

Introdução à Termodinâmica Estatística (versão preliminar - 2016)

.... comentários são muito bem-vindos ...

Silvio Salinas
Instituto de Física da USP
ssalinas@if.usp.br

February 17, 2016

Índice do conteúdo

1. Introdução
 - 1.1. Termometria e calorimetria
 - 1.2. A equação do calor
 - 1.3. Máquinas térmicas - teoria de Carnot
 - 1.4. A conciliação entre Carnot e Joule
 - 1.4.1. As leis da termodinâmica
2. Formalismo da termodinâmica
 - 2.1. Exemplo: gás ideal monoatômico clássico
 - 2.2. Postulados da termodinâmica
 - 2.3. Equilíbrio térmico entre dois sistemas
 - 2.4. Potenciais termodinâmicos
 - 2.5. Potencias termodinâmicos: aplicações
 - 2.5.1. Entalpia - calor de reação
 - 2.5.2. Energia livre de Helmholtz - teorema do trabalho máximo
 - 2.5.3. Energia livre de Gibbs - direção dos processos naturais
 - 2.5.4. Potencial químico
3. Elementos de teoria cinética dos gases
 - 3.1. Modelo de Krönig-Clausius

- 3.2. Gás de Maxwell
 - 3.2.1. Caminho livre médio
 - 3.2.2. Condutividade térmica
 - 3.2.3. Lei de Ohm
- 3.3. Ludwig Boltzmann em Viena

- 4. Mecânica Estatística
 - 4.1. Probabilidades na física estatística
 - 4.1.1. Valor médio e desvio quadrático
 - 4.1.2. Exemplo: expansão livre de um gás
 - 4.2. Especificação do estado microscópico de um sistema: caso clássico
 - 4.3 Especificação do estado microscópico de um sistema: exemplo quântico

- 5. Ensemble microcanônico
 - 5.1. Ensemble microcanônico e termodinâmica
 - 5.2. Troca de energia entre dois sistemas fracamente acoplados
 - 5.3. Interação térmica e mecânica entre dois sistemas fracamente acoplados
 - 5.4. Entropia do gás ideal clássico
 - 5.5. Comportamento termodinâmico do paramagneto ideal
 - 5.6. A entropia como grandeza aditiva
 - 5.7. Gás de Boltzmann

- 6. Ensemble canônico
 - 6.1. Conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica
 - 6.2. Exemplo: gás ideal monoatômico clássico
 - 6.3. Exemplo: paramagneto ideal de spin 1/2
 - 6.4. Teorema da equipartição da energia
 - 6.5. Gás de moléculas diatômicas
 - 6.6. Sistemas anômalos - entropia de Tsallis

- 7. Gás real - equação de van der Waals
 - 7.1. Equação de van der Waals
 - 7.2. Modelo do gás de rede

- 8. Estatística da radiação - lei de Planck

- 9. Ensemble grande canônico

- 9.1. Conexão com a termodinâmica
- 9.2. Flutuações da energia e do número de partículas
- 9.3. Exemplo: gás ideal monoatômico clássico
- 9.4. Exemplo: gás de rede

- 10. Gás ideal quântico
 - 10.1. Orbitais de uma partícula livre
 - 10.2. Formulação do problema estatístico
 - 10.3. Limite clássico
 - 10.3.1. Distribuição de Maxwell-Boltzmann
 - 10.3.2. Limite clássico no formalismo de Helmholtz
 - 10.3.3. Limite clássico da função canônica de partição
 - 10.3.4. Gás diluído de moléculas diatômicas

- 11. Gás ideal de Fermi
 - 11.1. Gás ideal de Fermi completamente degenerado
 - 11.2. Gás ideal de Fermi degenerado
 - 11.3. Estrelas anãs brancas - limite de Schönberg-Chandrasekhar

- 12. Gás ideal de bósons
 - 12.1. Condensação de Bose-Einstein
 - 12.2. Diagrama de fases do hélio

- 13. Flutuações no equilíbrio - movimento browniano
 - 13.1. Teoria de Einstein
 - 13.2. Equação de Langevin.

Bibliografia básica

Apêndice - Exercícios suplementares

“The aim of this book is to exhibit the scientific connexion of the various steps by which our knowledge of the phenomena of heat has been extended. The first of these steps is the invention of the thermometer, by which the registration and comparison of temperatures is rendered possible. The second step is the measurement of quantities of heat, or Calorimetry. The whole science of heat is founded in Thermometry and Calorimetry, and when these operations are understood we may proceed to the third step, which is the investigation of those relations between the thermal and mechanical properties of substances which form the subject of Thermodynamics. The whole of this part of the subject depends on the consideration of the Intrinsic Energy of a system of bodies, ... Of this energy, however, only a part is available for the purpose of producing mechanical work, and though the energy itself is indestructible, the available part is liable to diminution by the action of certain natural process,... these processes, by which energy is rendered unavailable as a source of work, are classed together, under the name of Dissipation of Energy, and form the subjects of the next division of the book. The last chapter is devoted to the explanation of various phenomena by means of the hypothesis that bodies consist of molecules, the motion of which constitutes the heat of those bodies.”

J. C. Maxwell, no prefácio de “Theory of Heat”, publicado em 1872.

Esse é um texto preliminar, baseado em parte nas notas de aula para uma disciplina de termoestatística, que foi introduzida no currículo do curso de Licenciatura em Física do IFUSP, com quatro horas de aula por semana durante um semestre letivo. Os alunos matriculados em termoestatística já tinham cursado uma disciplina introdutória de física térmica, cobrindo as três primeiras etapas do texto famoso de Maxwell: "termometria", "calorimetria" e a investigação das relações entre as propriedades térmicas e mecânicas das substâncias, que constitui o objeto da "termodinâmica". Portanto, seria necessária apenas uma breve revisão da termodinâmica clássica, seguida por um programa que se concentraria no tópico final de Maxwell: a explicação de diversos fenômenos através da hipótese de que os corpos são formados por moléculas, cujo movimento constitui o que se denomina calor. Nesse texto preliminar, procuramos manter a estrutura das antigas notas de aula. Mas decidimos dar ênfase ao estabelecimento das “leis da termodinâmica” e ao formalismo gibbsiano, que tem sido pouco enfatizado nos nossos cursos, mas que foi particularmente útil para ampliar o horizonte de aplicação da termodinâmica clássica e fornecer as bases de conexão entre a termodinâmica (mundo macroscópico) e a mecânica estatística (mundo microscópico). A

maior parte do texto, incluindo diversos exemplos e exercícios de aplicação, é dedicada à construção dos ensembles de Gibbs, ferramenta essencial na mecânica estatística dos fenômenos em equilíbrio.

"Theory of Heat", publicado inicialmente em 1872, talvez seja o primeiro livro didático de termodinâmica, escrito para uma série de "obras elementares" de mecânica e ciências físicas, "adapted for the use of artisans and of students in public and other schools", com nível matemático bem mais acessível do que essas notas de aula. No entanto, recomendamos cuidado: o texto foi escrito no "calor da batalha", e contém errinhos famosos - como um equívoco na própria definição de entropia - que foram sendo corrigidos nas edições posteriores, principalmente após uma celebrada correspondência entre Gibbs e Maxwell.

Na primeira seção, vamos apresentar uma espécie de "introdução histórica" aos conceitos da física do calor, com referências à formulação da teoria das máquinas térmicas, que desempenharam o papel de motor da primeira revolução industrial. Na segunda seção vamos expor, de maneira muito breve, o formalismo moderno da termodinâmica, muito útil para aplicações que pretendem ir além da engenharia das máquinas térmicas. Na terceira seção apresentamos um esboço da teoria cinética dos gases, com ênfase no "gás de Maxwell", que possibilitou uma "dedução microscópica" das equações fenomenológicas do gás ideal. Compete à termodinâmica estabelecer relações entre grandezas visíveis, macroscópicas, mas é necessário dar um passo adiante, mergulhar no mundo microscópico, como nos trabalhos pioneiros de Maxwell, Boltzmann e Gibbs, para estabelecer as expressões matemáticas das grandezas da física térmica. A quarta seção é dedicada a um passeio pelas ideias elementares da teoria das probabilidades que serão necessárias para lidar com o mundo microscópico; na quinta seção definimos o "ensemble microcanônico" e apresentamos os postulados fundamentais da mecânica estatística. Essa disciplina exige um certo conhecimento de cálculo matemático, talvez um pouco além do que seria necessário no estudo da termodinâmica. Nesse ponto é bom lembrar que a matemática é a linguagem da física, que Newton inventou o cálculo para formular a mecânica. Vamos recorrer a derivadas e integrais, somatórias simples e múltiplas, técnicas matemáticas essenciais para estabelecer conceitos físicos com maior precisão, mas recomendamos que um bom instrutor utilize o seu tempo de aula para rever e discutir aspectos técnicos, aproveitando os nossos exercícios, e fazendo explicitamente as deduções necessárias. A sexta seção dessas notas é reservada ao "ensemble canônico", método de enorme utilidade, que fornece os elementos para a

consideração de um sistema físico numa situação muito comum, com temperatura fixa, em contato com um reservatório térmico. Pretendemos abordar vários exemplos de sistemas em equilíbrio termodinâmico, de natureza clássica ou quântica, com referência a problemas famosos, como a equação de van der Waals para fluidos reais, a lei de Planck da radiação ou a dependência do calor específico dos sólidos com a temperatura. Decidimos inserir uma seção sobre o ensemble grande canônico, em que o sistema de interesse, além de trocar energia na forma de calor, também pode trocar matéria (partículas) com o meio ambiente. O ensemble grande canônico, de muita utilidade no estudo de fluidos clássicos, também é particularmente conveniente para a discussão das propriedades de sistemas de natureza quântica. Podemos assim fazer referência a algumas propriedades de férmions e bósons livres, inclusive ao fenômeno da condensação de Bose-Einstein. A última seção é dedicada ao estudo das “flutuações estatísticas”, utilizando o problema paradigmático do movimento browniano, de enorme relevância nas aplicações contemporâneas da física estatística.

Os exercícios distribuídos pelas seções são parte absolutamente integrante do texto; devem ser feitos na ordem em que são propostos. Alguns poucos exercícios mais desafiadores, como a simulação do modelo da urna de Ehrenfest, marcados com **, serão discutidos num apêndice final, em que também pretendemos propor umas pequenas simulações numéricas.

Não conheço outra forma de aprender que não passe por uma boa dose de leitura, muitas discussões e trocas de ideias, e muitos exercícios Segundo Wittgenstein, “.... we got to know the nature of calculating by learning to calculate ... ”. Além de muitos exercícios, recomendo uma boa dose de interação, que é essencial em qualquer tipo de aprendizado: interação entre os estudantes e o conteúdo, interação entre os próprios estudantes, interação entre os estudantes e o professor

1 Introdução

Por volta de 1870, as três grandes vertentes da física clássica - a mecânica, o eletromagnetismo e a termodinâmica - já se apresentavam como teorias bem definidas. Maxwell se referia à termodinâmica como uma ciência com “fundamentos seguros, definições claras e limites distintos”.

A mecânica newtoniana, que já tinha sido colocada em bases formais rigorosas, era o principal paradigma de construção científica daquela época. No entanto, o mecanicismo, a tentativa de reduzir todos os fenômenos físicos às leis da mecânica, apesar de constituir o cerne da física de Maxwell, Helmholtz, Boltzmann, e da maior parte dos seus contemporâneos, encontrava-se asediado, em plena fase de retirada no final do século XIX.

Os postulados fundamentais do eletromagnetismo foram formulados por Maxwell em 1864, e a existência de ondas eletromagnéticas, com a consequente unificação do eletromagnetismo e da óptica, foi comprovada experimentalmente por Hertz em 1887. No entanto, o eletromagnetismo ainda necessitava para a sua formulação mais completa da existência do éter, que é um conceito puramente mecânico.

A termodinâmica adquire a estatura de uma teoria física com a conciliação, promovida por Kelvin e principalmente por Clausius, entre a teoria de Carnot sobre o funcionamento das máquinas térmicas e a teoria de Joule sobre a transformação do calor em trabalho. Aos poucos a termodinâmica passa a exercer influência, pois é uma ciência estritamente sistematizadora, fenomenológica, que prescinde de qualquer hipótese sobre a constituição microscópica da matéria. Na virada do século XX, a termodinâmica torna-se o modelo de ciência para os "energeticistas", influenciados pelo positivismo da época, que se recusam a trabalhar com "entidades metafísicas", como átomos e moléculas. Ernst Mach, que teve grande influência na física do início do século XX, Pierre Duhem, físico-químico francês e historiador da ciência, e o grande químico alemão Wilhelm Ostwald, são os mais famosos energeticistas. Dizem que Mach não acreditava na realidade dos átomos até falecer, em 1916. Ostwald mudou de opinião, mais ou menos nessa época, devido em boa parte à enorme repercussão dos trabalhos experimentais de Jean Perrin sobre o movimento browniano, comprovando a validade da teoria de Einstein sobre partículas microscópicas em perene movimento.

1.1 Termometria e calorimetria

A grandeza medida pelos termômetros é a temperatura, cuja definição apropriada somente se deu no contexto da formulação da termodinâmica. No entanto, o estudo de propriedades termométricas e a construção de bons termômetros já era possível no século XVIII, quando também foram propostas as primeiras escalas termométricas, usadas ainda hoje, com base em pontos de referência altamente reproduzíveis. Conta-se que Celsius percebeu que a temperatura de ebulição da água variava com a pressão externa, e que estabeleceu a escala centígrada escolhendo o valor 0 para o ponto de ebulição e o valor 100 para o ponto de fusão da água, sempre a pressão do nível do mar (1 atmosfera). A escala Celsius foi “invertida” logo depois por uma proposta do grande botânico sueco Lineu. A escala Fahrenheit, que ainda é usada nos Estados Unidos e em alguns outros países, fixa o zero no ponto de fusão de uma mistura salina muito comum, de água e álcool, a pressão normal, e atribui $180^\circ F$ ao ponto de fusão da água.

No século XVIII já se construíam recipientes calorimétricos, envoltos por paredes adiabáticas (termicamente isoladas) bastante razoáveis, e se sabia que dois corpos colocados em contato, a temperaturas diferentes, trocando calor mas isolados do universo, acabavam atingido uma situação de equilíbrio, com a mesma temperatura final. Vamos então considerar dois corpos, de massas m_1 e m_2 , a temperaturas θ_1 e θ_2 , colocados em contato dentro de um calorímetro isolado. A variação do calórico (ou calor) de cada corpo é dada por

$$\Delta Q_1 = m_1 \Delta \theta_1 = m_1 (\theta_F - \theta_1), \quad (1)$$

e

$$\Delta Q_2 = m_2 \Delta \theta_2 = m_2 (\theta_F - \theta_2), \quad (2)$$

em que θ_F é a temperatura final de equilíbrio (quando não há mais fluxo de calórico). Temos então a “lei da conservação do calórico”,

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = m_1 \Delta \theta_1 + m_2 \Delta \theta_2 = 0, \quad (3)$$

de onde vem a temperatura final

$$\theta_F = \frac{m_1 \theta_1 + m_2 \theta_2}{m_1 + m_2}, \quad (4)$$

que podia ser comparada com dados experimentais (por favor, verifiquem esse resultado em um dos calorímetros do nosso Laboratório de Demonstrações).

Conta-se que Boerhave propôs ao seu amigo Fahrenheit que, ao invés da massa, a variação do calórico deveria ser proporcional ao volume dos corpos. Nesse caso, a temperatura final seria dada por

$$\theta_F = \frac{V_1\theta_1 + V_2\theta_2}{V_1 + V_2}, \quad (5)$$

em que V_1 e V_2 são os volumes dos corpos envolvidos. Não havia nada que privilegiasse a massa em relação ao volume numa lei de conservação desse tipo. Fahrenheit então realizou várias experiências calorimétricas com uma mistura de água e mercúrio, concluindo que a primeira equação, (4), com base nas massas, era incompatível com os resultados, que pareciam favorecer a hipótese do volume, expressa pela equação (5), que foi aceita como o melhor resultado teórico compatível com os dados experimentais, permanecendo durante algumas décadas como uma interpretação teórica incontestada das experiências!

Na segunda metade do século XVIII, Joseph Black, professor da Universidade de Glasgow, introduziu os conceitos modernos de calor específico (relacionado ao calor “sensível”) e calor latente (associado às transformações de fase), ainda no contexto da teoria da conservação do calórico. As discrepâncias nas experiências de Fahrenheit foram interpretadas como um sinal de que a relação entre quantidade de calor e temperatura era influenciada pelas propriedades específicas das substâncias individuais. Black propôs a relação

$$\Delta Q = mc\Delta\theta = C\Delta\theta, \quad (6)$$

em que a grandeza c , característica de cada substância, foi inicialmente denominada “afinidade pelo calor” ou “faculdade para receber calor”, ficando finalmente conhecida como “calor específico”, e $C = mc$ é a “capacidade calorífica”. Essa inovação de Joseph Black marca o início da termodinâmica teórica. A medida do calor específico de várias substâncias passou a ter muito interesse, abrindo-se então um campo totalmente novo para a investigação experimental. As novas experiências calorimétricas conduziram à confirmação da “lei de conservação do calórico”,

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = m_1c_1\Delta\theta_1 + m_2c_2\Delta\theta_2 = 0, \quad (7)$$

com

$$\theta_F = \frac{m_1c_1\theta_1 + m_2c_2\theta_2}{m_1c_1 + m_2c_2}, \quad (8)$$

que é a fórmula utilizada na calorimetria do ensino médio. Também se tornou interessante tabelar os valores numéricos dos calores específicos de várias substâncias, e os calores latentes de transformações de fase (fusão, ebulição). Mais adiante, Laplace e Lavoisier perceberam que os calores específicos podem variar com a temperatura, não são meras constantes, colocando problemas que somente foram resolvidos bem mais adiante, com o advento da mecânica estatística quântica!

Alguns autores apontam que não foi mera coincidência que a evolução da teoria do calórico tenha correspondido de perto ao esclarecimento dos conceitos básicos da química. O termo “calórico” foi utilizado por Lavoisier no seu “*Traité Élémentaire de Chimie*”, de 1789, que é um marco na história da química. Os princípios básicos da nova química são a conservação da massa e a invariância dos elementos químicos. Juntamente com a conservação do calórico, essa foi uma estrutura poderosa para a discussão das reações químicas. O conceito de calor de reação era uma extensão natural do conceito de calor latente. Com o acréscimo das reações químicas, o alcance da evidência experimental em favor da teoria do calórico assumiu proporções verdadeiramente impressionantes. O contraste entre calórico livre e latente corresponde à diferença entre energia cinética e potencial. De certa forma, o calórico pode ser concebido como um ancestral do conceito de energia. O estudante contemporâneo poderia argumentar que a teoria do calórico não era adequada para explicar o balanço de energia nas reações químicas, pois ela ignora o papel do trabalho de compressão exercido pela atmosfera. Isso é correto e pode ser, em princípio, bastante significativo, mas do ponto de vista puramente empírico a contribuição do trabalho mecânico aos calores de reação é pequena e frequentemente menor do que a precisão das primeiras medidas.

1.2 A equação do calor

Fourier publicou em 1822 o seu “*Traité Analytique de la Chaleur*”, um dos textos matemáticos de maior impacto de todos os tempos, que exerceu enorme influência sobre o jovem William Thomson, mais tarde conhecido como Lord Kelvin, um dos fundadores da termodinâmica (a versão para o inglês do texto de Fourier pode ser encontrada na coleção dos “*Great Books*” da Britannica). Segundo Fourier, as causas da transmissão do calor “são desconhecidas, mas estão sujeitas a leis simples e fixas que podem ser descobertas pela observação, e que são o objeto de estudo da filosofia natural... Vamos então examinar o que as experiências nos ensinam sobre a transfer-

ência de calor..."

Fourier analisa a condução do calor, partindo da “lei do resfriamento”, baseada em ampla evidência experimental. Segundo essa lei fenomenológica, o fluxo de calor (calórico), a partir de uma região com temperaturas mais altas para uma região com temperaturas mais baixas, é proporcional à razão entre a variação de temperatura e a distância espacial (ou seja, proporcional ao “gradiente” da temperatura).

Considerando o fluxo de calor ao longo de um cilindro, com o eixo na direção x , e as paredes laterais impermeáveis, a lei do resfriamento é dada por

$$J = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (9)$$

em que $J = J(x, t)$ é o fluxo do calor (quantidade de calor que atravessa uma superfície normal ao eixo x , dividida pela área ΔS da superfície e pelo intervalo de tempo Δt), e $T = T(x, t)$ é a temperatura. Note que tanto o fluxo J quanto a temperatura T são funções da posição x ao longo do eixo e do tempo t , e que a “condutividade térmica” κ é uma “constante específica de cada substância”. Numa linguagem matemática um pouquinho mais apropriada, devemos usar derivadas parciais,

$$J = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (10)$$

Note o sinal menos, indicando que o fluxo vai ser positivo quando a derivada da temperatura em relação à posição for negativa (pois o calórico flui de regiões com temperaturas mais altas para regiões com temperaturas mais baixas).

Fourier então utiliza o “princípio da conservação do calórico” para obter uma segunda equação. A diferença entre o calórico que entra no cilindro e o calórico que sai deve ser igual ao calórico acumulado dentro do cilindro (pois não deve haver nem fontes e nem sumidouros internos de calórico). Considerando o cilindro elementar ao longo do eixo x , com as bases em x e $x + \Delta x$, temos a equação de conservação

$$J(x + \Delta x, t) \Delta S - J(x, t) \Delta S = -\frac{\Delta Q}{\Delta t}, \quad (11)$$

em que ΔQ é a quantidade de calórico ganha pelo cilindro elementar durante o intervalo de tempo Δt . Note que o fluxo vezes a área é uma corrente de calor



Figure 1: Fluxo de calor através de um cilindro elementar com as paredes laterais isoladas e o eixo ao longo da direção x .

(calórico por unidade de tempo). Note também o sinal, pois $J(x + \Delta x, t)$ deve ser maior do que $J(x, t)$ e ΔQ deve ser negativo (o cilindro estará perdendo calórico). Mas a variação da quantidade de calórico deve ser dada pela expressão de Joseph Black,

$$\Delta Q = \Delta m c \Delta T, \quad (12)$$

em que Δm é a massa (constante) do cilindro elementar, c é o calor específico e ΔT é a variação da temperatura (devido à injeção de calórico no cilindro). Então temos

$$J(x + \Delta x, t) \Delta S - J(x, t) \Delta S = -\frac{\Delta m c \Delta T}{\Delta t}, \quad (13)$$

ou seja

$$\Delta J \Delta S = -\frac{\Delta m c \Delta T}{\Delta t}, \quad (14)$$

que ainda pode ser escrita na forma mais conveniente,

$$\frac{\Delta J}{\Delta x} = -\frac{\Delta m}{\Delta S \Delta x} c \frac{\Delta T}{\Delta t}. \quad (15)$$

Levando em conta que $\Delta S \Delta x$ é o volume do cilindro elementar, no limite de grandezas infinitesimais podemos introduzir a densidade de massa,

$$\rho = \frac{\Delta m}{\Delta S \Delta x}, \quad (16)$$

de onde obtemos finalmente a forma diferencial da lei da conservação do calórico,

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -c\rho \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (17)$$

em que o calor específico c e a densidade de massa ρ devem ser constantes características de cada material.

A partir das formas diferenciais da lei do resfriamento, equação (10), e do princípio da conservação do calórico, equação (17), obtemos uma forma simplificada da famosíssima equação do calor ou equação de Fourier,

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (18)$$

em que a constante $k = \kappa/c\rho$ é a “difusividade térmica”. Essa é uma equação diferencial linear a derivadas parciais, cuja solução $T = T(x, t)$, pode ser obtida através de uma separação de variáveis, $T(x, t) = F(x)G(t)$, e da utilização de uma representação em senos e cossenos. O “método de Fourier” é um tema absolutamente central na física matemática moderna!

Como recurso pedagógico, em geral muito útil, é sempre importante apresentar os cálculos da forma como nós fizemos, considerando uma única dimensão espacial. No entanto, quem tiver boa formação matemática pode ir adiante, apreciando talvez uma dedução mais geral. Apelando para a notação do cálculo vetorial, vamos escrever a lei do resfriamento na forma geral

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} T, \quad (19)$$

em que \vec{J} é um vetor fluxo do calor, com a mesma interpretação anterior, e tanto \vec{J} quanto a temperatura T são funções da posição \vec{r} e do tempo t . A “lei da conservação do calórico” é dada pela expressão matemática

$$\oint_{S(V)} \vec{J} \cdot d\vec{S} = -\frac{d}{dt} \int_V u dV \quad (20)$$

em que $u = c\rho T$ é uma densidade de calórico, escrita em termos do calor específico c e da densidade de massa do material ρ . O lado direito da equação

(20) fornece a taxa de variação do calórico dentro do volume V . Como o calórico se conserva, como não há nem fontes e nem sumidouros de calórico, é claro essa variação deve ser igual à integral do fluxo sobre a superfície (fechada) S que engloba o volume V . A mesma equação de conservação também é utilizada em eletrodinâmica, para expressar a conservação da carga elétrica, ou na mecânica dos fluidos, quando as partículas do fluido se conservam.

Utilizando agora o teorema de Gauss (ou do divergente), que deve ser explicado am aula, escrevemos

$$\oint_{S(V)} \vec{J} \cdot d\vec{S} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV. \quad (21)$$

Portanto,

$$-\frac{d}{dt} \int_V u dV = - \int_V \frac{\partial u}{\partial t} dV = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV. \quad (22)$$

Como o volume V é qualquer, os integrandos são iguais,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}, \quad (23)$$

dando origem a uma “equação de continuidade”, que é uma forma local da lei de conservação do calórico. Utilizando a “lei do resfriamento” (19) e a forma da densidade de energia u , temos a equação do calor, ou equação de Fourier, na sua forma mais geral,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \vec{\nabla}^2 T. \quad (24)$$

No final do curso vamos voltar a essa equação, no contexto da difusão de um fluido de partículas que se conservam.

Embora usasse a notação de Leibnitz para as derivadas, que era um enorme progresso em relação ao método (geométrico) dos fluxões de Newton, Fourier ainda não conhecia a notação de derivadas parciais e muito menos os recursos (utilíssimos) do cálculo vetorial. No texto original de Fourier, vocês vão encontrar uma dedução em coordenadas cartesianas, mais longa e mais simples talvez, e uma equação final da forma

$$\frac{dv}{dt} = \frac{K}{CD} \left(\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2} + \frac{d^2v}{dz^2} \right), \quad (25)$$



Figure 2: Aerolipa de Hierão de Alexandria

em que a temperatura $v = v(x, y, z, t)$ representa os “estados sucessivos do sólido”. William Thomson percebeu a utilidade da notação de Leibnitz, mas tanto Thomson quanto Maxwell também não usavam o cálculo vetorial.

1.3 Máquinas térmicas - teoria de Carnot

O “poder do vapor” era conhecido desde a Antiguidade. Atribui-se a Hierão de Alexandria, que viveu por volta do século 100 AC, o projeto e construção de uma máquina térmica capaz de aproveitar a expansão do vapor aquecido para acionar um mecanismo. Há várias ilustrações da máquina de Hierão (ver a figura 2). Os elementos essenciais dessa máquina são a fornalha (fonte quente) que aquece a água (sistema auxiliar) de uma caldeira, que é então expulsa para a atmosfera (fonte fria) através de dois tubos excêntricos, projetados para girar um mecanismo (dispositivo mecânico). Dizem que Hierão utilizava o trabalho mecânico produzido para abrir a porta dos templos e maravilhar os fiéis.

Na Inglaterra, a partir do início do século XVIII, foram sendo desenvolvidas de forma artesanal as primeiras máquinas térmicas com a finalidade de acionar bombas mecânicas, pneumáticas, que faziam vácuo para drenar a

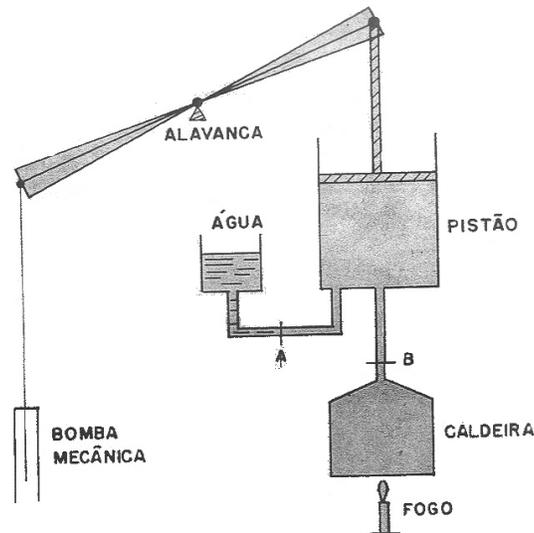


Figure 3: Esquema da máquina de Newcomen. Note a caldeira, o cilindro em que se desloca o pistão, o reservatório de água, e a conexão com as alavancas de acionamento das bombas mecânicas. Note também as válvulas A e B que eram acionadas para estabelecer o funcionamento cíclico.

água que inundava as minas de carvão. A máquina de Newcomen, por exemplo, era uma estrutura imensa, com uma fornalha e uma enorme caldeira, que se comunicava com um pistão. Abrindo a válvula da caldeira, o vapor aquecido entrava no pistão e acionava o movimento de um cilindro. Fechando a válvula e resfriando o cilindro, o vapor se condensava e o cilindro descia no pistão, até que novo ciclo se iniciasse. Havia centenas de máquinas desse tipo que operavam na Inglaterra, desempenhando papel essencial na primeira revolução industrial. Conta-se que na Universidade de Glasgow havia uma máquina de Newcomen em miniatura usada pelo professor Joseph Black para as suas demonstrações, mas que essa máquina raramente funcionava. James Watt, técnico de Black, percebeu que não tinha sentido aquecer e depois resfriar o cilindro em cada etapa do ciclo, principalmente num máquina pequena, e inventou o condensador separado, que aumentou consideravelmente a eficiência das máquinas de Newcomen.

A figura acima representa esquematicamente uma máquina de Newcomen. Notem o recipiente na forma de cilindro, aberto na parte superior, em que

se deslocava o pistão. Da parte inferior do cilindro saíam duas tubulações, ligadas a uma caldeira e a um pequeno reservatório de água. O movimento do pistão, através de uma espécie de alavanca, acionava as velhas bombas das minas (que realizavam o trabalho de drenagem). O funcionamento (cíclico) dessa máquina de Newcomen era simples: (1) inicialmente, com a válvula B aberta, o vapor d'água aquecido na caldeira penetrava no cilindro, expulsava o ar e movimentava para cima o pistão; (2) neste ponto era trocada a abertura das válvulas, isto é, a válvula A era aberta e a válvula B fechada, provocando a entrada de um jato de água fresca dentro do cilindro; (3) com as duas válvulas fechadas, o vapor se condensava dentro do cilindro, formava-se um vácuo relativo no seu interior, e a pressão atmosférica fazia com que o pistão voltasse para baixo, acionando as bombas de drenagem. Em seguida, a água de dentro do cilindro era escoada, e todo o ciclo era repetido novamente.

Um cronista do século XIX, maravilhando-se com as novas conquistas tecnológicas, menciona que as tropas de Napoleão, famosas pela rapidez de movimentos, não conseguiam se deslocar muito mais rapidamente do que o exército do general Haníbal, que invadiu a Itália na Antiguidade. Após a derrota na Rússia, as tropas de Napoleão percorreram em 312 horas a distância de 2500 quilômetros entre Vilna, na Lituânia, e Paris. Nessa retirada as tropas de Napoleão fizeram cerca de oito quilômetros por hora, que é uma velocidade da mesma ordem de grandeza com que se deslocavam as tropas de Haníbal há cerca de mil anos, transportando também suprimentos e animais. Em comparação, no final do século XIX, a estrada de ferro entre Paris e Vilna possibilitava um ganho de uma ordem de grandeza, com uma velocidade média pouco abaixo de 80 km/h . Um avião a jato moderno deve possibilitar o ganho de outra ordem de grandeza nessa velocidade.

No seu livro famoso, "Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines propres à développer cette puissance", publicado em 1824, o jovem engenheiro francês Sadi Carnot aponta logo na introdução que "o estudo dessas máquinas é do maior interesse, a sua importância é enorme, o seu uso tem crescido continuamente, e elas parecem destinadas a produzir uma grande revolução no mundo civilizado." Carnot também aponta que, apesar de toda a sua importância, de estarem destinadas a constituir um motor universal, a teoria dessas máquinas é muito pouco entendida, e as tentativas de aperfeiçoamento sempre se deram mais ou menos ao acaso. Carnot identifica os elementos principais de uma máquina térmica e propõe

a teoria de funcionamento de uma máquina cíclica. Um dos pontos básicos da teoria de Carnot é a negação do moto perpétuo: partindo de determinadas condições iniciais (temperaturas iniciais), realizando um operação cíclica, sem perdas, não seria possível produzir uma determinada quantidade de trabalho e depois utilizar apenas uma parte do trabalho produzido para operar o ciclo ao contrário a fim de chegar às mesmas condições iniciais. Não se produz trabalho sem modificações no ambiente. A máquina ótima trabalha com qualquer sistema auxiliar, desde que não haja perdas no funcionamento cíclico (pois o calórico se conserva).

Na época da sua publicação, o livro de Carnot, destinado a engenheiros e a um público mais geral, teve pouca repercussão. Mas as suas ideias foram divulgadas por um jovem egresso de Cambridge, William Thomson, futuro Lord Kelvin, especialista no método de Fourier, que fazia um estágio no laboratório de Henri Regnault, em Paris, estudando as propriedades do vapor aquecido. Na realidade, Thomson conheceu as ideias de Carnot através de um artigo de Benoît Calpeyron, ainda no contexto da teoria do calórico. Foi Clapeyron quem desenhou o diagrama cíclico conhecido (duas isotermas e duas adiabáticas) no plano p-V (pressão versus volume) e "matematizou" a teoria de Carnot.

Vamos citar alguns trechos de magnífico artigo de William Thomson de 1848:

No estado atual da ciência, não se conhece nenhuma operação em que o calor seja absorvido sem elevar a temperatura da matéria ou sem se tornar latente ...; e a conversão de calor (ou calórico) em efeito mecânico é provavelmente impossível*, certamente ainda não foi descoberta. Então, para obter efeito mecânico em máquinas reais devemos procurar a fonte de potência ...em uma transmissão de calor. ... Carnot demonstra que é pela descida do calor, de um corpo quente para um corpo frio, através de uma máquina (uma máquina a vapor ou uma máquina operando com o ar), que o efeito mecânico pode ser obtido Reciprocamente, ele prova que a mesma quantidade de calor, mediante o consumo de uma quantidade igual de força de trabalho, pode ser elevada do corpo frio para o corpo quente (com a máquina nesse caso trabalhando ao contrário). Isso ocorre da mesma forma como se pode obter efeito mecânico pela queda da água em uma roda de água. Nesse caso, a água também pode ser elevada a um nível mais alto, consumindo força de trabalho, pelo giro da roda ao contrário ou operando uma bomba. A quantidade de efeito mecânico obtida pela transmissão de uma determinada quantidade de calor, através de qualquer tipo de máquina, com uma economia perfeita, não depende da natureza específica da substância empregada como meio de trans-

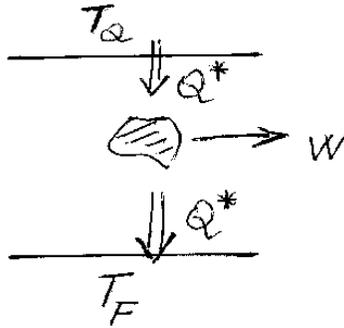


Figure 4: Proposta de Carnot e Kelvin. Numa máquina ideal uma quantidade de calórico Q^* “desce” de uma temperatura T_Q para uma temperatura T_F . O trabalho W produzido é proporcional à diferença das temperaturas.

missão de calor, mas apenas do intervalo entre as temperaturas dos dois corpos entre os quais o calor é transferido.

* Essa opinião parece ser quase universalmente seguida por aqueles que têm escrito sobre o assunto. Uma posição contrária, no entanto, foi defendida por Mr. Joule, de Manchester,ainda há muito mistério envolvido nessas questões fundamentais de filosofia natural.

(ver a edição especial sobre o "centenário da morte de William Thomson" na Revista Brasileira de Ensino de Física, volume 29, 2007).

De forma bastante esquemática podemos resumir a proposta de Carnot-Kelvin no diagrama da figura 4.

A máquina opera entre uma fonte quente (a temperatura T_Q) e uma fonte fria (a temperatura T_F). Para produzir trabalho mecânico, Carnot sabia que era importante evitar o contato direto entre as fontes quente e fria. Aí entra em cena o “sistema auxiliar”, inicialmente em contato com a fonte quente, mas que depois se resfria, adiabaticamente, até atingir a temperatura T_F da fonte fria; nessas etapas do processo cíclico o sistema auxiliar se expande e realiza trabalho. Atingida a temperatura da fonte fria, o sistema começa a se contrair isotermicamente. Finalmente, o contato com a fonte fria é desfeito, e o sistema auxiliar continua contraindo e se aquece, até voltar à temperatura inicial T_Q , completando assim um ciclo de operação. Se não houver perdas,

o calórico se conserva, valendo a lei de conservação

$$Q_Q^* = Q_F^* = Q^*, \quad (26)$$

em que os símbolos estão indicados na figura. Dada uma quantidade de calor (ou calórico) Q^* , como na analogia da queda d'água, o trabalho mecânico realizado é proporcional à diferença de temperatura entre as fontes quente e fria,

$$W = Q^*(T_Q - T_F), \quad (27)$$

em que a dependência linear é uma simplificação (e a notação foi modernizada).

Em concordância com as indicações empíricas da época, o rendimento da máquina de Carnot é proporcional à diferença de temperaturas (entre as fontes quente e fria). Essa conclusão forneceu a base da proposta de William Thomson para o estabelecimento de uma escala termométrica universal, independente da particular substância termométrica. Essa escala (absoluta) dependia apenas de medidas de trabalho e de um único ponto fixo de referência (ver a tradução do artigo de Thomson, “A escala termométrica absoluta baseada nas teorias da potência motriz de Carnot e calculada a partir das observações de Regnault”, na edição comemorativa da Revista Brasileira de Ensino de Física, volume 29, 2007).

Suponha agora que a máquina possa “funcionar ao contrário”. Considerando uma máquina ideal, sem perdas, vai ser necessária a mesma quantidade de trabalho mecânico W para retirar a quantidade de calórico Q^* da fonte fria e transferir para a fonte quente.

1.4 A conciliação entre Carnot e Joule

Vamos interpretar o esquema anterior à luz das opiniões de “Mr. Joule, de Manchester”, supondo que o calor seja uma forma de energia, e que o calor possa ser transformado em trabalho mecânico.

De acordo com o esquema da figura, a máquina opera entre uma fonte quente (temperatura T_Q) e uma fonte fria (temperatura T_F). Realizando um processo cíclico, no final da operação o sistema auxiliar volta ao seu estado inicial. Portanto, o trabalho mecânico realizado é dado por

$$W = J(Q_Q - Q_F), \quad (28)$$

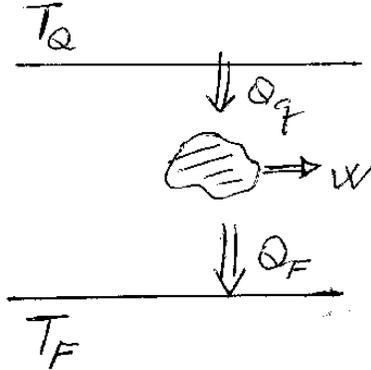


Figure 5: Na proposta de Mayer-Joule, durante um ciclo de operação da máquina térmica, uma certa quantidade de calor Q_Q é liberada pela fonte quente, o trabalho W é realizado, e uma outra quantidade de calor Q_F é absorvida pela fonte fria. Então $W = J(Q_Q - Q_F)$.

em que J é o “equivalente mecânico do calor”, que nós mantivemos nesse ponto por razões históricas, embora seja melhor fazer $J = 1$, pois calor e trabalho têm a mesma dimensão (de energia).

A ideia de “conservação da energia” estava no ar na Europa do século XIX. Há uma tese famosa de Thomas Kuhn propondo que o princípio da conservação da energia é um exemplo de descoberta simultânea, feita por vários pesquisadores, em diversos locais, mais ou menos na mesma época. Aparentemente o médico alemão Mayer chegou à conclusão de que o calor pode se transformar em trabalho através de medidas de pressão arterial, propondo inclusive um valor muito razoável para o parâmetro de conversão J . Joule trabalhou nessa questão durante pelo menos três décadas, oferecendo exemplo magnífico de exaustiva investigação experimental.

Como se distribuem os valores Q_Q e Q_F ? O rendimento ainda depende da diferença de temperaturas? Essas questões não podem ser respondidas no esquema de Mayer-Joule. Além disso, de acordo com esse esquema seria possível fazer $Q_F = 0$, transformando todo o calor Q_Q em trabalho mecânico, e contrariando dessa forma todas as evidências experimentais da época sobre a

“dissipação da energia”. Esse problema foi resolvido por Rudolf Clausius, que tomou conhecimento das ideias de Carnot através dos trabalhos de Thomson.

Clausius aceita o princípio de Mayer-Joule (conservação da energia total), dado pela equação (28), mas propõe que ele seja suplementado por uma forma modificada da “lei de conservação” de Carnot,

$$\frac{Q_Q}{T_Q} = \frac{Q_F}{T_F}. \quad (29)$$

Temos então o rendimento

$$\eta = \frac{W}{Q_Q} = \frac{T_Q - T_F}{T_Q} = 1 - \frac{T_F}{T_Q}, \quad (30)$$

que é proporcional à diferença de temperaturas, mas que também depende de T_F , justificando a definição do zero absoluto, como já tinha sido percebido por William Thomson, e limitando a quantidade de calor que pode ser transformada em trabalho.

Resta pensar sobre os casos não ideais (ou irreversíveis, como se chama atualmente), em que pode não ser válida a lei de conservação proposta por Clausius. Por exemplo, o que acontece quando o calor é transmitido sem a realização de trabalho? Aos poucos essas situações foram sendo compreendidas, em boa parte devido aos trabalhos do próprio Clausius, culminando com a sua definição de entropia como função que se conserva nos processos reversíveis.

1.4.1 Leis da termodinâmica

As leis da termodinâmica foram resumidas em duas frases magistrais de Clausius, citadas na introdução de um artigo famoso de Gibbs sobre a termodinâmica de misturas de fluidos em equilíbrio:

- a energia do mundo é constante;

- a entropia do mundo tende a um valor máximo.

O “mundo” isolado de Clausius é constituído por um sistema, acoplado a uma “fonte de calor” e a uma “fonte de trabalho”. Numa transformação infinitesimal, o sistema recebe calor e realiza trabalho. Então

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \quad (31)$$

balanço energético:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

balanço entrópico:

$$\Delta S_{total} = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T} \geq 0$$

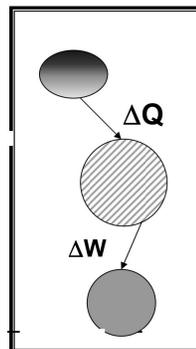


Figure 6: O universo de Clausius é constituído por um sistema S que recebe calor de uma fonte de calor e executa trabalho sobre uma dispositivo mecânico.

em que U é a energia interna do sistema, e

$$\Delta S_{total} = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T} \geq 0, \quad (32)$$

em que S é a entropia do sistema. Numa “transformação reversível” a entropia do mundo ΔS_{total} não se altera, ou seja, $\Delta S = \Delta Q/T$. Em termos gerais, no entanto, vale a “desigualdade de Clausius”,

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}. \quad (33)$$

Aplicando essas ideias a uma máquina térmica, num ciclo infinitesimal, em que o sistema auxiliar volta ao estado inicial, a energia é conservada,

$$\Delta W = \Delta Q_Q - \Delta Q_F, \quad (34)$$

mas em geral a entropia do universo aumenta,

$$-\frac{\Delta Q_Q}{T_Q} + \frac{\Delta Q_F}{T_F} \geq 0, \quad (35)$$

ou seja,

$$\frac{\Delta Q_F}{\Delta Q_Q} \geq \frac{T_F}{T_Q}, \quad (36)$$

de onde vem o rendimento

$$\eta = \frac{W}{Q_Q} = \frac{Q_Q - Q_F}{Q_Q} = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q} \leq 1 - \frac{T_F}{T_Q}. \quad (37)$$

Esse rendimento é máximo apenas para uma máquina ideal, sem perdas, num ciclo reversível, em que a entropia do universo permanece constante.

Em termos bem gerais, considerando um processo cíclico arbitrário, podemos escrever

$$\oint dS - \oint \frac{dQ}{T} \geq 0, \quad (38)$$

em que $\oint dS$ é a variação total de entropia do sistema auxiliar. Portanto, em geral temos

$$\oint dS \geq \oint \frac{dQ}{T}, \quad (39)$$

que é a expressão integral conhecida da “desigualdade de Clausius”. Num processo cíclico reversível, é claro que

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (40)$$

dando origem à caracterização da entropia como “função de estado”.

A caracterização da energia interna e da entropia como “funções de estado” é um ponto central da proposta de Clausius. Em termodinâmica os estados de equilíbrio são definidos por poucas variáveis, ao contrário dos estados dos sistemas mecânicos de partículas, que exigem o conhecimento das posições e das velocidades de todas as partículas. Os estados termodinâmicos de um fluido simples (isotrópico, homogêneo, constituído por um único tipo de componente) são definidos por variáveis como a temperatura, o volume, a pressão e o número de moles. Na realidade, há relações entre essas variáveis (que se chamam equações de estado), e o estado de uma certa quantidade de um fluido simples pode ser inteiramente definido por duas variáveis apenas (a temperatura e a pressão, por exemplo). Nesse caso simples, tanto a energia

interna quanto a entropia são funções bem definidas dessas duas variáveis, temperatura e pressão.

Vamos considerar dois estados de equilíbrio termodinâmico, A e B. Em geral nem podemos falar em entropia dos estados intermediários, que não precisam ser estados de equilíbrio. No entanto, podemos imaginar um processo muito lento (quase estático), definindo uma trajetória especial no espaço das variáveis termodinâmicas, formada por uma sucessão infinitesimal de estados desde A até B. Ao longo desse processo quase-estático, também conhecido como “processo termodinâmico” ou “processo reversível”, tanto a entropia quanto a energia interna e as outras funções termodinâmicas estão sempre bem definidas. Portanto, ao longo dessa trajetória quase-estática podemos escrever a equação diferencial

$$dU = TdS - dW, \quad (41)$$

em que dW é o trabalho realizado. No caso de um sistema isotrópico como um fluido, a forma de dW é bem simples,

$$dW = pdV, \quad (42)$$

em que p é a pressão e V é o volume. Se o número de moles N variar, ainda temos que adicionar um termo de trabalho químico, da forma μdN , em que μ é um potencial químico (como será explicado mais adiante). Temos então a forma geral para um fluido simples,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (43)$$

que é a expressão diferencial conhecida da “primeira lei da termodinâmica”. Integrando ao longo da trajetória (reversível) entre A e B, também temos

$$\int_A^B dU = \int_A^B TdS - \int_A^B pdV + \int_A^B \mu dN. \quad (44)$$

A equação (43) indica que a energia interna U é uma função das variáveis independentes S , V e N , ou seja, que podemos escrever $U = U(S, V, N)$. Temos então a forma diferencial de U em termos de derivadas parciais,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN, \quad (45)$$

em que estamos fazendo questão de usar uma notação meio carregada mas bem explícita. Comparando as expressões (43) e (45), podemos escrever a temperatura, a pressão e o potencial químico como derivadas parciais da energia interna, definida em termos da entropia, do volume e do número de moles, $U = U(S, V, N)$, que é conhecida então como uma “equação fundamental” do sistema simples. Dada essa equação fundamental, temos as “equações de estado na representação da energia”,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}; \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}. \quad (46)$$

2 Formalismo da termodinâmica

Estamos agora preparados para apresentar o formalismo gibbsiano da termodinâmica, que é muito útil para aplicações além dos domínios da engenharia das máquinas térmicas, e particularmente adequado para estabelecer a conexão com as ideias da mecânica estatística.

Quando corrigiu a primeira edição do seu livro famoso, agradecendo comentários do "professor J. Willard Gibbs, of Yale College, U.S.", Maxwell introduziu uma nova seção sobre "an exceedendly valuable method of studying the properties of a substance by means of susface". Ao longo dessa seção, vamos então apontar algumas características geométricas das funções termodinâmicas.

Em primeiro lugar, vamos notar que a energia interna $U = U(S, V, N)$ deve ser uma função monotonicamente crescente da entropia (pois a temperatura é sempre positiva). Isso nos permite inverter essa função, escrevendo S como função de U , V e N , ou seja, $S = S(U, V, N)$, de onde vem a forma diferencial

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (47)$$

e as "equações de estado na representação da entropia",

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}; \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}; \quad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}. \quad (48)$$

Portanto, a função $S = S(U, V, N)$ também é uma equação fundamental para o fluido simples, com o mesmo conteúdo de informação que a função $U = U(S, V, N)$. Podemos trabalhar com S , na representação da entropia, em que as variáveis independentes são U , V e N ; ou então com $U = U(S, V, V)$, na representação da energia, com as variáveis independentes S , V e N . Mais adiante vamos ver que ainda há um requisito seríssimo sobre o sinal da segunda derivada de U em relação a S . Quando existir, a derivada $\partial^2 U / \partial S^2$ tem que ser negativa, caso contrário a entropia do universo não vai para um valor máximo, de acordo com a exigência de Clausius!

2.1 Exemplo: gás ideal monoatômico clássico

O "gás ideal monoatômico clássico", que deve ser o sistema termodinâmico mais simples, comporta-se de acordo com a lei de Boyle-Mariotte, conhecida desde o século XVII, estabelecendo que o produto da pressão pelo volume

do gás é constante para uma temperatura fixa. Numa linguagem moderna, escrevemos

$$pV = NRT, \quad (49)$$

em que N é o número de moles, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

Além disso, sabia-se que o calor específico de um gás ideal era constante, independente da temperatura e da pressão. Para um gás ideal monoatômico clássico, temos

$$c_V = \frac{3}{2}R, \quad (50)$$

em que c_V é o calor específico molar a volume constante.

Esses dois resultados são leis empíricas, de caráter fenomenológico, típicas da termodinâmica. São leis provenientes dos dados experimentais que foram sendo coletados quando se estabeleceram maneiras de medir pressão e temperatura. No contexto da termodinâmica não há possibilidade de “deduzir” a forma dessas leis. As “deduções microscópicas” vieram mais tarde, como produto da teoria cinética dos gases.

Vamos lembrar que o calor específico a volume é definido pela relação

$$c_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{N} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V,N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (51)$$

Vamos também levar em conta que: (i) a energia interna de qualquer sistema termodinâmico deve ser extensiva, isto é, multiplicando as “variáveis de tamanho”, V e N , por qualquer fator λ , a energia fica multiplicada pelo mesmo fator λ ; (ii) as experiências de expansão livre para gases diluídos indicam que a energia interna de um gás ideal não é função do volume. Temos então o resultado fenomenológico conhecido

$$U = \frac{3}{2}NRT. \quad (52)$$

As equações (50) e 52) podem ser escritas numa forma mais conveniente, em termos das variáveis independentes U , V e N da representação da entropia,

$$\frac{1}{T} = \frac{3NR}{2U}; \quad \frac{p}{T} = \frac{NR}{V}. \quad (53)$$

Comparando com a forma diferencial (48) das equações de estado na representação da entropia, temos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{3NR}{2U}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{NR}{V}. \quad (54)$$

Essas derivadas parciais são facilmente integráveis. De fato, em termos de uma função arbitrária $f_a(N)$, é imediato escrever que

$$S = S(U, V, N) = \frac{3NR}{2} \ln U + NR \ln V + f_a(N). \quad (55)$$

Felizmente ainda é possível dizer alguma coisa sobre essa função arbitrária $f_a(N)$, pois a entropia deve ser uma função extensiva das variáveis U , V e N . Em outras palavras, a entropia, escrita como $S = S(U, V, N)$, deve ser uma função homogênea de primeiro grau das variáveis U , V e N , ou seja,

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N), \quad (56)$$

para qualquer λ . Torna-se então um exercício elementar escrever a entropia por mole do gás ideal (monoatômico clássico, como vai ficar claro mais adiante) na forma

$$s = \frac{S}{N} = \frac{3R}{2} \ln \frac{U}{N} + R \ln \frac{V}{N} + \text{constante}. \quad (57)$$

Nessa expressão fica evidente a extensividade, mas ainda aparece uma constante, que somente vai ser definida pelos requisitos quânticos da chamada terceira lei da termodinâmica. Mais adiante vamos recuperar essa expressão no contexto da mecânica estatística.

Exercício: ciclo de Carnot; equação de uma adiabática no plano $p - V$

O ciclo de Carnot foi desenhado por Clapeyron no diagrama $p - V$ (ver a figura). Esse ciclo é formado por duas isotermas, a temperaturas T_Q e T_F , e duas adiabáticas. Em contato com a fonte quente a temperatura T_Q , o sistema auxiliar recebe uma quantidade de calor Q_Q e executa trabalho através da expansão isotérmica. Atingido certo volume, a fonte quente é removida e o sistema continua se expandindo sem trocas de calor (adiabaticamente) até atingir a temperatura T_F da fonte fria. Atingida a temperatura T_F , o sistema é colocado em contato com a fonte fria, cede calor e é comprimido (recebe trabalho) até atingir um determinado volume. Nesse ponto a fonte

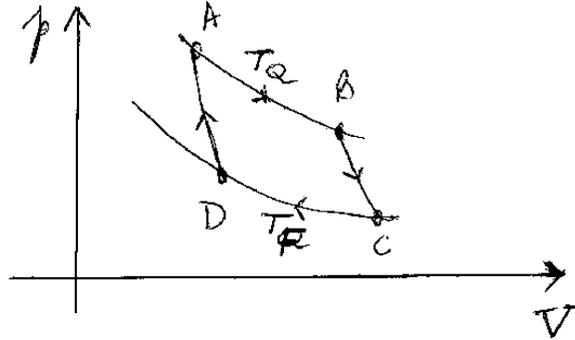


Figure 7: No diagrama $p - V$, o ciclo de Carnot, $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$, é formado por duas isotermas, a temperaturas T_Q e T_F , e por duas adiabáticas.

fria é removida e o sistema evolui adiabaticamente até voltar ao estado inicial e completar um ciclo de operação.

Suponha que o sistema auxiliar seja constituído por um mol de um gás ideal monoatômico clássico, ou seja, que $pV = NRT$ e $U = (3/2)NRT$, com $N = 1$

(a) Mostre que a equação da curva adiabática no plano $p - V$. é dada por

$$pV^\gamma = \text{constante.}$$

Qual o valor da constante γ ?

(b) Preencha a tabela abaixo, indicando as expressões do calor absorvido ΔQ absorvido pelo sistema, do trabalho realizado ΔW , da variação da energia interna ΔU e da variação da entropia ΔS , ao longo de cada trecho do ciclo de Carnot. Expresse as suas respostas em termos das temperaturas T_Q e T_F , da razão V_B/V_A entre os volumes nos estados A e B , e da constante universal dos gases R .

	ΔQ	ΔW	ΔU	ΔS
$A \rightarrow B$				
$B \rightarrow C$				
$C \rightarrow D$				
$D \rightarrow A$				

Verifique explicitamente o balanço total da energia interna e da entropia. Mostre que o rendimento η do ciclo é dado pela expressão de Carnot.

(c) ** Na época de Laplace, Carnot e Clapeyron, ainda no contexto da teoria do calórico, foi possível obter a equação para uma adiábata no plano $p-V$. Suponha (erroneamente, é claro) que o calor (calórico) seja uma função de estado, $Q = Q(p, V)$, e que os calores específicos (a volume ou a pressão fixos) sejam constantes. Mostre que ainda obtemos a mesma expressão $pV^\gamma = \text{constante}$. Veja T. Kuhn, Caloric theory of adiabatic compression, Isis 49, 132 (1958).

(d) ** No contexto da teoria do calórico, também foi possível obter a razão entre as compressibilidades isotérmica κ_T e adiabática, κ_S , de um gás ideal. Modernamente, essas compressibilidades são definidas pelas relações

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} ; \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} ,$$

em que o sinal de menos é introduzido para que os valores sejam positivos (pois não é possível que o volume de um sistema em equilíbrio termodinâmico aumente com a pressão aplicada!). No contexto do calórico, a entropia S deve ser substituída pela quantidade de calórico Q . Verifique o resultado muito conhecido,

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma,$$

que proporcionou a correção de um erro famoso de Newton sobre o valor da velocidade de propagação do som no ar.

2.2 Postulados da termodinâmica

Estamos agora em condições de utilizar a linguagem dos fluidos para estabelecer os postulados da termodinâmica gibbsiana:

Primeiro postulado: “Os estados macroscópicos de um fluido simples são completamente caracterizados pela energia interna U , o volume V , e a quantidade de matéria (número de moles N).”

No caso de um fluido com N moles de r componentes distintas, temos que dar o conjunto de números de moles de cada componente, $\{N_j; j = 1, \dots, r\}$. Na presença de campos ou no caso de um sólido anisotrópico, entram em jogo outras variáveis.

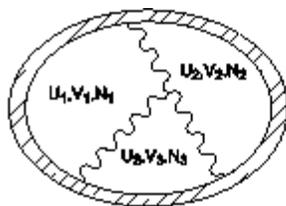


Figure 8: Sistema termodinâmico composto de três sistemas simples separados por paredes adiabáticas, fixas e impermeáveis.

Um **sistema composto** é um conjunto de sistemas simples separados por paredes ou vínculos. Essas paredes são separações ideais, que restringem as mudanças de determinadas variáveis. Por exemplo, paredes adiabáticas não permitem o fluxo de energia na forma de calor (caso contrário, serão diatérmicas). Paredes fixas não permitem variações de volume. Paredes impermeáveis não permitem o trânsito de um ou mais tipos de partículas componentes do fluido.

Os postulados da termodinâmica vão dar uma resposta para o problema fundamental do equilíbrio termodinâmico, que consiste em determinar o estado final de equilíbrio de um sistema composto quando se removem alguns vínculos internos. Por exemplo, qual seria o estado final de equilíbrio se uma parede adiabática fosse transformada em diatérmica? E se uma parede fixa se tornasse móvel?

Segundo postulado: “Há uma função dos parâmetros extensivos de um sistema composto, denominada entropia, $S = S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2, \dots)$, que é bem definida para todos os estados de equilíbrio. Se nós removermos um vínculo interno, os parâmetros extensivos assumem valores de equilíbrio que maximizam a entropia.”

A entropia como função dos parâmetros extensivos de um sistema é uma **equação fundamental**, contendo toda a informação termodinâmica sobre esse sistema.

Terceiro postulado: “A entropia de um sistema composto é aditiva sobre cada um dos subsistemas que o compõem. A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente da energia.”

De acordo com esse terceiro postulado, a entropia de um sistema composto por dois fluidos simples e distintos, envoltos por paredes restritivas a todas as variáveis, pode ser escrita na forma de uma soma,

$$S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2). \quad (58)$$

Dada a função $S = S(U, V, N)$, o terceiro postulado garante que $(\partial S/\partial U) > 0$. Podemos então inverter essa função entropia e escrever $U = U(S, V, N)$, que também é uma equação fundamental do sistema, com o mesmo status de $S = S(U, V, N)$.

A aditividade da entropia significa que $S = S(U, V, N)$ é uma função homogênea de primeira ordem de todas as suas variáveis. Portanto, para qualquer valor de λ , podemos escrever

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N). \quad (59)$$

Em particular, tomando $\lambda = 1/N$, temos

$$\frac{1}{N}S(U, V, N) = S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = s(u, v), \quad (60)$$

que justifica a definição das grandezas termodinâmicas conhecidas como **densidades**, $u = U/N$, $v = V/N$, e $s = S/N$.

Quarto postulado: “A entropia se anula num estado em que $(\partial U/\partial S)_{V,N} = 0$.”

Mais adiante vamos ver que esse é um enunciado possível da lei de Nernst, ou “terceira lei da termodinâmica”. Esse postulado garante que a entropia se anula no zero absoluto da temperatura, que é uma consequência do caráter quântico da matéria.

2.3 Equilíbrio térmico entre dois sistemas

Vamos agora utilizar os postulados para analisar um exemplo paradigmático de equilíbrio térmico. Consideramos um sistema composto, totalmente isolado, constituído por dois fluidos simples. No estado inicial, os dois fluidos estão separados por paredes adiabáticas, fixas e impermeáveis. Num determinado momento, a parede interna de separação torna-se diatérmica (mas continua fixa e impermeável). Depois de um certo tempo de relaxação, o

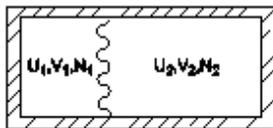


Figure 9: Sistema composto por dois fluidos simples, inicialmente separados por paredes adiabáticas, fixas e impermeáveis.

sistema deve atingir novo estado de equilíbrio, dado pela maximização da entropia total,

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2), \quad (61)$$

em que V_1 , V_2 , N_1 e N_2 são parâmetros fixos, e as energias U_1 e U_2 podem variar, mas estão sujeitas à condição

$$U_1 + U_2 = U_o = \text{constante}, \quad (62)$$

em que U_o é a energia total do sistema composto (que permanece fixa).

Então, na situação final de equilíbrio, temos

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \quad (63)$$

em que usamos a equação de estado (48) na representação da entropia. Obtemos assim a equalização das temperaturas, $T_1 = T_2$, de acordo com as nossas expectativas intuitivas sobre o estado final de equilíbrio termodinâmico.

Para completar a análise temos que considerar a derivada segunda,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} - \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2}. \quad (64)$$

Usando a equação de estado para o inverso da temperatura, podemos escrever

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial U_2} \left(\frac{1}{T_2} \right) = -\frac{1}{T_1^2} \frac{\partial T_1}{\partial U_1} - \frac{1}{T_2^2} \frac{\partial T_2}{\partial U_2}. \quad (65)$$

Como essa derivada segunda tem que ser negativa na situação de máximo, somos obrigados a exigir que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} > 0. \quad (66)$$

Para perceber o sentido físico dessa condição, vamos notar que o calor específico a volume constante é dado por

$$c_V \equiv \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (67)$$

Então, fazendo uma manipulação com as derivadas, temos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}} = \frac{1}{N c_V} > 0. \quad (68)$$

Portanto, a maximização da entropia está diretamente relacionada com uma propriedade fundamental de “estabilidade térmica” dos corpos. Num sistema termicamente estável, o calor específico, que é proporcional à razão entre o calor injetado e a variação da temperatura, não pode assumir valores negativos. Não é possível fornecer calor e abaixar a temperatura de um sistema!

Vamos considerar de novo essa condição de estabilidade, que pode ser escrita na forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} < 0. \quad (69)$$

Isso significa que a entropia tem que ser uma função **côncava** da energia. Outras formas funcionais (geométricas) de entropia em termos da energia são absolutamente inaceitáveis!

Nesse ponto vale a pena fazer algumas considerações sobre convexidade (concauidade). A função diferenciável $f(x)$ é convexa se a sua segunda derivada for positiva para todos os valores de x . Se a segunda derivada for negativa a função é côncava. Por exemplo, a função $f(x) = \exp(x)$ é convexa, mas a função $f(x) = \ln x$ é côncava. Poderíamos até ter usado uma definição mais geral, de caráter puramente geométrico, para incluir funções não diferenciáveis em alguns pontos (por exemplo, quando ocorre uma transição de fases).

Pode-se também mostrar que, para garantir tanto a estabilidade térmica quanto a estabilidade mecânica de um sistema, a densidade de entropia, $s = s(u, v)$, tem que ser uma função côncava das duas variáveis independentes, u e v . Por outro lado, a densidade de energia, $u = u(s, v)$, deve ser uma função convexa das variáveis independentes s e v .

Exercício: Equilíbrio entre dois subsistemas simples.

Considere um sistema composto de dois subsistemas muito especiais, inicialmente a temperaturas diferentes, T_{1i} e T_{2i} , que são postos em contato térmico em determinado momento. O sistema total permanece isolado. Os volumes e a quantidade de matéria de cada subsistema também não se alteram nesse processo. Suponha além disso que esses subsistemas tenham calor específico constante (c_1 e c_2 , por exemplo).

(a) Mostre que a entropia de cada subsistema pode ser escrita na forma

$$S = S(U) = Nc \ln \frac{U}{Nc} + \text{constante}, \quad (70)$$

em que N é o número de moles. Note que essa é uma “equação fundamental” no formalismo gibbsiano. Note que a temperatura é dada por

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU} = \frac{Nc}{U}, \quad (71)$$

ou seja, a energia interna tem a forma $U = cNT$.

(b) O estado final de equilíbrio é obtido pela maximização da entropia do sistema composto,

$$S = S_1(U_1) + S_2(U_2), \quad (72)$$

com

$$U_1 + U_2 = U_{1i} + U_{2i} = N_1c_1T_{1i} + N_2c_2T_{2i} = U_c = \text{constante}, \quad (73)$$

em que U_{1i} e U_{2i} são as respectivas energias internas iniciais dos dois sistemas. Mostre que a situação de equilíbrio é dada por

$$\frac{N_1c_1}{U_{1f}} = \frac{N_2c_2}{U_c - U_{1f}} \quad (74)$$

em que U_{1f} é a energia final (de equilíbrio) do corpo 1, e $U_{2f} = U_c - U_{1f}$ é a energia final do corpo 2. Essa expressão também pode ser escrita como

$$\frac{1}{T_{1f}} = \frac{1}{T_{2f}}, \quad (75)$$

confirmando que as temperaturas se equalizam na situação final de equilíbrio.

(c) Mostre que

$$T_{1f} = T_{2f} = \frac{N_1c_1T_{1i} + N_2c_2T_{2i}}{N_1c_1 + N_2c_2}, \quad (76)$$

de acordo com a expressão que poderia ter sido obtida no contexto da calorimetria elementar (comparar com a eq. (8), que foi obtida supondo a conservação do calórico).

(d) Calcule a derivada segunda da entropia no equilíbrio,

$$\frac{d^2 S(U_1)}{dU_1^2} = -\frac{N_1 c_1}{U_1^2} - \frac{N_2 c_2}{(U_c - U_1)^2}. \quad (77)$$

Note que essa expressão é sempre negativa, pois $c_1, c_2 > 0$.

(e) Mostre que a variação de entropia entre os estados final e inicial desse sistema, $\Delta S = S_f - S_i$, é dada pela expressão

$$\frac{1}{N_1 c_1 + N_2 c_2} (S_f - S_i) = \ln \left[r_1 \frac{U_{1i}}{N_1 c_1} + r_2 \frac{U_{2i}}{N_2 c_2} \right] - \left[r_1 \ln \frac{U_{1i}}{N_1 c_1} + r_2 \ln \frac{U_{2i}}{N_2 c_2} \right]$$

em que introduzimos as razões de repartição da energia,

$$r_1 = \frac{N_1 c_1}{N_1 c_1 + N_2 c_2}; \quad r_2 = \frac{N_2 c_2}{N_1 c_1 + N_2 c_2} = 1 - r_1. \quad (78)$$

Note que $0 \leq r_1, r_2 \leq 1$.

(e) Vamos introduzir uma “definição geométrica” de uma função côncava $f(x)$. No plano de f contra x , podemos traçar uma secante passando por dois pontos $x_1, f(x_1)$ e $x_2, f(x_2)$. A equação dessa secante, $y = y(x)$, é dada pela relação

$$y(x) = f(x_1) + \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} (x - x_1). \quad (79)$$

Dada uma coordenada qualquer entre x_1 e x_2 , por exemplo, $x_m = r_1 x_1 + r_2 x_2$, com $0 < r_1, r_2 < 1$, e $r_1 + r_2 = 1$, a função $f(x)$ **será côncava** se

$$f(x_m) \geq y(x_m), \quad (80)$$

ou seja

$$f(r_1 x_1 + r_2 x_2) \geq r_1 f(x_1) + r_2 f(x_2). \quad (81)$$

Fazendo a escolha

$$x_1 = \frac{U_{1i}}{N_1 c_1}, \quad x_2 = \frac{U_{2i}}{N_2 c_2}, \quad (82)$$

temos

$$f\left(r_1 \frac{U_{1i}}{N_1 c_1} + r_2 \frac{U_{2i}}{N_2 c_2}\right) \geq r_1 f\left(\frac{U_{1i}}{N_1 c_1}\right) + r_2 f\left(\frac{U_{2i}}{N_2 c_2}\right). \quad (83)$$

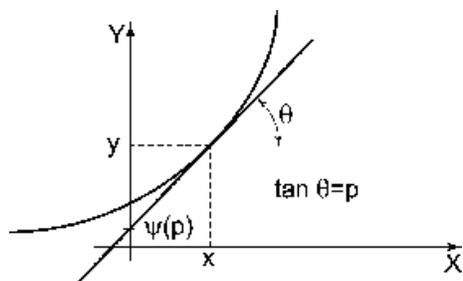


Figure 10: Transformada de Legendre da função $y = y(x)$. Nesse gráfico estão indicadas a tangente p no ponto (x, y) e a intersecção $\psi(p)$ entre a reta tangente e o eixo y .

Compare com a expressão da entropia obtida no item anterior. Nesse caso muito simples, não há dúvidas de que a entropia tem a concavidade esperada. No entanto, essa última desigualdade vale para qualquer função côncava, que não precisa necessariamente ser logarítmica!

Os testes de concavidade são particularmente importantes nos gráficos experimentais e nos cálculos de mecânica estatística. Cuidado com erros de concavidade nos gráficos de alguns textos didáticos de termodinâmica!

2.4 Potenciais termodinâmicos

Ao invés de trabalhar na representação da energia, em que S , V e N são as variáveis independentes, ou na representação da entropia, em que U , V e N são independentes, pode ser muito mais conveniente trabalhar com variáveis independentes de fácil acesso experimental, como a temperatura T ou a pressão p (note que a temperatura T , por exemplo, é uma derivada parcial de U com relação a S na representação da energia). Para lidar com essa questão, vamos considerar uma função $y = y(x)$, com derivada $p = dy/dx$. Nós gostaríamos de encontrar uma outra função, da forma $\psi = \psi(p)$, que seja equivalente a $y = y(x)$. Isso pode ser conseguido através de uma “transformada de Legendre”.

Uma função $y = y(x)$ pode ser construída a partir de uma tabela de pares de valores (y, x) . Podemos até pensar que uma tabela de pares (y, p) também seja útil para definir a mesma função. No entanto, cada par desse tipo corresponde a uma família de retas no plano $x - y$, sem nenhuma chance de definir

a função $y = y(x)$. De fato, a relação $y = y(p)$, que pode ser escrita na forma $y = y(dy/dx)$, não passa de uma equação diferencial, cuja solução se obtém a menos de uma constante aditiva. No entanto, podemos construir uma tabela diferente, envolvendo os pares (p, ψ) , em que p é a derivada no ponto x , e ψ é a coordenada da intersecção entre o eixo y e a reta tangente à curva $y = y(x)$ no ponto x (veja as indicações na figura). Nós então construímos uma família de tangentes à curva $y = y(x)$. Uma função de convexidade bem definida, como as equações fundamentais da termodinâmica, vai ser completamente determinada pelo envelope convexo da curva $y = y(x)$. Portanto, considerando a figura, a transformada de Legendre da função $y = y(x)$ é dada pela função $\psi = \psi(p)$, tal que

$$\psi = \psi(p) = y(x) - px, \quad (84)$$

em que a variável x é eliminada pela equação

$$p = \frac{dy}{dx}. \quad (85)$$

Por exemplo, vamos calcular a transformada de Legendre da função $y = y(x) = ax^2 + bx + c$. Usando as expressões (84) e (85), temos

$$\psi(p) = ax^2 + bx + c - px, \quad (86)$$

com

$$p = \frac{dy}{dx} = 2ax + b, \quad (87)$$

de onde vem

$$\psi = \psi(p) = -\frac{1}{4a}p^2 + \frac{b}{2a}p - \frac{b^2}{4a}. \quad (88)$$

Note que se a função $y(x)$ for convexa, então $\psi(p)$ será côncava, e vice versa (isto é, a transformada de Legendre é uma operação que inverte a convexidade de uma função).

Estamos agora preparados para definir as transformadas de Legendre da energia, $U = U(S, V, N)$. Lembrando que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}; \quad (89)$$

definimos os seguintes **potenciais termodinâmicos**:

(i) **Energia livre de Helmholtz,**

$$U [T] = F (T, V, N) = U - TS, \quad (90)$$

em que a variável S foi substituída pela temperatura T ;

(ii) **Entalpia,**

$$U [p] = H (S, p, N) = U + pV, \quad (91)$$

em que o volume V foi substituído pela pressão p ;

(iii) **Energia livre de Gibbs,**

$$U [T, p] = G (T, p, N) = U - TS + pV, \quad (92)$$

em que fizemos uma dupla transformada de Legendre, com relação às variáveis S e V ;

(v) **Grande potencial termodinâmico,**

$$U [T, \mu] = \Phi (T, V, \mu) = U - TS - \mu N, \quad (93)$$

em que a transformação foi realizada em relação às variáveis S e N .

Como $U = U (S, V, N)$ é uma função homogênea de primeiro grau das suas variáveis, a transformada de Legendre em relação às três variáveis produz uma função identicamente nula,

$$U [T, p, \mu] = U - TS + pV - \mu N = 0, \quad (94)$$

que é conhecida como "relação de Euler da termodinâmica".

Exercício: relações de Maxwell

Na representação de Helmholtz, a energia livre é dada por $F = U - TS$, de onde vem a forma diferencial

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (95)$$

Portanto, podemos escrever as "equações de estado na representação de Helmholtz",

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}; \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (96)$$

Note que estamos fazendo questão de usar uma notação bem explícita para as derivadas parciais, com o objetivo de enfatizar que a entropia, a pressão e o potencial químico escritos acima, em termos de derivadas de F , são funções das variáveis independentes da representação de Helmholtz. Nas manipulações termodinâmicas é sempre importante prestar muita atenção às variáveis independentes em jogo. Na época de Laplace ou Fourier, que não conheciam a notação moderna das derivadas parciais, isso era bem mais confuso. Portanto, repetindo o que já foi dito, as expressões de $S = S(T, V, N)$, $p = p(T, V, N)$, e $\mu = \mu(T, V, N)$ são “equações de estado” na representação de Helmholtz (e a entropia somente é uma equação fundamental para um fluido simples se for expressa em termos da energia, do volume e do número de moles).

A partir dessas equações, temos três “relações de Maxwell” na representação de Helmholtz, que podem ser muito úteis em problemas de termodinâmica,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad (97)$$

e

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (98)$$

Mais adiante vamos introduzir algumas relações matemáticas - muito simples - envolvendo derivadas parciais de funções implícitas, que vão facilitar o tratamento de problemas concretos com a utilização dessas relações.

A representação de Gibbs é dada pela energia livre $G = U - TS + pV$. A partir da forma diferencial

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (99)$$

obtenha as equações de estado e as relações de Maxwell na representação de Gibbs.

Exercício

Obtenha as formas da energia livre de Helmholtz e da energia livre de Gibbs para um gás ideal monoatômico.

2.5 Potencias termodinâmicos: aplicações

A termodinâmica foi formulada inicialmente para analisar o rendimento e o desempenho das máquinas térmicas, mas logo se percebeu que os conceitos e os métodos da termodinâmica também seriam muito úteis na análise das reações químicas e das condições de equilíbrio entre as fases de um fluido heterogêneo. A partir desses primeiros desenvolvimentos, a abrangência e as aplicações da termodinâmica se tornaram cada vez mais significativas na ciência contemporânea. Os potenciais termodinâmicos desempenham um papel especial na termodinâmica química. Vamos então retomar, de forma elementar, as definições e algumas propriedades da entalpia, e das energias livres de Helmholtz e de Gibbs.

2.5.1 Entalpia - calor de reação

Vamos considerar um processo quase-estático, de equilíbrio termodinâmico, em que um determinado sistema recebe uma quantidade de calor ΔQ e executa uma quantidade de trabalho ΔW . Vamos ainda supor que o sistema seja isotrópico e que não haja variação no número de moles. Nesse processo temos

$$dU = \Delta Q - p\Delta V; \quad \Delta Q = \Delta U + p\Delta V.$$

Supondo que esse processo quase-estático (isto é, termodinâmico) seja realizado entre um estado inicial 1 e um estado final 2, o calor absorvido é dado por

$$Q_a = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (100)$$

Vamos agora supor que esse processo se realize a pressão constante (a pressão atmosférica, $p = p_{atm}$, por exemplo). Nesse caso a segunda integral é imediata, e o calor absorvido pelo sistema é dado pela expressão

$$Q_a = (U_2 - U_1) + p_{atm} (V_2 - V_1) = (U_2 + p_{atm}V_2) - (U_1 + p_{atm}V_1).$$

Essa última expressão é que sugere a definição da entalpia,

$$H = U + pV, \quad (101)$$

como função de estado, cuja variação (entre os seus valores nos estados termodinâmicos final e inicial) fornece o calor absorvido em um processo que se realiza a pressão constante (por exemplo, no caso de uma reação química

ocorrendo a pressão atmosférica). Note que as diferenças de calor e de trabalho dependem do caminho termodinâmico. Por outro lado, as diferenças de entalpia e de energia interna (ou de entropia) dependem apenas dos estados termodinâmicos no início e no final de um determinado processo. Não custa repetir que a energia interna e a entalpia são “funções de estado”, dependentes apenas do estado termodinâmico de um sistema.

Exemplo

Um mol de calcita, $CaCO_3$, transforma-se em aragonita com um aumento $\Delta U = 0,22 \text{ kJ}$ na energia interna. Calcule a variação de entalpia quando esse processo se realiza a uma pressão constante $p = 1,0 \text{ bar}$. As densidades da calcita e da aragonita são $\rho_c = 2,71 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_a = 2,93 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

Nota: a pressão constante temos

$$\Delta H = \Delta (U + pV) = \Delta U + p\Delta V.$$

Note também que nas fases condensadas, exceto a pressões muito grandes, podemos praticamente ignorar a diferença entre ΔU e ΔH .

Exemplo

Calcule a diferença entre ΔU e ΔH quando um mol de estanho escuro (densidade $5,75 \text{ g/cm}^3$) transforma-se em estanho branco (densidade $7,31 \text{ g/cm}^3$) a uma pressão de $10,0 \text{ bar}$.

Nota: a pressão constante,

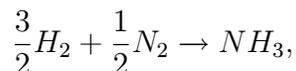
$$\Delta H - \Delta U = p\Delta V.$$

Com os dados desse problema, $p\Delta V \approx 4,4 \text{ J}$. Consultando uma tabela de dados termoquímicos, encontra-se $\Delta H \approx 2,1 \text{ kJ}$ a temperatura ambiente (298 K). Nesse caso há uma diferença muito pequena entre ΔH e ΔU .

Exemplo

A variação de entalpia acompanhando a formação de um mol de NH_3 (na forma gasosa) a partir dos seus elementos é $\Delta H = -46,1 \text{ kJ}$. Qual a variação da energia interna quando esse processo ocorre a 300 K ?

Nota: A reação química de formação do amoníaco (gasoso) é dada por



com todos os compostos na forma gasosa. Tratando esses componentes como gases ideais, temos

$$\Delta V = V_{NH_3} - (V_{H_2} + V_{N_2}) = \frac{RT}{p} [n_{NH_3} - (n_{H_2} + n_{N_2})] = -\frac{RT}{p}.$$

Então

$$\Delta U = \Delta H + RT = 43.62 \text{ kJ}.$$

2.5.2 Energia livre de Helmholtz - teorema do trabalho máximo

A energia livre de Helmholtz é definida pela relação

$$F = U - TS. \quad (102)$$

Portanto, num processo quase-estático temos

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT. \quad (103)$$

Considerando ainda um fluido (sistema isotrópico), com o número de moles fixo, podemos escrever

$$dF = -SdT - pdV. \quad (104)$$

Vale a pena repetir que essa expressão diferencial, absolutamente conhecida na termodinâmica, mostra que o potencial de Helmholtz de um sistema com número de moles constante, no equilíbrio, é função da temperatura T e do volume V , isto é $F = F(T, V)$.

Exemplo

No caso de um gás ideal, definido pela equação de estado

$$pV = NRT,$$

temos

$$p = \frac{NRT}{V} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}.$$

A partir dessa expressão, temos

$$F = -NRT \ln V + F_0(T, N),$$

em que $F_0(T, N)$ é uma função que só depende da temperatura e do número de moles. Nesse exemplo, foi possível encontrar explicitamente a forma da

dependência da energia livre de Helmholtz com o volume. Para encontrar também a função $F_0(T, n)$ é um pouquinho mais difícil - teríamos que recorrer a outra equação de estado do gás ideal.

Vamos agora utilizar a desigualdade de Clausius para obter uma propriedade importante da energia livre de Helmholtz. De acordo com Clausius, num processo arbitrário temos

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (105)$$

Usando a expressão diferencial para a conservação da energia,

$$dU = dQ - pdV, \quad (106)$$

temos

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (107)$$

Vamos agora nos lembrar da definição da energia livre de Helmholtz,

$$F = U - TS, \quad (108)$$

de onde vem a forma diferencial,

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad (109)$$

ou seja,

$$dU = dF + TdS + SdT. \quad (110)$$

Substituindo essa última expressão na desigualdade (107), temos

$$TdS \geq dF + TdS + SdT + pdV, \quad (111)$$

de onde vem que

$$dF \leq -SdT - pdV. \quad (112)$$

Há várias conseqüências dessa última desigualdade. No caso particular de temperatura fixa ($dT = 0$), temos

$$dF \leq -pdV. \quad (113)$$

Essa expressão mostra que a variação de F está relacionada com o trabalho realizado. Numa situação de temperatura constante, o trabalho realizado é

sempre menor do que a variação da energia livre de Helmholtz do sistema, isto é,

$$pdV \leq -dF. \quad (114)$$

Note os sinais dessa desigualdade! Note também que o trabalho será máximo quando estiver valendo a igualdade (ou seja, num processo quase-estático ou termodinâmico de equilíbrio). Essa propriedade da energia livre de Helmholtz é conhecida como “teorema do trabalho máximo”. A própria denominação “energia livre”, onde “livre” significa disponível, está relacionada com esse teorema. Pode-se dizer que a energia livre de Helmholtz é a parcela da energia interna que pode ser transformada em trabalho a uma dada temperatura.

2.5.3 Energia livre de Gibbs - direção dos processos naturais

A energia livre de Gibbs é definida pela relação

$$G = U - TS + pV. \quad (115)$$

Portanto,

$$dG = d(U - TS - pV) = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp. \quad (116)$$

Utilizando a expressão do balanço de energia, $dU = TdS - pdV$, temos

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (117)$$

Essa expressão, que também é muito conhecida, mostra que a energia livre de Gibbs é uma função da temperatura T e da pressão p (além de função do número de moles, que por enquanto está fixo).

Utilizando o princípio de Clausius - e procedendo de maneira análoga ao que foi feito na seção anterior para a energia livre de Helmholtz - também podemos deduzir a desigualdade

$$dG \leq -SdT + Vdp, \quad (118)$$

com todas as suas conseqüências. A energia livre de Gibbs deve diminuir ($dG \leq 0$) num processo espontâneo (reação química, por exemplo) com a temperatura T e a pressão p constantes. Em condições de T e p constantes, uma reação química somente vai ocorrer de maneira espontânea se $\Delta G \leq 0$.

Exercício

Utilize o princípio de Clausius, $dS \geq dQ/T$, e a definição da energia livre de Gibbs para mostrar que $dG \leq -SdT + Vdp$.

Exemplo

Calcule a variação da energia livre de Gibbs para formar N_2O_4 (gasoso) a partir de NO_2 (gasoso) em condições normais de temperatura e pressão. Sabe-se que a variação de entropia nessa reação é de $+175,8 J/K \times mol$.

Note que a energia livre de Gibbs é dada por

$$G = U - TS + pV = H - TS.$$

Então

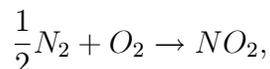
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T.$$

A temperatura fixa, como na situação desse exemplo, temos

$$\Delta T = 0 \rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

A variação ΔS da entropia é conhecida (através de medidas calorimétricas, por exemplo).

Para obter a variação da entalpia ΔH vamos fazer uma aplicação de um esquema denominado “lei de Hess”. A entalpia de formação de certos compostos é facilmente encontrada em tabelas de dados químicos. O NO_2 (gasoso) é formado na reação



com $\Delta H = 33,2 kJ/mol$. Portanto, multiplicando por um fator 2, escrevemos



O N_2O_4 (gasoso) é formado na reação



Levando em conta que a entalpia é uma função de estado, podemos somar essa equação com o inverso da equação anterior, obtendo



que é uma expressão da lei fenomenológica de Hess! Note que essas manipulações são justificadas pela aditividade da entalpia (mas também da energia interna ou da entropia), que é o pressuposto da lei de Hess.

Usando o resultado do item anterior, também temos



em que ΔH tem um sinal positivo! A temperatura ambiente ($T = 300K$), temos a variação da energia livre de Gibbs,

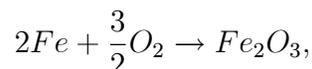
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 57,2 \times 10^3 - 300 \times 175,8 = 4,46 \text{ kJ/mol}.$$

Como a energia livre de Gibbs aumenta ($\Delta G > 0$) essa reação não vai ocorrer espontaneamente. No entanto, aumentando a temperatura é possível mudar o sinal de ΔG a fim de provocar a ocorrência da reação.

Exemplo

Medidas calorimétricas mostram que a variação de entropia na oxidação do ferro em Fe_2O_3 (sólido) é de $\Delta S = -272 \text{ kJ/K} \times \text{mol}$. Esse processo pode ocorrer espontaneamente?

A entalpia de formação de um mol de óxido de ferro, $\Delta H \approx 824,2 \text{ kJ/mol}$, associada à reação



pode ser obtida em quaisquer tabelas de dados termoquímicos. Levando em conta esse valor, obtemos $\Delta G \approx -742,2 \text{ kJ/mol}$.

2.5.4 Potencial químico

Vamos agora considerar um sistema aberto, em que seja possível variar o número de moles. Torna-se então necessário levar em conta que a função energia livre de Gibbs G depende também do número de moles N (além de depender da temperatura T e da pressão p). No caso de um fluido isotrópico, com um único componente, temos $G = G(T, p, N)$, que resulta na relação diferencial

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT +_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} dN. \quad (119)$$

Note que estamos “exagerando” a notação das derivadas parciais. A notação $(\partial G/\partial T)_{p,N}$, por exemplo, significa que a derivada está sendo tomada em relação a T , com p e N fixos.

Como já foi visto na seção anterior,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V. \quad (120)$$

Vamos então definir o **potencial químico**,

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}. \quad (121)$$

Com essas definições, a relação diferencial para o potencial de Gibbs pode ser escrita na forma

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (122)$$

Exemplo - Potencial químico do gás ideal

Vamos considerar um gás ideal, definido pela equação de estado $pV = NRT$. A partir dessa equação temos

$$V = \frac{NRT}{p}.$$

Considerando a forma diferencial da energia livre de Gibbs, temos

$$\frac{NRT}{p} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}.$$

Note que a derivada (parcial) é tomada com relação à pressão p , mantendo fixos a temperatura T e o número de moles N . Então, a uma dada temperatura, sempre podemos escrever

$$G = NRT \ln p + G_0(T, N),$$

em que $G_0(T, N)$ é uma certa função de T e N apenas.

A função $G_0(T, N)$ não pode, no entanto, ser tão arbitrária. Na termodinâmica há variáveis extensivas, como o volume ou o número de moles, e

variáveis intensivas (“campos” termodinâmicos), como a temperatura ou a pressão. Aumentando o tamanho de um sistema termodinâmico, as variáveis extensivas também aumentam na mesma proporção (por exemplo, triplicando o sistema, o volume, o número de moles e a energia interna, que são variáveis extensivas, também triplicam). Os campos termodinâmicos, no entanto, independem do tamanho do sistema - triplicando um sistema (por exemplo, colocando em contato três sistemas iguais), a temperatura e a pressão permanecem inalteradas. Há distinções interessantes entre essas duas categorias de variáveis termodinâmicas. Num fenômeno de coexistência de fases, como no caso do gelo coexistindo com a água na forma líquida, os volumes e os números de moles de cada uma das duas fases da água podem ser muito diferentes; no entanto, as duas fases coexistem com valores bem definidos da temperatura e da pressão. Levando em conta que a energia livre de Gibbs deve ser extensiva em relação ao número de moles, a função $G_0(T, N)$ tem que ser escrita na forma

$$G_0(T, N) = Nf(T),$$

em que $f(T)$ é uma função apenas da temperatura. Portanto, temos

$$G = NRT \ln p + Nf(T),$$

que satisfaz uma “propriedade de extensividade”,

$$G(\lambda N) = \lambda G(N),$$

para qualquer valor de λ . Finalmente, utilizando a definição, podemos escrever uma expressão para o potencial químico de um gás ideal,

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = f(T) + RT \ln p.$$

Note que $\mu = \mu(T, p)$ tem caráter intensivo (não depende de N). Note também que

$$\mu = \mu(T, p) = \frac{1}{N}G.$$

Na realidade, embora tenha sido obtido no contexto de um gás ideal, esse último resultado, $G = N\mu$, é uma consequência da extensividade da energia livre de Gibbs, e tem validade absolutamente geral.

É curioso notar que os textos de química preferem redefinir a função $f(T)$ a fim de escrever o potencial químico em termos das variáveis de um estado termodinâmico de referência. Algumas vezes vamos encontrar a expressão

$$\mu = \mu(T, p) = g_{\star}(T) + RT \ln \frac{p}{p_{\star}}.$$

O conceito de potencial químico tem muita utilidade, principalmente no caso de misturas de vários componentes. Nesse caso, no entanto, é necessário definir um potencial distinto para cada componente, tomando a derivada (parcial) da energia livre de Gibbs em relação ao número de moles daquele particular componente. Há diversas aplicações desses conceitos, principalmente em áreas de termoquímica ou na nova ciência dos materiais.

3 Elementos de teoria cinética dos gases

“We know today that the actual basis for the equivalence of heat and dynamical energy is to be sought in the kinetic interpretation, which reduces all thermal phenomena to the disordered motions of atoms and molecules. From this point of view, the study of heat must be considered as a special branch of mechanics: the mechanics of an ensemble of such an enormous number of particles (atoms or molecules) that the detailed description of the state and the motion loses importance and only average properties of large numbers of particles are to be considered. This branch of mechanics, called statistical mechanics, which has been developed mainly through the works of Maxwell, Boltzmann, and Gibbs, has led to a very satisfactory understanding of the fundamental thermodynamical laws.”

Enrico Fermi, *Thermodynamics*, 1936.

Vamos agora considerar as “bases reais da equivalência entre calor e energia dinâmica”. As leis da termodinâmica são postulados gerais, baseados em evidências experimentais, de caráter fenomenológico, sem indagações sobre o comportamento dinâmico de partículas microscópicas. Nesse sentido é que os resultados termodinâmicos “estão sempre corretos”, são sempre muito precisos. O próprio Clausius, que é um dos pioneiros da teoria cinética, tratou de separar bem as suas publicações sobre investigações termodinâmicas, embora seja provável que muitas vezes tenha se inspirado em modelos simples da teoria cinética.

O procedimento fenomenológico e sistematizador da termodinâmica não é capaz de explicar os fundamentos de relações muito simples, como a equação de estado ou o calor específico do gás ideal. Segundo Fermi, “it is sometimes rather unsatisfactory to obtain results without being able to see in detail how things really work, so in many respects it is very often convenient to complete a thermodynamical result with at least a rough kinetic interpretation.” Desse ponto em diante o nosso texto se orienta então para essa “interpretação cinética”, procurando os fundamentos das “leis termodinâmicas” no comportamento médio de um número muito grande de partículas microscópicas. Além disso, com maior dose de esforço, também vamos obter resultados para as “flutuações estatísticas”, associadas ao movimento perene das partículas microscópicas.

3.1 Modelo de Krönig-Clausius

“The opinion that the observed properties of visible bodies apparently at rest are due to the action of invisible molecules in rapid motion is to be found in Lucretius. Daniel Bernouilli was the first to suggest that the pressure of air is due to the impact of its particles on the sides of the vessel containing it; but he made very little progress in the theory which he suggested It is to Professor Clausius that we owe the recent development of the dynamical theory of gasses.”

J. C. Maxwell, Theory of Heat, 1872.

Em 1857 Rudolf Clausius publicou um artigo nos *Annalen der Physik*, rapidamente traduzido para o inglês - *Phil. Mag.* 14, 108 (1857) - com um título sugestivo, “The Nature of the Motion which we call Heat”. Aparentemente Clausius foi estimulado por trabalho de August Krönig, na mesma linha, publicado no ano anterior. Clausius relata que já tinha chegado a conclusões semelhantes sobre o movimento associado ao calor, mas que hesitou em publicá-las pois eram deduções baseadas num tipo particular de movimento ...

No modelo de Krönig, adotado por Clausius, as N moléculas de mesma massa m de um gás movem-se em linha reta, com o módulo c da velocidade constante, dentro de um cubo de lado L e volume $V = L^3$. Essas moléculas nunca se chocam entre si, distribuindo-se em seis feixes moleculares, ao longo das direções cartesianas. A pressão do gás deve ser provocada pelo choque (elástico) das moléculas com as faces do cubo. A velocidade de cada molécula que se choca com uma face do cubo muda de sentido, e o número de moléculas em cada feixe permanece inalterado.

Vamos então calcular o número de partículas que batem numa área elementar ΔA do cubo, ao longo do eixo z , por exemplo, durante o intervalo de tempo Δt ,

$$\Delta N = \frac{1}{6} \frac{N}{V} (c\Delta t) \Delta A. \quad (123)$$

Note o fator $1/6$, pois apenas $1/6$ das partículas estão se movendo com velocidade ao longo da direção (positiva) do eixo z , com possibilidade de atingir essa área elementar. Como os choques são elásticos, cada partícula que se choca transfere uma quantidade de momento $2mc$ para a face do cubo. Portanto, a força total sobre essa superfície do cubo é dada por

$$F_{total} = (2mc) \left[\frac{1}{6} \frac{N}{V} (c\Delta t) \Delta A \right] \frac{1}{\Delta t}, \quad (124)$$

de onde vem a pressão

$$p = \frac{1}{6} \frac{N}{V} 2mc^2. \quad (125)$$

Numa linguagem moderna, em termos da temperatura absoluta T e da constante de Boltzmann k_B , a “lei dos gases perfeitos”, também conhecida como lei de Boyle ou lei de Boyle-Mariotte, é dada por

$$pV = Nk_B T, \quad (126)$$

em que N é o número de partículas (moléculas microscópicas) e k_B é a constante de Boltzmann. Esse é um dos resultados fenomenológicos, experimentais, mais característicos da termodinâmica. A lei de Boyle foi estabelecida para o ar (que é um gás razoavelmente diluído) desde o século XVII, quando se tornou possível realizar medidas de pressão e temperatura independentemente.

Nesse ponto é importante notar que estamos introduzindo uma pequena mudança de notação. Nessa e nas próximas seções vamos sempre usar N para designar o número de partículas microscópicas, que é uma grandeza mais próxima dos cálculos da teoria cinética (e da mecânica estatística). Quando nos referirmos a moles ao invés de moléculas microscópicas, vamos escrever a lei de Boyle na forma $pV = nRT$, em que n é o número de moles e R é a constante universal dos gases. Então temos a relação

$$Nk_B = nR, \quad k_B = \frac{R}{A}, \quad (127)$$

em que A é o número de Avogadro. Vamos adotar os seguintes valores dessas “constantes universais”:

$$k_B = 1,38... \times 10^{-23} JK^{-1}; \quad A = 6,02... \times 10^{23} mol^{-1}. \quad (128)$$

Comparando as equações (125) e (126), temos a equivalência entre temperatura e energia cinética de movimento,

$$\frac{1}{3} mc^2 = k_B T \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2} mc^2 = \frac{3}{2} k_B T, \quad (129)$$

que constitui o embrião do famoso “teorema da equipartição da energia”. A partir dessa equivalência, decorrem muitos resultados, incluindo a distinção

entre sólidos, líquidos e gases (nos sólidos as moléculas descrevem apenas vibrações em torno de posições de equilíbrio), e a explicação do calor específico (constante) dos gases (monoatômicos).

A contribuição de Maxwell consistiu em apontar que o valor c^2 devia ser substituído por uma velocidade quadrática média,

$$c^2 \implies \langle \vec{v}^2 \rangle. \quad (130)$$

Segundo Maxwell, a hipótese da existência de apenas seis feixes moleculares era muito restritiva. Maxwell propôs que as velocidades seriam distribuídas entre as partículas de acordo com a lei de distribuição dos erros de observação no “método dos mínimos quadrados”. As velocidades de um gás podem variar de zero a infinito, mas o número de partículas com velocidades muito grandes é proporcionalmente muito pequeno. Maxwell adota claramente o ponto de vista estatístico, apontando que essa é a maneira de observar regularidades distintas da natureza. Por exemplo, cita as estatísticas na área de educação, que indicam tendências baseadas num histograma de notas dos alunos, sem que haja necessidade de qualquer identificação pessoal, e que certamente não se aplicam a casos individuais.

Exercícios

1- A velocidade do som no ar, a uma temperatura de $27^\circ C$, é de aproximadamente 330 m/s . Compare com a velocidade típica de uma molécula de nitrogênio nessas mesmas condições. Levem em conta que “um mol de um gás, em condições normais de pressão e de temperatura, ocupa um volume de $22,4$ litros”. Qual a relação desses valores com a constante de Boltzmann?

2- Qual é a energia interna (em joules) de um mol de argônio a $27^\circ C$?

3.2 Gás de Maxwell

No seu primeiro trabalho sobre o gás de N partículas, Maxwell supõe que cada partícula tem velocidade \vec{v} , com componentes cartesianas v_x , v_y e v_z , e que o número de partículas com a componente v_x entre os valores v_x e $v_x + dv_x$ é dado por $Nf(v_x)dv_x$, em que $f(v_x)$ é uma função de v_x que deve ser determinada. Além disso, devido à isotropia do espaço (das velocidades), não deve haver nenhuma razão para que $f(v_x)$ seja diferente de $f(v_y)$ ou de $f(v_z)$.

Maxwell em seguida argumenta que a existência de uma componente da velocidade com valor v_x não deve afetar o valor das outras componentes cartesianas da velocidade. Portanto, o número de partículas com a componente v_x entre v_x e $v_x + dv_x$, a componente v_y entre v_y e $v_y + dv_y$, e a componente v_z entre v_z e $v_z + dv_z$, deve ser dado por

$$N f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z.$$

Mas as direções das coordenadas são totalmente arbitrárias. Portanto, esse número deve depender apenas do módulo da velocidade, ou seja,

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \Phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (131)$$

A solução dessa equação funcional é dada por uma forma exponencial,

$$f(v_x) = C \exp(-A v_x^2), \quad (132)$$

com

$$\Phi = C^3 \exp[-A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)], \quad (133)$$

em que A e C devem ser parâmetros positivos.

Em trabalho posterior, Maxwell apontou que os choques binários entre as partículas, com a conservação de momento e de energia cinética, é que vão ser responsáveis pela distribuição das velocidades moleculares. Num gás suficientemente diluído, na maior parte do tempo as partículas estão se movendo de forma livre, mas devem ocorrer choques, muito rápidos, principalmente entre pares de partículas, que proporcionam as mudanças de velocidade. Nesses choques binários, com duração muito curta, as partículas obedecem as leis de conservação (do momento e da energia cinética),

$$m \vec{v}_1 + m \vec{v}_2 = m \vec{v}'_1 + m \vec{v}'_2 \quad (134)$$

e

$$\frac{1}{2} m \vec{v}_1^2 + \frac{1}{2} m \vec{v}_2^2 = \frac{1}{2} m \vec{v}'_1^2 + \frac{1}{2} m \vec{v}'_2^2, \quad (135)$$

em que \vec{v}_1 e \vec{v}_2 são as velocidades iniciais, e \vec{v}'_1 e \vec{v}'_2 são as velocidades finais das moléculas que se chocaram. A consideração desses choques binários fornece justificativa adicional para supor que Φ se fatorize, e que cada função de distribuição do tipo $f(v_x)$ dependa apenas de v_x^2 .

Normalizando a distribuição de velocidades, temos uma relação integral entre os parâmetros A e C ,

$$\begin{aligned} & \iiint \Phi(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \\ & = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x \right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y) dv_y \right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z \right] = \\ & = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} C \exp(-Av_i^2) dv_i \right]^3 = 1. \end{aligned} \quad (136)$$

Notem que a integral tripla é “falsa”: a fatorização do integrando resulta em três integrais simples distintas. Recorrendo a uma das integrais mais famosas da física teórica (ver exercício abaixo), obtemos a relação

$$\left[C \left(\frac{\pi}{A} \right)^{1/2} \right]^3 = 1. \quad (137)$$

Exercício

Mostre que

$$I(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}.$$

Essa é a integral mais importante da física! Em física estatística, é claro que o resultado acima vale somente para $a > 0$, pois caso contrário a integral seria divergente. No entanto, em teoria de campos essa integral é utilizada com $a < 0$, exigindo uma técnica de continuação analítica no plano complexo!

Normalmente é mais fácil considerar o quadrado dessa integral,

$$[I(a)]^2 = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy \right] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2 - ay^2} dx dy,$$

e fazer uma transformação de coordenadas cartesianas (x, y) para coordenadas polares de integração, (r, θ) , com $x = r \cos \theta$ e $y = r \sin \theta$, em que r varia de 0 a ∞ e o ângulo θ varia de 0 a 2π .

Considerando a como uma nova variável e tomando a derivada de $I(a)$, também temos

$$\frac{d}{da}I(a) = \frac{d}{da} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} -x^2 e^{-ax^2} dx,$$

em que trocamos a ordem das operações de derivação e de integração, que atuam sobre variáveis distintas (como se diz, derivamos sob o sinal de integração). Então temos o resultado

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2},$$

que será usado logo adiante.

A outra relação entre os parâmetros A e C é dada pelo valor médio da energia cinética,

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle &= \int \int \int \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \Phi(\vec{v}^2) dv_x dv_y dv_z = \\ &= \int \int \int \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) C^3 \exp[-A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] = \\ &= \frac{3}{2} m \left[\int_{-\infty}^{+\infty} C \exp(-Av_y^2) dv_y \right]^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} C v_x^2 \exp(-Av_x^2) dv_x \right] = \\ &= \frac{3}{2} m \left[C \left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2} \right]^2 C \frac{1}{2A} \left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2} = \frac{3}{2} k_B T. \end{aligned} \quad (138)$$

Finalmente escrevemos a “distribuição de Maxwell”,

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m v_x^2}{k_B T}\right), \quad (139)$$

que é a famosíssima curva gaussiana. Note o expoente, com a razão entre a energia cinética associada à componente da velocidade ao longo da direção x e o produto $k_B T$, que é uma "energia típica de agitação térmica".

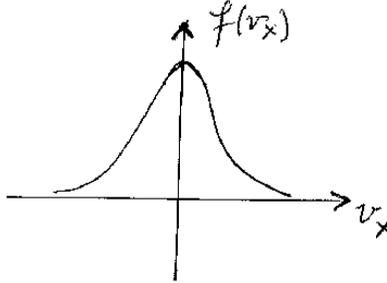


Figure 11: Esboço de uma distribuição gaussiana: $f(v_x)$ contra v_x . Note a simetria em relação ao eixo v_x .

Em termos dos módulos das velocidades, podemos escrever

$$4\pi \vec{v}^2 f(v_x) f(v_y) f(v_z) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T}\right), \quad (140)$$

de onde vem uma distribuição de módulos,

$$\tilde{f}(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T}\right), \quad (141)$$

que é uma gaussiana deslocada (ver a figura)

3.2.1 Caminho livre médio

Uma proposta importante de Clausius foi a ideia de “caminho livre médio”, possibilitando o cálculo de “coeficientes de transporte”, que podem ser comparados com medidas experimentais. O modelo de Krönig-Clausius prevê velocidades moleculares muito altas, da ordem de 500 m/s , um pouco maiores do que a velocidade do som nos gases, indicando processos muito rápidos de difusão de partículas, em desacordo com evidências experimentais. Apelando então para a ideia de colisões binárias, Clausius introduziu um comprimento típico λ que as partículas percorreriam entre duas colisões sucessivas. Num

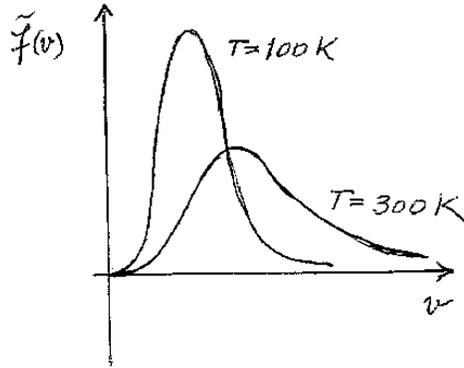


Figure 12: Distribuição dos módulos das velocidades. Note o efeito da temperatura.

modelo de bolas de bilhar, de raio a , vamos considerar um cilindro de comprimento λ e área da base $\pi (2a)^2$. Dentro desse cilindro, levando em conta a definição do caminho livre médio λ , devemos ter tipicamente uma única partícula. Portanto,

$$\lambda (4\pi a^2) \frac{N}{V} = 1, \quad (142)$$

de onde vem o caminho livre médio

$$\lambda = \frac{1}{4\pi a^2 \frac{N}{V}} = \frac{1}{4\pi a^2 n}. \quad (143)$$

A partir desse resultado também podemos calcular um tempo típico de colisão, τ , associado a uma velocidade típica, $v = \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle}$,

$$\tau = \frac{\lambda}{\sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle}}, \quad (144)$$

que assume valores da ordem de 10^{-10} s, indicando a existência de cerca de 10^{10} colisões por segundo.

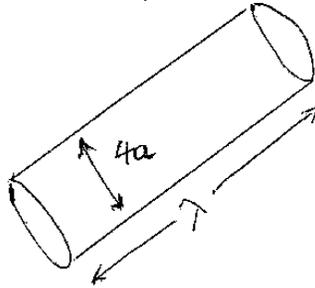


Figure 13: Cilindro de colisão, de raio $2a$ e altura λ .

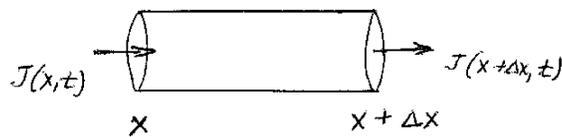


Figure 14: Cilindro elementar com o eixo ao longo da direção x .

3.2.2 Condutividade térmica

Vamos utilizar essas ideias, aplicadas ao caso particular de um gás diluído, para deduzir a lei do resfriamento,

$$J = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (145)$$

utilizada por Fourier para analisar a condutividade térmica ao longo de um cilindro de paredes isolantes (lembrando que J é o fluxo de calor e $T = T(x, t)$ é a temperatura em função da posição x ao longo do eixo do cilindro e do tempo t).

Vamos considerar as partículas que cruzam uma seção do cilindro de área ΔS , situada na posição x , durante o intervalo de tempo Δt . A energia cinética típica das partículas depende da temperatura T , que é uma função de x . Então, as partículas provenientes da esquerda carregam uma energia

cinética típica $\epsilon_e = \epsilon(x - \lambda)$, pois a última colisão ocorreu tipicamente na posição $x - \lambda$, enquanto as partículas provenientes da direita carregam uma energia cinética típica $\epsilon_d = \epsilon(x + \lambda)$. Durante o intervalo de tempo Δt , é fácil calcular o número de partículas que podem cruzar essa superfície de área ΔS , provenientes da direita ou da esquerda,

$$\Delta N = \frac{1}{6}n[\Delta S\bar{v}\Delta t], \quad (146)$$

em que $n = N/V$ é a densidade de partículas do gás diluído, \bar{v} é uma velocidade típica, e o fator $1/6$ foi inserido porque devemos levar em conta apenas as partículas com velocidade na direção positiva (ou negativa) do eixo x . Obtemos assim o fluxo de energia cinética (calor) através da superfície de área ΔS ,

$$J = \Delta N [\epsilon(x - \lambda) - \epsilon(x + \lambda)] \frac{1}{\Delta S \Delta t} = -\frac{1}{3}n\bar{v}\lambda \frac{\Delta\epsilon}{\Delta x}. \quad (147)$$

Levando em conta a expressão da energia cinética típica,

$$\epsilon = \frac{3}{2}k_B T = cT, \quad (148)$$

em que c é o calor específico, temos a lei do resfriamento

$$J = -\frac{1}{3}n\bar{v}\lambda c \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (149)$$

com a condutividade térmica

$$\kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\lambda c. \quad (150)$$

Usando a equação (143) para o caminho livre médio, ainda temos

$$\kappa = \frac{c\bar{v}}{12\pi a^2} \propto T^{1/2}, \quad (151)$$

mostrando que a condutividade do gás aumenta com a raiz da temperatura e não depende da pressão.

Maxwell obteve um resultado análogo para o coeficiente de viscosidade de um gás diluído, que também aumenta com a raiz da temperatura e não depende da pressão. Nesse caso o resultado não é nada intuitivo, pois seria

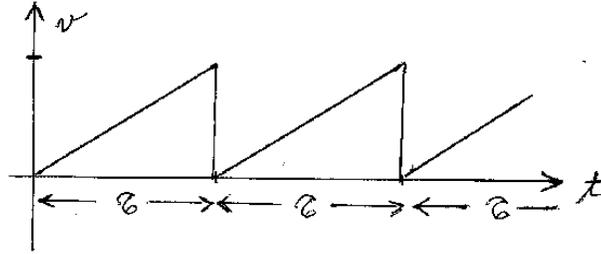


Figure 15: Perfil de dente de serra: componente da velocidade na direção do campo aplicado em função do tempo t .

natural esperar que a viscosidade diminuísse com a temperatura e aumentasse com a pressão. Conta-se que o próprio Maxwell tratou de realizar experiências com gases (suficientemente diluídos) para verificar essa relação.

A condutividade dos sistemas densos, ou dos sólidos, certamente não poderia ser explicada com esse argumentos simples para sistemas diluídos. No entanto, o tratamento quântico dos sólidos elásticos mostrou a existência de quase-partículas, denominadas fônons, que se comportam de forma semelhante a um gás de partículas diluídas, podendo em determinadas circunstâncias ser tratadas aproximadamente pelos mesmos métodos da teoria cinética clássica.

3.2.3 Lei de Ohm

Vamos ver outro exemplo de aplicação dos métodos da teoria cinética clássica, fazendo um cálculo rudimentar para a “lei de Ohm” da condução elétrica. De acordo com modelo proposto por Drude, os elétrons de condução de um metal podem ser tratados como um gás diluído de partículas de massa m e carga q , na presença de um campo elétrico externo \vec{E} . No intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas, os elétrons desenvolvem uma componente da velocidade ao longo do campo, devido à aceleração qE/m , mas em cada choque a memória dessa velocidade acaba sendo perdida. A componente da velocidade dos elétrons na direção do campo tem uma forma de dente de serra em função do tempo, com intervalos típicos da ordem do tempo τ .

O fluxo da corrente elétrica ao longo da direção da velocidade das cargas

é dado por

$$J = q \frac{N}{V} v = qnv, \quad (152)$$

em que $n = N/V$ é a densidade dos elétrons de condução e v é uma velocidade característica,

$$v = \frac{qE}{m}t \quad \longrightarrow \quad v = \frac{qE}{m}\tau. \quad (153)$$

Temos então

$$J = \frac{q^2 n \tau}{m} E = \sigma E, \quad (154)$$

que é a expressão da lei de Ohm. A constante $\sigma = q^2 n \tau / m$ é a condutividade específica. Mais adiante, com os primeiros avanços da mecânica quântica, foi possível verificar que o modelo de Drude é muito razoável, funciona bem para campos suficientemente fracos, mas que a densidade de portadores n deve incluir apenas os elétrons nas vizinhanças da superfície de Fermi.

Exercício

A teoria cinética prevê que a viscosidade de um gás diluído aumenta com a temperatura. Esse resultado pouco intuitivo foi obtido inicialmente pelo próprio Maxwell, que o considerou “remarkable”, e que decidiu fazer experiências para verificá-lo. Mostre que o coeficiente de viscosidade η de um gás ideal é proporcional a \sqrt{T} e independente da pressão. Será que conseguiríamos reproduzir as experiências realizadas por Maxwell?

3.3 Ludwig Boltzmann em Viena

A próxima etapa do nosso percurso nos conduz a Viena no final do século XIX, capital magnífica do império austro-húngaro, em que trabalhavam tanto Ludwig Boltzmann quanto o seu adversário energeticista Ernst Mach, além de Freud, dos positivistas lógicos, de artistas plásticos, literatos, músicos e compositores...

O programa de Boltzmann na Universidade de Viena consistia em examinar a evolução temporal da função de distribuição das velocidades moleculares e encontrar uma representação mecânica para a função entropia de Clausius.

Ainda seria prematuro discutir os trabalhos de Boltzmann. Vamos por enquanto registrar que ele encontrou uma equação (íntegro-diferencial) para a evolução temporal da função distribuição das velocidades moleculares,

baseando-se na análise de choques binários do tipo elástico e de uma hipótese adicional de independência estatística, que foi aos pousos sendo esclarecida. A equação de transporte de Boltzmann é um resultado sólido que ainda constitui instrumento útil de análise do comportamento de gases diluídos. Há uma longa história de aperfeiçoamentos dessa equação.

Boltzmann mostrou também que a distribuição das velocidades moleculares obtida por Maxwell satisfaz a sua equação de transporte para tempos suficientemente longos, numa situação de equilíbrio. Além disso definiu a grandeza

$$H(t) = \iiint d^3\vec{v} f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t), \quad (155)$$

em que $f(\vec{v}, t)$ é a função de distribuição das velocidades moleculares no tempo t , e utilizou a equação de transporte para provar a desigualdade

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad (156)$$

conhecida como “teorema- H ”. Dessa forma Boltzmann encontrou uma “função mecânica” com uma direção privilegiada no tempo. Além disso, mostrou que a distribuição de Maxwell $f_0(\vec{v})$ é uma condição necessária e suficiente para o equilíbrio, ou seja,

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \iff \quad f(\vec{v}, t) = f_0(\vec{v}). \quad (157)$$

No equilíbrio, a função H para o gás diluído é a própria entropia de Clausius, com um sinal trocado e sem uma constante dimensional. Muitos anos mais tarde uma função dessa mesma forma foi introduzida por Shannon, no contexto da teoria da informação, dando origem às formulações modernas do “princípio da maximização da entropia”.

Embora Boltzmann pensasse que tivesse encontrado uma “função mecânica” com uma direção privilegiada no tempo, os seus primeiros críticos logo apontaram problemas. Aos poucos, foi sendo percebido pelo próprio Boltzmann que também havia uma hipótese estatística subjacente em todos esses cálculos. De fato, a mecânica newtoniana é reversível no tempo, não distingue entre o passado e o futuro, e não poderia ter produzido sozinha uma função do tipo H , que diminui com o passar do tempo. A discussão dessas questões, da evolução para o equilíbrio, da natureza da “seta do tempo”, está no cerne da mecânica estatística, e continua sendo travada atualmente. Paul Ehrenfest, aluno de doutoramento de Boltzmann em Viena, foi mais tarde um dos

pioneiros dessas discussões. O modelo da urna de Ehrenfest - que nós vamos ver como exercício - é uma tentativa conceitual de explicar a evolução para o equilíbrio e esclarecer o significado estatístico do teorema- H . Nesse texto, no entanto, vamos nos concentrar nas situações (bem mais fáceis) das flutuações estatísticas no equilíbrio termodinâmico.

4 Mecânica estatística

One of the great problems of statistical mechanics is to show how the laws of thermodynamics arise from microscopic dynamics. ... Pioneering work on this problem was done by Maxwell and Boltzmann. Their ideas were codified by Gibbs whose formulation of equilibrium statistical mechanics has persisted to this day in classical statistical mechanics and was adopted with only a few formal changes in quantum statistical mechanics, once quantum mechanics was invented.

Arthur S. Wightman, introduction to “Convexity in the Theory of Lattice Gases”, Princeton, 1979.

A mecânica estatística fornece os conceitos e as técnicas para que se estabeleçam conexões entre o mundo microscópico, constituído por um número muito grande de partículas em movimento, governadas pelas leis da mecânica, e o mundo macroscópico da termodinâmica. No entanto, a simples aplicação das leis da mecânica - por exemplo, a solução das equações de Newton - torna-se tarefa inviável frente ao número imenso de partículas dos sistemas de interesse físico (o número de Avogadro, $N_A = 6 \times 10^{23}$ moléculas por mol de uma substância, é indicação da ordem de grandeza dos valores envolvidos). Como não teria nenhum cabimento trabalhar com as equações de movimento de um número tão extraordinário de partículas, somos forçados a recorrer à teoria das probabilidades, às chamadas leis estatísticas, a fim de justificar e reproduzir as regularidades macroscópicas da termodinâmica. A mecânica estatística resulta de uma aplicação conjunta das leis da mecânica - clássica ou quântica, dependendo do contexto e dos interesses de trabalho - e da teoria das probabilidades.

As variáveis termodinâmicas, como a pressão, o volume, ou a temperatura, são grandezas macroscópicas, “visíveis”, que se referem ao comportamento global de um determinado sistema. Compete à termodinâmica organizar de forma sistemática as leis experimentais sobre o comportamento térmico da matéria macroscópica. A formulação da termodinâmica não depende da introdução de modelos específicos para as interações entre as partículas (microscópicas) que constituem um sistema físico. Por isso é que a termodinâmica clássica dos fenômenos em equilíbrio foi capaz de transpor praticamente sem modificações as grandes mudanças da física atômica no século XX.

Vamos nos preocupar com a mecânica estatística dos sistemas em equilíbrio, caracterizados por parâmetros macroscópicos que não variam com o

tempo. O estudo e a compreensão das situações de equilíbrio é um requisito preliminar importante para a análise de casos fora do equilíbrio, certamente muito interessantes, mas em geral muito mais complicados. Além disso, a mecânica estatística de equilíbrio está bem fundamentada, através da construção dos “ensembles” de Gibbs, proporcionando justificativas sólidas para as leis empíricas da termodinâmica clássica e fornecendo explicações para as flutuações (estatísticas) que continuam ocorrendo nas situações de equilíbrio termodinâmico.

Fixados os parâmetros macroscópicos de um sistema, temos um estado (macroscópico) de equilíbrio, ao qual em geral correspondem muitos estados microscópicos (ou microestados). Por exemplo, no caso de um fluido simples, há um número muito grande de microestados que correspondem a valores dados da energia interna U , do volume V , e do número de partículas N . O estado termodinâmico (macroscópico) de equilíbrio é inteiramente caracterizado pelas variáveis U , V e N . Mas a caracterização do estado microscópico demanda um número muitíssimo maior de variáveis. Por exemplo, supondo que o fluido simples seja um gás clássico de partículas monoatômicas, os estados microscópicos desse gás são definidos pelo conjunto das coordenadas de posição e de momento de cada uma das partículas. Definimos então um espaço multidimensional, de $6N$ coordenadas ($3N$ coordenadas de posição e $3N$ momentos), conhecido como espaço de fase, cujos pontos representam os estados microscópicos do gás monoatômico.

Compete à mecânica estatística a identificação dos estados microscópicos dos sistemas físicos, a formulação de alguma hipótese sobre o peso estatístico de cada um desses estados, e o estabelecimento de um elo de ligação entre os microestados e um potencial termodinâmico que seja capaz de descrever o comportamento macroscópico do sistema.

4.1 Probabilidades na física estatística

Algumas noções e exemplos simples da teoria das probabilidades são suficientes para a construção da física estatística.

Em primeiro lugar, é preciso saber jogar dados, não viciados, ou baralhos, bem embaralhados. Jogando um único dado, a probabilidade de obter a face 4 numa jogada é $1/6$. É claro que qualquer outra face teria exatamente a mesma probabilidade. Sabemos que há 6 eventos possíveis, que correspondem ao “conjunto de microestados acessíveis ao sistema”, e que apenas um deles é o evento escolhido. Por outro lado, estamos supondo de antemão,

“a priori” como se costuma dizer, que todos os “microestados” são igualmente prováveis. Portanto, a probabilidade de obter qualquer uma das faces é exatamente $1/6$.

Numa jogada com dois dados distintos, qual a probabilidade de obter duas faces iguais a 4? O problema agora é mais difícil. Há $36 = 6 \times 6$ configurações (estados microscópicos) distintos do sistema de dois dados, mas apenas uma dessas configurações corresponde a uma situação com duas faces do tipo 4. Portanto, a probabilidade de obter duas faces do tipo 4 é $1/36$. Vamos modificar a questão, perguntado qual a probabilidade de encontrar um total de 4 pontos numa jogada com dois dados. Não é difícil perceber que a probabilidade agora é $3/36 = 1/12$, pois há 3 configurações distintas correspondendo a um total de 4 pontos (quais são essas configurações?).

Em situações de equiprobabilidade, ou seja, de configurações com estados microscópicos igualmente prováveis, a probabilidade de ocorrência de determinado conjunto de eventos é dada pela razão entre o número de configurações correspondentes a este evento particular e o número total de configurações. Essa é a idéia probabilística fundamental que vai conduzir à construção da física estatística.

4.1.1 Valor médio e desvio quadrático

Vamos supor que x seja uma variável aleatória (discreta), isto é, que assume o valor x_i com probabilidade P_i (onde $i = 1, 2, \dots, M$, e $0 \leq P_i \leq 1$ para qualquer i).

O valor médio da variável x é definido pela relação

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M x_i P_i}{\sum_{i=1}^M P_i}, \quad (158)$$

que corresponde à ideia intuitiva de “média ponderada”. Usualmente as probabilidades são normalizadas, isto é, $\sum_{i=1}^M P_i = 1$.

Na figura acima, esboçamos um gráfico de P_i contra x_i . Se dispusermos de um conjunto grande de valores de x_i , suficientemente próximos, podemos considerar uma variável aleatória contínua x , substituindo as somas por integrais e a probabilidade P_i por uma densidade de probabilidades $p(x)$. Neste

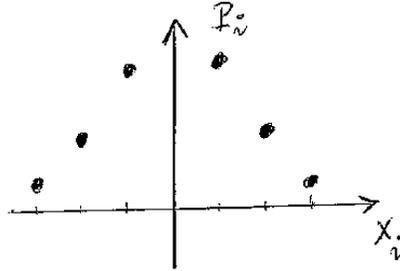


Figure 16: Gráfico de P_i contra x_i .

caso, com uma distribuição de probabilidades devidamente normalizada, a expressão $p(x) dx$ deve ser interpretada como a probabilidade de encontrar a variável aleatória contínua x no intervalo entre x e $x + dx$.

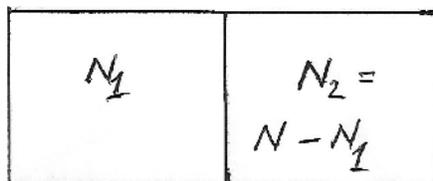
O conhecimento do valor médio apenas fornece muito pouca informação sobre a forma do gráfico de P_i contra x_i , no caso discreto, ou da função de distribuição $p(x)$ contra x , no caso contínuo. Conhecendo somente $\langle x \rangle$ nunca sabemos se $p(x)$ é muito larga (espalhada) ou muito fina (bem definida, com uma espécie de pico) na vizinhança do valor médio $\langle x \rangle$. Poderíamos definir o desvio em relação à média, $\Delta x = x - \langle x \rangle$, e calcular o valor médio desse desvio, $\langle \Delta x \rangle$. É fácil mostrar que

$$\langle \Delta x \rangle = \langle (x - \langle x \rangle) \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0, \quad (159)$$

que acaba não conduzindo a nenhuma informação. Vamos então introduzir o valor médio dos desvios quadráticos em relação à média,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \geq 0, \quad (160)$$

que também é conhecido como “desvio quadrático” (a raiz do desvio quadrático é conhecida como variância ou dispersão da distribuição de probabilidades). Note a propriedade importante, $\langle (\Delta x)^2 \rangle \geq 0$. A razão entre a variância $\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}$ e o valor médio $\langle x \rangle$ dá uma idéia da largura da distribuição. Para valores muito pequenos dessa razão, a função de distribuição de probabilidades tem um pico muito fino, centrado nas imediatas vizinhanças do valor médio. Essa é a principal característica das distribuições de interesse físico.



Exercícios

1- Prove as propriedades elementares

$$(i) \quad \langle af(x) + bg(x) \rangle = a \langle f(x) \rangle + b \langle g(x) \rangle,$$

$$(ii) \quad \langle cf(x) \rangle = c \langle f(x) \rangle,$$

em que $f(x)$ e $g(x)$ são variáveis aleatórias e a , b e c são constantes.

2- Mostre que $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \geq 0$.

4.1.2 Exemplo: expansão livre de um gás

A física estatística tradicionalmente se baseia na proposta e no estudo de modelos simplificados do mundo real. Adotando esta prática antiga de modelagem, que vai se tornando cada vez mais relevante em toda a ciência contemporânea, vamos considerar um modelo, muito simplificado, para a expansão livre de um gás de N partículas. O modelo é suficientemente simples para permitir que se façam alguns cálculos (com um pouquinho de trabalho algébrico), fornecendo resultados muito típicos na física estatística.

Vamos supor que inicialmente as partículas do gás estejam numa das metades de uma caixa, de volume total V , e a outra metade da caixa esteja vazia (ver a figura abaixo). Portanto, no instante inicial, o lado esquerdo da caixa contém $N_1 = N$ partículas e o lado direito contém $N_2 = N - N_1 = 0$ partículas.

Inicialmente há uma partição impermeável separando os dois lados da caixa. Num determinado momento a partição é retirada (ou se torna permeável) e as partículas podem se espalhar pela caixa toda. Após um intervalo de tempo suficientemente longo, isto é, atingido o equilíbrio, qual seria o número de partículas em cada uma das metades da caixa? Sob um ponto de vista intuitivo, há uma expectativa de que as partículas acabem se distribuindo igualmente nas duas metades da caixa (no equilíbrio, é natural antecipar que $N_1 = N_2 = N/2$, sem prejuízo de pequenas flutuações).

Vamos agora apresentar uma discussão estatística desse problema.

No nível de descrição em que estamos trabalhando, um estado microscópico do sistema ficará caracterizado quando soubermos quais as partículas que estão no lado esquerdo da caixa e quais as partículas que estão no lado direito. Note que estamos considerando partículas clássicas, perfeitamente distinguíveis. Cada partícula pode estar no lado direito ou no lado esquerdo. Portanto, temos 2^N configurações microscópicas possíveis no nosso sistema (por exemplo, com $N = 3$, é fácil identificar as $2^3 = 8$ configurações possíveis). Vamos adotar a hipótese estatística básica de que essas configurações microscópicas sejam igualmente prováveis (como num baralho bem embaralhado).

Podemos agora perguntar qual é a probabilidade $P(N_1; N_2 = N - N_1)$ de encontrar uma situação (macroscópica) com N_1 partículas no lado esquerdo e $N_2 = N - N_1$ partículas no lado direito. Formalmente, escrevemos

$$P(N_1; N_2 = N - N_1) = P_N(N_1) = \frac{1}{2^N} \Omega(N_1; N_2 = N - N_1), \quad (161)$$

em que $\Omega(N_1; N_2 = N - N_1)$ é o número de configurações (estados microscópicos) com N_1 partículas à esquerda e $N_2 = N - N_1$ partículas à direita (e 2^N é o número total de microestados do sistema). Usando noções básicas de análise combinatória, é fácil perceber que

$$\Omega(N_1; N_2 = N - N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}, \quad (162)$$

com o fatorial $N! = 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times N$. Se for difícil entender a origem dessa expressão, vale a pena obter explicitamente Ω para alguns valores pequenos de N (por exemplo, para $N = 3, 4$ ou 5). Na realidade, nós estamos obtendo os estados microscópicos pela permutação de N objetos (partículas) de todas as formas possíveis; este resultado, correspondente a $N!$, deve ser dividido por $N_1!$ e $N_2!$, pois não adianta permutar entre si as partículas que já estão nas metades esquerda ou direita da caixa. Para o bom estudante de análise combinatória, Ω é o número de arranjos distintos de N objetos em grupos distintos, de N_1 e de $N_2 = N - N_1$ objetos. Portanto, temos

$$P_N(N_1) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}. \quad (163)$$

Vamos agora fazer algumas manipulações matemáticas, um tanto engenhosas mas absolutamente simples. O objetivo consiste em mostrar que a

distribuição $P_N(N_1)$ é normalizada, calcular o valor médio $\langle N_1 \rangle$ e o desvio quadrático, $\langle (\Delta N_1)^2 \rangle$. Para facilitar os cálculos, vamos introduzir duas novas variáveis, p e q , tal que a distribuição seja escrita na forma

$$P_N(N_1) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} p^{N_1} q^{(N-N_1)}. \quad (164)$$

As novas variáveis p e q vão ser muito úteis para as nossas manipulações algébricas. Além disso, fazendo $p = q = 1$ no final dos cálculos, recuperamos imediatamente as propriedades da distribuição original.

A prova da normalização utiliza apenas a expressão do binômio de Newton,

$$\sum_{N_1=0}^N P_N(N_1) = \frac{1}{2^N} \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} p^{N_1} q^{(N-N_1)} = \frac{1}{2^N} (p+q)^N \rightarrow 1, \quad (165)$$

pois no final fazemos $p = q = 1$.

O cálculo do valor médio de N_1 é ligeiramente mais envolvido, envolvendo a utilização de um operadorzinho, $p\partial(\dots)/\partial p$,

$$\begin{aligned} \langle N_1 \rangle &= \sum_{N_1=0}^N N_1 P_N(N_1) = \frac{1}{2^N} \sum_{N_1=0}^N N_1 \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} p^{N_1} q^{(N-N_1)} = \\ &= \frac{1}{2^N} \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} p^{N_1} q^{(N-N_1)} = \frac{1}{2^N} \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) (p+q)^N = \\ &= \frac{1}{2^N} p N (p+q)^{N-1} \rightarrow \frac{N}{2}, \end{aligned} \quad (166)$$

onde fazemos $p = q = 1$ na última etapa. O resultado final, $\langle N_1 \rangle = N/2 = \langle N_2 \rangle$, quando $p = q = 1$, já foi antecipado. De fato, com a hipótese de probabilidades iguais, devemos em média encontrar configurações com a metade das partículas em cada lado da caixa.

Para calcular o desvio quadrático, utilizamos duas vezes o truque do operador $p\partial(\dots)/\partial p$. Assim temos

$$\langle N_1^2 \rangle = \sum_{N_1=0}^N N_1^2 P_N(N_1) = \frac{1}{2^N} \sum_{N_1=0}^N N_1^2 \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} p^{N_1} q^{(N-N_1)} =$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2^N} \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} p^{N_1} q^{(N - N_1)} = \\
\frac{1}{2^N} \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) (p + q)^N = \\
\frac{1}{2^N} N p (q + p N) (p + q)^{(N-2)} \rightarrow \frac{N(N+1)}{4}.
\end{aligned} \tag{167}$$

Portanto,

$$\langle (\Delta N_1)^2 \rangle = \langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2 = \frac{1}{4} N, \tag{168}$$

ou seja,

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N_1)^2 \rangle}}{\langle N_1 \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{169}$$

indicando que a distribuição se torna muito fina, localizada em torno do seu valor médio, quando N for um número suficientemente grande. Escrevemos então

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N_1)^2 \rangle}}{\langle N_1 \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0, \tag{170}$$

no limite $N \rightarrow \infty$.

Encontramos um resultado intuitivamente óbvio e que seria esperado: com um número suficientemente grande de partículas, a probabilidade de encontrar N_1 partículas no lado esquerdo é quase sempre praticamente nula, exceto nas imediatas vizinhanças de $N_1 = N/2$.

Certamente existem flutuações (estatísticas) em torno do valor médio $\langle N_1 \rangle = N/2$. Por exemplo, podemos calcular a probabilidade de todas as partículas voltarem para o lado esquerdo da caixa, que é dada por

$$P_N(N_1 = N) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{0!N!} = \frac{1}{2^N}. \tag{171}$$

Com N da ordem de grandeza do número de Avogadro, temos

$$\ln P_N(N) \sim -10^{23}. \tag{172}$$

Esta probabilidade não é estritamente nula, mas seria um número decimal, escrito como $P_N(N) = 0,000\dots0001\dots$, com 10^{23} dígitos nulos depois da vírgula! Supondo que se leve um décimo de segundo para escrever cada zero, seriam necessários 10^{22} segundos, cerca de 10^{15} anos, para escrever este número

(valor que pode ser comparado com a idade do universo, estimada em apenas 10^{10} anos!). É claro que o gás pode retornar à sua situação original, na metade esquerda da caixa, mas a probabilidade desse acontecimento é ridiculamente pequena (como também é ridiculamente pequena a probabilidade de violações da segunda lei da termodinâmica!).

Considerações estatísticas dessa mesma natureza justificam a famosa conclusão de Gibbs, mais tarde citada por Boltzmann, sobre a impossibilidade da diminuição da entropia de um sistema isolado:

“the impossibility of an uncompensated decrease seems reduced to improbability”.

Vamos agora calcular o valor máximo (ou mais provável) da distribuição $P_N(N_1)$. Trata-se de um exercício matemático típico da física estatística, cujo resultado, para valores grandes de N , também é intuitivo: vamos mostrar que a probabilidade $P_N(N_1)$ é máxima quando N_1 for igual ao valor médio $\langle N_1 \rangle$.

Lembrado que as probabilidades são sempre positivas, podemos escrever o logaritmo neperiano da distribuição,

$$\ln P_N(N_1) = \ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)! - N \ln 2. \quad (173)$$

Se estivermos trabalhando com números grandes, as probabilidades somente serão significativamente diferentes de zero quando N_1 e $N - N_1$ também forem muito grandes, da ordem de $N/2$. Então, nessas circunstâncias, faz sentido lançar mão da série de Stirling,

$$\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N), \quad (174)$$

em que $O(\dots)$ indica a ordem de grandeza dos termos desprezados. Esta é uma série assintótica, de vastíssima utilização em física estatística, cujos primeiros termos já fornecem ótimos resultados à medida que o número N aumenta (utilize uma calculadora para verificar o que acontece para valores pequenos de N ; por exemplo, obtenha resultados numéricos para $N = 5, 10$ e 15). Lançando mão da série de Stirling, temos

$$\ln P_N(N_1) = N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1) - N \ln 2 + \dots, \quad (175)$$

onde estamos desprezando os termos de ordem $\ln N$. Como a função logaritmo é monotonicamente crescente, para calcular o máximo da probabilidade

$P_N(N_1)$ como função de N_1 basta calcular o máximo de $\ln P_N(N_1)$. Vamos então, heurísticamente, supor que a variável N_1 seja contínua e igualar a zero a primeira derivada,

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \ln P_N(N_1) = -\ln N_1 + \ln(N - N_1) = 0. \quad (176)$$

A solução desta equação mostra que o máximo da distribuição, $\tilde{N}_1 = N/2$, corresponde exatamente ao valor esperado, $\langle N_1 \rangle = N/2$, como não poderia deixar de ter acontecido!

Exercícios

1- Considere uma função de distribuição gaussiana,

$$p(x) = A \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (177)$$

onde A , x_0 e σ são constantes, e a variável aleatória x pode assumir valores em todo o eixo real.

No contexto da teoria cinética de Maxwell, já mostramos que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}, \quad (178)$$

para $\alpha > 0$ (embora os físicos de teoria de campos também utilizam essa integral com a coragem de fazer $\alpha < 0$). Há muitas histórias sobre integrais gaussianas desse tipo. Dizem que Liouville costumava perguntar o resultado dessa integral aos seus alunos, e que só aceitava para trabalhar os alunos que acertassem o resultado!

Utilize esse resultado para mostrar que $A = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}$ quando a função $p(x)$ for normalizada, isto é, quando

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1. \quad (179)$$

Supondo que a distribuição esteja devidamente normalizada, mostre que

$$\langle x \rangle = x_0; \quad \langle (x - x_0)^2 \rangle = \sigma^2. \quad (180)$$

Note que, tomando $x_0 = \langle N_1 \rangle = N/2$ e $\sigma = \sqrt{\langle (\Delta N_1)^2 \rangle} = N^2/4$, temos uma excelente representação gaussiana para a distribuição $P_N(N_1)$. Com um pouco de paciência e habilidade num microcomputador, é possível comparar os gráficos de $P_N(N_1)$ e da gaussiana correspondente (tente construir gráficos para $N = 5$ e $N = 10$, por exemplo). O “teorema do limite central” da teoria das probabilidades garante que, em quase todos os casos de interesse físico, as distribuições de probabilidades tendem para a gaussiana associada quando o número de eventos for suficientemente grande.

2- A expansão assintótica de Stirling,

$$\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N), \quad (181)$$

que funciona muito bem para N grande, é um recurso de enorme utilidade em mecânica estatística (em conexão com o “limite termodinâmico”).

Utilizando o método da indução finita e uma integração por partes, mostre que

$$\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n! \quad (182)$$

para qualquer inteiro $n = 0, 1, 2, \dots$ (por definição, $0! = 1$). Admitindo uma continuação analítica, para n qualquer, essa integral dá origem à definição da “função gama”.

O valor assintótico dessa integral (no limite de n muito grande) pode ser obtido através do “método de Laplace”. Introduzindo uma mudança de variáveis, temos

$$n! = \int_0^\infty x^n \exp(-x) dx = n^{n+1} \int_0^\infty \exp[n(\ln y - y)] dy. \quad (183)$$

O problema então fica reduzido ao cálculo de uma integral da forma

$$I(n) = \int_0^\infty \exp[nf(y)] dy, \quad (184)$$

em que

$$f(y) = \ln y - y. \quad (185)$$

Note que a função $f(y)$ tem um máximo para $y = y_0 = 1$. Note também que as contribuições para a integral de uma função do tipo $\exp[nf(y)]$, quando

$n \rightarrow \infty$, provêm essencialmente das vizinhanças desse máximo. Podemos então escrever um desenvolvimento em série de Taylor de $f(y)$ nas vizinhanças do máximo,

$$f(y) = -1 - \frac{1}{2}(y-1)^2 + \dots, \quad (186)$$

descartar os termos de ordem superior, e fazer a integração sobre todo o eixo real. Assim temos

$$I(n) \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-n - \frac{n}{2}(y-1)^2 \right] dy = \left(\frac{2\pi}{n} \right)^{1/2} \exp(-n), \quad (187)$$

de onde é possível obter a forma de Stirling.

Os alunos com (excelente) formação matemática talvez consigam provar - com todo o rigor matemático, é claro - que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \left\{ \int_a^b \exp [nf(x)] dx \right\} = f(x_0), \quad (188)$$

onde x_0 é o ponto de máximo de uma função contínua $f(x)$, com $a < x_0 < b$.

3- Caminho aleatório em uma dimensão.

Considere o problema de um bêbado em uma dimensão, dando N passos de mesmo comprimento a partir de determinada origem. Em cada passo, o bêbado pode ir para a direita, com probabilidade p , ou para a esquerda, com probabilidade $q = 1 - p$.

(a) Para $N = 6$ e $p = 2/3$, desenhe um gráfico de $P_N(N_1)$ contra N_1/N , em que N_1 é o número de passos para a direita. Obtenha $\langle N_1 \rangle$ e $\langle N_1^2 \rangle$, e use esses valores para escrever a "distribuição gaussiana correspondente", $p_G(N_1)$, isto é, a distribuição gaussiana com os mesmos valores do primeiro e do segundo momentos (ou seja, do valor médio e do valor quadrático médio). Desenhe um gráfico de $p_G(N_1)$ contra N_1/N e compare com o resultado para a distribuição binomial correspondente.

(b) Faça de novo os cálculos do item anterior para $N = 12$ e $N = 48$. Os novos gráficos são muito diferentes? Por que?

4*- O "modelo da urna" de Ehrenfest proporciona uma ilustração excelente da presença de flutuações estatísticas, do papel dos grandes números, e da "seta do tempo" (enfim, do significado estatístico da segunda lei da termodinâmica). Veja, por exemplo, o artigo de Ambegaokar e Clerk, "Entropy

and time”, Am. J. Phys. **67**, 1068-1073 (1999). A “equação estocástica” associada ao modelo da urna é linear (e exatamente solúvel). Há muitos trabalhos sobre esse modelo e suas variantes, com destaque para a solução pioneira de Mark Kac de 1947.

Na versão original do modelo da urna nós consideramos duas caixas, N bolas numeradas, e um gerador de N números aleatórios. Inicialmente, há N_1 bolas na urna 1, e $N_2 = N - N_1$ bolas na urna 2. Em cada intervalo de tempo, nós sorteamos um número aleatório entre 1 e N , e mudamos a posição (localização nas urnas) da bola correspondente.

(i) Faça simulações numéricas, com um bom gerador de números aleatórios, para desenhar gráficos de N_1 (número de bolas na urna 1) em função do tempo t (devidamente discretizado em intervalos iguais Δt). Faça as simulações para uma situação inicial em que $N_1 = N$ (todas as bolas estão na urna 1). Considere dois valores do número total de bolas: (a) $N = 10$ e (b) $N = 100$. O que você pode dizer a respeito das flutuações do valor de N_1 ? O que acontece no limite $t \rightarrow \infty$?

(ii) Mostre que a evolução temporal de $P(N_1, t)$, probabilidade de encontrar N_1 bolas na urna 1 no tempo t , é dada pela “equação de diferenças”

$$P(N_1, t + \Delta t) = P(N_1 - 1, t) W_1 + P(N_1 + 1, t) W_2,$$

em que W_1 e W_2 são “taxas de transição”. Adotando a hipótese de equiprobabilidade das configurações de bolas, quais são as expressões de W_1 e W_2 ? Verifique que a distribuição binomial é uma solução dessa equação “no equilíbrio” (isto é, para $t \rightarrow \infty$).

(iii) Utilize essa equação estocástica para obter uma expressão para a evolução temporal do valor esperado (valor médio) de N_1 ,

$$\langle N_1 \rangle_t = \sum_{N_1} N_1 P(N_1, t).$$

Compare a forma de $\langle N_1 \rangle_t$ com os gráficos de N_1 contra t obtidos no item (i).

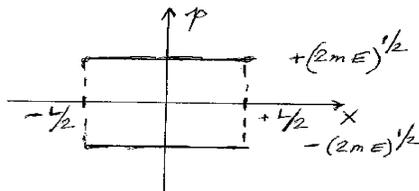
Há um texto recente, que ainda pode ser encontrado nas estantes de "auto-ajuda", que é uma excelente introdução às ideias da teoria das probabilidades: O Andar do Bêbado, de Leonard Mlodinow, editora Zahar, 2009

4.2 Especificação do estado microscópico de um sistema: caso clássico

Para ir um pouco além do exemplo esquemático da seção anterior, temos que estabelecer formas de especificar o estado microscópico de um sistema mecânico.

No domínio da mecânica clássica a especificação dos microestados passa pela consideração do espaço de fase. Num sistema com n graus de liberdade (no caso de N partículas monoatômicas, $n = 3N$) o estado microscópico fica completamente especificado quando damos as n coordenadas generalizadas de posição e os n momentos canonicamente conjugados. Podemos então construir um espaço de $2n$ coordenadas e estabelecer uma correspondência entre os pontos deste espaço de fase e os estados microscópicos do sistema.

Para uma partícula livre em uma dimensão, contida dentro de uma “caixa” de comprimento L e com energia fixa E , o espaço de fase é bidimensional (definido em termos das coordenadas de posição x e de momento p) e região acessível à partícula compreende os dois segmentos de reta assinalados na figura abaixo. Note que $E = p^2/2m$, ou seja, $p = \pm\sqrt{2mE}$.



Os dois segmentos de reta representam a região do espaço de fase que é acessível a uma partícula livre, em uma dimensão, contida dentro de uma “caixa” de comprimento L e com energia fixa E .

Muitas vezes é mais conveniente dizer que a energia não está exatamente fixa, mas pode variar em torno do valor E dentro de um intervalo δE . Mais adiante vamos ver que a constante δE é irrelevante, pois desaparece no limite termodinâmico (isto é, para $N \rightarrow \infty$), que é uma característica essencial dos sistemas de interesse físico. No caso particular de uma única partícula, dentro da caixa de largura L , quando a energia estiver entre E e $E + \delta E$, a região acessível do espaço de fase é constituída pelas duas áreas hachuradas da figura 1.4.

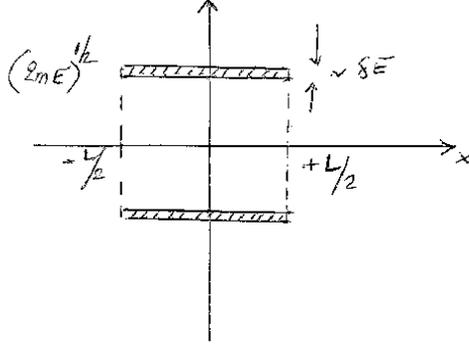


Figure 17: A região hachurada representa o espaço de fase acessível a uma partícula livre, em uma dimensão, contida dentro de uma “caixa” de comprimento L e com energia entre E e $E + \delta E$.

Considere agora um oscilador harmônico unidimensional, dado pela energia (hamiltoniano)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kx^2, \quad (189)$$

em que a massa m e a constante elástica k são grandezas positivas. O espaço de fase é definido pelas coordenadas x e p . Dada a energia E , a região acessível do espaço de fase é uma elipse (com semi-eixos $\sqrt{2mE}$ e $\sqrt{2E/k}$). Se a energia estiver entre E e $E + \delta E$, a região acessível é uma coroa elíptica.

Em termos mais gerais, vamos considerar um sistema de partículas clássicas com n graus de liberdade, associado ao hamiltoniano

$$\mathcal{H}(q, p) = \mathcal{H}(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n). \quad (190)$$

O espaço de fase tem $2n$ dimensões. Quando a energia estiver entre E e $E + \delta E$, a região do espaço de fase acessível ao sistema será um hipervolume limitado pelas hipersuperfícies $\mathcal{H}(q, p) = E$ e $\mathcal{H}(q, p) = E + \delta E$.

Estamos agora em condições de introduzir a nossa **hipótese estatística fundamental**: qualquer ponto do (hiper)volume acessível ao sistema no espaço de fase deve ser igualmente provável (sendo nula a probabilidade de encontrar o sistema fora da região acessível do espaço de fase).

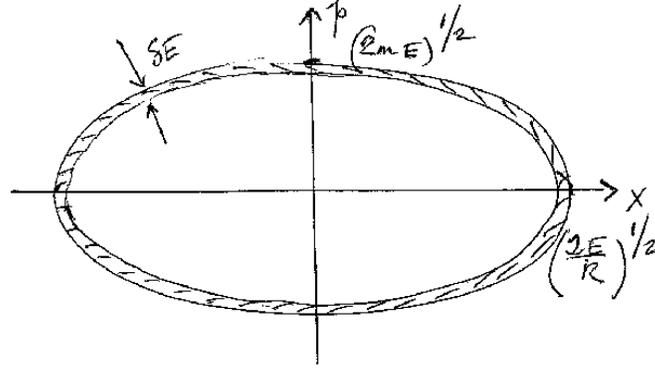


Figure 18: A região hachurada representa o espaço de fase acessível a um oscilador harmônico unidimensional com energia entre E e $E + \delta E$.

Vamos considerar, por exemplo, o caso relativamente simples de N partículas clássicas monoatômicas e livres, constituindo um gás ideal clássico, dentro de um recipiente de volume V , com energia entre E e $E + \delta E$. O hamiltoniano desse sistema é dado pela soma das energias cinéticas das partículas,

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2. \quad (191)$$

O hipervolume do espaço de fase acessível ao sistema pode ser escrito em termos da integral múltipla

$$\Omega(E, V, N; \delta E) = \int_V \cdots \int_V d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \int_{E \leq \mathcal{H}(q, p) \leq E + \delta E} \cdots \int d^3 p_1 \cdots d^3 p_N, \quad (192)$$

que depende de E , V , N e da contante δE .

Não se assustem! As integrais de posição fatorizam-se completamente e contribuem para Ω com um fator V^N (cada partícula está dentro de uma caixa de volume V). Portanto, se estivermos preocupados apenas com a dependência de Ω com o volume, temos

$$\Omega \sim V^N. \quad (193)$$

Também é fácil calcular a dependência com a energia E , no limite de um número N muito grande partículas. Levando em conta a forma do hamiltoniano, a integração deve ser feita numa região do espaço dos momentos em que

$$2mE \leq \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 \leq 2m(E + \delta E), \quad (194)$$

ou seja, numa hipercorona esférica, de raio $R = (2mE)^{1/2}$ e espessura $\delta R = \left[(2m)^{1/2} / 2E^{1/2} \right] \delta E \sim \delta E$, num espaço $3N$ -dimensional. Em duas dimensões, o "volume da hipercorona esférica" de raio R e espessura δR é uma "área" dada por $2\pi R \delta R$. Em três dimensões, o "volume da hipercorona esférica" de raio R e espessura δR é dado por $4\pi R^2 \delta R$. Então é fácil perceber que o volume da hipercorona esférica de raio R num espaço d -dimensional é dado por $A_d R^{d-1} \delta R$, em que deve ser duro, mas perfeitamente possível calcular o fator A_d . Portanto, tomando $d = 3N$, podemos escrever a dependência de Ω com o volume e a energia,

$$\Omega(E, V, N; \delta E) = A_{3N} V^N (2mE)^{\frac{1}{2}(3N-1)} \frac{(2m)^{1/2}}{2E^{1/2}} \delta E. \quad (195)$$

Agora podemos utilizar essa expressão para extrair pelo menos a dependência em relação a E e a V , no limite termodinâmico de um sistema muito grande ($E, V \rightarrow \infty$). Nesse caso, sem fazer nenhum cálculo, é fácil perceber que

$$\Omega(E, V, N; \delta E) \sim E^{\frac{3N}{2}} V^N. \quad (196)$$

O fator δE foi descartado, pois não tem nenhuma relevância no limite de N muito grande (note que, para δE fixo, o limite de $(\ln \delta E)/N$ vai a zero para $N \rightarrow \infty$). No momento, portanto, nem vale a pena se preocupar com o cálculo - perfeitamente possível - do volume de uma hipercorona num espaço hiperdimensional! Logo adiante vamos explorar algumas consequências desses resultados (inclusive a conexão com a forma da entropia de um gás ideal clássico).

4.3 Especificação do estado microscópico de um sistema: exemplo quântico

A utilização plena da mecânica quântica, que não exige modificações essenciais nas linhas mestras de formulação da mecânica estatística, está certamente

além das possibilidades desse curso. No caso quântico, o problema da contagem de estados microscópicos torna-se até mais direto e bem definido. Pelo menos para sistemas quânticos simples, não é difícil catalogar as “soluções estacionárias” da equação de Schroedinger com energia E (ou entre E e $E + \delta E$). Portanto, ao invés de enfrentar as complicações de um espaço de fase contínuo, vamos lidar com a coleção de estados quânticos acessíveis ao sistema.

Por exemplo, vamos considerar um sistema quântico artificial, uma espécie de “modelo de brinquedo”, mas que se refere a diversas situações de interesse físico, e que acaba sendo muito semelhante ao exemplo de difusão de partículas que nós discutimos anteriormente. A ideia consiste em escolher uma partícula (átomo) que pode ser encontrada num “estado fundamental”, com energia nula, ou num “estado excitado”, com energia $\epsilon > 0$. Estamos supondo que os outros estados excitados tenham uma energia muito maior e que nem seriam acessíveis. Além disso vamos supor que esse átomos estejam localizados (numa rede cristalina, por exemplo).

O problema consiste em obter o número de estados acessíveis a um sistema desse tipo quando se consideram N átomos com uma energia total E . Nesse caso há $N_1 = E/\epsilon$ átomos no estado excitado e $N_0 = N - E/\epsilon$ átomos no estado fundamental. Levando em conta os estados (distintos) de cada um desses átomos localizados, podemos raciocinar como no problema das urnas de Ehrenfest, considerando o número de maneiras distintas de distribuir N_0 átomos no estado fundamental (urna 1) e N_1 átomos no estado excitado (urna 2). O número total de microestados acessíveis ao sistema é dado pela fórmula binomial,

$$\Omega = \Omega(E, N) = \frac{N!}{N_0!N_1!} = \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! \left(\frac{E}{\epsilon}\right)!}, \quad (197)$$

em que Ω depende das variáveis macroscópicas E e N . Note que o volume nem entra nesse “modelo de brinquedo”, o que vai nos impedir de calcular certas propriedades, como a pressão. O postulado estatístico básico atribui exatamente a mesma probabilidade para cada um desses $\Omega(E, N)$ microestados.

Utilizando a fórmula de Stirling, é fácil verificar que

$$\ln \Omega = N \ln N - \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) \ln \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) - \left(\frac{E}{\epsilon}\right) \ln \left(\frac{E}{\epsilon}\right) + O(\ln N, \ln E), \quad (198)$$

em que os termos da ordem de $\ln N$ e $\ln E$ nem precisam ser escritos, pois vão desaparecer no “limite termodinâmico”. Nesse limite devemos considerar um “sistema muito grande”, isto é, com E e N tendendo a infinito, mas com a razão $E/N = u$ fixa. Definimos então a entropia por partícula,

$$s = \lim_{E, N \rightarrow \infty; E/N=u} k_B \frac{1}{N} \ln \Omega, \quad (199)$$

de onde vem

$$s = s(u) = k_B \left(\frac{u}{\epsilon} - 1 \right) \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) - k_B \frac{u}{\epsilon} \ln \frac{u}{\epsilon}. \quad (200)$$

A entropia termodinâmica é dada por

$$S = S(E, N) = Ns(u) \quad (201)$$

Mais adiante vamos ver que o próprio Boltzmann, muito antes das propostas de quantização de Planck, já tinha procurado evitar as complicações do espaço de fase clássico, considerado o problema de um gás de partículas ocupando níveis discretos de energia. Mas para Boltzmann essa discretização da energia, que talvez tenha até influenciado Planck, era apenas um artifício, utilizado com o objetivo de ilustrar o comportamento qualitativo de um gás real.

Após a formulação da mecânica quântica, percebeu-se que vários sistemas de interesse físico podem ser representados dessa mesma forma. Por exemplo, podemos considerar um conjunto de átomos de spin $1/2$ localizados numa rede cristalina, constituindo um modelo que foi capaz de dar conta do fenômeno do paramagnetismo. As partículas magnéticas são portadoras de um momento magnético permanente $\vec{\mu}$. Sob o ponto de vista clássico, o momento magnético $\vec{\mu}$ é um vetor tridimensional, contínuo, que pode apontar em qualquer direção do espaço. A energia de interação com um campo magnético externo \vec{H} é dada por

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H, \quad (202)$$

em que o eixo z foi escolhido ao longo da direção do campo e a componente μ_z do momento magnético é uma variável contínua (note que há uma tendência de alinhamento, que a energia de interação diminui quando a componente μ_z assume o seu valor máximo na direção do campo). Sob o ponto de vista



Figure 19: Estados quânticos de uma partícula magnética localizada com spin $1/2$.

quântico, no entanto, a componente μ_z do momento magnético pode assumir apenas um conjunto discreto de valores. No caso de partículas quânticas de spin $1/2$, a componente μ_z do momento magnético fica restrita a dois valores apenas, $+\mu_0$ e $-\mu_0$.

Vamos considerar o caso de um único íon magnético localizado, com spin $1/2$. Como já dissemos, há somente dois estados quânticos, com “spin para cima” ou “spin para baixo”, ao longo da direção do campo. Estados quânticos com magnetização $+\mu_0$ (spin para cima) têm energia de interação com o campo $-\mu_0 H$; estados com magnetização $-\mu_0$ (spin para baixo) tem energia de interação com o campo $+\mu_0 H$ (ver esquema da figura 1.5).

Vamos agora considerar outro exemplo, com 3 íons magnéticos localizados, de spin $1/2$ e momento magnético μ_0 , na presença de um campo externo. Há um total de $2^3 = 8$ estados microscópicos disponíveis: um estado com magnetização total $+3\mu_0$ (com os três spins para cima, na direção do campo) e energia de interação $-3\mu_0 H$; três estados com magnetização total $+\mu_0$ (com dois spins para cima e um spin para baixo) e energia de interação $-\mu_0 H$; três estados com magnetização total $-\mu_0$ (com dois spins para baixo e um spin para cima) e energia de interação $+\mu_0 H$; um estado com magnetização $-3\mu_0$ (todos os três spins para baixo, contrários à direção do campo), energia de interação $+3\mu_0 H$. Na figura 1.6 indicamos o esquema de microestados com as suas respectivas energias de interação com um campo externo.

Agora não é difícil analisar o problema de N íons localizados, de spin $1/2$, quando é dada a magnetização total M . Nesse caso há N_1 spins para cima e N_2 spins para baixo, tal que

$$N = N_1 + N_2 \tag{203}$$

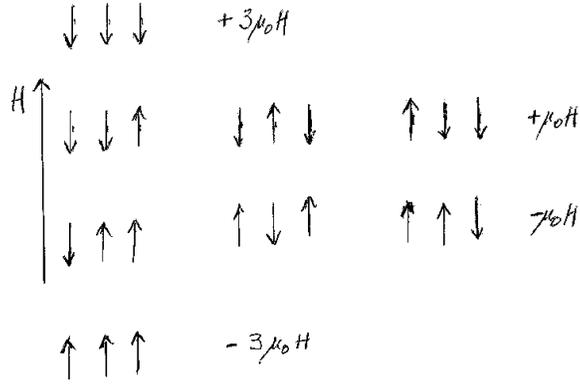


Figure 20: Estados quânticos de 3 partículas magnéticas localizadas, de spin $1/2$, na presença de um campo magnético (indicado pela seta da figura).

e

$$M = \mu_0 (N_1 - N_2), \quad (204)$$

ou seja,

$$N_1 = \frac{1}{2} \left(N + \frac{M}{\mu_0} \right); \quad N_2 = \frac{1}{2} \left(N - \frac{M}{\mu_0} \right)$$

O número total de estados microscópicos acessíveis a esse sistema com é dado por

$$\Omega = \Omega(M, N) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \frac{M}{2\mu_0} \right)! \left(\frac{N}{2} - \frac{M}{2\mu_0} \right)!}. \quad (205)$$

Levando em conta a mudança de variáveis, essa é a mesma expressão combinatória obtida anteriormente, tanto na análise do sistema de átomos de dois níveis quanto no problema do gás de partículas clássicas que podem estar no lado direito ou no lado esquerdo (dois níveis) de uma caixa dividida pela metade. Fórmulas combinatórias desse tipo são características de sistemas de partículas, não interagentes, com apenas dois níveis de energia. Mais adiante vamos voltar ao problema dos átomos de spin- $1/2$, que tem enorme relevância na teoria do magnetismo dos sólidos cristalinos.

5 Ensemble microcanônico

The microcanonical distribution is often employed as giving a representative ensemble for predicting the properties of a system which is itself known to be in a state of macroscopic equilibrium with an energy in the range E to $E + \delta E$. Indeed before the work of Gibbs it was the only ensemble extensively considered.

Richard C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 1938.

Numa situação em que a energia total esteja fixa (ou em que a energia total esteja confinada a uma faixa de valores entre E e $E + \delta E$, com δE fixo, mas $\delta E \ll E$) o conjunto de microestados acessíveis ao sistema (pontos do espaço de fase, no caso clássico; autoestados do operador hamiltoniano, no caso quântico) constitui o **ensemble microcanônico** da física estatística. Nessas condições, vale o postulado básico das **probabilidades iguais a priori**: todos os microestados do ensemble microcanônico são igualmente prováveis. Isso parece bastante razoável, pelo menos na ausência de vínculos ou informações adicionais sobre o sistema, mas deve ser justificado a posteriori, através das suas muitíssimas consequências.

Numa situação experimental realizamos medidas de sequências temporais de valores das grandezas dinâmicas. Os valores médios de uma grandeza representada pela função $f(t)$ são formalmente dados por expressões do tipo

$$\langle f(t) \rangle = \lim_{\tau} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f(t) dt, \quad (206)$$

onde o limite se refere a tempos muito longos ($\tau \rightarrow \infty$).

Na nossa formulação da mecânica estatística em equilíbrio, a variável tempo não entra no problema. O ensemble microcanônico constituiria uma representação instantânea de todos os microestados pelos quais o sistema físico poderia passar durante um intervalo de tempo muito grande. Portanto, uma média sobre os elementos do ensemble microcanônico seria idêntica à média temporal indicada acima. Esta é a “hipótese ergódica”, que pode ser provada apenas em alguns exemplos muito simples, como no caso de um oscilador harmônico unidimensional. Embora versões mais fracas da hipótese ergódica possam até ser matematicamente demonstradas, vamos adotar as médias no ensemble microcanônico como um postulado básico de trabalho da formulação da mecânica estatística.

5.1 Ensemble microcanônico e termodinâmica

Estamos agora preparados para estabelecer a relação entre o mundo microscópico, representado pelos microestados do sistema e as suas respectivas probabilidades, e o mundo macroscópico da termodinâmica. No caso do ensemble microcanônico, para uma energia fixa, ou admitindo variações da energia entre E e $E + \delta E$, a conexão com a termodinâmica é realizada através da **definição estatística de entropia**,

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E), \quad (207)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, que está sendo utilizada para fixar a dimensão da entropia (e estamos enfatizando a dependência de S e Ω com a energia E).

A grandeza $\Omega(E)$ pode ser interpretada como o volume do espaço de fase acessível ao sistema, no caso clássico, ou como um determinado número de autoestados, com a mesma energia E , no caso quântico. A entropia clássica, que pode apresentar problemas no regime de baixas temperaturas, é definida a menos de uma constante. A entropia quântica é definida através de um número (adimensional) de estados quânticos acessíveis.

Em que sentido as definições estatística e termodinâmica de entropia são equivalentes? Isso também se verifica a posteriori, através das suas consequências. Vamos analisar algumas dessas consequências, particularmente no caso de fluidos simples, e verificar que a definição estatística de entropia conduz, de fato, às propriedades da entropia termodinâmica de Clausius.

5.2 Troca de energia entre dois sistemas fracamente acoplados

Como primeiro exemplo das consequências da definição estatística de entropia, vamos considerar dois sistemas fluidos, A e B, envoltos por paredes rígidas e impermeáveis, com energias E_a e E_b (ver figura). O sistema composto permanece isolado, com energia total fixa, $E_a + E_b = E_0$ (constante). Num determinado instante, os sistemas A e B começam a trocar energia (na forma de calor) através de uma parede de separação ideal mas diatérmica. É importante haver interação entre os sistemas A e B, para que eles troquem energia, mas é fundamental que essa interação seja suficientemente fraca, pois estamos escrevendo simplesmente $E_a + E_b = E_0 = \text{constante}$, e desprezando um eventual termo E_{ab} de interação.

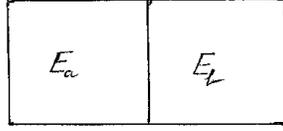


Figure 21: Dois sistemas, inicialmente isolados, com energias E_a e E_b . Em determinado momento a parede interna torna-se diatérmica.

Como o sistema composto tem energia fixa (E_0 é contante), todos os seus microestados são igualmente prováveis. Podemos então utilizar o postulado das probabilidades iguais a priori a fim de escrever uma expressão para a probabilidade $P(E)$ de encontrar o sistema A num estado microscópico com energia E . Seja $\Omega_a(E_a)$ o número de microestados acessíveis ao sistema A com energia E_a , e $\Omega_b(E_b)$ o número de microestados acessíveis ao sistema B, com energia E_b . Então o número de microestados do sistema composto, com $E_a = E$ e $E_b = E_0 - E$, é dado pelo produto $\Omega_a(E) \Omega_b(E_0 - E)$. Portanto, utilizando o postulado fundamental para o sistema composto, a probabilidade $P(E)$ é dada por

$$P(E) = \frac{\Omega_a(E) \Omega_b(E_0 - E)}{\Omega_c(E_0)}, \quad (208)$$

onde $\Omega_c(E_0)$, que pode ser escrito formalmente como

$$\Omega_c(E_0) = \sum_E \Omega_a(E) \Omega_b(E_0 - E), \quad (209)$$

é o número total de microestados acessíveis ao sistema composto (com energia fixa E_0).

Sob o ponto de vista estatístico, a situação final de equilíbrio deve ser dada pelo máximo de $P(E)$. Vamos então maximizar a expressão

$$\ln P(E) = \ln \Omega_a(E) + \ln \Omega_b(E_0 - E) - \ln \Omega_c(E_0). \quad (210)$$

No equilíbrio, temos

$$\frac{\partial \ln P(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega_a(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega_b(E')}{\partial E'} = 0, \quad (211)$$

onde $E = \tilde{E}$, e $E' = E_0 - \tilde{E}$. Introduzindo a definição estatística de entropia, podemos escrever

$$\left. \frac{\partial S_a(E)}{\partial E} \right]_{E=\tilde{E}} = \left. \frac{\partial S_b(E')}{\partial E'} \right]_{E'=E_0-\tilde{E}}. \quad (212)$$

Recordando agora a relação termodinâmica $1/T = \partial S/\partial E$, que não passa de uma definição de temperatura, temos finalmente

$$T_a = T_b, \quad (213)$$

que é a condição termodinamicamente intuitiva de equalização das temperaturas na situação final de equilíbrio de dois sistemas colocados em contato térmico!

Calculando a derivada segunda, temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln P(E)}{\partial E^2} &= \frac{\partial}{\partial E_a} \left(\frac{1}{k_B T_a} \right) + \frac{\partial}{\partial E_b} \left(\frac{1}{k_B T_b} \right) = \\ &= -\frac{1}{k_B T_a^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial E_a}{\partial T_a} \right)} - \frac{1}{k_B T_b^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial E_b}{\partial T_b} \right)} \leq 0. \end{aligned} \quad (214)$$

Essa desigualdade, que é fundamental para que se garanta a existência de um valor máximo, decorre da condição de estabilidade termodinâmica. A capacidade calorífica, dada por $\partial E/\partial T$, tem que ser necessariamente positiva num sistema termodinamicamente estável.

5.3 Interação térmica e mecânica entre dois sistemas fracamente acoplados

Vamos agora considerar a mesma situação anterior, com a possibilidade de trocar energia e trabalho mecânico entre os sistemas A e B. Devemos então lembrar que Ω é uma função da energia E e do volume V . A probabilidade de encontrar o sistema A com energia E e volume V , e o sistema B com energia $E_0 - E$ e volume $V_0 - V$, onde E_0 e V_0 são constantes, é dada por

$$P(E, V) = \frac{\Omega_a(E, V) \Omega_b(E_0 - E, V_0 - V)}{\Omega_c(E_0, V_0)}. \quad (215)$$

As equações para as primeiras derivadas de $\ln P(E, V)$ em relação a E e a V , que devem ser nulas na situação de máximo, suplementadas pela definição estatística de entropia, conduzem às condições de equilíbrio,

$$T_a = T_b \quad \text{e} \quad p_a = p_b, \quad (216)$$

ou seja, conduzem à equalização das temperaturas e pressões dos dois sistemas em contato térmico e mecânico! A discussão da estabilidade (sinal do hessiano), que envolve as segundas derivadas, é um pouco mais complicada. No entanto pode-se mostrar que a condição de máximo está relacionada a propriedades básicas de estabilidade térmica (capacidade calorífica positiva) e mecânica (a derivada do volume em relação à pressão, com temperatura constante, tem que ser negativa, $(\partial V/\partial p)_T < 0$).

De maneira análoga, poderíamos analisar a troca de energia e de partículas, ou a troca de energia, volume e partículas, entre dois sistemas em contato através de um elo fracamente interagente. Os resultados conhecidos da termodinâmica de equilíbrio são todos reproduzidos, dando apoio irrestrito à definição estatística de entropia.

5.4 Entropia do gás ideal clássico

Na seção anterior, a partir de argumentos geométricos, sem fazer nenhum cálculo explícito, nós escrevemos uma expressão assintótica (no limite termodinâmico) para o volume no espaço de fase acessível a um gás ideal clássico com energia entre E e $E + \delta E$ (com δE pequeno, mas fixo), volume V número de partículas N ,

$$\Omega(E, V, N; \delta E) \sim C_N V^N E^{3N/2}, \quad (217)$$

em que seria muito trabalhoso calcular o prefator C_N , que deve depender de N e de δE . Tomando o logaritmo dessa expressão, dividindo pelo número de partículas, e expressando o resultado em termos de E/N e de V/N , também temos

$$\frac{1}{N} \ln \Omega(E, V, N; \delta E) \sim \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{1}{N} \ln C_N + \frac{5}{2} \ln N,$$

em que pelo menos conseguimos identificar a dependência correta com a energia e o volume.

Lembrando a definição estatística de entropia, podemos introduzir uma função S_N , dependente de E , V , N e δE , tal que

$$\begin{aligned} \frac{1}{N}S_N &= \frac{k_B}{N} \ln \Omega(E, V, N; \delta E) = \\ &= k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{1}{N} \ln C_N + \frac{5}{2} \ln N \right]. \end{aligned} \quad (218)$$

A entropia termodinâmica, em termos da energia, do volume e do número de partículas, deve ser uma função extensiva, ou seja, deve depender do tamanho do sistema. Dobrando ou triplicando o tamanho do sistema, a entropia também dobra ou triplica. Portanto, para estabelecer a conexão entre a mecânica estatística e a termodinâmica, temos que definir uma entropia por partícula, no limite (termodinâmico) de um sistema muito grande. Matematicamente isso significa que devemos definir uma função entropia por partícula, $s = s(u, v)$, dependente da energia por partícula, $u = E/N$, e do volume específico ou volume por partícula, $v = V/N$, dada por

$$s = s(u, v) = \lim_{\substack{E, V, N \rightarrow \infty \\ (\frac{E}{N} = u; \frac{V}{N} = v)}} \frac{1}{N}S_N, \quad (219)$$

em que o limite é tomado para $E, V, N \rightarrow \infty$, com $E/N = u$ e $V/N = v$ fixos.

No nosso nível de tratamento desse problema, vamos ficar devendo a expressão de C_N , que depende do cálculo da área de uma hipersfera (e que está sujeita a correções que só foram esclarecidas através da mecânica estatística quântica). De qualquer forma, supondo que sejam feitas as correções devidas em C_N , e levando em conta que a entropia clássica é conhecida a menos de uma constante, temos o limite

$$s = s(u, v) = k_B \left[\ln v + \frac{3}{2} \ln u + c \right], \quad (220)$$

em que c é uma constante. Note a concavidade de s em relação a u e a v .

Vamos deixar para um exercício o cálculo exato de C_N , que não afeta o estabelecimento das equações de estado usuais do gás ideal (como vamos ver logo adiante). No entanto, o resultado clássico, sem as devidas correções, leva a certos efeitos sutis, como o aparecimento espúrio de uma “entropia de

mistura”, relacionada à quebra da homogeneidade em relação a N da equação fundamental. Esse efeitos foram percebidos por Boltzmann e Gibbs, e são discutidos até em trabalhos bem mais recentes. De qualquer forma o próprio Boltzmann percebeu que seria suficiente dividir a fórmula clássica de Ω por um “fator de contagem correta” $N!$ a fim de evitar quaisquer problemas. Mais adiante vamos mostrar que esse fator de contagem correta surge naturalmente no limite clássico da entropia de um gás ideal quântico.

Vamos examinar as consequências imediatas dessa forma de entropia. A primeira lei da termodinâmica para um fluido simples pode ser resumida pela expressão

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \quad (221)$$

significando que a variação da energia interna de um sistema é igual ao calor recebido menos o trabalho realizado pelo sistema. Inserindo a definição de Clausius de entropia, $\Delta S = \Delta Q/T$, e as definições de trabalho mecânico e trabalho químico, temos a forma diferencial ao longo de um processo de equilíbrio,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (222)$$

em que p é a pressão e μ o potencial químico. Portanto,

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (223)$$

de onde obtemos equações de estado para a temperatura e a pressão,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \quad \text{e} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}. \quad (224)$$

Como o número N fixo, temos uma expressão mais simples,

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{p}{T}dv, \quad (225)$$

de onde vem

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \quad \text{e} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u. \quad (226)$$

Utilizando a entropia por molécula do gás ideal monoatômico obtemos então as equações de estado

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{k_B}{u} \quad \text{e} \quad \frac{p}{T} = k_B \frac{1}{v}, \quad (227)$$

que se reduzem à lei de Boyle (ou lei dos gases perfeitos),

$$pv = k_B T, \quad (228)$$

e à famosa expressão da energia interna independente do volume,

$$u = \frac{3}{2} k_B T, \quad (229)$$

relacionada ao teorema clássico da equipartição da energia (e verificada através de medidas do calor específico dos gases monoatômicos diluídos a temperaturas suficientemente altas). Essas equações de estado, que constituem a definição usual de gás ideal monoatômico, certamente não poderiam ter sido obtidas através de raciocínio puramente termodinâmico.

É interessante notar que, em termos da temperatura e do volume específico, a entropia do gás ideal monoatômico clássico pode ser escrita como

$$s = k_B \left[\ln v + \frac{3}{2} \ln T \right] + \text{constante}. \quad (230)$$

Essa expressão tem problemas óbvios no limite de baixas temperaturas, pois $s \rightarrow -\infty$ para $T \rightarrow 0$. Esse comportamento, que viola a “terceira lei da termodinâmica”, só foi corrigido mais tarde, com o advento dos tratamentos quânticos.

Exercícios

1. Considere um sistema clássico de N osciladores harmônicos unidimensionais, não interagentes, localizados nos sítios de uma rede cristalina, dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k x_j^2 \right),$$

em que m é a massa e k a constante elástica de cada oscilador. Suponha que a energia esteja entre E e $E + \delta E$, $E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E$, com $\delta E \ll E$. A forma assintótica do volume do espaço de fase acessível a este sistema é dada por

$$\Omega(E, N) \sim C_N E^{\alpha N}.$$

Qual o valor do expoente α ? Qual a energia interna, a entropia e o calor específico desse sistema? Esse é um modelo clássico para descrever o comportamento do calor específico de um sólido cristalino. Qual a expressão da “lei de Dulong e Pétit” para o calor específico dos sólidos?

2. ** Obtenha uma expressão para o volume de uma hipersfera de raio R num espaço de d dimensões. Utilize esta expressão para calcular o volume $\Omega(E, V, N; \delta E)$ do espaço de fase acessível a um gás clássico de N partículas monoatômicas, não interagentes, dentro de um recipiente de volume V , com energia entre E e $E + \delta E$ (com δE fixo, mas bem menor do que E). Qual a função entropia $S = S(E, V, N)$ desse sistema? Qual a equação para a energia em função da temperatura? Qual a equação de estado usual desse gás ideal?

Sugestão: o volume da hipersfera pode ser obtido através de pequenas manipulações com a integral

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots dx_n \exp[-\alpha(x_1^2 + \dots + x_n^2)].$$

Nota: é necessário dividir $\Omega(E, V, N; \delta E)$ por $N!$ a fim de obter a entropia por partícula (no limite termodinâmico). Essa é a famosa correção introduzida por Boltzmann, relacionada ao "paradoxo de Gibbs", que normalmente se justifica apelando para o limite clássico das expressões quânticas (mas que até hoje dá margem a muitas discussões ...).

5.5 Comportamento termodinâmico do paramagneto ideal

Como já vimos, o número de estados microscópicos acessíveis a um paramagneto ideal, com N íons magnéticos localizados, de spin $1/2$, e magnetização total M é dado por

$$\Omega = \Omega(M, N) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - \frac{M}{2\mu_0}\right)! \left(\frac{N}{2} + \frac{M}{2\mu_0}\right)!}. \quad (231)$$

A conexão com a termodinâmica é obtida no limite $M, N \rightarrow \infty$, com a razão $m = M/N$ fixa. Utilizando a expansão assintótica podemos então escrever

$$\begin{aligned} \ln \Omega(M, N) &= N \ln 2 - \frac{1}{2} N \left(1 - \frac{m}{\mu_0}\right) \ln \left(1 - \frac{m}{\mu_0}\right) - \\ &\quad - \frac{1}{2} N \left(1 + \frac{m}{\mu_0}\right) \ln \left(1 + \frac{m}{\mu_0}\right) + O(\ln N), \end{aligned} \quad (232)$$

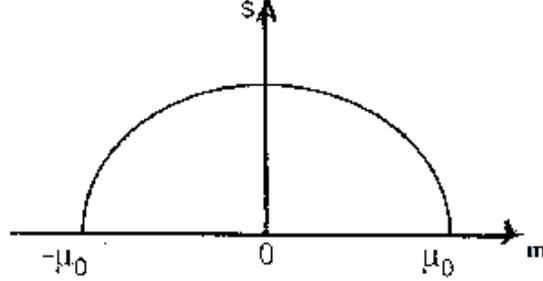


Figure 22: Entropia versus magnetização (por partícula) de um paramagneto ideal de spin 1/2.

em que não estamos nem escrevendo os termo da ordem de $\ln N$, que vão desaparecer no limite termodinâmico. Portanto, no limite $M, N \rightarrow \infty$, com a razão $m = M/N$ fixa, temos a entropia por íon magnético,

$$s = s(m) = \lim_{N \rightarrow \infty} k_B \frac{1}{N} \ln \Omega(E, N) = k_B \ln 2 - \frac{1}{2} k_B \left(1 - \frac{m}{\mu_0}\right) \ln \left(1 - \frac{m}{\mu_0}\right) - \frac{1}{2} k_B \left(1 + \frac{m}{\mu_0}\right) \ln \left(1 + \frac{m}{\mu_0}\right). \quad (233)$$

Na figura esboçamos a entropia por íon magnético em função de m . Note a concavidade dessa representação geométrica, característica das equações fundamentais da termodinâmica

Na presença de um campo magnético externo \vec{H} nós já mencionamos que a energia de interação de um íon magnético com esse campo é dada por $-\mu_z H$, em que estamos escolhendo o eixo z ao longo do campo. Portanto, considerando que os íons estejam localizados numa rede de N sítios, podemos escrever o hamiltoniano magnético,

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \mu_{zi} H.$$

Se estivermos trabalhando com íons de spin 1/2, a “variável de spin” μ_{zi} , em cada sítio i , pode assumir os valores $+\mu_0$ ou $-\mu_0$ apenas. Portanto,

no tipo de sistema ideal que estamos considerando, isto é, no caso do nosso “modelo de brinquedo”, que não inclui as interações entre os íons, a energia de interação com o campo externo, que é confundida com o próprio hamiltoniano magnético, é dada por

$$E' = -\mu_0 H N = -H M. \quad (234)$$

Alguns autores tomam esse energia E' como a própria energia interna do sistema. Mas preferimos seguir a uma linha termodinâmica mais cuidadosa, dizer que não há energia interna nesse modelo de brinquedo, pois os íons não interagem entre si. No nosso caso, E' é uma entalpia magnética do sistema (o campo H é o análogo da pressão de um fluido). Então, usando o formalismo termodinâmico, escrevemos

$$du = T ds + H dm. \quad (235)$$

Fazendo $du = 0$ (pois não há energia interna), temos

$$ds = -\frac{H}{T} dm, \quad (236)$$

de onde vem

$$-\frac{H}{T} = \frac{\partial s}{\partial m}. \quad (237)$$

Usando a expressão da entropia, $s = s(m)$, dada pela equação (233), temos

$$\frac{\partial s}{\partial m} = -\frac{k_B}{2\mu_o} \ln \frac{1 + \frac{m}{\mu_o}}{1 - \frac{m}{\mu_o}} = -\frac{k_B}{\mu_o} \tanh^{-1} \left(\frac{m}{\mu_o} \right), \quad (238)$$

de onde vem

$$-\frac{H}{T} = -\frac{k_B}{\mu_o} \tanh^{-1} \left(\frac{m}{\mu_o} \right), \quad (239)$$

ou seja,

$$m = \mu_o \tanh \frac{\mu_o H}{k_B T}, \quad (240)$$

que é a famosa “equação de Brillouin”, uma das expressões mas conhecidas do paramagnetismo. É claro que $m = 0$ quando $H = 0$, não havendo nenhuma possibilidade de descrever o fenômeno do ferromagnetismo (em que aparece uma magnetização espontânea mesmo na ausência de campo externo).

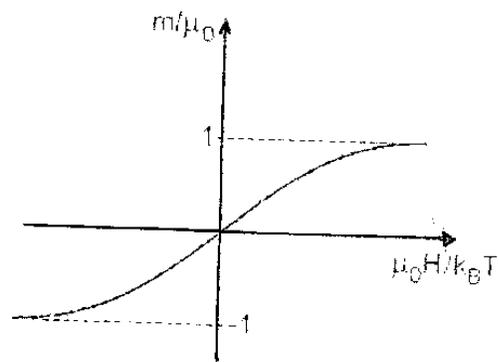


Figure 23: Magnetização (adimensional) por íon magnético contra o campo magnético aplicado (em unidades convenientes) para o sistema paramagnético ideal de spin $1/2$. Note a saturação, $m \rightarrow \pm 1$ para $H \rightarrow \pm\infty$. Note também o comportamento linear com o campo nas vizinhanças da origem (campos fracos).

Na figura abaixo representamos a magnetização m/μ_0 em função do campo H . Note a saturação da magnetização com o campo aplicado.

A suscetibilidade magnética é dada por

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H} = \frac{\mu_o^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu_o H}{k_B T}\right)}. \quad (241)$$

A campo nulo, temos a famosíssima “lei de Curie”,

$$\chi(T, H = 0) = \chi_0 = \frac{\mu_o^2}{k_B T}, \quad (242)$$

que é obedecida por muitos sais magnéticos, inclusive a temperaturas baixíssimas, podendo servir como um excelente termômetro secundário.

Exercícios

1- Formulação alternativa do modelo de um paramagneto ideal de spin $1/2$.

O modelo que está sendo tratado, para um paramagneto ideal com N íons magnéticos de spin $1/2$, não interagentes, localizados nos sítios de uma rede cristalina, na presença de um campo externo \vec{H} , poderia ter sido formulado de maneira um pouco mais sofisticada, certamente mais útil na presença de interações. O hamiltoniano desse paramagneto ideal, que representa a energia de interação com o campo, é dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = - \sum_{i=1}^N H \mu_{iz},$$

em que a soma é sobre os sítios da rede e μ_{iz} é a componente do vetor momento de dipolo magnético na direção do campo externo. No caso de spin $1/2$, a componente μ_{iz} pode assumir apenas dois valores, $+\mu_0$ e $-\mu_0$. Torna-se então interessante definir um conjunto de “variáveis de spin”, $\{\sigma_i\} = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$, tal que $\sigma_i = +1$ quando $\mu_{iz} = +\mu_0$ e $\sigma_i = -1$ quando $\mu_{iz} = -\mu_0$. Verifique que há 2^N configurações microscópicas das variáveis $\{\sigma_i\}$, que definem o análogo do espaço de fase do sistema. O hamiltoniano depende de cada configuração $\{\sigma_i\}$,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{\sigma_i\}) = -\mu_o H \sum_{i=1}^N \sigma_i.$$

Note que há enorme degenerescência, pois todas as configurações microscópicas com o mesmo número de “spins para cima” têm a mesma energia de interação com o campo. Dada a magnetização total M , mostre que a degenerescência Ω , isto é, o número total de estados microscópicos acessíveis ao sistema, pode ser escrita na forma de uma soma múltipla,

$$\Omega(M, N) = \left(\sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \right)' 1 = \sum'_{\{\sigma_i\}} 1,$$

sujeita á restrição

$$\sum_{i=1}^N \sigma_i = \frac{M}{\mu_0}.$$

Essa soma múltipla com a restrição de magnetização fixa é muito semelhante à integral múltipla que aparece no cálculo do volume do espaço de fase acessível ao gás ideal monoatômico clássico. Só que o problema discreto é muito mais fácil. Mostre que a restrição na soma significa que devemos considerar apenas configurações microscópicas tal que

$$N_1 - N_2 = \sum_{i=1}^N \sigma_i = \frac{M}{\mu_0}.$$

Levando em conta que $N_1 + N_2 = N$, obtenha N_1 e N_2 em função de M e de N , e mostre que

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - \frac{M}{2\mu_0}\right)! \left(\frac{N}{2} + \frac{M}{2\mu_0}\right)!},$$

como já havíamos obtido anteriormente.

2-** Paramagneto ideal de spin 1. Considere um modelo de N íons magnéticos localizados nos sítios de uma rede cristalina, dado pelo “hamiltoniano de spin”

$$\mathcal{H} = D \sum_{j=1}^N S_j^2,$$

onde $D > 0$ e as “variáveis de spin” S_j podem assumir os valores $-1, 0$, ou $+1$, para qualquer sítio j da rede. Dado o “momento de quadrupolo”,

$$Q = \sum_{j=1}^N S_j^2,$$

obtenha uma expressão para o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema, $\Omega(Q, N)$. A partir dessa expressão, obtenha a entropia por íon, $s = s(q)$, onde $q = Q/N$. Obtenha também o calor específico c em termos da temperatura T . Esboce um gráfico de c contra T , verificando a ocorrência de um máximo achatado (efeito Schottky). Esboce um gráfico da entropia contra a temperatura. Quais são os valores limites da entropia para $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$?

5.6 A entropia como grandeza aditiva

A entropia dos sistemas termodinâmicos é uma função aditiva. Isto é, a entropia termodinâmica de um sistema composto é a soma das entropias dos subsistemas que o constituem.

Vamos ver o significado estatístico dessa aditividade. Inicialmente consideramos o caso mais simples de dois sistemas isolados, A e B, com energias E_a e E_b . É claro que o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema composto por A e B será dado por

$$\Omega_c(E_a + E_b) = \Omega_a(E_a) \Omega_b(E_b), \quad (243)$$

que é um mero produto de Ω_a e Ω_b . A própria definição estatística de entropia é sugerida por esta expressão: como os números de estados acessíveis se multiplicam e as entropias se somam, nada mais natural do que definir a entropia como o logaritmo do número de estados acessíveis. Então temos

$$\begin{aligned} S_c(E_c) &= k_B \ln \Omega_c(E_a + E_b) = \\ &= k_B \ln \Omega_a(E_a) + k_B \ln \Omega_b(E_b) = S_a(E_a) + S_b(E_b). \end{aligned} \quad (244)$$

A situação fica mais complicada quando os subsistemas A e B podem trocar energia (ou seja, quando estão em interação). Neste caso temos

$$\Omega_c(E_c) = \sum_{E=0}^{E_c} \Omega_a(E) \Omega_b(E_c - E). \quad (245)$$

No limite de grandes valores de N podemos mostrar uma das propriedades mais características da mecânica estatística: a soma pode ser assintoticamente substituída pelo seu termo máximo! Então, no limite $N \rightarrow \infty$, temos

$$\Omega_c(E_c) \sim \Omega_a(\tilde{E}) \Omega_b(E_c - \tilde{E}), \quad (246)$$

onde \tilde{E} é o valor da energia E que maximiza o produto $\Omega_a(E)\Omega_b(E_c - E)$. Portanto, temos

$$S_c(E_c) \sim S_a(\tilde{E}) + S_b(E_c - \tilde{E}), \quad (247)$$

ou seja, no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) a entropia do sistema composto é dada pela soma das entropias dos subsistemas simples (calculadas em função da energia mais provável ou energia interna termodinâmica de cada subsistema). Este resultado, que talvez não seja intuitivo, mas que é produto típico do comportamento probabilístico de grandes números, pode ser rigorosamente provado para as categorias mais importantes de sistemas de interesse físico. É importante observar que a definição estatística de entropia somente se aplica quando devidamente suplementada pelo limite termodinâmico de sistemas suficientemente grandes!

5.7 Gás de Boltzmann

Vamos analisar um modelo muito simplificado de um gás clássico, constituído por N partículas, com energia total E , dentro de um recipiente de volume V , introduzido pelo próprio Boltzmann a fim de elucidar o papel desempenhado pela teoria das probabilidades na mecânica estatística. Bem antes da formulação de qualquer hipótese quântica sobre a discretização da energia, com a finalidade de evitar as complicações do espaço de fase clássico, Boltzmann propôs um modelo em que as partículas de um gás somente poderiam ser encontradas em pequenas células, com valores discretos de energia, $\epsilon_j = j\epsilon$, onde $\epsilon > 0$ e $j = 0, 1, 2, \dots$. O estado microscópico desse gás ficaria completamente especificado conhecendo-se a energia de cada partícula. Boltzmann chamava estes estados microscópicos de configurações do gás e propunha que todas as configurações possíveis fossem igualmente prováveis.

Consideremos o número total de configurações correspondentes a uma situação em que N_0 partículas tenham energia 0, N_1 partículas tenham energia $\epsilon_1 = \epsilon$, N_2 partículas tenham energia $\epsilon_2 = 2\epsilon$, e assim por diante. Vamos designar o conjunto desses estados microscópicos (configurações) pelo símbolo

$$\{N_0, N_1, N_2, \dots\} = \{N_j\}. \quad (248)$$

Lançando mão dos mesmos argumentos combinatórios que já foram utilizados nas seções anteriores, não é difícil perceber que o número total de estados microscópicos sujeitos ao conjunto de números de ocupação $\{N_j\}$, isto é, tal que N_0 partículas tenham energia 0, N_1 partículas tenham energia $\epsilon_1 = \epsilon$,

N_2 partículas tenham energia $\epsilon_2 = 2\epsilon$, e assim por diante, deve ser dado pela expressão

$$\Omega \{N_0, N_1, N_2, \dots\} = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\dots}. \quad (249)$$

Como todas estas configurações são igualmente prováveis, a probabilidade de encontrar o fluido em qualquer das configurações desse tipo, isto é, pertencentes ao conjunto de configurações definidas por $\{N_0, N_1, N_2, \dots\}$, pode ser formalmente escrita como

$$P \{N_0, N_1, N_2, \dots\} = C \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\dots}, \quad (250)$$

onde C é uma constante (de normalização). Note que a constante C é dada por uma soma sobre configurações,

$$\frac{1}{C} = \sum_{conf} \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\dots}. \quad (251)$$

Para valores grandes do número total de partículas N e da energia total E , podemos maximizar a probabilidade $P \{N_0, N_1, N_2, \dots\}$ a fim de encontrar a distribuição mais provável, $\{\widetilde{N}_0, \widetilde{N}_1, \widetilde{N}_2, \dots\}$, que também deve corresponder à distribuição média (em outras palavras, os desvios relativos devem ser extremamente pequenos, tendendo a zero com $1/\sqrt{N}$). De acordo com o procedimento usual, vamos maximizar $\ln P \{N_0, N_1, N_2, \dots\}$ em relação às suas variáveis. No entanto, é importante notar que há duas condições de vínculo,

$$\sum_j N_j = N \quad (252)$$

e

$$\sum_j \epsilon_j N_j = E, \quad (253)$$

que também devem ser levadas em conta (pois o número total N de partículas e a energia total E estão fixos).

Para maximizar uma função de várias variáveis com alguns vínculos, é comum construir outra função,

$$F(N_0, N_1, N_2, \dots; \alpha, \beta) = \ln P \{N_0, N_1, N_2, \dots\} -$$

$$\alpha \left(\sum_j N_j - N \right) - \beta \left(\sum_j \epsilon_j N_j - E \right), \quad (254)$$

incluindo os “multiplicadores de Lagrange” α e β . A função F deve ser maximizada em relação a todas as suas variáveis (e os multiplicadores de Lagrange eliminados pelas condições de vínculo). Utilizando agora a série assintótica de Stirling, que deve funcionar muito bem no limite de números grandes, é fácil mostrar que

$$\frac{\partial F}{\partial N_j} = -\ln N_j - \alpha - \beta \epsilon_j = 0, \quad (255)$$

ou seja,

$$\widetilde{N}_j = \exp[-\alpha - \beta \epsilon_j]. \quad (256)$$

Eliminado o multiplicador α através do vínculo do número total, ainda temos

$$\frac{\widetilde{N}_j}{N} = \frac{\exp[-\beta \epsilon_j]}{\sum_k \exp[-\beta \epsilon_k]}, \quad (257)$$

que não passa de uma forma discreta da distribuição de Maxwell das velocidades moleculares.

Para fazer contato com a forma usual da distribuição de velocidades moleculares, vamos considerar o limite de uma distribuição contínua de energias cinéticas, $\epsilon = m \vec{v}^2/2$. Nesse limite contínuo, podemos escrever

$$\frac{\widetilde{N}_j}{N} \rightarrow \Phi(\vec{v}) d^3 \vec{v} = A \exp\left[-\frac{\beta m \vec{v}^2}{2}\right] d^3 \vec{v}, \quad (258)$$

onde A é uma constante de normalização e $\Phi(\vec{v}) d^3 \vec{v}$ representa a fração de moléculas do gás tal que as componentes v_i da velocidade, com $i = x, y, z$, estejam entre v_i e $v_i + dv_i$. Levando em conta que $\vec{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, e que $d^3 v = dv_x dv_y dv_z$, a condição de normalização é dada por

$$\iiint \Phi(\vec{v}) d^3 \vec{v} = A \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\beta m v_x^2}{2}\right] dv_x \right]^3 = 1, \quad (259)$$

de onde obtemos

$$A = (\beta m/2\pi)^{3/2}. \quad (260)$$

Utilizando agora o vínculo de energia, suplementado pela expressão conhecida da energia interna de um gás ideal monoatômico em função da temperatura, temos a forma integral

$$\int \left(\frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right) \Phi(\vec{v}) d^3v = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (261)$$

Notando que a integral tripla novamente se fatoriza, e recorrendo mais uma vez a integrais gaussianas, obtemos o multiplicador de Lagrange $\beta = 1/(k_B T)$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

Em resumo, confirma-se dessa maneira que a distribuição de Maxwell é dada por

$$\Phi(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\beta m \vec{v}^2}{2} \right), \quad (262)$$

com $\beta = 1/(k_B T)$. É claro que

$$\Phi(\vec{v}) = f(v_x) f(v_y) f(v_z), \quad (263)$$

com distribuições gaussianas normalizadas, da forma

$$f(v_x) = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta m v_x^2}{2} \right), \quad (264)$$

para cada componente cartesiana das velocidades.

6 Ensemble canônico

“We consider especially ensembles of systems in which the index (or logarithm) of probability of phase is a linear function of energy. The distribution, on account of its unique importance in the theory of statistical equilibrium, I have ventured to call canonical, and the divisor of the energy, the modulus of the distribution. The moduli of ensembles have properties analogous to temperature, in that equality of the moduli is a condition of equilibrium with respect to exchange of energy, when such exchange is made possible.”

J. W. Gibbs, “Elementary Principles In Statistical Mechanics: Developed With Especial Reference To The Rational Foundation Of Thermodynamics”, Scribner’s, New York, 1902.

“One of the crowning achievements of nineteenth century physics was the development of the statistical (microscopic) basis of thermodynamics. While much of the ideas of this development originated with Maxwell and Boltzmann, it was Gibbs’ work that more directly influenced our present formulation of equilibrium statistical mechanics”,

C. N. Yang, em Phase Transitions and Critical Phenomena, volume 1, editado por C. Domb e M. S. Green, Academic Press, New York, 1972.

No ensemble microcanônico, o sistema sob consideração está isolado, com energia contante. No entanto, na maioria das situações de interesse físico o sistema está em contato com algum tipo de reservatório. Por exemplo, vamos considerar um sistema em contato com um reservatório térmico, que permite trocas de energia, mas mantém a temperatura constante. Essa é a situação do “ensemble canônico”, contribuição original de Gibbs, que simplifica bastante os cálculos da mecânica estatística. No limite termodinâmico, é possível mostrar que os ensembles microcanônico e canônico, embora descrevendo situações físicas distintas, são equivalentes sob o ponto de vista termodinâmico.

Vamos considerar um sistema S acoplado a um reservatório térmico R através de uma parede diatérmica (pode haver troca de energia entre S e R , mas a parede é ideal; ver o esquema da figura abaixo). O sistema global, contendo S e R , está isolado, com energia total fixa. Portanto, supondo que o sistema S esteja no estado microscópico j , com energia E_j , temos

$$E_j + E_R = E_0 = \text{constante}, \quad (265)$$

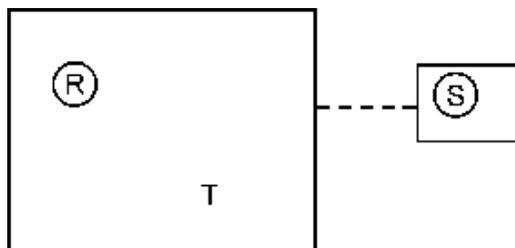


Figure 24: Sistema S em equilíbrio térmico com um reservatório R (a temperatura T).

em que E_R é a energia do reservatório térmico R , e E_0 é a energia (constante) do sistema total.

Como o sistema total tem energia fixa, podemos utilizar o postulado das probabilidades iguais a priori para escrever, pelo menos formalmente, a probabilidade P_j de encontrar o sistema S no estado j ,

$$P_j = C \Omega_R(E_0 - E_j), \quad (266)$$

onde C é uma constante e $\Omega_R(E_R)$ é o número de estados microscópicos do reservatório com energia $E_R = E_0 - E_j$. Note que estamos considerando um particular estado j do sistema S ; estamos então acoplando este particular microestado j com todos os microestados compatíveis do reservatório. Vamos agora tomar o logaritmo de P_j e escrever uma expansão de Taylor para E_j pequeno. Temos então

$$\begin{aligned} \ln P_j &= \ln C + \ln \Omega_R(E_0 - E_j) = \\ &= \ln C + \ln \Omega_R(E_0) + \left. \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} (-E_j) + \dots \end{aligned} \quad (267)$$

Levando em conta que $S_R = k_B \ln \Omega_R$ é a entropia do reservatório, a temperatura vai ser dada por $1/T = \partial S_R / \partial E$. Então podemos escrever

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{E_j}{k_B T} + \dots \quad (268)$$

Os termos de ordem superior devem ser muito pequenos. Por exemplo, a derivada segunda de $\ln \Omega_R(E)$ é dada por

$$\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega_R(E) = \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{k_B T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial E}. \quad (269)$$

No limite de um reservatório suficientemente “parrudo”, a temperatura é constante e $\partial T/\partial E \rightarrow 0$. Então, no limite desse reservatório ótimo, vamos escrever

$$P_j \propto \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right). \quad (270)$$

Normalizando esta distribuição de probabilidades, e introduzindo uma notação típica da física estatística,

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (271)$$

temos a distribuição dos estados (canônicos) de Gibbs,

$$P_j = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_j), \quad (272)$$

em que

$$Z = \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad (273)$$

é a função canônica de partição.

O “fator de Boltzmann” $\exp(-\beta E_j)$ é proporcional à probabilidade de ocorrência do microestado j , com energia E_j , do sistema S (em contato com o reservatório térmico a temperatura T). Embora tenha a forma usual da distribuição de Maxwell-Boltzmann para um gás ideal, é importante notar que este fator refere-se agora a um microestado do sistema S . A função canônica de partição Z é dada por uma soma sobre microestados do sistema S (que não deve ser confundida com uma soma sobre valores da energia!). O ensemble canônico de Gibbs é constituído pelo conjunto dos microestados j do sistema S associados às suas respectivas probabilidades P_j .

Utilizando a distribuição canônica, é simples escrever uma expressão para a energia média,

$$\langle E_j \rangle = \sum_j E_j P_j = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (274)$$

que, no limite termodinâmico, vai ser identificada com a energia interna do sistema S .

No ensemble canônico a energia varia, flutua, e não é difícil calcular as flutuações em torno do seu valor médio. Com um pouquinho de álgebra,

pode-se mostrar que

$$\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle = \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle. \quad (275)$$

Utilizando estas duas relações, temos

$$\frac{\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle}{\langle E_j \rangle^2} = -\frac{1}{\langle E_j \rangle^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle = \frac{k_B T^2 c_V}{Nu^2}, \quad (276)$$

em que $\langle E_j \rangle = Nu$ é a energia interna do sistema (proporcional ao número de partículas N) e $c_V = \partial u / \partial T$ é o calor específico a volume constante. Portanto, o desvio relativo da energia comporta-se como $1/\sqrt{N}$, justificando a identificação do valor médio $\langle E_j \rangle$ com a energia interna $U = Nu$.

Esse último resultado é uma das expressões mais importantes da mecânica estatística. O ensemble canônico somente funciona porque esse desvio relativo se anula para N suficientemente grande, possibilitando a identificação do valor esperado $\langle E_j \rangle$ com a energia interna termodinâmica. Esse mesmo resultado, praticamente com a mesma notação, foi publicado independentemente pelo jovem Einstein, em artigo de 1904, anterior ao seu "annus mirabilis", e por Gibbs, com muito mais detalhe, no seu texto famoso de 1902. Nessa época Einstein não conhecia o texto e nem os métodos de Gibbs, que ele passou a apreciar muitos anos mais tarde.

6.1 Conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica

A conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica é feita através da função canônica de partição Z . A idéia consiste em transformar a soma sobre estados numa soma sobre valores da energia,

$$Z = \sum_k \exp(-\beta E_k) = \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E), \quad (277)$$

em que $\Omega(E)$ é o número de microestados do sistema S com energia E . Vamos agora escrever

$$Z = \sum_E \exp\{-\beta [E - k_B T \ln \Omega(E)]\} = \sum_E \exp\{-\beta [E - TS(E)]\}. \quad (278)$$

No limite termodinâmico, é possível “substituir a soma pelo seu termo máximo”, que é uma técnica comum em física estatística, justificada no limite termodinâmico, na mesma linha da expansão de Stirling. Temos então

$$Z \sim \exp \left\{ -\beta \min_E [E - TS(E)] \right\} = \exp \{-\beta F\}, \quad (279)$$

em que

$$F = F(T) = \min_E [E - TS(E)] = U - TS \quad (280)$$

é a energia livre de Helmholtz associada ao sistema S . Portanto, a conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica se faz através da forma assintótica

$$F \sim -k_B T \ln Z, \quad (281)$$

que deve ser calculada no limite termodinâmico. O conhecimento da energia livre de Helmholtz permite o estabelecimento de todas as propriedades termodinâmicas do sistema sob consideração.

6.2 Exemplo: gás ideal monoatômico clássico

Como já vimos, o gás ideal monoatômico clássico de N partículas é caracterizado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2. \quad (282)$$

O símbolo discreto j corresponde a um ponto no espaço de fase clássico. A soma sobre o conjunto $\{j\}$ de microestados corresponde a uma integral (múltipla) no espaço de fase clássico. Portanto, a função canônica de partição desse gás clássico é dada por uma integral múltipla no espaço de fase,

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N d^3 p_1 \dots d^3 p_N \exp \left[- \sum_{i=1}^N \frac{\beta}{2m} \vec{p}_i^2 \right], \quad (283)$$

onde os prefatores $N!$ e h^{3N} , em que h é a constante de Planck, colocados de forma ad-hoc, são provenientes do limite clássico da formulação quântica (como se pode mostrar no contexto dos gases quânticos). As integrais sobre as posições são restritas ao volume V do sistema, e as integrais sobre os momentos são totalmente irrestritas (isto é, reduzem-se a integrais gaussianas). Por simplicidade, estamos omitindo os símbolos de vetor nos elementos de

integração. Essa enorme integral múltipla é "falsa", pois acaba se fatorizando em termos de todas as suas variáveis. Por exemplo, temos N integrais do tipo

$$\int d^3r_1 = V, \quad (284)$$

pois as partículas estão dentro de um volume V . Temos também N integrais do tipo

$$\begin{aligned} \int d^3p_1 \exp \left[-\frac{\beta}{2m} \vec{p}_1^2 \right] &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \exp \left[-\frac{\beta}{2m} (p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2) \right] = \\ &= \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1x} \exp \left[-\frac{\beta}{2m} p_{1x}^2 \right] \right\}^3 = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (285)$$

Obtemos assim a função de partição

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2}. \quad (286)$$

A partir dessa última expressão, temos

$$\ln Z = N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \ln T + N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1 \right] + O(\ln N). \quad (287)$$

Portanto, no limite termodinâmico ($N, V \rightarrow \infty$, com a razão V/N fixa), temos a energia livre de Helmholtz,

$$\begin{aligned} F = -k_B T \ln Z &= -N k_B T \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} N k_B T \ln T - \\ &\quad - N k_B T \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1 \right], \end{aligned} \quad (288)$$

de onde é possível obter todas as propriedades termodinâmicas desse sistema.

A energia interna é dada por

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (289)$$

que é a expressão conhecida do gás ideal monoatômico clássico.

Levando em conta a definição da energia livre de Helmholtz, $F = U - TS$, escrevemos a forma diferencial

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (290)$$

Portanto, F é de fato uma função de T , V e N , $F = F(T, V, N)$, com as derivadas

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = Nk_B T \frac{1}{V}, \quad (291)$$

de onde recuperamos a famosa equação de estado do gás ideal, $pV = Nk_B T$, e

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk_B \ln T + Nk_B \ln \frac{V}{N} + Nk_B c, \quad (292)$$

com a constante c dada por

$$c = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B}{h^2} + 1. \quad (293)$$

Temos então, de forma bem mais simples, os mesmos resultados que já haviam sido obtidos no contexto do ensemble microcanônico, com as constantes corretas que provêm de um cálculo quântico.

Nesse caso do gás ideal, é interessante notar que as integrais múltiplas na expressão de Z ficam totalmente fatorizadas. De fato, podemos escrever

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad (294)$$

com

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3r \int d^3p \exp \left[-\frac{\beta p^2}{2m} \right] \quad (295)$$

que pode ser interpretada como a função canônica de partição para uma única partícula! Este tipo de fatorização sempre ocorre no tratamento de sistemas não interagentes como esse exemplo do gás ideal. No entanto, na presença de interações entre as partículas as integrais múltiplas não se fatorizam e o problema pode ficar consideravelmente complicado! O fator de correção $N!$, que é inserido de forma “ad-hoc” nos cálculos envolvendo o espaço de fase clássico, tem uma longa história: pode ser justificado pela indistinguibilidade das partículas quânticas, e foi proposto por Gibbs, muitos anos antes da mecânica quântica, a fim de resolver defeitos associados à “entropia de mistura” dos gases ideais. A constante de Planck h foi colocada porque também surge naturalmente no limite clássico das expressões correspondentes para o gás ideal quântico.

6.3 Exemplo: paramagneto ideal de spin 1/2

Vamos considerar novamente o problema de N íons localizados, de spin 1/2, não interagentes, na presença de um campo externo H . Utilizando a notação desenvolvida anteriormente, cada configuração microscópica é dada pelo conjunto de “variáveis de spin” $\{\sigma_i\}$, em que $\sigma_i = +1$ quando $\mu_{iz} = +\mu_0$ e $\sigma_i = -1$ quando $\mu_{iz} = -\mu_0$. Dada uma configuração microscópica $\{\sigma_i\}$, temos o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{\sigma_i\}) = -\mu_o H \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (296)$$

Podemos então escrever a função canônica de partição

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(\beta\mu_o H \sum_{i=1}^N \sigma_i\right). \quad (297)$$

Como no caso da integral múltipla no espaço de fase clássico, que aparece no problema do gás ideal, essa soma se fatoriza, pois não há acoplamentos entre variáveis de spin distintas, e o cálculo de Z se torna trivial (por exemplo, verifique de maneira explícita o caso de apenas dois ou três íons magnéticos). Então temos

$$\begin{aligned} Z &= \left[\sum_{\sigma_1=\pm 1} \exp(\beta\mu_o H \sigma_1) \right] \left[\sum_{\sigma_2=\pm 1} \exp(\beta\mu_o H \sigma_2) \right] \cdots \left[\sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp(\beta\mu_o H \sigma_N) \right] = \\ &= \left[\sum_{\sigma=\pm 1} \exp(\beta\mu_o H \sigma) \right]^N = Z_1^N, \end{aligned} \quad (298)$$

com

$$Z_1 = \sum_{\sigma=\pm 1} \exp(\beta\mu_o H \sigma) = 2 \cosh(\beta\mu_o H). \quad (299)$$

Essa fatorização é a marca registrada dos problemas não interagentes. Tudo se passa como se pudéssemos considerar a “função de partição de uma única partícula”, facilitando muito os cálculos e o próprio raciocínio físico. Note que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = \ln Z_1 = \ln [2 \cosh(\beta\mu_o H)], \quad (300)$$

de onde se torna simples obter as propriedades termodinâmicas desse sistema.

O valor esperado do hamiltoniano, correspondente à energia (média) de interação com o campo externo, é dado por

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\mu_0 H N \tanh(\beta \mu_0 H), \quad (301)$$

de onde temos o valor médio do momento magnético por íon,

$$m = \mu_0 \tanh(\beta \mu_0 H), \quad (302)$$

e a suscetibilidade magnética,

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H} = \frac{\mu_0^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2(\beta \mu_0 H)}. \quad (303)$$

A campo nulo, obtemos a famosa lei de Curie,

$$\chi_0 = \frac{\mu_0^2}{k_B T}, \quad (304)$$

que já tinha sido deduzida no contexto do ensemble microcanônico.

Também poderíamos ter obtido a função canônica de partição a partir da degenerescência

$$\Omega(N_1, N_2 = N - N_1) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \quad (305)$$

dos estados microscópicos com o mesmo número de “spins para cima” N_1 (e de spins para baixo, $N_2 = N - N_1$). Esses estados têm energia

$$E(N_1, N_2 = N - N_1) = -\mu_0 N_1 H + \mu_0 (N - N_1) H. \quad (306)$$

Portanto, a função canônica de partição também pode ser escrita como

$$Z = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \exp[\beta \mu_0 N_1 H - \beta \mu_0 (N - N_1) H], \quad (307)$$

que fornece o mesmo resultado obtido anteriormente.

Exercícios

1- Considere um sistema clássico de N osciladores harmônicos unidimensionais, localizados nos sítios de uma rede cristalina, caracterizado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k x_j^2 \right),$$

em que m é a massa e k a constante elástica de cada oscilador. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição $Z = Z(\beta)$, com $k_B T = 1/\beta$. Qual a expressão da energia interna por oscilador, $u = u(T)$? Qual a expressão do calor específico, $c = c(T)$?

2- Vamos agora considerar a versão quântica do mesmo sistema de osciladores harmônicos não interagentes e localizados nos sítios de uma rede unidimensional. Esse problema foi resolvido por Einstein em 1906, baseando-se na proposta recente de Planck para a quantização da energia na análise da radiação do corpo negro. Os níveis de energia de cada oscilador são dados por

$$\epsilon_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \text{ com } n = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

em que \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , e ω_0 é uma frequência fundamental. Note que estamos incluindo a energia de ponto zero, que não era conhecida na época do trabalho de Einstein.

(i) Levando em conta que a função canônica de partição se fatoriza, obtenha uma expressão para a energia interna u por oscilador em função da temperatura T . Esboce um gráfico de u contra T . Qual a expressão de u no limite clássico ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$)?

(ii) Obtenha uma expressão para a entropia por oscilador em função da temperatura. Esboce um gráfico da entropia contra a temperatura. Qual a expressão da entropia no limite clássico?

(iii) Esboce um gráfico do calor específico em função da temperatura. Qual a expressão do calor específico no limite clássico?

Numa abordagem mais sofisticada das vibrações da rede cristalina, levando em conta interações, a frequência fundamental deve depender de cada “modo normal de oscilação”. Esse problema foi estudado por Peter Debye, que encontrou a forma geralmente observada, $c_V \sim T^3$, do comportamento do calor específico dos sólidos a baixas temperaturas.

3- Considere um modelo de N íons magnéticos localizados nos sítios de

uma rede cristalina, definido pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H} = D \sum_{j=1}^N S_j^2,$$

em que $D > 0$ e as variáveis de spin S_j podem assumir os valores -1 , 0 , ou $+1$, para qualquer sítio j da rede.

(i) Obtenha a função de partição canônica $Z(\beta)$ associada a este sistema.

(ii) Obtenha expressões para o valor médio $u = u(T) = \langle \mathcal{H} \rangle / N$, a entropia por spin, $s = s(T)$, e o calor específico desse sistema. Compare com os resultados obtidos no contexto do ensemble microcanônico.

(iii) Esboce gráficos da energia e da entropia em função da temperatura. Indique claramente o comportamento dessas grandezas nos limites $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$.

4- Um sistema de N partículas clássicas ultra-relativísticas, dentro de um recipiente de volume V , a uma dada 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 desse sistema. Calcule a entropia por partícula como função da temperatura e do volume específico. Qual a expressão do calor específico a volume constante.

5- Utilize o formalismo canônico para mostrar que a entropia pode ser escrita em termos do conjunto de probabilidades $\{P_j\}$ dos estados de Gibbs,

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j,$$

que é uma expressão análoga à entropia de Shannon ou entropia de informação (normalmente escrita sem a constante e Boltzmann e com o logaritmo na base 2).

Mostre também que essa expressão continua válida no ensemble microcanônico. Neste caso, $P_j = 1/\Omega$, há Ω estados acessíveis ao sistema, e a entropia se reduz à forma conhecida, $S = k_B \ln \Omega$.

6- Poderíamos agora introduzir um postulado de maximização da entropia, dada pela equação obtida no exercício anterior,

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j,$$

para uma distribuição arbitrária de probabilidades, $\{P_j\}$, sujeita a determinados vínculos. No caso do ensemble canônico, temos os vínculos de normalização e o valor médio da energia (energia interna termodinâmica),

$$\sum_j P_j = 1, \quad \sum_j E_j P_j = U.$$

Usando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, devemos então maximizar a função

$$f(\{P_j\}, \lambda_1, \lambda_2) = -k_B \sum_j P_j \ln P_j - \lambda_1 \left(\sum_j P_j - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_j E_j P_j - U \right).$$

Mostre que

$$P_j = \frac{\exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}{\sum_j \exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}.$$

O multiplicador de Lagrange λ_2 pode ser então identificado com o inverso da temperatura absoluta, reproduzindo a distribuição de probabilidades característica do ensemble canônico.

6.4 Teorema da equipartição da energia

O “teorema” da equipartição da energia é um resultado clássico, que pode ser demonstrado no contexto do ensemble canônico, e que já apareceu algumas vezes no decorrer desse texto, desde o tratamento do modelo de Krönig-Clausius. De forma imprecisa, costuma-se dizer que cada grau de liberdade de um sistema clássico contribui para a energia interna com um termo da forma $k_B T/2$.

Ao invés de graus de liberdade, vamos nos referir ao número de termos quadráticos no hamiltoniano do sistema clássico. Vamos ainda supor que os coeficientes desses termos quadráticos sejam positivos, e que eles estejam

associados a coordenadas generalizadas que podem assumir qualquer valor sobre o eixo real.

Por exemplo, vamos considerar um oscilador hamônico unidimensional, dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}kx^2, \quad (308)$$

em que a massa m e a constante elástica k são parâmetros positivos, e as variáveis canônicas x e p_x são definidas sobre valores reais. As médias canônicas devem ser calculadas com a distribuição normalizada,

$$p(\mathcal{H}) = \frac{1}{Z_1} \exp\left(-\frac{\beta}{2m}p_x^2 - \frac{\beta k}{2}x^2\right), \quad (309)$$

com

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{\beta}{2m}p_x^2 - \frac{\beta k}{2}x^2\right) = \\ &= \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \exp\left(-\frac{\beta}{2m}p_x^2\right) \right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{\beta k}{2}x^2\right) \right] = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta k}\right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (310)$$

em que demos ênfase à fatorização da integral dupla.

Vamos agora calcular o valor esperado de um dos termos quadráticos do hamiltoniano. Por exemplo, temos

$$\left\langle \frac{1}{2}kx^2 \right\rangle = \frac{1}{Z_1} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{2}kx^2 \exp\left(-\frac{\beta}{2m}p_x^2 - \frac{\beta k}{2}x^2\right). \quad (311)$$

De novo, a integral dupla pode ser fatorizada. Então

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2}kx^2 \right\rangle &= \frac{1}{Z_1} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \exp\left(-\frac{\beta}{2m}p_x^2\right) \right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{2}kx^2 \exp\left(-\frac{\beta k}{2}x^2\right) \right] = \\ &= \frac{\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \right] \frac{1}{2}k \left[\frac{1}{2} \frac{2}{\beta k} \left(\frac{2\pi}{\beta k}\right)^{1/2} \right]}{\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \right] \left[\left(\frac{2\pi}{\beta k}\right)^{1/2} \right]} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_B T, \end{aligned} \quad (312)$$

que é o resultado usual do teorema da equipartição. Da mesma forma, podemos mostrar que

$$\left\langle \frac{1}{2m} p_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (313)$$

ou que

$$\left\langle \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} k x^2 \right\rangle = k_B T. \quad (314)$$

Na presença de diversas variáveis, a demonstração é análoga, mesmo que os coeficientes dos termos quadráticos contenham outras variáveis canônicas, distintas da variável de integração, mas desde que esses coeficientes sejam sempre positivos e que as integrais se realizem sobre todo o eixo real.

6.5 Gás de moléculas diatômicas

“...the analogy between billiard balls and molecules fails as soon as we begin to consider questions of internal vibrations and the transfer of their energy to the surrounding space. The analogy that has served us for a long time, breaks down at last. For the motion of billiard balls, as of all objects of this scale of size, is governed by the well-known Newtonian laws, whereas the internal motion of molecules, and their transfer of energy to the surrounding space in the form of radiation, are now believed to be governed by an entirely different system of laws.”

Sir James Jeans, An introduction to the kinetic theory of Gases, Cambridge U. P., 1940

O hamiltoniano de uma molécula diatômica pode ser escrito como a soma de um termo translacional, devido ao movimento do centro de massa, e de “termos internos”, de rotação e de vibração,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{transl} + \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{vib}. \quad (315)$$

Considerando um gás de N moléculas diatômicas não interagentes, a função canônica de partição tem a forma

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad (316)$$

em que a função Z_1 , associada a uma única molécula, deve levar em conta os estados de translação, rotação e vibração.

Para ir adiante nos cálculos, precisamos propor um modelo de molécula que possa ser tratado matematicamente sob o ponto de vista clássico ou quântico. Vamos fazer uma simplificação, desprezando o movimento de vibração, e considerando o modelo de um rotor rígido para representar uma molécula de dois átomos iguais. O hamiltoniano desse rotor é dado pela soma de dois termos: (i) a energia cinética (de translação) do centro de massa, dada por

$$\mathcal{H}_{transl} = \frac{1}{2M} \vec{P}^2, \quad (317)$$

em que $M = 2m$ é a massa total da molécula e \vec{P} é o momento do centro de massa; e (ii) a energia cinética de rotação, bem mais complicada, dada por

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{p_\theta^2}{ma^2} + \frac{p_\varphi^2}{ma^2 \sin^2 \theta}, \quad (318)$$

em que p_θ e p_φ são os momentos canonicamente conjugados às coordenadas generalizadas de posição θ e φ (ou seja, as coordenadas esféricas que localizam o rotor rígido de raio a). No final do século XIX a mecânica newtoniana já tinha passado por aperfeiçoamentos matemáticos notáveis, dando origem em particular às formulações lagrangiana e hamiltoniana, que devem ser usadas para construir o espaço de fase clássico. É provável que parte dos alunos não tenham sido expostos a essas formulações mais sofisticadas da mecânica. Nesse caso é importante que o instrutor faça um esforço para se explicar, lembrando inclusive que os pesquisadores do final do século XIX já trabalhavam com modelos mecânicos muito mais elaborados do que esse rotorzinho. Dados \mathcal{H}_{transl} e \mathcal{H}_{rot} , temos

$$Z_1 = Z_{1trans} \cdot Z_{1rot}, \quad (319)$$

com

$$Z_{1trans} = \int d^3 \vec{R} \int d^3 \vec{P} \exp \left(-\frac{\beta \vec{P}^2}{2M} \right) = V \left(\frac{2\pi M}{\beta} \right)^{3/2}, \quad (320)$$

que é um resultado simples e conhecido, e

$$Z_{1rot} = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \exp \left[-\frac{\beta p_\theta^2}{ma^2} - \frac{\beta p_\varphi^2}{ma^2 \sin^2 \theta} \right] = \frac{8\pi^2 ma^2}{\beta}. \quad (321)$$

Portanto, levando em conta os dois fatores de Z_1 , temos

$$\ln Z_1 = -\frac{5}{2} \ln \beta + \dots, \quad (322)$$

em que só escrevemos o termo dependente de β (da temperatura). A partir dessa expressão, calculamos a energia interna por molécula,

$$u = \frac{5}{2} k_B T, \quad (323)$$

que leva ao resultado famoso,

$$c_V = \frac{5}{2} k_B, \quad (324)$$

para o calor específico a volume constante do gás diluído de moléculas diatômicas.

Valores constantes para o calor específico eram a tônica dos modelos clássicos, garantidos pelo “teorema da equipartição da energia”. A grosso modo, já vimos que a energia interna por partícula é dada pelo produto de $k_B T/2$ pelo número de termos quadráticos (graus de liberdade) no hamiltoniano da molécula. No entanto, a partir de meados do século XIX todos os resultados experimentais já indicavam a variação com a temperatura do calor específico dos gases, embora aparecessem patamares de valor constante. Esse foi um enorme problema, que os modelos clássicos, apesar de toda a sua sofisticação, jamais conseguiram resolver. Nós já nos referimos à quantização introduzida por Einstein para explicar o calor específico (de vibração) dos sistemas sólidos. O mesmo tipo de quantização pode ser introduzido para tratar separadamente os graus vibracionais ou rotacionais da molécula diatômica.

Numa abordagem quântica muito simples, a função de partição de molécula única associada aos graus vibracionais de liberdade é dada pela expressão usual do oscilador harmônico,

$$Z_{1vib} = \sum_{n=0,1,2,\dots} \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right]^{-1}, \quad (325)$$

em que \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e ω é uma frequência angular fundamental. A partir dessa expressão de Z_{1vib} , podemos calcular a energia interna e o calor específico associados à quantização dos graus

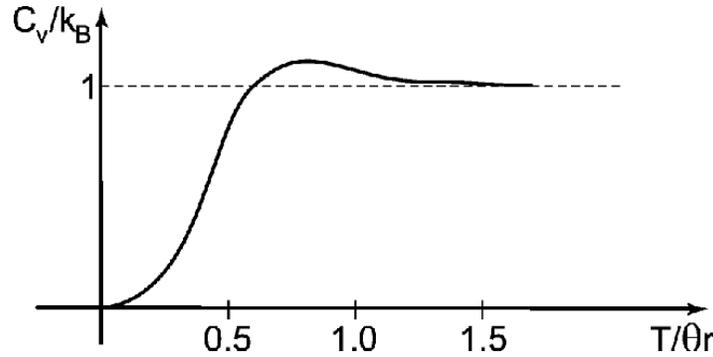


Figure 25: Calor específico rotacional em função da temperatura.

vibracionais de liberdade. Costuma-se definir uma temperatura vibracional típica, $k_B T_{vib} = \hbar\omega$, tal que

$$Z_{1vib} \sim \frac{T}{T_{vib}} \quad (326)$$

para $T \gg T_{vib}$, situação em que se recuperam todos os resultados clássicos (favor verificar). No outro extremo de temperaturas, $T \ll T_{vib}$, é possível mostrar que o calor específico se anula exponencialmente com a temperatura (verificar!).

A quantização do movimento rotacional (do momento angular associado ao rotor) é um pouco mais envolvida. Nas disciplinas introdutórias de mecânica quântica aprende-se que

$$Z_{1rot} = \sum_{J=0,1,2,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I} J(J+1)\right], \quad (327)$$

em que $I = 2ma^2$ é o momento de inércia do rotor e o número quântico J está associado ao momento angular. Essa soma é mais complicada, mas também dá origem a uma temperatura característica, $k_B T_{rot} = \hbar^2/2I$, que deve ser comparada com T_{vib} para dar uma ideia da relevância de cada conjunto de graus de liberdade. Numericamente não é difícil esboçar o perfil do calor específico rotacional com a temperatura (ver gráfico abaixo). No limite de baixas temperaturas ($T \ll T_{rot}$) o calor específico rotacional vai a zero exponencialmente com a temperatura (mostre esse resultado).

6.6 Sistemas anômalos - entropia de Tsallis

.... em preparação

7 Gás real - equação de van der Waals

A lei dos gases perfeitos, ou lei de Boyle, $pV = Nk_B T$, exemplo paradigmático de resultado fenomenológico, conhecida desde o século XVII, pode ser obtida no formalismo canônico a partir de um hamiltoniano clássico de partículas não interagentes, levando em conta apenas os termos de energia cinética. Na presença de interações, o problema dos gás clássico fica complicado.

Vamos considerar, por exemplo, o hamiltoniano de um sistema de N partículas clássicas interagentes,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (328)$$

Em geral, o potencial V é restrito a interações entre pares, dependendo apenas da distância entre as partículas,

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (329)$$

A função canônica de partição é dada por

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \left(\int_V d^3 \vec{r}_i \int d^3 \vec{p}_i \right) \exp \left[- \sum_{i=1}^N \frac{\beta}{2m} \vec{p}_i^2 - \sum_{i < j} \beta \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right]. \quad (330)$$

Esse problema é intratável analiticamente, mesmo com formas muito simples do potencial interatômico $\varphi(r)$. As integrais sobre os momentos se fatorizam, dão os resultados conhecidos para os gases ideais, para qualquer forma de potencial. Mas as integrais sobre as posições, restritas ao volume V , é que se tornam o grande problema. Vamos então escrever

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} Q_N, \quad (331)$$

com

$$Q_N = \prod_{i=1}^N \left(\int_V d^3 \vec{r}_i \right) \exp \left[- \sum_{i < j} \beta \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right]. \quad (332)$$

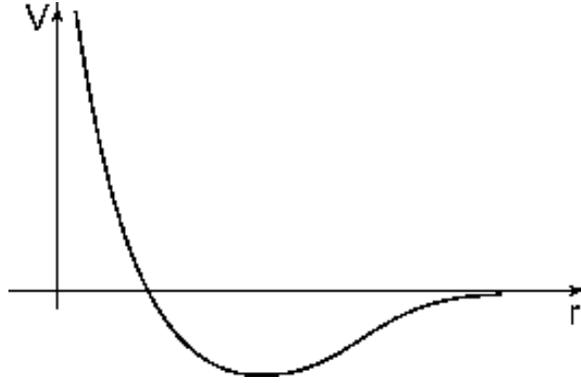


Figure 26: Potencial intermolecular típico (contra a distância entre as duas moléculas)

Na figura abaixo desenhamos um potencial intermolecular típico, com uma parte altamente repulsiva, a curtas distâncias, representando a impenetrabilidade da matéria, e uma pequena parte atrativa, com um mínimo, que tende a zero de forma suficientemente rápida com o aumento da distância intermolecular. O potencial $r^6 - r^{12}$, de Lennard-Jones,

$$\varphi(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (333)$$

com os parâmetros ε e r_0 positivos, é uma forma muito utilizada em física atômica. Note que para distâncias grandes o potencial de Lennard-Jones é atrativo, e se comporta com $1/r^6$, de acordo com teoria para a atração eletrostática entre partículas neutras. Outra possibilidade frequentemente utilizada é um poço de potencial infinito a curtas distâncias, com uma pequena parte atrativa, e que depois se anula, dado pela forma

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_1 \\ -\varepsilon, & r_1 < r < r_2 \\ 0, & r > r_2. \end{cases} \quad (334)$$

Em todos esses casos, mesmo com $\varepsilon = 0$ nessa última forma de potencial, não é possível obter uma expressão analítica para Q_N .

Embora não haja soluções analíticas, é claro que foram desenvolvidos muitos métodos para abordar esse problema. Com o potencial nulo, $\varphi = 0$,

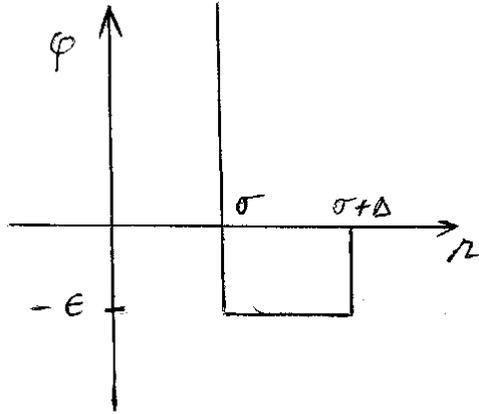


Figure 27: Potencial intermolecular de "caroço duro" (potencial φ contra a distância intermolecular r). Note a parte atrativa para $\sigma < r < \sigma + \Delta$.

para um gás ideal, temos $Q_N = V^N$, de onde é possível obter a expressão usual da função de partição canônica Z do gás ideal monoatômico e a lei de Boyle, que pode ser escrita na forma $p/(k_B T) = N/V = \rho$. Na presença de interações, a lei de Boyle seria apenas o primeiro termo, para densidades pequenas, de uma expansão bem mais geral em série de potências de ρ . Costuma-se então escrever a "expansão do virial" para um gás real,

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B\rho^2 + C\rho^3 + \dots, \quad (335)$$

em que o primeiro termo, para $\rho \ll 1$, que é a lei de Boyle, corresponde a uma situação muito diluída. Ajustes experimentais indicam que os "coeficientes de virial" podem inclusive depender da temperatura (ver tabelas de dados das propriedades dos gases).

7.1 Equação de van der Waals

essa seção ainda precisa ser escrita!

7.2 Modelo do gás de rede

Por enquanto, ainda não temos poder de fogo matemático para introduzir certas aproximações na função de partição de um gás real, com um potencial intermolecular minimamente realista, a fim de calcular coeficientes de virial como B ou C . Vamos então recorrer a uma enorme simplificação, que nos permite ir um pouco adiante nos cálculos estatísticos. Ao invés de enfrentar o problema no espaço de fase clássico, de caráter contínuo, a ideia consiste em introduzir o modelo de um “gás de rede”. Vamos dividir o volume de um recipiente em V células iguais, que podem ser ocupadas por um conjunto de N partículas de um gás, de tal forma que não haja mais do que uma única partícula em cada célula, simulando dessa forma o “caroço duro” do potencial intermolecular a curtas distâncias. Nesse “gás de rede”, com $N \leq V$, as V células podem ser caracterizadas pelo conjunto de variáveis de ocupação $\{t_i = 0, 1; i = 1, \dots, V\}$. Cada célula pode estar vazia ($t_i = 0$) ou ocupada por uma única partícula ($t_i = 1$). As configurações microscópicas acessíveis ao sistema estão submetidas ao vínculo do número fixo de partículas,

$$N = \sum_{i=1}^V t_i. \quad (336)$$

Até esse ponto, as partículas estão submetidas apenas a um potencial intermolecular de caroço duro, que impede a ocupação múltipla das células. Poderíamos, no entanto, introduzir uma pequena parte atrativa, entre células vizinhas mais próximas, a fim de simular as interações atrativas, de curto alcance, dos potenciais intermoleculares. Escreve-se então um termo de energia

$$\mathcal{H}(\{t_i\}) = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j, \quad (337)$$

com $\epsilon > 0$, em que a notação (i, j) indica que a soma deve ser feita sobre pares de células vizinhas mais próximas.

No ensemble canônico, a uma temperatura T , na presença de N partículas, com $N \leq V$, a função de partição é dada por uma soma sobre configurações, com a restrição do número fixo de partículas,

$$Z_N = Z(T, V, N) = \sum_{\{t_i\}, N = \sum_{i=1}^V t_i} \exp \left[\beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right]. \quad (338)$$

O cálculo dessa soma restrita, no entanto, é um problema difícil, quase tão difícil quanto o cálculo da função de partição do gás real no espaço de fase clássico, mas que pode ser feito em algumas circunstâncias. Em termos gerais, esse problema está relacionado com o famoso modelo de Ising do ferromagnetismo. Embora não seja tão interessante sob o ponto de vista físico, é possível obter uma solução exata no caso de uma rede unidimensional, que apresenta certo interesse matemático. Em duas dimensões, há uma famosa solução exata, considerada um verdadeiro “tour de force” matemático da mecânica estatística, produzindo uma forma de calor específico que diverge logaritmicamente em determinada temperatura crítica.

Esse problema pode ser facilmente resolvido para $\epsilon = 0$, na ausência de interações atrativas. Nesse caso, temos

$$Z_N = Z(T, V, N) = \sum_{\{t_i\}, N = \sum_{i=1}^V t_i} 1 = \frac{V!}{N!(V-N)!}, \quad (339)$$

pois a soma restrita se reduz trivialmente à contagem do número de combinações de V objetos (células) em N situações (partículas). Portanto,

$$\frac{1}{N} \ln Z_N \sim v \ln v - (v-1) \ln (v-1), \quad (340)$$

com $v = V/N$, no limite termodinâmico (para $N, V \rightarrow \infty$, com $v = V/N$ fixo). A partir dessa expressão, temos a energia livre de Helmholtz por partícula,

$$f = -k_B T [v \ln v - (v-1) \ln (v-1)], \quad (341)$$

de onde vem a equação de estado

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v} = k_B T \ln \frac{v}{v-1}, \quad (342)$$

que também pode ser escrita na forma

$$\frac{p}{k_B T} = -\ln(1-\rho), \quad (343)$$

com $\rho = 1/v = N/V$. Essa é a lei de Boyle para um “gás de rede ideal”, sem a parte atrativa do potencial intermolecular.

Exercício

A partir da equação (343), esboce um gráfico de $p/k_B T$ contra a densidade ρ . Mostre que p em função de ρ é uma curva lisa, que não poderia explicar nenhum tipo de coexistência entre duas fases, como é explicado pela equação fenomenológica de van der Waals. Obtenha um desenvolvimento de $p/k_B T$ em termos de potências da densidade ρ . Mostre que o primeiro termo desse desenvolvimento corresponde à forma usual da lei de Boyle. Obtenha os coeficientes de virial desse modelo.

Vamos agora considerar uma deformação do modelo de gás de rede, seguindo ideais que foram utilizadas por J. D. van der Waals na sua tese famosa de 1873 para tratar um sistema de partículas interagentes. Vamos fazer uma tentativa de obter uma equação do mesmo tipo da celebrada equação de van der Waals, capaz de prever um ponto crítico, abaixo do qual se torna possível a coexistência do fluido em duas fases distintas, líquida e gasosa. A ideia consiste em supor que as interações atrativas sejam de longuíssimo alcance, mas muito fracas, envolvendo de forma absolutamente igual todos os pares de partículas. Dessa forma escrevemos o “hamiltoniano de van der Waals”,

$$\mathcal{H}(\{t_i\}) \implies \mathcal{H}_{vdw} = -\frac{\epsilon}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N t_i t_j, \quad (344)$$

em que a soma sobre pares vizinhos foi substituída por uma soma dupla, sobre todos as células, a fim de incluir todos os pares possíveis. Note que a interação foi dividida pelo fator 2, para não contar os pares duas vezes, e pelo fator V , para que a energia seja extensiva, isto é, para que exista uma energia por partícula no limite termodinâmico. A soma dupla irrestrita se escreve como o quadrado de uma soma simples. Portanto,

$$\mathcal{H}_{vdw} = -\frac{\epsilon}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N t_i t_j = -\frac{\epsilon}{2V} \left(\sum_{j=1}^N t_j \right)^2 = -\frac{\epsilon}{2} V \left(\frac{N}{V} \right)^2, \quad (345)$$

em que se percebe que a energia por célula é proporcional ao quadrado da densidade (de acordo com o raciocínio do trabalho original de van der Waals). Costuma-se dizer que essa forma de energia corresponde a uma aproximação de “campo médio”, em que as partículas perdem a sua individualidade, ficando sujeitas apenas a um efeito médio da presença das outras partículas.

Levando em conta a forma do hamiltoniano (345), que depende apenas de N e V , fica muito simples obter a função canônica de partição desse “gás

de rede de van der Waals”,

$$\begin{aligned}
 Z_{vdw} &= \sum_{\{t_i\}, N=\sum_{i=1}^V t_i} \exp \left[\frac{\beta\epsilon}{2V} \left(\sum_{i=1}^V t_i \right)^2 \right] = \\
 &= \frac{V!}{N!(V-N)!} \exp \left[\frac{\beta\epsilon}{2} V \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right]. \quad (346)
 \end{aligned}$$

Portanto, no limite termodinâmico, temos

$$\frac{1}{N} \ln Z_{vdw} = [v \ln v - (v-1) \ln (v-1)] + \frac{1}{2} \beta\epsilon \left(\frac{N}{V} \right), \quad (347)$$

de onde obtemos a energia livre de Helmholtz e uma equação de estado,

$$p = k_B T \ln \frac{v}{v-1} + \frac{1}{2} \epsilon \frac{1}{v^2}, \quad (348)$$

que é o análogo da equação de van der Waals para esse gás de rede. É interessante analisar essa equação, que também leva a um ponto crítico e separação de fases. Essa é uma equação um pouco mais complicada, mas que tem as mesmas qualidades - e os mesmos defeitos - da celebrada equação fenomenológica de van der Waals. Tente, por exemplo, esboçar alguns gráficos de p contra ρ para valores característicos da temperatura.

8 Estatística da radiação - lei de Planck

“Today and tomorrow we shall be occupied with the application of the theory of radiant heat, and it will appear that we reach in this apparently quite isolated domain conclusions which a thorough test shows are compatible with experiment. Naturally, we take as a basis the electromagnetic theory of heat radiation, which regards the rays as electromagnetic waves of the same kind as light rays. ... We shall utilize the time today in developing in bold outline the important consequences which follow from the electromagnetic theory for the characteristic quantities of heat radiation, and tomorrow we seek to answer, through the calculation of the entropy, the question concerning the dependence of these quantities upon the temperature, as was done last week for ideal gases.”

Max Planck, “Eight Lectures on Theoretical Physics - University of Columbia Lectures”, Berlin, 1909 (versão para o inglês de A. P. Wills, Dover, 1998).

As propriedades da radiação de um corpo aquecido foram bastante exploradas na segunda metade do século XIX. Por exemplo, construíam-se redes de difração para medir, em função da frequência, a energia da radiação emitida por um pequeno orifício na parede de uma cavidade mantida a uma certa temperatura T . A figura abaixo representa uma dessas medidas experimentais, para a densidade de energia emitida $u(\nu)$ em função da frequência ν . Sabia-se que curvas desse tipo dependem da temperatura - o máximo se desloca para valores maiores da frequência quando a temperatura aumenta - e que não dependem do material ou da forma geométrica da cavidade. A integral sobre todas as frequências - correspondente à área sob a curva da figura - fornece a densidade de energia,

$$u = \int_0^{\infty} u(\nu) d\nu, \quad (349)$$

que deve ser um valor finito!

figura

Segundo uma lei empírica, proposta por Wien em 1893, a densidade de energia deve se comportar de acordo com a forma

$$u(\nu) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (350)$$

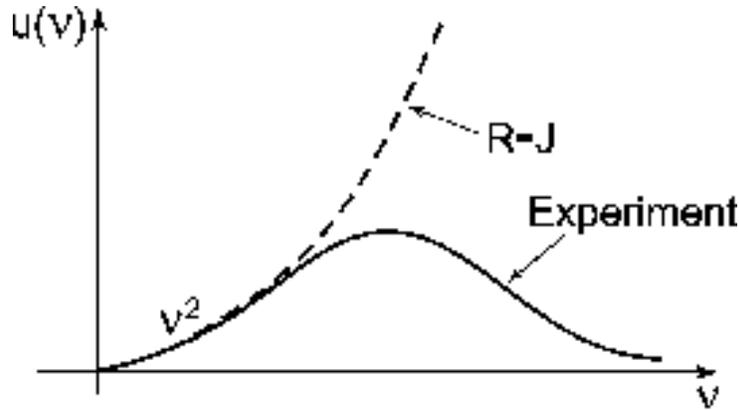


Figure 28: Radiação do corpo negro: densidade da energia u contra a frequência ν . A curva pontilhada corresponde à lei clássica de Rayleigh-Jeans, que funciona bem para frequências baixas.

em que f é uma função da razão ν/T , com comportamentos adequados para $\nu \rightarrow 0$ e para $\nu \rightarrow \infty$. A partir dessa expressão, temos

$$u = \int_0^{\infty} \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu = \left[\int_0^{\infty} x^3 f(x) dx \right] T^4 = \sigma T^4, \quad (351)$$

que é a famosa “lei de Stefan-Boltzmann”, proposta empiricamente por Stefan em 1879 e justificada por Boltzmann alguns anos depois através de uma das primeiras aplicações da termodinâmica fora do domínio estrito das máquinas térmicas. O valor máximo de $u(\nu)$ em função de ν , dado pela equação

$$3f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu}{T}f'\left(\frac{\nu}{T}\right) = 0, \quad (352)$$

deve corresponder a um valor bem definido, $\nu_{\max}/T = \text{constante}$, que é a chamada “lei do deslocamento de Wien”.

A termodinâmica, no entanto, é claramente insuficiente para nos dar a forma da função $f(\nu/T)$, forçando-nos então a recorrer a modelos específicos. A cavidade aquecida é um recipiente preenchido pela radiação eletromagnética em equilíbrio com as paredes, a determinada temperatura. O eletromagnetismo maxwelliano nos ensina que os componentes da radiação

(dos campos elétricos ou magnéticos) obedecem uma equação de onda com a velocidade característica da luz.

Vamos simplificar o problema, considerando excitações da forma $u = u(x, t)$, dependentes de uma única dimensão x e do tempo t . Nesse caso, a equação de onda, que é idêntica à equação das cordas vibrantes da mecânica elementar, é dada por

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0, \quad (353)$$

em que c é a velocidade da luz. Adotando soluções que oscilam harmonicamente no tempo, com frequência angular ω , da forma

$$u(x, t) = f(x) \text{sen}(\omega t), \quad (354)$$

reduzimos o problema à solução de uma equação diferencial ordinária,

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{\omega^2}{c^2} f = 0, \quad (355)$$

que corresponde à “lei de Hooke” para o movimento de um oscilador harmônico simples. A solução geral dessa equação é conhecida,

$$f(x) = A \cos(kx) + B \text{sen}(kx), \quad (356)$$

em que A e B são constantes arbitrárias, dependentes das condições de contorno, e

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (357)$$

Portanto, dada a frequência angular ω , temos uma solução geral,

$$u(x, t) = [A \cos(kx) + B \text{sen}(kx)] \text{sen}(\omega t), \quad (358)$$

que corresponde a um “modo normal” de oscilação desse sistema.

A enumeração dos “modos normais” está associada às “condições de contorno”, que podem ser escolhidas de várias maneiras, com resultados equivalentes no limite termodinâmico de uma caixa muito grande (com comprimento $L \rightarrow \infty$, no nosso caso unidimensional). Adotando condições periódicas de contorno, devemos ter

$$u(x, t) = u(x + L, t), \quad (359)$$

para quaisquer valores de x e t . Essa relação é satisfeita desde que kL seja um múltiplo de 2π , ou seja, com a escolha

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{2\pi}{L} 3, \pm \frac{2\pi}{L} 4, \pm \frac{2\pi}{L} 5, \dots, \quad (360)$$

que define uma coleção de modos normais em que o sistema fica decomposto. Note que

$$\omega^2 = k^2 c^2, \quad (361)$$

de onde vem

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c}, \quad (362)$$

em que ν é a frequência de oscilação.

No espaço tridimensional esses cálculos são análogos, embora um pouquinho mais complicados. Ao invés de um único “número de onda” k , temos um “vetor de onda”, com três componentes, $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$. Considerando uma cavidade cúbica de lado L , com condições periódicas de contorno, temos

$$k_x = \pm \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \pm \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \pm \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (363)$$

em que n_x , n_y e n_z são números inteiros, e

$$\omega^2 = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) c^2. \quad (364)$$

Cada vetor de onda $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$, definido pela tríade k_x , k_y e k_z , corresponde a um modo normal de oscilação, a um oscilador harmônico associado a determinada frequência da radiação eletromagnética. Portanto, pelo teorema da equipartição da energia, cada modo normal contribui para a energia interna desse sistema com um fator $k_B T$. A energia interna total é dada por

$$U = \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} (k_B T). \quad (365)$$

No limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$) o espaçamento entre valores sucessivos de k_x , dado por $2\pi/L$, torna-se muito pequeno, da mesma forma que os espaçamentos associados às componentes k_y e k_z , justificando assim a substituição da soma por uma integral. Para cada componente temos

$$\sum_{k_x} (\dots) \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)} (\dots), \quad (366)$$

no limite $L \rightarrow \infty$. Escrevemos então a energia interna no limite termodinâmico,

$$U = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z (k_B T) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} 4\pi^2 k^2 dk (k_B T). \quad (367)$$

Lembrando a relação $k = (2\pi\nu)/c$, também temos

$$U = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu (k_B T), \quad (368)$$

que é um verdadeiro desastre, pois essa integral diverge, dando a impressão de que a energia por volume se torna infinita! Essa é a famosa “catástrofe do ultravioleta”, que causava grande perplexidade no final do século XIX. Foi essa dificuldade, produto das melhores teorias físicas da época, que levou Planck à ideia insólita de quantizar (discretizar) a energia de cada modo normal, corrigindo o teorema da equipartição da energia através de um peso estatístico que tende exponencialmente a zero energias muito grandes. Note, no entanto, que essa fórmula faz um certo sentido para frequências pequenas, pois

$$u(\nu) = \frac{4\pi^2}{c^3} (k_B T) \nu^2, \quad (369)$$

que concorda com o resultado experimental quando $\nu \rightarrow 0$.

De uma forma um tanto simplificada, sem nos preocuparmos com a falta de detalhes importantes, a ideia de Planck consistiu em propor um “espectro de energia” da forma

$$\epsilon_{\vec{k}} = nh\nu_{\vec{k}}, \quad (370)$$

em que h se tornou conhecida como “constante de Planck” e $n = 0, 1, 2, \dots$ para cada modo normal \vec{k} . A função canônica de partição associada a esse modo normal é dada por

$$Z_{\vec{k}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta nh\nu_{\vec{k}}) = [1 - \exp(-\beta h\nu_{\vec{k}})]^{-1}, \quad (371)$$

de onde obtemos a expressão da energia

$$u_{\vec{k}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\vec{k}} = \frac{h\nu_{\vec{k}}}{\exp(\beta h\nu_{\vec{k}}) - 1}, \quad (372)$$

que deve ser inserida na equação (368) ao invés do valor clássico $k_B T$. Temos então o resultado do cálculo quântico,

$$U = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}. \quad (373)$$

A partir desse resultado, adicionando um fator 2 devido ao caráter transversal das ondas eletromagnéticas, temos a celebrada “fórmula de Planck”,

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1}, \quad (374)$$

que reproduz a forma da curva experimental, depende de ν^2 no limite $\nu \rightarrow 0$, anula-se exponencialmente no limite $\nu \rightarrow \infty$, e corrige então a catástrofe do ultravioleta.

Um cálculo de modos normais nesse mesmo estilo pode ser feito, na aproximação harmônica, para um modelo de vibrações elásticas num corpo sólido. No limite de longos comprimentos de onda, a frequência angular de oscilação ω também se comporta linearmente com o módulo do vetor de onda \vec{k} , dando origem à dependência com T^3 do calor específico dos sólidos a baixas temperaturas.

9 Ensemble grande canônico

“... we suppose that the thermodynamic system of volume V , whose properties we wish to calculate from molecular considerations, is in a large heat bath and is open with respect to the molecules of the system. That is, both heat and matter (molecules) can be transported across the walls of the system. The bath provides a reservoir of heat at temperature T and of molecules at chemical potentials μ_1, μ_2, \dots . The system is characterized by the thermodynamic variables $V, T, \mu_1, \mu_2, \dots$ ”

Terrell L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, 1960.

O ensemble canônico representa um sistema termodinâmico em contacto com um reservatório térmico, a uma temperatura fixa, bem definida. No caso de um fluido simples, a função de partição canônica depende da temperatura, do volume e do número de partículas; a conexão com a termodinâmica é realizada através da energia livre de Helmholtz. Em situações mais gerais, podemos considerar um sistema acoplado a um reservatório capaz de fixar outros campos termodinâmicos, como a pressão ou o potencial químico.

O **ensemble grande canônico**, também conhecido como grande ensemble, está associado a um sistema em contacto com um reservatório térmico (com a temperatura fixa) e de partículas (com o potencial químico fixo). Portanto, a energia e o número de partículas podem flutuar em torno dos seus respectivos valores médios, com desvios quadráticos que devem ser muito pequenos para sistemas suficientemente grandes. No caso de um fluido simples, as variáveis independentes são a temperatura, o volume e o potencial químico. A conexão com a termodinâmica se realiza através do **grande potencial termodinâmico**. O ensemble grande canônico é muito útil em diversas circunstâncias, como no caso quântico, para tratar o problema de um gás de partículas (o formalismo do ensemble grande canônico é particularmente adaptável à linguagem da segunda quantização).

No caso de sistemas mais complexos, podemos construir outros ensembles estatísticos, adaptáveis a situações físicas de interesse, colocando o sistema sob consideração em contacto com reservatórios apropriados. Nessa seção, no entanto, vamos nos restringir ao ensemble grande canônico, com aplicações a um fluido simples. É importante observar que qualquer ensemble generalizado pode ser construído exatamente da mesma maneira. No limite termodinâmico esperamos que todos estes ensembles forneçam os mesmos

resultados físicos (ou seja, que os potenciais termodinâmicos respectivos estejam devidamente relacionados através de uma transformação de Legendre). A utilização de um particular ensemble deve ser ditada pelas conveniências físicas ou matemáticas do problema estudado.

Vamos então considerar um sistema S em contato com um reservatório R de calor e de partículas (isto é, com a temperatura e o potencial químico fixos). O sistema composto está isolado, com energia total E_o e número total de partículas N_o (por simplicidade, consideramos um sistema puro, com um único tipo de componente). A parede ideal que separa os subsistemas é diatérmica e permeável, mas permanece fixa, impedindo quaisquer alterações de volume. Utilizando o postulado fundamental da mecânica estatística, a probabilidade do sistema S ser encontrado num **particular estado microscópico** j , com energia E_j e número de partículas N_j , pode ser escrita na forma

$$P_j = c \Omega_R(E_o - E_j, N_o - N_j), \quad (375)$$

onde c é uma constante e $\Omega_R(E, N)$ é o número de estados microscópicos acessíveis ao reservatório R com energia E e número de partículas N (estamos omitindo a dependência com o volume, que sempre permanece fixo). Podemos então escrever a expansão de Taylor

$$\ln P_j = \text{constante} + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E_o, N_o} (-E_j) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)_{E_o, N_o} (-N_j) + \dots \quad (376)$$

Usando a definição de entropia proporcionada pelo segundo postulado da mecânica estatística, temos

$$\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \quad \text{e} \quad \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad (377)$$

onde T e μ são a temperatura e o potencial químico do reservatório. No limite de um reservatório suficientemente grande, podemos abandonar os termos de segunda ordem na expansão (376). Portanto, temos

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{E_j}{k_B T} + \frac{\mu N_j}{k_B T}, \quad (378)$$

ou seja,

$$P_j = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j), \quad (379)$$

em que a grande função de partição Ξ é dada por

$$\Xi = \sum_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j). \quad (380)$$

O ensemble grande canônico é constituído pelo conjunto $\{j, P_j\}$, de microestados j com as suas respectivas probabilidades P_j dadas pela equação (379). No caso de um fluido simples com um único componente, a grande função de partição Ξ depende das variáveis T , V e μ .

9.1 Conexão com a termodinâmica

Como no caso do ensemble das pressões, a soma sobre os microestados na equação (380) pode ser rearranjada. Somando-se primeiro sobre os microestados com um número fixo de partículas, e depois efetuando uma soma sobre todos os valores de N , temos

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N) \sum_j \exp[-\beta E_j(N)], \quad (381)$$

em que a soma sobre j deve ser restrita aos microestados com um determinado número N de partículas. Esta soma, no entanto, é uma função de partição canônica. Portanto, utilizando a notação $Z = Z(\beta, N)$, para evidenciar a dependência com β e N , também podemos escrever

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N) Z(\beta, N). \quad (382)$$

Para estabelecer a conexão com a termodinâmica, vamos substituir a soma na equação (382) pelo seu termo máximo,

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N + \ln Z) \sim \exp\left[-\beta \min_N (-k_B T \ln Z - \mu N)\right]. \quad (383)$$

Reconhecendo a identificação entre $-k_B T \ln Z$ e a energia livre de Helmholtz F , também podemos escrever

$$\Xi \sim \exp\left[-\beta \min_N \{F - \mu N\}\right], \quad (384)$$

em que o processo de minimização é equivalente a uma transformação de Legendre da função energia livre de Helmholtz F em relação ao número de

partículas N , produzindo então o grande potencial termodinâmico Φ (que deve depender da temperatura e do potencial químico). Este raciocínio heurístico sugere que a conexão entre o ensemble grande canônico e a termodinâmica seja dada pela correspondência

$$\Xi \rightarrow \exp(-\beta\Phi). \quad (385)$$

No caso de um fluido puro, podemos explicitar as variáveis independentes,

$$\Phi = \Phi(T, V, \mu) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (386)$$

Na realidade, a conexão deve ser definida no limite termodinâmico, que neste caso corresponde ao limite $V \rightarrow \infty$, com a temperatura e o potencial químico fixos,

$$\phi(T, \mu) = -\frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu), \quad (387)$$

em que $\phi = \phi(T, \mu)$ é o grande potencial termodinâmico por volume. Utilizando a relação de Euler da termodinâmica, mostra-se que $\Phi = U - TS - N\mu = -pV$. Portanto, o grande potencial termodinâmico por volume, $\phi = \Phi/V$, corresponde ao valor negativo da pressão (como função da temperatura e do potencial químico).

9.2 Flutuações da energia e do número de partículas

No grande ensemble a energia e o número de partículas podem flutuar em torno dos valores esperados,

$$\langle E_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi, \quad (388)$$

e

$$\langle N_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j N_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi. \quad (389)$$

O valor esperado da energia pode ser escrito de uma maneira mais simples, semelhante à forma adotada no ensemble canônico, se usarmos a definição de fugacidade (também chamada atividade),

$$z = \exp(\beta\mu), \quad (390)$$

a fim de expressar a grande função de partição Ξ em termos das novas variáveis independentes z e β (e do volume V , que permanece fixo e vai ser omitido para simplificar a notação). Assim temos

$$\Xi = \Xi(z, \beta) = \sum_j z^{N_j} \exp(-\beta E_j) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(\beta, N). \quad (391)$$

Note que essa última soma é um polinômio em z , cujo coeficiente do termo genérico z^N é uma função canônica de partição para um sistema com N partículas. Em termos dessas novas variáveis, podemos então escrever

$$\langle E_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j E_j z^{N_j} \exp(-\beta E_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(z, \beta), \quad (392)$$

que é análoga (mudando Ξ por Z) à fórmula do valor esperado da energia no ensemble canônico. Também temos

$$\langle N_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j N_j z^{N_j} \exp(-\beta E_j) = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, \beta). \quad (393)$$

Utilizando a equação (386) para o grande potencial termodinâmico, é fácil mostrar que os valores esperados $\langle E_j \rangle$ e $\langle N_j \rangle$ correspondem de fato aos valores termodinâmicos da energia interna U e do número de partículas N do sistema sob consideração.

O desvio quadrático médio do número de partículas é dado pela expressão

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (N_j - \langle N_j \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right]. \quad (394)$$

Portanto, utilizando a identificação dada pela equação (386) para o grande potencial termodinâmico, temos

$$\langle (N_j - \langle N_j \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}, \quad (395)$$

onde N é o número termodinâmico de partículas (que corresponde ao valor esperado $\langle N_j \rangle$). Como o desvio quadrático médio é positivo (e o volume está fixo), mantendo a temperatura constante a concentração $\rho = N/V$ deve aumentar com o potencial químico. Vamos agora escrever a expressão do

desvio quadrático médio em termos de grandezas mais conhecidas. A partir da relação de Euler da termodinâmica,

$$U - TS + pV - \mu N = 0,$$

temos a forma diferencial

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp, \quad (396)$$

que é conhecida como relação de Gibbs-Duhem. Então o potencial químico μ pode ser escrito como função de T e p , de onde vem

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (397)$$

Utilizando agora a representação de Helmholtz da termodinâmica, podemos escrever a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (398)$$

Portanto, temos

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{V}{N}\right)^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{V}{N^2\kappa_T}, \quad (399)$$

onde κ_T é a compressibilidade isotérmica. Então podemos finalmente escrever

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle(N_j - \langle N_j \rangle)^2\rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V} = N \frac{k_B T \kappa_T}{v} \geq 0, \quad (400)$$

mostrando que a positividade do desvio quadrático médio está relacionada com o sinal da compressibilidade isotérmica (ou seja, com requisitos bastante profundos de estabilidade termodinâmica). O desvio relativo será dado por

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N_j \rangle} = \left(\frac{k_B T \kappa_T}{v}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (401)$$

que tende a zero com \sqrt{N} para N suficientemente grande. As flutuações da densidade, no entanto, se tornam exageradamente grandes nas vizinhanças de um ponto crítico, quando $\kappa_T \rightarrow \infty$. Há um fenômeno espetacular

de opalescência crítica, que permite uma visualização direta das flutuações de densidade em um fluido. Nas experiências de opalescência, joga-se luz monocromática sobre uma ampola contendo um determinado fluido. Acima da temperatura crítica, quando existe apenas uma fase homogênea, ou abaixo desta temperatura, quando existe um menisco bem definido separando duas fases com densidades distintas, a luz é espalhada de forma homogênea e uniforme. A opalescência começa a ocorrer nas vizinhanças da temperatura crítica, quando o desvio quadrático da densidade é muito grande, ocasionando a existência de uma enorme variedade de regiões macroscópicas do fluido, caracterizadas por diferentes valores da densidade. A luz, com um comprimento de onda bem definido, é refletida de forma diferente pelas regiões de densidades distintas, produzindo um tipo de brilho e luminosidade que é conhecido como opalescência crítica.

9.3 Exemplo: gás ideal monoatômico clássico

A função canônica de partição de um gás ideal clássico monoatômico pode ser escrita na forma

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} V^N. \quad (402)$$

Utilizando a equação (391), temos

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} V^N = \exp \left[z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V \right], \quad (403)$$

com a fugacidade $z = \exp(\beta\mu)$. Portanto,

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}. \quad (404)$$

A partir desta expressão podemos calcular o valor esperado da energia,

$$\langle E_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(\beta, z) = \frac{3}{2} z \beta \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V, \quad (405)$$

que deve ser idêntico ao valor da energia interna termodinâmica U , e o valor esperado do número de partículas,

$$\langle N_j \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, z) = z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V = \ln \Xi, \quad (406)$$

que deve ser identificado com o número N de partículas do sistema termodinâmico. A partir das equações (405) e (406), com as identificações $\langle E_j \rangle = U$ e $\langle N_j \rangle = N$, recuperamos a equação de estado

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (407)$$

do gás ideal monoatômico clássico.

Utilizando a equação (404), que não apresenta nenhuma dependência com o volume, podemos escrever diretamente o grande potencial termodinâmico do gás ideal,

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi = -V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right). \quad (408)$$

As equações de estado na representação do grande potencial são dadas por

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = V \left(\frac{3}{2} - \frac{\mu}{T} \right) \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right), \quad (409)$$

$$N = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right), \quad (410)$$

$$p = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right). \quad (411)$$

Esta última equação, para a pressão em termos da temperatura e do potencial químico, já tem o status de uma equação fundamental, pois poderia ter sido obtida de maneira imediata pela razão entre o grande potencial termodinâmico e o volume. Agora é fácil eliminar o potencial químico a fim de recuperar todas as equações mais comuns para o gás ideal monoatômico clássico.

9.4 Exemplo: Gás de rede no ensemble grande canônico

No contexto do ensemble canônico, já tínhamos definido um “gás de rede”, com N partículas ocupando um conjunto de V células, de tal forma que nunca haja mais do que uma única partícula em cada célula. Os microestados desse sistema são caracterizados pelo conjunto de variáveis de ocupação

$\{t_i = 0, 1; i = 1, \dots, V\}$. Cada célula pode estar vazia ($t_i = 0$) ou ocupada por uma única partícula ($t_i = 1$).

Para simular um potencial intermolecular de caroço duro, com uma pequena parte atrativa, a energia desse modelo de gás d'erede é dada por

$$\mathcal{H}(\{t_i\}) = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j, \quad (412)$$

com $\epsilon > 0$, em que a notação (i, j) indica que a soma deve ser feita sobre pares de células vizinhas mais próximas. No contexto do ensemble canônico o número de partículas está fixo. Temos então a restrição adicional,

$$N = \sum_{i=1}^V t_i, \quad (413)$$

sobre as configurações microscópicas acessíveis ao sistema. A função canônica de partição era dada por

$$Z_N = Z(T, V, N) = \sum_{\{t_i\}, N = \sum_{i=1}^V t_i} \exp \left[\beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right], \quad (414)$$

em estamos enfatizando a dependência com o número de partículas.

Já observamos anteriormente que o cálculo da soma restrita é um problema difícil. Vamos então introduzir um potencial químico μ e mudar para um grande ensemble. Nesse caso escrevemos a grande função de partição

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^V \exp[\beta \mu N] Z(T, V, N) = \\ &= \sum_{N=0}^V \exp[\beta \mu N] \sum_{\{t_i\}, N = \sum_{i=1}^V t_i} \exp \left[\beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right]. \end{aligned} \quad (415)$$

Rearranjando essas somas, é fácil mostrar que

$$\Xi = \Xi(\beta, V, \mu) = \sum_{\{t_i\}} \exp \left[\beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j + \beta \mu \sum_{i=1}^V t_i \right], \quad (416)$$

em que não há mais restrições na soma sobre configurações!

Pelo menos alguns casos particulares desse problema podem ser resolvidos mais ou menos facilmente.

Vamos considerar um “gás de rede ideal”, com $\epsilon = 0$, isto é, descartando as interações atrativas de curto alcance. Nesse caso temos

$$\Xi_{\text{ideal}} = \sum_{\{t_i\}} \exp \left[\beta \mu \sum_{i=1}^V t_i \right] = \left\{ \sum_{t=0,1} \exp(\beta \mu t) \right\}^V. \quad (417)$$

Exercício

Utilize a expressão da grande função de partição do gás de rede ideal, dada pela equação (417), para escrever a pressão p e a densidade $\rho = N/V$ em termos da temperatura (ou do inverso da temperatura, β) e da fugacidade $z = \exp(\beta \mu)$. Utilize essas equações para eliminar a fugacidade e obter uma equação de estado usual (p como função de ρ e β). Esboce o gráfico de algumas isotermas, isto é, de p contra ρ para valores fixos da temperatura. recupere a lei de Boyle no limite de pequenas densidades. Existe possibilidade de algum tipo de transição de fase nesse sistema? Por que?

Mostre que a energia livre de Helmholtz por partícula é dada por

$$f = -k_B T [v \ln v - (v - 1) \ln (v - 1)],$$

em que $v = V/N$, de onde vem o análogo da lei de Boyle para o gás de rede ideal,

$$\frac{p}{k_B T} = -\ln(1 - \rho).$$

Vamos agora discutir a “versão de campo médio” do gás de rede, que já foi definida no contexto do ensemble canônico, mas que tem uma solução particularmente elegante no grande canônico. A energia de campo médio é dada pela expressão

$$\mathcal{H} = -\frac{\epsilon}{2V} \left(\sum_{i=1}^V t_i \right)^2. \quad (418)$$

Notem que estamos considerando interações entre todos os pares, mas com uma energia de interação muito fraca (inversamente proporcional a V). Então, a grande função de partição é dada por

$$\Xi_{vdw} = \sum_{\{t_i\}} \exp \left[\frac{\beta\epsilon}{2V} \left(\sum_{i=1}^V t_i \right)^2 + \beta\mu \sum_{i=1}^V t_i \right]. \quad (419)$$

Para simplificar esse problema, podemos lançar mão de uma conhecida identidade integral gaussiana,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2 + 2ax) = \sqrt{\pi} \exp(a^2), \quad (420)$$

que vale para qualquer valor de a . Utilizando essa identidade gaussiana, temos

$$\Xi_{vdw} = \sum_{\{t_i\}} \exp \left(\beta\mu \sum_{i=1}^V t_i \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\sqrt{\pi}} \exp \left[-x^2 + 2x \left(\frac{\beta\epsilon}{2V} \right)^{1/2} \left(\sum_{i=1}^V t_i \right) \right].$$

Notamos então que a soma configurações se fatoriza trivialmente. Usando variáveis mais convenientes, temos a forma integral

$$\Xi_{vdw} = \left(\frac{\beta\epsilon V}{2\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta\epsilon V y^2 + V \ln [1 + \exp(\beta\mu + \beta\epsilon y)] \right\}, \quad (421)$$

que se presta facilmente para o cálculo do valor assintótico no limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$).

Exercício

Utilize a forma integral (421) para escrever uma expressão assintótica no limite termodinâmico. A partir dessa forma assintótica para a grande função de partição, escreva expressões para a pressão p e a densidade $\rho = N/V$ em termos da temperatura e da fugacidade. Esboce gráficos típicos de algumas isotermas (isto é, de p contra ρ para valores típicos da temperatura). Obtenha uma expressão para a “equação de van der Waals” do gás de rede. Compare

com os gráficos para o “gás de rede ideal”. Existe possibilidade de transição de fase nesse sistema? Por que?

Exercícios

1- Mostre que a entropia no ensemble grande canônico pode ser escrita na forma

$$S = - \sum_j P_j \ln P_j,$$

com a probabilidade P_j dada pela equação (379),

$$P_j = \Xi^{-1} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j).$$

Mostre que esta mesma forma da entropia também funciona no ensemble das pressões (com a distribuição de probabilidades adequada).

2- Considere um gás clássico ultra-relativístico, definido pelo hamiltoniano

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

onde a constante c é positiva, dentro de uma região de volume V , em contacto com um reservatório de calor e de partículas (que define a temperatura T e potencial químico μ). Obtenha a grande função de partição e o grande potencial termodinâmico associados a este sistema. Obtenha a energia livre de Helmholtz através de uma transformação de Legendre do grande potencial termodinâmico. Confira o seu resultado através de um cálculo assintótico da função canônica de partição dada pela forma integral da equação (??).

10 Gás ideal quântico

“Why is it that particles with half-integral spin are Fermi particles whose amplitudes add with the minus sign, whereas particles with integral spin are Bose particles whose amplitude add with positive sign? We apologize for the fact that we cannot give you an elementary explanation. An explanation has been worked out by Pauli from complicated arguments of quantum field theory and relativity. He has shown that the two must necessarily go together, but we have not been able to find a way of reproducing his arguments on an elementary level ... This probably means that we do not have a complete understanding of the fundamental principle involved ...”

Feynman Lectures on Physics ...

Um sistema quântico de N partículas idênticas pode ser representado pela função de onda

$$\Psi = \Psi(q_1, \dots, q_N), \quad (422)$$

onde q_j designa todas as coordenadas da partícula j (posição e spin, por exemplo). No entanto, nem todas as funções de onda desse tipo, que satisfazem a equação de Schroedinger independente do tempo, são representações aceitáveis de um sistema quântico. Exige-se também a propriedade de simetria,

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N), \quad (423)$$

indicando que o estado quântico do sistema não se altera quando se trocam as coordenadas de duas partículas. As funções de onda **simétricas** estão associadas a partículas de **spin inteiro** (fótons, fônons, mágnons, átomos de He^4). Estas partículas são denominadas **bósons** e obedecem a chamada **estatística de Bose-Einstein**. As funções de onda **antissimétricas** estão associadas a partículas de **spin semi-inteiro** (elétrons, prótons, nêutrons, átomos de He^3). Estas partículas são denominadas **férmions** e obedecem a **estatística de Fermi-Dirac**.

Vamos, por exemplo, considerar um sistema de apenas duas partículas idênticas e independentes (ou seja, praticamente não interagentes), dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (424)$$

onde

$$\mathcal{H}_j = \frac{1}{2m} \vec{p}_j^2 + V(\vec{r}_j), \quad (425)$$

para $j = 1$ ou $j = 2$. As autofunções do hamiltoniano \mathcal{H} , correspondentes a uma dada energia E , podem ser escritas na forma de um produto, $\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2)$, tal que

$$\mathcal{H}_1 \psi_{n_1}(\vec{r}_1) = \epsilon_{n_1} \psi_{n_1}(\vec{r}_1), \quad (426)$$

e

$$\mathcal{H}_2 \psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \epsilon_{n_2} \psi_{n_2}(\vec{r}_2), \quad (427)$$

com

$$E = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2}. \quad (428)$$

Os estados quânticos aceitáveis do sistema, no entanto, são representados pelas combinações lineares simétrica e antissimétrica deste produto,

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)], \quad (429)$$

e

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)]. \quad (430)$$

Vamos chamar $\psi_n(\vec{r})$ de **orbital** ou **estado de partícula única**. Note que $\Psi_A = 0$ quando $n_1 = n_2$. Portanto, no caso de férmions não pode haver duas partículas no mesmo orbital (ou seja, com o mesmo conjunto de números quânticos), de acordo com o **princípio de exclusão de Pauli**. Todas as evidências experimentais apóiam esta grande classificação das partículas em bósons (funções de onda simétricas) ou férmions (funções antissimétricas). Tem havido esforços para a consideração de estatísticas intermediárias, que permanecem, no entanto, como simples especulações matemáticas.

A título de ilustração, vamos agora construir explicitamente os estados quânticos de um sistema de **duas** partículas idênticas e independentes supondo que os números quânticos dos orbitais (n_1 e n_2) possam assumir apenas **três** valores distintos (que vamos chamar 1, 2 e 3). Temos então as seguintes possibilidades:

- (i) se as partículas forem bósons, há seis estados quânticos do sistema,

relacionados na tabela abaixo (onde as letras A e B designam as partículas).

1	2	3	
A, B	–	–	$\psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2)$
–	A, B	–	$\psi_2(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2)$
–	–	A, B	$\psi_3(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2)$
A	B	–	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1)]$
–	A	B	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_1)]$
A	–	B	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_1)]$

Neste caso, embora as letras A e B tenham sido usadas para indicar as partículas, a troca de A por B não leva a um novo estado do sistema (isto é, as partículas são indistinguíveis). Há, portanto, apenas estes seis estados disponíveis para o sistema;

(ii) se as partículas forem férmions, vamos ter apenas três estados quânticos acessíveis ao sistema, devidamente indicados na tabela abaixo.

1	2	3	
A	B	–	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1)]$
–	A	B	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_1)]$
A	–	B	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_1)]$

Poderíamos ainda introduzir, como ilustração, um caso semi-clássico, em que não se exigissem propriedades de simetria das funções de onda. Neste caso as partículas são distinguíveis e teríamos a chamada **estatística de Maxwell-Boltzmann**. Vamos ver mais adiante que esta estatística corresponde de fato ao limite clássico das estatísticas de Bose-Einstein e Fermi-Dirac. A tabela abaixo representa esquematicamente os nove estados deste

gás de duas partículas distinguíveis.

1	2	3
A, B	–	–
–	A, B	–
–	–	A, B
A	B	–
B	A	–
–	A	B
–	B	A
A	–	B
B	–	A

10.1 Orbitais de uma partícula livre

Vamos inicialmente considerar uma partícula de massa m , em uma dimensão, numa região de comprimento L (isto é, com a coordenada x entre 0 e L). Levando em conta apenas as coordenadas de posição, o **orbital** $\psi_n(x)$ é dado pela solução da equação de Schroedinger,

$$\mathcal{H}\psi_n(x) = \epsilon_n\psi_n(x), \quad (431)$$

onde

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}. \quad (432)$$

Temos, portanto, soluções da forma

$$\psi_n(x) = Ce^{ikx} \text{ com } \epsilon_n = \frac{\hbar^2k^2}{2m}. \quad (433)$$

A quantização da energia é introduzida através das condições de contorno. Por pura conveniência, vamos adotar condições periódicas de contorno (como estamos interessados na conexão com a termodinâmica, que se verifica apenas no limite termodinâmico, as condições de contorno não devem ter qualquer influência sobre os resultados físicos finais). Então vamos supor que

$$\psi_n(x) = \psi_n(x + L). \quad (434)$$

Portanto, $\exp(ikL) = 1$, donde $kL = 2\pi n$, ou seja,

$$k = \frac{2\pi}{L}n, \text{ com } n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (435)$$

Para L muito grande, o intervalo entre dois valores consecutivos de k é muito pequeno (igual a $2\pi/L$). Podemos então substituir uma soma em k por uma integral em dk ,

$$\sum_k f(k) \rightarrow \int \frac{dk}{\frac{2\pi}{L}} f(k) = \frac{L}{2\pi} \int dk f(k). \quad (436)$$

Mais adiante vamos utilizar este resultado. Apenas precisamos tomar cuidado quando a função $f(k)$ tiver algum tipo de singularidade.

Todos esses resultados podem ser facilmente generalizados para três dimensões. Neste caso temos

$$\psi(\vec{r}) = C \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (437)$$

com

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L_1}m_1\vec{e}_x + \frac{2\pi}{L_2}m_2\vec{e}_y + \frac{2\pi}{L_3}m_3\vec{e}_z, \quad (438)$$

onde m_1 , m_2 , e m_3 são inteiros, \vec{e}_x , \vec{e}_y , e \vec{e}_z são vetores unitários ao longo das direções cartesianas, e a partícula está dentro de uma caixa de lados L_1 , L_2 e L_3 . A energia do orbital será dada por

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (439)$$

A transformação de uma soma em uma integral se faz de maneira análoga, através da relação

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} f(\vec{k}). \quad (440)$$

Até agora construímos os orbitais com base apenas nas coordenadas de posição. Pode haver, no entanto, outros graus de liberdade: spin, isospin, etc. Para levar em conta o spin, podemos caracterizar um orbital através do símbolo $j \equiv (\vec{k}, \sigma)$, que inclui o vetor de onda \vec{k} , associado aos graus de liberdade de translação, e o número quântico de spin σ . Para partículas

livres, na ausência de termos de spin no operador hamiltoniano, o espectro de energia continua sendo dado por

$$\epsilon_j \equiv \epsilon_{\vec{k},\sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (441)$$

Na presença de um campo magnético H , levando em conta a interação entre o spin e o campo, o espectro de energia de uma partícula livre de spin $1/2$ será dado por

$$\epsilon_j \equiv \epsilon_{\vec{k},\sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B H \sigma, \quad (442)$$

em que a constante μ_B é o magneton de Bohr e a variável de spin σ pode assumir os valores ± 1 .

A linguagem dos orbitais é muito interessante para tratar situações em que as partículas têm uma estrutura interna complexa, como no caso de um gás diluído de moléculas diatômicas. Os modelos clássicos para um gás de moléculas diatômicas (um rotor rígido em três dimensões, ou um rotor com eixo vibrante) são incapazes de explicar o comportamento de certas grandezas termodinâmicas, como a dependência do calor específico a volume constante com a temperatura. O hamiltoniano de uma molécula diatômica pode ser escrito na forma de uma soma de vários termos, representando diferentes graus de liberdade, que não se acoplam em primeira aproximação,

$$\mathcal{H}_{mol} = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{vib} + \dots \quad (443)$$

O primeiro termo representa a translação do centro de massa, caracterizada pelo vetor de onda \vec{k} . O segundo termo se refere aos estados eletrônicos, que podem ser calculados supondo que os núcleos estejam fixos (na chamada aproximação de Born-Oppenheimer). Os estados eletrônicos excitados estão em geral muito acima do nível fundamental e praticamente não contribuem para a energia livre termodinâmica. O termo seguinte, \mathcal{H}_{rot} , corresponde às rotações em torno de um eixo normal ao eixo da molécula, com momento de inércia I (as funções de onda são harmônicos esféricos, caracterizados pelo número quântico de momento angular J e pela sua projeção m_J , com degenerescência $2J + 1$). O termo \mathcal{H}_{vib} representa as vibrações ao longo do eixo da molécula, com uma frequência fundamental ω associada à forma do mínimo do potencial molecular. Levando em conta apenas estes termos, temos

$$\epsilon_j = \epsilon_{\vec{k},J,n} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (444)$$

em que n e J percorrem os números inteiros, a partir de zero. Mais adiante vamos ver algumas consequências deste resultado.

10.2 Formulação do problema estatístico

Devido às propriedades de simetria da função de onda, um estado quântico do gás ideal fica inteiramente caracterizado pelo conjunto de números

$$\{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\} \equiv \{n_j\}, \quad (445)$$

onde j designa o estado quântico de um orbital e n_j é o número de partículas no orbital j . No caso de férmions, é claro que $n_j = 0$ ou 1 , para qualquer j . No caso de bósons, no entanto, n_j pode variar de 0 até N , onde N é o número total de partículas. A energia do sistema correspondente ao estado quântico $\{n_j\}$ é dada por

$$E \{n_j\} = \sum_j \epsilon_j n_j, \quad (446)$$

em que ϵ_j é a energia do orbital j . O número total de partículas é dado por

$$N = N \{n_j\} = \sum_j n_j. \quad (447)$$

É importante notar que no tratamento estatístico quântico do gás ideal estamos preocupados em saber apenas **quantas** partículas estão em cada orbital. No caso clássico, representado pelo modelo do gás de Boltzmann, em que as partículas são distinguíveis, precisaríamos saber **quais** partículas estão em cada orbital.

No **ensemble canônico** podemos escrever a função de partição do gás ideal quântico na forma

$$Z = Z(T, V, N) = \sum_{\substack{\{n_j\} \\ (\sum_j n_j = N)}} \exp \left[-\beta \sum_j \epsilon_j n_j \right]. \quad (448)$$

O problema reside em calcular a soma sobre os números de ocupação com a restrição imposta pelo número fixo de partículas. A restrição impede a

fatorização dessa soma múltipla. Esse problema se torna consideravelmente mais simples se mudarmos para o ensemble grande canônico devido à ausência de restrições sobre a conservação do número total de partículas.

No **ensemble grande canônico** temos

$$\begin{aligned}
\Xi &= \Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) Z(T, V, N) = \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \sum_{\substack{\{n_j\} \\ (\sum_j n_j = N)}} \exp(-\beta\epsilon_1 n_1 - \beta\epsilon_2 n_2 - \dots) = \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_j\} \\ (\sum_j n_j = N)}} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\epsilon_2 - \mu)n_2 - \dots]. \quad (449)
\end{aligned}$$

Como a soma é inicialmente feita sobre o conjunto de números de ocupação n_1, n_2, \dots , com a restrição de que $N = n_1 + n_2 + \dots$ esteja fixo, mas depois há uma outra soma sobre todos os valores de N , podemos simplesmente fazer uma soma múltipla sobre todos os números de ocupação, sem qualquer tipo de restrição (o que corresponde a um mero rearranjo dos termos desta soma). Então temos

$$\Xi = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\epsilon_2 - \mu)n_2 - \dots], \quad (450)$$

que agora se fatoriza, podendo ser escrita na forma

$$\Xi = \left\{ \sum_{n_1} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1] \right\} \left\{ \sum_{n_2} \exp[-\beta(\epsilon_2 - \mu)n_2] \right\} \dots, \quad (451)$$

ou seja

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu) = \prod_j \left\{ \sum_n \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)n] \right\}. \quad (452)$$

A partir de Ξ , usando o formalismo do ensemble grande canônico, podemos obter expressões para os valores esperados da energia e do número de partículas e escrever uma equação para o grande potencial termodinâmico. O valor

esperado $\langle n_j \rangle$ do número de ocupação do orbital j pode ser obtido através da relação

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln \Xi. \quad (453)$$

Cabe agora distinguir entre os dois tipos possíveis de estatísticas.

Estatística de Bose-Einstein

Neste caso a soma em n na equação (452) varia de 0 até ∞ . Então temos

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)n] = \{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\}^{-1}. \quad (454)$$

Esta soma só pode existir quando $\exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] < 1$ para qualquer j . Levando em conta que o menor valor de ϵ_j é 0, temos $\exp(\beta\mu) < 1$, ou seja, **o potencial químico μ deve sempre ser negativo**. A situação em que $\mu \rightarrow 0^-$ é muito interessante, dando origem ao fenômeno da condensação de Bose-Einstein, que será analisado mais adiante. Temos então

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = - \sum_j \ln \{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\}. \quad (455)$$

A partir da equação (453), obtemos o número médio de ocupação do orbital j ,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] - 1}. \quad (456)$$

A condição $\exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] < 1$ está, portanto, relacionada à exigência física de que $\langle n_j \rangle \geq 0$ para qualquer orbital j .

Estatística de Fermi-Dirac

Neste caso n só pode assumir os valores 0 ou 1. Então temos

$$\sum_{n=0,1} \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)n] = 1 + \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)], \quad (457)$$

donde vem que

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = \sum_j \ln \{1 + \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\}. \quad (458)$$

Então

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1}.$$

podendo-se notar que $0 \leq \langle n_j \rangle \leq 1$, em concordância com as exigências do princípio de exclusão de Pauli.

As fórmulas no ensemble grande canônico para os dois tipos de partículas (férmions ou bósons) podem ser resumidas pelas seguintes equações:

$$\ln \Xi_{FD, BE} = \pm \sum_j \ln \{1 \pm \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\} \quad (459)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{FD, BE} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] \pm 1}, \quad (460)$$

em que FD e BE indicam as estatísticas de Fermi-Dirac e Bose-Einstein, respectivamente, com o sinal + para férmions e o sinal - para bósons. É importante notar que tanto Ξ quanto $\langle n_j \rangle$ estão expressos em termos das variáveis independentes T , V e μ (que muitas vezes nem são as variáveis mais adequadas para o problema físico sob consideração). Também é importante lembrar que a conexão entre o ensemble grande canônico e a termodinâmica se faz através da correspondência

$$\Xi(T, V, \mu) \rightarrow \exp[-\beta\Phi(T, V, \mu)], \quad (461)$$

no limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$), e que o grande potencial termodinâmico pode ser escrito na forma

$$\Phi(T, V, \mu) = -Vp(T, \mu). \quad (462)$$

10.3 Limite clássico

Observando a expressão de $\langle n_j \rangle$ para temperaturas baixas (β grande) vemos que: (i) no caso de férmions, $\langle n_j \rangle \approx 1$ para $\epsilon_j < \mu$, isto é, para os orbitais com energias mais baixas, e $\langle n_j \rangle \approx 0$ para $\epsilon_j > \mu$; (ii) no caso dos bósons, $\langle n_j \rangle \approx 0$ para a grande maioria dos orbitais, exceto para as energias mais baixas, quando $\langle n_j \rangle \gg 1$.

Na situação clássica não devemos distinguir entre bósons e férmions (isto é, esperamos obter $\langle n_j \rangle \ll 1$ para qualquer j). Portanto, o caso clássico deve corresponder a um regime em que

$$\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] \gg 1, \quad (463)$$

para qualquer j , ou seja,

$$z = \exp(\beta\mu) \ll 1. \quad (464)$$

Expandindo as equações (459) e (460) para $\exp(\beta\mu)$ pequeno, temos

$$\ln \Xi_{FD, BE} = \sum_j \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \mp \frac{1}{2} \sum_j \exp[-2\beta(\epsilon_j - \mu)] + \dots \quad (465)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{FD, BE} = \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \{1 \mp \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] + \dots\}. \quad (466)$$

Portanto, o limite clássico fica inteiramente definido pelo termo dominante destas expressões,

$$\ln \Xi_{cl} = \sum_j \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)], \quad (467)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{cl} = \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]. \quad (468)$$

Considerando um espectro de energia dado pela equação (441),

$$\epsilon_j \equiv \epsilon_{\vec{k}, \sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (469)$$

temos

$$\ln \Xi_{cl} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right]. \quad (470)$$

No limite termodinâmico a soma sobre os graus de liberdade de translação pode ser substituída por uma integral. Então temos

$$\ln \Xi_{cl} = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \exp(\beta\mu) \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (471)$$

onde $\gamma = 2S + 1$ é a degenerescência dos estados de spin. O grande potencial termodinâmico é dado pela expressão

$$\Phi_{cl} = -\gamma V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right), \quad (472)$$

que deve ser comparada com o resultado obtido no contexto da mecânica estatística clássica, **justificando a normalização do volume do espaço de fase clássico pela constante de Planck h e a inclusão do fator de contagem correta de Boltzmann** (o fator adicional γ não tem realmente um análogo clássico).

Escrevendo a equação (471) na forma

$$\ln \Xi_{cl} = \gamma V z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}, \quad (473)$$

obtemos o número médio de partículas

$$\left\langle \sum_j n_j \right\rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_{cl} = \gamma V z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \rightarrow N, \quad (474)$$

que deve ser identificado com o número termodinâmico N . Portanto podemos escrever

$$\exp(\beta\mu) = \frac{N}{V} \frac{h^3}{\gamma (2\pi m k_B T)^{3/2}}. \quad (475)$$

Então o limite clássico deve corresponder a

$$\frac{N}{V} \frac{h^3}{\gamma (2\pi m k_B T)^{3/2}} \ll 1. \quad (476)$$

Para entender o significado desta última desigualdade, basta observar que

$$\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} = a \quad (477)$$

representa uma distância intermolecular típica, e que

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (478)$$

pode ser associado ao “comprimento de onda térmico” de de Broglie. De fato, considerando partículas com uma energia típica $(3/2) k_B T$, e uma velocidade típica $v = \sqrt{3k_B T/m}$, temos a frequência de de Broglie,

$$\nu = \frac{3k_B T}{2h}, \quad (479)$$

de onde se obtém o comprimento de onda térmico

$$\lambda_T = \frac{v}{\nu} = \frac{2h}{\sqrt{3k_B T m}}, \quad (480)$$

que tem a mesma ordem de grandeza do comprimento λ dado pela equação (478). Então, no limite clássico devemos ter

$$a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda = \frac{2h}{\sqrt{3k_B T m}}, \quad (481)$$

de acordo com as expectativas usuais da mecânica quântica. Portanto, as expressões clássicas devem ser usadas num regime diluído (baixas densidades) e a temperaturas suficientemente altas.

10.3.1 Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Utilizando a equação (467), podemos eliminar o potencial químico na equação (468) para o valor esperado do número de ocupação $\langle n_j \rangle$ do orbital j . Vamos escrever a equação (467) na forma

$$\ln \Xi_{cl} = z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j). \quad (482)$$

Portanto, o número termodinâmico de partículas deve ser dado por

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_{cl}(\beta, z, V) = z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j). \quad (483)$$

Então, a partir da equação (468), temos

$$\langle n_j \rangle_{cl} = z \exp[-\beta \epsilon_j] = \frac{N \exp[-\beta \epsilon_j]}{\sum_j \exp(-\beta \epsilon_j)}. \quad (484)$$

Portanto,

$$\frac{\langle n_j \rangle_{cl}}{N} = \frac{\exp[-\beta \epsilon_j]}{\sum_j \exp(-\beta \epsilon_j)}, \quad (485)$$

que é a forma discreta da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann. Uma expressão deste mesmo tipo já foi obtida anteriormente, no contexto do modelo de Boltzmann para um gás ideal clássico com energias discretizadas (sem que, no entanto, fosse apresentada qualquer justificativa para a discretização das energias). No limite termodinâmico temos

$$\frac{\langle n_j \rangle_{cl}}{N} \rightarrow p_o(v) dv = \frac{\frac{V}{(2\pi)^3} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3 \vec{k}}{\frac{V}{(2\pi)^3} \int \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3 \vec{k}}. \quad (486)$$

Fazendo $p = mv = \hbar k$, podemos escrever,

$$p_o(v) = 4\pi \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \quad (487)$$

como também já foi obtido anteriormente através do ensemble canônico clássico.

10.3.2 Limite clássico no formalismo de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz deve ser dada pela transformada de Legendre

$$F = \Phi + \mu N, \quad (488)$$

com o potencial químico eliminado através da equação

$$N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad (489)$$

Utilizando a expressão do grande potencial termodinâmico, dada pela equação (472), temos

$$F = -k_B T N \left\{ 1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T - \ln \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (490)$$

Com $\gamma = 1$ (ou seja, spin nulo), esta é a expressão da energia livre de Helmholtz que se obtém no contexto do ensemble canônico clássico **com as correções que foram introduzidas de forma "ad-hoc"** (o fator de contagem correta $N!$ e a divisão do elemento $dqdp$ do espaço de fase clássico pela constante de Planck h).

A entropia, como função da temperatura, do volume e do número de partículas, é dada por

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}k_B N \ln T + Ns_o, \quad (491)$$

em que

$$s_o = \frac{5}{2}k_B + k_B \ln \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B} \right)^{3/2} \right]. \quad (492)$$

Utilizando a equação de estado $pV = Nk_B T$, podemos escrever a entropia em termos da temperatura, da pressão e do número de partículas, estabelecendo uma fórmula particularmente útil para comparações com dados experimentais. A expressão (491), com a constante correta dada pela equação (492), é conhecida na literatura como equação de Sackur-Tetrode, em consideração aos trabalhos pioneiros e independentes de Otto Sackur e Hugo Tetrode, no início da década de 1910, que contribuíram para a aceitação definitiva do formalismo canônico da mecânica estatística. Logo depois dessa época, já era possível calcular a função de partição canônica de gases diluídos a partir de dados obtidos através de experiências de espectroscopia. Todas as constantes na expressão da entropia são importantes para as comparações entre a entropia espectroscópica e a entropia termodinâmica, obtida através de medidas calorimétricas.

10.3.3 Limite clássico da função canônica de partição

A partir da equação (482) podemos escrever

$$\Xi_{cl} = \exp \left[z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j) \right] = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{cl}(\beta, V, N), \quad (493)$$

onde $Z_{cl}(\beta, V, N)$ é a função canônica de partição clássica em termos de β , do volume e do número de partículas. Utilizando a definição

$$Z_1 = \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j), \quad (494)$$

temos

$$\exp [z Z_1] = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{cl}(\beta, V, N), \quad (495)$$

Portanto, o limite clássico da função canônica de partição deve ser dado por

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left[\sum_j \exp(-\beta \epsilon_j) \right]^N, \quad (496)$$

que tem exatamente a mesma forma da função canônica de partição do modelo do gás de Boltzmann, incluindo a correção devido ao fator de contagem correta!

Numa situação em que as partículas tenham uma determinada estrutura interna (como no caso da moléculas poliatômicas), a energia do orbital j pode ser decomposta na forma

$$\epsilon_j = \epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{int} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \epsilon_{int}, \quad (497)$$

em que o segundo termo depende dos graus internos de liberdade. Então temos

$$Z_1 = \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j) = Z_{int} \sum_{\vec{k}} \exp(-\beta \epsilon_{\vec{k}}). \quad (498)$$

Portanto,

$$Z_1 = Z_{int} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) = Z_{int} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (499)$$

Para partículas sem nenhuma estrutura interna (ou seja, com $Z_{int} = 1$), recuperamos o resultado para o gás monoatômico ideal clássico,

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2}, \quad (500)$$

incluindo todas as correções introduzidas anteriormente.

10.3.4 Gás diluído de moléculas diatômicas

Deprezoando as interações entre os diversos graus de liberdade, a função canônica de partição de um gás **diluído** de moléculas diatômicas pode ser escrita na forma

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} Z_{int}^N, \quad (501)$$

em que $m = m_1 + m_2$ é a massa total da molécula. Para a grande maioria das moléculas heteronucleares (isto é, constituídas por dois núcleos distintos), a função de partição interna é dada por

$$Z_{int} = \gamma_1 \gamma_2 g_e Z_{rot} Z_{vib}, \quad (502)$$

onde $\gamma_i = (2S_i + 1)$, S_i é o spin do núcleo i ($i = 1, 2$), g_e é a degenerescência do estado fundamental eletrônico, e as funções canônicas de rotação e de vibração são dadas pelas expressões

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2I} J(J + 1) \right] \quad (503)$$

e

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right]^{-1}, \quad (504)$$

onde o momento de inércia I e a frequência fundamental ω estão relacionados com os parâmetros moleculares (podendo, em princípio, ser obtidos através de dados espectroscópicos). Observando estas expressões, podemos definir as temperaturas características de rotação e de vibração,

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2k_B I} \text{ e } \Theta_v = \frac{\hbar \omega}{k_B}. \quad (505)$$

A equação (504), para o termo vibracional, é idêntica à função canônica de partição do modelo de Einstein, produzindo uma contribuição para o calor específico a volume constante da forma

$$c_{vib} = k_B \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_v/T)}{[\exp(\Theta_v/T) - 1]^2}. \quad (506)$$

Para baixas temperaturas ($T \ll \Theta_v$), o calor específico se anula exponencialmente. Para altas temperaturas ($T \gg \Theta_v$), recuperamos o resultado clássico dado pelo teorema da equipartição, $c_{vib} = k_B$. Na grande maioria das moléculas diatômicas a temperatura característica Θ_v é muito grande, exigindo a utilização dos resultados quânticos para explicar o comportamento experimental (ver tabela abaixo).

No limite de baixas temperaturas ($T \ll \Theta_r$), a função de partição rotacional pode ser desenvolvida em série,

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp \left[-\frac{\Theta_r}{T} J(J + 1) \right] = 1 + 3 \exp \left(-\frac{2\Theta_r}{T} \right) + \dots \quad (507)$$

Temos então uma contribuição para a energia livre da forma

$$f_{rot} = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{rot} = -3k_B T \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right) + \dots \quad (508)$$

Neste limite de baixas temperaturas, o calor específico rotacional a volume constante também se anula exponencialmente com a temperatura, de acordo com a expressão assintótica

$$c_{rot} = 12k_B \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right). \quad (509)$$

No limite clássico de altas temperaturas ($T \gg \Theta_r$), o espaçamento entre os níveis rotacionais de energia é muito pequeno. Portanto, substituindo a soma por uma integral na equação (503), recuperamos o resultado clássico, $c_{rot} = k_B$, em concordância com o teorema da equipartição da energia. Neste regime, no entanto, vamos fazer um cálculo um pouco mais cuidadoso. Dada uma função $\varphi(x)$ bem comportada, podemos escrever a expansão de Euler-MacLaurin (ver, por exemplo, o capítulo 13 de J. Mathews e R. L. Walker, *Mathematical Methods of Physics*, W. A. Benjamin, New York, 1965),

$$\sum_{n=0}^{\infty} \varphi(x) = \int_0^{\infty} \varphi(x) dx + \frac{1}{2} \varphi(0) - \frac{1}{12} \varphi'(0) + \frac{1}{720} \varphi'''(0) + \dots, \quad (510)$$

que estabelece as condições assintóticas para a transformação de uma soma em uma integral. Utilizando esta expansão, podemos escrever a equação (503) na forma

$$Z_{rot} = \frac{T}{\Theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \dots \right\}. \quad (511)$$

Portanto, a contribuição rotacional para o calor específico a volume constante é dada por

$$c_{rot} = k_B \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \dots \right\}. \quad (512)$$

É interessante observar que o calor específico tende ao valor clássico k_B a partir de valores maiores do que k_B . De fato, no caso geral das moléculas

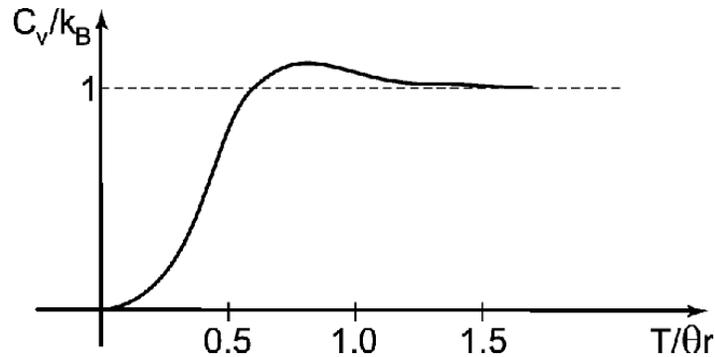


Figure 29: Dependência do calor específico rotacional com a temperatura.

diatômicas, o gráfico experimental da contribuição rotacional para o calor específico em função da temperatura exibe um calombo característico antes de atingir o valor clássico (na figura esboçamos o calor específico rotacional a volume constante contra a temperatura).

Na tabela abaixo indicamos os valores de Θ_r e de Θ_v para algumas moléculas diatômicas.

Gás	Θ_r (K)	Θ_v ($K \times 10^3$)
H_2	85,4	6,10
N_2	2,86	3,34
O_2	2,07	2,23
CO	2,77	3,07
NO	2,42	2,69
HCl	15,2	4,14

Exceto no caso das moléculas com hidrogênio, a temperatura característica Θ_r é pequena, permitindo a utilização das fórmulas clássicas. Em geral Θ_v é grande, indicando o congelamento dos graus vibracionais de liberdade. No caso de moléculas homonucleares (como H_2 ou D_2), a análise é um pouco mais complicada, pois temos que levar em conta os requisitos de simetrização dos estados quânticos de partículas idênticas (há um problema famoso envolvendo os isótopos do hidrogênio).

Exercícios

1- Obtenha de forma explícita o estado fundamental e o primeiro estado excitado de um sistema de dois bósons livres, de spin nulo, em uma dimen-

são, dentro de uma região de comprimento L . Repita o problema com dois férmions de spin $1/2$.

2- Mostre que a entropia de um gás ideal quântico pode ser escrita na forma

$$S = -k \sum_j \{f_j \ln f_j \pm (1 \mp f_j) \ln (1 \mp f_j)\},$$

onde o sinal superior (inferior) se refere a férmions (bósons) e

$$f_j = \langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] \pm 1}$$

é a distribuição de Fermi-Dirac (Bose-Einstein). Mostre que este resultado também é válido no limite clássico.

3- Mostre que a equação de estado

$$pV = \frac{2}{3}U$$

é válida tanto para bósons quanto para férmions livres (e também no caso clássico). Mostre que um gás ideal ultra-relativístico, com espectro de energia $\epsilon = c\hbar k$, ainda obedece esta equação de estado.

11 Gás ideal de Fermi

Como vimos no capítulo anterior, dados o volume, a temperatura e o potencial químico, a grande função de partição para férmions livres pode ser escrita na forma

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = \sum_j \ln \{1 + \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\}, \quad (513)$$

onde a soma é sobre os estados quânticos de partícula única. O valor esperado do número de ocupação de um orbital é dado pela expressão

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1}, \quad (514)$$

que muitas vezes é conhecida como **distribuição de Fermi-Dirac**. A conexão com a termodinâmica, no limite $V \rightarrow \infty$, é feita através do grande potencial termodinâmico,

$$\Phi(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (515)$$

Como $\Phi = -pV$, temos

$$p(T, \mu) = k_B T \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (516)$$

A partir de Ξ , escrita em termos de β , $z = \exp(\beta\mu)$ e V , é fácil obter expressões para o valor esperado da energia (que será identificado, no limite termodinâmico, com a energia interna do sistema) e para o valor esperado do número total de partículas (identificado com o número termodinâmico de partículas). Temos então a energia interna,

$$U = \sum_j \epsilon_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{\epsilon_j}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1}, \quad (517)$$

e o número de partículas,

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1}. \quad (518)$$

Muitas vezes não é conveniente trabalhar com o potencial químico fixo. Podemos, por exemplo, utilizar a equação (518) para obter $\mu = \mu(T, V, N)$ e

substituir nas expressões da energia interna, da pressão ou do valor esperado de ocupação dos orbitais. Mais adiante vamos examinar o problema do gás de elétrons livres como função das variáveis mais convenientes T , V e N .

Para férmions livres, na ausência de campos eletromagnéticos, o espectro de energia é dado por

$$\epsilon_j = \epsilon_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (519)$$

No limite termodinâmico podemos escrever

$$\ln \Xi = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \ln \left\{ 1 + \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] \right\}, \quad (520)$$

em que $\gamma = 2S + 1$ é a multiplicidade do spin. Portanto, temos

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \left[\exp \left(\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} - \beta \mu \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (521)$$

$$N = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \left[\exp \left(\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} - \beta \mu \right) + 1 \right]^{-1} \quad (522)$$

e

$$U = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[\exp \left(\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} - \beta \mu \right) + 1 \right]^{-1}. \quad (523)$$

Devido à simetria esférica do espectro de energia dos férmions livres é conveniente reescrever estas fórmulas utilizando a energia ϵ como variável de integração. Assim temos

$$\ln \Xi = \gamma V \int_0^\infty D(\epsilon) \ln \{ 1 + \exp [-\beta (\epsilon - \mu)] \} d\epsilon, \quad (524)$$

$$N = \gamma V \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon, \quad (525)$$

$$U = \gamma V \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon, \quad (526)$$

em que

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp [\beta (\epsilon - \mu)] + 1} \quad (527)$$

é a função de distribuição de Fermi-Dirac e

$$D(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} = C\epsilon^{1/2}, \quad (528)$$

em que a constante C depende da massa dos férmions. Logo adiante vai ficar claro que a função $D(\epsilon)$ tem uma interpretação física muito simples: $\gamma D(\epsilon)$ é uma densidade (por energia e por volume) de estados de partícula única disponíveis para as partículas do sistema.

Na realidade, as expressões (524)-(528) também poderiam ter sido escritas para bósons livres, com pequenas modificações, tomando cuidado para tratar separadamente o termo singular da soma (para $\vec{k} = 0$). Vamos agora obter um resultado simples que vale tanto para bósons quanto para férmions livres. Fazendo por partes a integral da equação (524), temos

$$\ln \Xi = \gamma V C \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln \{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}\} d\epsilon = \frac{2}{3} \beta \gamma V C \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon. \quad (529)$$

Então

$$\ln \Xi = \frac{2}{3} \frac{\gamma V}{k_B T} \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{3} \frac{U}{k_B T}. \quad (530)$$

Como $\Phi = -kT \ln \Xi = -pV$, temos finalmente

$$U = \frac{3}{2} pV, \quad (531)$$

que é um resultado válido até para o gás ideal monoatômico clássico.

11.1 Gás ideal de Fermi completamente degenerado

Costuma-se dizer que um gás quântico no estado fundamental, com a temperatura nula, está completamente degenerado. No caso de férmions a temperatura nula ($\beta \rightarrow \infty$), o número de ocupação mais provável dos orbitais é dado por uma função degrau da energia (ver a figura). O potencial químico a temperatura nula, designado por ϵ_F , é denominado **energia de Fermi**. No gráfico da figura fica muito claro que todos os orbitais estão ocupados até a energia de Fermi ϵ_F , mas permanecem vazios para $\epsilon > \epsilon_F$.

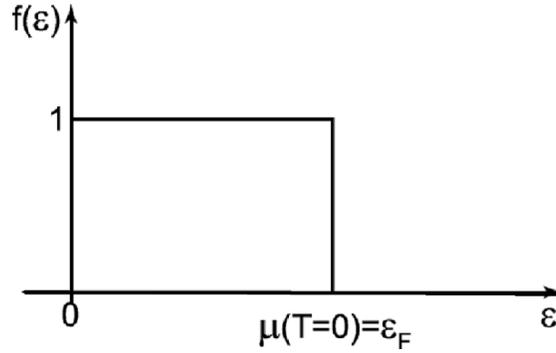


Figure 30: Distribuição de Fermi-Dirac $f(\epsilon)$ no zero absoluto (gas de Fermi totalmente degenerado).

Vamos calcular a energia de Fermi em termos do número total de partículas N e do volume total V . No limite $\beta \rightarrow \infty$, a equação (525) pode ser escrita como

$$N = \gamma V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon. \quad (532)$$

Agora vai ficar claro o significado da densidade $D(\epsilon)$. Basta observar os gráficos de $D(\epsilon)$ e de $D(\epsilon)f(\epsilon)$ contra a energia ϵ , a temperatura nula. A função degrau $f(\epsilon)$ corta $D(\epsilon)$ na energia ϵ_F . Abaixo da energia de Fermi todos os estados disponíveis estão ocupados; acima da energia de Fermi os estados disponíveis estão desocupados. A partir da equação (532) temos

$$N = \frac{2}{3} \gamma V \epsilon_F D(\epsilon_F), \quad (533)$$

de onde vem que

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (534)$$

ou seja, a energia de Fermi é inversamente proporcional à massa das partículas e cresce com a densidade elevada à potência $3/2$.

Utilizando a equação (526), a energia interna do estado fundamental será dada por

$$U = \frac{2}{5} \gamma V D(\epsilon_F) \epsilon_F^2. \quad (535)$$

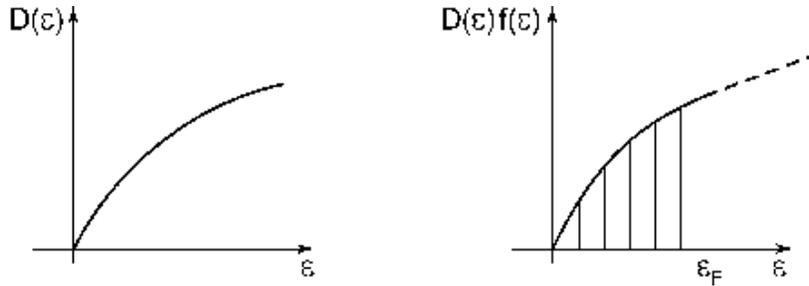


Figure 31: Representação gráfica da densidade de estados $D(\epsilon)$ e do produto $D(\epsilon)f(\epsilon)$ em função da energia ϵ , no estado fundamental (zero absoluto). A região hachurada indica os orbitais ocupados (até a energia de Fermi ϵ_F).

A partir da equação (531), podemos então obter a pressão

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{5m} \left(\frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (536)$$

Este resultado é particularmente interessante. Mesmo à temperatura nula o gás de Fermi possui uma certa pressão e precisa ser contido dentro de um recipiente (mais adiante vamos ver que a pressão é nula no estado fundamental dos bósons). Esta é uma consequência direta do princípio de exclusão de Pauli, relacionada com a própria estabilidade da matéria (o mundo certamente não poderia ser estável se fosse constituído apenas por bósons!).

A partir da energia de Fermi, pode-se definir a temperatura de Fermi,

$$T_F = \frac{1}{k_B} \epsilon_F, \quad (537)$$

que é um valor característico importante nos diversos tipos de gás de Fermi. Utilizando a equação (534), temos

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(\frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (538)$$

Percebe-se então que a condição $T \gg T_F$ corresponde ao limite clássico estudado no capítulo anterior (dimensão interatômica típica muito maior do que o comprimento de onda térmico). Em vários casos de interesse, no entanto, a temperatura de Fermi é muito grande, bem maior do que a temperatura

ambiente (ou seja, o sistema está próximo do estado completamente degenerado, onde os efeitos quânticos são de fundamental importância). Nessas circunstâncias é possível escrever as grandezas termodinâmicas na forma de uma série assintótica em termos de potências da razão T/T_F , como foi feito pioneiramente por Arnold Sommerfeld.

A teoria do gás ideal de Fermi tem uma série de aplicações físicas, embora o exemplo mais importante seja a explicação das propriedades térmicas e de transporte das substâncias metálicas. Segundo o modelo clássico de Drude e Lorentz, as propriedades dos metais podem ser explicadas através de um gás de elétrons livres. Nos átomos de um metal, os elétrons da última camada têm a capacidade de se liberar dos núcleos, formando em primeira aproximação um gás ideal dentro do volume da amostra metálica. Embora certas propriedades de condução sejam qualitativamente explicadas pelo tratamento clássico de Drude e Lorentz, o calor específico dos metais varia com a temperatura (violando o resultado clássico do teorema da equipartição da energia) e o número de portadores é muito menor do que previsto classicamente. Os primeiros cálculos quânticos para um gás ideal de férmions de spin $1/2$ foram realizados por Sommerfeld na década de trinta. Desta forma foram explicadas quase todas as propriedades básicas dos metais, incluindo a variação linear do calor específico a volume constante com a temperatura e a participação dos elétrons nas vizinhanças da energia de Fermi nos processos de condução. Mais tarde foram feitos cálculos para um gás de elétrons na presença de um potencial cristalino, dando origem às bandas de energia, que possibilitam a distinção entre metais, isolantes e semicondutores. Na presença do potencial cristalino os elétrons não são totalmente livres, embora a estrutura de bandas ainda mantenha relação com os núcleos de origem. Além dos sistemas metálicos, há outros sistemas físicos que também podem ser explicados através de um gás ideal de Fermi, como a matéria nuclear ou um gás de partículas ionizadas dentro de determinados tipos de estrelas. A temperatura de Fermi de um metal alcalino, como o lítio ou o sódio, com um elétron de condução por átomo, é tipicamente da ordem de $10^4 K$ (ou seja, muito maior do que a temperatura ambiente). Para ter uma idéia das ordens de grandeza envolvidas, é interessante lembrar que $1eV$ de energia corresponde a uma temperatura de aproximadamente $10^3 K$; portanto, a energia de Fermi de um metal é da ordem de grandeza da energia de ionização do átomo de hidrogênio. Para o gás de elétrons numa estrela anã branca típica, $T_F \sim 10^9 K$ (muito maior do que a temperatura da superfície do Sol,

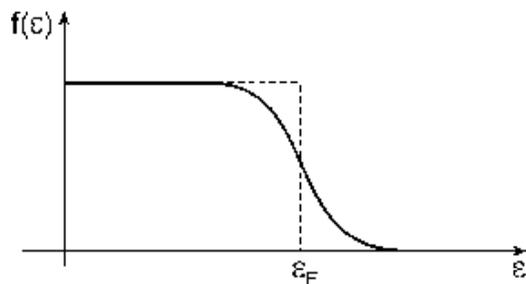


Figure 32: Distribuição de Fermi-Dirac no limite $T \ll T_F$.

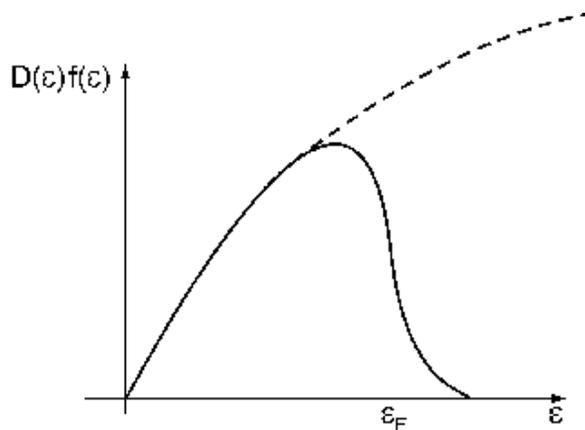


Figure 33: Produto $D(\epsilon) f(\epsilon)$ em função da energia ϵ no limite $T \ll T_F$.

da ordem de $10^5 K$). Para a matéria nuclear, a temperatura de Fermi é da ordem de $10^{11} K$.

11.2 Gás ideal de Fermi degenerado ($T \ll T_F$)

Já vimos que em casos de interesse a temperatura ambiente é muito menor do que a temperatura de Fermi. Por exemplo, no caso dos elétrons de condução do cobre, que em primeira aproximação formam um gás de elétrons livres, a temperatura de Fermi é da ordem de $8 \times 10^4 K$. Torna-se então muito importante estabelecer resultados analíticos para $T \ll T_F$.

No limite $T \ll T_F$, a função de distribuição de Fermi-Dirac $f(\epsilon)$, esboçada na figura, tem a forma de um degrau ligeiramente desbastado. Como

função de T , V e N , o potencial químico μ deve ser ligeiramente menor do que o seu valor, ϵ_F , a temperatura nula. A função $f(\epsilon) D(\epsilon)$ contra a energia ϵ está esboçada na outra figura. A grosso modo podemos dizer que alguns elétrons que estavam abaixo da energia de Fermi são excitados para estados com energias superiores a ϵ_F . Esta alteração se verifica numa pequena faixa de energias, da ordem de $k_B T$, em torno de ϵ_F . Portanto, o número total de elétrons excitados será dado aproximadamente por

$$\Delta N \approx \gamma D(\epsilon_F) V k_B T, \quad (539)$$

de onde é possível obter a variação total de energia destes elétrons,

$$\Delta U \approx k_B T \Delta N \approx \gamma V D(\epsilon_F) (k_B T)^2. \quad (540)$$

Portanto, temos o calor específico a volume constante,

$$c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_{V,N} \approx 2\gamma \frac{V}{N} D(\epsilon_F) k_B^2 T. \quad (541)$$

Utilizando a equação (533), podemos escrever

$$c_V \approx 3k_B \frac{T}{T_F}, \quad (542)$$

que difere radicalmente do valor constante, $c_V = 3k_B/2$, previsto para um gás clássico.

Esta dependência linear do calor específico com a temperatura, deduzida aqui de maneira puramente qualitativa, é de fato observada experimentalmente. A temperatura ambiente, a contribuição eletrônica para o calor específico de um cristal metálico é muito pequena (pois acaba sendo mascarada pela contribuição dos graus elásticos de liberdade). A baixas temperaturas, no entanto, o calor específico de um metal pode ser bem ajustado com uma lei do tipo

$$c_V = \gamma T + \delta T^3, \quad (543)$$

onde γ e δ são constantes e o segundo termo está associado aos graus elásticos de liberdade da rede cristalina (fônons). Para encontrar a constante γ , costuma-se fazer um gráfico de c_V/T contra T^2 ,

$$\frac{1}{T} c_V = \gamma + \delta T^2. \quad (544)$$

A extrapolação linear dos dados experimentais deste gráfico, no limite $T^2 = 0$, fornece diretamente o valor de γ . Na tabela abaixo damos valores teóricos (obtidos através do modelo do gás de elétrons livres) e experimentais para a constante γ de alguns cristais metálicos, em unidades de $10^{-4} \text{ cal} \times \text{mole}^{-1} \times \text{K}^{-2}$.

<i>Metal</i>	γ_{teor}	γ_{exp}	$\gamma_{exp}/\gamma_{teor}$
<i>Li</i>	1,8	4,2	2,3
<i>Na</i>	2,6	3,5	1,3
<i>K</i>	4,0	4,7	1,2
<i>Cu</i>	1,2	1,6	1,3
<i>Fe</i>	1,5	12	8,0
<i>Mn</i>	1,5	40	27

No caso dos metais alcalinos e do cobre a concordância com os resultados do modelo de elétrons livre é muito razoável. Como a constante γ é proporcional à massa dos elétrons, em física dos sólidos costuma-se introduzir o conceito de massa efetiva, associada à presença do potencial cristalino, para corrigir estas discrepâncias. Certos metais de caráter magnético, como o ferro ou o manganês, com a constante γ excessivamente grande, estão mais distantes do comportamento ideal, sendo conhecidos como férmions pesados. No momento há grande atividade de pesquisa sobre as propriedades de férmions pesados, explicadas por modelos de “elétrons fortemente interagentes”, e provavelmente relacionadas com o fenômeno da supercondutividade a temperaturas mais altas.

11.3 Estrelas anãs brancas - limite de Schönberg-Chandrasekhar

Texto em elaboração

12 Gás ideal de bósons

As propriedades termodinâmicas de um gás ideal de bósons podem ser obtidas através da grande função de partição,

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = - \sum_j \ln \{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\}, \quad (545)$$

onde a soma deve ser feita sobre todos os estados de partícula única. No limite termodinâmico, a pressão como função da temperatura e do potencial químico é dada pela expressão

$$p(T, \mu) = -k_B T \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (546)$$

A partir da grande função de partição, podemos obter o valor esperado do número de ocupação dos orbitais,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu) - 1]}, \quad (547)$$

o número termodinâmico de partículas,

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu) - 1]}, \quad (548)$$

e a energia interna do sistema,

$$U = \sum_j \epsilon_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{\epsilon_j}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu) - 1]}. \quad (549)$$

Estas equações só têm sentido para $\epsilon_j - \mu > 0$, ou seja, para um potencial químico estritamente negativo, $\mu < 0$. Para temperaturas muito altas (isto é, no limite clássico), é fácil verificar que o potencial químico é sempre negativo. No contexto quântico, com o número de partículas fixo, à medida que a temperatura diminui o potencial químico também diminui e pode eventualmente se anular, dando origem a um fenômeno peculiar, denominado **condensação de Bose-Einstein**, que mantém um certo paralelismo com a transição de superfluidez no hélio líquido (e com a condensação dos pares de Cooper na teoria BCS da supercondutividade).

12.1 Condensação de Bose-Einstein

A partir da equação (548), pelo menos de forma implícita, podemos obter o potencial químico μ em termos da temperatura T e da densidade $\rho = N/V$. Infelizmente, não é possível escrever uma expressão analítica para a função $\mu = \mu(T, \rho)$. No entanto, no limite clássico, que funciona para altas temperaturas, é fácil mostrar que

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \right)^{3/2} \right] + \ln \left(\frac{N}{V} \right) - \frac{3}{2} \ln T, \quad (550)$$

onde $\gamma = 2S + 1$ é a multiplicidade do spin. Portanto, para densidades fixas e temperaturas suficientemente altas, o potencial químico é negativo. Recorrendo a métodos numéricos, para um determinado valor da densidade, podemos obter as três curvas esboçadas na figura, representando o potencial químico contra a temperatura no caso de férmions, bósons e partículas clássicas livres. Para temperaturas altas, as três curvas são idênticas. À medida que a temperatura diminui, o potencial químico dos férmions (ou das partículas clássicas) pode se tornar positivo, mas o potencial químico dos bósons atinge o limite $\mu \rightarrow 0^-$, numa determinada temperatura T_o , e “gruda” no valor $\mu = 0$ para qualquer $T \leq T_o$.

Para calcular a temperatura T_o , vamos fazer $\mu = 0$ na equação (548). Utilizando o espectro de energia usual de partículas livres,

$$\epsilon_j = \epsilon_{\vec{k}, \sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (551)$$

e notando que a soma pode ser transformada numa integral convergente (no limite tremodinâmico!), temos

$$N = \gamma V C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp(\beta_o \epsilon) - 1}, \quad (552)$$

onde

$$C = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (553)$$

como no caso dos férmions. Introduzindo a mudança de variáveis $x = \beta_o \epsilon$, e utilizando o resultado

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \Gamma \left(\frac{3}{2} \right) \zeta \left(\frac{3}{2} \right), \quad (554)$$

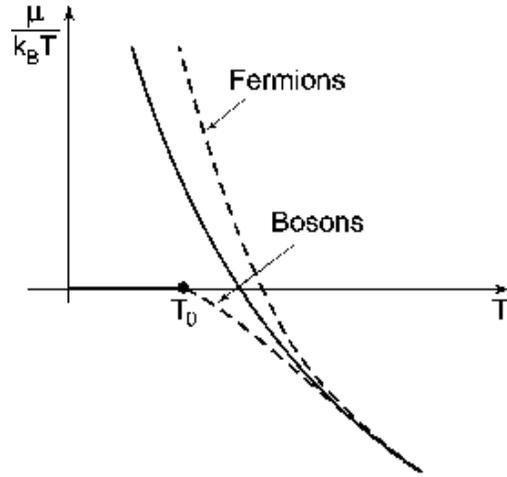


Figure 34: Potencial químico contra a temperatura para bósons e férmions livres a uma densidade fixa. A linha sólida corresponde ao limite clássico. A temperatura T_0 marca a transição de Bose-Einstein.

temos a expressão

$$T_0 = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left[\frac{4\pi^2}{\gamma \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \xi\left(\frac{3}{2}\right)} \right]^{3/2} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (555)$$

que é conhecida como **temperatura de Bose-Einstein**. Abaixo de T_0 o gás de bósons livres apresenta características bastante peculiares, que historicamente foram associadas ao comportamento superfluido do hélio líquido, embora seja pouco razoável desprezar as interações entre as partículas num sistema denso e fortemente interagente como o hélio líquido. Recentemente foi detetada a existência de um condensado de Bose-Einstein num gás diluído de átomos de rubídio confinados magneticamente e resfriados por evaporação (abaixo de uma temperatura da ordem de 170 nanokelvin!). Um sistema diluído desse tipo está muito mais próximo de um gás de bósons livres do que o hélio superfluido ou os supercondutores metálicos [ver M. H. Anderson e colaboradores, *Science* 269, 198 (1995)].

Podemos obter a ordem de grandeza da temperatura de Bose-Einstein através de uma argumentação puramente qualitativa. Vamos supor que $\epsilon_o \approx k_B T_0$ seja a energia de ponto zero para localizar uma partícula numa região

de volume V/N , com dimensão típica

$$\Delta x \approx \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}.$$

Como $\Delta x \Delta p \approx h$, devemos ter

$$\Delta p \approx h \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}.$$

Escrevendo a energia de ponto zero na forma

$$\epsilon_0 \approx k_B T_0 \approx \frac{1}{2m} (\Delta p)^2,$$

temos

$$T_0 \approx \frac{h^2}{2mk_B} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3},$$

que tem a mesma ordem de grandeza da temperatura de Bose-Einstein, dada pela equação (555).

Vamos agora voltar à expressão para o número de partículas, dada pela soma da equação (548), tomando cuidado para verificar o que está acontecendo no limite $\mu \rightarrow 0-$ com $T \leq T_0$. Na realidade, deveríamos ter escrito a equação (548) na forma

$$\frac{N}{V} = \left[\frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \right] + \frac{1}{V} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_j) - 1}. \quad (556)$$

Nesta expressão, o limite $z = \exp(\beta \mu) \rightarrow 1$ deve ser tomado concomitantemente com o limite termodinâmico, $V \rightarrow \infty$. Já vimos que não há qualquer problema na transformação da soma em uma integral (o limite inferior da integração, para energias pequenas, não causa dificuldades). Com a razão N/V fixa e $T \leq T_0$, no limite $\mu \rightarrow 0$ e $V \rightarrow \infty$, devemos então escrever

$$\left[\frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \right] \rightarrow \frac{N_0}{V}, \quad (557)$$

onde N_0/V é a densidade de partículas no estado com energia nula (ou seja, no **condensado de Bose-Einstein**), e

$$\frac{1}{V} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_j) - 1} \rightarrow \gamma C \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp(\beta \epsilon) - 1} = \frac{N_e}{V}, \quad (558)$$

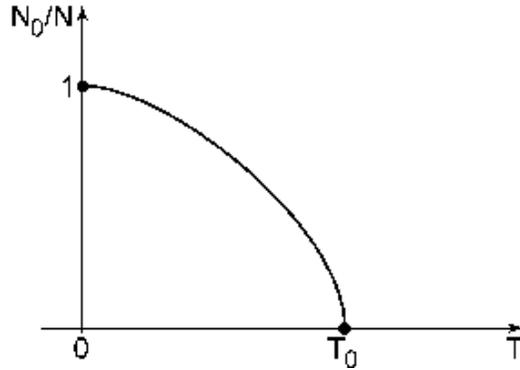


Figure 35: Fração das partículas no condensado de Bose-Einstein em função da temperatura ao longo do eixo $\mu = 0$ com $T < T_0$.

onde N_e/V é a densidade de partículas nos estados excitados. Portanto,

$$N = N_0 + N_e. \quad (559)$$

Como a equação (552) fixa o número total de partículas, também podemos escrever

$$\frac{N}{V} = \gamma C \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp(\beta_0 \epsilon) - 1}, \quad (560)$$

onde β_0 é o inverso da temperatura de Bose-Einstein. Então temos a relação

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right]. \quad (561)$$

Na figura representamos N_0/N contra a temperatura T , ao longo da região de coexistência entre um condensado macroscópico e os estados excitados (isto é, para $\mu = 0$, com $T \leq T_0$, num diagrama de fases de μ contra T). Deve-se notar que $N_0 \rightarrow N$ para $T \rightarrow 0$, e $N_0 \rightarrow 0$ para $T \rightarrow T_0$. Nas vizinhanças de T_0 ainda podemos escrever

$$\frac{N_0}{N} \sim \frac{3}{2} \frac{T_0 - T}{T_0}. \quad (562)$$

Uma abordagem mais sofisticada para o gás de bósons, indica que $(N_0/N)^{1/2}$ é proporcional ao módulo do “parâmetro de ordem” da transição: anula-se

para $T \geq T_0$ e comporta-se, para $T \rightarrow T_0-$, de acordo com a lei assintótica $(T_0 - T)^\beta$, com o expoente crítico $\beta = 1/2$ (que é um comportamento característico das transições de fases de segunda ordem na aproximação de campo médio). No entanto, a temperatura T_0 depende da densidade e não define um ponto crítico usual, como no caso do ponto crítico da transição líquido-gás. No diagrama de fases em termos dos campos termodinâmicos μ e T há uma linha de coexistência entre o condensado de Bose-Einstein e os estados excitados, ao longo do eixo $\mu = 0$, até a temperatura T_0 . Esta linha de coexistência, no entanto, não pode ser cruzada, pois o gás de bósons livres não tem sentido físico para $\mu < 0$.

Ao contrário da condensação usual de um fluido, no espaço real, a condensação de Bose-Einstein é uma condensação de partículas no espaço de momentos (pois ocorre uma ocupação macroscópica dos estados de partícula única com momento nulo).

12.2 Diagrama de fases do hélio

O hélio é a única substância que não se solidifica, a pressão atmosférica, mesmo a temperaturas extremamente baixas. O hélio líquido apresenta uma transição entre uma fase líquida normal e uma fase superfluida, que no passado foi associada à transição de Bose-Einstein (ver, por exemplo, o texto clássico de Fritz London, *Superfluids*, volume I, Dover, New York, 1961). Estamos sempre nos referindo ao isótopo mais comum do hélio, He^4 , que é um bóson; o isótopo mais raro, He^3 , que é um férmion, não se condensa, mas apresenta outras propriedades curiosíssimas a temperaturas bem mais baixas.

Na figura apresentamos um esquema do diagrama de fases do hélio em termos das variáveis intensivas pressão e temperatura. As linhas cheias representam transições de primeira ordem, ou seja, linhas de coexistência de duas fases termodinâmicas distintas, caracterizadas por densidades diferentes, mas com os mesmos parâmetros intensivos e a mesma energia livre de Gibbs por partícula. A linha pontilhada representa uma transição contínua, de segunda ordem, entre a fase líquida normal (I) e a fase líquida superfluida (II). Neste diagrama ainda está indicado um ponto crítico usual (C), com temperatura crítica $T_c \approx 5,2K$ e pressão crítica $p_c \approx 2atm$, e o chamado ponto λ , dado por $T_\lambda \approx 2,17K$ e $p_\lambda \approx 1atm$, com o volume específico $v_\lambda \approx 46,2 A^3$. Ao contrário da transição líquido-gás, que é sempre de primeira ordem, envolvendo fases com densidades diferentes e calor latente, a transição superflu-

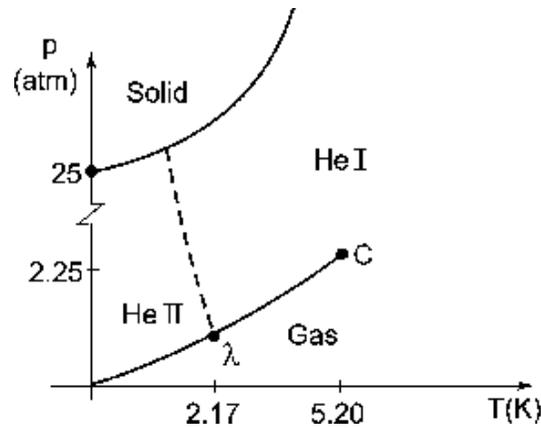


Figure 36: Representação esquemática do diagrama de fases do He^4 em termos da pressão e da temperatura. A linha tracejada corresponde uma transição de segunda ordem (contínua) entre uma fase normal (He I) e a fase superfluida (He II); C é um ponto crítico usual.

ida é sempre de segunda ordem, pois a fase II se transforma na fase I de maneira contínua. Medidas extremamente cuidadosas do calor específico a volume constante nas proximidades do ponto λ , realizadas por Buckingham e Faibanks na década de cinquenta, estão representadas na figura abaixo. Foi exatamente a forma destes gráficos que deu origem ao nome **ponto λ** . Na imediata vizinhança de T_λ , medidas ainda mais detalhadas do calor específico têm sido ajustadas a uma expressão do tipo

$$c_V = A + B \ln |T - T_\lambda|,$$

onde os coeficientes podem ser diferentes acima e abaixo da temperatura crítica. Na realidade, este ajuste, incorporando a divergência do calor específico a volume constante, é impressionante: ele acaba valendo para $t = |T - T_\lambda|/T_\lambda$ desde 10^{-1} até $10^{-5} - 10^{-6}$ (ver, por exemplo, M. J. Buckingham e W. M. Fairbank, em “Progress in Low Temperature Physics”, editado por C. J. Gorter, North Holland, Amsterdam 1961).

Por curiosidade, vamos calcular a temperatura de Bose-Einstein T_0 , dada pela equação (555), usando os dados disponíveis para o hélio no ponto λ ($m = 4M$, onde M é a massa do próton, e $V/N = v_\lambda \approx 46,2 \text{ \AA}^3$). Com estes dados, temos $T_0 \approx 3,14K$, que é um valor muito próximo da temperatura

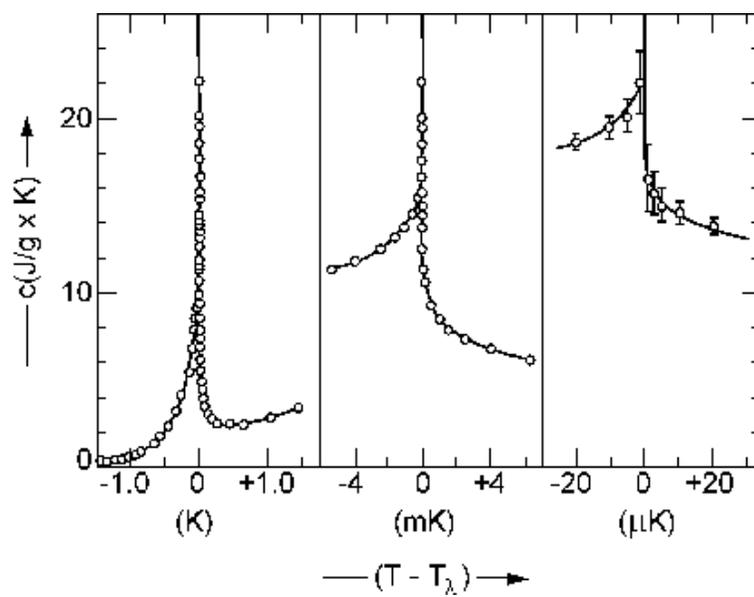


Figure 37: Calor específico a volume constante do do hélio líquido nas vizinhanças do ponto λ (curvas adaptadas de trabalho de Buckingham e Faibank). Notem a localização muito bem definida da temperatura crítica.

do ponto λ . Sem dúvida, esta não é uma mera coincidência: de fato há semelhanças entre a fase superfluida do hélio e um gás ideal de Bose na fase condensada (isto é, com potencial químico nulo e temperaturas abaixo de T_0). Também há grandes diferenças, pois já apontamos que é pouco realista desprezar as interações entre as partículas num líquido quântico. Modelos mais realistas para a transição superfluida do hélio, no entanto, estão além dos propósitos desse texto.

13 Flutuações no equilíbrio - movimento browniano

“Maga, vamos componiendo una figura absurda, dibujamos con nuestros movimientos una figura idéntica a la que dibujan las moscas cuando vuelan en una pieza, de aquí para allá, bruscamente dan media vuelta, de allá para aquí, eso es lo que se llama movimiento browniano, ¿ahora entendés?, un ángulo recto, una línea que sube, de aquí para allá, del fondo al frente, hacia arriba, hacia abajo, espasmódicamente, frenando en seco y arrancando en el mismo instante en otra dirección, y todo eso va tejiendo un dibujo, una figura, algo inexistente como vos y como yo, como los dos puntos perdidos en París que van de aquí para allá, de allá para aquí, haciendo su dibujo, danzando para nadie, ni siquiera para ellos mismos, una interminable figura sin sentido.

Julio Cortazar, Rayuela (O Jogo da Amarelinha), capítulo 34

O ano miraculoso de Einstein é principalmente lembrado pelas rupturas da teoria da relatividade e do “quantum de luz”. No entanto, a tese de doutoramento, terminada em abril de 1905 e aceita pela Universidade de Zurique em julho, e o primeiro artigo sobre o movimento browniano, recebido para publicação nos *Annalen der Physik* em maio, são trabalhos de alta qualidade, que já teriam sido suficientes para estabelecer a reputação do jovem Einstein. O tema desses trabalhos é o relacionamento entre o mundo microscópico das partículas (átomos, moléculas) em perene movimento e as leis visíveis do universo macroscópico da termodinâmica. Tanto na tese quanto no artigo sobre o movimento browniano há propostas para a estimativa do número de Avogadro, grandeza paradigmática do novo atomismo, equivalente ao número de moléculas num mol de uma substância.

Nas décadas finais do século XIX, o programa de pesquisa de Boltzmann em Viena, que Einstein estudou durante o seu período de formação, consistia na tentativa de obter a forma e o comportamento da função entropia de Clausius no contexto do modelo de um gás de partículas, obedecendo as leis da mecânica clássica, mas analisado com métodos da teoria das probabilidades. No início do século XX, tanto o programa de Boltzmann quanto os resultados da teoria cinética dos gases eram vistos com suspeita, talvez como simples artifícios matemáticos, distantes da realidade dos sistemas físicos. Apesar das propostas sobre a existência do átomo químico, apesar das primeiras estimativas do número de Avogadro e das dimensões moleculares, as suspeitas persistiam. Afinal de contas, com os recursos da época, mesmo se existissem,

os átomos certamente não poderiam ser observados. De acordo com os energeticistas, opositores da teoria atômica, a termodinâmica macroscópica e fenomenológica, que prescindia de qualquer modelo microscópico de constituição da matéria, seria o modelo correto de ciência. Para esses energeticistas (Ostwald e Mach, por exemplo, com enorme influência na física alemã), a teoria cinético-molecular do calor, baseada em entidades invisíveis, metafísicas, não deveria ter espaço na ciência.

Einstein adotou desde cedo uma visão realista, objetiva, sobre a existência de átomos e moléculas. Na sua tese de doutoramento Einstein analisa o fenômeno de difusão das partículas do soluto numa solução diluída (partículas de açúcar em água) com o objetivo de obter estimativas para o número de Avogadro e o diâmetro das partículas do soluto. As propriedades termodinâmicas das soluções diluídas já tinham sido suficientemente estabelecidas (sabia-se, por exemplo, que a pressão osmótica, exercida pela solução sobre uma membrana semi-permeável, impedindo a passagem do soluto, comportasse de acordo com a lei dos gases perfeitos). Na parte inicial da tese, Einstein faz um cálculo hidrodinâmico, com base nas equações de Navier-Stokes para o escoamento de um fluido incompressível, a fim de obter a viscosidade efetiva do fluido na presença do soluto. No modelo adotado, as moléculas do soluto são esferas rígidas, não interagentes, e bem maiores do que as moléculas do solvente. O resultado final, que mais tarde foi ligeiramente refinado, é dado por

$$\eta^* = \eta(1 + \phi), \quad (563)$$

onde η^* é a viscosidade efetiva, η é a viscosidade do solvente puro, e ϕ é a fração do volume total ocupado pelas partículas do soluto. Utilizando a densidade de massa, ρ , e a massa molar do soluto, m , que são grandezas experimentalmente acessíveis, temos

$$\phi = \frac{4}{3}\pi a^3 \frac{\rho N_A}{m} = \frac{\eta^*}{\eta} - 1, \quad (564)$$

onde a é o raio das partículas (esféricas) do soluto. Já que as viscosidades podem ser medidas, aparecem como incógnitas o raio a das partículas do soluto e o número de Avogadro N_A . Na segunda parte da tese, Einstein recorre a um argumento engenhoso, deduzido de forma alternativa no artigo sobre o movimento browniano, a fim de obter uma segunda relação entre a e N_A . O resultado final é uma das expressões conhecidas de Einstein, precursora dos teoremas de flutuação-dissipação, relacionando o coeficiente

de difusão D com a temperatura e a viscosidade do fluido,

$$D = \frac{RT}{6\pi a\eta N_A}. \quad (565)$$

A partir das expressões (564) e (565), com os dados disponíveis na época para soluções de açúcar em água, Einstein obteve $N_A = 2,1 \times 10^{23}$ (partículas por mol) e $a = 9,9 \times 10^{-8}$ cm, concluindo que “o valor encontrado para N_A apresenta uma concordância satisfatória, em ordem de magnitude, com os valores encontrados para essa grandeza por outros métodos”. Mais tarde, com dados experimentais um pouco melhores, o valor do número de Avogadro foi modificado para $N_A = 3,3 \times 10^{23}$. A realidade de átomos e moléculas foi sendo imposta por resultados desse tipo. Graças à concordância de valores obtidos por pesquisadores diferentes, com estimativas independentes, baseadas em técnicas e idéias distintas, as resistências ao atomismo foram aos poucos sendo vencidas.

O trabalho sobre as leis que governam o movimento browniano e a sua brilhante confirmação experimental por Jean Perrin e colaboradores alguns anos depois foram decisivos para a aceitação da realidade de átomos e moléculas. Em trabalhos anteriores a 1905, Einstein já tinha utilizado a definição estatística de entropia, que ele chamava “princípio de Boltzmann”, para estudar as flutuações de energia de um sistema em contato térmico com outro sistema muito maior (com um reservatório térmico, na linguagem moderna). A energia do sistema de interesse flutua em torno de um valor médio, que pode ser identificado com a energia interna termodinâmica. Sem conhecimento dos trabalhos anteriores de Gibbs, Einstein mostrou que o valor médio do desvio quadrático da energia depende do número de partículas microscópicas; no caso de um fluido, o desvio relativo torna-se absurdamente pequeno, sem nenhuma chance de ser observado. No movimento browniano, no entanto, Einstein vislumbrava uma oportunidade de observar flutuações dessa mesma natureza. Nesse fenômeno, partículas macroscopicamente pequenas em suspensão, mas muito maiores que as moléculas do fluido puro, estão descrevendo um movimento incessante, errático, de vai-e-vem, que podia ser observado (e poderia ser medido) nos ultramicroscópios da época. Esse comportamento foi caracterizado pelo botânico Robert Brown, na primeira metade do século XIX, que observou o movimento incessante de partículas de pólen dissolvidas em água. O mesmo tipo de movimento também foi observado em partículas inorgânicas de cinza, convencendo Brown sobre a natureza física do fenômeno. Ao contrário das flutuações invisíveis das moléculas de um gás,

no movimento browniano tornam-se visíveis no microscópio as flutuações das partículas bem maiores em suspensão, incessantemente bombardeadas pelas partículas microscopicamente menores do solvente fluido.

A teoria de Einstein do movimento browniano é baseada na semelhança entre o comportamento de soluções e suspensões diluídas, na relação entre o coeficiente de difusão e a viscosidade, que já havia sido obtida na tese de doutoramento, e numa dedução probabilística da equação da difusão, antecipando-se às teorias modernas de cadeias markovianas. Através desse raciocínio probabilístico, Einstein obtém a celebrada expressão do percurso quadrático médio no movimento browniano,

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a \eta} t, \quad (566)$$

em que $\langle x^2 \rangle$ e o tempo t podem ser medidos (conhecendo-se T , η e a , é possível determinar o número de Avogadro N_A). Foi importante que Einstein indicasse claramente a grandeza que deveria ser medida (isto é, distâncias ao invés de velocidades). As experiências de Perrin e colaboradores consistiram em registrar a observação, no microscópio, do movimento de um conjunto grande de partículas em suspensão, cuja forma esférica podia ser muito bem controlada. Nas suspensões utilizadas, essas experiências verificaram o comportamento ideal da pressão osmótica e a lei de força de Stokes, ingredientes importantes da teoria de Einstein. Além disso, produziram nova estimativa para o número de Avogadro. O sucesso dos trabalhos de Perrin foi notável. Os valores obtidos e a concordância com a teoria de Einstein representaram contribuição significativa para a aceitação geral do atomismo.

Uma equação diferencial para o movimento browniano foi escrita por Paul Langevin em 1908, recuperando a relação de Einstein e fazendo contacto com trabalhos paralelos de Smoluchowski. A moderna equação diferencial estocástica associada à “dinâmica de Langevin” tem sido fartamente utilizada a fim de introduzir um comportamento dinâmico no contexto de sistemas estatísticos clássicos, como o modelo de Ising, que não possuem nenhuma dinâmica intrínseca. A dinâmica de Langevin é a possibilidade mais simples na presença de flutuações estocásticas. Há um número crescente de aplicações contemporâneas, em vários problemas de física, química ou biologia, em que as flutuações desempenham papel relevante. Um mecanismo de Langevin, na presença de potencial adequado, foi proposto para explicar o funcionamento dos motores moleculares, responsáveis pelo metabolismo biológico.

Torna-se irônico que durante boa parte do século XX a interpretação estatística da física clássica, cabalmente confirmada pela teoria do movimento browniano, tenha ficado em segundo plano frente ao sucesso da física estatística quântica. Nesse início de século, no entanto, as aplicações (na física da “matéria mole” ou no domínio das nanotecnologias) devem dar vida nova à teoria do movimento browniano.

13.1 Teoria de Einstein

Na introdução do artigo de 1905, Einstein escreve que “corpos de tamanho visível ao microscópio, e que estão em suspensão em um líquido, devem executar, como consequência dos movimentos térmicos moleculares, movimentos de tal magnitude que podem ser facilmente observáveis com a utilização de um microscópio. É possível que os movimentos a serem aqui discutidos sejam idênticos ao assim chamado “movimento molecular browniano”; entretanto, os dados que tenho disponíveis sobre este último são tão imprecisos que eu não poderia formar uma opinião a respeito.” Nas seções iniciais desse artigo, Einstein utiliza argumentos de física estatística (isto é, da teoria cinético-molecular do calor) para mostrar que, em situações de grande diluição, a pressão osmótica das suspensões diluídas de partículas maiores tem o mesmo tipo de comportamento ideal das moléculas de uma solução diluída (como já tinha sido bem caracterizado pelos químicos). Não há surpresas nesses cálculos de física estatística, ainda embrionários, para um sistema de partículas não interagentes. Em seguida, Einstein deduz novamente a relação entre difusão e viscosidade. Vamos rever esta dedução, seguindo os argumentos da tese de doutoramento.

A idéia engenhosa consiste em considerar uma força K (na direção do eixo x) atuando sobre as partículas grandes da solução (ou suspensão), contidas num volume elementar de comprimento Δx e seção transversal ΔS . Para esferas rígidas de raio a e velocidade v , mergulhadas num fluido com viscosidade η , essa força deve ser dada pela lei (de atrito viscoso) de Stokes,

$$K = 6\pi\eta av. \quad (567)$$

Nesse ponto Einstein reporta-se ao texto de mecânica de Kirchhoff, única referência citada no primeiro trabalho sobre o movimento browniano, que foi certamente estudado durante os seus anos de formação em Zurique. Mas as partículas se difundem pelo fluido devido ao gradiente de pressão. Então,

nesse volume elementar, estariam sujeitas a uma força por unidade de volume, ao longo do eixo, dada por

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{p(x + \Delta x) - p(x)}{\Delta x}. \quad (568)$$

Podemos agora escrever uma equação de balanço entre essas duas forças,

$$K = -\frac{m}{\rho N_A} \frac{\partial p}{\partial x} = 6\pi\eta a v, \quad (569)$$

onde ρ é a densidade de massa e m é a massa molar do soluto. Obtemos assim uma expressão para a velocidade v das partículas, que nos remete ao fluxo ao longo do eixo x (quantidade de massa das partículas atravessando a seção de área ΔS durante o intervalo de tempo Δt),

$$J = \rho v = -\frac{m}{6\pi\eta a N_A} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (570)$$

Utilizando a forma (ideal) da pressão osmótica,

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT\rho}{m}, \quad (571)$$

temos

$$J = -\frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \frac{\partial \rho}{\partial x} = -D \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (572)$$

de onde vem a famosa expressão de Einstein para o coeficiente de difusão,

$$D = \frac{RT}{6\pi a \eta N_A}. \quad (573)$$

Vamos agora lembrar que a equação da difusão, conhecida desde o início do século XIX, é usualmente obtida a partir da equação diferencial para a conservação da massa,

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}, \quad (574)$$

com a suposição adicional de uma dependência linear do fluxo com o gradiente de concentração, $\vec{J} = -D \vec{\nabla} \rho$, onde D é o coeficiente de difusão. Temos assim a equação da difusão,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 \rho, \quad (575)$$

cuja versão unidimensional, ao longo do eixo x , é dada por

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2}. \quad (576)$$

Einstein propõe nova dedução dessa equação, de caráter probabilístico, antecipando a relação de Chapman-Kolmogorov e as teorias modernas de cadeias markovianas. A idéia consiste em supor que as partículas executem movimentos independentes e que os movimentos da mesma partícula em diferentes intervalos de tempo também sejam processos mutuamente independentes (em intervalos de tempo pequenos, mas suficientemente grandes para dar margem a observações). Seja $p(\Delta) d\Delta$ a probabilidade de uma partícula em suspensão sofrer um deslocamento entre Δ e $\Delta + d\Delta$ num intervalo de tempo τ . Essa densidade de probabilidade deve ser simétrica,

$$p(\Delta) = p(-\Delta), \quad (577)$$

e normalizada,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(\Delta) d\Delta = 1. \quad (578)$$

Então, se $n = n(x, t)$ for o número de partículas por unidade de volume no instante de tempo t , temos a relação probabilística

$$n(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(x + \Delta, t) p(\Delta) d\Delta. \quad (579)$$

Como τ e Δ devem ser macroscopicamente pequenos, podemos escrever as expansões

$$n(x, t + \tau) = n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial t} \tau + \dots \quad (580)$$

e

$$n(x + \Delta, t) = n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial x} \Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Delta^2 + \dots \quad (581)$$

Inserindo essas expansões na Eq. (579), levando em conta as propriedades de $p(\Delta)$, e retendo apenas termos de ordem dominante, obtemos a equação da difusão,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (582)$$

com o coeficiente de difusão dado por

$$D = \frac{1}{2\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta. \quad (583)$$

Portanto, o desvio quadrático médio dos deslocamentos,

$$\langle \Delta^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta = 2D\tau, \quad (584)$$

é proporcional ao coeficiente de difusão, comportando-se linearmente com o tempo.

Nesse ponto Einstein argumenta que os movimentos das diversas partículas são independentes e que, portanto, a origem das coordenadas não deve ter nenhum significado. Portanto, a função $n(x, t)$, devidamente normalizada,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n(x, t) dx = N_0, \quad (585)$$

representa a densidade de partículas cujas posições sofreram um acréscimo x entre o instante inicial e o tempo t . Einstein também aponta que a solução da equação de difusão (582), com condições iniciais apropriadas, é dada pela forma gaussiana

$$n(x, t) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]. \quad (586)$$

Então, com essa interpretação de $n(x, t)$, temos o deslocamento quadrático médio,

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a \eta} t, \quad (587)$$

que é uma das mais celebradas expressões de Einstein, fornecendo indicação precisa sobre as grandezas a serem medidas experimentalmente. O deslocamento característico cresce com \sqrt{t} , afastando-se das formas balísticas usuais, pois os deslocamentos individuais são aleatórios, podendo ocorrer tanto para a direita quanto para a esquerda. Para partículas de um micrón de diâmetro, em suspensão na água a temperatura ambiente, Einstein estimou um deslocamento característico da ordem de 6 microns em um minuto (ou seja, valores perfeitamente passíveis de observação). A dependência com o tempo, $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim \sqrt{t}$, explica as dificuldades das medidas ingênuas de velocidade.

Nesse raciocínio probabilístico de Einstein percebe-se a conexão com o problema do passeio aleatório em uma dimensão. Vamos considerar um caminhante que se desloca ao longo do eixo x , em intervalos de tempo iguais, dando passos de comprimento aleatório. O j -ésimo passo tem comprimento Δ_j , ocorrendo com probabilidade $p(\Delta_j) d\Delta_j$, com uma distribuição $p(\Delta_j)$ simétrica e normalizada (equações 577 e 578). No instante de tempo $t = N\tau$ (isto é, depois de N passos), o caminhante deve estar na posição

$$x = \sum_{j=1}^N \Delta_j. \quad (588)$$

Como os passos são independentes, é fácil mostrar que

$$\langle x \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \Delta_j \rangle = 0 \quad (589)$$

e

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \Delta_j^2 \rangle + \sum_{j \neq k=1}^N \langle \Delta_j \rangle \langle \Delta_k \rangle = N \langle \Delta^2 \rangle = t \frac{1}{\tau} \langle \Delta^2 \rangle. \quad (590)$$

Utilizando a expressão $\langle \Delta^2 \rangle = 2D\tau$, dada pela equação (584), recuperamos o resultado famoso de Einstein, $\langle x^2 \rangle = 2Dt$. Nos textos introdutórios de física estatística, também se mostra que no limite de tempos grandes ($N \rightarrow \infty$), de acordo com o “teorema central do limite”, a distribuição de percursos do caminhante aleatório tende a uma função gaussiana, como foi encontrado por Einstein.

13.2 Equação de Langevin

J’ai pu constater d’abord q’une application correcte de la méthode de M. Smoluchowski conduit a retrouver la formule de M. Einstein *exactement* et, de plus, qu’il est facile de donner, par une méthode toute differente, une démonstration infiniment plus simple.

Paul Langevin, Sur la théorie du mouvement brownien, C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530–533 (1908).

Em 1908, citando os trabalhos de Einstein e Smoluchowski, Langevin publica uma demonstração “infiniment plus simple” dos resultados obtidos

por Einstein. O primeiro passo consiste em escrever uma equação diferencial para o movimento de uma partícula em suspensão, incluindo a força de Stokes, de caráter macroscópico, deduzida no contexto da mecânica dos fluidos, e uma força complementar F_a , “indiferentemente positiva ou negativa”, destinada a “manter a agitação da partícula, e em cuja ausência a força de atrito viscoso acabaria conduzindo ao repouso”. Essa força aleatória, de caráter microscópico, é atribuída ao bombardeio contínuo das partículas em suspensão pelas moléculas do fluido.

Para uma partícula esférica de massa M e raio a temos a equação de movimento

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} = -6\pi\eta a \frac{dx}{dt} + F_a. \quad (591)$$

Multiplicando os dois lados por x e fazendo uma pequena manipulação algébrica, temos

$$\frac{M}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -3\pi\eta a \frac{d}{dt} (x^2) + xF_a. \quad (592)$$

A média sobre as partículas em suspensão deve levar em conta o teorema da equipartição da energia, associado ao comportamento de um gás perfeito,

$$\left\langle \frac{1}{2} M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{R}{N_A} T. \quad (593)$$

Além disso, vamos supor que

$$\langle xF_a \rangle = 0, \quad (594)$$

devido ao caráter da força F_a , “indiferentemente positiva ou negativa”, como dizia Langevin. Então temos

$$\frac{M}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - \frac{R}{N_A} T = -3\pi\eta a \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle, \quad (595)$$

de onde vem que

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} + C \exp \left[-\frac{6\pi\eta a}{M} t \right], \quad (596)$$

onde C é uma constante.

Para tempos suficientemente longos, o termo exponencial vai a zero,

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle \rightarrow \frac{RT}{3\pi\eta a N_A}, \quad (597)$$

e nós recuperamos o resultado de Einstein,

$$\langle x^2 \rangle - \langle x_0^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t. \quad (598)$$

Numa versão moderna da teoria de Langevin, a força F_a é uma variável aleatória, de média nula e covariância associada a uma função δ de Dirac. Vamos então escrever a “equação diferencial estocástica”,

$$M \frac{dv}{dt} = -\gamma v + F_a(t), \quad (599)$$

com $\gamma = 6\pi\eta a$, $\langle F_a(t) \rangle = 0$, e

$$\langle F_a(t) F_a(t') \rangle = A \delta(t - t'), \quad (600)$$

onde o parâmetro A vai ser determinado através da aplicação do teorema da equipartição. É fácil verificar que a solução da Eq. (599) é dada por

$$v(t) = v_0 \exp\left(-\frac{\gamma t}{M}\right) + \exp\left(-\frac{\gamma t}{M}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\gamma t'}{M}\right) \frac{1}{M} F_a(t') dt'. \quad (601)$$

Portanto,

$$\langle v(t) \rangle = v_0 \exp\left(-\frac{\gamma t}{M}\right) \rightarrow 0, \quad (602)$$

para tempos suficientemente longos. Fazendo $v_0 = 0$ para simplificar as equações, temos

$$\begin{aligned} \langle [v(t)]^2 \rangle &= \frac{\exp(-2\gamma t/M)}{M^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \exp[-\gamma(t_1 + t_2)/M] A \delta(t_1 - t_2) = \\ &= \frac{A}{2M\gamma} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\gamma t}{M}\right) \right] \rightarrow \frac{A}{2M\gamma}. \end{aligned} \quad (603)$$

Então, a partir do teorema da equipartição, $\langle M [v(t)]^2 / 2 \rangle = k_B T / 2$, onde k_B é a constante de Boltzmann, temos

$$A = 2\gamma k_B T. \quad (604)$$

Embora não seja difícil encontrar a expressão exata para $x(t)$, vamos simplificar a equação de Langevin, descartando o termo de inércia (pois M é “grande”). Assim temos

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\gamma} F_a(t), \quad (605)$$

que lembra a equação de balanço de Einstein entre as forças difusiva e de Stokes. Portanto,

$$x(t) = x_0 + \frac{1}{\gamma} \int_0^t F_a(t') dt', \quad (606)$$

de onde obtemos $\langle x(t) \rangle = x_0$. Com $x_0 = 0$, temos o deslocamento quadrático médio,

$$\langle [x(t)]^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle F_a(t_1) F_a(t_2) \rangle = \frac{A}{\gamma^2} t. \quad (607)$$

Portanto,

$$\langle [x(t)]^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t, \quad (608)$$

recuperando novamente a fórmula famosa de Einstein.

Bibliografia básica

Em língua portuguesa, sem prejuízo de alguns outros textos, a bibliografia básica resume-se a dois livros produzidos no meu Departamento:

1- Termodinâmica, Mário José de Oliveira, segunda edição revista e ampliada, Editora Livraria da Física, São Paulo 2012. Além de uma exposição da termodinâmica, na perspectiva gibbsiana, esse texto contém exercícios e muitas aplicações a problemas de interesse em física e química.

2- Introdução à Física Estatística, Silvio R. Salinas, várias reimpressões, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

Apêndices

Exercícios resolvidos e exercícios suplementares
...em elaboração

Silvio Salinas
versão de 12/08/2014