

GÁS CLÁSSICO NO FORMALISMO CANÔNICO

Um sistema clássico de N partículas monoatômicas de massa m pode ser definido pelo hamiltoniano

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

onde $V(|\vec{r}|)$ é um potencial entre pares, com a forma esboçada na figura (6.1). O potencial de um sistema realista tem um caroço duro ($V(r) \rightarrow \infty$), para $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow 0$, e uma parte atrativa que se anula de maneira suficientemente rápida para $r \rightarrow \infty$. A função canônica de partição desse sistema clássico, em contato com um reservatório térmico a temperatura T , dentro de uma região de volume V , é dada pela integral no espaço de fase,

$$Z_c = \int_V \cdots \int d^3 \bar{r}_1 \cdots d^3 \bar{r}_N \int \cdots \int d^3 \bar{p}_1 \cdots d^3 \bar{p}_N \exp(-\beta \mathcal{H}), \quad (2)$$

onde há restrições sobre as integrações nas coordenadas espaciais, que devem permanecer dentro do volume V . A integração sobre as coordenadas de momento é trivial, reduzindo-se a um produto de $3N$ integrais gaussianas da forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}. \quad (3)$$

Então, podemos escrever

$$Z_c = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} Q_N, \quad (4)$$

onde a parte configuracional da função de partição é dada por

$$Q_N = \int_V \cdots \int_V d^3\bar{r}_1 \cdots d^3\bar{r}_N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} V(|\bar{r}_i - \bar{r}_j|) \right]. \quad (5)$$

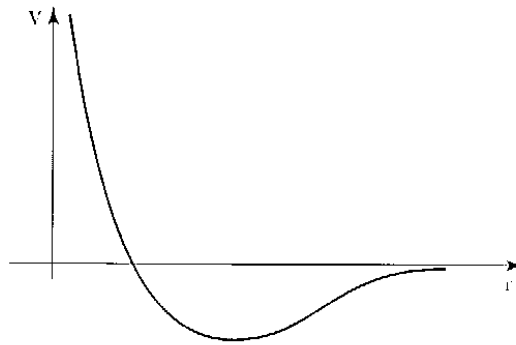


Figura 6.1 Potencial de interação entre um par de partículas clássicas.

No caso de um gás ideal (isto é, desprezando o termo de energia potencial de interação entre as partículas), a parte configuracional da função de partição se reduz à expressão trivial

$$Q_N = V^N. \quad (6)$$

Portanto, para o gás ideal monoatômico clássico, temos

$$Z_c = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} V^N, \quad (7)$$

ou seja,

$$\frac{1}{N} \ln Z_c = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) + \ln V. \quad (8)$$

A exemplo do que já ocorreu no contexto do ensemble microcanônico, essa expressão tem problemas óbvios no limite termodinâmico, $N, V \rightarrow \infty$, com $V/N = v$ fixo. A forma de corrigir esse problema continua sendo a mesma: basta dividir a função de partição clássica pelo *fator de contagem correta de Boltzmann* $N!$. Além disso, vamos também dividir Z_c por um fator h^{3N} , onde a constante h deve ter a dimensão apropriada (de comprimento \times momento), a fim de que a função de partição não dependa da escolha dimensional do espaço de fase. Mais adiante vamos ver que tudo isso se justifica no limite clássico das fórmulas obtidas para o gás ideal quântico (a constante h pode ser identificada como a própria constante universal de Planck!).

Levando em conta todos os fatores de correção, vamos de agora em diante modificar a equação (4), escrevendo sempre a função de partição do gás clássico na forma

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} Z_c = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} Q_N, \quad (9)$$

onde $Q_N = V^N$ para o caso particular de um gás ideal.

6.1 GÁS IDEAL MONOATÔMICO CLÁSSICO

Para obter a energia livre do gás ideal monoatômico clássico vamos utilizar a equação (9), com $Q_N = V^N$. Então temos

$$\frac{1}{N} \ln Z = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} + 1 + O\left(\frac{\ln N}{N}\right). \quad (10)$$

No limite termodinâmico, dado por $N, V \rightarrow \infty$, com o volume específico $v = V/N$ fixo, temos a energia livre de Helmholtz por partícula,

$$f = f(T, v) = -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{V, N \rightarrow \infty \\ (V/N=v)}} \frac{1}{N} \ln Z = -\frac{3}{2} k_B T \ln T - k_B T \ln v - k_B T c, \quad (11)$$

onde a constante c é dada por

$$c = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1. \quad (12)$$

As equações de estado na representação de Helmholtz são dadas por

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}k_B \ln T + k_B \ln v + k_B c + \frac{3}{2}k_B, \quad (13)$$

que conduz à famosa expressão do calor específico clássico,

$$c_V = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}k_B, \quad (14)$$

e

$$p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = \frac{k_B T}{v}, \quad (15)$$

que corresponde à lei de Boyle, $pv = k_B T$. Na figura 6.2 mostramos um esboço da entropia contra a temperatura. Para temperaturas suficientemente baixas, a entropia se torna negativa, em desacordo com as previsões da termodinâmica. Este é um defeito incrível aos cálculos clássicos: no regime de baixas temperaturas somos obrigados a utilizar a mecânica estatística quântica. As fórmulas quânticas corretas, pelo menos para modelos realistas, com um estado fundamental bem definido, sempre conduzem a uma entropia nula no zero absoluto.

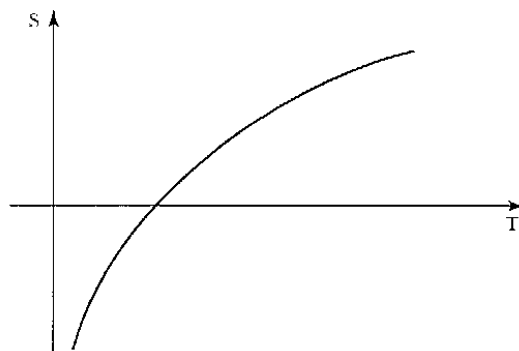


Figura 6.2 Entropia contra a temperatura para um gás ideal monoatômico clássico.

A energia interna por partícula do gás ideal clássico pode ser obtida a partir da energia média probabilística, dada por

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (16)$$

de onde temos

$$u = \frac{3}{2} k_B T . \quad (17)$$

Utilizando a equação de estado (13) podemos obter a temperatura em função de entropia, a fim de escrever uma equação fundamental na representação da energia,

$$u = \frac{3}{2} k_B v^{-2/3} \exp \left[\frac{2}{3} \left(\frac{s}{k_B} - c - \frac{3}{2} \right) \right], \quad (18)$$

que pode ser invertida para fornecer a entropia como função de u e v ,

$$s = s(u, v) = \frac{3}{2} k_B \ln u + k_B \ln v + \text{constante} , \quad (19)$$

em pleno acordo com a equação fundamental utilizada na seção 4.4, no contexto do ensemble microcanônico.

6.2 DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

Utilizando o formalismo canônico podemos facilmente obter a distribuição de Maxwell-Boltzmann para as velocidades moleculares do gás ideal monoatômico clássico. Como a função de partição se fatoriza, a probabilidade canônica de encontrar uma partícula do gás ideal com velocidade entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$ deve ser dada por

$$p(\vec{v}) d^3 v = \frac{1}{Z_1} V \exp \left(-\frac{\beta \vec{p}^2}{2m} \right) d^3 \vec{p} , \quad (20)$$

onde

$$Z_1 = V \int d^3 p \exp \left(-\frac{\beta \vec{p}^2}{2m} \right) = V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} . \quad (21)$$

Portanto,

$$p(\vec{v}) = \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T} \right), \quad (22)$$

de acordo com o resultado que já havia sido antecipado na discussão anterior sobre o limite contínuo do modelo do gás de Boltzmann. Como essa distribuição depende apenas do módulo da velocidade, é claro que $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$.

Devido à isotropia do espaço das velocidades moleculares, também podemos escrever

$$p(\vec{v}) d^3\vec{v} = p(\vec{v}) 4\pi v^2 dv = p_0(v) dv, \quad (23)$$

onde a densidade de probabilidade dos módulos das velocidades moleculares é dada por

$$p_0(v) = 4\pi \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T} \right). \quad (24)$$

Portanto, o valor mais provável do módulo das velocidades moleculares, correspondente à maximização de $p_0(v)$, dado por

$$v_m = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}, \quad (25)$$

é menor do que a raiz do valor esperado do módulo ao quadrado,

$$\langle \vec{v}^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2}. \quad (26)$$

A temperatura ambiente, da ordem de $300K$, utilizando os valores da massa molecular do nitrogênio, $m \approx (28 \times 10^{-3}) / (6 \times 10^{23}) \text{ kg}$, e da constante de Boltzmann, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, o módulo típico da velocidade molecular de um gás como o ar será de aproximadamente 500 m/s , próximo da ordem de grandeza da velocidade do som e decididamente fora do domínio relativístico. Há experiências engenhosas que comprovam a distribuição maxwelliana de velocidades; o leitor interessado poderá consultar o trabalho clássico de R. C. Miller e P. Kusch, *J. Chem. Phys.* **25**, 860 (1956).

6.3 TEOREMA DA EQUÍPARTIÇÃO DA ENERGIA

Grosso modo, o teorema da equípartição da energia, utilizado desde as primeiras investigações sobre a teoria cinética dos gases, estabelece que cada termo quadrático na expressão de um hamiltoniano clássico produz uma contribuição da forma $k_B T/2$ para a energia interna do sistema.

No caso do gás monoatômico clássico, definido pelo hamiltoniano (1), é fácil utilizar o formalismo canônico para mostrar que a energia cinética média é dada por

$$\langle E_{cin} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (27)$$

que corresponde à energia interna do sistema no caso do gás ideal.

Para um sistema clássico de N osciladores harmônicos independentes, com hamiltoniano dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right), \quad (28)$$

onde as coordenadas de posição e de momento variam irrestritamente, temos o valor esperado no ensemble canônico

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle &= \sum_{i=1}^N \left(\left\langle \frac{1}{2m} p_i^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2m} m \omega^2 q_i^2 \right\rangle \right) = \\ &= N \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right) = N k_B T. \end{aligned} \quad (29)$$

Com osciladores tridimensionais independentes, teríamos $U = 3Nk_B T$.

Podemos enunciar o teorema da equípartição da energia de uma forma mais precisa. Vamos considerar um sistema clássico, com n graus de liberdade, dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = \mathcal{H}_0 + \phi p_j^2, \quad (30)$$

onde: (i) \mathcal{H}_o e ϕ são funções independentes da particular coordenada p_j ; (ii) a função ϕ é sempre positiva, e (iii) a coordenada p_j varia de $-\infty$, a $+\infty$. Então, temos o valor esperado

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T . \quad (31)$$

Para demonstrar esse resultado, vamos utilizar a definição de valor esperado no ensemble canônico,

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{\int \cdots \int dq_1 \cdots dp_n \phi p_j^2 \exp[-\beta \mathcal{H}_o - \beta \phi p_j^2]}{\int \cdots \int dq_1 \cdots dp_n \exp[-\beta \mathcal{H}_o - \beta \phi p_j^2]} . \quad (32)$$

Levando em conta as restrições sobre as funções ϕ e \mathcal{H}_o , podemos inicialmente fazer a integração sobre a variável p_j no numerador,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi p_j^2 \exp(-\beta \mathcal{H}_o - \beta \phi p_j^2) dp_j &= \exp(-\beta \mathcal{H}_o) \\ &\left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \phi p_j^2) dp_j \right\} = \exp(-\beta \mathcal{H}_o) \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\pi}{\beta \phi} \right)^{1/2} \right\} = \\ &= \exp(-\beta \mathcal{H}_o) \frac{1}{2\beta} \left(\frac{\pi}{\beta \phi} \right)^{1/2} = \frac{1}{2\beta} \exp(-\beta \mathcal{H}_o) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \phi p_j^2) dp_j = \\ &= \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \mathcal{H}_o - \beta \phi p_j^2) dp_j . \end{aligned} \quad (33)$$

Portanto, extraindo o fator $1/(2\beta)$, as integrais múltiplas no numerador e no denominador da equação (32) são absolutamente idênticas, isto é,

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T , \quad (34)$$

demonstrando a forma mais precisa do teorema da equi-partição da energia.

6.4 GÁS MONOATÔMICO CLÁSSICO DE PARTÍCULAS INTERAGENTES

No caso de um gás monoatômico clássico com interações entre pares, o problema difícil reside no cálculo da parte configuracional da função de partição, Q_N , dada pela equação (5), na forma de uma integral múltipla que certamente não se fatoriza. Vamos fazer uma tentativa de obter pelo menos uma equação de estado aproximada, com validade numa região de baixas densidades (ou seja, para $v = V/N$ suficientemente grande).

É comum apresentar os dados experimentais para os gases reais na forma de uma *expansão de virial*, em termos de $1/v$,

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{v} + A \frac{1}{v^2} + B \frac{1}{v^3} + \dots, \quad (35)$$

onde o primeiro termo fornece a lei de Boyle e os coeficientes de correção, A , B , ..., são funções da temperatura que se encontram tabeladas para os gases mais comuns. Uma das equações de estado mais conhecidas (e de maior sucesso) para um gás real é dada pela famosa equação de van der Waals,

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T, \quad (36)$$

onde a e b são parâmetros fenomenológicos positivos (segundo a argumentação de van der Waals, o parâmetro b estaria ligado à impenetrabilidade da matéria, refletindo o potencial intermolecular de caroço duro, enquanto o parâmetro a refletiria a pequena parte atrativa do potencial entre pares). A equação (36) dá origem ao desenvolvimento em série de potência de $1/v$,

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{v} + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \frac{1}{v^2} + b^2 \frac{1}{v^3} + \dots \quad (37)$$

Vamos, então, desenvolver uma análise aproximada a fim de obter uma expressão para o coeficiente de virial A em termos dos parâmetros do potencial intermolecular e fazer uma comparação com os parâmetros fenomenológicos da equação de van der Waals.

A parte configuracional da função canônica de partição do gás monoatômico clássico pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned}
 Q_N &= \int d^3 \vec{r}_1 \cdots \int d^3 \vec{r}_N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] = \\
 &= \left(\prod_{i=1}^N \int d^3 \vec{r}_i \right) \prod_{i < j} \exp(-\beta V_{ij}) = \left(\prod_{i=1}^N \int d^3 \vec{r}_i \right) \prod_{i < j} (1 + f_{ij}), \quad (38)
 \end{aligned}$$

onde

$$V_{ij} = V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad \text{e} \quad f_{ij} = \exp(-\beta V_{ij}) - 1. \quad (39)$$

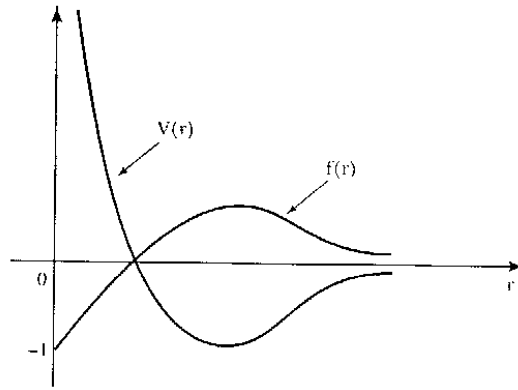


Figura 6.3 Representações esquemáticas do potencial intermolecular $V(r)$ e da função $f(r) = \exp(-\beta V) - 1$.

Na figura 6.3 estão desenhados esquematicamente o potencial $V(r)$ e a função $f(r)$. Para um potencial típico, deve-se notar que $f(r) \rightarrow -1$ quando $r \rightarrow 0$ e $f(r) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$. Se a parte atrativa do potencial $V(r)$ não for muito forte, $f(r)$ não vai ser muito grande. Podemos, então, escrever uma expansão,

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \text{termos superiores}. \quad (40)$$

Portanto,

$$Q_N = V^N + V^{N-2} \sum_{i < j} \int d^3 \vec{r}_i \int d^3 \vec{r}_j f_{ij} + \cdots, \quad (41)$$

de onde temos

$$\begin{aligned}
 \ln Q_N - N \ln V &= \ln \left\{ 1 + \frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int d^3 \bar{r}_i \int d^3 \bar{r}_j f_{ij} + \dots \right\} = \\
 &= \frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int d^3 \bar{r}_i \int d^3 \bar{r}_j f_{ij} + \dots = \\
 &= \frac{1}{2} N(N-1) \frac{1}{V^2} \int d^3 \bar{r}_1 \int d^3 \bar{r}_2 f_{12} + \dots .
 \end{aligned} \tag{42}$$

Preparando-se para tomar o limite termodinâmico, podemos escrever

$$\ln Q_N - N \ln V \rightarrow \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr + \dots . \tag{43}$$

Utilizando a equação (9), temos

$$\frac{1}{N} \ln Z = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + \frac{1}{N} \ln Q_N - \ln N + 1 + O \left(\frac{\ln N}{N} \right) . \tag{44}$$

Portanto, inserindo a expressão de $\ln Q_N$, dada pela equação (43), obtemos a energia livre de Helmholtz por partícula,

$$\begin{aligned}
 f(T, v) &= -\frac{3}{2} k_B T \ln T - k_B T \ln v - k_B T c - \\
 &\quad - \frac{1}{2} k_B T \frac{1}{v} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr + \dots ,
 \end{aligned} \tag{45}$$

onde c é uma constante. Comparando com a equação (11), verificamos que o termo envolvendo uma integração representa o primeiro desvio em relação ao comportamento do gás ideal. A pressão é dada por

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{2v^2} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr + \dots , \tag{46}$$

ou seja,

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{v} + A \frac{1}{v^2} + \dots, \quad (47)$$

com a forma da expansão (35), onde o coeficiente de virial A é dado por

$$A = -2\pi \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr. \quad (48)$$

Para um potencial intermolecular com um caroço duro e uma pequena parte atrativa, como esquematizado na figura 6.4, temos

$$A = -2\pi \int_0^{\infty} r^2 \left[e^{-\beta V(r)} - 1 \right] dr = \frac{2\pi}{3} r_0^3 - \frac{14\pi}{3} r_0^3 \left(e^{\beta V_0} - 1 \right). \quad (49)$$

Para V_0 muito pequeno, temos, finalmente,

$$A \rightarrow \frac{2\pi r_0^3}{3} - \frac{14\pi r_0^3 V_0}{3k_B T}, \quad (50)$$

de onde vêm os parâmetros fenomenológicos da equação de van der Waals,

$$b = \frac{2\pi r_0^3}{3} \quad \text{e} \quad a = \frac{14\pi r_0^3 V_0}{3}, \quad (51)$$

confirmando a sua interpretação em termos de um potencial intermolecular com um caroço duro e uma pequena parte atrativa.

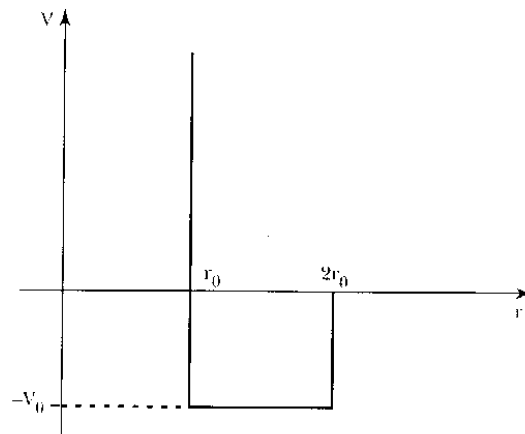


Figura 6.4 Potencial intermolecular com um caroço duro e uma pequena parte atrativa.

*6.5 LIMITE TERMODINÂMICO DE UM SISTEMA CONTÍNUO

Vamos agora utilizar o formalismo do ensemble canônico no espaço de fase clássico para dar uma idéia dos avanços realizados nas tentativas de colocar a mecânica estatística de equilíbrio em bases matemáticas rigorosas. Para estabelecer com precisão a idéia de limite termodinâmico, vamos considerar uma seqüência de domínios tridimensionais Ω_k , com volume V_k , para $k = 1, 2, 3, \dots$, tal que $V_{k+1} > V_k$, com N_k partículas e volume específico $v_k = V_k/N_k$ fixo. A função canônica de partição do domínio Ω_k pode ser escrita como

$$Z_k = \frac{1}{\lambda^{3N_k}} Q_k, \quad (52)$$

onde

$$\lambda = \frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{h}, \quad (53)$$

e

$$Q_k = \frac{1}{N_k!} \int \dots \int_{\Omega_k} \exp \left[-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N_k} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_{N_k}. \quad (54)$$

Para obter a energia livre por partícula, vamos definir a função

$$f_k = \frac{1}{N_k} \ln Z_k, \quad (55)$$

e examinar para quais potenciais $V(r)$ e domínios Ω_k existe o limite

$$f(T, v) = \lim_{k \rightarrow \infty} f_k. \quad (56)$$

Quase todas as formas de domínios Ω_k , desde que a área da superfície não cresça com uma potência superior a $V_k^{2/3}$, são compatíveis com a existência do limite. O problema central reside na forma do potencial entre pares.

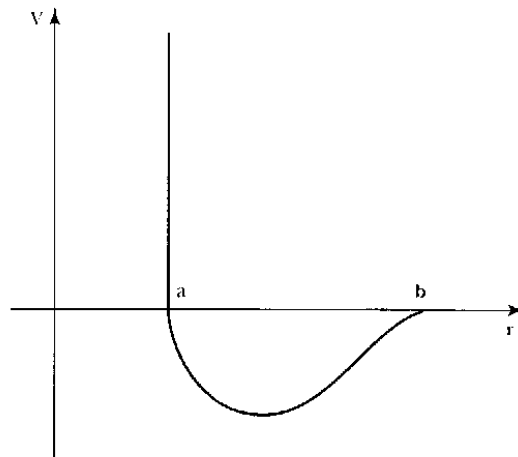


Figura 6.5 Potencial intermolecular utilizado para provar a existência do limite termodinâmico num sistema clássico.

Por simplicidade, vamos considerar um potencial entre pares da forma

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se } 0 \leq r \leq a, \\ < 0, & \text{se } a < r < b, \\ 0, & \text{se } r \geq b, \end{cases} \quad (57)$$

que seja limitado inferiormente, isto é, tal que $-c < V(r) < 0$, com $c > 0$, para $a < r < b$ (ver figura 6.5). Um potencial desse tipo foi, de fato, utilizado por van Hove, em uma das primeiras tentativas de provar a existência do limite termodinâmico [que depois foram colocadas em bases rigorosas por David Ruelle, Michael Fisher e vários outros investigadores; ver, por exemplo, M. E. Fisher, "The Free Energy of a Macroscopic System", *Arch. Rat. Mech. Anal.* **17**, 377 (1964)]. Vamos agora supor que cada elemento da seqüência $\{\Omega_k\}$ seja constituído por um conjunto de cubos de volume V_k , mas separados por uma parede de espessura a . Para $k = 1$, o domínio Ω_1 é constituído por um único cubo de volume V_1 e paredes de espessura $a/2$. Na figura 6.6 ilustramos em duas dimensões a formação do domínio Ω_{k+1} a partir do domínio Ω_k . O domínio Ω_{k+1} , com volume $V_{k+1} = 8V_k$ e $N_{k+1} = 8N_k$ partículas, é constituído por 8 cubos de volume V_k .

Notando que há $(8N_{k-1})! / (N_{k-1}!)^8$ maneiras de arranjar N_k partículas dentro dos oito cubos idênticos do domínio Ω_{k-1} , não é difícil estabelecer a desigualdade

$$Z_k \geq (Z_{k-1})^8. \quad (58)$$

Portanto,

$$f_k \geq f_{k-1}, \tag{59}$$

provando que a seqüência $\{f_k\}$ é monotonicamente crescente. Para estabelecer a existência do limite termodinâmico, resta agora uma etapa adicional que consiste em encontrar um limite superior para essa seqüência. O potencial de van Hove certamente obedece a condição de estabilidade

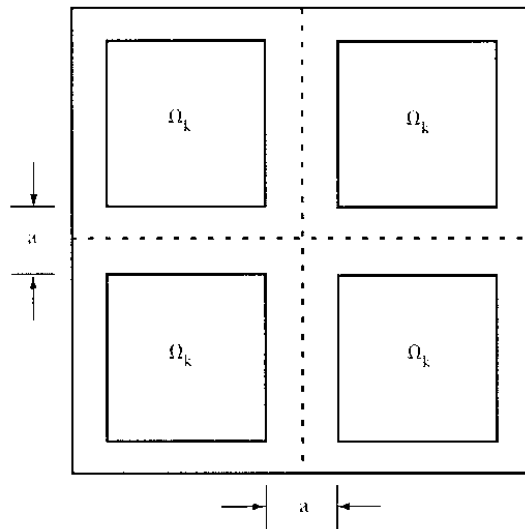


Figura 6.6 Formação do domínio Ω_{k+1} a partir do domínio Ω_k .

$$\sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) > -BN, \tag{60}$$

para qualquer valor de N e para quaisquer configurações do sistema, onde B é uma constante positiva e independente de N . Isso pode ser facilmente verificado, pois, como $V(r) = 0$ para $r \geq b$, somente um número finito de partículas, ou seja, as partículas com diâmetro a que podem ser empacotadas dentro de uma esfera de raio b é que interagem com uma determinada partícula. Então, temos

$$Z_N < \frac{1}{N_k!} V_k^{N_k} \exp(\beta BN_k), \tag{61}$$

ou seja,

$$\ln Z_k < N_k \ln V_k + \beta BN_k - N_k \ln N_k + N_k, \tag{62}$$

pois $\ln N! > N \ln N - N$. Conseqüentemente, temos o limite desejado,

$$f_k = \frac{1}{N_k} \ln Z < \beta B + 1 + \ln v. \quad (63)$$

Na realidade, esse resultado poderia ter sido obtido com condições bem menos restritivas sobre o potencial. Bastaria que fossem satisfeitas as condições de Fisher: (i) $V(r) > -c$, onde c é uma constante positiva; (ii) $|V(r)| \leq A/r^{d+\varepsilon}$, para $r \rightarrow \infty$, onde A e ε são constantes positivas e d é a dimensionalidade do sistema, e (iii) $|V(r)| > A'/r^{d+\varepsilon'}$, para $r \rightarrow 0$, onde A' e ε' são constantes positivas.

Para mostrar que a energia livre por partícula é uma função convexa do volume específico, vamos considerar a mesma seqüência $\{\Omega_k\}$ de cubos, mas restringindo os domínios de integração de tal forma que $N_{k-1}^{(1)}$ partículas permaneçam dentro de quatro cubos pertencentes a Ω_{k-1} , enquanto as $N_{k-1}^{(2)}$ partículas restantes permanecem dentro de outros quatro cubos. Vamos também considerar fixos os volumes específicos $v_1 = V_{k-1}/N_{k-1}^{(1)}$ e $v_2 = V_{k-1}/N_{k-1}^{(2)}$. Então, é fácil verificar a desigualdade

$$Z_k(\Omega_k, N_k, T) \geq \left[Z_{k-1}(\Omega_{k-1}, N_{k-1}^{(1)}, T) \right]^4 \left[Z_{k-1}(\Omega_{k-1}, N_{k-1}^{(2)}, T) \right]^4, \quad (64)$$

onde

$$N_k = 4N_{k-1}^{(1)} + 4N_{k-1}^{(2)}. \quad (65)$$

Portanto, temos

$$\frac{1}{V_k} \ln Z_k \geq \frac{4}{V_k} \ln Z_{k-1}(\Omega_{k-1}, N_{k-1}^{(1)}, T) + \frac{4}{V_k} \ln Z_{k-1}(\Omega_{k-1}, N_{k-1}^{(2)}, T). \quad (66)$$

Definindo a função

$$g_k(\rho) = \frac{1}{V_k} \ln Z_k(\Omega_k, N_k, T), \quad (67)$$

com $\rho = N_k/V_k$, e levando em conta que $V_k = 8V_{k-1}$, temos

$$g_k(\rho) \geq \frac{1}{2} g_{k-1}(\rho_1) + \frac{1}{2} g_{k-1}(\rho_2), \quad (68)$$

onde $\rho_1 = 1/v_1$ e $\rho_2 = 1/v_2$. Como

$$\rho = \frac{1}{2}\rho_1 + \frac{1}{2}\rho_2, \quad (69)$$

também temos

$$g_k\left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) \geq \frac{1}{2}g_{k-1}(\rho_1) + \frac{1}{2}g_{k-1}(\rho_2). \quad (70)$$

No limite $k \rightarrow \infty$, temos, finalmente,

$$g\left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) \geq \frac{1}{2}g(\rho_1) + \frac{1}{2}g(\rho_2), \quad (71)$$

provando que $g(\rho)$ é uma função côncava de ρ . Como

$$f(v) = v g\left(\frac{1}{v}\right), \quad (72)$$

é fácil mostrar que $f = f(v)$ também é uma função côncava de v . Portanto, a energia livre de Helmholtz por partícula, obtida por meio de uma multiplicação de $f(v)$ por $-1/\beta$, é uma função convexa do volume específico v . Uma exposição mais detalhada dessas questões pode ser encontrada no capítulo 3 do texto de Colin J. Thompson, *Classical Equilibrium Statistical Mechanics*, Oxford, Clarendon Press, 1988, em que essa seção foi inteiramente baseada.

EXERCÍCIOS

1. Um sistema de N partículas clássicas ultra-relativísticas, dentro de um recipiente de volume V , a uma temperatura T , é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N c |\vec{p}_i|,$$

onde a constante c é positiva. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição. Calcule a entropia por partícula como função da temperatura e do volume específico. Qual a expressão do calor específico a volume constante?

2. Considere um conjunto de N osciladores unidimensionais, descrito pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^n \right],$$

onde n é um número par e positivo. Utilize o formalismo canônico para obter uma expressão para o calor específico clássico desse sistema.

3. Considere um sistema clássico de N moléculas diatômicas muito fracamente interagentes, dentro de um recipiente de volume V , a uma dada temperatura T . O hamiltoniano de uma única molécula é dado por

$$\mathcal{H}_m = \frac{1}{2m} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) + \frac{1}{2} \kappa |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2,$$

onde $\kappa > 0$ é uma constante elástica. Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz desse sistema. Calcule o calor específico a volume constante. Calcule o diâmetro molecular médio,

$$D = \left\{ \left\langle |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2 \right\rangle \right\}^{1/2}.$$

Como ficariam as respostas anteriores para um hamiltoniano do tipo

$$\mathcal{H}_m = \frac{1}{2m} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) + \varepsilon |r_{12} - r_o|^2,$$

onde ε e r_o são constantes positivas e $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$?

4. Desprezando o movimento vibracional, uma molécula diatômica pode ser tratada como um rotor rígido tridimensional. O hamiltoniano \mathcal{H}_m da molécula é escrito na forma de um termo translacional \mathcal{H}_tr somado com um termo rotacional \mathcal{H}_{rot} (isto é, $\mathcal{H}_m = \mathcal{H}_tr + \mathcal{H}_{rot}$). Considere um sistema de N moléculas dessa natureza, muito fracamente interagentes, dentro de um recipiente de volume V , a uma dada temperatura T .

- (i) Obtenha uma expressão para \mathcal{H}_{rot} em coordenadas esféricas. Mostre que a função canônica de partição desse sistema se fatoriza. Obtenha a con-

tribuição do termo rotacional para a função de partição e uma expressão para o calor específico a volume constante.

- (ii) Suponha agora que cada molécula possua um momento de dipolo elétrico permanente $\vec{\mu}$ e que o sistema se encontre na presença de um campo elétrico externo \vec{E} (com o dipolo $\vec{\mu}$ dirigido ao longo do eixo do rotor). Como se modifica a parte rotacional do hamiltoniano? Obtenha uma expressão para a polarização por molécula em função do campo e da temperatura. Calcule a suscetibilidade elétrica do sistema.
5. Considere um gás clássico de N moléculas fracamente interagentes, a temperatura T , na presença de um campo elétrico \vec{E} . Como não há momento de dipolo permanente, qualquer polarização será induzida pelo campo. Podemos, então, supor que o hamiltoniano de cada molécula seja dado pela soma de um termo de translação com um "termo interno". Esse termo interno envolve uma energia elástica, isotrópica, que tende a preservar a forma da molécula, e um termo de interação com o campo. A parte configuracional do hamiltoniano interno é dada por

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2 - q \vec{E} \cdot \vec{r} \quad .$$

Calcule a polarização por molécula em função do campo e da temperatura e a suscetibilidade elétrica. Compare com os resultados do problema anterior. Faça alguns comentários sobre as diferenças mais marcantes. Você conhece exemplos físicos correspondentes a esses modelos?

6. A equação de estado para o nitrogênio gasoso a baixas densidades pode ser escrita na forma

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + A(T) \frac{N}{V} \quad .$$

Na tabela abaixo estão alguns dados experimentais para o segundo coeficiente de virial, $A(T)$, em função da temperatura.

| $T(K)$ | $A / k_B (K/atm)$ |
|--------|-------------------|
| 100 | -1,80 |
| 200 | -0,426 |
| 300 | -0,0549 |
| 400 | 0,112 |
| 500 | 0,205 |

Suponha que o potencial intermolecular do nitrogênio gasoso seja dado por

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & 0 < r < \sigma, \\ -\varepsilon, & \sigma < r < r_0, \\ 0, & r > r_0. \end{cases}$$

Utilize os dados experimentais para determinar os melhores valores dos parâmetros σ , ε e r_0 (note que a equação de estado deve ser expandida até segunda ordem).