

As três estatísticas precisam ser comparadas com cuidado, pois o comportamento depende fortemente do potencial químico

$$\bar{n}_j = e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} , \quad \text{MB}$$

$$\bar{n}_j = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} , \quad \text{BE}$$

$$\bar{n}_j = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} , \quad \text{FD}$$

Notemos que para FD, $\bar{n}_j$ nunca pode ser maior que 1;

para MB, $\bar{n}_j > 1$ para estados com $\epsilon_j < \mu$;

para BE, o potencial químico nunca pode ser maior que a energia do estado fundamental ϵ_0 , mas $\bar{n}_j$ pode ser muito maior que 1 se $\beta(\mu - \epsilon_j)$ for muito pequeno.

Em todos os casos, o potencial químico μ é determinado pela equação

$$\bar{N} = \sum_j \bar{n}_j , \quad (1)$$

onde é dado o valor médio do número total de partículas.

No limite de altas temperaturas e baixas densidades, tanto bósons como férmions comportam-se como partículas com estatística de MB.

Vejamos como acontece isso. Se $k_B T = \beta^{-1}$ for muito maior que o espaçamento típico dos níveis,

$$\epsilon_{j+1} - \epsilon_j \equiv \delta_j \ll k_B T,$$

então $\bar{n}_{j+1}$ não será muito diferente de $\bar{n}_j$, e a soma de $\bar{N}$ terá contribuição de todos os $\bar{n}_j$ (que variam lentamente com j). Se agora $\bar{N}$ for pequeno (baixa densidade), então todos os $\bar{n}_j$ serão pequenos e menores que 1. Mesmo o estado fundamental terá ocupação $\bar{n}_0 < 1$. Neste regime, os valores de $\bar{n}_j$ para as três estatísticas são aproximadamente iguais e podemos usar os valores de MB.

No limite oposto (alta degeneração), os comportamentos são marcadamente diferentes.

Quando $k_B T \sim \epsilon_1 - \epsilon_0$ ou ainda menor, o potencial químico μ de bósons fica muito perto de ϵ_0 . Escrevemos

$$\mu = \epsilon_0 - \delta, \text{ com } \delta \ll k_B T.$$

Assim:

$$\bar{n}_0 = \frac{e^{-\beta\delta}}{1 - e^{-\beta\delta}} \approx \frac{1 - \beta\delta}{\beta\delta} \approx \frac{k_B T}{\delta}$$

ou
$$\bar{n}_0 \approx \frac{k_B T}{\delta} \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \infty$$

e
$$\bar{n}_j \approx \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \epsilon_0)} - 1}, \text{ para } j > 0$$

Temos que $\bar{n}_j \ll \bar{n}_0$, para $\epsilon_1 - \epsilon_0 > k_B T$
 $j > 0$

De maneira que para temperaturas suficientemente baixas, a maior parte dos bósons se encontra no estado fundamental:

$$\bar{n}_0 = \bar{N} - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \epsilon_0)} - 1} \xrightarrow{k_B T \rightarrow 0} \bar{N}$$

Como $\bar{n}_0 = \frac{1}{\beta \delta}$, essa equação serve para determinar δ (e portanto μ). Este fato é uma manifestação do fenômeno chamado condensação de Bose-Einstein.

Tal fenômeno é impossível para férmions devido ao Princípio de Exclusão de Pauli. Para $k_B T \rightarrow 0$, μ deve-se aproximar do mais alto nível ocupado, digamos ϵ_N . Nessa situação

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} \approx 1, \text{ para } j < N$$

e $\bar{n}_j \approx 0$, para $j > N$.

Assim, para degeneração alta, todos os N estados de mais baixa energia estão ocupados e todos os estados acima de μ estão desocupados.

O comportamento de MB é intermediário. Para densidade alta, os estados de mais baixa energia estão ocupados por mais de uma partícula, em contraste com férmions, mas não condensam (em contraste com BE).

Escrevamos (1) em termos da densidade de energia:

$$\bar{N} = \sum_j \bar{n}_j \longrightarrow \int dE D(E) \bar{n}(E) = \bar{N}$$

Esta equação 'resolve' o potencial químico μ através da área baixo a curva de $D(E) \bar{n}(E)$. A densidade de estados depende do sistema particular sob estudo.

Para ilustrar as diferenças entre as estatísticas, vamos considerar o caso simples de densidade de estados constante

$$D(E) = D_0.$$

Então temos:

$$\bar{N} = \int dE D(E) \bar{n}(E) = D_0 \int dE \bar{n}(E),$$

e mudando de variável para $x \equiv \beta E$, $dE = k_B T dx$

$$\bar{N} = D_0 k_B T \int dx \bar{n}(x)$$

Assim temos:

$$\bar{n}(x) = \frac{1}{D_0 k_B T} \frac{d\bar{N}(x)}{dx}$$

O caso de Maxwell-Boltzmann é simples:

$$\bar{N} = D_0 k_B T \int_0^{\infty} dx e^{\beta \mu} e^{-x} = D_0 k_B T e^{\beta \mu}$$

de onde obtemos:

$$e^{\beta\mu} = \frac{\bar{N}}{D_0 k_B T}$$

$$\Rightarrow \mu = k_B T \ln \left(\frac{\bar{N}}{D_0 k_B T} \right)$$

Para um caso de baixa densidade e alta temperatura consideramos

$$\frac{\bar{N}}{D_0 k_B T} = 0.5$$

$$\Rightarrow \mu = k_B T \ln(0.5) = -0.69 k_B T$$

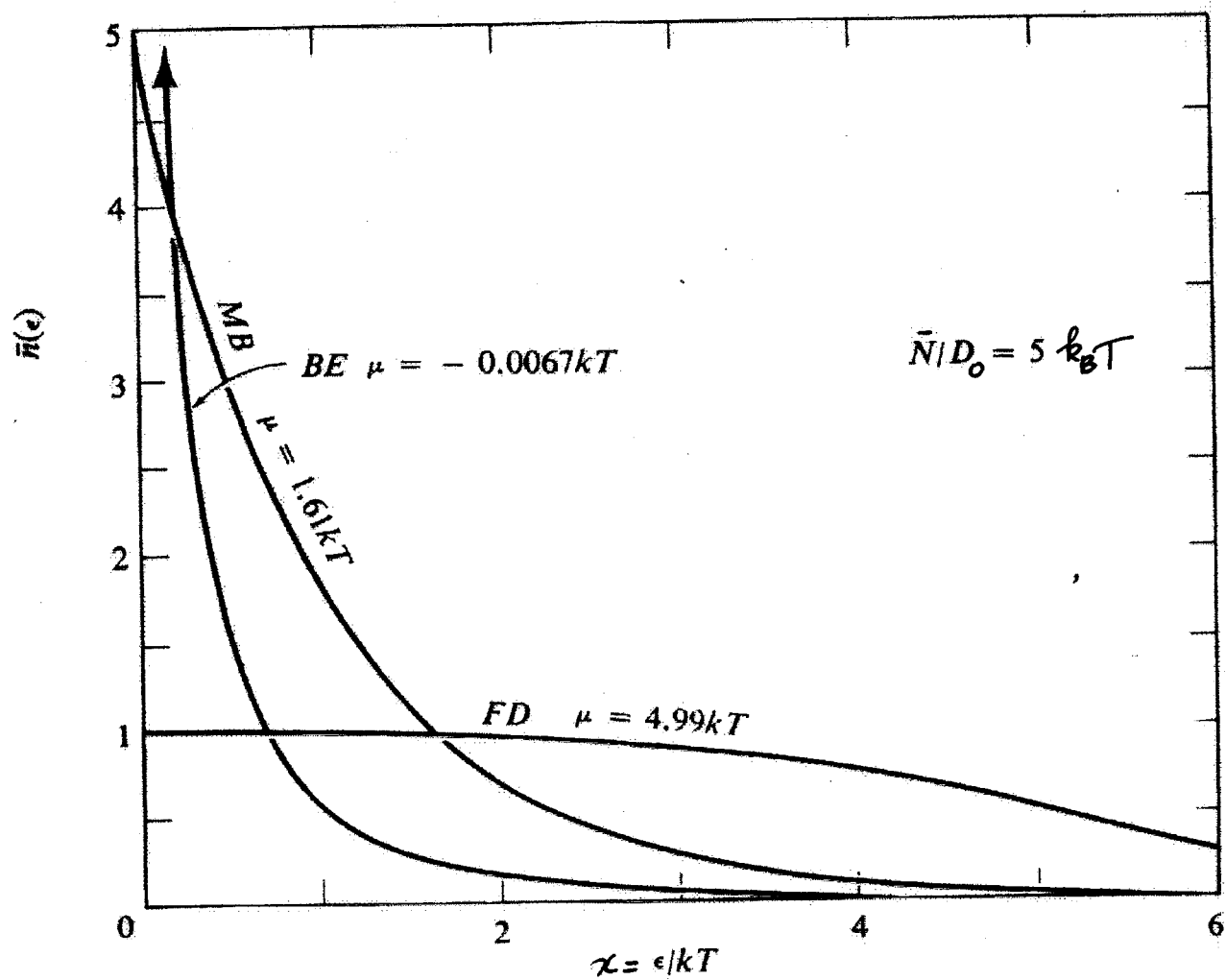
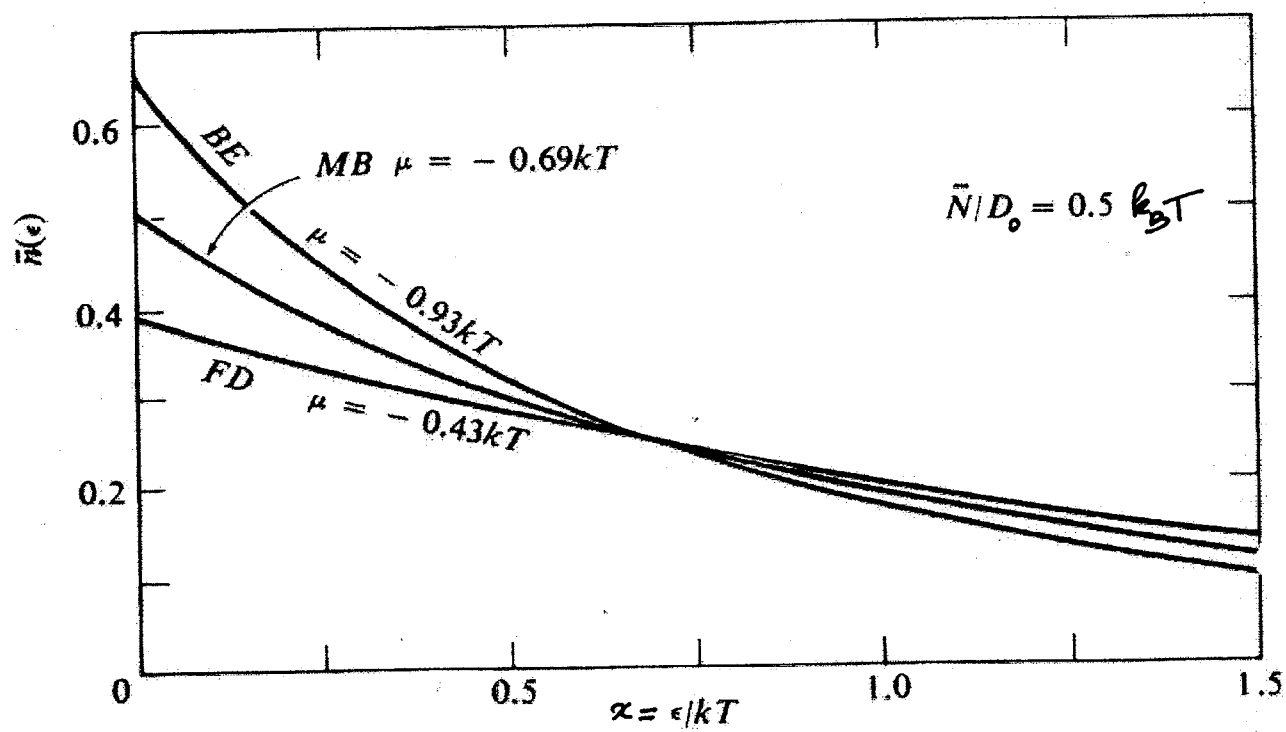
Para os casos de altas densidades e baixas temperaturas esperamos que

$$\frac{\bar{N}}{D_0 k_B T} > 1,$$

e para muito baixas temperaturas, $\frac{\bar{N}}{D_0 k_B T} \gg 1$.

Seja o exemplo $\frac{\bar{N}}{D_0 k_B T} = 5$

$$\Rightarrow \mu = k_B T \ln 5 = 1.61 k_B T$$



§ O limite não degenerado

Em Mecânica Estatística, um sistema que não pode ser tratado classicamente é chamado de 'degenerado'. Assim, 'limite não degenerado' é sinônimo de 'limite clássico'. Para as estatísticas quânticas esse limite é obtido quando $\bar{n}_j \ll 1$, ou equivalentemente quando $\mu \rightarrow -\infty$ (baixas densidades). Nessa situação:

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\exp \beta(\epsilon_j - \mu) \mp 1} \approx e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} = \bar{n}_j(\text{MB})$$

Neste caso, as equações de estado dão:

$$\frac{PV}{k_B T} = \mp \sum_j \ln [1 \mp e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}] \approx \sum_j e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} = \bar{N},$$

obtendo a equação dos gases ideais:

$$PV = \bar{N} k_B T$$

As fórmulas para a entropia também se reduzem ao caso de Maxwell-Boltzmann

$$S = \pm k_B \sum_j \left[(1 \pm \bar{n}_j) \ln(1 \pm \bar{n}_j) \mp \bar{n}_j \ln \bar{n}_j \right]$$

$$\approx k_B \sum_j (\bar{n}_j - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j)$$

Neste caso, os valores médios $\bar{n}_j$ podem ser interpretados em termos da função de distribuição (clássica) de uma partícula $f(\vec{p}, \vec{x})$ (como em Boltzmann):

$$f(\vec{p}, \vec{x}) \frac{d^3p d^3x}{h^3} = \# \text{ de partículas com posição dentro de } d^3x \text{ e momentum em } d^3p$$

O número total de partículas é dado por:

$$\bar{N} = \int \frac{d^3p d^3x}{h^3} f(\vec{p}, \vec{x}). \quad (a)$$

Consideremos o caso de um sistema invariante por translação. Neste caso, podemos escolher como número quântico o vetor de onda $\vec{k}$, com $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Consideramos então as médias dos números de ocupação $\bar{n}_{\vec{k}}$. Se o espaçamento dos níveis for pequeno, podemos tomar o limite contínuo:

$$\begin{aligned} \bar{N} = \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} &\longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \bar{n}_{\vec{k}} \longrightarrow V \int \frac{d^3p}{h^3} \bar{n}_{\vec{p}} \\ &= \int \frac{d^3p d^3x}{h^3} \bar{n}_{\vec{p}}. \quad (b) \end{aligned}$$

As expressões (a) e (b) mostram, que no limite clássico, o número de ocupação $\bar{n}_j$ é essencialmente o mesmo que a função distribuição $f(\vec{p}, \vec{x})$. Esta identificação no domínio semi-clássico funciona corretamente, enquanto a escala das distâncias de interesse é muito maior que o comprimento de de Broglie da partícula, $\lambda = \frac{h}{p}$.

Mais precisamente, o limite clássico é obtido para

$$e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \ll 1.$$

Intuitivamente, esperamos que esse limite seja atingido

para temperaturas muito altas ($k_B T \rightarrow +\infty$, $\beta \rightarrow 0^+$) e baixas densidades ($\bar{n} \ll 1$). De maneira que devemos ter

$$\beta\mu \rightarrow -\infty \quad (\text{com } T \rightarrow +\infty).$$

No caso de Maxwell-Boltzmann temos fórmulas explícitas:

$$\beta\mu = -\ln \left\{ \frac{1}{\bar{N}} \sum_j e^{-\beta\epsilon_j} \right\}$$

Para $k_B T \approx +\infty$, avaliamos a soma $\sum_j e^{-\beta\epsilon_j}$

$$\sum_j e^{-\beta\epsilon_j} \rightarrow \int_0^{k_B T} d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \cdot 1$$

Para um gás, usamos a densidade de estados de partícula livre

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \quad (\text{ver na frente})$$

$$\sum_j e^{-\beta\epsilon_j} \approx 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{k_B T} d\epsilon \sqrt{\epsilon}$$

$$= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} (k_B T)^{3/2}$$

$$= \frac{4}{3} \pi^{1/2} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} V \frac{1}{\Lambda^3}$$

Aparece o comprimento térmico

$$\Lambda \equiv \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}$$

Assim:

$$\beta\mu = - \ln \left\{ \frac{1}{\bar{n}} \frac{4/3\sqrt{\pi}}{\Lambda^3} \right\} \xrightarrow{\text{com } T \rightarrow +\infty} -\infty$$

Para baixas densidades e altas temperaturas, μ é negativo e de módulo muito grande:

$$e^{\beta\mu} = x \rightarrow 0.$$

§ O gás ideal de Bose-Einstein fracamente degenerado

Seja $x \equiv e^{\beta\mu}$ a 'fugacidade'. O regime não degenerado (ou fracamente degenerado) corresponde a x pequeno, $x = e^{\beta\mu} \ll 1$. Escrevemos:

$$\bar{N} = \sum_j \frac{x e^{-\beta\epsilon_j}}{1 - x e^{-\beta\epsilon_j}},$$

$$pV = -k_B T \sum_j \ln(1 - x e^{-\beta\epsilon_j}).$$

A 'fugacidade' está limitada a valores

$$0 \leq x < e^{\beta\epsilon_0}, \quad (\mu < \epsilon_j)$$

onde ϵ_0 é a energia do estado fundamental. Separamos a contribuição do estado fundamental:

$$\bar{N} = \frac{x e^{-\beta\epsilon_0}}{1 - x e^{-\beta\epsilon_0}} + \sum_{j \neq 0} \frac{x e^{-\beta\epsilon_j}}{1 - x e^{-\beta\epsilon_j}},$$

onde a última soma é sobre energias $\epsilon_j > \epsilon_0$. Fixamos a escala da energia escolhendo $\epsilon_0 = 0$ e tomamos o limite contínuo com a densidade de estados

$$D(E) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}$$

(temos uma diferença de um fator 2 com elétrons, que é a degenerescência do spin $1/2$). Assim:

$$\frac{\bar{N}}{V} = \bar{n} = \frac{x}{V(1-x)} + 2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_{\epsilon > 0}^{\infty} d\epsilon \frac{\sqrt{\epsilon} x e^{-\beta\epsilon}}{1 - x e^{-\beta\epsilon}}$$

Similarmente para a equação de estado:

$$\frac{P}{k_B T} = - \frac{1}{V} \ln(1-x) - 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_{\epsilon > 0}^{\infty} d\epsilon \sqrt{\epsilon} \ln(1-x e^{-\beta \epsilon}),$$

onde temos $0 \leq x < 1$. No limite termodinâmico queremos negligenciar os termos em V^{-1} , mas isso não é possível quando $x \rightarrow 1$. No caso fracamente degenerado temos $0 \leq x \ll 1$,

e agora negligenciamos a contribuição do estado fundamental ($\sim \frac{1}{V}$) e os integrandos podem ser expandidos em série e integrados termo a termo:

$$\frac{1}{1-x e^{-\beta \epsilon}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} x^{\nu} e^{-\beta \nu \epsilon}, \quad x e^{-\beta \epsilon} < 1$$

$$\bar{n} = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{\nu=0}^{\infty} x^{\nu+1} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{1/2} e^{-(\nu+1)\beta \epsilon}$$

A integral está ligada à função $\Gamma(z)$:

$$\int_0^{\infty} dx x^{n-1} e^{-\alpha x} = \frac{1}{\alpha^n} \Gamma(n)$$

Assim:

$$\int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{1/2} e^{-(\nu+1)\beta \epsilon} = \frac{1}{(\nu+1)^{3/2} \beta^{3/2}} \Gamma(3/2),$$

com $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Logo

$$\begin{aligned}\bar{n} &= 2\pi \left(\frac{2m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{x^{\nu+1}}{(\nu+1)^{3/2}} \\ &= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{x^{\nu}}{\nu^{3/2}}\end{aligned}$$

► Def. Comprimento térmico, Λ

$$\Lambda \equiv \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}.$$

► Def. Função $G_m(x)$

$$G_m(x) \equiv \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{x^{\nu}}{\nu^m}$$

Escrevemos agora a densidade na forma simples

$$\boxed{\bar{n} = \frac{1}{\Lambda^3} G_{3/2}(x)} \quad (1)$$

Similarmente temos para a equação de estado e para a energia

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\Lambda^3} G_{5/2}(x), \quad (2)$$

$$E = \frac{3}{2} V k_B T \frac{1}{\Lambda^3} G_{5/2}(x). \quad (3)$$

► (~~Ver problema 6 da lista #3~~)

Expandimos as séries para os termos dominantes

$$\bar{n} \approx \frac{1}{\Lambda^3} x \left(1 + \frac{1}{2^{3/2}} x \right),$$

$$\frac{P}{k_B T} \approx \frac{1}{\Lambda^3} x \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} x \right),$$

e obtemos o segundo coeficiente do 'virial':

$$\frac{P}{\bar{n} k_B T} \approx \frac{1 + \frac{1}{2^{5/2}} x}{1 + \frac{1}{2^{3/2}} x} \approx 1 - \frac{1}{2^{5/2}} x \approx 1 - \frac{1}{2^{5/2}} \Lambda^3 \bar{n},$$

isto é:

$$\boxed{\frac{P}{\bar{n} k_B T} = 1 - \frac{1}{2^{5/2}} \Lambda^3 \bar{n} + \dots}$$

Expansão do
'virial'.

O segundo termo é negativo, implicando uma interação efetiva entre bósons que é atrativa (este efeito decorre de fenômenos puramente quânticos, já que não existe interação entre bósons).

► Exercício. Comparar com a correspondente equação de estado para férmions no regime fracamente degenerado. A primeira correção do 'virial' resulta repulsiva. Voltaremos a discutir esse problema mais na frente.

§ Gás de Fermi-Dirac fracamente degenerado

A condição de não degenerado é $x = e^{\beta\mu} \ll 1$. O potencial químico é determinado pela equação:

$$\bar{N} = \sum_j \frac{x e^{-\beta E_j}}{1 + x e^{-\beta E_j}} \quad (a)$$

e a equação de estado é:

$$\frac{PV}{k_B T} = \sum_j \ln(1 + x e^{-\beta E_j}). \quad (b)$$

Aqui não temos vínculo para μ (como no caso de bósons), mas tratamos o caso $x < 1$. Para um gás com simetria de translação, o número quântico j pode ser escolhido como sendo o momentum $\vec{p}$. Também temos a variável de spin σ . No caso de volume grande, podemos tomar o limite contínuo e substituir as somas em (a) e (b) por integrais na energia, pesando pela densidade de estados:

$$(a') \quad \bar{N} = \sum_{\vec{p}, \sigma} \frac{x e^{-\beta E_{\vec{p}\sigma}}}{1 + x e^{-\beta E_{\vec{p}\sigma}}} = \int_0^{\infty} dE \mathcal{D}(E) \frac{x e^{-\beta E}}{1 + x e^{-\beta E}},$$

$$(b') \quad \frac{PV}{k_B T} = \sum_{\vec{p}, \sigma} \ln(1 + x e^{-\beta E_{\vec{p}\sigma}}) = \int_0^{\infty} dE \mathcal{D}(E) \ln(1 + x e^{-\beta E}),$$

onde temos considerado o caso não magnético e o fator 2 do spin está incluído em $\mathcal{D}(E)$:

$$\mathcal{D}(E) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}.$$

As integrais (a') e (b') ficam então:

$$\bar{N} = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{x \sqrt{\epsilon} e^{-\beta\epsilon}}{1 + x e^{-\beta\epsilon}} = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} I(x)$$

$$\frac{PV}{k_B T} = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \ln(1 + x e^{-\beta\epsilon}) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \times K(x)$$

Para integrais uniformemente convergentes temos:

$$x \frac{\partial}{\partial x} K(x) = \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} x \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + x e^{-\beta\epsilon}} = I(x).$$

Basta então calcular $K(x)$. No regime fracamente degenerado $x \ll 1$, e o integrando pode ser expandido em série de potências e integrado termo a termo:

$$\begin{aligned} K(x) &= \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \ln(1 + x e^{-\beta\epsilon}) \\ &= \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1}}{\nu} x^\nu e^{-\beta\nu\epsilon} \\ &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1}}{\nu} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2-1} e^{-\beta\nu\epsilon}; \end{aligned}$$

a integral é

$$\int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2-1} e^{-\beta\nu\epsilon} = \frac{\Gamma(3/2)}{\nu^{3/2} \beta^{3/2}}$$

e $K(x)$ pode ser escrito como uma série em x :

$$K(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1}}{\nu^{5/2}} x^\nu \equiv \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2} F_{5/2}(x),$$

com a definição:

Def
$$F_n(x) \equiv \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1}}{\nu^n} x^{\nu}.$$

Temos (Teorema):

$$x \frac{\partial}{\partial x} F_n(x) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1}}{\nu^{n-1}} x^{\nu} = F_{n-1}(x).$$

Portanto:

$$I(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2} F_{3/2}(x).$$

Finalmente:

$$\bar{N} = 2 V \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{3/2}(x)$$

$$= 2 V \frac{1}{\Lambda^3} F_{3/2}(x)$$

$$\bar{n} = \frac{1}{v} = \frac{2}{\Lambda^3} F_{3/2}(x). \quad (*)$$

Para a eq. de estado:

$$\frac{P V}{k_B T} = \frac{2}{\Lambda^3} V F_{5/2}(x)$$

ou

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2}{\Lambda^3} F_{5/2}(x). \quad (o)$$

O fator 2 na frente de (*) e (o) é a degenerescência de spin ($s = 1/2$).

Queremos reverter (*) para encontrar $x = x(v)$

ou $x = x(\bar{n})$ na forma:

$$x = a_0 + a_1 \bar{n} + a_2 \bar{n}^2 + \dots$$

$$\frac{\Lambda^3}{2} \bar{n} = x - \frac{x^2}{2^{3/2}} + \frac{x^3}{3^{3/2}} - \dots$$

$$= (a_0 + a_1 \bar{n} + a_2 \bar{n}^2 \dots) - \frac{1}{2^{3/2}} (a_0 + a_1 \bar{n} + a_2 \bar{n}^2 \dots)^2 + \\ + \frac{1}{3^{3/2}} (a_0 + a_1 \bar{n} + a_2 \bar{n}^2 \dots)^3 - \dots$$

Comparando o termo de ordem mais baixa, temos $a_0 \equiv 0$

$$\frac{\Lambda^3}{2} \bar{n} = (a_1 \bar{n} + a_2 \bar{n}^2 + \dots) - \frac{1}{2^{3/2}} (a_1 \bar{n} + a_2 \bar{n}^2 \dots)^2 + \\ + \frac{1}{3^{3/2}} (a_1 \bar{n} + a_2 \bar{n}^2 \dots)^3 - \dots$$

$$a_1 = \frac{\Lambda^3}{2}$$

$$0 = a_2 - \frac{1}{2^{3/2}} a_1^2 \Rightarrow a_2 = \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\Lambda^6}{4}$$

$$x = \frac{\Lambda^3}{2} \bar{n} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\Lambda^3}{2} \right)^2 \bar{n}^2 + \dots$$

Substituímos em (4):

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2}{\Lambda^3} \left\{ x - \frac{x^2}{2^{5/2}} + \dots \right\} \\ = \frac{2}{\Lambda^3} \left\{ \left(\frac{\Lambda^3}{2} \bar{n} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\Lambda^3}{2} \right)^2 \bar{n}^2 \dots \right) - \frac{1}{2^{5/2}} \left(\frac{\Lambda^3}{2} \bar{n} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\Lambda^3}{2} \right)^2 \bar{n}^2 \dots \right)^2 + \dots \right\}$$

$$= \bar{n} + \frac{2}{\Lambda^3} \left[\frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\Lambda^3}{2} \right)^2 - \frac{1}{2^{5/2}} \left(\frac{\Lambda^3}{2} \right)^2 \right] \bar{n}^2 + \dots$$

$$\frac{P}{k_B T} = \bar{n} + \frac{\Lambda^3}{2} \left(\frac{1}{2^{3/2}} - \frac{1}{2^{5/2}} \right) \bar{n}^2 + \dots$$

$$= \bar{n} + B_2(T) \bar{n}^2 + B_3(T) \bar{n}^3 + \dots \quad (\text{'Virial'})$$

A primeira correção à equação do gás ideal fica dada por:

$$B_2(T) = \frac{\Lambda^3}{2} \frac{1}{2^{3/2}} \left(1 - \frac{1}{2} \right) = \frac{\Lambda^3}{2} \frac{1}{2^{5/2}} > 0$$

Portanto, a correção é positiva (aumenta a pressão), indicando uma 'interação repulsiva efetiva'. Como para um gás não temos incluído as interações entre as partículas, a origem desse 'potencial repulsivo' são efeitos de correlação quântica na simetria da função de onda de muitas partículas (Princípio de Exclusão de Pauli).