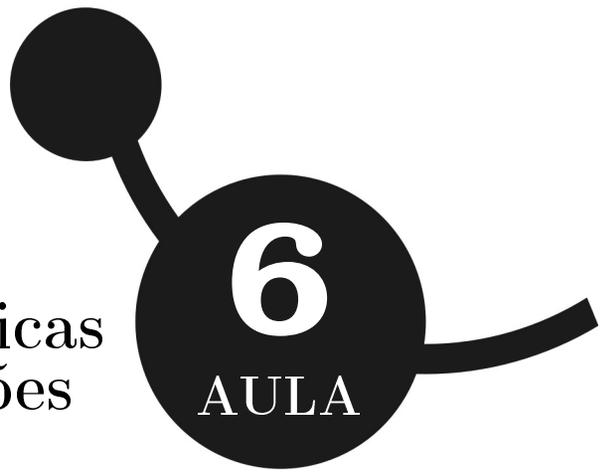


# Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado



## **META**

Generalizar o formalismo de mecânica estatística clássica visto na aula passada para obtenção das equações de estado de gases reais.

## **OBJETIVOS**

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

Entender a modelagem de gases reais.

Compreender o conceito da função de grande partição.

Obter equações de estado usando esta função.

Resolver problemas envolvendo estes conceitos.

## **PRÉ-REQUISITOS**

Aulas anteriores e cálculo diferencial e integral.

## Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

### 6.1 Introdução

Prezado aluno, apresentamos na aula anterior conceitos de mecânica estatística clássica. Que tal agora usarmos estes conceitos para estudarmos sistemas clássicos? É justamente isto que iremos fazer nas próximas duas aulas, explorando propriedades térmicas (termodinâmica) dos gases.

Nesta aula iremos estudar as equações de estado (rever sec. 2.2) para o gás ideal e para gases reais (aproximações).

### 6.2 Gás ideal

Sabemos que a entropia de equilíbrio estatístico é (rever ativ. 5.1)

$$S = \frac{U}{T} + k_B N \ln \frac{Z}{N} + k_B N.$$

Considerando o número de partículas constante,  $dN = 0$ , e diferenciando esta equação, temos

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{U}{T^2} dT + k_B N d \ln Z.$$

Agora podemos multiplicar esta equação por  $T$  e lembrar da relação entre calor e entropia  $dQ = TdS$ . Com isso, obtemos

$$dQ = dU - \frac{U}{T} dT + Nk_B T d \ln Z.$$

Pela primeira lei da termodinâmica temos  $dQ = dU + PdV$ . Logo, encontramos

$$Nk_B T d \ln Z = \frac{U}{T} dT + PdV.$$

Portanto, concluímos que

$$U = Nk_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z, \quad (6.1)$$

$$P = Nk_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z. \quad (6.2)$$

Note que a eq. (6.1) é equivalente à eq. (5.23).

Na aula passada, calculamos a função de partição de um gás ideal [eq. (5.27)], que é

$$Z = V(2\pi mk_B T)^{3/2},$$

e mostramos que

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad \text{ou} \quad U = \frac{3}{2} \mathcal{N}RT. \quad (6.3)$$

Usando a eq. (6.2), encontramos

$$PV = Nk_B T, \quad \text{ou} \quad PV = \mathcal{N}RT, \quad (6.4)$$

que é justamente a lei do gás ideal. As eq. (6.3) e (6.4) são as equações de estado para um gás ideal.

### 6.3 Gases reais

No tratamento de gases reais clássicos, devemos considerar as interações intermoleculares e as dimensões finitas das moléculas. Como as forças entre as moléculas são de alcance curto, quanto mais diluído for o gás real, mais próximas serão suas propriedades das de um gás ideal. A concentração (inverso da diluição) do gás pode ser quantificada pelo número de partículas por volume  $N/V$ . Sendo assim, podemos considerar a seguinte aproximação para um gás real muito diluído

$$P \approx \frac{Nk_B T}{V}.$$

Podemos imaginar que quanto menor a diluição (maior a concentração), temos que considerar termos de ordem superior de  $N/V$ ,

## Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

ou seja, devemos levar em conta a seguinte expansão polinomial

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + A \frac{N^2}{V^2} + B \frac{N^3}{V^3} + C \frac{N^4}{V^4} + \dots \quad (6.5)$$

sendo esta a equação de estado de um gás real.  $A$ ,  $B$ , e  $C$  dependem de cada gás e são chamados, respectivamente, de segundo, terceiro, quarto, ..., coeficientes do virial\*.

\*A denominação virial é referente ao teorema do virial visto em mecânica de um sistema de muitas partículas interagentes [1].

Até aqui, fizemos uma abordagem qualitativa. No entanto, usando os métodos de mecânica estatística, é possível estimar os coeficiente do virial para alguns casos particulares.

### 6.3.1 Energia total de um sistema de partículas isolado

Em geral, a energia total de um sistema isolado de partículas interagentes é

$$E(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}_{i=1}^N) = \sum_i \mathcal{K}(\vec{p}_i) + \sum_{i<j} \mathcal{U}(\vec{r}_i, \vec{r}_j).$$

Simplificando a notação, temos

$$\mathcal{K}_i \equiv \mathcal{K}(\vec{p}_i) = \frac{p_i^2}{2m}$$

sendo a energia cinética da partícula  $i$  com momento  $\vec{p}_i$  e

$$\mathcal{U}_{ij} \equiv \mathcal{U}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

sendo a energia potencial ocasionada pela interação entre a partícula  $i$ , com posição  $\vec{r}_i$ , e a partícula  $j$ , com posição  $\vec{r}_j$ . Com isso, escrevemos

$$E = \sum_i \mathcal{K}_i + \sum_{i<j} \mathcal{U}_{ij}. \quad (6.6)$$

O somatório em  $i < j$  é para evitar termos de autointeração ( $i \neq j$ ) e a contagem de termos repetidos, pois a interação da partícula  $i$  com a  $j$  é a mesma da  $j$  com a  $i$ , ou seja,  $\mathcal{U}_{ij} = \mathcal{U}_{ji}$ . Sendo assim,

$$\sum_{i < j} \mathcal{U}_{ij} = \mathcal{U}_{12} + \mathcal{U}_{13} + \cdots + \mathcal{U}_{23} + \cdots .$$

Perceba que a energia total do sistema não é a soma da energia de cada partícula isoladamente, pois a energia potencial é um termo que depende das partículas dois a dois. Sendo assim, temos que adaptar o formalismo estatístico visto na aula passada para levar em conta esta situação.

### 6.3.2 Função de grande partição

Como visto na aula passada, para um sistema de partículas idênticas e não interagentes, substituindo a eq. (5.18) na eq. (5.17), obtemos

$$Z = \int_0^\infty d\epsilon' \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p} \delta[\epsilon' - \epsilon(\vec{r}, \vec{p})] \exp(-\beta\epsilon').$$

Integrando na energia e usando as propriedades da  $\delta$  de Dirac, temos

$$Z = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p} \exp[-\beta\epsilon(\vec{r}, \vec{p})], \quad (6.7)$$

ou seja, a função de partição da partícula é a integral em todo o espaço de fase do peso de Boltzmann,  $\exp[-\beta\epsilon(\vec{r}, \vec{p})]$ , e  $\epsilon(\vec{r}, \vec{p})$  é a energia da partícula. No entanto, agora precisamos tratar o sistema como um todo, ou seja, não podemos tratar suas partículas isoladamente. Por isso, devemos também generalizar a eq. (6.7). Para isso, introduzimos a função de grande partição, definida por

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{p}_1 \cdots \int d^3\vec{r}_N \int d^3\vec{p}_N \exp[-\beta E(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}_{i=1}^N)].$$

## Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

Perceba que agora integramos o espaço de fase de todo o sistema (todas as partículas) e por isso, a energia no peso de Boltzmann deve ser a energia total do sistema. A divisão por  $N!$  continua sendo a correção de Gibbs, a qual é necessária para que a conexão entre mecânica estatística e termodinâmica seja coerente. Podemos re-escrever a eq. acima com uma notação mais compacta

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \left( \prod_{j=1}^N \int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j \right) \exp(-\beta E), \quad (6.8)$$

onde fica implícito que  $E$  é a energia total do sistema, a qual depende dos momentos e posições de todas as partículas.

Perceba que se as partículas não interagem, a energia total do sistema é a soma da energia de cada partícula, ou seja,  $E = \epsilon_1 + \dots + \epsilon_N$ . Neste caso, temos

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{1}{N!} \left( \prod_{j=1}^N \int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j \right) \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon_i\right) \\ &= \frac{1}{N!} \left( \prod_{j=1}^N \int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j \right) \prod_{i=1}^N \exp(-\beta \epsilon_i) \\ &= \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j \exp(-\beta \epsilon_j) \\ &= \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N Z_j \end{aligned} \quad (6.9)$$

onde  $Z_j$  é a função de partição da  $j$ -ésima partícula. Se considerarmos que as partículas são idênticas, devemos fazer  $Z_j = Z$ , para todo  $j$ . Sendo assim, obtemos

$$\mathcal{Z} = \frac{Z^N}{N!}. \quad (6.10)$$

Baseando-se na eq (6.10), devemos reformular as eqs. (6.1) e

(6.2) da seguinte forma

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z}, \quad (6.11)$$

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z}. \quad (6.12)$$

No caso geral de partículas interagentes, podemos substituir a eq. (6.6) na eq. (6.8) e, com isso, escrevemos

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{1}{N!} \left( \prod_j \int d^3 \vec{r}_j \int d^3 \vec{p}_j \right) \exp \left[ -\beta \left( \sum_i \mathcal{K}_i + \sum_{i < j} \mathcal{U}_{ij} \right) \right], \\ &= \frac{1}{N!} \left[ \prod_k \int d^3 \vec{p}_k \exp(-\beta \mathcal{K}_k) \right] \left[ \left( \prod_l \int d^3 \vec{r}_l \right) \prod_{i < j} \exp(-\beta \mathcal{U}_{ij}) \right] \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{Z_{\text{GI}}}{V} \right)^N \left( \prod_l \int d^3 \vec{r}_l \right) \prod_{i < j} \exp(-\beta \mathcal{U}_{ij}) \\ &= \frac{Z_{\text{GI}}^N}{N!} \left( \frac{1}{V^N} \prod_l \int d^3 \vec{r}_l \right) \prod_{i < j} \exp(-\beta \mathcal{U}_{ij}) \end{aligned}$$

onde  $Z_{\text{GI}}$  é a função de partição do gás ideal, pois cada integral em  $d^3 \vec{p}_i$  corresponde à  $(2\pi m k_B T)^{3/2} = Z_{\text{GI}}/V$ . Como todas as  $N$  integrais, possuem o mesmo valor, o produto em  $k$  faz com que apareça o expoente  $N$ . Agora, podemos recorrer à eq. (6.10) e escrever

$$\mathcal{Z} = Z_{\text{GI}} Z_{\text{int}} \quad (6.13)$$

onde  $Z_{\text{GI}}$  é a função de grande partição do gás ideal, que é

$$Z_{\text{GI}} = \frac{V^N}{N!} (2\pi m k_B T)^{3N/2}, \quad (6.14)$$

e

$$Z_{\text{int}} = \left( \frac{1}{V^N} \prod_l \int d^3 \vec{r}_l \right) \prod_{i < j} \exp(-\beta \mathcal{U}_{ij}). \quad (6.15)$$

## Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

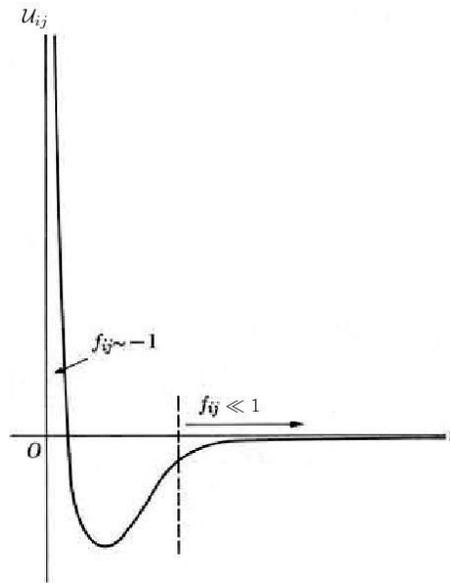


Figura 6.1: Comportamento da energia potencial intermolecular em função da distância das moléculas. (Figura adaptada da ref. [2].)

Para conhecermos as propriedades termodinâmica de um gás ideal, precisamos encontrar sua função de grande partição. Para isso, devemos conhecer a expressão da energia potencial entre suas partículas  $\mathcal{U}_{ij}$ , pois assim, seremos capazes de desenvolver  $\mathcal{Z}_{\text{int}}$ .

### 6.3.3 Segundo coeficiente do virial

Considere a expansão do peso de Boltzmann em série de potências

$$\exp(-\beta\mathcal{U}_{ij}) = 1 - \beta\mathcal{U}_{ij} + \frac{1}{2}\beta^2\mathcal{U}_{ij}^2 + \dots = 1 + f_{ij},$$

onde

$$f_{ij} \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} (-\beta\mathcal{U}_{ij})^k = \exp(-\beta\mathcal{U}_{ij}) - 1 \quad (6.16)$$

Considerando que a energia entre as partículas é muito menor que a energia térmica, ou seja,  $\mathcal{U}_{ij} \ll k_B T$  ou  $\beta\mathcal{U}_{ij} \ll 1$ , conse-

quentemente,  $f_{ij} \ll 1$ . Esta aproximação é justificável para um gás real em temperatura alta e/ou um gás muito diluído, pois a distância entre as moléculas é grande e, portanto, a energia potencial entre estas é pequena, como pode ser visto na fig. 6.1. Como estamos querendo calcular o primeiro coeficiente do virial, é razoável considerar baixa a concentração do gás (gás muito diluído) e, sendo assim, podemos fazer a seguinte aproximação

$$\prod_{i < j} \exp(-\beta \mathcal{U}_{ij}) = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij}. \quad (6.17)$$

De (6.17) em (6.15), obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{int}} &\approx \left( \frac{1}{V^N} \prod_l \int d^3 \vec{r}_l \right) \left( 1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right) \\ &= 1 + \underbrace{\left( \frac{1}{V^N} \prod_l \int d^3 \vec{r}_l \right) \left( \sum_{i < j} f_{ij} \right)}_{I_1}, \end{aligned}$$

pois, o volume ocupado pelo gás é  $V = \int d^3 \vec{r}_i$ . Note que,

$$\begin{aligned} I_1 &\equiv \left( \frac{1}{V^N} \prod_l \int d^3 \vec{r}_l \right) \left( \sum_{i < j} f_{ij} \right) \\ &= \frac{1}{V^N} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \cdots \int d^3 \vec{r}_N (f_{12} + f_{13} + \cdots + f_{N-1 N}) \\ &= \frac{1}{V^N} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 f_{12} \left( \int d^3 \vec{r}_3 \int d^3 \vec{r}_4 \cdots \int d^3 \vec{r}_N \right) + \\ &\quad \frac{1}{V^N} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_3 f_{13} \left( \int d^3 \vec{r}_2 \int d^3 \vec{r}_4 \cdots \int d^3 \vec{r}_N \right) + \cdots + \\ &\quad \frac{1}{V^N} \int d^3 \vec{r}_{N-1} \int d^3 \vec{r}_N f_{N-1 N} \left( \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \cdots \int d^3 \vec{r}_{N-2} \right). \\ &= \frac{1}{V^N} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 f_{12} V^{N-2} + \frac{1}{V^N} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_3 f_{13} V^{N-2} + \cdots + \\ &\quad \frac{1}{V^N} \int d^3 \vec{r}_{N-1} \int d^3 \vec{r}_N f_{N-1 N} V^{N-2} \\ &= V^{-2} \frac{1}{2} N(N-1) \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 f_{12}. \end{aligned}$$

## Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

Na última igualdade usamos o fato de que as partículas são idênticas e, portanto,

$$\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{12} = \int d^3\vec{r}_i \int d^3\vec{r}_j f_{ij},$$

para qualquer  $i < j$ . Por outro lado, o número de combinações possíveis de  $N$  partículas duas a duas é

$$\frac{N!}{2!(N-2)!} = \frac{1}{2}N(N-1),$$

ou seja,

$$\underbrace{f_{12}, f_{13}, \dots, f_{N-1} N}_{\frac{1}{2}N(N-1) \text{ termos}}$$

que corresponde ao número de integrais iguais somadas. Sendo assim,

$$Z_{\text{int}} \approx 1 + \frac{V^{-2}}{2} N(N-1) \underbrace{\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{12}}_{I_2}.$$

No desenvolvimento da integral  $I_2$  usaremos o sistema de coordenadas ilustrado na fig. 6.2. Logo,

$$\begin{aligned} I_2 &\equiv \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{12} \\ &= \int d^3\vec{r}_1 \left( \int_0^\infty dr r^2 f_{12}(r) \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d \cos \theta \right) \\ &= \int d^3\vec{r}_1 \eta, \end{aligned}$$

onde

$$\eta(T) \equiv 4\pi \int_0^\infty dr r^2 f_{12}(r), \quad (6.18)$$

o qual não depende da posição da partícula 1. Portanto,

$$I_2 = V\eta.$$

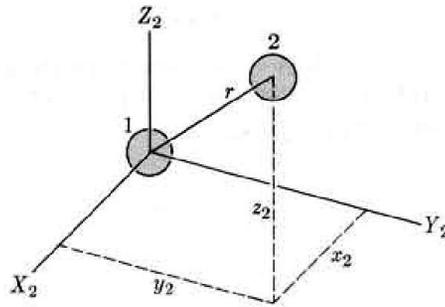


Figura 6.2: Posição da partícula 2 em relação à partícula 1. (Figura adaptada da ref. [2].)

Perceba que, em geral,  $f_{ij}$  depende da temperatura [eq. (6.16)]. Sendo assim,  $\eta$  também é uma função da temperatura e, por isso, evidenciamos esta dependência. Com isso, podemos escrever

$$\mathcal{Z}_{\text{int}} \approx 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \eta.$$

Podemos considerar  $N(N-1) \approx N^2$ , pois  $N \gg 1$ . Assim, temos

$$\mathcal{Z}_{\text{int}} \approx 1 + N \frac{N\eta}{2V}.$$

Ainda podemos recorrer à seguinte aproximação

$$(1+x)^n \approx 1+nx, \quad \text{para } x \ll 1.$$

Logo,

$$\mathcal{Z}_{\text{int}} \approx \left(1 + \frac{N\eta}{2V}\right)^N. \quad (6.19)$$

Substituindo as eqs. (6.14) e (6.19) na eq. (6.13), obtemos

$$\mathcal{Z} \approx \frac{1}{N!} \left\{ V(2\pi mk_B T)^{3/2} \left[ 1 + \frac{N\eta(T)}{2V} \right] \right\}^N, \quad (6.20)$$

correspondendo à função de grande partição de um gás real com correções de primeira ordem em relação ao gás ideal. Perceba que se a interação entre as partículas for desprezada,  $f_{12} = 0 \Rightarrow$

## Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

$\eta = 0$  resultando na função de grande partição do gás ideal, como esperado.

Vamos agora, calcular a equação de estado para um gás real. Para isso, façamos

$$\ln \mathcal{Z} \approx -\ln N! + N \ln V + N \ln(2\pi m k_B T)^{3/2} + N \ln \left[ 1 + \frac{N\eta(T)}{2V} \right]$$

Considerando a aproximação de Stirling,  $\ln N! \approx N \ln N - N$  e que o gás é muito diluído, ou seja,  $N\eta(T)/V \ll 1$ , podemos usar a aproximação

$$\ln(1+x) \approx x, \quad \text{para } x \ll 1.$$

Com isso, temos

$$\ln \mathcal{Z} \approx N \ln V + \frac{N^2 \eta(T)}{2V} + N \ln \left[ \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{N} \right] + N.$$

Assim,

$$\frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z} = \frac{N}{V} - \frac{N^2 \eta(T)}{2V^2} \quad (6.21)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z} = N \frac{3}{2T} + \frac{N^2}{2V} \frac{\partial \eta}{\partial T}. \quad (6.22)$$

Podemos calcular a pressão substituindo a eq. (6.21) na eq. (6.12). Com isso, temos

$$P \approx \frac{Nk_B T}{V} - \frac{N^2 k_B T \eta(T)}{2V^2}. \quad (6.23)$$

Comparando esta equação com a eq. (6.5), concluímos que o segundo coeficiente do virial é

$$A(T) = -\frac{1}{2} k_B T \eta(T), \quad (6.24)$$

Perceba que a natureza da interação entre as partículas do gás está embutida em  $\eta(T)$ . Portanto, além de  $A(T)$  depender da

temperatura, este também depende do tipo de interação entre as moléculas do gás.

Analogamente, podemos obter a energia interna do gás substituindo a eq. (6.21) na eq. (6.11). Logo,

$$U \approx \frac{3}{2}Nk_B T + \frac{N^2 k_B T^2}{2V} \frac{\partial \eta}{\partial T}. \quad (6.25)$$

**Exemplo 6.3.1.** Calcule o segundo coeficiente do virial no caso de um gás composto de esferas rígidas não interagentes de raio  $r_0$  e expresse a pressão deste gás com correção de primeira ordem. (Exemplo adaptado da ref. [2].)

Solução: Para moléculas impenetráveis e não interagentes, temos

$$U_{12}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se } r \leq 2r_0; \\ 0, & \text{se } r > 2r_0, \end{cases} \quad (6.26)$$

onde  $r$  é a distância entre os centros das moléculas.

Sendo assim, temos

$$f_{12}(r) \equiv \exp \left[ -\frac{U_{12}(r)}{k_B T} \right] - 1 = \begin{cases} -1, & \text{se } r \leq 2r_0; \\ 0, & \text{se } r > 2r_0. \end{cases} \quad (6.27)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \eta &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 f_{12}(r) \\ &= 4\pi \left( \int_0^{2r_0} dr r^2 \underbrace{f_{12}(r)}_{-1} + \int_{2r_0}^\infty dr r^2 \underbrace{f_{12}(r)}_0 \right) \\ &= -4\pi \frac{r^3}{3} \Big|_0^{2r_0} = -\frac{32\pi r_0^3}{3}. \end{aligned}$$

Consequentemente,

$$A = k_B T \left( \frac{16\pi r_0^3}{3} \right) = \frac{1}{N_A} k_B T b,$$

## Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

onde  $N_A$  é o número de Avogadro e

$$b \equiv N_A \left( \frac{16\pi r_0^3}{3} \right),$$

corresponde ao quádruplo do volume de um mol de moléculas. Com isso a equação de estado das variáveis de estado  $P$ ,  $V$  e  $T$  em primeira ordem de aproximação é

$$P \approx \frac{Nk_B T}{V} + \frac{N^2 k_B T b}{V^2 N_A},$$

ou, como  $R = N_A k_B$  (constante universal dos gases), temos

$$P \approx \frac{\mathcal{N}RT}{V} + \frac{\mathcal{N}^2 RT b}{V^2}.$$

Perceba que nossa aproximação não é suficiente para obter o primeiro termo da correção da energia interna do gás em relação ao gás ideal, pois neste exemplo  $\eta$  não depende da temperatura [ver eq. (6.25)]. Para isso, seria necessário considerar mais termos na aproximação da eq. (6.17).

### 6.4 Conclusão

Nesta aula, generalizamos o formalismo de mecânica estatística clássica abordado na aula passada para tratarmos sistemas partículas interagentes. Com isso, estudamos gases reais de forma aproximada. Vimos que expandindo a interação entre os constituintes do gás, somos capazes de encontrar correções para a aproximação das equações de estado do gás real em relação às do gás ideal.

## 6.5 Resumo

Quando um gás real (partículas interagentes) possui uma concentração (número de partículas por volume) baixa (gás muito diluído), podemos tratá-lo aproximadamente como um gás ideal. Por exemplo, a equação de estado das variáveis  $P$ ,  $V$ , e  $T$  pode ser escrita como uma expansão polinomial em  $N/V$  (concentração de partículas) da seguinte forma:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + A \frac{N^2}{V^2} + B \frac{N^3}{V^3} + C \frac{N^4}{V^4} + \dots,$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $C$  são chamados de coeficientes do virial.

Para tratar estatisticamente um gás real, sofisticamos o formalismo de mecânica estatística visto na aula passada, onde apresentamos a função de grande partição

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{\text{GI}} \mathcal{Z}_{\text{int}}$$

onde  $\mathcal{Z}_{\text{GI}}$  é a função de grande partição do gás ideal, que é

$$\mathcal{Z}_{\text{GI}} = \frac{V^N}{N!} (2\pi m k_B T)^{3N/2},$$

$$\mathcal{Z}_{\text{int}} \equiv \left( \frac{1}{V^N} \prod_l \int d^3 \vec{r}_l \right) \prod_{i < j} \exp(-\beta \mathcal{U}_{ij}),$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T},$$

e

$$\mathcal{U}_{ij} \equiv \mathcal{U}(\vec{r}_i, \vec{r}_j).$$

Com a função de grande partição podemos obter  $P$  e  $U$  da seguinte forma:

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z},$$

## Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z}.$$

Calculamos  $\mathcal{Z}_{\text{int}}$  com aproximação de primeira ordem e obtemos

$$\mathcal{Z} \approx \frac{1}{N!} \left\{ V (2\pi m k_B T)^{3/2} \left[ 1 + \frac{N\eta(T)}{2V} \right] \right\}^N,$$

onde

$$\eta(T) \equiv 4\pi \int_0^\infty dr r^2 f_{12}(r),$$

$r \equiv |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$  é a distância entre as partículas 1 e 2, e

$$f_{12}(r) \equiv \exp[-\beta \mathcal{U}_{12}(r)] - 1.$$

Com esta aproximação, encontramos

$$P \approx \frac{Nk_B T}{V} - \frac{N^2 k_B T \eta(T)}{2V^2},$$

$$A(T) = -\frac{1}{2} k_B T \eta(T)$$

e

$$U \approx \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N^2 k_B T^2}{2V} \frac{\partial \eta}{\partial T}.$$

## 6.6 Atividades

**ATIV. 6.1.** Calcule a primeira correção em relação ao gás ideal para a pressão e para a energia interna de um gás composto de esferas impenetráveis e fracamente interagentes, onde há uma pequena repulsão entre estas quando não se tocam. (Atividade adaptada da ref. [2].)

**Comentário:** Este problema é análogo ao resolvido no exemplo

6.3.1. No entanto, aqui as moléculas possuem uma interação

muito pequena para  $r > 2r_0$ , o que permite uma expansão em  $\exp(-\beta\mathcal{U}_{12})$  até primeira ordem. Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar na resolução.

**ATIV. 6.2.** Uma equação de estado para descrição de gases reais proposta empiricamente por van der Waals é

$$\left(P + \frac{\mathcal{N}^2 a}{V^2}\right)(V - \mathcal{N}b) = \mathcal{N}RT.$$

Escreva esta equação na forma do virial e compare com o resultado da atividade anterior.

**Comentário:** A forma do virial equivale à expansão polinomial vista da eq. (6.5).

**ATIV. 6.3.** Usando o resultado da ativ. 6.1, calcule o trabalho realizado por um gás quando este se expande isotermicamente de  $V_1$  a  $V_2$ . Aplique o resultado para um mol hidrogênio a 300 K quando este se expande de um volume de  $3 \times 10^{-2} \text{m}^3$  a um volume de  $5 \times 10^{-2} \text{m}^3$ . Compare com o valor obtido usando a expressão do gás ideal. (Atividade adaptada da ref. [2].)

**Comentário:** Lembre-se do trabalho realizado por um gás visto na sec. 1.4.1. Use os dados da tab. 6.1.

**ATIV. 6.4.** A temperatura de Boyle de um gás real é a qual torna nulo o segundo coeficiente do virial. Mostre que esta temperatura é

## Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

Substância	$a \left(10^{-3} \frac{Jm^3}{mol^2}\right)$	$b \left(10^{-3} \frac{m^3}{mol}\right)$
Hélio	3,457	0,02370
Hidrogênio	24,68	0,02661
Neônio	21,35	0,01709
Nitrogênio	140,8	0,03913
Oxigênio	137,8	0,03183
Amônia	422,5	0,03707
Dióxido de Carbono	364,0	0,04267
Água	553,6	0,03049

Tabela 6.1: Constantes de van der Waals.

igual a  $a/Rb$ . Calcule esta temperatura para todos os gases listados na tab. 6.1. (Atividade adaptada da ref. [2].)

**Comentário:** Use o segundo coeficiente do virial para o gás de van der Waals.

## 6.7 Próxima aula

Na próxima aula estudaremos o calor específico de gases ideais mono e poliatômicos. Além disso, apresentaremos o princípio de equipartição de energia.

## Referências

- [1] ALONSO, M; FINN, E. J. *Physics*. 2.ed. Addison-Wesley, 1986.
- [2] ALONSO, M; FINN, E. J. *Física. Volumen III: Fundamentos Cuánticos y Estadísticos*. Edición Revisada y Aumentada. Wilmigton: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.