FI 104 - Exercício 1 - Expansão do virial e função de correlação de par

A equação de estado para um gás interagente pode ser obtida pela expansão do virial,

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + ...$$

onde $\rho = N/V$ é a densidade média do gás ideal (ou para um fluido isotrópico e homogêneo) e $B_n(T)$ são os coeficientes do virial.

Considere um sistema com interações entre pares,

$$\mathcal{V}(\vec{Q}) = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1,j\neq k}^{N} V_2(\vec{r}_k, \vec{r}_j)$$

onde V_2 é igual para todos os pares e $\vec{Q} \equiv \{\vec{r}_i\}$ representa o conjunto de vetores posição das partículas. Considerando a função de partição

$$Z_N = \int \mathrm{d}\vec{r}_1 ... \int \mathrm{d}\vec{r}_N e^{-\beta\mathcal{V}(\vec{q})}$$

onde

1) Introduza a função de Mayer, $f(r)$,

$$f(r) = e^{-\beta V_2(r)} - 1$$

e mostre que

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}\vec{r} f(r) = -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}\vec{r}\left(e^{-\beta V_2(r)} - 1\right) \\ &= -2\pi\int_0^\infty \left(e^{-\beta V_2(r)} - 1\right) r^2 \mathrm{d}r \end{aligned} \tag{1}$$

onde assumimos que $V_2(\vec{r}_k, \vec{r}_i) = V_2(|\vec{r}_k - \vec{r}_i|)$.

Faça essa dedução baseado na expansão da função de partição (ver *Introdução a Física Estatística*, Salinas).

2) Utilize agora o teorema do virial,

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = 2\mathcal{K}(\vec{P}) + \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot f_i(\vec{Q})$$

onde $f_i(\vec{Q})$ é a força total na $i-ésima$ partícula, $\mathcal{K}(\vec{P})$ é a energia cinética total, onde $\vec{P} \equiv \{\vec{p}_i\}$, G é

$$G = \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i$$

e pela hipótese ergódica,

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} \right\rangle = 0$$

Mostre que

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 - \mathcal{X}$$

onde

$$\begin{aligned} \chi &= -\left[\frac{1}{3V}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \mathcal{V}(\vec{Q}) \right\rangle\right] \\ &= \frac{1}{6V}\left[\sum_{i,j\neq i} \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{ij}} V_2(\vec{r}_{ij})\right] \end{aligned}$$

3) Utilizando a função de correlação de par, $g(\vec{r})$ para um sistema isotrópico e homogêneo,

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{\rho^2} \sum_{i,j\neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_j)$$

mostre que

$$p = \rho k_B T - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty g(r) r^3 \frac{\mathrm{d}V_2(r)}{\mathrm{d}r} \mathrm{d}r \tag{2}$$

onde $\vec{r}$ é a posição relativa.

4) Comparando os dois resultados obtidos para a expansão do virial, eqs. 1 e 2 mostre que

$$g(r) \approx \exp\left[-\frac{V_2(r)}{k_B T}\right]$$

Discuta.