



# 4302401 – Mecânica Estatística

## **Sistemas Interagentes: Gás Monoatômico Não Ideal**

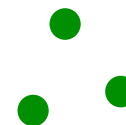
Referências: Reif, Secs. 10.3 a 10.6

Salinas: Sec. 6.4

# Gás Monoatômico Interagente: Função de Partição

- No limite de baixa densidade, as moléculas/átomos de um gás estão, em média, distantes o suficiente para que a interação (elétrica) seja desprezível, caracterizando o modelo do *gás ideal*.
- Caso haja interação, é razoável considerar que o potencial possa ser decomposto em uma soma de *interações de pares*. No caso do gás monoatômico, a Hamiltoniana (energia) será dada por:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\end{aligned}$$



Interações de três ou mais partículas desconsideradas (razoável em baixas densidades).

– A função de partição do gás interagente é dada pelo produto de funções de partição associadas às energias cinética ( $Z_K$ ) e potencial ( $Z_U$ ). A primeira semelhante similar à do gás ideal:

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{N! h_0^{3N}} \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 \right) \times \\
 &\quad \times \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \exp [-\beta U(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)] \\
 &= \frac{1}{N!} \left[ \left( \frac{2m\pi}{h_0^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \exp [-\beta U(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)] \\
 &\equiv Z_K Z_U
 \end{aligned}$$

– A dificuldade de descrever o gás não ideal reside no cálculo de  $Z_U$ , denominado função de partição *configuracional*.

– Uma solução formal pode ser obtida da relação entre a função de partição e a energia média:

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln(Z_U)}{\partial \beta} \implies \int_0^\beta d[\ln(Z_U)] = -\int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta'$$

– O limite  $\beta \rightarrow 0$ , que corresponde a  $T \rightarrow \infty$ , faz o fator de Boltzmann tender à unidade,  $\exp(-\beta U) \rightarrow 1$ , de forma que  $Z_U(0) = V^N$  (termo configuracional do gás ideal). Portanto:

$$\ln(Z_U) = N \ln(V) - \int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta'$$

– Havendo  $N$  átomos, o número de pares será  $\frac{1}{2}N(N-1)$ . Lembrando que  $N \gg 1$  ( $\sim 10^{23}$ ):

$$\bar{U} = \frac{1}{2}N(N-1)\bar{u} \approx \frac{1}{2}N^2\bar{u}$$

– Finalmente, admitindo que a interação entre um par de átomos é função da coordenada relativa,  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ , teremos:

$$\begin{aligned}\bar{u} &= \frac{\int d^3\mathbf{r} u(\mathbf{r}) \exp(-\beta u(\mathbf{r}))}{\int d^3\mathbf{r} \exp(-\beta u(\mathbf{r}))} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left[ \int d^3\mathbf{r} \exp(-\beta u(\mathbf{r})) \right] \\ &\equiv -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(z_u)\end{aligned}$$

– A interação  $u$  apenas difere apreciavelmente de zero quando os átomos estão próximos ( $r \sim 10^{-9}\text{m}$ ). Assim,  $u \approx 0$  e  $\exp(-\beta u) \approx 1$  em quase todo o volume do gás, sendo conveniente reescrever  $z_u$ :

$$z_u = \int d^3\mathbf{r} e^{-\beta u} = \int d^3\mathbf{r} [1 + (e^{-\beta u} - 1)] = V + I(\beta)$$

– Perceba que  $I(\beta) = 0$  na ausência de interação ( $u = 0$ ), de forma que a contribuição da interação ( $u \neq 0$ ) é descrita por esse termo.

– Os modelos para interação entre pares em geral admitem que a energia de interação é função da distância,  $r = |\mathbf{r}|$ :

$$I(\beta) = \int d^3\mathbf{r} \left( e^{-\beta u(r)} - 1 \right) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr \left( e^{-\beta u(r)} - 1 \right)$$

$$z_u = V + I(\beta) = V \left[ 1 + \frac{I(\beta)}{V} \right]$$

– Admitindo  $I \ll V$ , teremos (expansão de primeira ordem de  $\ln(x)$ ):

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ V + \left( 1 + \frac{I}{V} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln(V) + \ln \left( 1 + \frac{I}{V} \right) \right]$$

$$\approx -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln(V) + \frac{I}{V} \right] = -\frac{1}{V} \frac{\partial I}{\partial \beta} = \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty r^2 u(r) e^{-\beta u(r)} dr$$

– Finalmente: 
$$\bar{U} = -\frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \frac{\partial I}{\partial \beta}$$

$$\ln(Z_U) = N \ln(V) - \int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta' = N \ln(V) + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta)$$

– **Expansão do Virial:** A generalização da equação de estado do gás ideal é usualmente expressa em termos de uma série de potências da densidade,  $\rho = (N/V)$ , denominada expansão do virial:

$$\underbrace{\frac{p}{k_B T}}_{\text{(gás ideal)}} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^3 + \dots$$

– Acima, os termos  $B_i$  são denominados *coeficientes viriais*. Veremos que a equação de estado associada à presente aproximação para  $\ln(Z_U)$  corresponde ao segundo termo do virial,  $B_2(T)$ .

– **Equação de Estado:** Retomando a expressão da função de partição do gás interagente:

$$\begin{aligned}\beta p &= \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} = \frac{\partial \ln(Z_K Z_U)}{\partial V} = \frac{\partial \ln(Z_U)}{\partial V} = \\ &= \frac{\partial}{\partial V} \left[ N \ln(V) + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta) \right] = \frac{N}{V} - \frac{1}{2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 I(\beta)\end{aligned}$$

– Portanto:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} I(\beta) = -2\pi \int_0^\infty r^2 dr \left( e^{-\beta u(r)} - 1 \right)$$

– Sendo a temperatura suficientemente alta para permitir a expansão de primeira ordem do fator de Boltzmann:

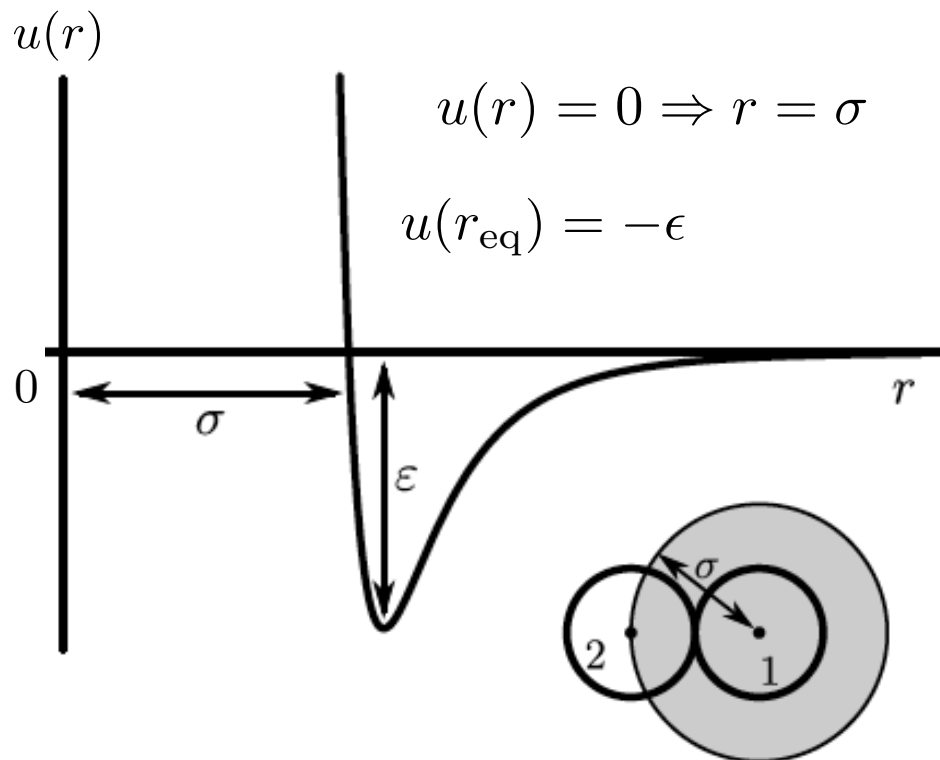
$$B_2(T) \approx 2\pi\beta \int_0^\infty r^2 u(r) dr$$



# Interação Entre Átomos: Modelos

1) **Potencial Lennard-Jones:** expressão semi-empírica muito utilizada em simulações computacionais. Sendo  $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  a distância entre os átomos:

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

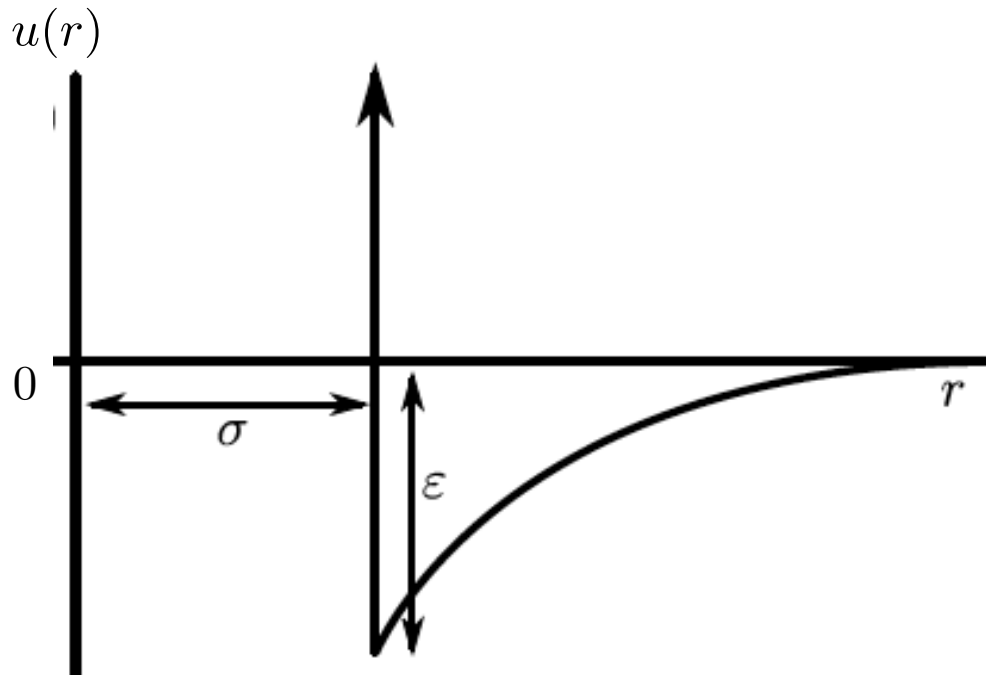


O termo atrativo,  $-r^{-6}$ , é dominante em longas distâncias ( $r \gg \sigma$ ), e descreve interações de Van der Waals. O termo repulsivo,  $r^{-12}$ , é escolhido por conveniência (não tem base física rigorosa). O parâmetro  $\epsilon$  estabelece a profundidade do poço de potencial, enquanto  $\sigma$  estabelece o “volume excluído” ou “raio efetivo” dos átomos.

## Interação Entre Átomos: Modelos

2) **O potencial de Sutherland:** simplifica a parte repulsiva do potencial de Lennard-Jones, utilizando uma “parede infinita” ou “caroço duro” (*hard core*).

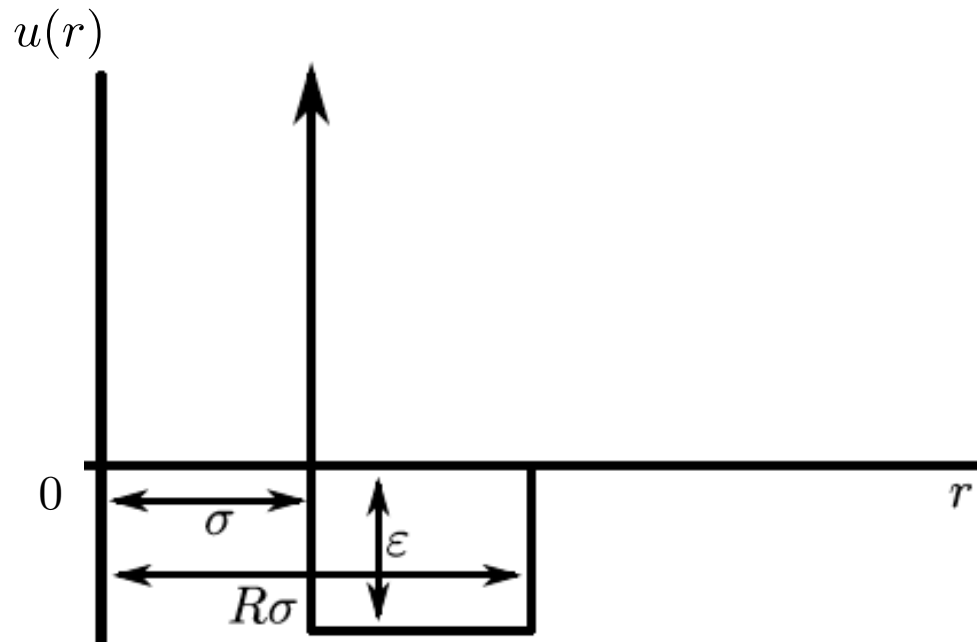
$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 & r > \sigma \end{cases}$$



## Interação Entre Átomos: Modelos

3) **Potencial Poço Quadrado:** altamente idealizado, mas matematicamente conveniente.

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma < r < R\sigma \\ 0 & r > R\sigma \end{cases}$$



## Cálculo do Coeficiente $B_2(T)$

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} r^2 dr \left( e^{-\beta u(r)} - 1 \right)$$

**Potencial de Sutherland:** Esse potencial é intermediário entre Lennard-Jones e Poço Quadrado, tanto do ponto de vista do comportamento físico quanto das dificuldades matemáticas. Tomando a aproximação linear (altas temperaturas) para o fator de Boltzmann na região  $r > \sigma$ :

$$\begin{aligned} B_2(T) &\approx -2\pi \int_0^{\sigma} (-1)r^2 dr - 2\pi\epsilon\beta \int_{\sigma}^{\infty} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 r^2 dr = \\ &= \frac{2\pi}{3}\sigma^3 \left(1 - \frac{\epsilon}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

A figura abaixo mostra o ajuste aos dados experimentais para o  $N_2$  (gás diatômico, mas a discussão sobre o movimento translacional é semelhante).

