

GÁS CLÁSSICO NÃO-IDEAL

A maior parte dos sistemas no mundo real são mais complicados do que meros gases ideais. Considere-se, então, um gás monoatômico de N partículas idênticas com massa m num recipiente de volume V e à temperatura T . Considere-se, ainda, que T é suficientemente elevada e/ou a densidade $n \equiv N/V$ suficientemente baixa para que se possa tratar o gás no limite clássico.

Tem-se para a energia do gás:

$$E = K + U$$

com K a energia cinética

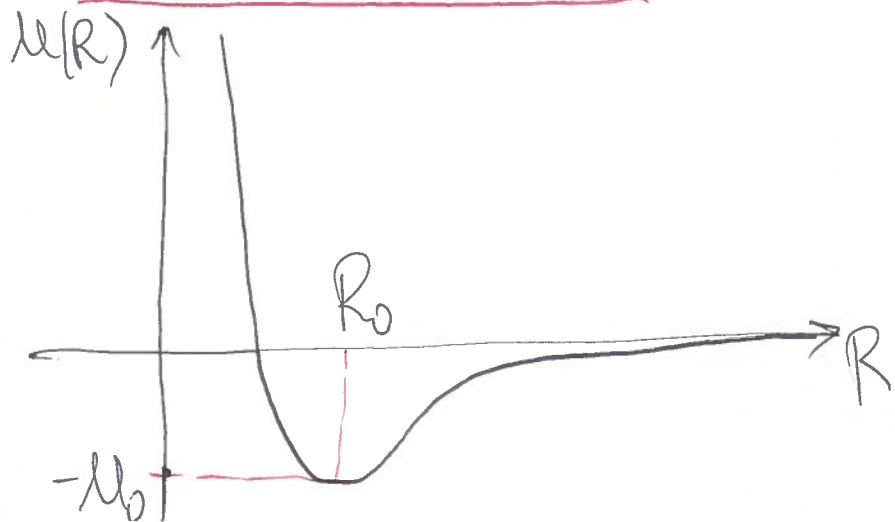
$$K = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N p_j^2$$

e U a energia potencial de interações entre as moléculas.

A energia potencial de interação entre duas moléculas j e k é considerada da forma $U_{jk} \equiv U(R_{jk})$, com $R_{jk} \equiv |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$ a distância de separação entre as duas moléculas. Considerando apenas interações binárias:

$$\begin{aligned} U &= U_{12} + U_{13} + U_{14} + \dots + U_{23} + U_{24} + \dots + U_{N-1N} = \\ &= \sum_{\substack{j, k=1 \\ j \neq k}}^N U_{jk} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, k=1 \\ j \neq k}}^N U_{jk} \end{aligned}$$

Normalmente $U(R)$ tem a forma



que pode ser representada de forma semi-empírica pelo chamado potencial de Lennard-Jones!

$$U(R) = U_0 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right]$$

com U_0 o valor mínimo de $U(R)$ e R_0 a separação à qual esse mínimo ocorre.

O termo $(R_0/R)^{12}$ é repulsivo, e o termo $(R_0/R)^6$ é atrativo. O facto deste termo ser proporcional a R^{-6} é consequência de as moléculas se comportarem, do ponto de vista electrostático, como dipolos. De facto, se o campo eléctrico criado por \vec{P}_2 induz um dipolo \vec{P}_1 numa molécula com polarizabilidade de α , tem-se:



um dipolo \vec{P}_1 numa molécula com polarizabilidade de α , tem-se:

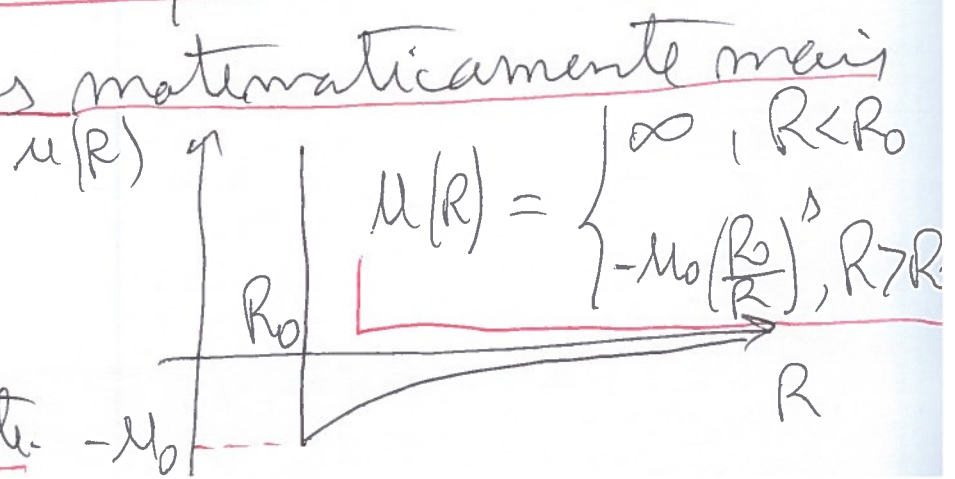
$$\vec{E}_1 \sim \vec{P}_2 / R^3 \quad \text{e} \quad \vec{P}_1 = \alpha \vec{E}_1 \sim 1/R^3$$

vindo para a energia potencial de interacção

$$U(R) = -\vec{P}_1 \cdot \vec{E}_2 \sim 1/R^6$$

Um potencial menos realista, mas matematicamente mais simples:

Com $U \rightarrow \infty$ para $R < R_0$, a distância mínima de separação entre moléculas é R_0 , o que significa que estas não podem virar de mais de $R_0/2$ que se tocam exactamente.



Cálculo da função de partição a baixas densidades

$$Z = \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\beta(K+U)} \frac{d^3 p_1 \dots d^3 p_N d^3 r_1 \dots d^3 r_N}{h^{3N}} =$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta K(p_1, \dots, p_N)} d^3 p_1 \dots d^3 p_N \times$$

$$\times \int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N$$

Note-se o factor $N!$ e a substituição de h por h , de acordo com a discussão feita sobre o limite clássico das estatísticas quânticas.

O primeiro daqueles integrais já foi calculado e faça-se

$$Z_U \equiv \int \cdots \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d^3r_1 \cdots d^3r_N$$

Então,

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3N}{2}} Z_U$$

No cálculo de Z_U , que é bastante complicado, cada \vec{r}_j varre o volume V do recipiente onde se encontra o gás. O cálculo de Z_U é a dificuldade principal na discussão dos gases reais-ideais. Verificamos ainda que, no limite em que $U \rightarrow 0$, ou também no limite $\beta \rightarrow 0$, $e^{-\beta U} \rightarrow 1$ e $Z_U \rightarrow V^N$, recuperando-se o limite de gás ideal.

No limite em que a densidade n não é muito elevada, é possível desenvolver métodos sistemáticos de aproximação para calcular Z_0 , normalmente na forma de uma série de potências de n .

A primeira aproximação a Z_0 pode ser obtida por considerações de energia. A energia potencial média do gás é dada por:

$$\bar{U} = \frac{\int e^{-\beta U} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d^3r_1 \dots d^3r_N}{\int e^{-\beta U} d^3r_1 \dots d^3r_N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_0$$

onde

$$\ln Z_0(\beta) = \ln Z_0(0) - \int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta'$$

e, como $Z_0(0) = V^N$ (para $\beta=0$)

$$\ln Z_0(\beta) = N \ln V - \int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta'$$

Por outro lado, \bar{U} é uma soma sobre todos os pares da energia potencial média de interações:

$$\bar{U} = C_2^N \bar{u} = \frac{1}{2} N(N-1) \bar{u} \underset{N \gg 1}{\approx} \frac{1}{2} N^2 \bar{u}$$

Além disso, para um gás suficientemente diluído, o movimento de um par de moléculas não está praticamente correlacionado com o movimento das restantes moléculas, que assim agem como um reservatório de calor à temperatura T . Assim, com $\bar{R} \equiv \bar{r}_j - \bar{r}_i$

$$\bar{u} = \frac{\int e^{-\beta u} u d^3R}{\int e^{-\beta u} d^3R} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int e^{-\beta u} d^3R \right)$$

onde \bar{R} é essencialmente o volume V . Como $u \approx 0$, $e^{-\beta u} \approx 1$, praticamente em todo o recipiente, excepto para R pequeno

$$\int e^{-\beta u} d^3R = \int [1 + (e^{-\beta u} - 1)] d^3R = V + I(\beta) = V \left[1 + \frac{I(\beta)}{V} \right]$$

com

$$\underline{I(\beta) \equiv \int (e^{\beta u} - 1) d^3R = \int_0^{\infty} (e^{-\beta u} - 1) 4\pi R^2 dR}$$

e

$$\underline{|I(\beta)| \ll V}$$

Então,

$$\underline{\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \ln V + \ln \left[1 + \frac{I(\beta)}{V} \right] \right\} \approx -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{I(\beta)}{V} + 0.00 \right]}$$

ou

$$\underline{\bar{u} \approx -\frac{1}{V} \frac{\partial I}{\partial \beta}}$$

donde

$$\underline{\bar{U} \approx -\frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \frac{\partial I}{\partial \beta}}$$

e, como $I(0) = 0$ para $\beta = 0$,

$$\underline{\ln Z_0(\beta) \approx N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta)}$$

Equações de estado e coeficientes do virial

Tem-se para a equação de estado

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_0}{\partial V}$$

donde

$$\beta P = \frac{P}{k_B T} \approx \frac{N}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} I(\beta)$$

equação que é da forma

$$\frac{P}{k_B T} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \dots$$

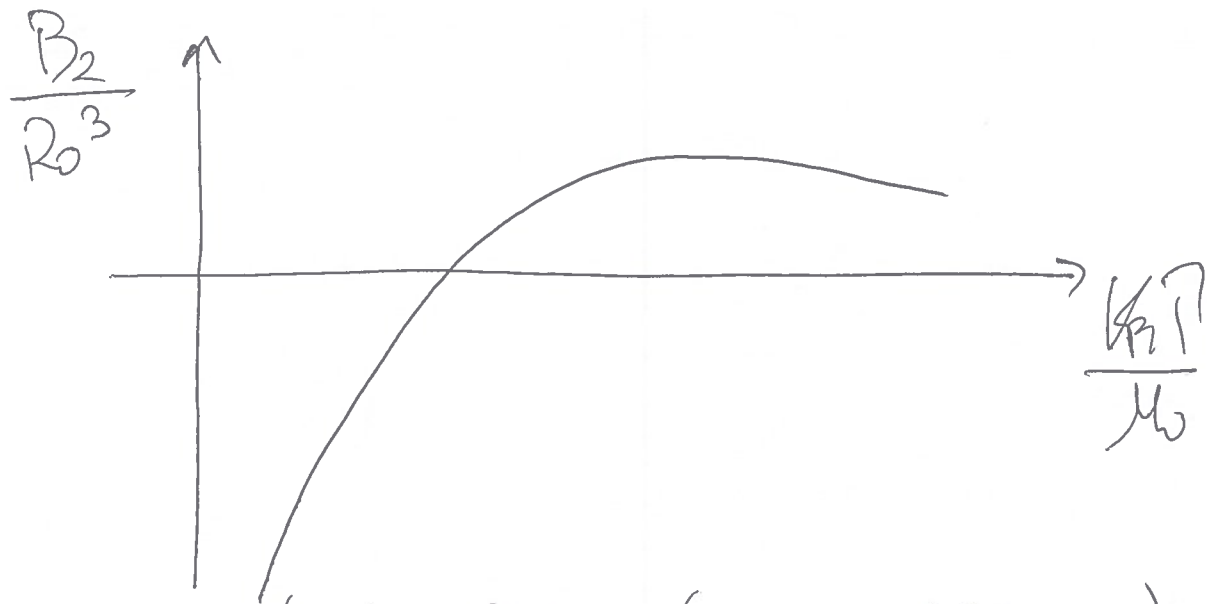
que é a chamada expansão do virial, sendo B_2, B_3, \dots os coeficientes do virial. Para um gás ideal, tem-se obviamente $B_2 = B_3 = \dots = 0$.

O segundo coeficiente do virial ϵ' , então,

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} I(\beta) = -2\pi \int_0^{\infty} (e^{-\beta u} - 1) R^2 dR$$

Tendo em conta o comportamento geral de $u(R)$, é fácil discutir qualitativamente a dependência de B_2 em T . Para R suficientemente pequeno, $u(R)$ é muito grande e positivo e $(e^{-\beta u} - 1)$ vem negativo; i.e., nesta região a integranda dá uma contribuição positiva para B_2 . Para valores suficientemente grandes de R , u é negativo e $(e^{-\beta u} - 1)$ vem positivo e afere uma contribuição para valores suficientemente grandes de β (i.e., para valores suficientemente pequenos de T), nesta região a integranda tem uma contribuição negativa para B_2 . A baixas temperaturas, esta contribuição negativa torna-se dominante e B_2 é negativo; a altas temperaturas tal contribuição é pouco significativa e B_2 vem positivo. Para uma temperatura intermédia, B_2 torna-se zero.

Gráficamente,



Em termos físicos, a baixas temperaturas (quando $k_B T < U_0$), é mais provável encontrar as moléculas em configurações de baixa energia mútua, em que as forças intermoleculares são atrativas. Esta atração diminui a pressão do gás ideal, o que quer dizer que $B_2 < 0$. A altas temperaturas (quando $k_B T > U_0$), as moléculas praticamente não sentem o potencial mínimo, e é a interação repulsiva forte que predomina. A muito altas temperaturas (quando $k_B T \gg U_0$), a energia cinética das moléculas torna-se de tal maneira grande que elas conseguem anular parte da sua energia potencial repulsiva, por forma a se aproximarem um pouco mais, tendo uma ligeira tendência para a pressão e B_2 diminuírem de novo.

Lembrando que $u(R)$ tem a forma geral

$$u(R) = \mu_0 \phi(R/R_0)$$

tem-se

$$B_2(T) = -2\pi R_0^3 \int_0^\infty [e^{-\beta \mu_0 \phi(R')} - 1] R'^2 dR'$$

ou

$$B'_2(T') = -2\pi \int_0^\infty [e^{-\phi(R')/T'} - 1] R'^2 dR'$$

com

$$B'_2 \equiv B_2/R_0^3 \quad \text{e} \quad T' \equiv k_B T/\mu_0 = T/(\mu_0/k_B)$$

Em termos destas variáveis adimensionais, B'_2 é a mesma função universal de T' para todos os gases. Os valores de R_0 e μ_0 podem ser obtidos por ajuste àquela curva de valores medidos experimentalmente, o que dá informações sobre o potencial intermolecular.

A equação de van der Waals

Voltando ao potencial

$$\mu(R) = \begin{cases} \infty, & R < R_0 \\ -\mu_0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^\lambda, & R > R_0 \end{cases}$$

tem-se para B_2

$$B_2 = 2\pi \int_0^{R_0} R^2 dR - 2\pi \int_{R_0}^{\infty} (e^{-\beta\mu} - 1) R^2 dR$$

Para temperaturas suficientemente elevadas, tais que $\beta\mu_0 \ll 1$

$$\text{e } e^{-\beta\mu} \approx 1 - \beta\mu,$$

$$B_2 \approx \frac{2\pi}{3} R_0^3 - 2\pi\beta\mu_0 \int_{R_0}^{\infty} \left(\frac{R_0}{R}\right)^\lambda R^2 dR = \frac{2\pi}{3} R_0^3 \left(1 - \frac{3}{\lambda-3} \frac{\mu_0}{k_B T}\right)$$

tendo-se assumido $\lambda > 3$ para assegurar convergência.

B_2 é, então, da forma

$$B_2 = b' - \frac{a'}{k_B T}$$

com $b' \equiv \frac{2\pi}{3} R_0^3$ e $a' \equiv \frac{3}{1-3} b' m_0$,

virando para a equação de estado

$$\frac{P}{k_B T} \simeq n + \left(b' - \frac{a'}{k_B T}\right) n^2$$

ou

$$P \simeq n k_B T + (b' k_B T - a') n^2$$

ou ainda

$$P + a' n^2 \simeq n k_B T (1 + b' n) \simeq \frac{n k_B T}{b' n k_B T (1 - b' n)}$$

A condição $b'm \ll 1$, ou $b' \ll m^{-1} = \frac{V}{N}$, logicamente implica
que a densidade é suficientemente baixa para que o volume
médio por molécula V/N seja muito maior que, grosso
modo, o volume do núcleo de esfera rígida da molécula
 $b' = 4(4/3)\pi(R_0/2)^3$ (ou 4 vezes esse volume).

Assim

$$(P + a'm^2)(\frac{V}{m} - b') \approx k_B T$$

ou, introduzindo o volume molar $v \equiv \frac{V}{N/N_A} = \frac{N_A}{N}$

$$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$$

com

$$a \equiv N_A^2 a', \quad b \equiv N_A b' \quad \text{e} \quad R = N_A k_B$$

terdo-se obtido a equação de van der Waals, com as
constantes a e b expressas em termos dos parâmetros
característicos do potencial intermolecular.