

1 Moléculas interagentes e o modelo de campo médio

Vamos considerar um gás de N partículas contido em volume V em banho térmico. Para descrevê-lo, calculamos a função de partição canônica

$$Q(T, V, N) = \left(\frac{2m\pi k_B T}{\hbar^2} \right)^{3N/2} \frac{1}{N!} Z(T, V, N). \quad (1)$$

em que a contribuição da energia cinética já foi integrada e proporciona o fator $T^{3/2}$, com o expoente característico dos graus de liberdade de translação.

O cálculo da função de partição configuracional,

$$Z(T, V, N) \equiv \left(\prod_{i=1}^N \int d\vec{r}_i \right) e^{-\beta V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \quad (2)$$

constitui o principal problema da mecânica estatística. A expressão da energia potencial "mistura" as variáveis de posição, e não é possível separar a integral múltipla em um produto de integrais, como no caso da energia cinética.

O modelo mais comum para a interação entre átomos e moléculas é o modelo de interações aos pares, isto é,

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i,j} u(\vec{r}_{i,j}), \quad (3)$$

em que cada par de partículas interage através do potencial de Lennard Jones, u_{LJ} dado por

$$u_{LJ}u(\vec{r}_{i,j}) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad (4)$$

em que a parte repulsiva busca representar a repulsão entre nuvens eletrônicas e a parte atrativa representa a interação quântica dipolo-dipolo flutuante.

É interessante representar as constantes A e B em termos de constantes físicas: $-\epsilon$ para o mínimo do potencial, e σ para o ponto de potencial nulo.

Exercício Faça um esboço da função potencial e verifique que podemos escrevê-la na forma

$$V_{LJ}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = 4\epsilon \left[\frac{\sigma}{r^{12}} - \frac{\sigma}{r^6} \right]. \quad (5)$$

Como ficaria a função de partição configuracional, no caso das interações Lennard-Jones?

2 campo médio substitui interações

Uma abordagem possível, para contornar o problema de inseparabilidade das integrais sobre posições, e que permite vislumbrar os efeitos das interações de forma aproximada, é a abordagem de *campo médio*. Nesta aproximação de ,

substituímos a energia potencial $V(\{\vec{r}_i\})$, que representa as interações entre as partículas, por uma interação de cada partícula com um *campo médio* das outras partículas:

$$V(\{\vec{r}_i\}) = \sum_i V(\vec{r}_i). \quad (6)$$

Como representar o potencial de Lennard-Jones em termos de um campo médio?

A repulsão das nuvens eletrônicas corresponde a uma variação muito abrupta da energia potencial sob grande aproximação. Essa característica da repulsão costuma ser representada através da ideia de *volume excluído*, isto é, imagina-se uma forma geométrica para as moléculas com suas nuvens eletrônicas, e o volume ocupado por uma destas moléculas exclui a possibilidade de qualquer superposição por outra molécula.

Por outro lado, a atração depende da distância entre as moléculas. Quanto mais a distância entre duas moléculas se aproxima do mínimo do potencial LJ, menor a energia potencial do par. Assim, a energia potencial do sistema depende da densidade: quanto maior a densidade, menor a distância média entre as moléculas e menor a energia potencial.

Assim, a repulsão e a atração entre moléculas simples podem ser representadas pelas seguintes características da energia potencial $V(\vec{r}_i)$:

$$\begin{cases} V(\vec{r}_i) \rightarrow \infty \text{ nas regiões ocupadas por moléculas } (\equiv V_{excl.}) \\ V(\vec{r}_i) = -\epsilon\rho = -\epsilon \frac{N}{V} \text{ para outras regiões} \end{cases} \quad (7)$$

Substituindo estas expressões na função de partição configuracional, obtemos

$$Z_N = \left(\prod_{i=1}^N \int d\vec{r}_i \right) e^{-\beta \sum_i V(\vec{r}_i)} = \left[e^{\beta \epsilon \frac{N}{V} (V - V_{excl.})} \right]^N \quad (8)$$

Na verdade, nesta expressão, V_{excl} não está definido, e seu cálculo, como veremos à frente, é bastante difícil.

A pressão fica

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = \frac{k_B T N}{V_{excl}} - \frac{\epsilon N^2}{V^2}, \quad (9)$$

ou seja,

$$p + \frac{\epsilon}{v} = \frac{k_B T}{v - b}, \quad b \equiv \frac{V_{excl.}}{N}. \quad (10)$$

Esta é, precisamente, a equação de van der Waals!