



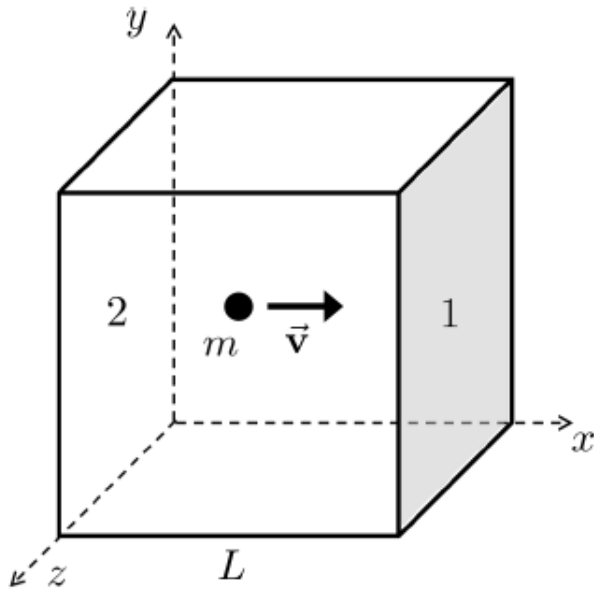
4302401 – Mecânica Estatística

Gás Ideal Monoatômico

Referências: Reif, Sec. 2.5

Salinas, Sec. 4.4

Gás Monoatômico: Movimento Translacional



– Segundo a Mecânica Quântica, os níveis de energia (cinética) da partícula, movendo-se em uma dimensão, serão:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

– A separação entre níveis de energia vizinhos será:

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [(n+1)^2 - n^2] = \\ &= (2n+1) \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \end{aligned}$$

– Para o hélio (4.00 g/mol), a constante que caracteriza a quantização do movimento translacional, em um recipiente com $L = 2.0$ mm, é dada por:

$$\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \approx 2.1 \times 10^{-36} \text{ J}$$

– A temperatura de liquefação do He à pressão ambiente é $T \approx 4\text{K}$. A energia média por partícula é $\sim k_B T$. Assim, a 4K:

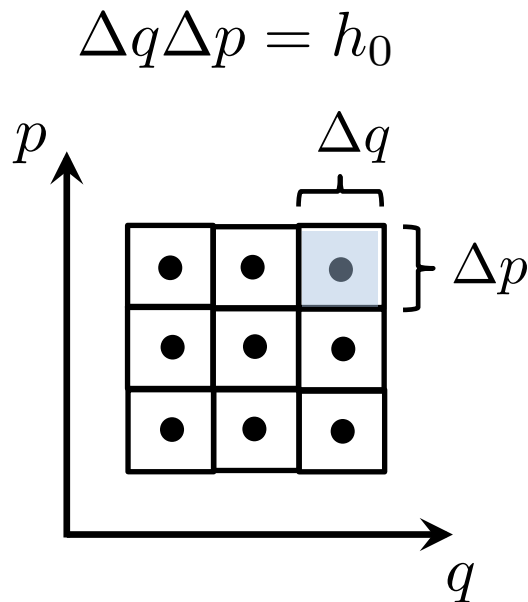
$$k_B T \approx 5.5 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$E_n \approx 5.5 \times 10^{-23} \text{ J} \implies n \approx 5.1 \times 10^6 \implies \frac{\Delta E_n}{E_n} \approx 3.9 \times 10^{-7}$$

– Mesmo para um gás com átomos leves, em temperatura muito baixa, e confinado em 8 mm^3 , a quantização da energia translacional é quase imperceptível. Nesse sentido, o gás monoatômico em condições ambientes é um *sistema clássico* (energia é uma variável contínua), mesmo em nível microscópico.

Gás Monoatômico: Número de Microestados

– **Sistema Clássico.** Estado caracterizado pelas coordenadas canônicas das partículas (coordenadas e momentos generalizados, $\{q_i\}, \{p_i\}$).



Mh_0 = volume no espaço de fases

$$\Omega = \frac{\overbrace{Mh_0}}{h_0} = M$$

– Em geral, sendo \mathcal{V} o volume no espaço de fases:

$$\Omega \propto \mathcal{V}$$

– Limite contínuo com energia entre E e $E + \delta E$:

$$\Omega(E) = \rho(E) \delta E$$

Gás Monoatômico: Número de Microestados

– **Energia.** Por definição, no gás ideal não interações entre as partículas (átomos):

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \right] = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{1}{2m} p_{i\alpha}^2$$

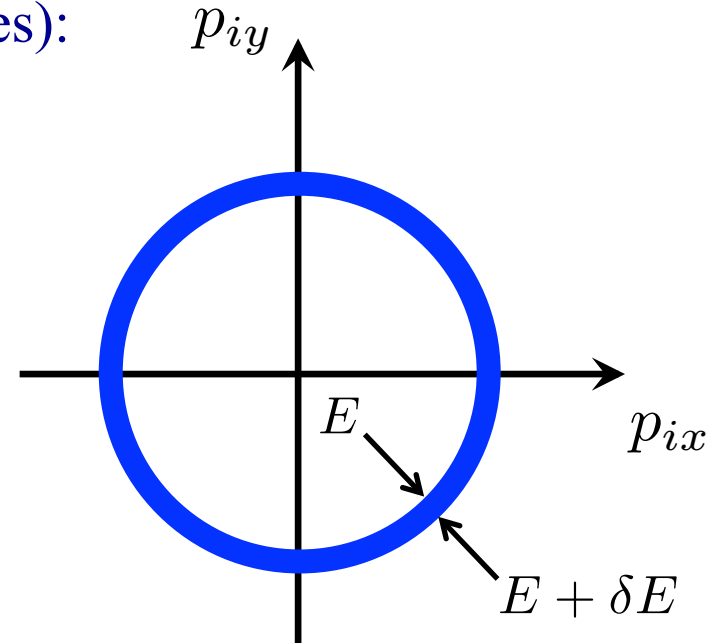
– Gás monoatômico com volume V energia entre E e $E + \delta E$:

i) As posições dos átomos (\mathbf{r}_i) variam independentemente no volume V do gás (não confundir com o volume \mathcal{V} do espaço de fases):

$$\int d^3 \mathbf{r}_i = V, \quad \forall \quad i = 1, \dots, N$$

ii) As componentes Cartesianas de momento linear ($p_{i\alpha}$) estão restritas a uma casca hiperesférica ($3N$ -dimensional), entre os raios $R = (2mE)^{1/2}$ e $R' = [2m(E+\delta E)]^{1/2}$. A figura abaixo ilustra o caso bidimensional (1 partícula em 2 dimensões):

$$2mE = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{i\alpha}^2$$



– Número de Microestados:

$$\Omega(E) \propto \mathcal{V} = \underbrace{\int d^3\mathbf{r}_1 \cdots \int d^3\mathbf{r}_N}_{= V \times V \cdots \times V = V^N} \underbrace{\int d^3\mathbf{p}_1 \cdots \int d^3\mathbf{p}_N}_{\text{em } 2mE \leq \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{i\alpha}^2 \leq 2m(E + \delta E)}$$

$$\Omega(E) \propto V^N \underbrace{\int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N}_{\substack{N \\ 3}} \equiv V^N \chi(E)$$

em $2mE \leq \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{i\alpha}^2 \leq 2m(E + \delta E)$

– $\chi(E)$ é o volume de uma casca hipersférica $3N$ -dimensional. Esse problema é tratado por Salinas no Apêndice A.4. Serão aqui apresentados argumentos que podem ser demonstrados com rigor.

– Sendo $V^{(n)}$ o volume de uma esfera n -dimensional e $S^{(n)}$ a área superficial de uma esfera de raio unitário n -dimensional. Exploremos os casos conhecidos $n = 2$ e $n = 3$:

$$V^{(2)} = \int_0^R r dr \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{S^{(1)}} = \pi R^2$$

$$V^{(3)} = \int_0^R r^2 dr \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta}_{S^{(2)}} = \frac{4\pi}{3} R^3$$

– Em geral: $V^{(n)} = \int_0^R dr r^{n-1} S^{(n-1)} = \underbrace{C_n R^n}_{S^{(n-1)} = n C_n}$

$$\delta V^{(n)} = C_n n R^{n-1} \delta R$$

– Sendo $R = (2mE)^{1/2}$ e $n = 3N$ na situação de interesse:

$$\delta \mathcal{V} = C_{3N} 3N (2mE)^{\left(\frac{3N}{2} - \frac{1}{2}\right)} V^N \underbrace{\delta[(2mE)^{1/2}]}_{(2m)^{1/2} \frac{1}{2} E^{-1/2} \delta E}$$

$$\Omega(N, V, E) = \frac{3N}{2} \frac{C_{3N}}{h_0^{3N}} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)} V^N \delta E$$

– Para obter o coeficiente C_n ,
é necessário avaliar $S^{(n-1)}$:

$$V^{(n)} = \int_0^R dr r^{n-1} S^{(n-1)} = C_n R^n$$

– Integral Gaussiana em 2 dimensões, $G^{(2)}$:

$$G^{(2)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-(x^2+y^2)} = \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{S^{(1)}} \int_0^{\infty} r e^{-r^2} dr$$

– Integral Gaussiana em 3 dimensões, $G^{(3)}$:

$$G^{(3)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-(x^2+y^2+z^2)} =$$
$$= \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta}_{S^{(2)}} \int_0^{\infty} r^2 e^{-r^2} dr$$

– Integral Gaussiana em n dimensões, $G^{(n)}$:

$$G^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2)} =$$

$$= \underbrace{\int_0^{\infty} dr r^{n-1} e^{-r^2}}_{\text{representação de } (\frac{1}{2})\Gamma(n/2)} \underbrace{\int d\Omega^{(n-1)}}_{S^{(n-1)}} = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) S^{(n-1)} = \pi^{\frac{n}{2}}$$

representação de $(\frac{1}{2})\Gamma(n/2)$, onde $\Gamma(x)$ é uma função especial bem conhecida (generalização do fatorial para argumentos não inteiros)

$$S^{(n-1)} = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} = nC_n \qquad C_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

$$n\Gamma(n) = n!$$