



4302401 – Mecânica Estatística

Sistemas Interagentes:

Gás Monoatômico Não Ideal – II

Referências: Reif, Secs. 10.3 a 10.5

Salinas: Sec. 6.4

– **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:

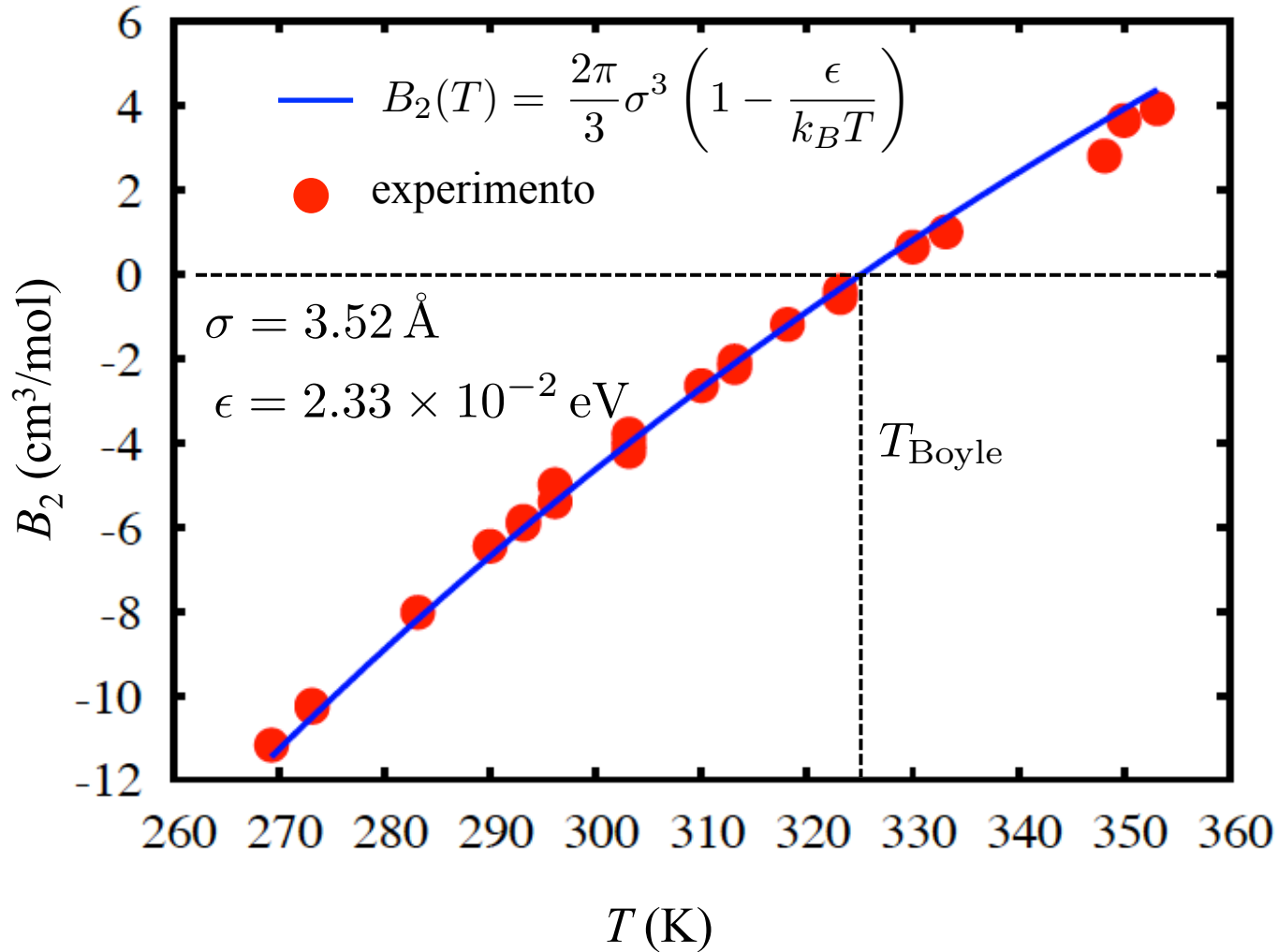
$$\underbrace{\frac{p}{k_B T}}_{\text{(gás ideal)}} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^3 + \dots$$

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

Potencial de Sutherland (altas temperaturas, $\beta u \ll 1$):

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left(1 - \frac{\epsilon}{k_B T} \right)$$

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



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

- A energia de interação $u(r)$ é repulsiva (positiva), para pequenas distâncias internucleares ($r < \sigma$), atrativa (negativa) para distâncias ligeiramente maiores (digamos, $\sigma < r < 5\sigma$), e nula para maiores separações.
- A parte repulsiva do potencial ($u \rightarrow \infty$) contribui positivamente para B_2 em qualquer temperatura. A região atrativa contribui negativamente para B_2 , sendo essa contribuição mais significativa em pequenas temperaturas, $\exp(-\beta u) \gg 1$.
- Na *temperatura de Boyle*, as contribuições positiva e negativa se cancelam, de forma que $B_2(T_{\text{boyle}}) = 0$.

Equação de Estado de van der Waals

– O segundo coeficiente virial obtido para o potencial de Sutherland pode ser escrito na forma:

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left(1 - \frac{\epsilon}{k_B T} \right) = b' - \frac{a'}{k_B T}$$

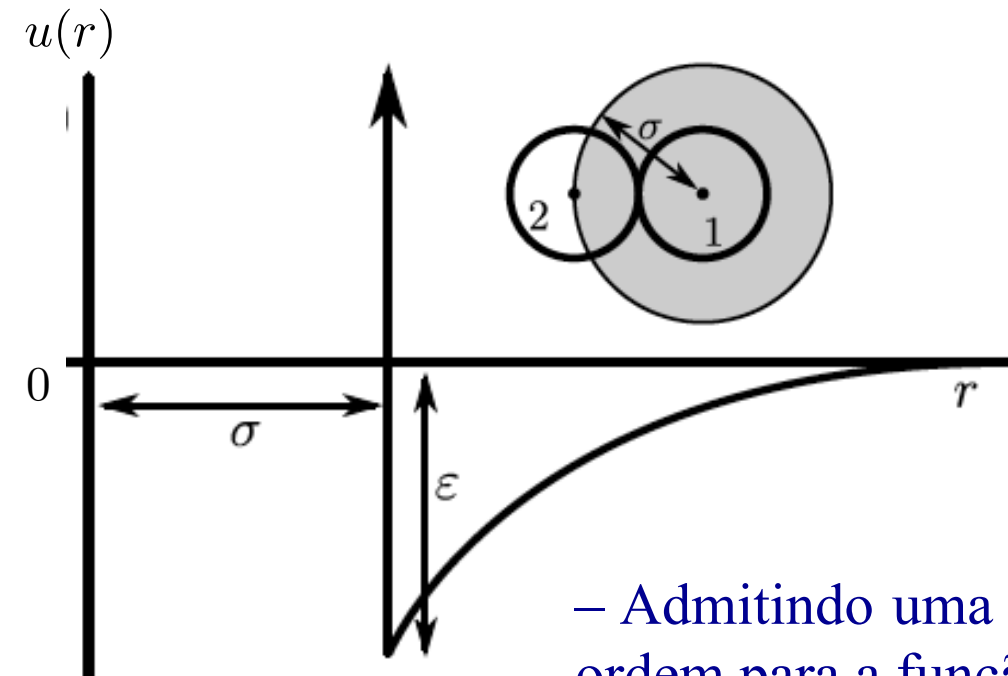
$$b' = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \qquad a' = \epsilon b'$$

– Truncando a expansão do virial no termo de segunda ordem:

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \rho + B_2(T) \rho^2 \\ &= \rho + \left(b' - \frac{a'}{k_B T} \right) \rho^2 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{k_B T} (p + a' \rho^2) = \rho(1 + b' \rho)$$

– A constante $b' = (2\pi/3)\sigma^3$ tem a ordem de grandeza do volume de uma átomo ($2b'$). Assim, é razoável admitir $\rho b' \ll 1$, pois:



$$b' \sim (10^{-10} \text{ m})^3 = 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$N \sim 10^{24}$$

$$V \sim 1 \text{ m}^3$$

$$\rho b' \sim 10^{-6}$$

– Admitindo uma expansão de Taylor de primeira ordem para a função $1/x$:

$$\frac{1}{1 - b' \rho} \approx 1 + b' \rho$$

– Portanto:
$$(p + a' \rho^2) \left(\frac{1}{\rho} - b' \right) = k_B T$$

– Sendo N_A a constante de Avogadro, $n = (N/N_A)$ o número de mols, e $v_m = (V/n)$ o volume molar: $\rho = (N/V) = (N/N_A)(N_A/V) = N_A/v_m$:

$$\left(p + \frac{a}{v_m^2} \right) (v_m - b) = RT$$

$$a \equiv N_A^2 a'$$

$$b \equiv N_A b'$$

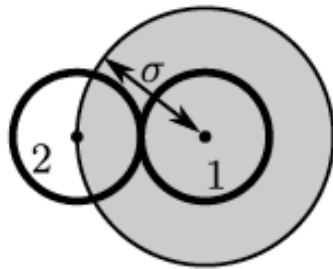
– A expressão acima é a forma usual da *equação de estado de van der Waals*, que se reduz à equação de estado do gás ideal para $a = b = 0$.

– Escrevendo a equação de estado do gás ideal em termos de v_m :

$$p = \frac{RT}{v_m} \qquad p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{v_m^2}$$

– Admitindo que a interação seja fracamente atrativa, $\varepsilon \approx a \approx 0$, teremos, para a equação de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v_m - b}$$



$b = N_A b' = N_A (2\pi/3) \sigma^3$ representa o *volume excluído*, resultante da interação repulsiva. Sendo $\sigma/2$ o raio atômico, o volume excluído é $(4\pi/3)(\sigma)^3$ (volume hachurado). O volume excluído por átomo corresponde a $1/2$ desse valor, $(2\pi/3)(\sigma)^3 = b'$.

– A componente atrativa da interação, tende a diminuir a taxa de colisão dos átomos contra as paredes do recipiente, e portanto diminui a pressão em relação ao gás ideal ($-a/v_m^2$).

Argumento alternativo: Iremos admitir que, sobre cada átomo do gás, existe um potencial efetivo $U_e(\mathbf{r})$ devido às interações com os demais átomos (denominado *Campo Médio*). Assim, o gás interagente será aproximado por um conjunto de partículas *independentes* cuja energia é dada por:

$$\epsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U_e(\mathbf{r})$$

– Função de partição:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h_0^3} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{p} e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m + U_e(\mathbf{r}))} \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{r} e^{-\beta U_e(\mathbf{r})} \right]^N \end{aligned}$$

– Para prosseguir, iremos admitir aproximações um tanto grosseiras sobre o potencial efetivo $U_e(\mathbf{r})$.

– A interação é fortemente repulsiva ($U_e \rightarrow \infty$) em uma região de volume V_0 . Fora dessa região, o potencial será substituído por um termo *efetivo constante* (médio):

$$\int_V d^3\mathbf{r} e^{-\beta U_e(\mathbf{r})} \approx \int_{(V - V_0)} d^3\mathbf{r} e^{-\beta \bar{U}_e} = (V - V_0) e^{-\beta \bar{U}_e}$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} (V - V_0) e^{-\beta \bar{U}_e} \right]^N$$

– Equação de estado:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} = \frac{N}{\beta} \left[\frac{1}{(V - V_0)} - \beta \frac{\partial \bar{U}_e}{\partial V} \right]$$

$$p = \frac{N k_B T}{(V - V_0)} - N \frac{\partial \bar{U}_e}{\partial V}$$

– Para determinar a energia média por partícula, iremos explorar a relação:

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

– Utilizando o potencial de Sutherland:

$$\bar{u} = \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty r^2 u(r) dr = \frac{4\pi}{V} (-\epsilon\sigma^6) \int_\sigma^\infty \frac{dr}{r^4} = -\epsilon \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma^3}{V}$$

– Portanto:
$$\bar{U}_e = -\epsilon \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \frac{N}{V}$$

$$p = \frac{Nk_B T}{(V - V_0)} - N \frac{\partial \bar{U}_e}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{(V - V_0)} - \underbrace{\epsilon \frac{2\pi}{3} \sigma^3}_{a'} \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

$$(p + a' \rho^2) \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) = k_B T \quad (\rho_0 = N/V_0)$$

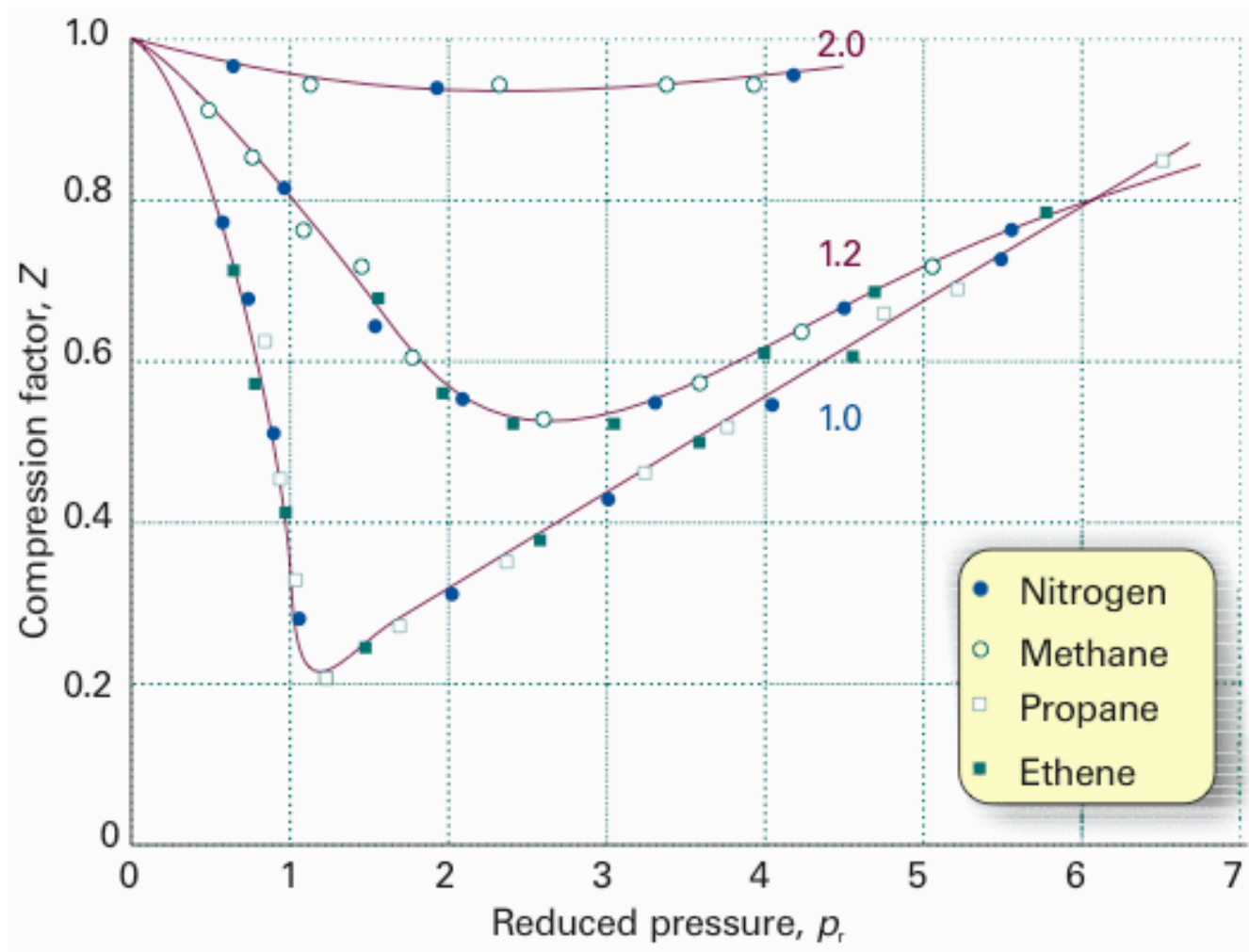
– Identificando $(1/\rho_0)$ com o volume excluído (b'), recuperaremos a equação de van der Waals:

$$(p + a'\rho^2) \left(\frac{1}{\rho} - b' \right) = k_B T$$

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{v_m^2}$$

– Apesar das simplificações um tanto grosseiras, o ponto relevante dessa argumentação foi não admitir um gás de baixa densidade. Embora com limitações bem conhecidas, o modelo de van der Waals permite estudar transição de fase (líquido/gás).

– Fator de compressibilidade: $Z = v_m/v_m^0$, onde v_m^0 é o volume molar do gás ideal (portanto, $Z = 1$ para o gás ideal). O gráfico abaixo é obtido da equação de van der Waals.



– **Exercício:** No slide anterior, a pressão reduzida é a razão entre a pressão (p) e a pressão crítica (p_c). O ponto crítico, que marca o fim da linha de coexistência entre líquido e gás de uma substância, pode ser obtido das condições ($v = V/N$ é a densidade de volume):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

Escrevendo a equação de van der Waals na forma

$$\left(p + \frac{a'}{v}\right)(v - b') = k_B T$$

mostre que o ponto crítico do modelo é

$$v_c = 3b' \qquad T_c = \frac{8a'}{27k_B b'} \qquad p_c = \frac{a'}{27b'^2}$$