

O ensemble canônico – 2

Alexandre Diehl

Departamento de Física – UFPel



Sistema clássico de partículas monoatômicas

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

Termo ideal: contribuição dos termos cinéticos

- graus de liberdade de translação apenas;
- limite de gás ideal: $V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = 0$

Termo não ideal: interação através de potencial de pares $V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$

- depende apenas do **módulo da distância** entre os pares de partículas;
- em geral é representado por uma **parte atrativa** e outra **repulsiva**;
- **tem curto alcance**: cai rapidamente à zero com a distância (exigência de extensividade);
- formas usuais: Lennard-Jones, poço quadrado, etc.



Sistema clássico de partículas monoatômicas

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

Função de partição canônica clássica

O volume no espaço clássico Γ (posição e momento) ocupado pelo ensemble canônico, formado pelos microestados acessíveis ao sistema, é chamado de função de partição clássica.

$$Z_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

- O fator h tem dimensão de **momento \times distância**, a fim de tornar Z_N adimensional.
- O fator $1/N!$ é introduzido para eliminar o **paradoxo de Gibbs**, já que a **entropia** derivada desta expressão deve ser **extensiva**.



Gás monoatômico ideal

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} p_i^2$$

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \int \frac{1}{N! h^{3N}} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \int d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N e^{-\beta \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2)} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3 p_1 e^{-(\beta/2m)p_1^2} \dots \int d^3 p_N e^{-(\beta/2m)p_N^2} \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \end{aligned}$$

Como $\int d^3 r_i = V$, podemos escrever

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \zeta_1^N \rightarrow \zeta_1 \equiv \frac{V}{h^3} \int d^3 p e^{-(\beta/2m)p^2} = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (\text{função de partição de 1 molécula})$$

$$Z_N(V, T) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2}$$



Gás monoatômico ideal

$$Z_N(V, T) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} \rightarrow \ln Z_N = N \ln \zeta_1 - \ln N! = N \left[\ln \frac{V}{N} + 1 - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right]$$

Equação de estado $\rightarrow \bar{p} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} \rightarrow \bar{p}V = Nk_B T$

Equipartição da energia $\rightarrow \bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \rightarrow \bar{E} = \frac{3}{2} Nk_B T$

Entropia $\rightarrow S = k_B (\ln Z_N + \beta \bar{E}) = Nk_B \left[\ln \frac{V}{N} + 1 - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$

$$S(N, V, T) = Nk_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] \rightarrow \sigma = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \frac{5}{2}$$

$$S(N, V, E) = \frac{5}{2} Nk_B + Nk_B \ln \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{entropia de Sakur-Tetrode})$$



Gás monoatômico de partículas interagentes

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

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \int \frac{1}{N! h^{3N}} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \int d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N e^{-\beta \mathcal{H}} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3 p_1 e^{-(\beta/2m)p_1^2} \dots \int d^3 p_N e^{-(\beta/2m)p_N^2} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N e^{-\beta \sum_{i<j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} Q_N(V, T) \end{aligned}$$

Parte configuracional da função de partição

$$Q_N(V, T) = \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \exp \left[-\beta \sum_{i<j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right]$$

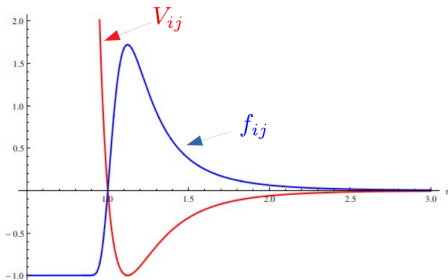


Ensemble canônico: gás clássico

Gás monoatômico de partículas interagentes

Parte configuracional da função de partição

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \\ &= \left(\prod_{i=1}^N \int d^3r_i \right) \prod_{i < j} e^{-\beta V_{ij}} \quad \rightarrow \quad V_{ij} = V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = V(r_{ij}) \end{aligned}$$



$$f_{ij} = e^{-\beta V_{ij}} - 1 \quad \rightarrow \quad e^{-\beta V_{ij}} = 1 + f_{ij}$$

Se a parte atrativa de V_{ij} não for muito grande, f_{ij} não será grande. Além disso,

$$\begin{aligned} f_{ij} &\rightarrow -1 && \text{quando } r_{ij} \rightarrow 0 \\ f_{ij} &\rightarrow 0 && \text{quando } r_{ij} \rightarrow \infty \end{aligned}$$



Gás monoatômico de partículas interagentes

Parte configuracional da função de partição

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \\ &= \left(\prod_{i=1}^N \int d^3r_i \right) \prod_{i < j} e^{-\beta V_{ij}} \quad \rightarrow \quad V_{ij} = V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = V(r_{ij}) \\ &= \left(\prod_{i=1}^N \int d^3r_i \right) \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \end{aligned}$$

Como f_{ij} não é grande, podemos fazer uma **expansão** de $(1 + f_{ij})$

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = \prod_i (1 + f_{i2})(1 + f_{i3}) \dots (1 + f_{iN})$$

mantendo apenas os **termos lineares** em f_{ij}

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \mathcal{O}(f_{ij}^2)$$



Ensemble canônico: gás clássico

Gás monoatômico de partículas interagentes

Parte configuracional da função de partição

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \exp \left[-\beta \sum_{i<j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \\ &= \left(\prod_{i=1}^N \int d^3r_i \right) \prod_{i<j} e^{-\beta V_{ij}} \quad \rightarrow \quad V_{ij} = V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = V(r_{ij}) \\ &= \left(\prod_{i=1}^N \int d^3r_i \right) \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) = \left(\prod_{i=1}^N \int d^3r_i \right) (1 + \sum_{i<j} f_{ij}) \\ &= \underbrace{\int d^3r_1 \dots \int d^3r_N}_{V^N} + \underbrace{\int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \sum_{i<j} f_{ij}} \\ &= V^N + \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \sum_{i<j} f_{ij} \\ &= V^N + \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N [f_{12} + f_{13} + \dots + f_{N-1,N}] \end{aligned}$$



Ensemble canônico: gás clássico

Gás monoatômico de partículas interagentes

Parte configuracional da função de partição

$$Q_N(V, T) = V^N + \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N [f_{12} + f_{13} + \dots + f_{N-1,N}]$$

Para cada termo f_{ij} usamos 2 das N integrais, restando portanto $N - 2$ integrais, cada uma produzindo um fator de volume V

$$Q_N(V, T) = V^N + V^{N-2} \sum_{i < j} \int d^3r_i \int d^3r_j f_{ij}$$

tal que

$$\begin{aligned} \ln Q_N(V, T) &= \ln V^N \left[1 + \frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int d^3r_i \int d^3r_j f_{ij} \right] \\ &= N \ln V + \ln \left[1 + \frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int d^3r_i \int d^3r_j f_{ij} \right] \end{aligned}$$



Gás monoatômico de partículas interagentes

Parte configuracional da função de partição

$$\ln Q_N(V, T) = N \ln V + \ln \left[1 + \frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int d^3 r_i \int d^3 r_j f_{ij} \right]$$

Como f_{ij} é pequena, usamos uma **expansão** de $\ln(1+x) = x + O(x^2)$

$$\ln Q_N(V, T) = N \ln V + \frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int d^3 r_i \int d^3 r_j f_{ij}$$

A soma $\sum_{i < j}$ produzirá $N(N-1)/2$ termos

$$\ln Q_N(V, T) = N \ln V + \frac{1}{2} N(N-1) \frac{1}{V^2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 f_{12}$$



Ensemble canônico: gás clássico

Gás monoatômico de partículas interagentes

Parte configuracional da função de partição

$$\ln Q_N(V, T) = N \ln V + \frac{1}{2} N(N-1) \frac{1}{V^2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 f_{12}$$

Troca de variável \rightarrow $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ (posição da molécula 2 em relação à molécula 1)

$$\begin{aligned} \ln Q_N(V, T) &= N \ln V + \frac{1}{2} N(N-1) \frac{1}{V^2} \int d^3 r_1 \underbrace{\int d^3 r f(r)}_{\text{independe da localização de } d^3 r_1} \\ &= N \ln V + \frac{1}{2} N(N-1) \frac{1}{V^2} V \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr \end{aligned}$$

No limite termodinâmico

$$\ln Q_N(V, T) = N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr$$



Ensemble canônico: gás clássico

Gás monoatômico de partículas interagentes

$$\ln Q_N(V, T) = N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr$$

Função de partição clássica

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} Q_N(V, T) \quad \rightarrow \quad \frac{1}{N} \ln Z_N = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + \frac{1}{N} \ln Q_N - \ln N + 1$$

Potencial de Helmholtz por partícula

$$\begin{aligned} f = f(T, v) &= -\frac{1}{\beta} \underbrace{\lim_{V, N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N(V, T)}_{(V/N=v)} \\ &= -k_B T \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) - k_B T \frac{1}{N} \ln Q_N + k_B T \ln N - k_B T \\ &= -k_B T \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) - k_B T \ln V - \frac{k_B T}{2} \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr + k_B T \ln N - k_B T \end{aligned}$$



Ensemble canônico: gás clássico

Gás monoatômico de partículas interagentes

$$\ln Q_N(V, T) = N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr$$

Função de partição clássica

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} Q_N(V, T) \quad \rightarrow \quad \frac{1}{N} \ln Z_N = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + \frac{1}{N} \ln Q_N - \ln N + 1$$

Potencial de Helmholtz por partícula

$$\begin{aligned} f = f(T, v) &= -\frac{1}{\beta} \underbrace{\lim_{V, N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N(V, T)}_{(V/N=v)} \\ &= -k_B T \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) - k_B T \frac{1}{N} \ln Q_N + k_B T \ln N - k_B T \\ &= -k_B T \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) - k_B T \ln \frac{V}{N} - \frac{k_B T}{2} \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr - k_B T \end{aligned}$$



Ensemble canônico: gás clássico

Gás monoatômico de partículas interagentes

$$\ln Q_N(V, T) = N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr$$

Função de partição clássica

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} Q_N(V, T) \quad \rightarrow \quad \frac{1}{N} \ln Z_N = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + \frac{1}{N} \ln Q_N - \ln N + 1$$

Potencial de Helmholtz por partícula

$$\begin{aligned} f(T, v) &= -\frac{1}{\beta} \underbrace{\lim_{V, N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N(V, T)}_{(V/N=v)} \\ &= -k_B T \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) - k_B T \frac{1}{N} \ln Q_N + k_B T \ln N - k_B T \\ &= -\frac{3}{2} k_B T \ln T - k_B T \ln v - \frac{k_B T}{2} \frac{1}{v} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr - k_B T C \end{aligned}$$



Gás monoatômico de partículas interagentes

$$f(T, v) = -\frac{3}{2}k_B T \ln T - k_B T \ln v - \frac{k_B T}{2} \frac{1}{v} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr - k_B T C$$

Equação de estado

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \\ &= \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{2v^2} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) \\ \beta p &= \frac{1}{v} + B_2 \frac{1}{v^2} + \dots \quad (\text{expansão do virial}) \end{aligned}$$

Coefficiente do segundo virial

$$B_2 = -2\pi \int_0^\infty r^2 f(r) dr = -2\pi \int_0^\infty r^2 [e^{-\beta V(r)} - 1] dr$$

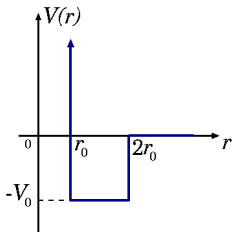


Ensemble canônico: gás clássico

Gás monoatômico de partículas interagentes

$$B_2 = -2\pi \int_0^{\infty} r^2 [e^{-\beta V(r)} - 1] dr$$

Para calcular B_2 precisamos propor um potencial de pares $V(r)$



Potencial de poço quadrado

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & \text{se } r < r_0 \\ -V_0 & \text{se } r_0 \leq r \leq 2r_0 \\ 0 & \text{se } r > 2r_0 \end{cases}$$

$$B_2 = 2\pi \int_0^{r_0} r^2 dr - 2\pi \int_{r_0}^{2r_0} r^2 [e^{\beta V_0} - 1] dr = \frac{2\pi}{3} r_0^3 - \frac{14}{3} \pi r_0^3 (e^{\beta V_0} - 1)$$

Para os casos em que V_0 é pequeno (condição para esta abordagem) $\rightarrow e^x \approx 1 + x$,

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} r_0^3 - \frac{14}{3} \pi r_0^3 \frac{V_0}{k_B T}$$



Ensemble canônico: gás clássico

Gás monoatômico de partículas interagentes

Equação de estado

$$\beta p = \frac{1}{v} + B_2 \frac{1}{v^2} + \dots \quad \rightarrow \quad B_2 = \frac{2\pi}{3} r_0^3 - \frac{14}{3} \pi r_0^3 \frac{V_0}{k_B T}$$

$$\beta p = \frac{1}{v} + \left(\frac{2\pi}{3} r_0^3 - \frac{14}{3} \pi r_0^3 \frac{V_0}{k_B T} \right) \frac{1}{v^2}$$

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

$$b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \quad (\text{repulsão de volume excluído}) \quad a = \frac{14}{3} \pi r_0^3 V_0 \quad (\text{parte atrativa})$$

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

ou, na forma da [equação de van der Waals \(1873\)](#),

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

