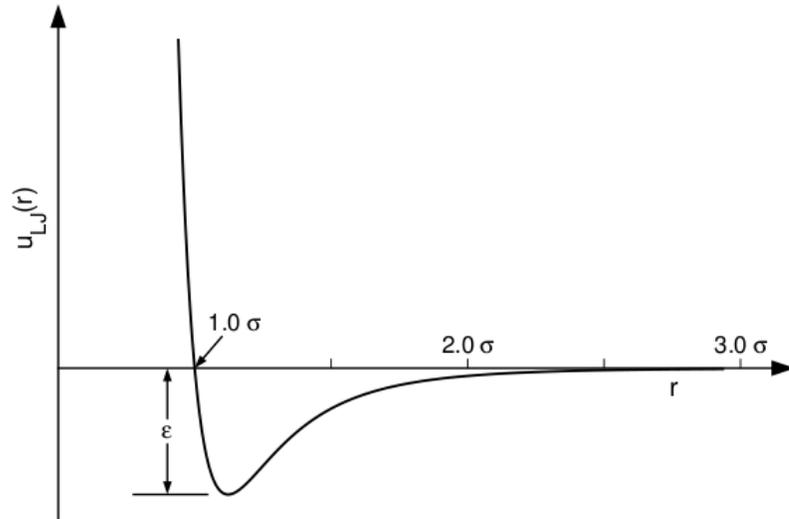


Figura 1: Potencial de Lennard-Jones, $u_{LJ}(r)$ ($V_{LJ}(r)$ no texto) onde r é a distância entre as partículas.

Um outro potencial mais simples mas mais fácil de trabalhar é o potencial

$$\begin{aligned}
 V_S(r) &= \infty, \text{ para } r < r_0 \\
 &= -u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6, \text{ para } r > r_0
 \end{aligned} \tag{3}$$

que é conhecido como *potencial de Sutherland* e está representado na figura 2. Essencialmente, os sólidos são considerados como esferas rígidas com raio $r_0/2$. A distância mínima r_0 entre as duas esferas é justamente duas vezes o raio da esfera.

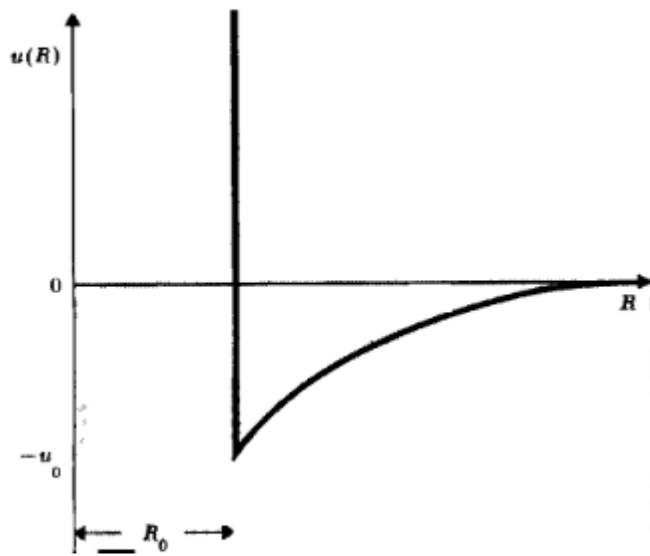


Figura 2: Potencial de Sutherland. Aqui R_0 substitui r_0 , respectivamente, no texto. (extraído da ref. 3)

As N partículas estão confinadas em um volume V (que, na prática, gera um potencial infinito - impenetrável - nas paredes mas que não está explícito na hamiltoniana 1.

Vamos examinar esse sistema clássico na descrição de ensemble canônico. Para isso, assumimos que o volume V está em contato com um reservatório térmico a temperatura T , separado por paredes diatérmicas. A função de partição canônica do sistema se escreve,

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_N \int \dots \int d^3p_1 \dots d^3p_N \exp(-\beta\mathcal{H}) \quad (4)$$

onde a integral sobre as coordenadas espaciais está limitada ao volume V . A integração sobre as coordenadas de momento é trivial, similar ao gás ideal (não há nenhuma diferença para essas variáveis), e reduz-se a um produto de $3N$ integrais gaussianas já bastante conhecidas:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \quad (5)$$

e então,

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} Q_N \quad (6)$$

onde,

$$Q_N = \int_V \dots \int_V d^3r_1 \dots d^3r_N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \quad (7)$$

A grande dificuldade no tratamento dos gases reais está justamente no termo Q_N . Antes de aprofundarmos nessa discussão, vamos explorar o caso mais simples, e que já tratamos em outros exemplos, do gás ideal.

8.2 Gás clássico ideal no ensemble canônico

Para o caso do gás clássico ideal, onde não há interação entre as partículas e toda a energia é cinética, a solução é simples e já foi discutida tanto no ensemble microcanônico como no ensemble canônico. No capítulo 6 (anterior), discutimos esse caso. Dentro da nossa descrição atual, a integral Q_N fica simplesmente

$$Q_N = V^N \quad (8)$$

e a função de partição é

$$Z_{ideal} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \quad (9)$$

A partir de Z_{ideal} podemos prosseguir da mesma forma que fizemos no capítulo 6, que reproduzimos a seguir apenas para termos uma descrição completa da nossa discussão.

A energia livre de Helmholtz é,

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \left(1 + \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \right) \quad (10)$$

onde utilizamos a aproximação de Stirling. A partir da energia livre, temos,

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow pV = NkT \quad (11)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \right] \quad (12)$$

$$\mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right\} \quad (13)$$

Finalmente, podemos utilizar a eq. 12 ea eq. 10 e escrever,

$$U = F + TS = \frac{3}{2}NkT \quad (14)$$

que é o resultado conhecido. Podemos escrever esses resultados em termos de grandezas intensivas, como no Salinas (ref. 1), simplesmente fazendo

$$x = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{X}{N} \quad (15)$$

Antes de prosseguirmos, vamos apenas examinar o valor da entropia. A fig. 3 mostra qualitativamente a dependência de S em função da temperatura T . Vemos que para $T \rightarrow 0$, a entropia tende a ser negativa, em contradição com a termodinâmica. Esse é um problema recorrente na mecânica estatística clássica. No regime de baixas temperaturas, não podemos mais utilizar a mecânica clássica e só conseguimos uma descrição correta utilizando a mecânica quântica (e a mecânica estatística quântica).

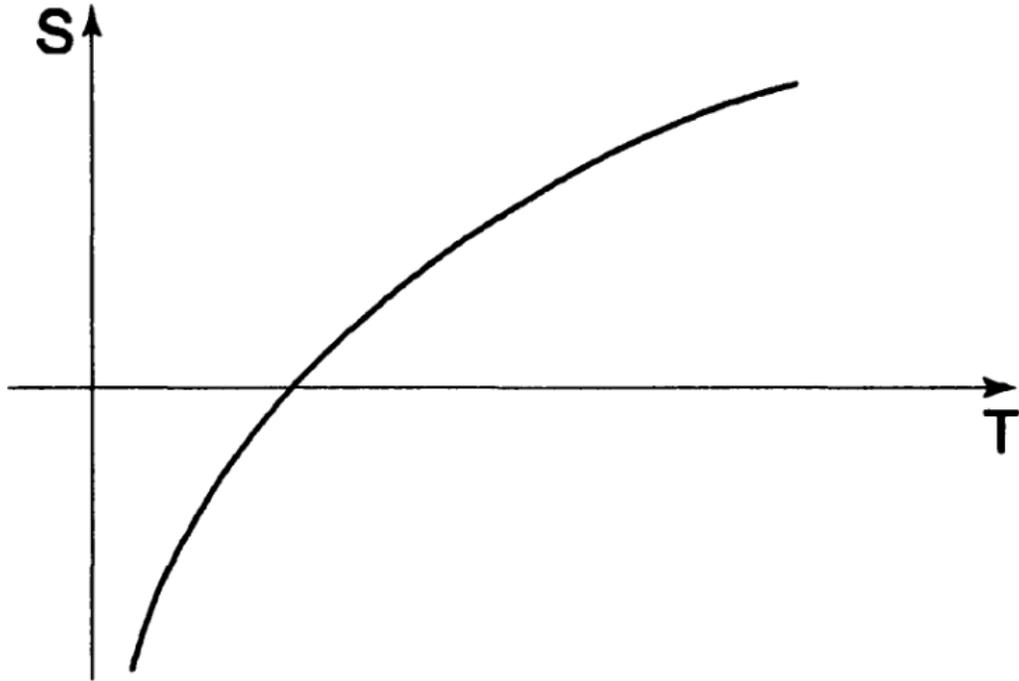


Figura 3: Dependência da entropia com a temperatura para um gás ideal monoatômico clássico. (extraído da ref. 1)

8.3 Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Consideremos agora a probabilidade (canônica) de encontrarmos uma partícula do gás ideal com velocidade entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$, independente de sua posição,

$$p(\vec{v})d^3v = \frac{1}{Z_1} V \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) d^3p \quad (16)$$

onde,

$$Z_1 = V \int d^3p \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) = V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (17)$$

Temos então,

$$p(\vec{v})d^3v = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \quad (18)$$

Essa distribuição de probabilidade depende apenas do módulo da velocidade. Logo,

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0 \quad (19)$$

e, utilizando a isotropia do espaço das velocidades (momenta), podemos integrar nas direções e obter,

$$p(\vec{v})d^3v \rightarrow p(v)4\pi v^2 dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) 4\pi v^2 dv = p_0(v)dv \quad (20)$$

A equação 20 é a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann para o gás ideal. A velocidade (em módulo) mais provável, \tilde{v} , pode ser encontrada maximizando $p_0(v)$,

$$\begin{aligned} \frac{dp_0}{dv} \Big|_{\tilde{v}} &= 0 \\ \Rightarrow 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[-\frac{m}{kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 + \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 2v \right] \Big|_{\tilde{v}} &= 0 \\ \Rightarrow -\frac{m}{2kT} \tilde{v}^3 + \tilde{v} &= 0 \\ \Rightarrow \tilde{v} &= \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (21)$$

O valor médio do módulo da velocidade é,

$$\langle v \rangle = \langle |\vec{v}| \rangle = \int_0^\infty dv p_0(v)v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 \quad (22)$$

Fazendo a substituição $y = mv^2/2kT$, temos,

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \frac{1}{2} \int_0^\infty dy e^{-y} y \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \frac{1}{2} \Gamma(2) \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{8kT}{m\pi} \right)^{1/2} \quad (23)$$

onde utilizamos $\Gamma(2) = 1$.

A velocidade quadrática média calcula-se da mesma forma:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty dv p_0(v) v^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^4 \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 \frac{1}{2} \int_0^\infty dy e^{-y} y^{3/2} \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 \frac{1}{2} \Gamma(5/2) \\ &= \frac{3kT}{m} \end{aligned} \quad (24)$$

onde utilizamos $\Gamma(5/2) = \frac{3}{2}\Gamma(3/2) = \frac{3}{2}\frac{1}{2}\Gamma(1/2) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$. Podemos escrever então,

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (25)$$

A figura 4 apresenta a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann com os valores para as várias médias calculadas, normalizadas para a velocidade mais provável (igual a 1). Vemos que $\tilde{v} < \langle v \rangle < \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

A energia cinética média por partícula é,

$$\langle \varepsilon_K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (26)$$

e, da isotropia da distribuição de velocidades $p(\vec{v})$, temos ainda,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m} \quad (27)$$

Para uma temperatura de 300 K, utilizando os valores da massa molecular do nitrogênio (e desprezando a complexidade da molécula de nitrogênio), o módulo típico da velocidade

molecular de um gás como o ar será de aproximadamente 500 m/s (próximo da velocidade do som).

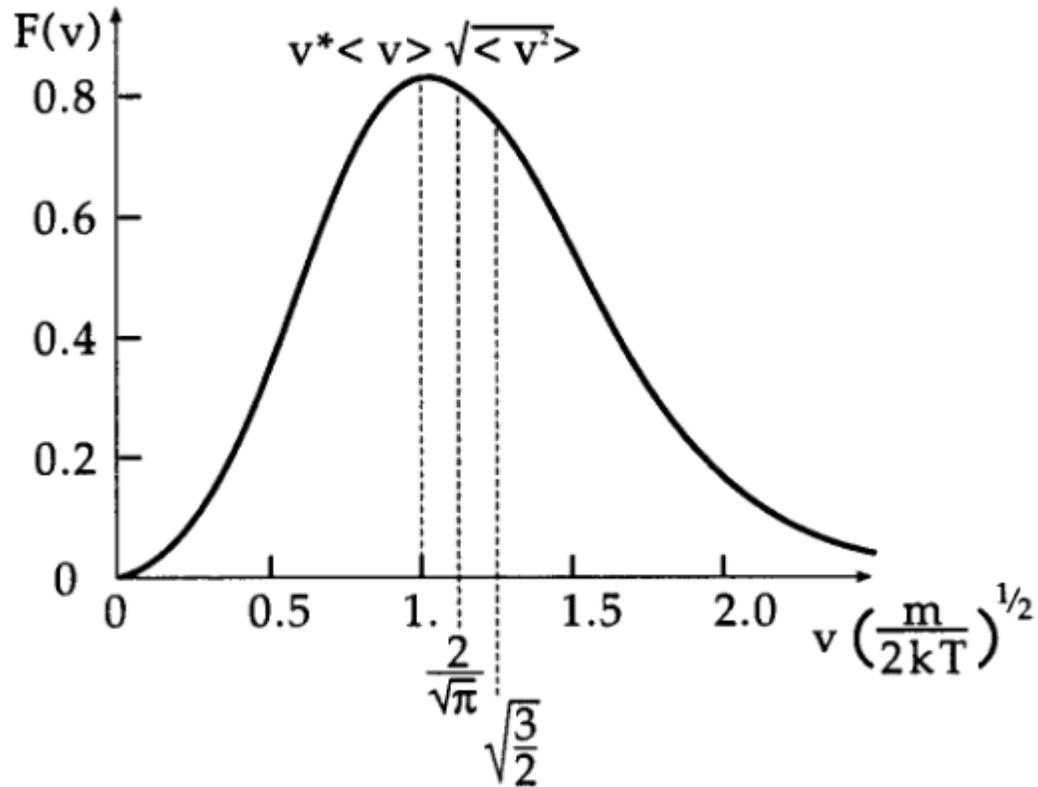


Figura 4: Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann (v^* representa a velocidade mais provável, \tilde{v} no texto e $F(v)$ representa a distribuição de probabilidade, $p_0(v)$ no texto). (extraído da ref. 2)

8.4 Teorema do virial e equipartição de energia

Nosso objetivo aqui é encontrarmos relações envolvendo a energia média $\langle E \rangle = U$, mais especificamente, deduzirmos de uma forma geral o conhecido *Teorema do Virial* e a *Equipartição de Energia* para um sistema físico (como o gás clássico) a uma temperatura T . Consideremos $\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)$ como sendo a hamiltoniana do sistema. Chamaremos de x_i qualquer coordenada do espaço de fase ($i=1, \dots, 6N$). Inicialmente, calcularemos o valor médio da grandeza

$x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k}$, onde x_i e x_k são duas variáveis arbitrárias de coordenadas ou momenta:

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^6x \rho(\vec{x}) x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \quad (28)$$

onde $\rho(\vec{x})$ é a densidade de probabilidade no espaço de fase. Essa média pode ser calculada em qualquer um dos ensembles. Para uma demonstração utilizando o ensemble microcanônico, ver a seção 7.13 da ref. 2. Vamos utilizar aqui o ensemble canônico (ver refs. 2 e 4):

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{Z h^{3N}} \int d^6x e^{-\beta \mathcal{H}} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \quad (29)$$

Podemos escrever,

$$e^{-\beta \mathcal{H}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_k} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (30)$$

e então, integrando por partes,

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{Z h^{3N}} \left\{ \int d^{6N-1} x x_i \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta \mathcal{H}} \right]_{x_k^{\min}}^{x_k^{\max}} + \frac{\delta_{ik}}{\beta} \int d^6x e^{-\beta \mathcal{H}} \right\} \quad (31)$$

O primeiro termo é nulo. Caso x_k seja um momento, então $x_k^{\min} \rightarrow -\infty$ e $x_k^{\max} \rightarrow \infty$, e a energia cinética cresce de forma que $e^{-\beta \mathcal{H}} \rightarrow 0$, mais rapidamente. Se x_k é uma coordenada, então x_k^{\min} e x_k^{\max} localiza-se nas paredes do recipiente. No entanto, os momenta são invertidos (para os gases) e o potencial é infinito de tal forma que $e^{-\beta \mathcal{H}} \rightarrow 0$. Se considerássemos, por exemplo, um sistema de osciladores clássicos, então não temos recipiente e $x_k^{\min} \rightarrow -\infty$ e $x_k^{\max} \rightarrow \infty$ é permitido mas nesse caso $V(x) \rightarrow \infty$ e $e^{-\beta \mathcal{H}} \rightarrow 0$ mais rapidamente. A última integral, incluindo o fator h^{-3N} (e $N!$ se tivéssemos incluído o fator de Gibbs), é a função de partição. Como $\partial x_i / \partial x_k = \delta_{ik}$, temos,

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{\delta_{ik}}{\beta} = \delta_{ik} kT \quad (32)$$

Esse é o resultado desejado. A expressão $\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle$ só tem valor não-nulo para $i = k$. Vamos analisar agora cada caso. Consideremos primeiramente que x_i é uma coordenada q_ν . Das equações de movimento de Hamilton,

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (33)$$

e,

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = -\langle q_i \dot{p}_i \rangle = -\langle q_i F_i \rangle = kT \quad (34)$$

uma vez que \dot{p}_i é a i -ésima componente da força generalizada F_i . Para x_i como coordenada de momento, temos

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad (35)$$

e,

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle = kT \quad (36)$$

Mas a grandeza $p_i \dot{q}_i$ nada mais é do que duas vezes a energia cinética em uma certa direção. Se a i -ésima partícula move-se em três direções, temos,

$$\langle T_i \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (37)$$

onde T_i é a energia cinética da i -ésima partícula.

Da mesma forma, podemos escrever a equação 34 para uma partícula em três direções, na forma vetorial,

$$-\langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = 3kT \quad (38)$$

Para N partículas, temos

$$\left\langle \sum_i x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = - \left\langle \sum_i q_i \dot{p}_i \right\rangle = - \left\langle \sum_i q_i F_i \right\rangle = 3NkT \quad (39)$$

e,

$$\left\langle \sum_i x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = \left\langle \sum_i p_i \dot{q}_i \right\rangle = 3NkT \quad (40)$$

Podemos escrever agora o *Teorema do Virial* para N partículas,

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = \frac{3}{2} NkT \quad (41)$$

A equação 38 é o *virial de Clausius* e mede a média da energia potencial, da mesma forma que a equação 37 mede a média da energia cinética.

Consideremos o caso em que a força F_i pode ser escrita na forma do gradiente de um potencial $V(\vec{r}_i)$,

$$- \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla} V_i \right\rangle \quad (42)$$

Vamos assumir que a hamiltoniana só possui termos quadráticos (embora seja um caso especial, constitui-se um caso especial de grande importância). Nesse caso, podemos escrever a hamiltoniana na forma

$$H = \sum_{\nu=1}^{3N} (A_\nu p_\nu^2 + B_\nu q_\nu^2) \quad (43)$$

Pode-se mostrar que, nesse caso, podemos escrever,

$$2H = \sum_{\nu=1}^{3N} \left(p_\nu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} + q_\nu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \right) \quad (44)$$

e o valor médio da energia total é,

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\nu=1}^{3N} \left\langle p_{\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\nu}} \right\rangle + \sum_{\nu=1}^{3N} \left\langle q_{\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\nu}} \right\rangle \right\} \quad (45)$$

Vamos chamar de f o número de termos quadráticos na hamiltoniana (no nosso caso, $f = 6N$), então temos,

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} f k T \quad (46)$$

f é muitas vezes conhecido como o *número de graus de liberdade do sistema*. Estritamente falando, f representa o número de termos quadráticos na hamiltoniana enquanto que o número de graus de liberdade é definido pelo número necessário de coordenadas do sistema. Do ponto de vista físico, nem sempre os graus de liberdade podem ser *livremente* excitados. A uma certa temperatura T , alguns graus de liberdade podem estar congelados, isto é, não há energia térmica suficiente para excitá-los. Esses graus de liberdade não contribuiriam para a energia interna (e, conseqüentemente, para o calor específico). Quanto maior a temperatura, maior será a validade do teorema. *Temos* então que cada termo quadrático (ou harmônico) na hamiltoniana tem uma contribuição de $\frac{1}{2}kT$ para a energia interna do sistema e, conseqüentemente, uma contribuição de $\frac{1}{2}k$ para o calor específico C_V . Mantendo a nomenclatura em termos de graus de liberdade, temos o *teorema de equipartição de energia*, que pode ser sintetizado na forma “*na média, cada grau de liberdade do sistema a uma temperatura T tem uma energia térmica $\frac{1}{2}kT$* ”. O teorema de equipartição de energia é um caso especial do teorema do virial para potenciais quadráticos. Para a energia cinética apenas, o teorema de equipartição foi enunciado pela primeira vez por Boltzmann em 1871.

O teorema do virial pode ser obtido da mecânica clássica. Para isso, calcula-se a média temporal ao longo da trajetória no espaço de fase. O nosso resultado foi obtido fazendo uma média sobre o ensemble canônico (poderia ter sido feito uma média no ensemble microcanônico, com o mesmo resultado). A comparação entre os dois resultados nos permite validar a igualdade entre as médias temporais e sobre ensembles (teorema ergódico). Esse é

um dos poucos casos em que isso é possível. Para derivar o resultado da mecânica clássica, começamos com a grandeza

$$G = \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i \quad (47)$$

A derivada total no tempo é,

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i (\dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{r}_i + \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i) \quad (48)$$

Escrevendo $\sum_i \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i = 2T$ e $\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i$, temos

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + 2T \quad (49)$$

A média temporal é calculada na forma

$$\overline{\frac{dG}{dt}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \frac{dG}{dt} dt \quad (50)$$

e,

$$2\overline{T} + \overline{\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \{G(t) - G(0)\} \quad (51)$$

Para uma certa energia dada, $G(t)$ é uma função limitada em todos os tempos e o valor limite do termo da direita é zero. Com isso, temos,

$$\overline{T} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i} \quad (52)$$

que é novamente o teorema do virial mas obtido por meio de uma média temporal na trajetória do espaço de fase.

8.4.1 Teorema do virial no gás ideal

Vamos considerar agora o teorema do virial aplicado no caso do gás ideal. Da equação 41 temos

$$-\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = 3NkT \quad (53)$$

A força \vec{F}_i em uma partícula no gás ideal é exclusivamente fornecida pelas paredes do recipiente, quando o momento é invertido. Ela pode ser expressa em termos da pressão do gás. Vamos chamar de $d\vec{F}'$ a força média exercida por todas as partículas incidentes em um elemento de superfície $d\vec{S}$, ou seja, $d\vec{F}' = p d\vec{S}$ (a orientação de $d\vec{S}$ é para o exterior). Então, $d\vec{F} = -d\vec{F}' = -p d\vec{S}$ é a força média exercida pelo elemento $d\vec{S}$ das paredes do recipiente no gás de partículas. Temos então,

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = -p \oint \vec{r} \cdot d\vec{S} \quad (54)$$

Utilizando o teorema de Gauss,

$$-p \oint \vec{r} \cdot d\vec{S} = -p \int d^3r \vec{\nabla} \cdot \vec{r} = -3p \int d^3r = -3pV \quad (55)$$

e então,

$$pV = NkT \quad (56)$$

Devemos ainda mencionar o *teorema virial de Clausius (1870)*, para a grandeza $\langle \sum_i q_i \dot{p}_i \rangle$, que é o valor esperado da soma sobre o produto de todas as coordenadas das várias partículas do sistema com as forças respectivas agindo sobre elas. Essa grandeza é conhecida como o *virial* do sistema e identificada pelo símbolo \mathcal{V} . O teorema do virial de Clausius estabelece que

$$\mathcal{V} = -3NkT \quad (57)$$

e temos então,

$$\mathcal{V} = -2K \quad (58)$$

8.5 Gases Reais

Vamos retornar agora para o problema inicial, dos gases reais, quando a interação entre as partículas não pode ser desprezada. Essencialmente, essa é a situação quando a densidade do gás é alta ou a temperatura relativamente baixa. No caso geral, a função de partição canônica escreve-se na forma,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N$$

onde,

$$Q_N = \int_V \dots \int_V d^3r_1 \dots d^3r_N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] = \int d^{3N}r \prod_{i,k,i < k} \exp \{-\beta V_{ik}\} \quad (59)$$

Para $V_{ik} = 0$ temos o caso dos gases ideais já discutido. Queremos considerar agora o caso em que $V_{ik} \neq 0$. A melhor forma de iniciarmos essa análise, é considerarmos situações que diferem pouco dos gases ideais, ou seja, com interações fracas entre as partículas (mas não mais desprezíveis). Nesse caso, considerando que $\beta V_{ik} \ll 1$, então, $\exp \{-\beta V_{ik}\} \approx 1$, e podemos escrever

$$f_{ik} = (\exp \{-\beta V_{ik}\} - 1) \quad (60)$$

onde $f_{ik} \ll 1$. A expansão apropriada será em torno de f_{ik} , na medida que $f_{ik} \rightarrow 0$ para

$\langle r_{ik} \rangle \rightarrow \infty$ ou para $T \rightarrow \infty$. Podemos agora calcular o produto

$$\prod_{i < k} (1 + f_{ik}) = 1 + \sum_{i < k} f_{ik} + \sum_{i < k, l < m} f_{ik} f_{lm} + \dots \quad (61)$$

Vamos considerar apenas os dois primeiros termos. Os termos de ordem superior podem ser calculados utilizando diversas técnicas que podem ser encontrados em diversas referências (p.ex., refs. 2 e 4). Temos então,

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &\approx \int d^{3N}r \left(1 + \sum_{i < k} f_{ik} \right) \\ &= V^N + V^{N-2} \sum_{i < k} \int d^3r_i \int d^3r_k (\exp \{-\beta V_{ik} - 1\}) \end{aligned} \quad (62)$$

O primeiro termo, V^N , nada mais é do que o termo dos gases ideais. O termo seguinte é a primeira correção dos gases reais em relação aos gases ideais, ou seja, a primeira correção devido a V_{ik} . Vamos fazer uma substituição de coordenadas, em coordenadas do centro-de-massa $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_i + \vec{r}_k)$ e coordenadas relativas $r = (\vec{r}_i - \vec{r}_k)$. A integral se escreve agora,

$$Q_N(V, T) = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r (\exp \{-\beta V(r)\} - 1) \quad (63)$$

uma vez que temos $N(N-1)/2$ pares de partículas com $i < k$ que dão a mesma contribuição para Z . Vamos definir

$$a(T) = \int d^3r (\exp \{-\beta V(r)\} - 1) = 4\pi \int dr (\exp \{-\beta V(r)\} - 1) \quad (64)$$

e, fazendo $N(N-1)/2 \approx N^2/2$, para $N \gg 1$, temos,

$$Z(T, V, N) \approx \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \left[V^N + V^{N-1} a(T) \frac{N^2}{2} \right]$$

A equação de estado pode ser calculada a partir da energia livre,

$$\begin{aligned}
p(T, V, N) &= -\frac{\partial F}{\partial V}|_{T, N} = \frac{\partial}{\partial V}(kT \ln Z) = \frac{NkT}{V} - kT \frac{\frac{a}{2} \frac{N^2}{V^2}}{1 + \frac{a}{2} \frac{N^2}{V^2}} \\
&\approx \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{a}{2} \frac{N}{V}\right) = kT \left(\rho - \frac{a}{2} \rho^2\right) = kT \left(\frac{1}{v} - \frac{a}{2} \frac{1}{v^2}\right)
\end{aligned} \tag{65}$$

onde utilizamos $\rho = N/V = 1/v =$ densidade de partículas.

Caso tivéssemos guardado termos de ordem superior na equação 61, teríamos um resultado do tipo

$$p = kT \left(\frac{1}{v} + B_2(T) \frac{1}{v^2} + B_3(T) \frac{1}{v^3} + \dots\right) \tag{66}$$

onde $B_2(T) = a(T)/2$, e os demais termos têm que ser calculados (essa expansão é conhecida como *expansão do virial*).

Vamos considerar agora um caso específico, do potencial de Sutherland (mais simples de aplicar). Nesse caso, temos,

$$a(T) = 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr (-1) + 4\pi \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \left(\exp\left\{\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right\} - 1\right) \tag{67}$$

Assumindo que $\beta u_0 \ll 1$, temos

$$\begin{aligned}
\exp\left\{\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right\} &\approx 1 + \beta u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 + \dots \\
\Rightarrow a(T) &\approx -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + 4\pi \beta u_0 \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \\
&\approx -\frac{4\pi}{3} r_0^3 (1 - \beta u_0)
\end{aligned} \tag{68}$$

Temos para a equação de estado,

$$p = \frac{kT}{v} \left\{1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v} \left(1 - \frac{u_0}{kT}\right)\right\} \tag{69}$$

Podemos ainda escrever na forma,

$$\left(p + \frac{2\pi r_0^3 u_0}{3v^2}\right) = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right) \approx \frac{kT}{v} \left(1 - \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right)^{-1} \quad (70)$$

onde fizemos a aproximação baseado no fato que o volume $4\pi r_0^3/3$ dos átomos é pequeno comparado com o volume por partícula, v . Isso é válido para baixas densidades. A equação 70 corresponde a *equação de estado de van der Waals*,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT \quad (71)$$

com os parâmetros de van der Waals calculados microscopicamente,

$$a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 u_0 \quad (72)$$

$$b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \quad (73)$$

O parâmetro a depende do potencial atrativo u_0 e mede a força de atração entre as partículas enquanto que o parâmetro b é conhecido como *co-volume*.

A figura mostra a dependência do termo $B_2 = a(T)/2$ com a temperatura T para o potencial de Lennard-Jones e para o He e o H_2 com correções quânticas bem como resultados experimentais.

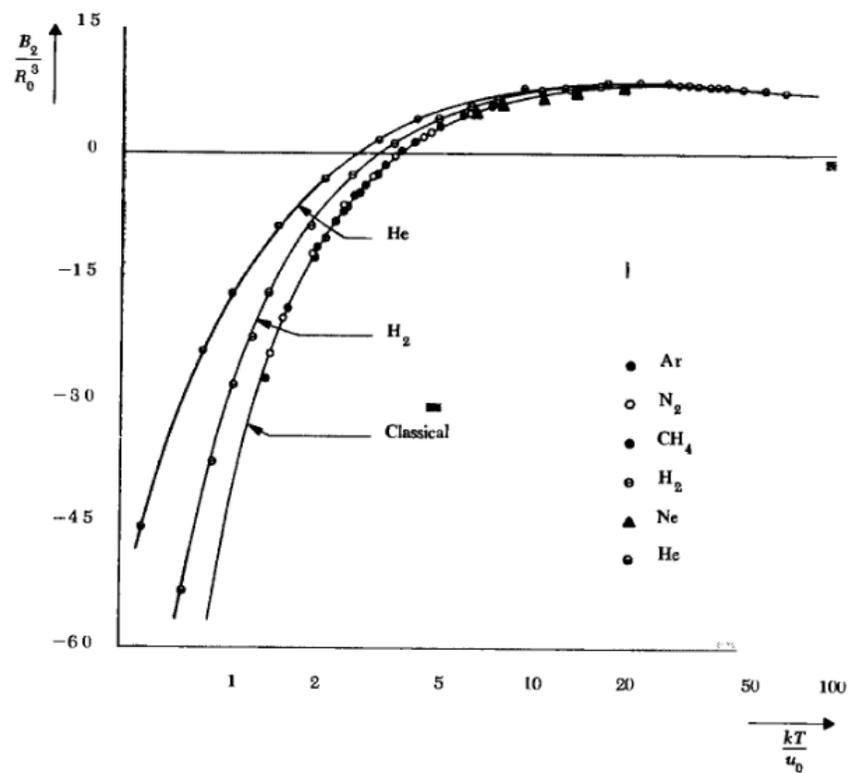


Figura 5: Dependência de B_2 com a temperatura T . A curva denominada “clássica” refere-se ao cálculo utilizando o potencial de Lennard-Jones. As outras curvas foram calculadas para o He e o H_2 incluindo correções quânticas. Resultados experimentais foram incluídos (símbolos) para vários gases. (extraído da ref. 3)

Referências

- [1] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.
- [2] Walter Greiner, Ludwig Neise e Horst Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.
- [3] Federik Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, McGraw-Hill, 1965.
- [4] R.K. Pathria, **Statistical Mechanics**, 2nd. ed., Butterworth-Heinemann, 1996.