

# **APONTAMENTOS DE FÍSICA ESTATÍSTICA**

**António Luís Ferreira**

**Outubro de 1997**

## I. Introdução

Os sistemas físicos que encontramos na natureza são constituídos por um grande número de componentes (partículas, átomos, moléculas). O objectivo fundamental da Física Estatística consiste em deduzir as propriedades macroscópicas dos sistemas a partir das propriedades microscópicas dos seus constituintes.

A Termodinâmica, desenvolvida no sec. XIX, permite fazer previsões sobre o comportamento macroscópico dos sistemas sem recorrer a qualquer teoria sobre a estrutura da matéria. O seu desenvolvimento como disciplina da Física foi anterior ao advento das teorias atomísticas modernas. A Física Estatística ao ligar o mundo microscópico ao mundo macroscópico pode ser entendida como uma justificação da própria Termodinâmica a partir de princípios fundamentais.

Nestes apontamentos começamos por apresentar de uma forma resumida (cap. II) os conceitos e leis fundamentais da Termodinâmica. Posteriormente, o estudo dos sistemas tendo por base os métodos da Física Estatística permite regressar à Termodinâmica numa nova perspectiva. Por exemplo, são obtidas interpretações microscópicas para Entropia, Temperatura, Calor, etc.

Começamos por fornecer o conceito de estado microscópico e estado macroscópico, de quantidade observável e média de fase e ainda o conceito de equilíbrio termodinâmico. Surge então o postulado fundamental da Física Estatística como o ponto de partida para o cálculo das propriedades termodinâmicas dos sistemas. Este postulado estabelece que para um sistema isolado em equilíbrio qualquer dos estados microscópicos acessíveis ao sistema e compatíveis com o seu estado macroscópico tem um igual peso estatístico nas médias a calcular.

O postulado fundamental, e portanto a própria Física Estatística de equilíbrio, carece de uma fundamentação. A completude duma descrição microscópica implica que seja em princípio possível determinar a evolução dinâmica dum sistema físico macroscópico a partir das leis da Mecânica Clássica ou da Mecânica Quântica. Na prática este programa de cálculo está condenado ao fracasso devido à sua complexidade. Todavia é possível a partir de propriedades muito gerais destas dinâmicas tirar algumas conclusões tais como, mostrar que as dinâmicas são reversíveis no tempo, etc. Existe um aparente conflito entre esta reversibilidade e o comportamento dos sistemas macroscópicos onde a reversibilidade não é observada. Vamos procurar no capítulo III abordar estas questões.

Nos capítulos seguintes consideramos aplicações do postulado fundamental da Física Estatística a diversos sistemas. Consideramos inicialmente sistemas isolados (Capítulo IV), que não trocam nem energia (calor) nem partículas, de volume constante. Ficamos em condições de calcular “microscopicamente” a entropia, a temperatura, a pressão e outras quantidades de um sistema.

Seguidamente (Capítulo V) consideramos sistemas que podem trocar energia com uma fonte (sistema “grande”) a uma temperatura especificada. Consideramos também sistemas que podem trocar energia e partículas com uma fonte (Capítulo VI). A distribuição estatística apropriada para estudar cada uma destas situações é deduzida aplicando o postulado fundamental ao conjunto formado pelo sistema em estudo e pela fonte. Esta dedução é primeiramente feita sem recorrer a qualquer sistema específico. Obtemos então expressões microscópicas para potenciais termodinâmicos tais como a energia livre de Helmholtz e o grande potencial Termodinâmico. Exemplos de aplicação do formalismo são posteriormente apresentados.

Finalmente estudamos (Capítulo VII) os gases ideais quânticos: o gás de Bose-Einstein, o gás de Fermi-Dirac e o gás de Fótons. Trata-se na verdade de uma aplicação do formalismo desenvolvido nos capítulos anteriores. A ocorrência na Natureza de partículas que obedecem a diferentes estatísticas quânticas tem consequências dramáticas para as propriedades de baixa temperatura e elevada concentração dos gases. Estudamos por exemplo, o fenómeno de condensação de Bose-Einstein e a dependencia na temperatura da capacidade térmica de um gás de Fermiões. Estuda-se também em que condições as diferenças entre as estatísticas se tornam irrelevantes de forma a que se atinge um regime de comportamento clássico.

Por falta de tempo, muitos outros assuntos de interesse na Física Estatística de equilíbrio que poderiam ser considerados a nível introdutório ficam por estudar. Por exemplo, sistemas de partículas com interacção entre si (gases não ideais e modelos fenomenológicos de sistemas magnéticos), transições de fase, sistemas fora de equilíbrio, etc

## II. Termodinâmica

A Termodinâmica é uma disciplina mais antiga que a Física Estatística e anterior ao desenvolvimento das ideias atomísticas sobre a constituição da matéria. Um marco no seu desenvolvimento foi o estabelecimento que o calor representa energia e não qualquer espécie de fluido. O seu desenvolvimento iniciou-se no fim do século dezoito e atingiu a sua maturidade na primeira metade do século dezanove com trabalhos de Fourier, Carnot, Clausius, Joule, Kelvin, Gibbs, entre outros.

### II.1 Estados Macroscópicos, Variáveis de Estado e Equilíbrio Termodinâmico

Um sistema macroscópico exhibe, em certas circunstâncias, propriedades estáveis no tempo pelo que se pode dizer que estes sistemas se encontram num certo **estado macroscópico**. Para caracterizar um estado macroscópico devemos especificar o valor de algumas variáveis, as **variáveis de estado**. Algumas destas variáveis são extensivas, isto é, o seu valor é proporcional ao tamanho do sistema. Nesta classe incluem-se a entropia,  $S$ , o volume,  $V$ , o Número de Partículas,  $N$ , a Magnetização  $M$ , etc. Outras variáveis são intensivas sendo o seu valor independente do tamanho do sistema como sejam a Temperatura,  $T$ , a pressão  $P$ , o potencial químico  $\mu$  o campo magnético  $H_M$ , etc. Num dado sistema nem todas as variáveis são independentes uma vez que se encontram relacionadas por **equações de estado**. Outras variáveis de estado tais como, a Energia  $E$ , a entalpia  $H$ , a energia livre de Helmholtz, etc, designam-se por potenciais termodinâmicos.

Estamos interessados em estudar **estados de equilíbrio termodinâmico**. Quando se verificam simultaneamente as condições: (1) todas as medições das propriedades físicas efectuadas sobre o sistema são independentes do tempo; (2) não existem quaisquer fluxos de energia e partículas, diz-se que o sistema se encontra em **equilíbrio**. A primeira destas condições especifica apenas a condição de **estado estacionário**. Existem no entanto estados estacionários que correspondem a situações fora do equilíbrio. Por exemplo quando uma extremidade do sistema é mantida a uma temperatura diferente da da outra extremidade podemos ter um estado estacionário sem que o sistema se encontre em equilíbrio termodinâmico. Neste caso existe um fluxo de calor entre a extremidade a mais alta temperatura e a outra a mais baixa temperatura.

Um **sistema isolado** que num dado instante se encontre num estado fora do equilíbrio deve atingir o equilíbrio ao fim de um certo tempo de relaxação. Contudo, nem todos os sistemas atingem um estado de equilíbrio desta forma. Para estes as hipóteses fundamentais da Física Estatísticas adiante enunciadas não são aplicáveis pelo que não serão aqui considerados. Um sistema diz-se **isolado** quando não pode trocar nem energia nem partículas com o seu exterior e ainda quando o seu volume é constante. Um sistema diz-se **fechado** quando não pode trocar partículas com o exterior mas pode trocar energia. Num sistema **aberto** quer partículas quer energia podem ser trocadas com o exterior. Quando dois sistemas trocam energia na forma de calor diz-se que se encontram em **contacto térmico**, quando trocam partículas entre si dizem-se em **contacto difusivo**.

Podemos sempre colocar o sistema num dado estado de equilíbrio e ainda fazer com que ele mude dum estado para outro. Naturalmente o valor das variáveis de estado num dado estado de equilíbrio não depende do processo utilizado para conduzir o sistema a esse mesmo estado. Matematicamente esta propriedade traduz-se no facto das diferenciais destas variáveis serem **diferenciais exactas**. Uma diferencial escreve-se,

$$dF = A(x, y)dx + B(x, y)dy \quad (\text{II.1})$$

Quando  $\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$  diz-se que a diferencial é exacta. Nestas circunstâncias a diferencial pode ser integrada e existe uma função  $F(x, y)$  que só depende das variáveis de estado  $x$  e  $y$ . Os diferenciais dos potenciais termodinâmicos anteriormente introduzidos são portanto exactos.

## II.2 Lei Zero da Termodinâmica

Vários sistemas, inicialmente isolados, podem ser colocados em contacto de diferentes formas. O sistema total formado pelos diferentes sistemas atinge da forma anteriormente descrita o equilíbrio termodinâmico. A lei zero da termodinâmica admite o seguinte enunciado: Se o sistema A está em equilíbrio com o sistema B e com o sistema C então o sistema B também está em equilíbrio com o sistema C.

## II.3 Temperatura e Termómetro

A seguinte definição de **temperatura** pode ser adoptada: A temperatura é a propriedade dum corpo que determina se este uma vez colocado em contacto térmico com um segundo se encontra ou não em equilíbrio térmico com este. Aqui equilíbrio térmico pode ser entendido como uma forma restrita de equilíbrio termodinâmico que corresponde a ausência de fluxos de energia entre os sistemas em contacto térmico ou interacção térmica. Aplicando a lei zero a subsistemas constituídos por diferentes partes dum dado sistema verificamos que para existir equilíbrio entre estes diferentes subsistemas a temperatura de cada um deles deve ser igual e portanto não podem existir gradientes de temperatura no sistema total.

A lei zero permite introduzir escalas de temperatura e está na base do funcionamento do **termómetro**. O termómetro é sempre um sistema muito pequeno quando comparado com o sistema no qual medimos a temperatura. Quando colocamos em contacto térmico o termómetro e este sistema ocorre um fluxo de energia entre os dois sistemas até que se estabeleça equilíbrio. Durante este processo a temperatura do termómetro varia bastante e a temperatura do sistema quase não varia pelo que a temperatura do termómetro no equilíbrio é igual à temperatura do sistema em estudo. A lei zero garante-nos que o mesmo termómetro colocado agora em contacto térmico com qualquer outro sistema que se encontrasse em equilíbrio térmico com o sistema em estudo estaria também em equilíbrio térmico independentemente da constituição física e química de qualquer dos sistemas. Note-se que a temperatura é usualmente medida indirectamente através de medições de pressão ou volume, explorando a não independência das variáveis de estado. Por exemplo quando se usa um **termómetro gasoso a volume constante** a temperatura pode ser obtida de  $T = a \frac{P}{P_{TP}}$ , onde P é a pressão do gás e  $P_{TP}$  a pressão medida quando o termómetro se encontra

em contacto com um sistema formado por água em que coexistem três fases (gasosa, líquida e sólida), o chamado ponto triplo da água. Este ponto triplo é um excelente ponto de referência uma vez que ocorre a uma pressão e temperaturas muito bem definidas. Quando o termómetro gasoso é constituído por um gás muito pouco denso, **as pressões medidas são iguais seja qual for o gás utilizado**: os gases aproximam-se dum regime designado por regime de **gás ideal** quando se encontram a baixas densidades e temperaturas não muito baixas. Define-se assim **a escala de temperaturas do gás ideal**. Medindo a pressão do gás quando em equilíbrio térmico com qualquer outro sistema ficamos a saber a temperatura a que esse sistema se encontra de acordo com a escala adoptada.

A unidade Kelvin é dada, por definição, atribuindo à temperatura do ponto triplo da água uma temperatura 273.16 unidades acima do zero absoluto, isto é, a temperatura para a qual a pressão do gás ideal se anularia. Historicamente, o valor de  $a = 273.16$  foi escolhido de modo a que a diferença de temperaturas do ponto de coexistência de gelo e água (ponto de fusão do gelo) e do ponto de coexistência de água e vapor de água (ebulição) a uma pressão de uma atmosfera fosse de 100K. Medições rigorosas feitas na actualidade mostram todavia que a diferença de temperaturas referida é cerca de 99.97K e não 100K como se supunha.

Adiante, definir-se-à uma escala de temperatura absoluta termodinâmica. Pode demonstrar-se que a escala de temperatura de gás ideal é idêntica a uma escala de temperatura absoluta termodinâmica.

## II.4 Primeira Lei da Termodinâmica

A primeira lei da Termodinâmica estabelece a conservação de energia. A energia do sistema pode sofrer a variação  $dE$  através de uma troca de calor  $dQ$  e/ou da realização de trabalho (mecânico ou de outro tipo),  $dW$ .

$$dE = dQ - dW \quad (\text{II.2})$$

A troca de calor  $dQ$  e o trabalho  $dW$  podem depender do processo que conduz à variação de energia. Naturalmente nem Calor nem Trabalho são variáveis de estado e portando  $dQ$  e  $dW$  não são diferenciais exactas. Note-se que por convenção o trabalho considera-se positivo quando é produzido pelo sistema. O trabalho está associado a uma variação das variáveis extensivas do sistema,

$$dW = -\sum_j X_j dx_j \quad (\text{II.3})$$

onde  $X_j$  se designa por forças generalizadas (uma variável intensiva) e  $dx_j$  por deslocamentos generalizados que correspondem a variáveis extensivas. Por exemplo o simétrico da pressão,  $-P$ , é uma força generalizada a que está associado o deslocamento  $dV$ , isto é uma variação do volume do sistema. Outro termo do mesmo tipo que contribui como um trabalho é o termo  $\mu dN$  que corresponde a uma variação de energia associada a uma variação do número de partículas no sistema,  $dN$ . A expressão da primeira lei da termodinâmica para sistemas de um só tipo de partículas pode escrever-se:

$$dE = dQ - pdV + \mu dN \quad (\text{II.4})$$

## II.5 Processos Reversíveis e Irreversíveis

Um sistema pode ser conduzido dum estado de equilíbrio a outro alterando as suas variáveis de estado. Esta mudança dum estado a outro pode ser feita dum modo **reversível**, isto é, por forma a que ao longo do processo o sistema possa ser considerado em equilíbrio termodinâmico. Para que esse equilíbrio se mantenha é necessário que o processo ocorra numa forma lenta (processo quasi-estático). Verifica-se que para um processo reversível é possível repor simultaneamente o sistema e o universo (tudo o que é exterior ao sistema) no estado em que ambos se encontravam antes do processo termodinâmico ter lugar.

Por outro lado, um processo irreversível ocorre quando uma mudança brusca nos parâmetros do sistema é forçada. Temos também um processo irreversível quando retiramos uma restrição previamente imposta ao sistema e este evolui espontaneamente para um novo estado de equilíbrio.

Note-se que um processo quasi-estático pode ser reversível ou irreversível.

## II.6 Segunda Lei da Termodinâmica

Um enunciado possível para a segunda lei da Termodinâmica é o seguinte: Num qualquer processo termodinâmico verifica-se

$$TdS \geq dQ. \quad (\text{II.5})$$

onde  $T$  designa a temperatura absoluta termodinâmica e  $S$  uma variável de estado designada por entropia. Para um processo reversível verifica-se a igualdade,

$$dQ = TdS \quad (\text{II.6})$$

Num sistema termicamente isolado temos forçosamente  $dQ = 0$  pelo que todos os processos originam ou uma manutenção do valor da entropia (reversibilidade) ou um aumento desta quantidade. Um sistema isolado em equilíbrio não evolui espontaneamente para outro estado porque o estado de equilíbrio é um estado de entropia máxima. Se o fizesse o estado final teria uma entropia inferior à entropia inicial e esta quantidade teria diminuído no decurso do processo violando a segunda lei da termodinâmica. Podemos assim rescrever a expressão do diferencial da energia para uma transformação infinitesimal reversível:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{II.7})$$

**Exemplo:** A seguinte experiência ideal ilustra bem a segunda lei da Termodinâmica. Considere-se um sistema isolado onde um gás está inicialmente confinado a uma parte do recipiente de volume  $V_i$ . Podemos fazer com que a parede de separação entre a parte preenchida pelo gás e a parte onde não existe gás se desloque lentamente até uma posição final onde o gás tem à sua disposição o volume  $V_f$ . Suponhamos que este processo decorre lentamente, mantendo o gás sempre um estado de equilíbrio correspondente à sua energia e volume. Trata-se de um processo reversível que, ocorrendo num sistema isolado termicamente, corresponde a uma variação de entropia nula. A energia final do gás é diferente da inicial,

$$E_f = E_i - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

**Sistema isolado**

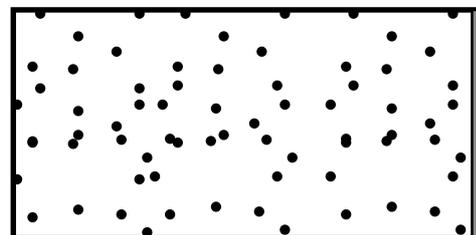
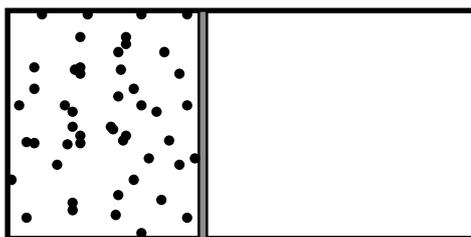
**Instante final**

$$E_f, V_f, N$$

**Instante inicial**

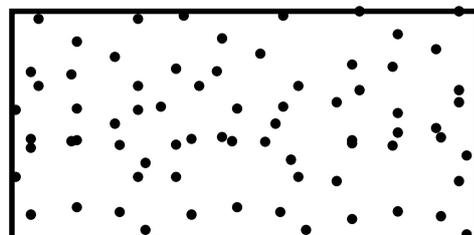
**Transformação Reversível**  
 $\Delta S = 0$

$$E_i, V_i, N$$



$$E_i, V_f, N$$

**Transformação Irreversível**  
 $\Delta S \geq 0$



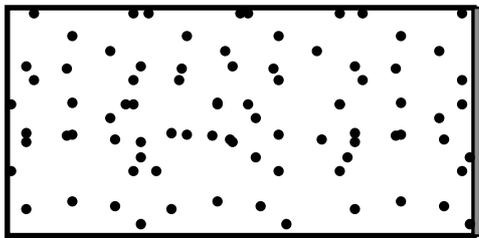
Por outro lado, sem produzir qualquer trabalho podemos retirar a parede que impede o gás de aceder à totalidade do recipiente. O gás, **espontaneamente** irá ocupar todo o espaço disponível. Uma vez que não houve qualquer troca de energia, seja sob a forma de calor seja sob a forma de trabalho, a energia final é

igual à energia inicial. A entropia do sistema aumentou uma vez que as variáveis de estado (o volume) não variou lentamente de tal modo que o sistema não se manteve em equilíbrio durante o processo.

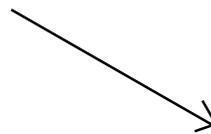
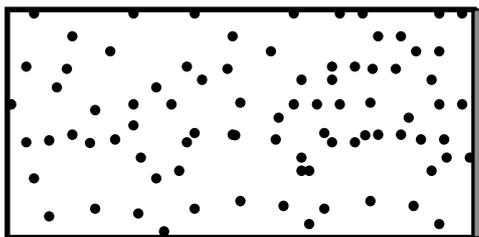
Imaginemos agora que pretendíamos repor o estado inicial em ambas as situações fazendo deslocar a parede duma forma lenta até que o gás voltasse a ocupar o volume  $V_i$ . No primeiro caso o sistema recupera o estado inicial  $E_i, V_i, N$ , uma vez que agora é produzido um trabalho sobre o sistema igual ao que o sistema originalmente produziu. No segundo caso, o trabalho produzido sobre o sistema iria aumentar a energia para um valor maior que  $E_i$ . Só seria possível repor o estado inicial se fosse permitido ao sistema libertar uma quantidade de calor igual a este trabalho. Na libertação de calor pelo sistema a entropia do universo iria aumentar.

### Sistema Isolado

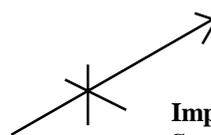
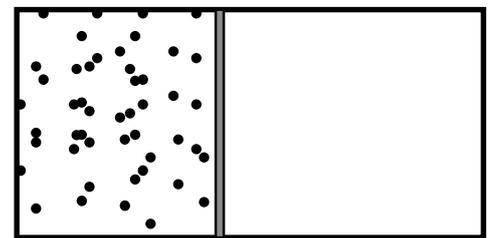
$E_f, V_f, N$



$E_i, V_f, N$



$E_i, V_i, N$



**Impossível**  
**Seria necessário libertar calor**  
**Aumentando a Entropia do Universo**

A segunda lei da Termodinâmica impõe um sentido para o fluir do tempo. Dois estados de entropias diferentes,  $S_2 > S_1$ , num sistema isolado termicamente estão ordenados temporalmente: o estado de menor entropia ocorreu num instante anterior ao estado de maior entropia. As leis da mecânica clássica e da mecânica quântica não impõe um sentido para o tempo. Existe um problema fundamental de adequação destas leis de evolução dinâmica com a irreversibilidade da Termodinâmica. Este problema começou a ser discutido no sec. XIX por Boltzmann, Poincaré e outros e ainda merece atenção actualmente.

### II.7 Sentido do Fluxo de Calor

Como consequência do segundo princípio da Termodinâmica podemos verificar que quando são colocados dois sistemas em contacto a temperaturas diferentes o calor flui do sistema a mais alta temperatura para o sistema a mais baixa temperatura. Seja  $T_1$  a temperatura do sistema 1 superior à temperatura do sistema 2,

$T_2$ . Na ausência de qualquer trabalho o calor recebido pelo sistema 1 é simétrico do calor recebido pelo sistema 2,  $dQ_1 = -dQ_2$ . O conjunto dos sistemas 1 e 2 encontra-se isolado termicamente pelo que a variação de entropia total  $dS = dS_1 + dS_2$  é positiva pela segunda lei:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = dQ_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Como  $T_1 > T_2$  a desigualdade anterior só pode ser satisfeita se  $dQ_1 < 0$  isto é o sistema 1 perde calor e o sistema 2 recebe calor.

## II.8 Sistemas com Energia, Volume e Número de Partículas constantes

Num sistema **isolado termicamente** não há transferência de calor com o exterior. Os processos que decorrem num sistema deste tipo dizem-se adiabáticos, isto é, processos nos quais não existe transferência de calor. Um sistema diz-se **isolado mecanicamente** quando em todos os processos que nele ocorrem não há lugar a produção de trabalho. Num sistema mecanicamente isolado o seu volume deve permanecer constante. Contudo há outras formas de produção de trabalho que não implicam uma variação de volume. Quando temos um sistema isolado termicamente e mecanicamente a sua energia interna,  $E$ , o seu volume,  $V$  e o seu número de partículas,  $N$ , tomam um valor constante pelo que o seu estado fica especificado pelo valor destas variáveis. Num sistema isolado termicamente a entropia, pela segunda lei, só pode aumentar:

$$\Delta S \geq 0$$

Um sistema deste tipo encontra-se em equilíbrio quando a entropia toma o valor máximo possível compatível com a especificação do seu estado macroscópico.

Escrevemos a primeira lei da Termodinâmica na forma:

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

onde se vê que a entropia é uma função da Energia, Volume e Número de Partículas. Recorrendo à definição de diferencial duma função de várias variáveis:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN$$

obtemos as importantes relações,

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} ; \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} ; \quad -\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (\text{II.8})$$

## II.9 Sistemas com Entropia , Volume e Número de Partículas constantes

Consideremos um processo a entropia constante que conduz o sistema do estado  $E_1, S$  ao estado  $E_2, S$ . Através dum processo reversível podemos ir dum estado a outro sem trocas de calor com o exterior, pelo que, a variação de energia é igual ao simétrico do trabalho produzido pelo sistema  $\Delta E = -(\Delta W)_{rev}$ . Através dum processo irreversível não podemos ir do estado 1 ao 2 sem permitir trocas de calor,

$$\Delta Q = \int dQ < \int TdS = 0$$

onde se considerou a segunda lei da termodinâmica. Verificamos que  $\Delta Q < 0$ , isto é, tem que sair calor do sistema. A variação de energia associada ao processo irreversível pode escrever-se,

$$\Delta E = \Delta Q - (\Delta W)_{irrev}$$

ou seja,

$$\Delta E = -(\Delta W)_{rev} < -(\Delta W)_{irrev}$$

O trabalho produzido pelo sistema ao longo da trajectória reversível é maior que ao longo da trajectória irreversível porque há uma parte da energia que durante o processo irreversível sai forçosamente do sistema na forma de calor,

$$(\Delta W)_{rev} > (\Delta W)_{irrev}$$

Finalmente, para processos a entropia constante se não for possível produzir qualquer trabalho no sistema (sistema mecanicamente isolado) ou temos  $\Delta E = 0$  para processos reversíveis ou temos  $\Delta E < 0$  para processos irreversíveis. **Assim, seja qual for o processo a entropia constante que ocorra num sistema mecanicamente isolado a energia do sistema só pode manter-se inalterada ou diminuir.** Note-se que quando  $\Delta E < 0$  e o sistema está mecanicamente isolado não existe qualquer processo reversível a entropia constante que conduza o sistema do estado 1 ao estado 2.

**Num sistema mecanicamente isolado com entropia constante o estado de equilíbrio corresponde a um mínimo da energia interna.**

Para um sistema mecanicamente isolado a entropia constante o estado do sistema é especificado através das variáveis S, V e N. Assim podemos escrever o diferencial da energia em termos destas variáveis.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

Se se comparar a anterior expressão com a primeira lei da termodinâmica (II.6) verificamos que:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} ; \quad -P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \quad (\text{II.9})$$

Tendo em atenção que a energia interna é uma variável de estado e portanto a sua diferencial é exacta podemos obter através da igualdade das derivadas cruzadas várias relações designadas por **relações de Maxwell**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{N,V} ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (\text{II.10})$$

## II.10 Sistemas com Temperatura, Volume e Número de Partículas constantes

Os processos que ocorrem a temperatura constante designam-se por **isotérmicos** e os que ocorrem a volume constante **isocóricos**. Para estudar estes processos é conveniente definir um novo potencial termodinâmico: a energia livre de Helmholtz.

$$F = E - TS$$

Calculemos o diferencial desta variável,

$$dF = dE - T dS - S dT$$

Para processos isotérmicos temos  $dT=0$ . Recorrendo à primeira lei da termodinâmica escrevemos então:

$$dF = dQ - T dS - dW$$

A expressão anterior é válida para processos reversíveis ou irreversíveis e ainda para processos a volume constante ou não. Para um processo isocórico o termo  $dW$  não inclui obviamente o trabalho associado a uma variação de volume  $p dV$ . Recorrendo à segunda lei da termodinâmica temos para um qualquer processo:

$$\Delta F \leq -\Delta W$$

isto é: para um processo reversível temos  $\Delta F = -(\Delta W)_{rev}$  e para um processo irreversível temos  $\Delta F < -(\Delta W)_{irrev}$ . Para processos reversíveis a volume e temperatura constantes a energia livre de Helmholtz representa o valor máximo do trabalho que pode ser extraído ao sistema. Se o sistema produz trabalho, a energia livre de Helmholtz diminui se é produzido trabalho sobre o sistema esta quantidade aumenta. Para um mesmo valor de  $\Delta F$  temos  $(\Delta W)_{rev} > (\Delta W)_{irrev}$  o que mostra que num processo que conduza o sistema entre dois determinados estados termodinâmicos, no processo reversível o sistema produz mais trabalho que num processo irreversível.

Na situação em que o sistema se encontra isolado mecanicamente e não há lugar a produção de trabalho, todos os processos permitidos conduzem a uma diminuição da energia livre de Helmholtz, isto é,  $\Delta F \leq 0$ . No equilíbrio a energia livre de Helmholtz deve portanto ser um mínimo. O estado dum sistema nestas condições é especificado fornecendo a Temperatura, T, o volume, V e o número de partículas N. Podemos escrever o diferencial da energia livre de Helmholtz em termos dos acréscimos destas variáveis:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

Para um processo reversível podemos escrever dF a partir da primeira lei da termodinâmica em termos dos acréscimos dT, dV e dN:

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

Por comparação obtemos as seguintes igualdades:

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

Da igualdade das derivadas cruzadas resultam as seguintes relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}; \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}; \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (\text{II.11})$$

## II.11 Sistema a Pressão, Temperatura e Número de Partículas constantes.

Um processo a pressão constante designa-se por **isobárico**. Para estudar estes processos é conveniente introduzir um novo potencial termodinâmico, a energia livre de Gibbs, G definida por,

$$G = E - TS - PV$$

A partir da equação da primeira lei escrita na forma:

$$dE = dQ - p dV + \mu dN - dW$$

temos,

$$dG = dQ - T dS - S dT + V dP + \mu dN - dW$$

Para processos a pressão, temperatura e número de partículas constantes,

$$dG = dQ - T dS - dW$$

Recorrendo à segunda lei da termodinâmica podemos escrever,

$$\Delta G \leq -\Delta W$$

e portanto  $-\Delta G$  representa o máximo trabalho que o sistema pode produzir a pressão e temperatura constantes. Na ausência de trabalho todos os processos permitidos fazem decrescer a energia livre de Gibbs. O sistema encontra-se em equilíbrio quando este potencial termodinâmico toma um valor mínimo.

Tal como anteriormente podemos agora deduzir as seguintes relações:

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

de que resultam as relações de Maxwell,

$$-\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,N} ; \quad -\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} ; \quad \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{P,T} \quad (\text{II.12})$$

## II.10 Sistema a Potencial Químico, Temperatura e Volume constantes

Consideramos aqui um sistema **aberto**, isto é, um sistema em que o número de partículas não se encontra fixo. Importa aqui considerar o Grande Potencial Termodinâmico,

$$\Omega = E - TS - \mu N$$

Procedendo de uma forma análoga à adoptada nas secções anteriores podemos mostrar que,

$$d\Omega = dQ - T dS - dW$$

e portanto,

$$\Delta\Omega \leq -\Delta W$$

Na ausência de trabalho verificamos também que todos os processos conduzem a uma diminuição do potencial  $\Omega$ . Obtemos também,

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

e ainda as relações de Maxwell,

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

## II.12 Equação Fundamental da Termodinâmica (Equação de Euler)

Considerando a primeira lei da Termodinâmica (II.4) verificamos que a energia interna pode ser considerada uma função das variáveis  $S, V, N, \dots$ . Todas estas variáveis são variáveis extensivas pelo que se o tamanho do sistema aumentar por um factor  $\lambda$ , estas variáveis também devem aumentar pelo mesmo factor,

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N)$$

Derivando o primeiro membro da equação em ordem a  $\lambda$  temos:

$$\frac{dE(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{d\lambda} = S \left( \frac{dE}{dS} \right)_{V,N} + V \left( \frac{dE}{dV} \right)_{S,N} + N \left( \frac{dE}{dN} \right)_{S,V}$$

atendendo às relações (II.9) podemos ainda escrever,

$$\frac{dE(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{d\lambda} = ST - PV + \mu N$$

A derivada do segundo membro da equação é naturalmente igual a E. Da igualdade das derivadas em ordem a  $\lambda$  do primeiro membro e do segundo membro resulta:

$$E = TS - PV + \mu N \quad (\text{II.13})$$

que se designa por equação fundamental da Termodinâmica ou ainda equação de Euler.

Se calcularmos o diferencial de E a partir da equação anterior obtemos:

$$dE = T dS + S dT - P dV + V dP + \mu dN + N d\mu$$

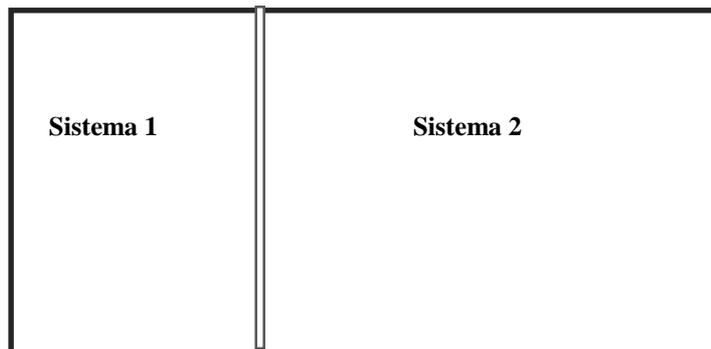
Se recordarmos agora a equação da primeira lei constatamos que esta só é compatível com a equação anterior se se verificar,

$$S dT - V dP + N d\mu = 0$$

Esta equação designa-se por equação de Gibbs-Duhem e implica que as variáveis intensivas T, P e  $\mu$  não são independentes. Até aqui consideramos apenas sistemas com uma componente (um só tipo de partículas). Em sistemas com r componentes devemos considerar um potencial químico,  $\mu_i$  para cada uma das componentes  $1 \leq i \leq r$ . Resulta que temos, neste sistema r+2 variáveis intensivas das quais só r+1 são independentes. O valor das variáveis intensivas apenas, não é suficiente para especificar o estado do sistema: é sempre necessário fornecer uma variável extensiva que dê conta do tamanho do sistema. Por exemplo, não é possível especificar o estado termodinâmico dum gás fornecendo apenas a temperatura e a pressão -- é necessário fornecer adicionalmente ou o volume ou o número de partículas.

### II.13 Condições para Equilíbrio entre Sistemas.

Para analisar as condições em que dois sistemas se encontram em equilíbrio consideramos dois sistemas em contacto que podem trocar calor (energia), partículas e volume através duma parede móvel.



O sistema total constituído pelos sistemas 1 e 2 considera-se um sistema termicamente e mecanicamente isolado do exterior. Naturalmente, as variáveis E, S, V, N do sistema total podem ser obtidas das correspondentes variáveis de cada um dos sistemas,

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 \\ E &= E_1 + E_2 \\ V &= V_1 + V_2 \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned}$$

A energia, E, o volume V e o número de partículas N do sistema total consideram-se constantes com um determinado valor. As correspondentes variáveis de cada um dos sistemas não são no entanto fixas uma vez que as equações anteriores podem ser satisfeitas para diferentes repartições da energia, número de partículas e volume pelos dois sistemas. Para cada uma destas repartições a entropia do sistema total é diferente. Uma vez que sabemos que num sistema termicamente e mecanicamente isolados a entropia toma um valor máximo no equilíbrio podemos perguntar qual destas repartições fornece um valor máximo para a entropia. Este máximo ocorre quando o diferencial dS se anula,

$$dS = 0 = dS_1 + dS_2 =$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1, N_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1, N_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1, V_1} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2, N_2} dE_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2, N_2} dV_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2, V_2} dN_2$$

Recorremos agora às relações (II.8) e ao facto de que  $dE_2 = -dE_1$ ,  $dN_2 = -dN_1$ ,  $dV_2 = -dV_1$  para obter,

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dE_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1 = 0$$

Uma vez que a equação anterior se deve verificar para quaisquer variações  $dE_1$ ,  $dV_1$ ,  $dN_1$  devemos ter forçosamente,

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ \frac{P_1}{T_1} &= \frac{P_2}{T_2} \\ \frac{\mu_1}{T_1} &= \frac{\mu_2}{T_2} \end{aligned}$$

No equilíbrio as temperaturas dos dois sistemas devem ser iguais, assim como as pressões e os potenciais químicos.

## II.14 Funções de Resposta

As funções de resposta são quantidades directamente relacionadas com a experiência. Uma destas quantidades é a capacidade calorífica que mede a quantidade de calor que é necessário fornecer ao sistema para fazer variar a sua temperatura:  $dQ = C dT$ . A quantidade de calor necessária depende da forma como decorre o processo termodinâmico correspondente - pode ocorrer, por exemplo, a volume constante ou a pressão constante. É necessário, portanto, definir capacidade calorífica a volume constante e a pressão constante:

$$\begin{aligned} C_{V,N} &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V,N} \\ C_{P,N} &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P,N} \end{aligned}$$

onde se considera o número de partículas constante. Da primeira lei da termodinâmica temos,

$$dQ = dE - P dV = \left(\frac{dE}{dT}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{dE}{dV}\right)_{T,N} dV - P dV$$

Consequentemente a volume constante temos a igualdade  $dQ = \left(\frac{dE}{dT}\right)_{V,N} dT$  que pela definição de capacidade calorífica a volume constante fornece

$$C_{V,N} = \left(\frac{dE}{dT}\right)_{V,N}$$

Numa transformação reversível temos,

$$dQ = T dS = T \left[ \left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{dS}{dV}\right)_{T,N} dV \right]$$

A volume constante podemos efectuar a identificação,

$$C_{V,N} = \left(\frac{dE}{dT}\right)_{V,N} = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,N}$$

Para a capacidade calorífica a pressão constante obtemos a seguinte expressão,

$$C_{P,N} = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{P,N}$$

Poderemos relacionar as duas capacidades caloríficas anteriormente definidas? A resposta é afirmativa. A entropia do sistema pode ser vista como função de N, T e P ou como função de N, T e V. Quando derivamos em ordem a T a entropia,  $S(V(P,T),T)$  mantendo a pressão constante temos,

$$\left(\frac{\partial S(V(P,T),T)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

pela regra de derivação duma função composta. Multiplicando por T a anterior equação temos,

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Nas anteriores expressões o número de partículas N deve sempre ser considerado constante. Definimos agora o coeficiente de expansão termica que é também uma função de resposta,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

Dada uma das relações de Maxwell (II.11),  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$  podemos escrever,

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Tenha-se ainda em atenção a relação:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \alpha \quad (\text{II.14})$$

que resulta da aplicação da regra de derivação em cadeia de variáveis dependentes. Sejam x, y e z variáveis relacionadas através de  $f(x,y,z)=0$ . Pode demonstrar-se que,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1 \quad (\text{II.15})$$

Tomando  $z=P$ ,  $x=T$  e  $y=V$  na anterior expressão, resulta a igualdade (II.14).

Definimos agora uma nova função de resposta: o coeficiente de compressibilidade isotérmica:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Em termos desta quantidade temos  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{k_T}$  e portanto,

$$C_P - C_V = T V \frac{\alpha^2}{k_T} \quad (\text{II.16})$$

Uma outra função de resposta é a compressibilidade isoentropica,  $K_S$ :

$$k_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

As duas compressibilidades  $K_S$  e  $K_T$  encontram-se também relacionadas entre si. Consideremos o volume como função das variáveis S e P, sendo a entropia S, uma função de P e T:  $V(S(P,T), P)$ . A regra da derivação da função composta fornece:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S + \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

e portanto,

$$k_T - k_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

Usamos agora uma das relações de Maxwell (II.12):  $-\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}$  para obter:

$$k_T - k_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \alpha$$

Uma vez que podemos tomar  $V(T(S,P), P)$ , a derivada do volume em ordem à entropia a pressão constante pode escrever-se:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{V T}{C_P} \alpha$$

Por conseguinte verifica-se a igualdade

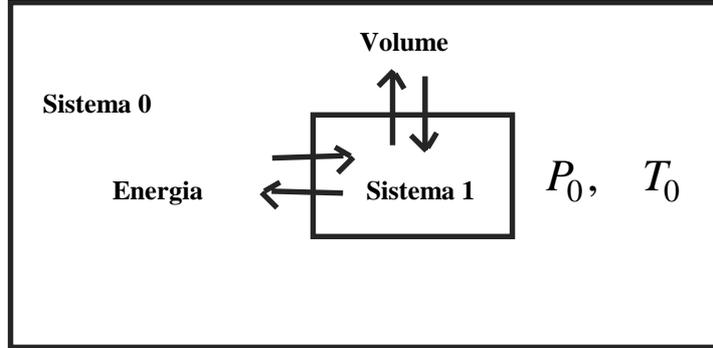
$$k_T - k_S = \frac{TV}{C_P} \alpha^2 \quad (\text{II.17})$$

Com toda a generalidade em qualquer sistema termodinâmico temos:  $\frac{C_P}{C_V} = \frac{k_T}{k_S}$ .

## II.15 Critérios de Estabilidade dos Sistemas Termodinâmicos<sup>1</sup>

Consideremos um sistema físico pequeno, 1, em contacto com outro maior, 0. O sistema 1 apesar de pequeno é suficientemente grande para que lhe seja aplicável a Termodinâmica.

<sup>1</sup> Ver Landau e Lifshitz e ainda Plischke e Bergersen



Os dois sistemas podem trocar volume e energia (calor) pelo que no equilíbrio a temperatura e pressão do sistema 1 é necessariamente igual à do sistema 0,  $T_1 = T_0$  e  $P_1 = P_0$ . A energia livre de Gibbs para o sistema 1 escreve-se:

$$G = E_1 - T_0 S_1 - P_0 V_1$$

Os valores que  $E_1$ ,  $S_1$  e  $V_1$  tomam no equilíbrio correspondem aos valores que tornam  $G$  mínima. Uma vez que podemos escrever  $E_1$  como função de  $S_1$  e  $V_1$  podemos calcular o acréscimo  $\delta G$  associado aos acréscimos  $\delta S_1$  e  $\delta V_1$ . No cálculo de  $\delta E_1$  tomemos termos até segunda ordem nestes acréscimos:

$$\delta E_1 = \left( \frac{\partial E_1}{\partial S_1} \right)_{V_1} \delta S_1 + \left( \frac{\partial E_1}{\partial V_1} \right)_{S_1} \delta V_1 + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 E_1}{\partial S_1^2} \right)_{V_1} (\delta S_1)^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 E_1}{\partial S_1 \partial V_1} \right) \delta S_1 \delta V_1 + \left( \frac{\partial^2 E_1}{\partial V_1^2} \right)_{S_1} (\delta V_1)^2 \right]$$

Tenhamos agora em atenção que:

$$\left( \frac{\partial E_1}{\partial S_1} \right)_{V_1} = T_1$$

$$\left( \frac{\partial E_1}{\partial V_1} \right)_{S_1} = -P_1$$

$$\left( \frac{\partial^2 E_1}{\partial S_1^2} \right)_{V_1} = \left( \frac{\partial T_1}{\partial S_1} \right)_{V_1} = \frac{T_1}{C_V}$$

$$\left( \frac{\partial^2 E_1}{\partial V_1^2} \right)_{S_1} = - \left( \frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right)_{S_1} = \frac{1}{V k_S}$$

$$\left( \frac{\partial^2 E_1}{\partial V_1 \partial S_1} \right) = \left( \frac{\partial T_1}{\partial V_1} \right)_{S_1}$$

e ainda que  $\delta G = \delta E_1 + T_0 \delta S_1 + P_0 \delta V_1$ , a pressão e Temperatura constantes, obtemos:

$$\delta G = (T_1 - T_0) \delta S_1 + (P_0 - P_1) \delta V_1 + \frac{1}{2} \left[ \frac{T_1}{C_V} (\delta S_1)^2 + 2 \left( \frac{\partial T_1}{\partial V_1} \right)_{S_1} \delta V_1 \delta S_1 + \frac{1}{V k_S} (\delta V_1)^2 \right]$$

Os termos lineares em  $\delta S_1$  e  $\delta V_1$  anulam-se pelas igualdades  $T_1 = T_0$  e  $P_1 = P_0$  o que garante que  $G$  tenha um extremo. Para que o estado de equilíbrio seja estável este extremo deve corresponder a um mínimo. Este facto implica que sejam quais forem os acréscimos  $\delta S_1$  e  $\delta V_1$  devemos ter forçosamente um valor de  $\delta G$  positivo. A teoria de extremos de funções de várias variáveis diz-nos que esta condição é satisfeita se:

$$\begin{aligned} \frac{T}{C_V} &> 0 \\ \frac{1}{V k_S} &> 0 \\ \frac{T}{C_V} \frac{1}{V k_S} - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &> 0 \end{aligned}$$

Sendo a temperatura absoluta positiva as condições de estabilidade anteriormente obtidas implicam a positividade de  $C_V$ . A compressibilidade isoentropica toma também um valor positivo seja qual for o sistema termodinâmico em consideração. As equações (II.16) e (II.17) mostram ainda que  $C_P > C_V$  e  $k_T > k_S$ . Portanto quer a compressibilidade isoterica quer a capacidade calorífica a pressão constantes são quantidades positivas. Podemos afirmar que a positividade das funções de resposta resulta das condições de estabilidade do estado de equilíbrio dum sistema termodinâmico.

A positividade de  $C_V$ , por outro lado, pode ser interpretada em termos físicos da seguinte maneira. O calor flui de sistemas a mais alta temperatura para sistemas a mais baixa temperatura. Se um dado sistema recebe calor a sua temperatura aumenta pela positividade de  $C_V$ . Se a sua temperatura é superior perde calor para o exterior baixando a sua temperatura de modo a que se atinja um estado de equilíbrio. Trata-se de uma manifestação do Princípio de Le Chatelier que nos diz que qualquer processo que afaste o sistema do equilíbrio é contrariado por outro processo que conduz o sistema ao equilíbrio.

## II.16 Sistemas Magnéticos

A energia interna dum sistema magnético colocado numa região do espaço onde existe um certo campo magnético  $H$  varia quando a magnetização (Momento magnético total do sistema) do sistema varia<sup>2</sup>. O trabalho magnético infinitesimal escreve-se,  $\delta W = -H dM$ . Assim num sistema magnético incompressível (onde o volume é sempre constante) podemos escrever para um processo quasi-estático,

$$dE = TdS + HdM$$

Vemos assim que o campo  $H$  tem o papel da variável intensiva  $-P$  e a magnetização  $M$  o papel da variável extensiva  $V$  num sistema PVT.

Importa definir nestes sistemas várias funções de resposta, como sejam a susceptibilidade magnética a temperatura constante e a entropia constante que medem como a magnetização do sistema varia quando se aplica um campo magnético externo  $H$ :

<sup>2</sup> Para uma cuidadosa discussão do trabalho num sistema magnético ver Reif e Callen

$$\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

$$\chi_S = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_S$$

e ainda as capacidades caloríficas a magnetização constante e a campo magnético constante:

$$C_M = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_M$$

$$C_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$$

Fazendo a correspondência entre  $C_M$  e  $C_V$ ,  $C_H$  e  $C_P$ ,  $\chi_T$  e  $Vk_T$ ,  $\chi_S$  e  $Vk_S$ ,  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$  e  $-V\alpha$  entre as quantidades dum sistema magnético e as correspondentes quantidades dum sistema PVT, obtemos para um sistema magnético as equações correspondentes às equações (II.16) e (II.17) para um sistema PVT:

$$C_H - C_M = \frac{T}{\chi_T} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$$

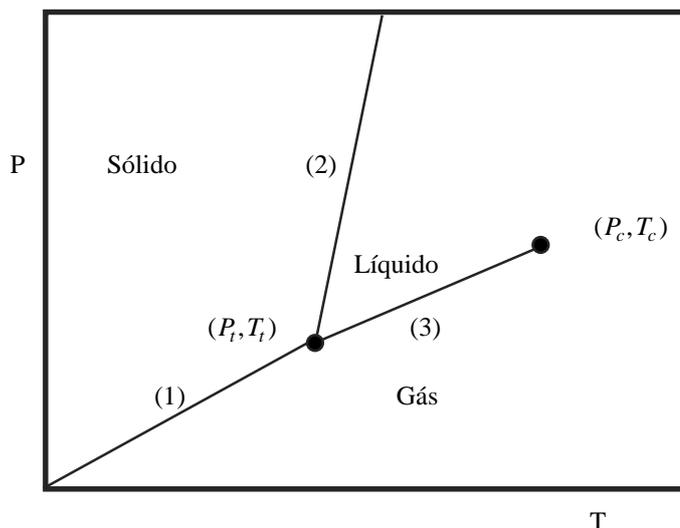
e ainda,

$$\chi_T - \chi_S = \frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$$

## II.17 Fases em equilíbrio e Transições de Fase.

Quando se faz variar o estado dum sistema termodinâmico pode acontecer que as primeiras derivadas dos potenciais termodinâmicos variem descontinuamente. Por exemplo, a derivada em ordem à pressão dum potencial termodinâmico fornece-nos o volume. Uma descontinuidade nesta derivada implica portanto uma descontinuidade no volume e por conseguinte uma descontinuidade na densidade do sistema. Do mesmo modo a derivada dum potencial termodinâmico em ordem à temperatura fornece-nos a entropia que pode variar descontinuamente numa transição de fase. Transições de fase onde as primeiras derivadas dos potenciais termodinâmicos variam descontinuamente dizem-se transições de fase de **primeira ordem** de acordo com uma classificação devida a Ehrenfest. Um outro tipo de transições de fase ocorre quando por variação do estado termodinâmico do sistema, as segundas derivadas, isto é, as funções de resposta, variam descontinuamente ou são divergentes (com uma magnitude infinita) enquanto as primeiras derivadas dos potenciais termodinâmicos são contínuas. Uma transição deste tipo diz-se de **segunda ordem**. Podem ocorrer transições de fase não classificáveis de acordo com o critério indicado. Todavia, para o nível introdutório deste texto a classificação apresentada é suficiente.

Para efeitos de ilustração do fenómeno de transições de fase consideramos apenas sistemas do tipo PVT duma ou mais componentes. Começemos por uma sistema de uma só componente como por exemplo a água. Esta substância pode existir em três fases termodinâmicas: líquida, sólida e gasosa. Ocorrem mudanças de fases quando variamos a pressão e a temperatura do sistema. Podemos indicar num diagrama P-T as regiões onde se observam cada uma destas fases:



Este diagrama é um exemplo dum **diagrama de fases**. Consideremos que o sistema se encontra com uma pressão e temperatura especificadas.

A altas pressões e baixas temperaturas o sistema encontra-se no estado sólido. Podemos observar uma transição de fase de primeira ordem de sólido para gás ou de sólido para líquido. A primeira ocorre quando o estado do sistema atravessa a linha (1) e a segunda a linha (2). Estas linhas designam-se por linhas de coexistência de Sólido-Gás e Sólido-Líquido. Quando o sistema pode trocar volume e calor com o exterior a condição de estabilidade duma dada fase corresponde à condição de minimização da energia livre de Gibbs. No interior das regiões delimitadas pelas linhas só uma fase pode ser observada porque o mínimo da energia livre de Gibbs está associada com uma dada fase. Acontece que ao longo das linhas de coexistência a energia livre de Gibbs (por partícula) das duas fases são iguais. O sistema pode portanto encontrar-se numa fase ou noutra. Se quisermos forçar o sistema a atravessar a linha de coexistência e atingir a região onde uma das fases é estável é necessário fornecer ou remover calor do sistema. De facto, tendo em atenção que há uma descontinuidade no valor da entropia entre as duas fases, quando uma dada quantidade da substância muda de fase a entropia do sistema varia existindo a necessidade duma transferência de calor do exterior do sistema para o sistema  $\Delta Q = T\Delta S$ . Diz-se que existe um **calor latente** associado à transição de fase de primeira ordem.

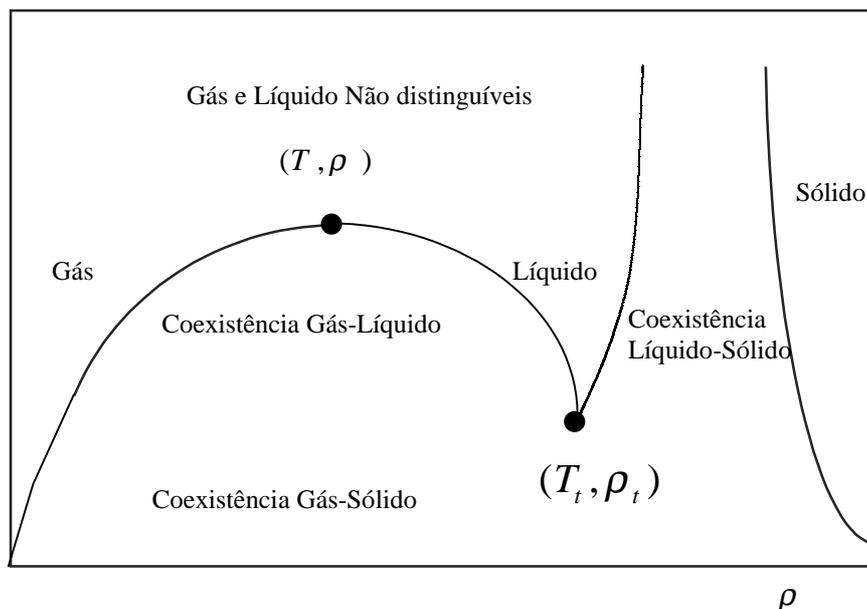
Quando temos duas fases em coexistência podemos adoptar um diferente ponto de vista, considerando cada uma das fases como um sistema termodinâmico que pode trocar volume, calor e partículas com o outro sistema correspondente à outra fase. A condição de equilíbrio entre dois sistemas que podem trocar partículas é a igualdade dos respectivos potenciais químicos:  $\mu^I(P, T) = \mu^{II}(P, T)$ . Se nos recordarmos da equação fundamental da Termodinâmica (II.13):  $E = TS - PV + \mu N$  e da definição de energia livre de Gibbs:  $G = E - TS + PV$ , verificamos que  $G = \mu N$ , ou seja a condição de igualdade dos potenciais químicos corresponde também à condição de igualdade da energia livre de Gibbs por partícula entre as duas fases.

A linha (3) do diagrama P-T corresponde à linha de coexistência Líquido-Gás. A transição de fase líquido-gás da água e líquido-sólido são muito familiares : a ebulição e o congelamento. Por exemplo, quando a água se encontra em ebulição à pressão atmosférica normal a sua temperatura é de 373.15 K. Não é possível ter água no estado líquido a uma temperatura superior a este valor pelo que quando se fornece calor ao sistema observamos a mudança de fase líquido-gás que ocorre a essa temperatura. O calor fornecido corresponde ao calor latente de vaporização anteriormente referido. O diagrama de fases da água é mais complicado que o representado acima uma vez que existem várias fases sólidas para a água que diferem na sua estrutura cristalina.

O ponto  $(P_t, T_t)$  designa-se por ponto triplo. Neste ponto e portanto a uma pressão e temperatura muito bem definidas podem observar-se três fases em coexistência. Podemos verificar que se trata efectivamente dum ponto uma vez que a condição de coexistência de 3 fases corresponde à verificação simultânea de duas equações  $\mu^I(P, T) = \mu^{II}(P, T)$  e  $\mu^I(P, T) = \mu^{III}(P, T)$  que só pode ser satisfeita para um dado P e T.

Um outro ponto especial designa-se por **ponto crítico** ( $P_c, T_c$ ) e é o ponto terminal da linha de coexistência líquido-gás. Neste ponto a densidade e entropia das duas fases são iguais pelo que as primeiras derivadas dos potenciais termodinâmicos não têm descontinuidades. Todavia, as segundas derivadas exibem descontinuidades e/ou divergências. Quando o sistema se aproxima deste ponto crítico ocorre uma transição de fase de segunda ordem. Nestas transições podemos identificar uma variável do sistema, que se designa por **parâmetro de ordem** que toma um valor diferente de zero numa região do diagrama de fases aproximando-se continuamente dum valor nulo quando nos aproximamos do ponto crítico (por exemplo, variando a temperatura a pressão constante). No caso dum sistema PVT duma só componente que, temos dado como exemplo, pode escolher-se para parâmetro de ordem a diferença de densidades entre o líquido e o gás ao longo da linha de coexistência que se anula no ponto crítico.

Podemos representar num diagrama de fases outras variáveis como por exemplo a densidade e a temperatura. Como se pode ver, na figura seguinte, temos 3 regiões de coexistência que correspondem às linhas (1) (2) (3) do diagrama P-T. Dentro de cada uma destas regiões o sistema divide-se em dois subsistemas de densidades diferentes. Para uma temperatura maior que  $T_c$  e densidades inferiores à da linha delimitadora da região de coexistência Líquido-Sólido não existe qualquer distinção entre gás e líquido. Diz-se, então, que o sistema se encontra numa fase desordenada. Como se pode ver a distinção entre Gás e Líquido é um pouco artificial uma vez que é possível encontrar uma transformação Termodinâmica tal que o sistema passa dum densidade típica dum líquido para uma densidade típica dum gás sem sofrer qualquer transição de fase.



Consideremos agora um sistema de  $r$  componentes que se encontra numa região do diagrama de fases onde coexistem  $s$  fases. O estado termodinâmico do sistema pode ser especificado a partir das variáveis  $P, T, X_{i,j}$  onde esta última variável indica a fração da componente  $1 \leq i \leq r$  na fase  $1 \leq j \leq s$ . O número total de variáveis é portanto  $s + r + 2$ . As variáveis  $X_{i,j}$  devem forçosamente obedecer às seguintes equações:

$$\sum_{i=1}^r X_{i,j} = 1$$

Temos uma equação deste tipo para cada  $j$ , isto é, temos  $s$  equações. Seja  $\mu_{i,j}(P, T, X_{1,j}, \dots, X_{r,j})$ , o potencial químico da componente  $i$  na fase  $j$ . As condições para coexistência de fases são dadas pela igualdade dos potenciais químicos de uma dada componente nas diferentes fases. Por exemplo para a componente 1:

$$\mu_{1,1}(P, T, \dots) = \mu_{1,2}(P, T, \dots)$$

$$\mu_{1,1}(P, T, \dots) = \mu_{1,3}(P, T, \dots)$$

.....

$$\mu_{1,1}(P, T, \dots) = \mu_{1,s}(P, T, \dots)$$

o que dá (s-1) equações para cada componente, isto é, um total de r(s-1) equações. O número máximo possível de fases em coexistência fica, então, determinado pela condição de que o número de equações seja inferior ao número de variáveis independentes:

$$r(s-1) + s \leq rs + 2 \quad \Leftrightarrow \quad s \leq r + 2$$

Para um sistema duma só componente o número máximo de fases em coexistência é 3, o que corresponde a um ponto triplo no diagrama de fases.

### III Aspectos Fundamentais da Física Estatística

A Mecânica Clássica e a Mecânica Quântica aplicam-se, obviamente, tanto a sistemas de poucas partículas como a sistemas de muitas partículas. Por que razão então precisamos de uma nova disciplina da Física para estudar o comportamento destes sistemas? Porque a solução do problema da dinâmica dum sistema de muitas partículas é um problema muito difícil e insolúvel sendo necessário encontrar métodos alternativos. Vamos concentrar-nos, por agora, num sistema que pode ser descrito pela Mecânica Clássica para tentar perceber por que motivo as hipóteses fundamentais da Física Estatística são plausíveis.

#### III.1 Espaço de Fases e Estados microscópicos

Vamos partir de uma formulação de Hamilton do problema da dinâmica dum sistema clássico de  $N$  partículas que interagem através dum certo potencial. A função de Hamilton ou **Hamiltoniano** do sistema escreve-se:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

onde as variáveis  $q_i$ ,  $1 \leq i \leq 3N$ , em número de  $3N$ , representam as variáveis de posição. Uma vez que as partículas se movem no espaço tridimensional para cada partícula é necessário especificar 3 coordenadas. As variáveis  $p_i$  são os momentos conjugados de Hamilton das coordenadas  $q_i$ . O Hamiltoniano corresponde à energia total do sistema - o termo do somatório corresponde à energia cinética total do sistema e  $V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$  corresponde à energia potencial de interacção entre as partículas. O espaço geométrico dos pontos  $P \equiv (q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots)$  designa-se por **espaço de fases** e tem dimensão  $6N$ . Fornecendo o ponto  $P$  especificamos completamente o **estado microscópico** do sistema. Como as variáveis  $q_i$  e  $p_i$  variam continuamente vamos especificá-las a menos das incertezas  $dq_i$  e  $dp_i$ . O elemento de volume no espaço de fases é  $dq_1 dp_1 \cdots dq_{3N} dp_{3N}$  e tem dimensões físicas de uma acção (produto energia por tempo) elevada a  $3N$ . Assim vamos associar ao número de estados microscópicos correspondentes ao ponto de fase  $P$ , a quantidade adimensional  $d\mu = \frac{1}{h_0^{3N}} dq_1 dp_1 \cdots dq_{3N} dp_{3N}$ . Para isso a constante arbitrária  $h_0$  é escolhida com as dimensões de uma acção.

Quando temos um sistema físico, no laboratório, não temos qualquer informação sobre o ponto do espaço de fases ocupado pelo sistema. Todavia acreditamos que o sistema se encontra num dado instante num certo ponto do espaço de fases que seja compatível com o estado macroscópico do sistema que, esse sim, podemos escolher. Existe naturalmente uma grande quantidade de estados microscópicos compatíveis com um dado estado macroscópico. Designemos por  $M(P)$  o estado macroscópico associado ao ponto do espaço de fases  $P$ . Esta relação funcional não pode ser invertida uma vez que a um dado  $M$  correspondem muitos valores de  $P$ . Apesar de ser impossível resolver o problema dinâmico associado ao Hamiltoniano anterior podem-se deduzir, assumindo certas hipóteses, alguns resultados interessantes.

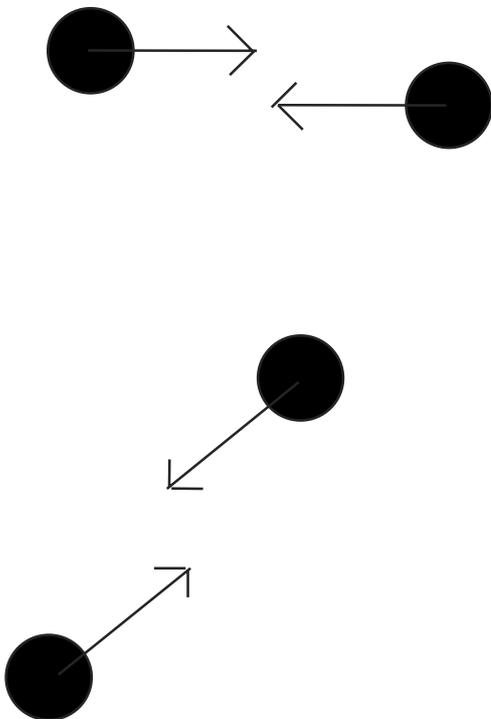
#### III.2 Propriedades da dinâmica

A dinâmica Hamiltoniana associada ao anterior Hamiltoniano é dada por:

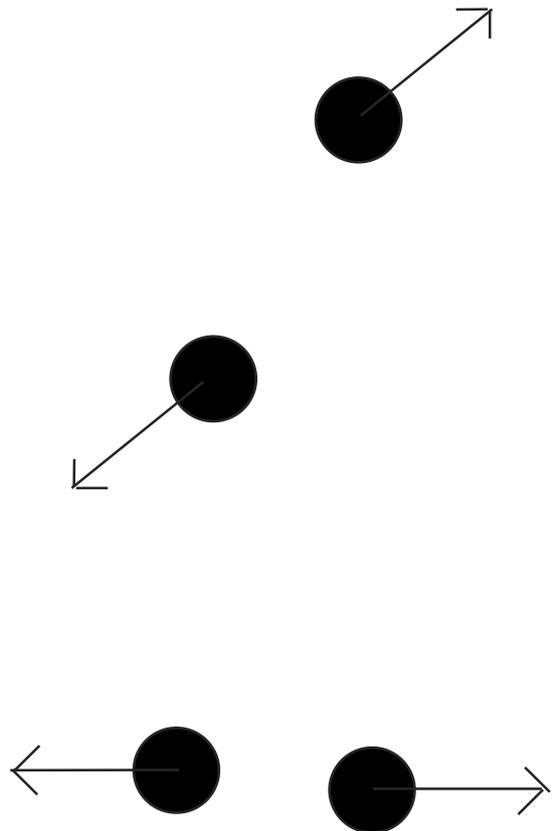
$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned}$$

com  $1 \leq i \leq 3N$ . Uma das propriedades desta dinâmica designa-se por **reversibilidade temporal**. Se substituirmos o tempo pelo seu simétrico  $t \rightarrow -t$  e simultaneamente  $p_i \rightarrow -p_i$  verificamos que as equações permanecem inalteradas. Suponhamos que o sistema parte dum certo ponto do espaço de fases no instante  $t=0$  e que no instante  $t$  invertermos o sinal dos momentos das partículas (ou das suas velocidades). Se observarmos de seguida a evolução do sistema verificamos que este percorre no intervalo  $[t, 2t]$  a trajectória que tinha seguido no intervalo  $[0, t]$ , isto é, em sentido inverso. Consideremos um filme do choque de duas partículas. As partículas aproximam-se e devido ao choque afastam-se uma da outra. Se visionássemos o filme em sentido inverso veríamos as duas partículas que se afastavam a aproximar-se a chocar e a afastarem-se. Se não tivéssemos sido nós a fazer o filme não saberíamos dizer em que sentido estava o filme a ser visionado. Neste sentido não existe qualquer diferença entre passado e futuro. Todavia se filmássemos um gás inicialmente confinado a uma parte dum recipiente a expandir-se livremente e visionássemos o filme em sentido inverso saberíamos distinguir claramente o futuro do passado. A segunda lei da Termodinâmica implica um sentido para o fluir do tempo que não existe nas equações da dinâmica. No entanto ambas as situações que estamos a discutir são, em princípio, descritas por equações dinâmicas com a mesma simetria de reversibilidade temporal. Existe aqui um problema que interessa discutir adiante, mais aprofundadamente.

**Antes**



**Depois**



Uma outra propriedade da dinâmica que pode facilmente ser estabelecida é a de **conservação de energia**. A derivada total da energia (ou do Hamiltoniano) em ordem ao tempo escreve-se:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right]$$

Substituindo na anterior expressão as equações da dinâmica Hamiltoniana para  $\frac{dq_i}{dt}$  e  $\frac{dp_i}{dt}$  e ainda tendo em atenção que o Hamiltoniano não depende explicitamente do tempo, isto é  $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$  verificamos que a energia se conserva, isto é,  $\frac{dH}{dt} = 0$ .

A trajectória do sistema no espaço de fases encontra-se sempre sobre a **superfície equienergética** que contém o ponto inicial da trajectória. Esta superfície é definida como o lugar geométrico (no espaço de fases) dos pontos do espaço de fases que têm uma dada energia. Trata-se dum sub-espaço do espaço de fases de dimensão  $6N-1$  pelo que se designa por superfície. A superfície equienergética  $S_E$  é um **domínio invariante** do espaço de fases isto é, um domínio deste espaço tal que uma trajectória com o ponto inicial neste domínio jamais o abandona.

Uma outra propriedade consiste no facto da trajectória do sistema no espaço de fases jamais se intersectar num dado ponto. De facto o estado microscópico do sistema é determinado exclusivamente pelo ponto onde este se encontra. No caso da intersecção da trajectória num ponto a evolução futura do sistema não estaria completamente determinada pela especificação desse ponto o que contraria a hipótese anterior.

Pode então perguntar-se se será possível que o sistema no decurso da sua evolução temporal e ao fim dum tempo infinito visite todos os pontos de um dado domínio invariante.

A trajectória do sistema é uma linha de dimensão unitária no espaço de fases. Ora, uma linha que se não intersecta não pode preencher um espaço de dimensão superior como a superfície equienergética. Foi demonstrado por Poincaré que o estado microscópico do sistema no tempo  $t$ ,  $P_t$ , para um tempo suficientemente longo, passa arbitrariamente perto do seu ponto  $P$  de partida. Por exemplo: Quando temos um gás confinado a uma parte dum recipiente e removemos uma parede que o impede de aceder à restante parte do recipiente, esperamos que o gás preencha a totalidade do recipiente e que jamais espontaneamente volte a ocupar uma pequena parte deste. Este último processo é de facto proibido pela segunda lei da Termodinâmica. O **teorema de Poincaré** mostra todavia que esta possibilidade não se encontra excluída pela Mecânica Clássica. Pode, contudo estimar-se que para um sistema macroscópico o tempo de retorno a um ponto de fase inicial é superior à idade do universo. Teremos aqui mais um conflito entre a dinâmica Hamiltoniana e a Termodinâmica? Voltaremos a este assunto mais tarde.

Suponhamos agora um certo domínio do espaço de fases, designado por  $D$ , de volume  $V$ . Cada ponto deste domínio evolui no tempo de acordo com a dinâmica produzindo no tempo  $t$  um outro domínio, designado por  $D_t$ , de volume  $V_t$ . O **teorema de Liouville** diz-nos que o volume  $V$  e o volume  $V_t$  são iguais. A forma geométrica destes dois domínios pode ser muito diferente - o que se afirma é apenas que o volume dos dois domínios é igual. Se o domínio considerado for invariante (isto é cada ponto do domínio corresponde, pela dinâmica, a um outro ponto do mesmo domínio) então  $D$  e  $D_t$  coincidem seja qual for o tempo.

Como poderemos relacionar a dinâmica do sistema, que temos vindo a discutir, com resultados de interesse para comparação com medições efectuadas sobre sistemas físicos? Não é possível especificar no laboratório o estado microscópico dum sistema físico, pelo grande detalhe de descrição que isso implica. Podemos sim especificar um dado estado macroscópico que como sabemos é compatível com um grande número de estados microscópicos. O sistema em estudo evolui dinamicamente entre sucessivos estados microscópicos. Ao efectuarmos uma medição da quantidade  $F$  no sistema observamos o sistema durante um certo tempo,  $T$  pelo que o resultado dum medição representa uma média dos valores que a variável a medir toma à medida que o sistema percorre a trajectória no espaço de fases. Ao longo desta trajectória a variável  $F$  toma os valores  $f(P_t)$  onde  $P_t$  representa o ponto do espaço de fases onde se encontra o sistema no instante  $t$  tendo partido do ponto  $P$  no instante inicial. Por muito curto que seja este tempo de observação ele é suficientemente longo para que o sistema tenha percorrido um número significativo de pontos do espaço de fases. Em rigor definimos uma média temporal:

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(P_t) dt$$

onde o limite serve a necessidade de rigor matemático uma vez que os tempos de observação laboratorial são para todos os efeitos infinitos. Se fosse possível efectuar o cálculo da média temporal definida anteriormente o resultado desse cálculo deveria portanto ser igual aos resultados de medições efectuadas no laboratório sobre o sistema. Birkhoff demonstrou que a média temporal anterior existe (tem um valor finito) e que portanto “vale a pena” determiná-la (ver Kinchin e Lage).

### III.3 Integral de Fase

Vamos agora introduzir o conceito de integral duma função  $f(P)$ , sobre uma região  $D$ , do espaço de fases:

$$\int_D f(P) d\mu$$

Trata-se dum integral de “volume” onde o elemento de volume se escreve,  $d\mu \equiv \frac{1}{h_0^{3N}} dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots$  Quando o sistema se encontra no instante inicial ( $t=0$ ) no ponto

$P$  a dinâmica Hamiltoniana faz evoluir o sistema para o ponto  $P_t = T_t[P]$ . A função  $f$  muda então o seu valor para  $f(P_t)$ . Dado que o ponto  $P_t$  é univocamente determinado por  $P$  e  $t$  podemos escrever :  $f(P_t) \equiv f(P, t)$  onde vemos que esta função é uma função do ponto inicial e do tempo  $t$ .

Calculemos o integral  $\int_D f(P, t) d\mu$  e façamos a mudança de variável associada a  $P_t = T_t[P]$ . O domínio de integração  $D$  transforma-se em  $D_t = T_t[D]$ . Os elementos de volume  $d\mu_t$  e  $d\mu$  são os volumes de regiões infinitesimais do espaço de fases e por conseguinte são iguais pelo teorema de Liouville:  $d\mu = d\mu_t$ . Verifica-se então

$$\int_D f(P, t) d\mu = \int_{D_t} f(P_t) d\mu_t$$

Se o domínio  $D$  for invariante no que diz respeito à dinâmica, isto é  $D_t \equiv D$  então:

$$\int_{D_t} f(P_t) d\mu_t = \int_D f(P_t) d\mu_t = \int_D f(P) d\mu$$

onde a última igualdade resulta da irrelevância da designação da variável de integração no cálculo do integral. Concluímos, portanto que para um domínio invariante,

$$\int_D f(P, t) d\mu = \int_D f(P) d\mu$$

calcular o integral de fase no instante  $t$  ou calcular o mesmo integral num qualquer outro instante dá o mesmo resultado: O integral de uma função de fase sobre um domínio invariante é independente do tempo.

### III.4 Função de Estrutura

Já definimos anteriormente a superfície equienergética. Consideremos agora a **camada equienergética** definida como o lugar geométrico dos pontos que verificam a restrição  $E < H < E + \Delta E$ , isto é, a região do espaço de fases compreendida entre a superfície equienergética de energia  $E$  e outra de energia  $E + \Delta E$ . Estamos aqui a implicitamente admitir que as superfícies equienergéticas de maior energia incluem todas as de menor energia. É também necessário efectuar uma restrição da aplicabilidade do formalismo a sistemas cujo Hamiltoniano seja limitado inferiormente:  $0 < H < \infty$ , o que exclui alguns sistemas físicos de interesse.

Vamos definir **média de fase** da função  $f(P)$  na camada equienergética pelo seguinte integral:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Sigma(E)\Delta E} \int_{E < H < E + \Delta E} f(P) d\mu$$

onde  $\Sigma(E)\Delta E$  representa o número de estados microscópicos na camada equienergética<sup>1</sup>, que é digamo-lo de novo, um domínio invariante da dinâmica. Trata-se de uma quantidade extremamente importante para a qual se introduz a notação:

$$\Omega = \Sigma(E)\Delta E$$

A quantidade  $\Sigma(E)$  designa-se por **função de estrutura**. Calculemos,  $\Sigma(E)\Delta E$ . Esta quantidade pode ser obtida a partir do número de estados com energia inferior a  $E$ ,  $V(E)$ :

$$\Sigma(E)\Delta E = V(E + \Delta E) - V(E) = \int_{E < H < E + \Delta E} d\mu$$

o integral é efectuado sobre um domínio do espaço de fases definido pela condição  $E < H < E + \Delta E$ . O número de estados de energia inferior a  $E$  é dado por:

$$V(E) = \int_{\text{Espaço de Fases}} d\mu \Theta(E - H)$$

onde o domínio de integração aqui é todo o espaço de fases e  $\Theta(x)$  representa a função degrau de Heaviside, isto é, uma função que é igual à unidade se  $x > 0$  e igual a zero se  $x < 0$ . Podemos ver que se tem:

$$\Sigma(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{V(E + \Delta E) - V(E)}{\Delta E} = \frac{d}{dE} V(E)$$

Esta relação é importante porque podemos obter  $\Sigma(E)$  a partir de  $V(E)$  que é mais fácil de calcular directamente.

A quantidade  $\Sigma(E)$  é o número de estados de energia entre  $E$  e  $E + \Delta E$ , por unidade de energia, isto é, trata-se de uma função densidade de estados. Uma vez que a derivada do degrau de Heaviside é a função delta de Dirac, isto é  $\frac{d}{dx} \Theta(x) = \delta(x)$  temos também:

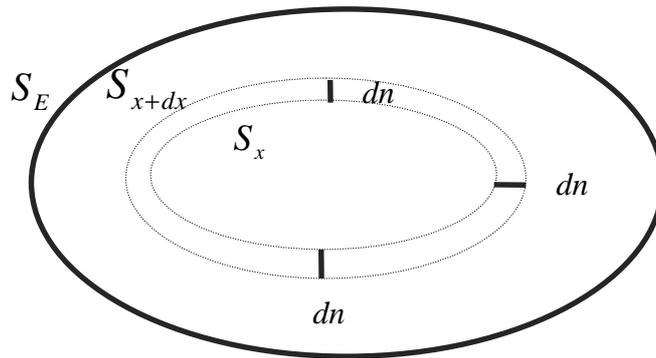
---

<sup>1</sup> Se não considerassemos o factor  $\frac{1}{h_0^{3N}}$  na definição de  $d\mu$  a quantidade  $\Sigma(E)\Delta E$  representaria o volume da camada equienergética.

$$\Sigma(E) = \frac{d}{dE} V(E) = \int_{\text{Espaço de Fases}} d\mu \delta(E - H)$$

Existem diferentes formas equivalentes de obter  $V(E)$  e  $\Sigma(E)$ . Por exemplo, podemos escrever  $V(E)$  da seguinte maneira:

$$V(E) = \frac{1}{h_0^{3N}} \int_{0 < H < E} dS_x dn$$



onde integramos sobre uma dada superfície equienergética de energia,  $x$ , inferior a  $E$  e sobre a direcção perpendicular a cada uma destas camadas considerando assim todas as camadas que têm energia inferior a  $E$ . Assim,  $dn$ , representa um acréscimo na direcção perpendicular, num dado ponto, a uma superfície equienergética de energia  $x$  e que têm uma extremidade na superfície de energia  $x$  e a outra na superfície de energia  $x+dx$ . Este acréscimo pode ser obtido a partir da própria definição de gradiente:

$$\frac{dx}{dn} = \left| \vec{\nabla} H \right|_x$$

o acréscimo  $dx$  da energia na direcção perpendicular à superfície equienergética é dado pelo módulo do gradiente da energia de acordo com a expressão anterior. Assim em lugar de integrarmos sobre

$dn$  podemos integrar sobre  $dx$  fazendo a substituição  $dn = \frac{dx}{\left| \vec{\nabla} H \right|_x}$  pelo que o anterior integral vem:

$$V(E) = \frac{1}{h_0^{3N}} \int_0^E dx \int_{S_x} \frac{dS_x}{\left| \vec{\nabla} H \right|_x}$$

Podemos obter uma expressão para  $\Sigma(E)$  derivando  $V(E)$ :

$$\Sigma(E) = \frac{d}{dE} V(E) = \frac{1}{h_0^{3N}} \frac{d}{dE} \int_0^E dx \int_{S_x} \frac{dS_x}{\left| \vec{\nabla} H \right|_x} = \frac{1}{h_0^{3N}} \int_{S_E} \frac{dS_E}{\left| \vec{\nabla} H \right|_E}$$

Verificamos, portanto que  $\Sigma(E)$  não é proporcional à área da superfície equienergética,  $\int_{S_E} dS_E$ , como seríamos levados a supor mas uma outra quantidade. Note-se que este elemento de área não é preservado pela dinâmica pelo que não é invariante. Se definirmos  $d\mu_E = \frac{1}{h_0^{3N}} \frac{dS_E}{|\vec{\nabla}H|_E}$  como o elemento de medida na superfície equienergética podemos ainda considerar  $\Sigma(E) = \int_{S_E} d\mu_E$  como uma quantidade proporcional à “área” da superfície equienergética mas agora relativamente a uma medida diferente,  $d\mu_E$ . Esta medida designa-se por medida invariante definida sobre a superfície equienergética.

Podemos escrever a média de fase  $\langle f \rangle$  noutra forma, como por exemplo:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Sigma(E)\Delta E} \int_{E < H < E + \Delta E} f(P) d\mu = \frac{1}{\Sigma(E)} \frac{\left( \int_{H < E + \Delta E} f(P) d\mu - \int_{H < E} f(P) d\mu \right)}{\Delta E}$$

o que no limite de  $\Delta E$  muito pequeno se pode escrever:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Sigma(E)\Delta E} \int_{E < H < E + \Delta E} f(P) d\mu = \frac{1}{\Sigma(E)} \frac{d}{dE} \int_{H < E} f(P) d\mu = \frac{1}{\Sigma(E)} \frac{d}{dE} \int_{\text{Espaço de Fases}} f(P) \Theta(E - H) d\mu$$

e portanto,

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{\text{Espaço de Fases}} f(P) \delta(E - H) d\mu$$

### III.5 O problema ergódico

Um sistema diz-se **ergódico** quando a média temporal  $\bar{f}$  e a média de fase  $\langle f \rangle$  são iguais para qualquer função  $f(P)$ . A Física Estatística aplica-se a sistemas ergódicos, isto é, assenta sobre a **hipótese ergódica**. Todos os sistemas físicos que estudamos seguidamente são, por hipótese, ergódicos. Seria excelente se fosse possível demonstrar rigorosamente e com generalidade que o sistema de partículas clássicas que temos vindo a considerar é ergódico. Tratava-se de encontrar uma solução geral para o **problema ergódico**. No estado actual dos conhecimentos não se encontra disponível uma tal demonstração geral, embora, para alguns sistemas particulares essa demonstração tenha sido recentemente encontrada. Podemos, contudo, indicar argumentos que tornam plausível a verificação da hipótese ergódica em sistemas de muitas partículas.

Já sabemos que não é possível que a trajectória na superfície equienergética passe por todos os pontos da superfície. Todavia, para que a hipótese ergódica se verifique bastaria que a fracção de tempo,  $\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_R}{T}$  tempo durante o qual o sistema se encontra numa dada região da superfície equienergética,  $R$ , seja igual à razão entre a “medida” desta região,  $\Sigma_R(E)$  e a medida da superfície equienergética,  $\Sigma(E)$ :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_R}{T} = \frac{\sum_R(E)}{\sum(E)}$$

onde a medida duma região de  $S_E$ , como vimos, não é a área dessa região mas deve ser calculada a partir do elemento de medida invariante anteriormente definido. Naturalmente, a relação anterior não pode ser válida se a superfície equienergética puder ser decomposta em dois domínios mutuamente exclusivos (isto é tal que a “área” da superfície equienergética é a soma da “área” de cada um dos domínios em que se decompõe), de medida positiva e invariantes pela dinâmica. Trata-se de exigir que a superfície equienergética seja **metricamente indecomponível**. Quando se não verifica a indecomponibilidade métrica, o sistema parte de um dos domínios e não o abandona. Portanto, o outro domínio não tem qualquer peso na média temporal, enquanto, por definição, esse domínio tem sempre um certo peso na média de fase. Para uma função  $f(P)$  que tivesse médias de fase diferentes em cada um dos domínios a igualdade  $\bar{f} = \langle f \rangle$  não poderia então verificar-se.

Acontece que a superfície equienergética não pode ser métricamente indecomponível uma vez que existem para além da energia mais variáveis que são constantes do movimento: Pode mostrar-se que o número total de constantes do movimento é  $6N-1$ . O sistema não abandona um certo sub-domínio da superfície equienergética de acordo com o valor tomado no ponto inicial da trajectória pelas constantes do movimento adicionais.

Temos então que ser menos exigentes: Não é, em primeiro lugar, necessário que a igualdade  $\bar{f} = \langle f \rangle$  se verifique para quaisquer funções de fase. Basta que se verifique para todas as funções que tenham “sentido físico” e que se designam por **normais**. Por exemplo, em pontos do espaço de fase que diferem por valores de variáveis angulares por múltiplos de  $2\pi$  as funções de fase com sentido físico devem tomar um só determinado valor. Ou seja, cada um destes pontos corresponde a um **estado microscópico “físico”** do sistema e não, como estava implícito na discussão anterior, cada um deles diferentes estados microscópico do sistema. Se, então, não fôr possível subdividir a superfície equienergética em duas partes invariantes, mutuamente exclusivas e de medida não nula tais que os pontos do espaço de fases que representam um dado estado microscópico “físico” pertencem todos a uma só destas regiões então  $\bar{f} = \langle f \rangle$  verifica-se para todas as funções  $f(P)$  com “sentido físico” ou normais (ver Kinchin para mais detalhes). Diz-se, neste caso, que a superfície equienergética é **indecomponível em sentido lato** (ver Kinchin). A indecomponibilidade métrica de  $S_E$  não existe, enquanto a indecomponibilidade métrica em sentido lato é a priori possível.

Quando para além da energia existem outros integrais (ou constantes) do movimento cujo valor se pode fixar experimentalmente (isto é, **integrais do movimento não livres**), como por exemplo a quantidade de movimento total  $\vec{P}$  e o momento angular total  $\vec{L}$  a ergodicidade deve ser discutida não em relação a  $S_E$  como temos feito mas sim em relação a  $S_{E, \vec{P}, \vec{L}}$ , isto é um espaço de dimensão  $6N-3$  onde  $E$ ,  $\vec{P}$  e  $\vec{L}$  são constantes. Deve então definir-se para a função de estrutura deste espaço a quantidade:

$$\Sigma(E, \vec{P}, \vec{L}) = \int_{\text{Espaço de Fases}} \delta(E - H(P)) \delta(\vec{P} - \vec{P}(P)) \delta(\vec{L} - \vec{L}(P)) d\mu$$

onde  $\vec{P}(P)$  e  $\vec{L}(P)$  representam a quantidade de movimento total e o momento angular total do sistema quando o seu estado microscópico é  $P$ . Note-se que num sistema de partículas clássicas contidas numa caixa de volume  $V$ , imóvel no espaço, a quantidade de movimento e o momento angular totais do sistema das partículas não se conservam (devido aos choques com as paredes).

A decomponibilidade métrica em sentido lato só é possível quando todos os **integrais de movimento livres** não são normais, isto é, não têm sentido físico. Esta condição é portanto uma condição necessária para a igualdade  $\bar{f} = \langle f \rangle$ , para as funções normais, mas não é uma condição suficiente.

### III.6 Colectividades Estatísticas

Um ponto de vista diferente do anterior, no qual seguíamos a evolução temporal dum dado sistema, pode ser adoptado. Consideremos um conjunto, idealmente em número infinito, de sistemas idênticos e preparados no mesmo estado macroscópico. A este conjunto damos o nome de **colectividade estatística** ou **“ensemble”**. O modo de preparação ou a especificação do estado macroscópico Termodinâmico em que se encontram os sistemas é essencial para uma completa caracterização da colectividade. Cada um destes sistemas encontra-se num estado microscópico possivelmente diferente e portanto a medição idealmente instantânea duma certa propriedade física poderia dar um resultado diferente quando medida num diferente sistema da colectividade. Cada um dos sistemas tem uma evolução dinâmica determinada pelas equações de movimento. Podemos definir, todavia uma média estatística sobre a colectividade num dado instante de tempo. Seja  $\rho(P) d\mu$  o número de sistemas da colectividade tal que nesse instante ocupa um ponto do espaço de fases numa vizinhança infinitesimal de P. Então a média estatística da quantidade F sobre a colectividade poderia calcular-se a partir de:

$$\langle f \rangle_c = \int_{\text{Espaço de Fases}} f(P) \rho(P) d\mu$$

A média de fase definida na secção anterior, representa uma colectividade particular, a **colectividade micro-canónica** onde:

$$\rho_{MC}(P) = \frac{\delta(E - H(P))}{\Sigma(E)}$$

onde  $\rho_{MC}(P)$  se designa por **distribuição micro-canónica**. Nesta colectividade todos os sistemas têm igual energia, E, e todos os estados microscópicos do espaço de fases se encontram representados com igual frequência. O conceito de colectividade estatística foi introduzido por Gibbs.

### III.7 Dinâmica das distribuições

Pode demonstrar-se que quando os sistemas se encontram, num dado instante, distribuídos no espaço de fases de acordo com  $\rho_{MC}(P)$  permanecerão para sempre distribuídos de acordo com esta distribuição. De facto, podemos deduzir a equação diferencial de evolução temporal para  $\rho(P, t)$  e mostrar que quando  $\rho(P, 0) \equiv \rho_{MC}(P)$  então para qualquer instante do tempo  $\rho(P, t) = \rho_{MC}(P)$  (ver Landau, Reichl). A distribuição micro-canónica é uma distribuição de **equilíbrio** no sentido em que a partir do momento em que a colectividade atinge esta distribuição jamais a abandona.

Podemos no entanto considerar que no instante inicial os sistemas da colectividade não se encontravam distribuídos de acordo com  $\rho_{MC}(P)$  mas sim de acordo com uma distribuição  $\rho(P, 0)$  diferente. Pode então perguntar-se se a evolução dinâmica dos sistemas conduz a que para tempos longos a distribuição dos sistemas no espaço de fases seja a distribuição micro-canónica. A resposta a esta questão é negativa. Suponhamos que, no instante inicial, todos os sistemas da colectividade se encontravam distribuídos uniformemente numa região da superfície equienergética, R cuja medida invariante é inferior a  $\Sigma(E)$ , isto é, à medida invariante de  $S_E$ . Dada a evolução determinística dos sistemas a cada ponto de R corresponde

um ponto de  $R_t$  que é o transformado de R pela dinâmica. Deste modo o sistema encontra-se distribuído sempre uniformemente sobre  $R_t$  cuja medida é, pelo teorema de Liouville, igual à de R e portanto  $R_t$  jamais pode coincidir com  $\Sigma(E)$  como seria necessário para que a distribuição se tornasse idêntica à distribuição micro-canónica. Portanto exigir que  $\lim_{t \rightarrow \infty} \rho(P, t)$  seja  $\rho_{MC}(P)$  é exigir demasiado. Basta-nos, de facto que as médias estatísticas apropriadamente tomadas sejam num certo sentido iguais (ver Lage). Para que isso aconteça não é necessário, obviamente, que as duas distribuições anteriores sejam iguais. A distribuição micro-canónica (e a colectividade micro-canónica) aparece assim mais como um extraordinário método de cálculo do que uma distribuição com um sentido físico bem definido.

### III.8 Definição microscópica de Entropia e a segunda lei da Termodinâmica

Coloca-se agora o problema de saber em que medida a evolução dinâmica dos sistemas é compatível com a segunda lei da Termodinâmica. Em sistemas termicamente isolados esta lei só permite processos que conduzam a um crescimento da entropia. Como poderemos definir a entropia dum ponto de vista microscópico? Boltzmann no sec.XIX forneceu a resposta: A entropia dum sistema que se encontra num certo estado macroscópico M pode ser obtida de:

$$S = k_B \ln(\Omega(M))$$

onde  $\Omega(M)$  representa o número de estados microscópicos compatíveis com o estado macroscópico M e  $k_B$  é a chamada constante de Boltzmann. Será que podemos associar a um estado microscópico uma entropia? Sim. Seja P um estado microscópico e M(P) o estado macroscópico correspondente então a expressão anterior também fornece a entropia do estado microscópico P (ver Lebowitz).

Retomemos o exemplo dum gás inicialmente confinado a uma parte dum recipiente. Os pontos do espaço de fases da trajectória determinista do sistema fazem parte do conjunto de estados microscópicos compatíveis com uma certa energia E e um certo volume  $V_i$ , isto é, com o estado macroscópico do sistema. As paredes do recipiente representam uma restrição ao movimento do sistema pelo espaço de fases. Existe uma energia de interacção com as paredes que se deve considerar incluída no termo de energia potencial  $V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ . Quando retiramos a parede movendo-a perpendicularmente às forças de pressão sobre ela exercidas não se produz qualquer trabalho sobre o sistema e portanto a sua energia não varia. Este procedimento elimina uma restrição à trajectória do sistema pelo espaço de fases, fazendo com que o ponto explore regiões onde o volume ocupado pelo sistema é maior. Se esperarmos, um tempo suficientemente longo, o ponto do espaço de fases que caracteriza o sistema será característico dum estado macroscópico caracterizado por E e  $V_f$ . A posição final das paredes do recipiente impede agora as partículas de explorarem regiões ainda maiores do espaço de fases. Observamos o sistema a evoluir para regiões do espaço de fases onde o sistema tem mais volume mas não observamos o movimento para regiões onde este tem menos volume. A evolução dinâmica para um volume menor é tanto compatível com as equações da dinâmica como a evolução para regiões onde o sistema ocupa um maior volume.

Em primeiro lugar o volume do espaço de fases compatível com um maior volume para o sistema,  $\Omega(E, V_f, N)$  é muito maior que o volume do espaço de fases compatível com a especificação do volume inicial  $V_i$ ,  $\Omega(E, V_i, N)$ . Podemos até estimar a razão entre estas duas quantidades:

$$\frac{\Omega(E, V_i, N)}{\Omega(E, V_f, N)} \approx \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^N$$

Para um sistema macroscópico, N é cerca de  $10^{23}$  pelo que o número anterior é, na verdade, muito pequeno. Assim para que a evolução dinâmica do sistema desse origem a uma evolução anti-termodinâmica (isto é, correspondente a um decréscimo da entropia) no sentido da evolução para um menor volume seria necessário escolher na região do espaço de fase de volume  $\Omega(E, V_f, N)$  um ponto inicial para esta trajectória com uma extraordinária precisão. Tratava-se de fazer “tiro a um alvo” de reduzidíssimas

dimensões. Esta condição inicial implica uma elevadíssima correlação nas velocidades das variáveis que poderia ser conseguida por um procedimento, não realizável em laboratório, de inversão do sinal das velocidades. Deste modo o sistema percorreria a trajectória de expansão em sentido inverso, isto é, contraindo-se. Poderíamos pensar que seria admissível um pequeno erro na especificação deste estado anti-termodinâmico. Por exemplo se a inversão das velocidades não fosse totalmente rigorosa mas se se cometesse um pequeno erro não reproduziríamos exactamente a configuração inicial das partículas num estado macroscópico de volume  $V_i$  mas uma configuração também caracterizada por esse mesmo volume  $V_i$ , mas em que o erro nas velocidades se traduziria num erro na posição das partículas. Na verdade nada disto acontece numa grande variedade de sistema de muitas partículas - o mais pequeno erro na especificação do estado microscópico anti-termodinâmico é suficiente para que a evolução não seja anti-termodinâmica mas sim termodinâmica isto é compatível com a manutenção do volume do sistema igual a  $V_f$ . Trata-se duma instabilidade da dinâmica determinista do sistema relativamente à especificação do estado inicial conhecida por **comportamento caótico**.

Consideremos o exemplo do lançamento dum dado. Podemos subdividir o espaço das condições iniciais do movimento em domínios de acordo com a face do dado que se vira para cima quando este se imobiliza em cima duma mesa. Por muito pequeno que fosse o erro cometido na especificação duma destas condições iniciais do movimento é possível que a face obtida no lançamento não seja aquela que procuramos obter com essa especificação. Esta instabilidade é intrínseca à dinâmica e não depende da possibilidade tecnológica de dispormos de um mecanismo excelente de especificação da condição inicial. A precisão requerida para essa especificação é em rigor infinita pelo que a tecnologia é completamente impotente para ultrapassar esta limitação. Trata-se, portanto duma limitação imposta pela própria natureza que tem um estatuto semelhante ao associado à limitação relativista da velocidade e ao princípio de incerteza de Heisenberg. Estes temas, em investigação actual, podem levar segundo alguns investigadores (ver Prigogine ) a que o próprio papel do tempo na Física seja revisto provocando assim uma nova revolução na própria Física.

**Exemplo (ver Problema 3 Lage):**

Vamos aqui considerar o oscilador linear harmónico clássico e unidimensional Vamos calcular a média de fase para a probabilidade de encontrarmos o oscilador numa posição  $x$  e também calcular a média temporal da mesma quantidade verificando que a média de fase e a média temporal são iguais. Este sistema é um sistema trivial e portanto este cálculo tem apenas efeitos ilustrativos. Trata-se dum sistema periódico, isto é, tal que a trajectória no espaço de fases se fecha sobre si mesma. Este tipo de sistemas não são em geral ergódicos. Por exemplo um sistema de  $N$  osciladores lineares acoplados não é ergódico: Se excitarmos um modo normal do sistema a energia não se distribui pelos outros modos e portanto o sistema move-se num sub-espaço da superfície equienergética. Para que sistemas deste tipo sejam ergódicos é necessário incluir no Hamiltoniano termos cúbicos que podem provocar a distribuição de energia pelos modos de um modo equitativo, isto é, a equipartição da energia. A inclusão destes termos faz com que o sistema deixe de ser periódico.

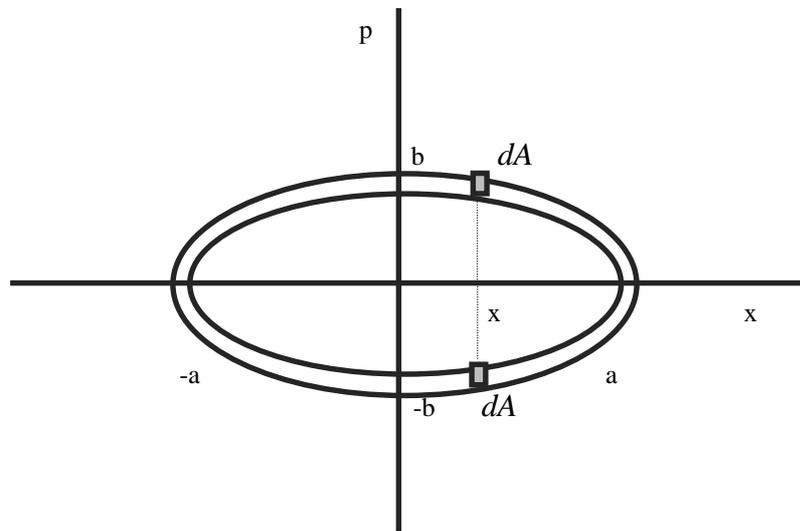
O sistema dum oscilador unidimensional é, no entanto, ergódico. O sistema percorre, trivialmente, toda a “superfície equienergética”.

O Hamiltoniano do sistema escreve-se:  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$  onde  $m$  representa a massa do oscilador e  $k$  uma constante elástica. O espaço  $(x,p)$  é o espaço de fases do sistema e uma trajectória de igual energia é uma elipse definida pela equação, isto é, a superfície equienergética

:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$$

com  $a = \sqrt{\frac{2E}{k}}$  e  $b = \sqrt{2mE}$ . Quando o oscilador parte de  $x = -a$  do repouso percorre a superfície equienergética no sentido dos ponteiros do relógio. A camada equienergética é a região do espaço de fases compreendida entre a superfície equienergética de energia  $E$  e outra de energia maior  $E + \Delta E$ , isto é, entre a elipse anteriormente definida e uma elipse ligeiramente maior.



Dos pontos da camada equienergética apenas aqueles que se encontram no elemento de área,  $dA$ , a sombreado na figura correspondem a uma posição do oscilador no intervalo  $[x, x + dx]$ . Uma vez que na média de fase todos os pontos da camada equienergética contribuem com igual peso podemos escrever para a probabilidade,  $P(x) dx$  de encontrarmos a partícula no intervalo:

$$P(x) dx = 2 \frac{dA}{\Sigma(E) \Delta E}$$

onde o factor 2 se deve a termos duas áreas  $dA$  a contribuir. Calculemos em primeiro lugar o volume da camada equienergética,  $\Sigma(E) \Delta E$ . A função de estrutura  $\Sigma(E)$  é obtida por derivação do volume do espaço de fases correspondente a estados de energia inferior a  $E$ , isto é a área da elipse:

$$V(E) = \pi a b = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} E = \frac{2\pi}{\omega} E$$

onde  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$  representa a frequência angular de oscilação. Portanto temos para  $\Sigma(E)$  o resultado:

$$\Sigma(E) = \frac{2\pi}{\omega}$$

que é independente da energia. Como calculamos agora a área  $dA$ ? Podemos escrever  $dA = dx dp$  onde  $dp$  representa o acréscimo na variável  $p$  necessário para que a energia passe de  $E$  para  $E + \Delta E$ , isto é:

$$\Delta E = \frac{dE}{dp} dp = \frac{p}{m} dp$$

Ou seja, temos  $dA = \frac{m\Delta E}{p} dx$ . Ao longo da superfície equienergética, isto é, da elipse de energia  $E$

podemos exprimir a quantidade de movimento  $p$  em termos de  $E$  e  $x$ ,  $p = b\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}} = \frac{b}{a}\sqrt{a^2 - x^2}$

obtendo:

$$P(x) dx = 2 \frac{\frac{m\Delta E}{\sqrt{mk}} \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}}}{\frac{2\pi}{\omega} \Delta E} dx = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}} dx$$

Existe uma maior concentração da probabilidade para  $x = \pm a$ , porque nestes pontos  $p$  anula-se e  $dA$  é grande.

Façamos o cálculo de  $P(x)$  através duma média temporal de  $\delta(x - x(t))$  isto é:

$$P(x) = \lim_{t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \delta(x - x(t)) dt$$

O integral da função delta de Dirac na anterior expressão “acumula” todos os valores de  $x(t)$  que ao longo da trajectória tomam um valor igual a  $x$ . A trajectória dum oscilador que parte de  $x=a$  no instante inicial é:  $x(t) = a \cos(\omega t)$ . Tomamos  $t_0$  na forma  $t_0 = nT$  onde  $T$  é o período do movimento, pelo que, o limite de  $t_0$  grande corresponde ao limite de  $n$  grande. Em lugar de integrarmos na variável  $t$ , pretendemos integrar na variável  $y = x - x(t)$  fazendo uma mudança de variáveis. Temos,

$$dy = \omega a \sin(\omega t) dt$$

Pretendemos eliminar a variável  $t$  da anterior expressão usando:

$$\sin(\omega t) = \pm \sqrt{1 - \cos^2(\omega t)} = \pm \sqrt{1 - \left(\frac{y-x}{a}\right)^2}$$

o que fornece para  $dy$ ,

$$dy = \pm \omega \sqrt{a^2 - (y-x)^2} dt$$

Temos duas possibilidades para o sinal na anterior expressão reflectindo o facto de  $y$  crescer com  $t$  num certo intervalo de  $t$  e decrescer com  $t$  noutros. É necessário subdividir o intervalo de integração em

diferentes sub-intervalos tais que em cada um destes sub-intervalos a variável  $y$  ou cresce ou decresce com  $t$ . Podemos verificar que no intervalo  $0 < t < \frac{\pi}{\omega} = \frac{T}{2}$  a variável  $y$  cresce com  $t$ , no intervalo  $\frac{\pi}{\omega} < t < \frac{2\pi}{\omega} = T$  a variável  $y$  decresce com  $t$  e assim sucessivamente. Escrevamos, portanto  $P(x)$  na forma:

$$P(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{nT} \left[ \sum_{j=0}^{(2n-1)} \int_{jT/2}^{(j+1)T/2} \delta(x - x(t)) dt \right]$$

Quando  $j$  é um número par a mudança de variáveis no integral  $\int_{jT/2}^{(j+1)T/2} \delta(x - x(t)) dt$  deve ser efectuada tomando o sinal positivo enquanto para  $j$  ímpar o sinal negativo. Calculemos este integral para  $j$  par:

$$\int_{jT/2}^{(j+1)T/2} \delta(x - x(t)) dt = \int_{x-a}^{x+a} \delta(y) \frac{dy}{\omega \sqrt{a^2 - (y-x)^2}} = \frac{1}{\omega} \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}}$$

e para  $j$  ímpar:

$$\int_{jT/2}^{(j+1)T/2} \delta(x - x(t)) dt = \int_{x+a}^{x-a} \delta(y) \frac{-dy}{\omega \sqrt{a^2 - (y-x)^2}} = \frac{1}{\omega} \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}}$$

os integrais são iguais para  $j$  par e ímpar e não dependem de  $j$ . O somatório pode ser imediatamente calculado:

$$\sum_{j=0}^{2n-1} \int_{jT/2}^{(j+1)T/2} \delta(x - x(t)) dt = \frac{1}{\omega} \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}} \sum_{j=0}^{2n-1} 1 = \frac{1}{\omega} \frac{2n}{\sqrt{a^2 - x^2}} = \frac{T}{\pi} \frac{n}{\sqrt{a^2 - x^2}}$$

e portanto,

$$P(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}}$$

que é o resultado anteriormente obtido através da razão entre áreas do espaço de fases.

### III.9 Entropia Generalizada e Propriedades da Entropia

Uma outra expressão para a entropia foi sugerida por Gibbs, isto é,

$$S_G[\rho] = -k_B \int_{\text{Espaço de Fases}} \rho(P) \ln(\rho(P)) d\mu$$

que nos permite obter a entropia duma distribuição  $\rho(P)$  dos sistemas do ensemble. Pode perguntar-se de que forma esta entropia se relaciona com a definição de Boltzmann:  $S = k_B \ln(\Omega(M))$  onde  $M$  representa como sabemos o estado macroscópico do sistema. Se substituirmos  $\rho(P)$  pela distribuição microcanónica,  $\rho_{MC}(P) = \frac{1}{\sum(E)\Delta E}$  se  $E < H(P) < E + \Delta E$  e zero para outros valores de  $P$  temos

para  $S_G$ :

$$S_G[\rho_{MC}] = -k_B \frac{1}{\sum(E)\Delta E} \ln\left(\frac{1}{\sum(E)\Delta E}\right) \int_{E < H(P) < E + \Delta E} d\mu = k_B \ln(\sum(E)\Delta E)$$

que corresponde à entropia de Boltzmann com  $\Omega(M) = \sum(E)\Delta E$  igual ao número de estados na camada equienergética. As duas entropias coincidem quando o sistema se encontra descrito pela distribuição microcanónica.

Suponhamos que  $\rho(P,0)$ , no instante inicial não era uma distribuição microcanónica. O resultado

$$\int_D f(P,t) d\mu = \int_D f(P) d\mu, \text{ válido para qualquer } f(P) \text{ sobre um domínio invariante mostra que } S_G$$

é independente do tempo e que portanto não se aproxima para tempos longos de  $S_G[\rho_{MC}]$ , a entropia de equilíbrio. Este facto é uma consequência da própria distribuição  $\rho(P,t)$  não ter como limite para tempos longos  $\rho_{MC}$ , como anteriormente foi referido. A aproximação ao equilíbrio não ocorre para as distribuições  $\rho(P,t)$  que dependem dos estados microscópicos do sistema e que, portanto, se dizem corresponder a uma **escala muito fina**. Se estudarmos outras distribuições, definidas a partir de  $\rho(P,t)$ , que correspondam a um estudo do sistema com um detalhe inferior, isto é, numa **escala grossa** podemos provar que a entropia generalizada calculada para estas distribuições cresce no tempo e aproxima-se dum valor máximo no equilíbrio que corresponde a  $S_G[\rho_{MC}]$  (ver Reichl e Lage).

Podemos ver que a entropia de Boltzmann cresce quando o sistema se aproxima do equilíbrio (ver Lebowitz). Voltemos ao exemplo dum gás que se expande irreversivelmente quando se remove uma parede que o impede de aceder à totalidade do recipiente. Inicialmente o estado microscópico do sistema é característico do estado macroscópico  $(E_i, V_i, N)$ . A entropia inicial toma o valor  $S_i = k_B \ln(\Omega(E_i, V_i, N))$ . Após remoção da parede o sistema evolui e o seu estado microscópico torna-se característico do estado macroscópico  $(E_i, V_f, N)$ . A remoção da parede faz com que o sistema deixe de estar em equilíbrio termodinâmico. Quando se expande atinge um novo estado de equilíbrio correspondente ao estado macroscópico de maior volume. A entropia final vem dada por  $S_f = k_B \ln(\Omega(E_i, V_f, N))$  que é maior que a entropia inicial. A igualdade  $S_G[\rho_{MC}] = S$  é

compatível com a interpretação da distribuição micro-canónica ser a distribuição de equilíbrio no “ensemble”.

Facilmente se pode verificar que como  $\Omega(M) \geq 1$  e  $0 \leq \rho(P) \leq 1$  as duas entropias anteriormente definidas são positivas ou nulas:  $S \geq 0$ . Uma outra propriedade da entropia designa-se por aditividade. Quando temos dois sistemas que se podem encontrar independentemente um do outro num dado estado microscópico o número total de estados microscópicos acessíveis ao sistema formado pelo conjunto destes dois sistemas é dado pelo produto:  $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$  de que resulta que a entropia total é a soma das entropias de cada um dos sistemas:  $S = S_1 + S_2$ .

Finalmente vamos considerar, para simplificar, a entropia generalizada escrita num espaço de fases onde os estados microscópicos acessíveis ao sistema correspondem a um conjunto **discreto** de pontos:

$$S_G[\rho] = -k_B \sum_{\text{Espaço de Fases}} \rho_r \ln(\rho_r)$$

onde  $\rho_r$  representa a probabilidade dum sistema do ensemble se encontrar no estado r. Podemos perguntar qual a distribuição, de todas as distribuições possíveis, que torna o valor de  $S_G[\rho]$  máximo. Trata-se dum problema de maximização duma função sujeita a uma restrição imposta pela condição de normalização da distribuição de probabilidades:  $\sum_r \rho_r = 1$ . Uma maximização desta natureza faz-se, em matemática, recorrendo ao método dos multiplicadores de Lagrange, isto é maximizando sem qualquer restrição:

$$S_G[\rho] - \alpha(1 - \sum_r \rho_r) = -k_B \sum_r \rho_r \ln(\rho_r) - \alpha(1 - \sum_r \rho_r)$$

A condição  $\frac{d}{d\rho_r} \left( S_G[\rho] - \alpha(1 - \sum_r \rho_r) \right) = 0$  fornece os valores,  $\rho_r$ , de maximização, pretendidos.

Isto é,  $k_B(\ln(\rho_r) - 1) + \alpha = 0$  e portanto  $\ln(\rho_r) = \frac{\alpha - k_B}{k_B}$ . Verificamos, então, que a condição de

maximização  $S_G[\rho]$  é a de que  $\rho_r$  seja uma constante independente do estado microscópico r. De todas as distribuições possíveis aquela que maximiza a entropia é aquela onde a probabilidade de encontrar um sistema num estado é independente desse estado e portanto é igual para todos os estados. Essa probabilidade tem de estar normalizada e por conseguinte é igual ao inverso do número de estados acessíveis ao sistema. Uma vez que sabemos que o sistema tem energia E, estados microscópicos nos quais o sistema não tem essa energia têm necessariamente uma probabilidade nula. Assim temos,

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{se } E_r = E \\ 0 & \text{se } E_r \neq E \end{cases}$$

onde  $\Omega(E)$  representa o número de estados com energia E. Esta distribuição é a micro-canónica.

## Problemas Capítulo II

1. Considere um oscilador harmónico unidimensional.

- a) Escreva o Hamiltoniano do sistema
- b) Represente uma trajectória de energia  $E$  no espaço de fases.
- c) Admitindo que todos os pontos duma camada equienergética têm igual peso estatístico calcule a probabilidade do oscilador se encontrar numa dada posição  $x$ .

$$\text{R: } P(x) dx = \frac{1}{\pi} \frac{dx}{\sqrt{a^2 - x^2}}$$

2. Considere um oscilador harmónico unidimensional.

Calcule a média temporal de  $\delta(x - x(t))$  e mostre que esta média fornece um resultado para  $P(x)$  igual ao obtido no problema anterior.

3. Considere um gás ideal formado por  $N$  partículas monoatómicas de massa  $m$  confinado a uma recipiente de volume  $V$ . Sabendo que o volume duma hiper-esfera num espaço de  $d$  dimensões é dado por

$$V = \frac{\pi^{d/2} R^d}{(d/2)!} \text{ calcule:}$$

- a) O volume do espaço de fases de energia inferior a  $E$ .
- b) A função de estrutura do sistema,  $\Sigma(E)$ .
- c) O volume da camada equienergética

Nota:  $\Gamma(d/2 + 1) = (d/2)!$  e  $\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)$  com  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$  e  $\Gamma(1) = 1$ .

4. Considere um sistema formado por  $N$  osciladores clássicos independentes a três dimensões, cujo

Hamiltoniano é dado por:  $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{k}{2} \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)$ . Calcule:

- a) O volume do espaço de fases de energia inferior a  $E$ .
- b) A função de estrutura do sistema,  $\Sigma(E)$ .
- c) O volume da camada equienergética

5. Considere um oscilador harmónico quântico unidimensional . Calcule:

- a) O número de estados com energia inferior a  $E$ .
- b) A função de estrutura do sistema,  $\Sigma(E)$ .
- c) O número de estados numa camada equienergética
- d) Repita para um oscilador harmónico bidimensional.

6. Considere  $N$  osciladores harmônicos tridimensionais quânticos cuja energia dos estados estacionários se pode escrever:  $E = \hbar\omega \sum_{i=1}^N (n_{i,1} + n_{i,2} + n_{i,3} + 3/2)$ . Tendo em atenção que o número total de estados

de energia  $E$  é igual ao número de possibilidades de distribuir  $\left(\frac{E - 3N / 2\hbar\omega}{\hbar\omega}\right)$  quanta de energia por

$3N$  osciladores responda às seguintes questões:

- a) Identifique o espaço de estados do sistema
- b) O número de estados de energia  $E$
- c) O logaritmo do número de estados de energia  $E$
- d) Compare com o resultado obtido para a quantidade anterior quando os  $N$  osciladores são clássicos.

## IV Sistemas de Energia, Volume e Número de Partículas constantes.

Nas secções anteriores considerámos um sistema de partículas clássicas. A dinâmica Hamiltoniana do sistema conserva a sua energia total. O volume ocupado pelo sistema e o número de partículas que o constituem foi implicitamente considerado constante. Este estudo torna plausível que numa certa classe de sistemas as médias temporais efectuadas sobre as trajectórias são iguais a médias de fase em que cada ponto sobre a superfície equienergética tem igual peso estatístico. Estas médias de fase podem ser vistas como médias num “ensemble” descrito por uma distribuição de probabilidade particular, que designámos por micro-canónica. Esta distribuição descreve uma situação de **equilíbrio termodinâmico**, isto é, o sistema encontra-se num estado macroscópico independente do tempo e, não existem fluxos efectivos de partículas e de energia no sistema. Para que a energia do sistema permaneça constante é necessário exigir que o sistema se encontre **termicamente isolado** do exterior, isto é, não são permitidas quaisquer trocas de calor com o exterior. A restrição de que o volume seja constante implica que o trabalho das forças de pressão seja rigorosamente nulo. Existem, no entanto, outras formas do exterior produzir trabalho sobre o sistema fazendo variar a energia do sistema. Temos portanto que exigir que o sistema seja **mecanicamente isolado** do exterior, isto é, que o exterior não produza qualquer trabalho sobre o sistema. Não podemos também permitir a troca de partículas com o exterior pois a energia do sistema não seria constante. Nestas condições diz-se que o sistema se encontra **isolado**.

O seguinte postulado, designado por **postulado fundamental da Física Estatística** é adoptado como ponto de partida para aplicações da Física Estatística a sistemas isolados:

**Um sistema isolado em equilíbrio termodinâmico pode encontrar-se com igual probabilidade em cada um dos estados microscópicos compatíveis com o seu estado macroscópico.**

Podemos começar o estudo da Física Estatística de equilíbrio partindo deste postulado e, portanto, extraindo dele todas as suas consequências. A medição experimental das várias quantidades físicas em laboratório pode ser comparada com as previsões efectuadas. Podemos, assim, efectuar testes de validade do próprio postulado. Faz sentido, contudo, procurar uma justificação do postulado nas leis dinâmicas mais fundamentais como sejam a dinâmica Hamiltoniana dum sistema clássico ou a dinâmica quântica regulada pela equação de Schroedinger. Esta linha de investigação, como foi referido anteriormente, encontra-se, no estado actual dos conhecimentos, ainda em curso.

Para calcular as propriedades macroscópicas dum sistema começamos por calcular o número de estados acessíveis ao sistema,  $\Omega$ , e seguidamente a partir da definição de Boltzmann da entropia,  $S = k_B \ln \Omega$  encontramos a função  $S(E, V, N)$ . Esta função contém toda a informação sobre o estado macroscópico termodinâmico do sistema.

### IV.1 Osciladores Harmónicos Independentes (Parte I)

Provamos que para um oscilador harmónico linear clássico a função de estrutura do sistema se podia escrever na forma,  $\Sigma(E) = \frac{2\pi}{\omega}$ . Podemos repetir o cálculo para um oscilador harmónico quântico. A

energia dos estados do sistema escreve-se  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$  com  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Assim, o **espaço de estados** pode ser tomado como o eixo “n” onde cada estado é representado por um ponto. O número de estados com energia E,  $\Omega(E)$ , é 1 se  $E = E_n$  e zero se  $E \neq E_n$ . Este é um resultado trivial e exacto. Podemos calcular o número de estados com energia inferior a E: estes estados correspondem a todos os valores de  $n^*$  que verificam a restrição  $0 \leq n^* < \frac{E - \hbar\omega / 2}{\hbar\omega}$ . O seu número é então

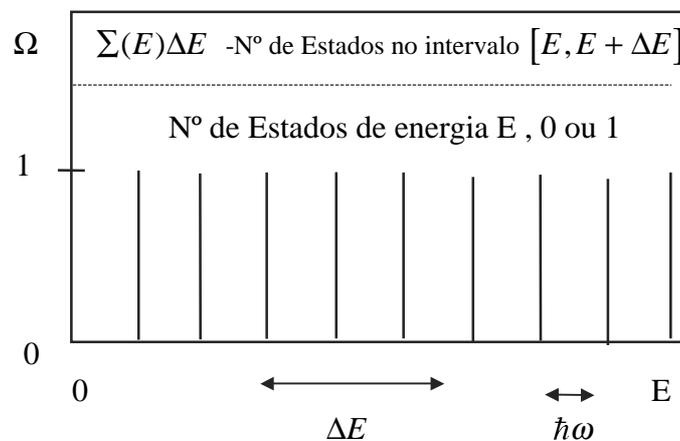
$V(E) = \frac{E - \hbar\omega / 2}{\hbar\omega} + 1$ , onde a energia é necessariamente maior que  $\hbar\omega / 2$ . A função de estrutura

resultante vem dada por,  $\Sigma(E) = \frac{dV}{dE} = \frac{1}{\hbar\omega}$ . Verificamos que este resultado não é igual ao

anteriormente obtido para um oscilador clássico - a expressão clássica tem de ser dividida pela constante de Planck  $h$  para que se obtenha a expressão quântica. Tudo se passa como se no espaço de fases clássico  $(x,p)$ , não fosse possível especificar um estado microscópico a menos duma incerteza  $\Delta x \Delta p = h$ . Estamos aqui perante uma manifestação do Princípio de Incerteza de Heisenberg que é um “ingrediente” completamente alheio a uma descrição clássica do sistema. Verificamos que para obter, em certos limites, concordância entre a formulação clássica do problema e uma formulação quântica é necessário impor a restrição ad-hoc ao tratamento clássico de considerar como o “volume” do espaço de fases associado a um estado o valor  $\Delta x \Delta p = h$ . Para um sistema onde existem  $3N$  coordenadas espaciais e  $3N$  momentos conjugados, o volume associado a um estado no espaço de fases vem dado por,  $\Delta q_1 \Delta p_1 \cdots \Delta q_{3N} \Delta p_{3N} = h^{3N}$ . Estamos aqui perante o que se pode chamar um **tratamento semi-clássico**, isto é, um tratamento essencialmente clássico com alguns ingredientes quânticos, q. b..

No exemplo anterior o número de estados no intervalo  $[E, E + \Delta E]$ , é dado por  $\Omega(E) = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$ . Nesta

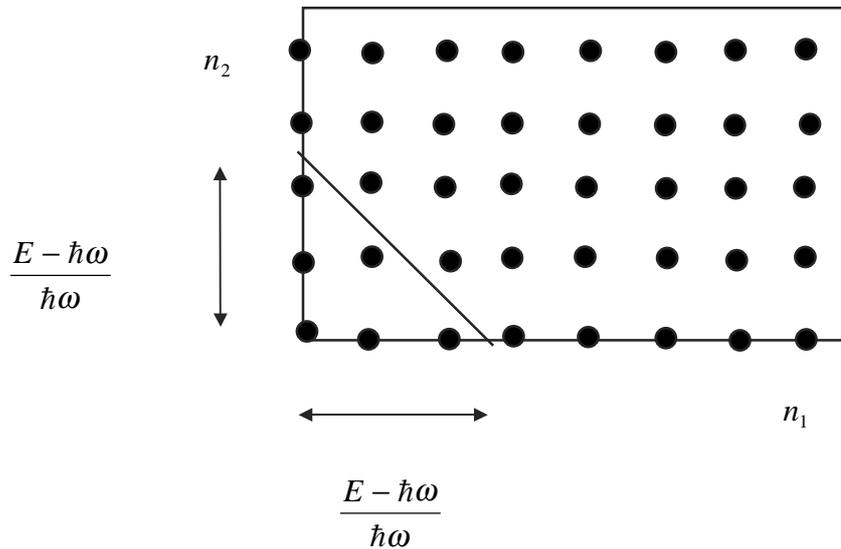
expressão a energia é uma variável contínua. É importante distinguir a formulação quântica onde a discretização da energia permite saber quantos estado têm uma dada energia e a formulação de variável contínua onde se pode perguntar quantos estados se encontram num certo intervalo de energias.



A formulação contínua introduz um intervalo  $\Delta E$  arbitrário no problema que não existe numa formulação quântica. Em sistemas de muitas partículas este facto, como veremos, não introduz qualquer problema. Todavia podemos dizer que em Física Estatística clássica o valor da entropia só se encontra definido a menos duma constante. Isto é, **podemos determinar diferenças de entropia mas o valor da própria entropia não se encontra disponível.**

Consideremos agora um sistema formado por dois osciladores harmónicos lineares quânticos independentes. O Hamiltoniano do sistema escreve-se:  $H = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}k(x_1^2 + x_2^2)$ . A energia dos estados estacionários quânticos associado ao sistema escreve-se  $E_{n_1, n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ .

O **espaço de estados** quântico pode ser visto como o plano  $(n_1, n_2)$  onde cada estado é representado pelo conjunto discreto de pontos em que  $n_1$  e  $n_2$  são inteiros.



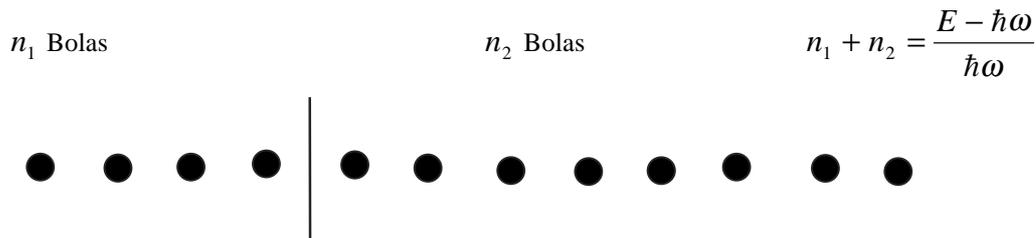
Começemos por calcular, o número de estados de energia inferior a  $E$ ,  $V(E)$ , tomando a energia como uma variável contínua. Esta quantidade é igual à área do triângulo da figura dividida pela área associada a um estado, que é igual à unidade. Temos portanto,

$$V(E) = \frac{1}{2} \left( \frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega} \right)^2$$

ou seja,  $\Sigma(E) = \frac{dV}{dE} = \frac{E - \hbar\omega}{(\hbar\omega)^2}$

O número de estados numa camada equienergética vem então,  $\Omega(E) = \Sigma(E)\Delta E = \frac{E - \hbar\omega}{(\hbar\omega)^2} \Delta E$

Podemos calcular exactamente o número de estados com uma certa energia,  $E$ . Para isso começamos por verificar que os diferentes valores possíveis da energia variam discretamente por valores de  $\hbar\omega$  que podemos designar por quantum de energia. Quando o sistema tem energia  $E$ , temos um total de  $\frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega}$  quanta de energia no sistema. Os vários estados acessíveis ao sistema com esta energia correspondem a todos os valores que  $n_1$  e  $n_2$  podem tomar mantendo a sua soma igual ao número total de quanta de energia no sistema. Se representarmos cada quantum de energia por uma bola, todas as bolas que se encontrarem à esquerda de uma divisória (traço vertical) encontram-se atribuídas ao oscilador 1 e todas as que se encontrarem à direita encontram-se atribuídas ao oscilador 2:



A figura representa um estado do sistema. Se permutarmos bolas entre si não reproduzimos um novo estado do sistema. Se permutamos uma bola com o traço vertical temos um novo estado do sistema. Como podemos então contar quantas permutações deste tipo são possíveis? O número total de permutações de um certo número de objectos é dado pelo factorial desse número. Aqui temos  $n_1 + n_2 + 1 = \frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega} + 1$

objectos e portanto o número total de trocas é  $\left(\frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega} + 1\right)!$ . Como alguns destes objectos são iguais

temos que contar o número de permutações de objectos iguais entre si:  $(n_1 + n_2)! = \left(\frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega}\right)!$ .

Então o número de estados possível de energia E vem dado pela razão:

$$\Omega(E) = \frac{\left(\frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega} + 1\right)!}{\left(\frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega}\right)!} = \frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega} + 1$$

válida quando  $\frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega}$  é um número inteiro. Se este número não for inteiro o número de estados é nulo.

Vemos que o resultado é ligeiramente diferente do obtido num tratamento em que a energia é uma variável contínua. Os dois resultados estão de acordo para valores grandes da energia e ainda quando escolhemos  $\Delta E = \hbar\omega$ , isto é, a diferença de energia mais pequena entre dois estados.

Quando temos N osciladores harmónicos quânticos tridimensionais o Hamiltoniano escreve-se,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}k \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)$$

e as energias quânticas dos estados estacionários são:  $E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ . O número total de quanta

no sistema é  $\frac{E - 3N\hbar\omega / 2}{\hbar\omega}$ . Este número representa o número total de bolas a considerar. Como temos

3N osciladores o número total de traços separadores vem dado por  $3N - 1$ . Assim o número de estados de energia E acessíveis ao sistema pode escrever-se.

$$\Omega(E) = \frac{\left( \frac{E - 3N\hbar\omega/2}{\hbar\omega} + 3N - 1 \right)!}{\left( \frac{E - 3N\hbar\omega/2}{\hbar\omega} \right)! (3N - 1)!}$$

## IV.2 Gás Ideal Clássico (Parte I)

O Hamiltoniano do sistema escreve-se:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2}{2m}$$

Para calcular o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema quando este tem energia  $E < H(P) < E + \Delta E$ ,  $\Omega(E, V, N)$ , calculamos em primeiro lugar o número de estados de energia inferior a E,  $V(E)$  :

$$V(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{0 < H(P) < E} d\mu = \frac{1}{h^{3N}} \int_{0 < H(P) < E} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \cdots d\vec{p}_N$$

onde  $d\vec{r}_i = dx_i dy_i dz_i$  e  $d\vec{p}_i = dp_{x,i} dp_{y,i} dp_{z,i}$ . Saliente-se a inclusão da divisão por  $h^{3N}$ , isto é a divisão pelo volume do espaço de fases associada a uma especificação dos estados compatível com o princípio de incerteza de Heisenberg:  $\Delta x_i \Delta p_{x,i} \Delta y_i \Delta p_{y,i} \cdots \Delta x_{N_i} \Delta p_{x,N} \Delta y_N \Delta p_{y,N} = h^{3N}$ . O integral sobre as variáveis espaciais pode ser imediatamente efectuado uma vez que a energia do sistema não depende dos  $\vec{r}_i$ . Uma vez que o integral  $\int_{\text{Volume do Recipiente}} d\vec{r}_i = V$  temos,

$$V(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{0 < \sum_i p_i^2 < 2mE} d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \cdots d\vec{p}_N$$

O integral sobre os momentos representa o volume duma esfera de raio  $R = \sqrt{2mE}$  num espaço de 3N dimensões. O volume duma esfera de raio R num espaço a d dimensões é dado por,  $V_d = \frac{\pi^{d/2} R^d}{(d/2)!}$  onde

se considera  $x! = \Gamma(x + 1)$ , tendo a função Gamma,  $\Gamma(x)$  as seguintes propriedades:  $\Gamma(x) = (x - 1) \Gamma(x - 1)$  e  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$  e  $\Gamma(1) = 1$ . Portanto podemos escrever,

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

e ainda para  $\Sigma(E) = \frac{d}{dE} V(E) = \frac{3N}{2} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{(3N/2)!} E^{3N/2-1}$ . Podemos agora obter uma expressão para a entropia,

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln(\Sigma(E)\Delta E) = k_B \left( \ln\left(\frac{3N}{2E} \Delta E\right) + \ln V(E) \right)$$

O termo  $\ln\left(\frac{3N}{2E} \Delta E\right)$  pode ser desprezado face ao termo  $\ln V(E)$ . A existência dum  $\Delta E$  implica algum grau de arbitrariedade no valor da entropia que é incontornável num tratamento clássico. Todavia é razoável escolher, por exemplo  $\Delta E \propto E/N$ , isto é a energia típica duma só partícula. Nesse caso o primeiro termo corresponde a um logaritmo duma constante enquanto o segundo é proporcional ao número de partículas N. Para um número de partículas N, suficientemente grande o primeiro termo pode ser desprezado. Neste limite a definição  $S = k_B \ln \Sigma(E)$  seria também uma boa definição uma vez que difere da anterior por termos desprezáveis quando se toma N grande.

Aplicando a formula de Stirling  $\ln x! \approx x \ln x - x$  podemos escrever para a entropia,

$$S = k_B \left[ N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E + \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right) - \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{3N}{2}\right) + \frac{3N}{2} \right]$$

o que pode ser simplificado para,

$$S = Nk_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right) + \frac{3}{2} \right]$$

onde se pode designar a quantidade  $\frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right) + \frac{3}{2}$  por  $\sigma_0$ . Como Gibbs conclui pela primeira vez, existe um problema grave com a anterior expressão: Se o tamanho do sistema aumentar dum factor  $\alpha$ , isto é se,  $V \rightarrow \alpha V$ ,  $E \rightarrow \alpha E$  e  $N \rightarrow \alpha N$ , esperamos que a entropia também venha multiplicada pelo factor  $\alpha$ , isto é,  $S \rightarrow \alpha S$ . Acontece que a anterior expressão para a entropia não verifica esta propriedade o que conduz ao chamado **Paradoxo de Gibbs** que discutiremos adiante.

### IV.3 Oscilador Harmónico Tridimensional (Parte II)

Consideremos agora um tratamento clássico para este sistema cujo Hamiltoniano é dado por,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2).$$

Contrariamente ao caso do gás ideal clássico aqui a energia depende das coordenadas espaciais. Esta dependência continua a ser duma forma quadrática semelhante à dependência da energia cinética nos momentos. Para o cálculo de V(E) o domínio de integração no espaço de fases é dado por  $0 < H < E$ . Podemos escrever esta condição na forma:  $0 < H^* < 2mE$ , com  $H^*$  dado por,

$$H^* = \sum_{i=1}^N \left( p_i^2 + (r_i^*)^2 \right)$$

e  $\vec{r}_i^* = \vec{r}_i \sqrt{mk}$ . As variáveis  $\vec{r}_i$  representam o vector de componentes  $(x_i, y_i, z_i)$ . Neste espaço de dimensão  $6N$ , o domínio de integração é uma esfera de raio  $\sqrt{2mE}$ . Ou seja:

$$V(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{0 < H < E} d\mu = \frac{1}{h^{3N}} \int_{0 < H^* < 2mE} \frac{d\mu^*}{(mk)^{3N/2}} = \frac{1}{(mk h^2)^{3N/2}} \frac{(2\pi mE)^{3N}}{(3N)!}$$

onde se substitui  $d\mu = \frac{d\mu^*}{(mk)^{3N/2}}$ . Podemos simplificar a anterior expressão para,

$$V(E) = \left(\frac{m}{k h^2}\right)^{3N/2} \frac{(2\pi E)^{3N}}{(3N)!} = \frac{\left(\frac{2\pi E}{h\omega}\right)^{3N}}{(3N)!} = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^{3N}}{(3N)!}$$

uma vez que  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$  e  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ .

Podemos agora calcular a entropia clássica do sistema:

$$S_{Classica} = k_B \ln V(E) = 3Nk_B \left( \ln \frac{E}{\hbar\omega} - \ln(3N) + 1 \right)$$

onde se usa a formula de Stirling. Podemos também calcular a entropia quântica:

$$S_{Quantica} = k_B \ln(\Omega) = k_B \left[ 3N \ln \left( \frac{E + 3N\hbar\omega / 2}{3N\hbar\omega} \right) + \frac{E - 3N\hbar\omega / 2}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{E + 3N\hbar\omega / 2}{E - 3N\hbar\omega / 2} \right) \right]$$

a partir do valor quântico, anteriormente calculado, de  $\Omega(E)$ . Recorre-se à formula de Stirling e toma-se  $N \gg 1$ .

Consideremos agora o limite em que  $\frac{E}{\hbar\omega} \gg \frac{3N}{2}$ , isto é, o numero de quanta distribuídos pelos osciladores é muito maior que o número de osciladores. Por outras palavras, cada oscilador “contém” muitos quanta de energia. A expressão quântica pode simplificar-se, neste limite, tendo em atenção que:

$$\frac{E + 3N\hbar\omega / 2}{3N\hbar\omega} \cong \frac{E}{3N\hbar\omega}$$

$$\frac{E - 3N\hbar\omega / 2}{\hbar\omega} \cong \frac{E}{\hbar\omega}$$

$$\frac{E + 3N\hbar\omega / 2}{E - 3N\hbar\omega / 2} \cong \frac{1 + \frac{3N\hbar\omega}{2E}}{1 - \frac{3N\hbar\omega}{2E}} \cong \left(1 + \frac{3N\hbar\omega}{2E}\right)^2 \cong 1 + \frac{3N\hbar\omega}{E}$$

$$\ln\left(1 + \frac{3N\hbar\omega}{E}\right) \cong \frac{3N\hbar\omega}{E}$$

onde se utilizaram as seguintes aproximações válidas no limite  $x \ll 1$ :  $\frac{1}{1-x} \cong 1+x$ ,

$$(1+x)^2 \cong 1+2x, \ln(1+x) \cong x.$$

Estas aproximações transformam a expressão quântica na expressão clássica. **Concluimos, portanto que o tratamento clássico é uma boa aproximação do tratamento quântico (correcto) quando a energia do sistema é muito grande.**

Devemos aqui referir que o sistema de  $N$  osciladores quânticos tridimensionais é um modelo simplificado do sistema formado pelos átomos dum sólido. Estes átomos são constituídos por um núcleo rodeado de electrões. Alguns destes electrões são partilhados com os átomos vizinhos. Consequentemente, existe uma força de interacção e uma energia potencial de interacção entre cada par destes átomos que apresenta um mínimo em função da distância entre si. A este mínimo corresponde uma posição de equilíbrio do átomo na qual a resultante das forças de interacção com os seus vizinhos é nula. Um deslocamento da posição de equilíbrio dá origem a um aumento da energia potencial que é em primeira aproximação uma função quadrática deste deslocamento. Os átomos oscilam em torno de posições de equilíbrio. Cada átomo comporta-se como um oscilador tridimensional. Não podemos, claro está, tratar rigorosamente, o movimento de cada átomo independentemente dos seus vizinhos porque o deslocamento dum átomo faz com que os seus vizinhos deixem de estar no ponto de equilíbrio, isto é, sintam uma força restauradora. Esta interacção com vizinhos dá origem a termos do tipo  $x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 + \dots$ , designados por termos de interacção que não se encontram presentes no Hamiltoniano de osciladores harmónicos independentes. Contudo se a energia de cada átomo é suficientemente elevada e portanto, este, “oscila” fortemente o movimento dos vizinhos não afecta substancialmente o comportamento desse átomo. Podemos, assim, considerar, em boa aproximação, cada átomo independente dos seus vizinhos. Por outras palavras, o modelo dos osciladores independentes pode fornecer, em certos limites, uma boa aproximação para as propriedades vibracionais dos átomos dum sólido.

#### IV.4 Relação com a Termodinâmica

É conveniente distinguir dois tipos de interações que o sistema pode ter com o meio exterior: uma **interacção térmica** e uma **interacção mecânica**.

Numa interacção térmica a energia do sistema varia duma quantidade  $dQ$ , que supomos pequena, permanecendo todas as outras variáveis macroscópicas constantes, como por exemplo, o volume. O número de estados acessível ao sistema varia em conformidade para  $\Omega(E + dQ, V)$ . Podemos verificar que em consequência o logaritmo do número de estados varia:

$$d \ln \Omega(E, V) = \ln \Omega(E + dQ, V) - \ln \Omega(E, V) = \left( \frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial E} \right)_V dQ$$

Se fizermos a identificação

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{e} \quad \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial \ln S}{\partial E} \right)_V$$

a anterior expressão transforma-se em,

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

que é um caso particular da 2ª Lei da Termodinâmica, isto é, fornece a variação de entropia associada a uma troca de calor através dum processo reversível. Os processos que aqui estamos a considerar são intrinsecamente reversíveis uma vez que temos uma pequena troca de calor na qual o sistema é afastado muito pouco do equilíbrio (processo infinitesimal quasi-estático).

Vejamos, agora, o que se passa numa interacção mecânica na qual o volume do sistema passa de  $V$  para  $V+dV$ . Numa certa classe de sistemas, a energia dos estados microscópicos do sistema,  $E_r(V)$ , pode considerar-se dependente do volume do sistema. Contudo a variação de volume não faz variar de igual modo a energia dos estados:  $dE_r = \frac{dE_r}{dV} dV = -P_r dV$ , onde  $P_r = -\frac{dE_r}{dV}$  é uma “pressão microscópica”, isto é a pressão do sistema quando este se encontra num certo estado microscópico. O valor médio de  $dE_r$  calculado numa qualquer colectividade (ou ensemble) fornece-nos a variação de energia  $dE$ . Por exemplo, na colectividade micro-canónica temos:

$$dE = \langle dE_r \rangle = - \sum_r \frac{P_r}{\Omega(E)} dV = - \langle P \rangle dV$$

onde

$$\langle P \rangle = \sum_r \rho_r P_r = \sum_r \frac{P_r}{\Omega(E)} = - \frac{1}{\Omega(E)} \sum_r \frac{dE_r}{dV}$$

é a pressão média na colectividade micro-canónica. No somatório sobre os estados “r” só se consideram, naturalmente, estados com energia  $E$ . A variação de energia  $dE$  é naturalmente igual ao simétrico do trabalho produzido pelo sistema,  $-dW$ . Temos aqui uma forma de calcular microscópicamente a pressão do sistema. Vamos, no entanto, estimar a variação do número de estados associada ao aumento de volume.

A pressão macroscópica termodinâmica,  $P$ , é igual à pressão média,  $\langle P \rangle$  calculada numa qualquer colectividade.

O número de estados acessível ao sistema varia não só porque a energia do sistema varia mas também porque o volume do sistema varia. Como a energia diminui e o volume aumenta estes dois efeitos subtraem-se em lugar de se adicionarem. Podemos escrever,

$$\Omega(E - PdV, V + dV) = \Omega(E, V) + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_V (-PdV) + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_E dV$$

desprezando termos de ordem superior. Podemos também escrever,

$$\begin{aligned} \Omega(E - PdV, V + dV) - \Omega(E, V) &\cong [\Omega(E - PdV, V) - \Omega(E, V)] + [\Omega(E, V + dV) - \Omega(E, V)] \\ &\cong \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_V (-PdV) + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_E dV \end{aligned}$$

ou ainda para a variação de entropia,

$$\begin{aligned} dS &= k_B [\ln \Omega(E - PdV, V + dV) - \ln \Omega(E, V)] \cong k_B \left[ \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V (-PdV) + \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_E dV \right] = \\ &= \frac{k_B}{\Omega} \left[ \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_V (-PdV) + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_E dV \right] \end{aligned}$$

Assim a variação de entropia do sistema é proporcional à quantidade,

$$[\Omega(E - PdV, V) - \Omega(E, V)] + [\Omega(E, V + dV) - \Omega(E, V)]$$

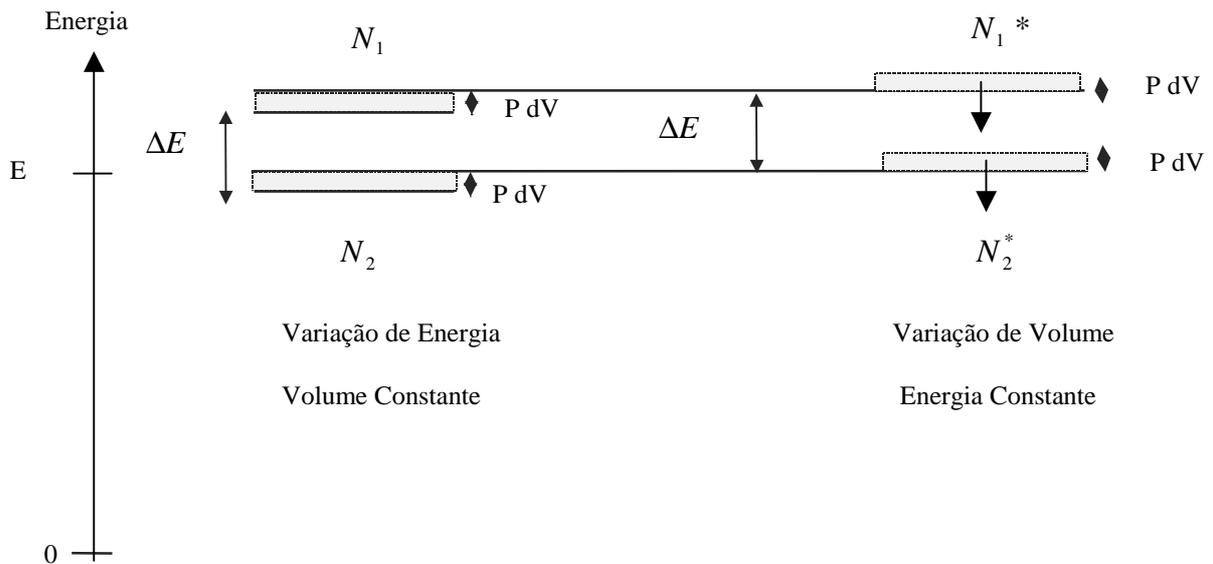
que é a soma de duas variações: A primeira é uma variação do número de estados devida a uma variação da energia a volume constante e a segunda uma variação do número de estados devida a uma variação do volume a energia constante. Vamos ver que estas duas variações se cancelam mutuamente.

Vamos admitir neste tratamento aproximado, para simplificar, que todos os estados variam o seu valor em energia numa quantidade  $P dV$  (Um tratamento mais rigoroso pode ser encontrado em Reif que tem em conta o facto da energia dos estados não variar igualmente quando se varia o volume). O termo  $\Omega(E - PdV, V)$  representa o número de estados no intervalo  $[E - PdV, E - PdV + \Delta E]$  e naturalmente  $\Omega(E, V)$ , o número de estados no intervalo  $[E, E + \Delta E]$ . Temos para a diferença  $[\Omega(E - PdV, V) - \Omega(E, V)] = N_2 - N_1$ , onde  $N_2$  representa o número de estados no intervalo  $[E - PdV, E]$  e  $N_1$  o número de estados no intervalo  $[E + \Delta E - PdV, E + \Delta E]$ . Ver figura seguinte.

Verifica-se também a igualdade  $[\Omega(E, V + dV) - \Omega(E, V)] = N_1^* - N_2^*$ , onde  $N_1^*$  representa o número de estados no intervalo  $[E + \Delta E, E + \Delta E + PdV]$  e  $N_2^*$  o número de estados no intervalo  $[E, E + PdV]$ . Os estados  $N_1^*$  são aqueles que tendo uma energia superior a  $E + \Delta E$  passam a ter

uma energia inferior a este valor quando o volume varia e a sua energia varia de  $PdV$ . Os estados  $N_2^*$  são aqueles que passam a ter uma energia inferior a  $E$  quando o volume varia.

Verificam-se as igualdades  $N_1 \cong N_1^*$  e  $N_2 \cong N_2^*$  a menos de correcções de ordem superior na variação do volume e portanto desprezáveis. Este raciocínio pode ser generalizado para ter em conta que os estados não variam a sua energia duma mesma quantidade quando o volume varia.



Portanto, é plausível que  $\Omega(E - PdV, V) - \Omega(E, V) \cong -[\Omega(E, V + dV) - \Omega(E, V)]$ , isto é, a variação de entropia  $dS$  é nula em primeira ordem em  $dV$ .

Façamos no entanto um cálculo analítico. A quantidade  $P_r = -\frac{dE_r}{dV}$  representa a pressão do sistema quando este se encontra no estado  $r$ . Podemos definir a quantidade  $\Omega_p(E, V)$  que representa o número de estados com pressão  $P$ , volume  $V$  e energia no intervalo  $[E, E + \Delta E]$ . Naturalmente verifica-se que  $\Omega(E, V) = \sum_P \Omega_p(E, V)$ , onde a soma é efectuada sobre todos os valores possíveis da pressão.

Dado que podemos escrever,  $\Omega(E, V) = \sum_{\text{estados}, r} \delta(E - E_r(V)) \Delta E$  verificamos que toda a dependencia no volume deriva da dependencia da energia dos estados,  $E_r$ , no volume. Consequentemente temos,

$$\Omega(E, V + dV) = \sum_{\text{estados}, r} \delta(E - E_r(V + dV)) \Delta E \cong \sum_{\text{estados}, r} \delta(E - E_r(V) - \frac{dE_r}{dV} dV) \Delta E$$

$$\text{ou ainda, } \Omega(E, V + dV) = \sum_{\text{estados}, r} \delta(E + P_r dV - E_r(V)) \Delta E = \sum_P \Omega_p(E + PdV, V)$$

sendo  $\Omega_p(E + PdV, V)$  o número de estados com pressão  $P$ , energia,  $E + PdV$  num sistema de volume  $V$ . Então obtemos a igualdade,

$$\Omega(E, V + dV) - \Omega(E, V) = \sum_P [\Omega_P(E + PdV, V) - \Omega_P(E, V)] = \sum_P \frac{\partial \Omega_P(E, V)}{\partial E} P dV$$

e ainda,

$$\Omega(E, V + dV) - \Omega(E, V) = \frac{\partial}{\partial E} \sum_P \Omega_P(E, V) P dV = \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, V) \langle P \rangle) dV.$$

Temos também,

$$\Omega(E, V + dV) - \Omega(E, V) = \left( \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, V) \right) \langle P \rangle dV + \Omega(E, V) dV \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial E}$$

A quantidade  $\frac{\partial \langle P \rangle}{\partial E}$  é da ordem de  $\frac{\langle P \rangle}{E}$  (ver Reif pg. 114). Dado que  $E \propto N$  e  $\langle P \rangle$  é uma quantidade intensiva independente do tamanho do sistema esta quantidade comporta-se com o tamanho do sistema de acordo com  $1/N$  (sendo  $N$  o número de partículas). Dado que se tem  $\Omega \propto E^f$  com  $f \propto N$ , as quantidades  $\frac{\partial \Omega}{\partial E} \propto f \frac{\Omega}{E}$  e  $\Omega(E)$  têm essencialmente a mesma dependência no tamanho do sistema.

Assim podemos escrever,

$$\begin{aligned} \Omega(E, V + dV) - \Omega(E, V) &\cong \left( \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, V) \right) \langle P \rangle dV = - \left( \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, V) \right) (-\langle P \rangle dV) = \\ &= -[\Omega(E - \langle P \rangle dV, V) - \Omega(E, V)] \end{aligned}$$

Este era um resultado esperado com base na segunda lei da termodinâmica: um processo reversível em que não há troca de calor tem uma variação de entropia nula.

Se a variação de entropia é nula então podemos estabelecer a igualdade:

$$\frac{k_B}{\Omega} \left[ \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_V (-PdV) + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_E dV \right] = 0$$

ou seja,

$$\frac{P}{T} = \frac{k_B}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_E = k_B \left( \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial V} \right)_E = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

que permite obter a pressão do sistema a partir do conhecimento da entropia. Nestas últimas igualdades,  $P$ , designa a pressão termodinâmica do sistema que como dissemos é igual à pressão média calculada numa qualquer colectividade.

Ao provarmos “microscopicamente” que a entropia não varia estamos a fundamentar a própria termodinâmica. A relação Termodinâmica,

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \dots$$

onde  $\mu$  representa o potencial químico corresponde às relações:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}$$

$$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}$$

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

#### IV.5 Gás Ideal Clássico (Parte II)

Podemos de imediato obter uma expressão para a temperatura dum gás ideal e outra para a pressão a partir da expressão deduzida para a entropia,  $S = Nk_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \sigma_0 \right]$ :

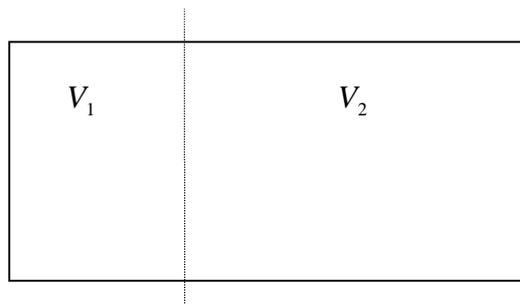
$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{2E}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{Nk_B}{V}$$

Estas expressões são muito conhecidas tendo sido estabelecidas historicamente com base em resultados experimentais.

#### IV.6 Gás Ideal Clássico e Paradoxo de Gibbs

Como dissemos, a expressão  $S = Nk_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \sigma_0 \right]$  obtida para um gás ideal clássico não pode estar correcta. Consideremos um gás ideal contido num recipiente de volume  $V_0$  no qual uma parede móvel permite separar o recipiente em duas partes de volumes  $V_1$  e  $V_2$  ( com  $V_0 = V_1 + V_2$  ).



Parede Móvel

A parede movimenta-se perpendicularmente às forças de pressão exercidas sobre ela, pelo que neste movimento não se produz qualquer trabalho sobre o sistema. Do ponto de vista do estado macroscópico termodinâmico do sistema o processo de colocação e remoção da parede é um processo inteiramente reversível que portanto deve corresponder a uma variação nula da entropia. Suponhamos que inicialmente tínhamos dum lado do recipiente  $N_1$  partículas a ocupar o volume  $V_1$  e do outro lado  $N_2$  partículas a ocupar um volume  $V_2$  e ainda que a temperatura e a pressão dos dois subsistemas era idêntica, ou seja,  $T_1 = T_2 = T$  e  $P_1 = P_2$ . Temos uma expressão para a entropia em termos de E, V e N. Podemos obter uma expressão em termos de T, V e N, isto é:

$$S = Nk_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

A condição de que as pressões sejam iguais quando  $T_1 = T_2$ , implica que  $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$ . Calculemos a entropia inicial  $S_i$ :

$$S_i = N_1 k_B \left[ \ln V_1 + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] + N_2 k_B \left[ \ln V_2 + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

Quando agora retiramos a divisória a temperatura final do sistema é igual à temperatura inicial isto é T assim como a pressão final é igual à pressão inicial de cada uma das partes. A condição de igualdade das densidades,  $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$  implica também que  $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2}$ . A entropia final corresponde à entropia dum gás ideal formado por  $N_1 + N_2$  partículas que ocupam um volume  $V_1 + V_2$ , isto é

$$S_f = (N_1 + N_2) k_B \left[ \ln(V_1 + V_2) + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

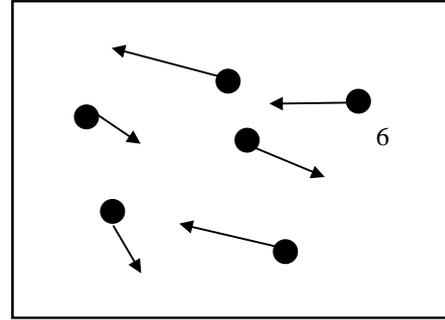
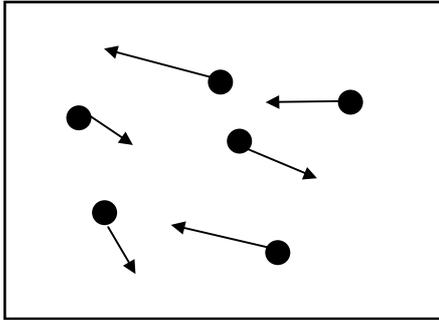
A diferença de entropias  $\Delta S = S_f - S_i$ , vem dada por:

$$\Delta S = S_f - S_i = N_1 k_B \left[ \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) \right] + N_2 k_B \left[ \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right]$$

que é necessariamente diferente de zero. Este resultado foi obtido por Gibbs que naturalmente o considerou inaceitável tendo ficado conhecido como o **paradoxo de Gibbs**. A expressão da entropia foi obtida considerando implicitamente as partículas distinguíveis. Por exemplo, considerem-se os dois estados microscópicos do gás representados na figura seguinte. Nestes dois estados a posição e velocidade das partículas é a mesma mas efectuou-se uma troca da designação, 1, 2, 3, ..., atribuída a cada partícula. A contagem de estados efectuada anteriormente conta estes dois estados microscópicos como diferentes. É este facto que faz com que o resultado obtido para a variação de entropia seja não nulo. As partículas de cada um dos recipientes misturam-se quando se retira a divisória. Quando as distinguimos o processo termodinâmico correspondente não é reversível uma vez que ao colocarmos de novo a divisória não podemos garantir que as mesmas partículas se encontrem na parte do recipiente em que estavam inicialmente. Existe portanto um aumento de entropia associado a uma mistura das partículas. Só contando estados microscópicos que diferem por uma designação diferente para as partículas como um só estado podemos obter uma variação nula da entropia. O número total de permutações de N objectos é  $N!$ : na

contagem do número de estados temos que dividir por este número obtendo, deste modo, para o número de estados de energia inferior a E,  $V(E)$ :

$$V(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{0 < H(P) < E} d\mu = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{0 < H(P) < E} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \cdots d\vec{p}_N = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!}$$



a que corresponde a entropia,  $S = k_B \ln V(E)$ :

$$S = Nk_B \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] = Nk_B \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \sigma \right]$$

com  $\sigma = \sigma_0 + 1$ .

Podemos verificar imediatamente que as expressões  $\frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{2E}$ ,  $\frac{P}{T} = \frac{Nk_B}{V}$  se obtêm de igual modo para esta entropia, como anteriormente. Assim a expressão para a entropia em função de T, V e N vem dada por,

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

Podemos repetir agora o cálculo da variação de entropia tendo em atenção que:

$$S_i = N_1 k_B \left[ \ln \frac{V_1}{N_1} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B}{h^2} + \frac{5}{2} \right] + N_2 k_B \left[ \ln \frac{V_2}{N_2} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

e,

$$S_f = (N_1 + N_2) k_B \left[ \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

a que corresponde,

$$\Delta S = S_f - S_i = (N_1 + N_2)k_B \left[ \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right] - N_1 k_B \left[ \ln \frac{V_1}{N_1} \right] - N_2 k_B \left[ \ln \frac{V_2}{N_2} \right] = 0$$

onde se utilizou a igualdade  $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2}$ .

Calculemos agora, explicitamente, o aumento de entropia esperado quando os dois gases são constituídos por átomos de diferentes elementos. A entropia inicial do sistema é a mesma que calculamos anteriormente. Todavia a entropia final é diferente: agora temos que considerar na situação final não  $N_1 + N_2$  partículas que ocupam um volume  $V_1 + V_2$ , mas sim  $N_1$  partículas que ocupam um volume  $V_1 + V_2$  e  $N_2$  partículas que ocupam um volume  $V_1 + V_2$  o que dá para a entropia final:

$$S_f = N_1 k_B \left[ \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] +$$

$$+ N_2 k_B \left[ \ln \frac{V_1 + V_2}{N_2} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

A variação de entropia resultante da mistura vem dada por,

$$\Delta S = S_f - S_i = N_1 k_B \left[ \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right] + N_2 k_B \left[ \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right]$$

que é igual à variação obtida a partir da expressão incorrecta da entropia aplicada a gases constituídos por gases do mesmo elemento.

#### IV.7 Gás Ideal Clássico (Parte III)

Para finalizar o tratamento do Gás ideal Clássico nesta secção vamos calcular o potencial químico  $\mu$ . Esta quantidade é uma derivada da entropia em ordem ao número de partículas e, portanto, não pode ser obtida correctamente da derivação da expressão incorrecta da entropia ao contrário do cálculo já efectuado para a pressão e temperatura. Obtemos,

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -k_B T \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \sigma \right] + \frac{5}{2} k_B =$$

$$= -k_B T \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right] =$$

$$= -k_B T \left[ \ln \frac{V}{N} + \ln \left( \sqrt{\frac{4\pi m E}{3h^2 N}} \right)^3 \right]$$

Temos assim uma expressão do potencial químico em termos de E, V e N. Podemos imediatamente obter uma expressão desta quantidade em termos de T, V e N substituindo  $E = \frac{3}{2} N k_B T$ :

$$\mu = k_B T \left[ \ln \frac{N}{V} - \ln \left( \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2} k_B T} \right)^3 \right]$$

Se definirmos a quantidade,

$$\lambda_T = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi m}{h^2} k_B T}} = \frac{h}{m \sqrt{2\pi \frac{k_B T}{m}}}$$

podemos escrever a seguinte expressão para o potencial químico,

$$\mu = k_B T \ln \left( \frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)$$

A quantidade  $\lambda_T$  designa-se por comprimento de onda de De Broglie térmico e tem um significado físico extremamente importante. Trata-se do comprimento de onda de De Broglie duma partícula com velocidade térmica  $\sqrt{2\pi \frac{k_B T}{m}}$ . Sabemos que os efeitos quânticos são desprezáveis quando o comprimento de onda de De Broglie é muito pequeno quando comparado com outras distâncias relevantes no problema físico que

consideramos. A quantidade  $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$  representa o espaçamento médio entre partículas do gás. Assim é

plausível que os efeitos quânticos sejam desprezáveis quando  $\lambda_T \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ . Estas considerações

fornecem-nos um **critério de validade do tratamento clássico** dum gás: densidades baixas para que  $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$  seja grande e temperaturas elevadas para que  $\lambda_T$  seja pequeno. Verificamos também que neste regime clássico, no qual a expressão anterior para o potencial químico deve ser válida, o valor do **potencial químico é negativo e tem um valor absoluto grande**.

Duas outras quantidades que nos interessa calcular são as capacidades caloríficas a volume constante,  $C_V$  e a pressão constante,  $C_p$  dum gás ideal. Estas quantidades obtêm-se de derivadas da entropia em ordem à temperatura e medem a quantidade de calor  $dQ = TdS$  que o sistema troca com o exterior quando a sua temperatura varia de  $dT$ , ou seja,  $dQ = C dT$  sendo C uma capacidade calorífica. A primeira destas quantidades obtêm-se por derivação de  $S(T, V, N)$ :

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B$$

Para calcular  $C_p$  é conveniente obter a entropia em função de P, T e N. Uma vez que  $\frac{V}{N} = k_B \frac{T}{P}$  temos:

$$\begin{aligned}
S &= Nk_B \left[ \ln \left( k_B \frac{T}{P} \right) + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] = \\
&= Nk_B \left[ -\ln P + \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B^{5/3}}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]
\end{aligned}$$

Assim temos para  $C_p$ :

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{5}{2} Nk_B$$

Verificamos de imediato que  $C_p > C_v$ , como se pode demonstrar, com toda a generalidade, a partir da Termodinâmica.

#### IV.7 Osciladores Harmónicos (Parte III)

Deduzimos que no limite  $\frac{E}{\hbar\omega} \gg \frac{3N}{2}$  as expressões clássicas e quânticas da entropia coincidem. Não foi necessário incluir nenhuma divisão por  $N!$  que dê conta duma indistinguibilidade entre partículas. De facto quer o tratamento quântico quer o tratamento clássico apresentados tratam os  $N$  osciladores harmónicos como distinguíveis entre si. Os osciladores vibram em torno de posições de equilíbrio distintas umas das outras pelo que devem ser considerados distinguíveis mesmo do ponto de vista quântico. O mesmo não se passa quando consideramos átomos numa fase gasosa onde é essencial ter em conta a indistinguibilidade entre partículas.

Estamos agora em condições de obter as propriedades termodinâmicas dum sistema de  $N$  osciladores quânticos a partir da expressão para a entropia quântica já calculada:

$$S_{Quantica} = k_B \ln(\Omega) = k_B \left[ 3N \ln \left( \frac{E + 3N\hbar\omega / 2}{3N\hbar\omega} \right) + \frac{E - 3N\hbar\omega / 2}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{E + 3N\hbar\omega / 2}{E - 3N\hbar\omega / 2} \right) \right]$$

Por exemplo, podemos calcular a relação entre a temperatura e a energia para o caso quântico:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B \left[ \frac{3N}{E + 3N\hbar\omega / 2} + \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{E + 3N\hbar\omega / 2}{E - 3N\hbar\omega / 2} \right) + \left( \frac{E - 3N\hbar\omega / 2}{\hbar\omega} \right) \left( \frac{1}{E + 3N\hbar\omega / 2} - \frac{1}{E - 3N\hbar\omega / 2} \right) \right]$$

Esta expressão pode ser simplificada para:

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \ln\left(\frac{E + 3N\hbar\omega/2}{E - 3N\hbar\omega/2}\right)$$

Agora, exponenciando ambos os membros e resolvendo em ordem à energia obtemos:

$$E = 3N\hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \right)$$

Se partíssemos da expressão clássica para a entropia:  $S_{\text{Classica}} = 3Nk_B \left( \ln\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right) - \ln(N) + 1 \right)$  teríamos:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3Nk_B}{E}$$

Demonstramos agora que a expressão quântica se aproxima da expressão clássica para temperaturas elevadas, isto é,  $k_B T \gg \hbar\omega$ . Neste limite temos,  $\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \cong \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  e portanto a expressão quântica fornece:

$$E \cong 3N\hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{k_B T}{\hbar\omega} \right) \cong 3Nk_B T$$

Finalmente calculamos a capacidade calorífica a volume constante,  $C_V$ . Para o caso clássico temos:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = 3Nk_B$$

Este resultado para a capacidade calorífica é uma boa aproximação para o valor de alta temperatura da capacidade calorífica dum sólido e é conhecida por lei de **Dulong-Petit**.

Para o caso quântico obtemos,

$$C_V = 3Nk_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{1}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2}$$

onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . Esta expressão para  $C_V$  também reproduz no limite de alta temperatura a expressão clássica. No limite oposto, baixa temperatura,  $k_B T \ll \hbar\omega$ , temos:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V \cong 3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \rightarrow 0$$

O calor específico quântico anula-se no zero absoluto da temperatura. Este é um resultado necessário uma vez que se pode escrever,  $dS = \frac{C_V}{T} dT$  mantendo todas as restantes variáveis macroscópicas constantes.

Portanto:

$$S(T, V) = S(0, V) + \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

onde  $S(T, V)$  é a entropia a uma temperatura  $T$  a volume  $V$  e  $S(0, V)$  a entropia no zero absoluto quando o sistema tem o mesmo volume  $V$ . Estas quantidades são finitas e calculáveis a partir do logaritmo do número de estados microscópicos acessíveis ao sistema. Devido à divisão pela temperatura, no integral  $\int_0^T \frac{C_V}{T} dT$ , se não tivermos  $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$  temos uma divergência, o que não é compatível, com a finitude de  $S(T, V)$  e  $S(0, V)$ . É muito interessante verificar que a expressão clássica,  $C_V = 3Nk_B$  não se anula no zero absoluto pelo que não pode ser válida neste regime de temperaturas. A introdução dos efeitos quânticos resolve este problema adicional de consistência.

O modelo, das vibrações atómicas dum sólido, de  $N$  osciladores quânticos tridimensionais independentes é também conhecido por **modelo de Einstein**. Este modelo, embora seja consistente a temperaturas baixas com resultados gerais da Termodinâmica, não descreve correctamente as vibrações dos sólidos neste regime de temperaturas sendo observados desvios experimentais às suas previsões. As razões deste falhanço devem-se à necessidade de se considerar o acoplamento entre o movimento dos átomos vizinhos no sólido, isto é, a baixas temperaturas não é possível considerar cada átomo como um oscilador independente.

## Problemas Capítulo IV

7. Considere um sistema de  $N$  momentos magnéticos localizados,  $s_i$  tais que a sua projecção ao longo duma certa direcção do espaço pode tomar apenas dois valores  $\pm\mu$  (Estes momentos magnéticos designam-se por spins do tipo Ising). A energia do sistema quando se aplica um campo magnético externo

$H$  pode escrever-se  $E = -H \sum_{i=1}^N s_i$  :

a) Identifique o espaço de estados do sistema.

b) Mostre que o número de estados de energia  $E$  é dado por  $\Omega(E) = \frac{N!}{\left(\frac{N\mu H - E}{2\mu H}\right)! \left(\frac{N\mu H + E}{2\mu H}\right)!}$

8. Discuta o chamado paradoxo de Gibbs que ocorre para a entropia dum Gás ideal quando se aplica um tratamento estritamente clássico.

9. Considere um gás ideal clássico de partículas monoatómicas e obtenha:

a) A entropia :  $S(N, V, T) = Nk_B \left[ \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{E}{N}\right) + c \right]$ , com  $c = \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right) + \frac{5}{2}$

b) a partir da entropia, as equações  $PV = Nk_B T$  e  $E = \frac{3}{2} Nk_B T$

c) Obtenha o potencial químico dum gás ideal clássico:  $\mu = k_B T \ln\left(\frac{N}{V} \lambda_T^3\right)$ , com

$\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ . Dado que  $\lambda_T$  representa o comprimento de onda de De Broglie para uma

partícula com velocidade  $v \propto \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$  interprete o limite de validade dum tratamento clássico.

d) Calcule as capacidades caloríficas a volume e a pressão constantes para um gás ideal. Mostre que

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

e) Mostre que numa transformação adiabática (entropia constante) temos  $PV^{5/3} = Cte$ .

10.

a) Considere um gás ideal isolado termicamente no qual se aumenta reversivelmente o volume de  $V$  para  $2V$ . Obtenha a temperatura final em termos da temperatura inicial e a variação de entropia

b) Considere o mesmo sistema onde a expansão de volume de  $V$  para  $2V$  se deu de uma forma irreversível sem produção de trabalho. Calcule a temperatura final e a variação de entropia.

11.

a) Calcule a entropia para um sistema de  $N$  osciladores tridimensionais clássicos (problema 4) e para um sistema de  $N$  osciladores tridimensionais quânticos (problema 6). Utilize a aproximação de Stirling para o factorial :  $\ln(x!) = x \ln(x) - x$ . O resultado a que deve chegar é:

$$S_{Classico} = 3Nk_B \left( \ln\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right) - \ln(3N) + 1 \right)$$

e

$$S_{Quantico} = k_B \left[ 3N \ln\left(\frac{E + 3N\hbar\omega / 2}{3N\hbar\omega}\right) + \frac{E - 3N\hbar\omega / 2}{\hbar\omega} \ln\left(\frac{E + 3N\hbar\omega / 2}{E - 3N\hbar\omega / 2}\right) \right]$$

b) Mostre que quando  $\frac{E}{\hbar\omega} \gg 1$  a expressão quântica se aproxima da expressão clássica.

c) Obtenha uma expressão para a temperatura para o caso clássico e o caso quântico.

d) Calcule a Capacidade calorífica a volume constante para os casos clássico e quântico mostrando que a altas temperaturas os seus valores se aproximam.

12. Para um sistema de N momentos magnéticos que podem tomar os valores  $\vec{s}_i = \pm\mu \hat{z}$  a energia dum deles num campo magnético  $\vec{H} = H \hat{z}$  segundo a direcção do eixo dos zz é dada por  $\mathcal{E}_i = -\vec{s}_i \cdot \vec{H}$  (ver problema 7)

a) Quais os limites de variação da energia?

b) Utilizando a formula de Stirling obtenha a seguinte expressão para a entropia do sistema.

$$S = -k_B \left[ \frac{N\mu H - E}{2\mu H} \ln \left( \frac{N\mu H - E}{2N\mu H} \right) + \frac{N\mu H + E}{2\mu H} \ln \left( \frac{N\mu H + E}{2N\mu H} \right) \right]$$

c) Mostre que a relação entre temperatura e energia no sistema é dada por:

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{2\mu H} \ln \left( \frac{N\mu H - E}{N\mu H + E} \right)$$

d) Faça um gráfico qualitativo da temperatura em termos da energia mostrando que este sistema admite temperaturas negativas.

e) Mostre que a relação obtida em c) pode ser invertida para  $E = -N\mu H \tanh \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right)$

f) Definindo  $M = \sum_{i=1}^N s_i$  como a magnetização total do sistema mostre que  $M = N\mu \tanh \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right)$

g) Mostre que a entropia tem um máximo em E=0 a partir do qual se pode fazer uma expansão da entropia obtendo uma aproximação Gaussiana para o número de estados de energia E,

$$\Omega(E) = \Omega(0) \exp \left( -\frac{E^2}{2N(\mu H)^2} \right)$$

h) Discuta o comportamento da Entropia em função da temperatura para diferentes valores do campo magnético aplicado. Faça um gráfico qualitativo.

13. Mostre que aumentando o campo magnético do valor  $H_0$  até ao valor  $H_i$  a temperatura constante,  $T_i$  no sistema magnético do problema (12) diminuímos a entropia. Se diminuimos seguidamente o campo magnético a entropia constante (processo adiabático) mostre que a temperatura diminui para o valor

$$T_f = \frac{H_f}{H_i} T_i. \text{ Este procedimento é conhecido por arrefecimento adiabático.}$$

14. A partir da segunda lei da termodinâmica mostre que quando dois sistemas a temperaturas diferentes  $T$  e  $T^1$  trocam calor o sistema a maior temperatura perde energia para o sistema a menor temperatura. Considere também o caso em que uma destas temperaturas é negativa.

## V Sistemas a Temperatura, Volume e Número de Partículas constantes

Vamos agora considerar sistemas que podem trocar energia com outros sistemas, isto é, sistemas em contacto térmico.

### V.1 Dois sistemas em contacto térmico

Consideremos dois sistemas  $A$  e  $A^I$  tais que a energia de  $A$  se designa por  $E$  e a energia de  $A^I$  por  $E^I$ . Suponhamos que estes dois sistemas se encontravam de início isolados termicamente e que as suas energias eram  $E_0$  e  $E_0^I$  respectivamente. Os dois sistemas passam a poder trocar calor entre si. De início, o sistema total formado por  $A$  e  $A^I$  não se encontra em equilíbrio. Observamos um fluxo de energia dum sistema para outro até que se atinge o equilíbrio térmico. A conservação de energia obriga a que a energia do sistema total  $E^{(tot)} = E_0 + E_0^I = E + E^I$  seja sempre uma constante. Porque motivo de início o sistema total não se encontra em equilíbrio térmico? O número de estados acessível ao sistema total quando  $A$  tem energia  $E$ ,  $\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)$ , vem dado pelo produto:

$$\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E) = \Omega(E) \Omega^I(E^{(tot)} - E)$$

onde  $\Omega(E)$  representa o número de estados do sistema  $A$  com energia  $E$  e,  $\Omega^I(E^I)$  o número de estados de  $A^I$  com energia  $E^I = E^{(tot)} - E$ . No equilíbrio a entropia do sistema toma o máximo valor possível. O valor da energia de  $A$  pode variar livremente quando se permitem trocas de calor. O valor inicial  $E_0$ , não é, em geral o valor que torna  $\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)$  máximo. Verificamos que esta quantidade tem de facto um máximo como função de  $E$ , uma vez que é o produto de duas funções uma que cresce com  $E$  e outra que decresce com  $E$ . A condição de máximo para  $\ln[\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)]$  é dada por:

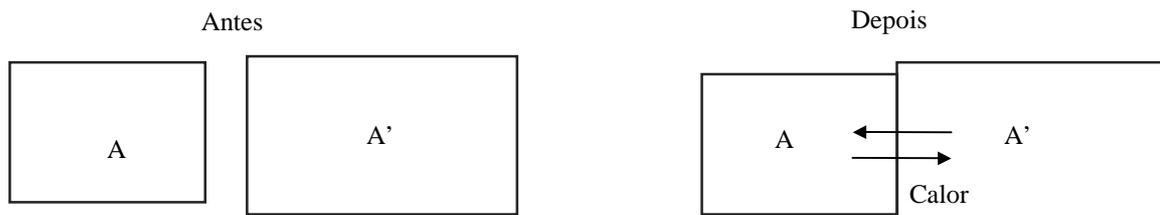
$$\frac{\partial}{\partial E} \ln[\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)] = \frac{\partial}{\partial E} \ln[\Omega(E)] + \frac{\partial}{\partial E} \ln[\Omega^I(E^{(tot)} - E)] = \frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T^I} = 0$$

onde  $T$  e  $T^I$  representam as temperaturas de equilíbrio de  $A$  e  $A^I$ . A equação anterior mostra que quando se atinge o equilíbrio as duas temperaturas devem ser iguais.

Uma outra forma de verificar que o sistema total não se encontra inicialmente em equilíbrio consiste em constatar que este sistema não se encontra com igual probabilidade em qualquer um dos estados que lhe são acessíveis,

$$\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}) = \sum_E \Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)$$

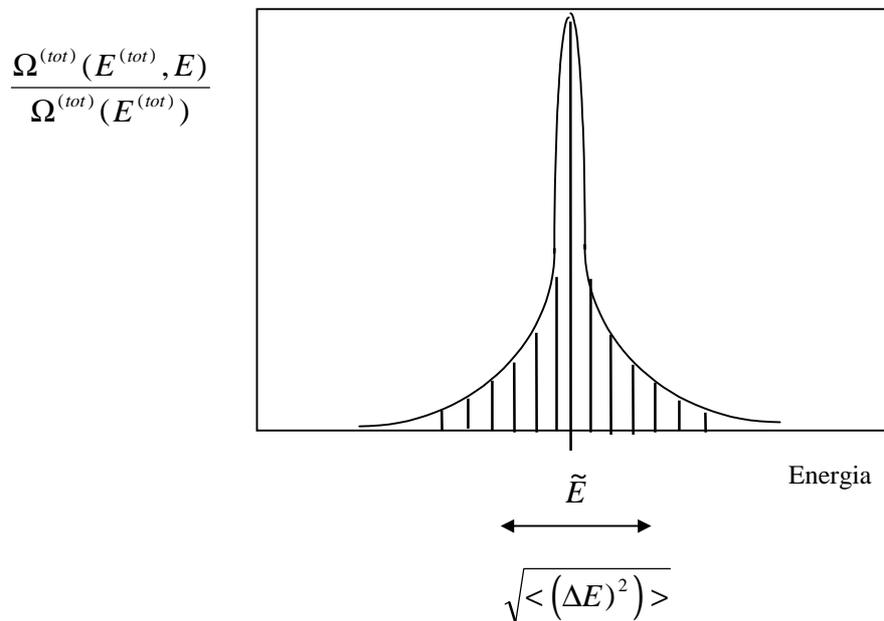
De facto, no instante inicial, o sistema encontra-se seguramente num dos estados  $\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E_0)$  que são em número inferior a todos os estados que passam a ser acessíveis a partir do momento em que as trocas de calor passam a ser permitidas, isto é,  $\Omega^{(tot)}(E^{(tot)})$ .



Estamos agora em condições de calcular a probabilidade do sistema A ter energia  $E$ ,  $\rho(E)$ , quando o sistema total se encontra em equilíbrio. Uma vez que o sistema total se encontra com igual probabilidade em cada um dos estados,  $\Omega^{(tot)}(E^{(tot)})$  e que o número de estados em que A tem energia  $E$  é dado por  $\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)$  esta probabilidade é obtida da razão entre o número de casos “favoráveis” e o número total de “casos”:

$$\rho(E) = \frac{\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)}{\Omega^{(tot)}(E^{(tot)})} = \frac{\Omega(E)\Omega(E^{(tot)} - E)}{\Omega^{(tot)}(E^{(tot)})}$$

A função  $\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)$  tem um máximo muito pronunciado,  $\tilde{E}$ , como função de  $E$  pelo que é conveniente efectuar uma expansão em torno desse máximo.



Como  $\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)$  varia muito rapidamente próximo do máximo obtém-se uma melhor aproximação expandindo a quantidade  $\ln[\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)]$  que também apresenta um máximo:

$$\ln[\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)] \cong \ln[\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, \tilde{E})] + \left( \frac{\partial \ln[\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)]}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} (E - \tilde{E}) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln[\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)]}{\partial E^2} \right)_{E=\tilde{E}} (E - \tilde{E})^2 + \dots$$

Pela condição de extremo a primeira derivada anula-se. Como vimos anteriormente esta condição traduz, do ponto de vista físico, que as temperaturas dos dois sistemas são iguais no equilíbrio. Calculemos em detalhe a segunda derivada:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 \ln[\Omega^{(tot)}(E^{(tot)}, E)]}{\partial E^2} \right)_{E=\tilde{E}} &= \left( \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T^I} \right) \right)_{E=\tilde{E}} = \\ &= \frac{1}{k_B} \left( -\frac{\partial T}{\partial E} \frac{1}{T^2} + \frac{\partial T^I}{\partial E^I} \frac{\partial E^I}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} = -\frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{1}{C_V} + \frac{1}{C_V^I} \right) \end{aligned}$$

A última igualdade resulta de se tomar  $E = \tilde{E}$  o que faz com que  $T = T^I$  (ou seja, temos  $T = T^I$  quando  $E = \tilde{E}$  e, portanto, os sistemas  $A$  e  $A^I$  se encontram em equilíbrio). Assim a expressão para  $\rho(E)$  vem dada por,

$$\ln(\rho(E)) \cong \ln(\rho(\tilde{E})) - \frac{(E - \tilde{E})^2}{2k_B T^2 \frac{C_V C_V^I}{C_V + C_V^I}}$$

ou seja,

$$\rho(E) \cong \rho(\tilde{E}) \exp \left( -\frac{(E - \tilde{E})^2}{2k_B T^2 \frac{C_V C_V^I}{C_V + C_V^I}} \right)$$

Quando se considera uma aproximação em que a energia toma valores contínuos,  $\rho(E)$  é uma densidade de probabilidade. Neste caso, a probabilidade da energia de  $A$  pertencer ao intervalo  $[E, E + dE]$  é dada por,  $\rho(E) dE$ . Esta quantidade pode ser obtida do caso discreto multiplicando por  $\frac{dE}{\delta E}$ , onde  $\delta E$  representa o espaçamento típico dos estados do sistema. Temos necessariamente  $dE \gg \delta E$  embora  $dE$  seja uma quantidade pequena no sentido em que  $\rho(E)$  não varia significativamente no intervalo  $[E, E + dE]$ . Note-se que a quantidade  $\frac{dE}{\delta E}$  representa o número de valores de energia em que o número de estados toma um valor não nulo no intervalo  $dE$ . Ou seja, podemos escrever,

$$\rho(E) dE \cong C \exp \left( -\frac{(E - \tilde{E})^2}{2k_B T^2 \frac{C_V C_V^I}{C_V + C_V^I}} \right) \frac{dE}{\delta E}$$

A constante que multiplica a exponencial,  $\frac{C}{\delta E}$  é determinada pela condição de normalização da densidade de probabilidade.

Esta distribuição de probabilidade tem a forma duma distribuição de Gauss de média  $\tilde{E}$ , e variância  $\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$  dada por,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 \frac{C_V C_V^l}{C_V + C_V^l}$$

A raiz quadrada da variância duma distribuição é uma medida da largura dessa distribuição ou seja mede o intervalo de valores onde é significativo encontrar a variável aleatória correspondente. Se na expressão anterior considerarmos um sistema  $A^l$  muito maior que o sistema  $A$  e portanto  $1 \ll N \ll N^l$  temos também  $C_V^l \propto N^l \gg C_V \propto N$ . Assim podemos escrever,  $\langle (\Delta E)^2 \rangle \cong k_B T^2 C_V$ . Como a energia mais provável do sistema  $A$  é proporcional ao número de partículas  $N$  temos,

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\tilde{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

As flutuações relativas na energia do sistema anulam-se quando o tamanho do sistema é grande.

## V.2 Colectividade Canónica

A colectividade canónica é formada por sistemas idênticos em contacto com um reservatório de energia, isto é um sistema  $A^l$  muito grande com o qual o sistema  $A$  pode trocar energia. Pretendemos saber qual a probabilidade de encontrarmos um sistema da colectividade num certo estado  $r$  de energia  $E_r$ . A possibilidade de trocar energia com o reservatório faz com que a temperatura dos sistemas se encontre especificada e seja no equilíbrio igual à temperatura do reservatório. Designamos por  $E^{(tot)}$  a energia do sistema e do reservatório. Quando o sistema  $A$  tem energia  $E_r$ , o reservatório tem energia  $E^l = E^{(tot)} - E_r$ . A probabilidade de encontrarmos o sistema  $A$  no estado  $r$  é dada pela razão entre o número de estados acessíveis ao sistema total quando  $A$  se encontra no estado  $r$  e o número total de estados acessíveis ao sistema total.

---

\* A distribuição de Gauss normalizada ( $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = 1$ ) é dada por:

$$\rho(x) dx = \frac{\exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2 \langle (\Delta x)^2 \rangle}\right)}{\sqrt{2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle}} dx \quad (\text{isto é a probabilidade de } x \text{ se encontrar no intervalo}$$

$[x, x + dx]$ ) onde o valor médio de  $x$  é,  $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx$  e a variância (medida da largura da

distribuição) é dada por,  $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^2 \rho(x) dx$ .

$$\rho_r(E_r) = \frac{1 \times \Omega^{\downarrow}(E^{(tot)} - E_r)}{\Omega^{(tot)}(E^{(tot)})}$$

Podemos verificar que a anterior expressão para  $\rho_r$  se encontra normalizada, isto é:

$$\sum_r \rho_r = \frac{1}{\Omega^{(tot)}(E^{(tot)})} \sum_r \Omega^{\downarrow}(E^{(tot)} - E_r) = \frac{1}{\Omega^{(tot)}(E^{(tot)})} \sum_E \Omega(E) \Omega^{\downarrow}(E^{(tot)} - E) = 1$$

onde se substituiu uma soma sobre estados, r, por uma soma sobre energias, E.

Estamos a considerar a situação onde  $E_r \ll E^{(tot)}$ , pelo que podemos efectuar uma expansão de  $\ln(\rho_r(E_r))$  para valores de  $E_r$  pequenos (a expansão do logaritmo tem uma melhor convergência que a expansão da própria função). Assim temos,

$$\ln(\rho_r(E_r)) \cong \ln(\rho_r(0)) + \left( \frac{\partial \ln(\rho_r(E_r))}{\partial E_r} \right)_{E_r=0} E_r + \dots$$

Consideremos agora a derivada,  $\left( \frac{\partial \ln(\rho_r(E_r))}{\partial E_r} \right)_{E_r=0}$  :

$$\left( \frac{\partial \ln(\rho_r(E_r))}{\partial E_r} \right)_{E_r=0} = \left( \frac{\partial \ln(\Omega^{\downarrow}(E^{(tot)} - E_r))}{\partial E_r} \right)_{E_r=0} = - \left( \frac{\partial \ln(\Omega^{\downarrow}(E^{\downarrow}))}{\partial E^{\downarrow}} \right)_{E^{\downarrow}} = - \frac{1}{k_B T^{\downarrow}} = - \frac{1}{k_B T}$$

onde se considerou a igualdade  $T = T^{\downarrow}$  que se sabe verificar-se no equilíbrio. Podemos escrever então:

$$\rho_r(E_r) = \rho_r(0) \exp(-\beta E_r)$$

onde se usa a notação  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . A quantidade  $\rho_r(0)$  representa a probabilidade dum estado de energia

nula e encontra-se especificada pela condição de normalização,  $\sum_r \rho_r = 1$  ou seja,

$$\rho_r(E_r) = \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z}, \quad Z = \sum_r \exp(-\beta E_r)$$

A quantidade Z designa-se por **função de partição** e, como veremos, é uma quantidade extremamente importante. A distribuição de probabilidade que aqui obtivemos designa-se por **distribuição canónica**.

### V.3 Relação com a Termodinâmica

O valor da energia média do sistema é, naturalmente, dado por:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_r E_r \exp(-\beta E_r) = - \frac{\left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}}{Z} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

A função de partição é uma função da temperatura (e portanto de  $\beta$ ), volume,  $V$ , e número de partículas,  $N$ . A dependência em  $\beta$  encontra-se totalmente explicitada na expressão para  $Z$ , enquanto a dependência em  $N$  e  $V$  resulta da dependência de  $E_r$  e do conjunto de estados acessíveis ao sistema nestas quantidades.

Calculemos as “fluctuações” na energia que são medidas pela variância  $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \sum_r E_r^2 \exp(-\beta E_r) - \left( \frac{\left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}}{Z} \right)^2 \\ &= \frac{\left( \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N}}{Z} - \left( \frac{\left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}}{Z} \right)^2 \end{aligned}$$

A expressão anterior pode ainda simplificar-se para:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} \right) \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N} = - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

Atendendo à definição de capacidade térmica (ou calorífica) a volume constante:  $C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V$

podemos escrever:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} \left( \frac{\partial T}{\partial \beta} \right) = k_B T^2 C_V$$

Esta expressão para a variância da energia já tinha sido obtida anteriormente para o caso dum sistema em contacto térmico com um sistema muito maior.

O cálculo da pressão média do sistema socorre-se da expressão:  $\langle P \rangle = \left\langle - \frac{\partial E_r}{\partial V} \right\rangle$ :

$$\langle P \rangle = \left\langle -\frac{\partial E_r}{\partial V} \right\rangle = -\frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \exp(-\beta E_r) = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Estamos agora em condições de calcular o diferencial do logaritmo da função de partição, na ausência de variação no número de partículas:

$$\begin{aligned} d \ln Z(\beta, V, N) &= \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} d\beta + \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} dV = \\ &= -\langle E \rangle d\beta + \beta \langle P \rangle dV = -d(\beta \langle E \rangle) + \beta d\langle E \rangle + \beta \langle P \rangle dV \end{aligned}$$

Podemos escrever portanto,

$$d(\ln Z + \beta \langle E \rangle) = \beta (d\langle E \rangle + \langle P \rangle dV) = \beta dQ = \beta T dS$$

onde a última igualdade resulta duma comparação com a primeira e segunda leis da Termodinâmica. Verifica-se, portanto, que a entropia se pode escrever como:

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

Dado que a energia livre de Helmholtz se define como:  $F = E - TS$  a igualdade anterior mostra que se tem:

$$F = -k_B T \ln Z$$

o logaritmo da função de partição está directamente relacionado com a energia livre de Helmholtz. Sabe-se da Termodinâmica que o diferencial desta quantidade vem dado por  $dF = -S dT - p dV + \mu dN$  e

que portanto,  $-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$ ;  $-P = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$ ;  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$ . Se derivarmos a expressão

anterior para  $F(T, V, N)$  em ordem a  $T$  temos:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} &= -k_B \ln Z - \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_{V,N} = -k_B \ln Z - \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)_{V,N} = \\ &= -k_B (\ln(Z) + \beta \langle E \rangle) = -S \end{aligned}$$

A expressão  $\langle P \rangle = -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N}$  corresponde directamente aquela que tínhamos

obtido anteriormente. Encontramos também uma expressão para o potencial químico do sistema:

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial N} \ln Z \right)_{T,V}$$

Vejamos agora qual a relação entre as duas expressões para a entropia:  $S = k_B \ln \Omega$  e  $S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$ . Podemos escrever para  $\ln Z$ :

$$\begin{aligned} \ln Z &= \ln \left( \sum_r \exp(-\beta E_r) \right) = \ln \left( \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E) \right) \cong \ln \left( \Omega(\tilde{E}) \exp(-\beta \tilde{E}) \frac{\Delta E}{\delta E} \right) \\ &= \ln \Omega(\tilde{E}) - \beta \tilde{E} + \ln \left( \frac{\Delta E}{\delta E} \right) \end{aligned}$$

Em primeiro lugar transformamos um somatório sobre estados num somatório sobre energias multiplicando apropriadamente pelo número de estados com uma dada energia. Em segundo lugar verificamos que a função a somar  $\Omega(E) \exp(-\beta E)$  é um produto dum função crescente por uma função decrescente da energia e, portanto, apresenta um máximo muito pronunciado para um sistema macroscópico quando  $E = \tilde{E}$ . Este facto significa que a função a somar só tem um valor significativo num intervalo  $\Delta E$  em redor do máximo pelo que sendo  $\delta E$  o espaçamento entre os valores discretos de energia admitidos pelo sistema, o número de valores onde  $\Omega(E) \exp(-\beta E)$  é diferente de zero (e aproximadamente igual a  $\Omega(\tilde{E}) \exp(-\beta \tilde{E})$ ) é dado por  $\frac{\Delta E}{\delta E}$ . Deste modo pode-se aproximar o somatório da forma indicada. Resulta também que se deve ter:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_E \Omega(E) E \exp(-\beta E)}{\sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E)} \cong \frac{\Omega(\tilde{E}) \tilde{E} \exp(-\beta \tilde{E}) \frac{\Delta E}{\delta E}}{\Omega(\tilde{E}) \exp(-\beta \tilde{E}) \frac{\Delta E}{\delta E}} \cong \tilde{E}$$

Dado que  $\ln \left( \frac{\Delta E}{\delta E} \right)$  é desprezável (sendo este termo da ordem de  $\ln N$  e os restantes termos da ordem de  $N$ ) podemos escrever

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle) \cong k_B \ln \Omega(\langle E \rangle)$$

que corresponde à expressão esperada para a entropia dum sistema de energia constante e igual a  $\langle E \rangle$ . Em sistemas macroscópicos os valores das variáveis termodinâmicas não dependem das condições que lhe são impostas no que diz respeito a trocas de energia, volume ou partículas uma vez que os “desvios” relativos nestas quantidades se anulam com o aumento do tamanho do sistema.

Pode ainda demonstrar-se que  $S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$  se pode escrever na forma  $S = -k_B \sum_r \rho_r \ln \rho_r$  com a distribuição  $\rho_r$  dada pela distribuição canónica.

## V.4 Aplicação a Gases Ideais Clássicos

Consideremos, de novo, o gás ideal monoatômico clássico. Como vimos a aplicação do formalismo desenvolvido nas secções anteriores traduz-se no cálculo da função de partição  $Z$ . Para o sistema que agora consideramos a função de partição escreve-se:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\text{Espaço de Fases}} d\mu \exp(-\beta H)$$

onde a divisão por  $N!$  e  $h^{3N}$  tem as mesmas motivações anteriormente discutidas. Substituindo a expressão para o Hamiltoniano:  $H = \sum_{i=1,N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$  e efectuando algumas simplificações podemos escrever:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N \exp(-\beta \sum_{i=1,N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m}) = \frac{Z_1^N}{N!}$$

com,

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_V d\vec{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{p} \exp(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m})$$

A quantidade  $Z_1$  designa-se por função de partição duma partícula. A possibilidade de escrever  $Z = \frac{Z_1^N}{N!}$

resulta da factorização dos vários integrais múltiplos no produto de  $N$  integrais múltiplos iguais, cada um respeitante a uma partícula e é uma consequência da ausência de interacção entre partículas no sistema. No cálculo de  $Z_1$  o integral sobre as posições é igual ao volume do sistema:  $\int_V d\vec{r} = V$  e o integral sobre os

momentos é o produto de 3 integrais de Gauss iguais:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{p} \exp(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y dp_z \exp(-\beta \frac{p_x^2}{2m}) \exp(-\beta \frac{p_y^2}{2m}) \exp(-\beta \frac{p_z^2}{2m}) = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \frac{x^2}{2m}) dx \right)^3$$

O valor do integral de Gauss,  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-\frac{x^2}{2\sigma^2}) = \sqrt{2\pi} \sigma$  é conhecido. Os integrais que agora

pretendemos calcular são o caso particular  $\sigma = \sqrt{\frac{m}{\beta}}$  e portanto a expressão final para  $Z$  vem dada por:

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

Podemos agora calcular a energia média,

$$\langle E \rangle = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

Podemos verificar que cada integral de Gauss sobre os momentos (em número de 3N) contribui para a energia média dum quantidade  $\frac{k_B T}{2}$ . Esta contribuição não depende da massa da partícula.

O cálculo da pressão média a partir de  $\langle P \rangle = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N}{\beta V}$  é também imediato. Podemos ainda, verificar que a expressão:

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle) = k_B \left( \frac{3}{2} N \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + N \ln V - N \ln N + N + \beta \frac{3N}{2} \right)$$

para a entropia se pode escrever na forma,

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

que já tínhamos deduzido a partir de  $S = k_B \ln \Omega$ .

Nota: Ao escrevermos o Hamiltoniano dum dos átomos que constitui o gás na forma  $H_1 = \frac{\vec{p}^2}{2m} = E_{C,trans}$  apenas consideramos a energia cinética de translação,  $E_{C,trans}$ , e não incluímos a energia interna do átomo,  $E_{int}$ . Este termo de energia é independente do termo de energia cinética. A especificação dum estado microscópico do sistema deve ser feita especificando simultaneamente o estado “interno” e o estado de “translação”. Poderíamos escrever para  $Z_1$  :

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_r \sum_s \exp(-\beta E_{s,int}) \exp(-\beta E_{s,C}) = \sum_r \exp(-\beta E_{s,C}) \sum_s \exp(-\beta E_{s,int}) = \\ &= Z_{(trans)} Z_{(int)} \end{aligned}$$

A independência entre os estados de energia “interna” e externa” permite-nos colocar a função de partição na forma dum produto das duas funções de partição. Quais são então os estados de energia interna? Estes estados são estados do sistema de electrões e núcleo que constituem o átomo. A diferença de energia típica entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado dum átomo é comparável com a própria energia de ionização do átomo. Temos que nos restringir a temperaturas tais que  $\frac{E_{ion.}}{k_B T} \ll 1$ . Os estados electrónicos

têm energias discretas dadas por:  $E_{0,elec} = 0 < E_{1,elec} < E_{2,elec} < \dots$ . O estado fundamental electrónico

pode tomar-se  $E_{0,elec} = 0$  quando se medem todas as energias relativamente à energia do estado fundamental. A função de partição electrónica pode escrever-se:

$$Z_{(elec)} = \sum_l \exp(-\beta E_l) = g_e + g_{e,1} \exp(-\beta E_{1,elec}) + \dots \cong g_e + \text{Termos desprezaveis}$$

onde  $g_e$  representa a degenerescência do estado fundamental e se considera  $\beta E_{1,elec} \ll 1$ . Para além da especificação do estado do sistema electrónico do átomo temos que especificar o estado do núcleo ou seja temos  $Z_{(nuc)} = \sum_{k \text{ (nucleo)}} \exp(-\beta E_{k,nuc}) \cong g_n$ . A diferença de energia entre estados nucleares é tão grande

que às temperaturas em que estamos interessados apenas o estado fundamental nuclear contribui para a função de partição. Assim podemos escrever,  $Z_{(int)} = Z_{(elec)} Z_{(nuc)} \cong g_e g_n = g$ .

A função de partição do sistema de N átomos escreve-se:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{Z_{(trans)}^N Z_{(int)}^N}{N!} = \frac{V^N \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} g^N}{N!}$$

O factor adicional  $g^N$  que aqui temos contribui para o potencial químico e para a entropia, mas não introduz qualquer alteração noutras propriedades como a energia média, a pressão e ainda as capacidades caloríficas. Por exemplo para átomos de He não temos uma degenerescência electrónica e portanto  $g_e = 1$ , mas temos uma degenerescência resultante do spin nuclear  $S=1$  que dá  $g = 2S + 1 = 3$ .

Na anterior expressão para  $Z$  considerou-se um tratamento clássico para os graus de liberdade de translação e um tratamento quântico, embora trivial, para os graus de liberdade internos. Este tipo de tratamento encontra-se justificado para temperaturas não muito baixas e densidades não muito altas para que o tratamento clássico da translação seja válido e também para temperaturas não muito altas tais que a energia térmica  $k_B T$  seja inferior à diferença de energia entre estados quânticos electrónicos “internos”.

#### V.4.1 Teorema de equipartição da energia

Facilmente se verifica que num sistema clássico cada variável,  $q_1, q_2, \dots$  que contribui para o Hamiltoniano numa forma quadrática,  $H = \alpha q_1^2 + \gamma q_2^2 + \dots$ , contribui para a energia média numa quantidade  $\frac{k_B T}{2}$  independente do valor das constantes multiplicativas  $\alpha, \gamma$ , etc. Por exemplo a contribuição para a energia média associada ao termo  $\alpha q_1^2$  vem dada por,

$$\begin{aligned} \langle E_{q_1} \rangle &= \frac{\int d\mu (\alpha q_1^2) \exp(-\beta H)}{\int d\mu \exp(-\beta H)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 (\alpha q_1^2) \exp(-\beta \alpha q_1^2)}{\int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \exp(-\beta \alpha q_1^2)} = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \exp(-\beta \alpha q_1^2) \right] = \frac{k_B T}{2} \end{aligned}$$

Este resultado é conhecido por **Teorema de Equipartição da Energia**. Claramente uma contribuição do tipo  $\frac{\vec{p}_{x,i}^2}{2m}$  é uma contribuição deste tipo. No problema do gás ideal clássico que estamos a tratar temos  $3N$

contribuições deste tipo pelo que a energia média é igual a  $\langle E \rangle = \frac{3Nk_B T}{2}$ , não havendo quaisquer contribuições das variáveis de posição. Este teorema permite, também, escrever de imediato para um sistema de  $N$  osciladores harmónicos clássicos tridimensionais  $\langle E \rangle = 3Nk_B T$  uma vez que existem  $3N$  contribuições quadráticas nas variáveis de posição e  $3N$  contribuições quadráticas nas variáveis de momento.

#### V.4.2 Gases ideais de moléculas diatómicas.

Quando discutimos moléculas diatómicas podemos continuar a fazer uma separação da energia em vários termos:  $E = E_{trans} + E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} + E_{nuc}$ , uma energia de translação do centro de massa  $E_{trans}$ , uma energia molecular electrónica,  $E_{elec}$ , uma energia de vibração,  $E_{vib}$ , uma energia de rotação,  $E_{rot}$  e ainda uma energia nuclear,  $E_{nuc}$ . Como anteriormente vamos considerar temperaturas não muito altas tais que todas as moléculas se encontram no estado fundamental electrónico (e nuclear). Podemos então escrever  $g = g_e g_n = g_e (2S_1 + 1)(2S_2 + 1)$ , onde  $S_1$  designa o “spin” nuclear do átomo 1 e  $S_2$  o “spin” nuclear do átomo 2, isto é, o spin dos dois átomos que fazem parte da molécula.

O Hamiltoniano duma molécula diatómica pode então reduzir-se a,

$$H_1 = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

onde  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$  representam as posições das duas partículas que compõe a molécula e  $\vec{p}_1$  e  $\vec{p}_2$  os respectivos momentos conjugados. Os dois primeiros termos representam a energia cinética de translação dos dois átomos da molécula e o terceiro uma **energia potencial de interacção** entre os dois átomos que é calculada assumindo que a molécula se encontra no estado fundamental electrónico. A energia potencial de interacção entre os átomos depende naturalmente do estado electrónico molecular em que se encontra a molécula. Vamos ver que o anterior Hamiltoniano contém um termo de energia cinética de translação do centro de massa, um termo de energia de vibração e um termo de energia de rotação.

Existe um outro conjunto de variáveis mais adequado para estudar este sistema que consiste na especificação da posição do centro de massa,  $\vec{r}_{CM} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$  e no vector de posição relativa das

duas partículas,  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ . Podemos também exprimir  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$  em termos de  $\vec{r}_{CM}$  e  $\vec{r}$ :  $\vec{r}_1 = \vec{r}_{CM} + \frac{\mu}{m_1} \vec{r}$  e  $\vec{r}_2 = \vec{r}_{CM} - \frac{\mu}{m_2} \vec{r}$ , onde  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  se designa por massa reduzida do sistema.

Pretendemos saber como escreveríamos o Hamiltoniano do sistema nestas novas variáveis. O Lagrangiano do sistema escreve-se como a diferença entre a energia cinética e a energia potencial do sistema e pode ser expresso nas novas variáveis facilmente:

$$L = \frac{1}{2} m_1 \dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\vec{r}}_2^2 - U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \frac{1}{2} m_1 \left( \dot{\vec{r}}_{CM} + \frac{\mu}{m_1} \dot{\vec{r}} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left( \dot{\vec{r}}_{CM} - \frac{\mu}{m_2} \dot{\vec{r}} \right)^2 - U(r)$$

O ponto sobre o símbolo de vector designa uma derivação em ordem ao tempo. O Lagrangiano pode ainda simplificar-se para:

$$L = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{\vec{r}}_{CM}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 - U(r)$$

Podemos agora calcular os momentos conjugados das variáveis  $\vec{r}_{CM}$  e  $\vec{r}$  a partir da definição:

$$\vec{p}_{CM} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{r}}_{CM}} = M\dot{\vec{r}}_{CM}$$

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu\dot{r}$$

onde M representa a soma das duas massas, isto é, a massa total do sistema. O Hamiltoniano obtém-se a partir de L efectuando uma transformação de Legendre (Os potenciais Termodinâmicos também são transformações de Legendre uns dos outros):

$$H_1 = \vec{p}_{CM}\dot{\vec{r}}_{CM} + \vec{p}\dot{r} - L = \frac{\vec{p}_{CM}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + U(r)$$

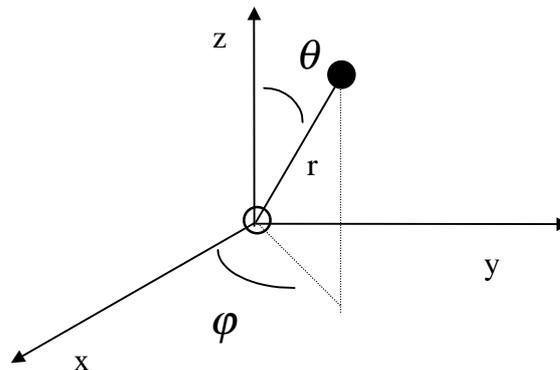
Deste modo separámos o movimento do centro de massa do movimento interno de rotação e vibração:

$$H_1 = H_{trans} + H_{vib-rot}$$

$$H_{trans} = \frac{\vec{p}_{CM}^2}{2M}$$

$$H_{vib-rot} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + U(r)$$

Consideremos agora o Hamiltoniano,  $H_{vib-rot} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + U(r)$  e façamos a mudança de variável para coordenadas esféricas  $\vec{r} \equiv (r, \theta, \varphi)$ .



Neste sistema de coordenadas a velocidade  $\vec{v} = \dot{\vec{r}}$  escreve-se  $\vec{v} = v_r \hat{r} + v_\theta \hat{\theta} + v_\phi \hat{\phi}$ , onde  $\hat{r}$ ,  $\hat{\theta}$ ,  $\hat{\phi}$  são vectores unitários:

$$\begin{aligned}v_r &= \dot{r} \\v_\theta &= r \dot{\theta} \\v_\phi &= r \sin \theta \dot{\phi}\end{aligned}$$

ou seja

$$p^2 = \mu^2 v^2 = \mu^2 (v_r^2 + v_\theta^2 + v_\phi^2) = \mu^2 (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

O Lagrangiano pode então escrever-se,

$$L_{vib-rot} = \frac{p^2}{2\mu} - U(r) = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) - U(r)$$

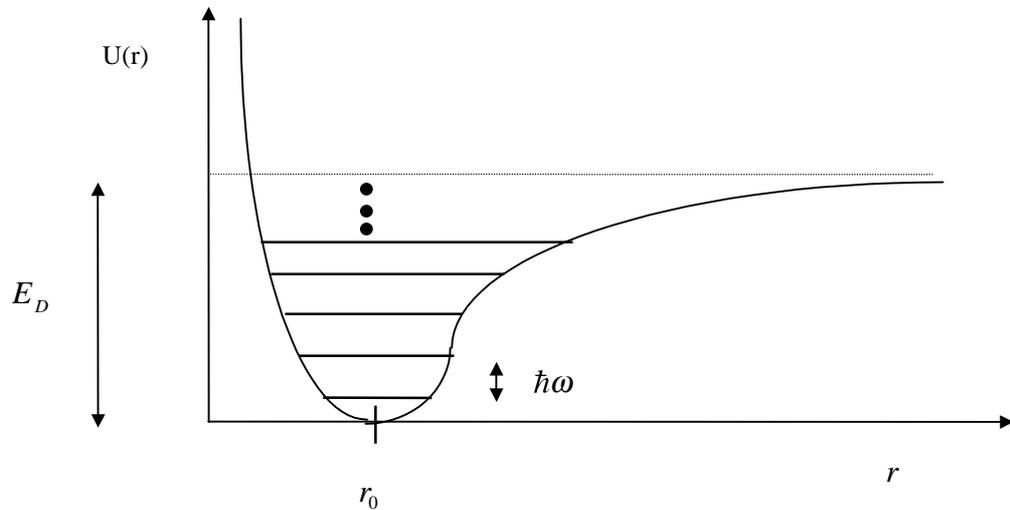
Resulta então que os momentos conjugados de  $r, \theta$  e  $\phi$ ,  $p_r, p_\theta$  e  $p_\phi$  são dados por:

$$\begin{aligned}p_r &= \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r} \\p_\theta &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = \mu r^2 \dot{\theta} \\p_\phi &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}\end{aligned}$$

O Hamiltoniano correspondente vem então dado por:

$$H_{vib-rot} = p_r \dot{r} + p_\theta \dot{\theta} + p_\phi \dot{\phi} - L = \frac{p_r^2}{2\mu} + U(r) + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}$$

onde se designou o momento de inércia por  $I = \mu r^2$ . Esta quantidade depende da variável  $r$ , pelo que as energias de rotação não são independentes das energias de vibração. Para as temperaturas que consideramos o sistema encontra-se em estados de vibração de baixa energia a que podemos associar “amplitudes” de vibração pequenas. A aproximação que se faz consiste em tomar,  $I = \mu r_0^2$  onde  $r_0$  representa a distância de equilíbrio entre átomos. Deste modo as vibrações podem ser estudadas independentemente das rotações e podemos escrever,  $Z_{vib-rot} = Z_{vib} Z_{rot}$ .



Para pequenas energias de vibração é possível considerar uma aproximação harmónica para a energia potencial  $U(r)$ , isto é:

$$U(r) \cong U(0) + \left( \frac{dU}{dr} \right)_{r=0} (r - r_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=0} (r - r_0)^2 + \dots \cong \frac{1}{2} k (r - r_0)^2,$$

que corresponde a um oscilador linear harmónico com posição de equilíbrio  $r_0$ . Considerou-se  $U(0) = 0$  o que é lícito e corresponde a medir as energias relativamente a um valor de referência (Este valor de referência é a energia do estado fundamental do oscilador menos  $\frac{\hbar\omega}{2}$ ).

A temperatura do sistema onde a aproximação harmónica é válida não pode ser arbitrariamente alta uma vez que temos que garantir que estados de energia vibracional mais elevada tenham uma probabilidade de ocorrência baixa: Quando a energia de vibração é elevada a amplitude clássica de vibração em torno do mínimo é grande e a aproximação harmónica válida próximo do mínimo deixa de ser válida. Além disso, para energias de vibração grandes a molécula tem uma probabilidade significativa de se dissociar. As “vibrações” requerem um tratamento quântico. A função de partição vibracional escreve-se:

$$\begin{aligned} Z_{vib} &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta(n + \frac{1}{2})\hbar\omega) = \exp(-\beta \frac{\hbar\omega}{2}) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n \hbar\omega) = \frac{\exp(-\beta \frac{\hbar\omega}{2})}{1 - \exp(-\beta \hbar\omega)} = \\ &= \frac{1}{\exp(\beta \frac{\hbar\omega}{2}) - \exp(-\beta \frac{\hbar\omega}{2})} = \left( 2 \sinh(\beta \frac{\hbar\omega}{2}) \right)^{-1} \end{aligned}$$

onde se usou a expressão para a soma dum número infinito de termos numa progressão geométrica de razão  $r$ :  $\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1}{1-r}$ . Apesar de no cálculo anterior estarmos a incluir estados vibracionais de energia elevada

que sabemos se encontrarem fora do limite de validade da aproximação harmónica esta inclusão não prejudica o resultado se tivermos em conta que esta contribuição é desprezável para as baixas temperaturas (baixas do ponto de vista das propriedades vibracionais mas possivelmente altas doutros pontos de vista, como seja o de translação),  $\beta \hbar \omega \gg 1$ , em que estamos interessados.

**Quando separamos a energia numa soma de contribuições independentes podemos sempre escrever a função de partição como um produto de funções de partição associadas a cada uma das contribuições:**  $Z_1 = Z_{trans} Z_{vib} Z_{rot} Z_{elec} Z_{nuc}$ . A função de partição do gás formado por N moléculas é dada por:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{g_e^N g_n^N}{N!} Z_{trabs}^N Z_{vib}^N Z_{rot}^N$$

Se tivermos em conta que a energia média do sistema se calcula através de:

$$\langle E \rangle = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

vemos que podemos escrever:

$$\langle E \rangle = N \left[ \langle E_{1,trans} \rangle + \langle E_{1,vib} \rangle + \langle E_{1,rot} \rangle \right]$$

onde cada uma das contribuições para a energia média se escreve:

$$\langle E_{1,trans} \rangle = - \frac{\partial \ln Z_{trans}}{\partial \beta},$$

$$\langle E_{1,vib} \rangle = - \frac{\partial \ln Z_{vib}}{\partial \beta}$$

e ainda

$$\langle E_{1,rot} \rangle = - \frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \beta}.$$

Se tivermos em conta que o valor clássico da função de partição de translação duma molécula vem dado por

$Z_{trans} = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$  obtemos  $\langle E_{1,trans} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$  a que corresponde uma contribuição para a

capacidade calorífica a volume constante  $C_{V,trans} = N \frac{d}{dT} \langle E_{1,trans} \rangle = \frac{3}{2} N k_B$ . A entropia do gás também se pode separar numa soma de várias contribuições:

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle) = S_{trans} + S_{vib} + S_{rot} + S_{elec} + S_{nuc}$$

com

$$S_{trans} = k_B \left( \ln \frac{Z_{trans}^N}{N!} + \beta N \langle E_{1,trans} \rangle \right)$$

$$S_{vib} = N k_B (\ln Z_{vib} + \beta \langle E_{1,vib} \rangle)$$

$$S_{rot} = N k_B (\ln Z_{rot} + \beta \langle E_{1,rot} \rangle)$$

$$S_{elec} = N k_B \ln g_e$$

$$S_{nuc} = N k_B \ln g_n$$

Verifica-se que **apenas a contribuição das translações depende do volume do sistema e portanto origina para a capacidade calorífica a pressão constante e a volume constante contribuições diferentes**. A contribuição das translações para a capacidade calorífica a pressão constante é dada por

$$C_{P,trans} = T \left( \frac{\partial S_{trans}}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} N k_B \text{ tal como já foi anteriormente calculado para um gás ideal clássico}$$

monoatômico.

A contribuição das vibrações para a energia média é então:

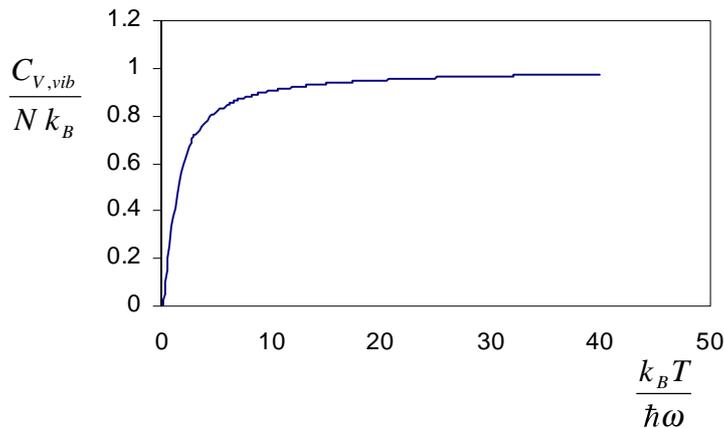
$$\begin{aligned} \langle E_{vib} \rangle &= N \langle E_{1,vib} \rangle = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{vib} = N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2))) = N \frac{\hbar \omega}{2} \frac{\cosh(\beta \hbar \omega / 2)}{\sinh(\beta \hbar \omega / 2)} = \\ &= N \frac{\hbar \omega}{2} \coth(\beta \hbar \omega / 2) = N \frac{\hbar \omega}{2} \frac{\exp(\beta \hbar \omega / 2) + \exp(-\beta \hbar \omega / 2)}{\exp(\beta \hbar \omega / 2) - \exp(-\beta \hbar \omega / 2)} = \\ &= N \frac{\hbar \omega}{2} \left( 1 + \frac{2 \exp(-\beta \hbar \omega / 2)}{\exp(\beta \hbar \omega / 2) - \exp(-\beta \hbar \omega / 2)} \right) = N \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \right) \end{aligned}$$

**Esta expressão foi obtida no capítulo anterior no contexto do ensemble micro-canónico (Note que nesse cálculo tínhamos N osciladores tridimensionais e aqui temos N osciladores unidimensionais).** Vemos aqui que o cálculo no ensemble canónico fornece o mesmo resultado.

A contribuição para a capacidade calorífica das vibrações pode escrever-se de imediato (consulte o capítulo anterior):

$$C_{V,vib} = C_{P,vib} = N k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{\exp(\beta \hbar \omega)}{(\exp(\beta \hbar \omega) - 1)^2}$$

Como sabemos esta quantidade anula-se a temperaturas baixas e cresce até ao valor clássico  $N k_B$  para temperaturas elevadas.



Consideremos agora as rotações da molécula e recordemos a expressão obtida para o Hamiltoniano:

$$H_{rot} = \frac{p_{\theta}^2}{2I} + \frac{p_{\varphi}^2}{2I \sin^2 \theta}.$$

As equações do movimento associadas a este Hamiltoniano são:

$$\begin{aligned}\dot{\theta} &= \frac{\partial H}{\partial p_{\theta}} = \frac{p_{\theta}}{I} \\ \dot{\varphi} &= \frac{\partial H}{\partial p_{\varphi}} = \frac{p_{\varphi}}{I \sin^2 \theta} \\ \dot{p}_{\theta} &= -\frac{\partial H}{\partial \theta} = \frac{p_{\varphi}^2 \cos \theta}{I \sin^3 \theta} \\ \dot{p}_{\varphi} &= -\frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0\end{aligned}$$

Escolhendo a orientação arbitrária dos eixos xyz tais que o plano xy seja o plano que contém a molécula no instante inicial, temos  $\theta = \frac{\pi}{2}$  o que implica no instante inicial  $\dot{p}_{\theta}(t=0) = 0$ . Se exigirmos ainda que  $p_{\theta}(t=0) = 0$  então  $\dot{\theta}(t=0) = 0$ . Verificando-se simultaneamente  $\dot{\theta} = 0$  e  $\dot{p}_{\theta} = 0$  o valor de  $\theta$  não se altera durante o movimento e permanece igual a  $\frac{\pi}{2}$ . A rotação ocorre, neste caso particular no plano xy. Em geral a rotação ocorre no plano definido pelo valor inicial de  $\vec{r}^0$  e pelo valor inicial da velocidade  $\vec{v}^0 = v_{\theta} \hat{\theta} + v_{\varphi} \hat{\varphi}$ .

A expressão clássica da função de partição rotacional escreve-se:

$$Z_{rot} = \frac{1}{h^2} \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\varphi} \exp\left(-\beta \left( \frac{p_{\theta}^2}{2I} + \frac{p_{\varphi}^2}{2I \sin^2 \theta} \right)\right)$$

A divisão por  $h^2$  tem aqui também origem no princípio de incerteza de Heisenberg  $\Delta p_{\varphi} \Delta \varphi \geq \hbar/2$  e  $\Delta p_{\theta} \Delta \theta \geq \hbar/2$  e não pode ser justificada rigorosamente no contexto da Física Clássica. Deve ainda referir-se que no caso de moléculas formadas por átomos iguais (indistinguíveis) se deve dividir a função de partição anterior por um factor 2 para ter em conta que rotações da molécula dum ângulo  $\pi$  em torno dum eixo perpendicular ao eixo inter-atómico e que passa pelo centro de massa trocam a posição dos dois átomos que constituem a molécula e portanto não devem ser considerados estados distintos. A anterior expressão para a função de partição pode então ser calculada tendo em atenção o valor dos seguintes integrais:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi,$$

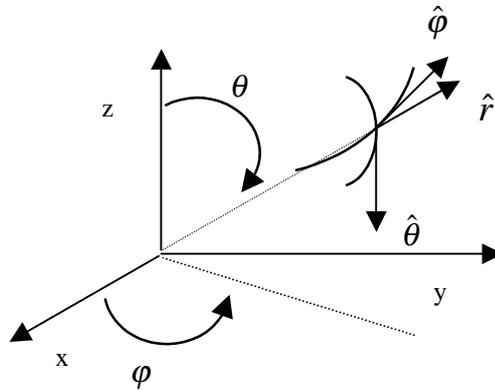
$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\theta} \exp(-\beta \frac{p_{\theta}^2}{2I}) = \sqrt{2\pi \frac{I}{\beta}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\varphi} \exp(-\beta \frac{p_{\varphi}^2}{2I \sin^2 \theta}) = \sqrt{2\pi \frac{I}{\beta}} \sin \theta.$$

Assim resta-nos calcular o integral sobre  $\theta$ ,

$$Z_{rot} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{I}{\beta} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta = \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{I}{\beta} = \frac{2I}{\hbar^2 \beta}$$

Vejamos agora como se trataria o problema do ponto de vista quântico. Para isso vamos verificar que o Hamiltoniano se pode escrever em termos do momento angular



Calculemos o momento angular  $\vec{L} = \vec{r} \times \mu \vec{v}$  com  $\vec{r} = r \hat{r}$  e  $\vec{v} = v_{\theta} \hat{\theta} + v_{\varphi} \hat{\varphi}$ . tendo em atenção o seguinte resultado para o produto vectorial dos vectores unitários  $\hat{r} \times \hat{\theta} = \hat{\varphi}$  e  $\hat{r} \times \hat{\varphi} = -\hat{\theta}$ . Verificamos que o momento angular tem componentes  $L_{\varphi} = p_{\varphi}$  e  $L_{\theta} = -\frac{p_{\varphi}}{\sin \theta}$ . Assim, o Hamiltoniano anterior pode escrever-se na forma :

$$H_{rot} = \frac{L_{\theta}^2}{2I} + \frac{L_{\varphi}^2}{2I} = \frac{\vec{L}^2}{2I}$$

O momento angular encontra-se quantificado e, portanto, os valores possíveis de energia são dados por:

$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

onde o número quântico  $l$  toma os valores  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  ( o módulo do momento angular está quantificado tomando apenas os valores  $L_l = \sqrt{l(l+1)} \hbar$  ). Cada nível de energia tem uma

degenerescência dada pela expressão:  $g_l = 2l + 1$ . É conveniente introduzir a variável  $\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$  que tem dimensões de temperatura.

Podemos, então escrever a expressão quântica da função de partição:

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} l(l+1)\right)$$

Este somatório é difícil de calcular exactamente. A formula de Euler-Maclaurin (ver Pathria) que se apresenta seguidamente permite encontrar uma boa aproximação para altas temperaturas:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} \left(\frac{df}{dx}\right)_{x=0} + \frac{1}{720} \left(\frac{d^3 f}{dx^3}\right)_{x=0} - \frac{1}{30240} \left(\frac{d^5 f}{dx^5}\right)_{x=0} + \dots$$

O primeiro termo consiste na aproximação da soma por um integral e os restantes são correcções. Na aplicação em que estamos interessados temos  $f(x) = (2x+1) \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right)$ . O calculo do integral fornece:

$$\int_0^{\infty} (2x+1) \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right) dx = -\frac{T}{\Theta_r} \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right) \Big|_0^{\infty} = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{2I}{\hbar^2 \beta}$$

Este resultado é igual ao valor obtido através dum tratamento clássico do problema das rotações da molécula! Quanto maior a temperatura mais lentamente varia  $f(x)$  e portanto melhor a aproximação do somatório pelo integral. Uma temperatura elevada deve também corresponder a um regime onde o tratamento clássico seja válido. Calculemos agora as correcções, tendo em atenção:

$$f(0) = 1$$

$$\left(\frac{df}{dx}\right) = 2 \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right) - (2x+1)^2 \frac{\Theta_r}{T} \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right);$$

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=0} = 2 - \frac{\Theta_r}{T}$$

$$\left(\frac{d^2 f}{dx^2}\right) = -6(2x+1) \frac{\Theta_r}{T} \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right) + (2x+1)^3 \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right)$$

$$\left(\frac{d^3 f}{dx^3}\right) = -12 \frac{\Theta_r}{T} \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right) + 12 (2x+1)^2 \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right) - (2x+1)^4 \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3 \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)\right)$$

$$\left(\frac{d^3 f}{dx^3}\right)_{x=0} = -12 \frac{\Theta_r}{T} + 12 \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 - \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3$$

Se pretendemos reter termos até primeira ordem em  $\frac{\Theta_r}{T}$  não precisamos de calcular a quinta derivada que

surge na formula de Euler-Maclaurin uma vez que o termo de mais baixa ordem em  $\left(\frac{d^5 f}{dx^5}\right)_{x=0}$  seria

proporcional a  $\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2$ . Assim podemos escrever.

$$Z_{rot} \cong \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{2} - \frac{1}{12} \left(2 - \frac{\Theta_r}{T}\right) + \frac{1}{720} \left(-12 \frac{\Theta_r}{T} + \dots\right) + \dots$$

$$\cong \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\Theta_r}{T} + \dots$$

A expressão anterior só é válida a altas temperaturas. Temos agora um critério para especificar altas e baixas temperaturas  $T \gg \Theta_r$  e  $T \ll \Theta_r$ . Para baixas temperaturas basta-nos considerar na função de partição as contribuições dos níveis de energia mais baixos. Tomando o estado fundamental e o primeiro estado excitado temos:

$$Z_{rot} = 1 + 3 \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right) + \dots$$

Vamos agora calcular a contribuição associada a rotações para a energia média a altas e baixas temperaturas. A altas temperaturas,

$$\begin{aligned}
\langle E_{1,rot} \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{rot} \cong -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\Theta_r}{T} + \dots \right] = -\frac{\partial}{\partial T} \ln \left[ \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\Theta_r}{T} + \dots \right] \frac{\partial T}{\partial \beta} = \\
&= k_B T^2 \frac{\frac{1}{\Theta_r} - \frac{\Theta_r}{15T^2} + \dots}{\frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\Theta_r}{T} + \dots} = k_B T \frac{1 - \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots}{1 + \frac{\Theta_r}{3T} + \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots} \cong \\
&\cong k_B T \left( 1 - \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right) \left( 1 - \left( \frac{\Theta_r}{3T} + \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right) + \left( \frac{\Theta_r}{3T} + \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right)^2 \right) = \\
&= k_B T \left( 1 - \frac{\Theta_r}{3T} - \frac{2}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \left( \frac{\Theta_r}{3T} \right)^2 + \dots \right) = k_B T \left( 1 - \frac{\Theta_r}{3T} - \frac{1}{45} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right)
\end{aligned}$$

Na passagem da segunda para a terceira linha da anterior expressão usou-se a aproximação  $\frac{1}{1+x} \cong 1 - x + x^2 + \dots$  para valores pequenos de  $x = \frac{\Theta_r}{T}$  e na passagem da terceira para a última linha

efectuaram-se as multiplicações retendo, apenas, termos até ordem  $\left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2$ . Na anterior aproximação é

essencial reter o termo em  $x^2$  uma vez que este termo fornece uma contribuição em  $\left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2$  no resultado

final. O primeiro termo,  $k_B T$  que domina a alta temperatura é aquele que o tratamento clássico fornece. O calculo da contribuição das rotações para a capacidade calorífica a temperatura elevada vem dado por,

$$C_{V,rot} = C_{P,rot} = N \frac{d}{dT} \langle E_{1,rot} \rangle = N k_B \left( 1 + \frac{1}{45} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right)$$

que é um valor superior ao valor clássico  $Nk_B$ .

Consideremos agora o regime de baixas temperaturas. A energia média rotacional duma molécula é dada por:

$$\begin{aligned}
\langle E_{1,rot} \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{rot} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( 1 + 3 \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right) + \dots \right) = k_B T^2 \frac{\frac{6\Theta_r}{T^2} \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right) + \dots}{1 + 3 \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right) + \dots} = \\
&= k_B \frac{6\Theta_r + \dots}{\exp\left(2 \frac{\Theta_r}{T}\right) + 3 + \dots}
\end{aligned}$$

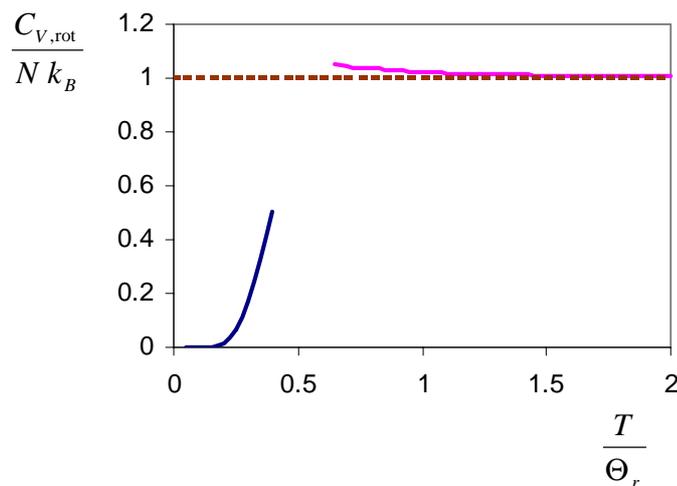
e a contribuição para a capacidade térmica (ou calorífica),

$$C_{V,rot} = N \frac{d}{dT} \langle E_{1,rot} \rangle \cong N k_B \frac{d}{dT} \frac{6\Theta_r + \dots}{\exp(2\frac{\Theta_r}{T}) + 3 + \dots} \cong N k_B \frac{12\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 \exp(2\frac{\Theta_r}{T})}{\left(\exp(2\frac{\Theta_r}{T}) + 3 + \dots\right)^2}$$

A capacidade calorífica anula-se no limite de muito baixa temperatura uma vez que:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{V,rot} \cong N k_B 12 \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 \exp(-2\frac{\Theta_r}{T}) \rightarrow 0$$

Se a alta temperatura a capacidade calorífica cresce com a diminuição da temperatura e sendo esta quantidade forçosamente nula no zero absoluto podemos concluir que esta quantidade apresenta um máximo para uma certa temperatura. O gráfico qualitativo de  $C_{V,rot}$ , em função da temperatura, é então o seguinte:



O cálculo quântico apresentado para as propriedades rotacionais só é válido para moléculas diatómicas hetero-nucleares. Para moléculas homo-nucleares é necessário ter em conta a indistinguibilidade entre os átomos da molécula o que implica propriedades de simetria para a função de onda quântica da molécula. Esta simetria diz respeito a uma permutação dos núcleos atômicos.

Os valores clássicos das diferentes contribuições para a energia média e para a capacidade calorífica podem ser facilmente compreendidos recorrendo ao teorema da equipartição. Para descrever o estado microscópico duma molécula diatómica precisamos de 6 coordenadas de posição e 6 momentos. Deste número total precisamos de 3 coordenadas e 3 momentos para especificar o movimento de translação, 1 coordenada e um momento para o movimento de vibração que é unidimensional e 2 coordenadas e 2 momentos para o movimento de rotação. A mudança de variáveis “conserva”, obviamente, o número total de coordenadas e momentos. No que diz respeito à translação os 3 momentos contribuem quadraticamente para o Hamiltoniano fornecendo uma contribuição para a energia média clássica  $3k_B T / 2$ . Para a vibração a

coordenada e o momento contribuem quadraticamente o que dá para a energia média uma contribuição  $2k_B T/2$ . Para a rotação os dois momentos contribuem no Hamiltoniano e portanto a contribuição para a energia média é também  $2k_B T/2$ . As correspondentes contribuições para as capacidades caloríficas a volume constante obtêm-se derivando em ordem à temperatura os resultados indicados anteriormente para a energia média.

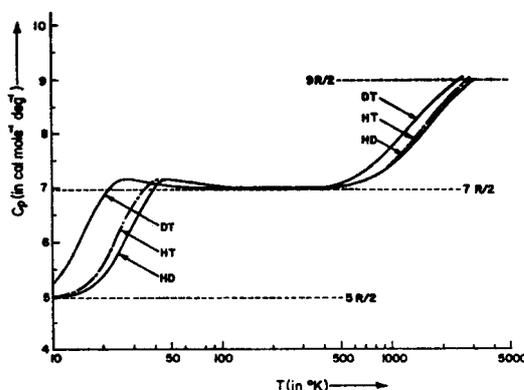
Não é de mais salientar a importância das temperaturas características de rotação e vibração  $\Theta_r$  e  $\Theta_v$  no estudo que estamos a fazer: Quando estamos muito abaixo da temperatura característica dizemos que nos encontramos num regime de baixa temperatura e um tratamento quântico é necessário. Quando estamos muito acima da temperatura característica um tratamento clássico pode ser usado e, naturalmente, concorda com o tratamento quântico.

A capacidade calorífica dos gases mede-se experimentalmente permitindo um teste rigoroso dos cálculos teóricos efectuados. Por exemplo, no livro de texto de Pathria são apresentados resultados experimentais para moléculas de HD, HT e DT formadas por isótopos diferentes do hidrogénio, o Deutério com um núcleo formado por 1 protão e 1 neutrão e o Tritio formado por 1 protão e 2 neutrões. As propriedades electrónicas destas moléculas são idênticas dando origem a uma constante harmónica,  $k$ , uma distância de equilíbrio inter-atómica,  $r_0$ , e uma energia de dissociação igual para todas elas. As propriedades vibracionais e rotacionais são ligeiramente diferentes devido apenas às diferentes massas dos isótopos de hidrogénio presentes em cada uma das moléculas: a molécula de DT, HT, HD têm sucessivamente massas

reduzidas inferiores o que implica valores sucessivamente superiores de  $\Theta_v = \frac{\hbar\omega}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ . Quanto à

temperatura característica das propriedades rotacionais  $\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = \frac{\hbar^2}{2k_B \mu r_0^2}$  é, também, maior quando  $\mu$  é menor.

As temperaturas  $\Theta_r$  e  $\Theta_v$  para uma molécula de Hidrogénio,  $H_2$  são de 85.5°K e 6140°K respectivamente. Para uma molécula de CO são 2.77°K e 3120°K e para uma molécula de  $O_2$  são 2.09°K e 470°K. A temperatura característica de rotações é sempre muito inferior à temperatura característica das vibrações, isto é,  $\Theta_r \ll \Theta_v$ . O gráfico seguinte (retirado de Pathria) mostra o calor específico molar<sup>1</sup>,  $c_p$ , a pressão constante para as moléculas de DT, HT, HD. O estudo destas moléculas é muito adequado tendo em vista o valor “elevado” de  $\Theta_r \cong 80^\circ K$  correspondente.

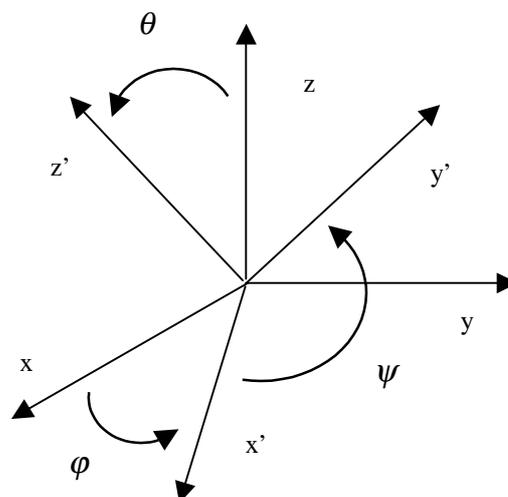


<sup>1</sup> O calor específico molar é a capacidade térmica de uma mole ( $N = N_A = 6.023 \times 10^{23}$ ) de moléculas

A uma temperatura próxima dos 10°K mede-se um valor de  $c_p$  igual a  $\frac{5}{2}R$  ( $R$  é a constante dos gases perfeitos que se encontra directamente relacionada com a constante de Boltzmann,  $R = N_A k_B$ , sendo  $N_A$  o número de Avogadro.) . Este valor é o que esperamos da contribuição clássica das translações para  $c_p$ . Para temperaturas superiores a 10°K e para a pressão constante a que as medidas foram efectuadas o tratamento clássico das translações encontra-se justificado (**O critério para a validade do tratamento clássico consiste na exigência do comprimento de onda de De Broglie para partículas com velocidade térmica  $\sqrt{\frac{k_B T}{M}}$  ser muito inferior ao espaçamento médio entre moléculas**) . A estas baixas temperaturas a contribuição da rotação e vibração é desprezável. Uma vez que  $\Theta_r \ll \Theta_v$  as rotações começam a contribuir muito antes das vibrações. Entre 10°K e 1000°K o calor específico das moléculas é igual à soma da contribuição constante das translações à contribuição das rotações que apresenta um máximo característico para temperaturas próximas de  $\Theta_r \cong 85^\circ K$ . Quando  $\Theta_r \ll T \ll \Theta_v$  a contribuição das rotações atinge o valor clássico  $R$  que somado a  $\frac{5}{2}R$  dá um valor total constante de  $\frac{7}{2}R$ . Para temperaturas superiores a 1000°K começam a contribuir as vibrações cuja contribuição máxima a temperaturas muito elevadas é o valor clássico  $R$ , o que dá um valor total máximo de  $\frac{9}{2}R$ . A temperaturas muito elevadas começa a haver excitação de estados electrónicos moleculares e um número significativo de moléculas dissociadas deixando de existir o próprio gás molecular. A ordenação das curvas visível na figura (DT, HT, HD) corresponde aos diferentes valores de  $\Theta_r$  e  $\Theta_v$  que são causados, apenas, pelos diferentes valores das massas isotópicas.

#### V.4.3 Gases ideais de moléculas poliatómicas.

Numa molécula de mais que dois átomos continua a ser possível, naturalmente, uma separação da energia da molécula em energias de translação, vibração e rotação independentes entre si. A contribuição clássica de translação para o calor específico molar é  $3R/2$  a volume constante e  $5R/2$  a pressão constante. No caso duma molécula não colinear são necessárias 3 coordenadas e 3 momentos para especificar estados de rotação. As coordenadas angulares apropriadas são os ângulos de Euler,  $\theta$ ,  $\varphi$  e  $\psi$ .



Para uma molécula simétrica relativamente a um dos eixos principais de inércia, os três momentos de inércia relativamente a estes eixos obedecem a,  $I_x = I_y \neq I_z$ . Nestas circunstâncias o Hamiltoniano de rotação pode escrever-se:

$$H_{rot} = \frac{p_\theta^2}{2I_x} + \frac{p_\psi^2}{2I_z} + \frac{(p_\phi - p_\psi \cos\theta)^2}{2I_x \sin^2\theta}$$

O cálculo clássico da contribuição rotacional para a capacidade térmica molar é também  $3R/2$ . Como se pode ver no Hamiltoniano de rotação temos três termos quadráticos contribuindo cada um com  $R/2$ . A temperatura característica de rotação é muito mais baixa que as temperaturas características de vibração pelo que se atinge o regime clássico para rotação e translação a temperaturas para as quais a contribuição das vibrações é desprezável, ou seja temos um calor específico molar total  $3R/2 + 3R/2 = 3R$ . Por exemplo, para uma molécula de 3 átomos não colineares como a molécula de água temos um total de 9 coordenadas espaciais e 9 coordenadas de momento para especificar o estado microscópico da molécula. Destas 3 coordenadas e 3 momentos são atribuídos a translação e 3 coordenadas e 3 momentos são atribuídos a rotação. As restantes 3 coordenadas e 3 momentos correspondem a modos de vibração. Temos, portanto 3 modos de vibração, correspondendo, a cada um, uma coordenada, um momento e uma frequência de oscilação,  $\omega_i$ . Os modos com frequências de oscilação mais baixas começam a contribuir a

temperaturas inferiores pois têm uma temperatura característica de vibração  $\Theta_{v,i} = \frac{\hbar\omega_i}{k_B}$  inferior. A

contribuição clássica para o calor específico molar, de cada modo independente, é naturalmente  $R$ . O tratamento dos gases de moléculas poliatômicas não é conceptualmente distinto do que foi descrito para as moléculas diatómicas: deve apenas ter-se em conta que temos mais um eixo de rotação independente<sup>2</sup> e que temos vários modos vibracionais.

## V.5 Gás Ideal Clássico:

### Funções de distribuição do Número de Partículas e das Velocidades

Pretendemos calcular o número médio de partículas que ocupam uma vizinhança  $d\vec{r}$  do ponto  $\vec{r}$  e que têm uma velocidade numa vizinhança  $d\vec{v}$  de  $\vec{v}$  que designamos pela quantidade  $f(\vec{r}, \vec{v})d\vec{r}d\vec{v}$ . A função  $f(\vec{r}, \vec{v})$  pode ser calculada a partir da igualdade:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) \rangle$$

onde  $\vec{r}_i$  e  $\vec{v}_i$  representam respectivamente a posição e a velocidade da partícula  $i$ . O produto das “funções delta de Dirac” seleciona as partículas que numa dada configuração se encontram na vizinhança  $d\vec{r}$  do ponto  $\vec{r}$  e  $d\vec{v}$  de  $\vec{v}$  em que estamos interessados: O integral das funções delta de Dirac sobre uma região que não contenha essas vizinhanças é nulo e o integral sobre uma região que contenha essas vizinhanças é unitário. Por exemplo podemos facilmente constatar que :

$$\int_V d\vec{r} \iiint_{-\infty < v_{x,y,z} < \infty} d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}) = N$$

<sup>2</sup> O Cálculo quântico dos níveis de energia rotacionais numa molécula poliatômica com um eixo de simetria de rotação pode encontrar-se em Introduction to Quantum Mechanics, Pauling & Wilson McGraw-Hill, 1935 página 275

dado que  $\int_V \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) d\vec{r} = 1$  e  $\int_{-\infty < v_x, v_y, v_z < \infty} d\vec{v} \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) = 1$ .

Efectuemos explicitamente esse cálculo para um gás ideal.

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{\int_{\text{Espaço o deFases}} \frac{d\mu}{N!h^{3N}} \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}\right)}{\int_{\text{Espaço o deFases}} \frac{d\mu}{N!h^{3N}} \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}\right)}$$

com  $d\mu = d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \cdots d\vec{p}_N$ . Integrando sobre cada um dos termos no somatório sobre a variável  $i$ , temos:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \sum_{i=1}^N \frac{\int_{\text{Espaço o deFases}} d\mu \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}\right)}{\int_{\text{Espaço o deFases}} d\mu \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}\right)}$$

que pode ainda simplificar-se, dada a independência dos vários integrais para:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \sum_{i=1}^N \frac{\int_{\vec{v}, \vec{p}_i} d\vec{r}_i d\vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)}{\int_{\vec{v}, \vec{p}_i} d\vec{r}_i d\vec{p}_i \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)}$$

Cada um dos  $N$  termos do somatório é igual: As integrações não dependem do índice  $i$  considerado. O integral sobre a variável  $\vec{r}_i$  dá a unidade no numerador e o volume do recipiente no denominador. Calculemos então o integral sobre o momento no numerador

$$\int_{\vec{p}_i} d\vec{p}_i \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) = \int_{\vec{v}_i} m^3 d\vec{v}_i \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2\right) = m^3 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right)$$

onde se efectuou a mudança de variável no integral de  $\vec{p}$  para  $\vec{v}$  a que corresponde a relação entre elementos de integração  $d\vec{p} = m^3 d\vec{v}$  (tenha em atenção que  $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$ ). Por outro lado o integral sobre o momento no denominador é um produto de 3 integrais de Gauss cujo valor já é conhecido:

$$\int_{\vec{p}_i} d\vec{p}_i \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}. \text{ Podemos então escrever,}$$

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{N}{V} \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} m^3 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right)$$

Esta expressão mantém-se válida para um gás ideal constituído por moléculas com graus de liberdade internos uma vez que os somatórios sobre os “estados internos” são efectuados independentemente e não são afectados pelas funções delta de Dirac cancelando-se mutuamente no numerador e denominador.

Calculemos agora o número médio de partículas com uma velocidade na vizinhança  $d\vec{v}$  de  $\vec{v}$  independentemente da posição espacial que ocupam,  $f(\vec{v})d\vec{v}$ . Claramente esta quantidade e  $f(\vec{r}, \vec{v})$  encontram-se relacionadas:

$$f(\vec{v}) = \int_V d\vec{r} f(\vec{r}, \vec{v}) = N \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} m^3 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right)$$

Embora  $f(\vec{r}, \vec{v})$  não seja facilmente calculável para um gás não ideal, ou um fluido clássico, (incluindo interações entre partículas) para o qual,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

podemos constatar que  $f(\vec{v})$  tem exactamente a mesma forma quando consideramos interações entre partículas. Esta quantidade pode escrever-se em termos dum valor médio:  $f(\vec{v})d\vec{v} = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) \right\rangle$ .

Quando se calcula a média o integral sobre as variáveis espaciais no numerador e no denominador cancelam-se mutuamente independentemente do valor da energia potencial de interação entre partículas. A expressão anteriormente encontrada para  $f(\vec{v})$  é conhecida por distribuição de velocidades de Maxwell e fornece-nos o número de partículas com velocidade numa vizinhança  $d\vec{v}$  de  $\vec{v}$  para um gás ideal, um fluido ou até um sólido clássicos.

### V.5.1 A distribuição de velocidades de Maxwell

Vamos agora calcular algumas velocidades médias que resultam da distribuição de Maxwell das velocidades. Podemos facilmente constatar que  $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$  isto é  $\langle \vec{v} \rangle = 0$ : o valor médio da velocidade segunda qualquer dos eixos cartesianos é nulo tal como a velocidade do recipiente que contém as partículas (como não podia deixar de ser). Este resultado é uma imediata consequência da função

integranda:  $\langle v_x \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z v_x f(\vec{v}) = 0$  ser uma função ímpar de  $v_x$  e portanto com um integral nulo sobre todo o eixo real.

Calculemos então  $\langle v_x^2 \rangle$ :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z v_x^2 f(\vec{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z v_x^2 \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} m^3 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right)$$

que é na verdade o produto de 3 integrais:

$$\langle v_x^2 \rangle = \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} m^3 \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v_x^2\right) \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v_y^2\right) \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v_z^2\right)$$

Os dois últimos integrais são iguais a  $\sqrt{\frac{2\pi}{m\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{m\beta}} = \frac{2\pi}{m\beta}$  e o primeiro pode obter-se de:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v_x^2\right) = -\frac{2}{m} \frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v_x^2\right) = -\frac{2}{m} \frac{d}{d\beta} \sqrt{\frac{2\pi}{m\beta}} = \sqrt{2\pi} \left( \frac{1}{\beta m} \right)^{3/2}$$

pelo que:

$$\langle v_x^2 \rangle = \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} m^3 \sqrt{2\pi} \left( \frac{1}{\beta m} \right)^{3/2} \frac{2\pi}{m\beta} = \frac{k_B T}{m}$$

Naturalmente o mesmo resultado se obteria para  $\langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$ . Em consequência, temos para a

velocidade quadrática média  $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m}$ . Este resultado é naturalmente

compatível com o valor esperado para a energia cinética média duma partícula:  $\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$ .

Podemos constatar que a temperatura nestes sistemas clássicos é uma medida directa da energia cinética média duma partícula através da relação anterior.

Pode ser útil saber qual o número de partículas com um dado valor do módulo da velocidade isto é, com um módulo da velocidade na vizinhança  $dv$  do valor  $v$  (Repare a ausência do sinal de vector em  $dv$  e  $v$ ) que designamos por  $f(v) dv$ . Esta quantidade pode ser obtida de  $f(\vec{v}) d\vec{v}$  integrando sobre todas as direcções do espaço. Esta integração é facilmente efectuada em coordenadas esféricas onde o elemento de volume  $d\vec{v}$  se escreve  $d\vec{v} = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi$ :

$$f(v) dv = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi f(\vec{v}) v^2 \sin\theta dv = N \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) dv$$

ou seja  $f(v) = N \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) dv$ . Poderíamos mostrar que o valor

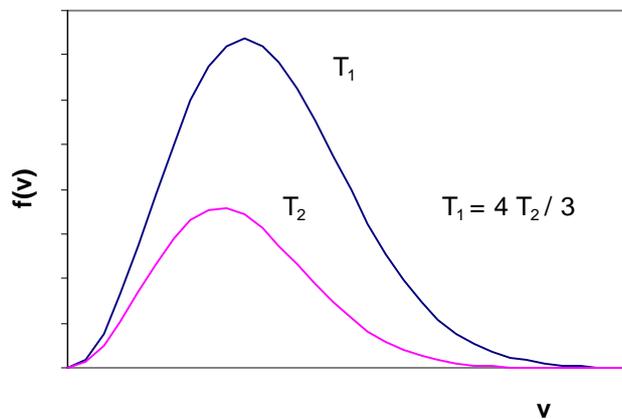
anteriormente calculado de  $\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$  é igual ao calculado de:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

A raiz quadrada da velocidade quadrática média é uma de várias velocidades que caracterizam a velocidade típica duma partícula:  $v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ . Por exemplo podemos calcular a velocidade escalar média:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v f(v) dv = \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) dv = \\ &= -\left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} 4\pi \frac{2}{m} \frac{d}{d\beta} \int_0^{\infty} v \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) dv = \\ &= -\left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} 4\pi \frac{2}{m} \frac{d}{d\beta} \left[ -\frac{1}{\beta m} \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) \right]_0^{\infty} = \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} 4\pi \frac{2}{m} \frac{d}{d\beta} \frac{1}{\beta m} = \\ &= \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} \end{aligned}$$

A distribuição do módulo de velocidade encontra-se representada, para duas temperaturas diferentes, na figura seguinte:



Esta distribuição tem um valor mais provável,  $\tilde{v}$  que cresce com a temperatura e que se obter de:

$$\frac{d}{dv} f(v) = 0$$

isto é,

$$\frac{d}{dv} \left( v^2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) \right) = 0$$

$$2v \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) - v^3 \beta m \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) = 0$$

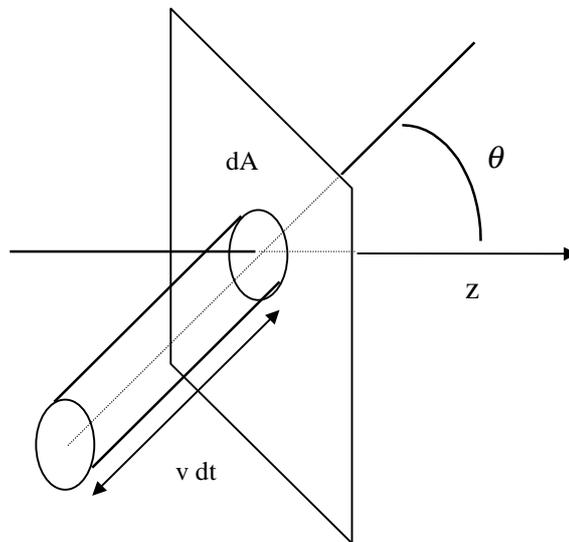
$$2 - v^2 \beta m = 0$$

ou seja,

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

## V.6 Fluxo de Partículas Incidentes numa Parede Cálculo cinético da Pressão

Vamos obter agora uma expressão para o fluxo de partículas, dum gás ideal clássico, incidentes numa parede do recipiente. Para isso vamos considerar um elemento de área da parede,  $dA$  e um intervalo de tempo  $dt$  e vamos perguntar, em primeiro lugar quantas partículas embatem na parede com uma velocidade  $\vec{v}$ . Verifica-se que todas as partículas que têm velocidade  $\vec{v}$  e que se encontrem no interior dum cilindro com um eixo paralelo a esta velocidade e comprimento  $v dt$  são capazes de atingir o elemento de área  $dA$  no tempo  $dt$ , como se mostra na figura seguinte:



Basta-nos, então, determinar quantas partículas se encontram no interior do cilindro com velocidade  $\vec{v}$ . Esta quantidade já é nossa conhecida e vem dada por  $f(\vec{r}, \vec{v}) V_C d\vec{v}$ , onde  $V_C$  representa o volume do cilindro que é dado por  $V_C = dA v dt \cos\theta$ . Note-se que as faces do cilindro não são perpendiculares ao eixo do cilindro: a normal à base do cilindro coincide com o eixo dos  $zz$  e o eixo do cilindro é paralelo à velocidade  $\vec{v}$  sendo  $\theta$  o ângulo entre estas duas direcções do espaço. Nestas circunstâncias o volume do cilindro é igual ao produto do seu comprimento pela área da base pelo coseno do ângulo entre a normal à base e o eixo do cilindro. Deve ainda salientar-se que só chocam com a parede partículas com uma velocidade  $\vec{v}$  que tenham uma componente  $v_z > 0$  ( $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ ) uma vez que só estas se aproximam da parede.

Podemos então definir um fluxo de partículas incidentes com velocidade  $\vec{v}$ ,  $\Phi(\vec{v})d\vec{v}$ :

$$\Phi(\vec{v})d\vec{v} = \frac{1}{dA dt} f(\vec{r}, \vec{v}) v dt dA \cos\theta d\vec{v} = \frac{N}{V} \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} v \cos\theta \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right) d\vec{v}$$

O fluxo total de partículas incidentes obtém-se da quantidade anterior integrando sobre todas os valores possíveis para a velocidade que obedecem à restrição  $v_z > 0$ :

$$\Phi_0 = \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{N}{V} \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} v \cos\theta \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right) v^2 \sin\theta$$

uma vez que  $\int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{2} [\sin^2\theta]_0^{\pi/2} = \frac{1}{2}$  e que  $\int_0^\pi \sin\theta d\theta = -[\cos\theta]_0^\pi = 2$  podemos

escrever:

$$\Phi_0 = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \int_0^\infty dv \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} v \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right) v^2 \sin\theta = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle$$

Uma expressão aproximada para  $\Phi_0$  poderia ser obtida se admitíssemos que a velocidade das partículas é sempre paralela aos eixos cartesianos. Teríamos, então, um número igual de partículas a mover-se segundo cada uma das 6 direcções e sentidos possíveis. O fluxo de partículas sobre uma das paredes seria nesta

aproximação grosseira  $\frac{\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle dt dA}{dt dA}$ , isto é,  $\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle$ . O cálculo rigoroso mostra que o factor

numérico é  $\frac{1}{4}$  e não  $\frac{1}{6}$ .

Se o recipiente tiver uma parede com uma abertura pequena (ou várias) o fluxo total de partículas de gás para o exterior é a uma densidade e temperaturas fixas:

$$\Phi_0 = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$$

que cresce com a temperatura e a densidade. Quando temos uma mistura de dois gases com iguais densidades o gás de massa molecular mais baixa tem um fluxo maior. Este efeito pode ser usado para efectuar a separação de dois gases diferentes. Quando o gás se encontra a uma dada pressão podemos usar

$P = \frac{N}{V} k_B T$  para obter:

$$\Phi_0 = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Podemos, agora, efectuar um cálculo cinético da pressão exercida pelo gás nas paredes do recipiente. Para isso temos que constatar em primeiro lugar que quando as partículas chocam com a parede perpendicular ao eixo dos  $z$ , as componentes  $v_x$  e  $v_y$  da velocidade não são alteradas enquanto a velocidade  $v_z$  passa a  $-v_z$  correspondendo a uma reflexão da partícula na parede. Isto significa que apenas exerce sobre as partículas uma força perpendicular a si mesma (por isso  $v_x$  e  $v_y$  não mudam) e que a energia cinética da partícula depois do choque é igual ao valor tomado por esta quantidade antes do choque. Existe, portanto uma variação da quantidade de movimento da parede  $2m v_z$  simétrica da variação da quantidade de movimento da partícula quando uma partícula choca com a parede. A força,  $dF$ , exercida sobre um elemento de área  $dA$  da parede vem então dada pela taxa de variação da quantidade de movimento provocada pelos choques das várias partículas. A pressão,  $P$ , é então a força por unidade de área:

$$P = \frac{dF}{dA} = \frac{\int_{v_z \geq 0} d\vec{v} \Phi(\vec{v}) dA 2m v_z}{dA} = \frac{N}{V} 2m \int_{v_z \geq 0} d\vec{v} \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} v_z^2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right)$$

com  $v_z = v \cos \theta$ . Recordando a expressão  $f(\vec{v}) = N \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right)$  e a definição

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{N} \int d\vec{v} f(\vec{v}) v_z^2 \quad \text{verificamos que :} \quad \int_{v_z \geq 0} d\vec{v} \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} v_z^2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2\right) = \langle v_z^2 \rangle / 2.$$

Nesta última expressão o factor  $1/2$  resulta da restrição a valores  $v_z \geq 0$  e do facto da função integranda ser uma função par de  $v_z$ . Dado que sabemos que  $\langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$  podemos escrever para o resultado final da pressão:

$$P = \frac{N}{V} k_B T$$

como era esperado.

## V.6 Mínimo da Energia Livre de Helmholtz em Equilíbrio

Vamos mostrar que a energia livre de Helmholtz toma um valor mínimo no equilíbrio para um sistema que tem uma temperatura e volume especificados. Seja  $Y$  uma variável macroscópica que pode variar livremente e calculemos a probabilidade desta variável tomar o valor  $y$ :

$$\rho(y) = \frac{1}{Z} \sum_E \Omega(E, y) \exp(-\beta E)$$

onde  $\Omega(E, y)$  representa o número de estados acessíveis ao sistema com energia  $E$  e propriedade  $Y$  igual a  $y$ . Uma vez que no somatório a função a somar toma um valor muito grande para o valor mais provável da energia do sistema,  $\tilde{E}$ , o valor de equilíbrio, podemos substituir o somatório pelo maior dos seus termos:

$$\rho(y) = \frac{1}{Z} \Omega(\tilde{E}, y) \exp(-\beta \tilde{E})$$

A entropia do sistema quando este tem a variável  $Y$  a tomar o valor  $y$  escreve-se:  $S(y) = k_B \ln \Omega(\tilde{E}, y)$  e portanto,

$$\rho(y) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{S(y)}{k_B} - \beta \tilde{E}\right) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{T S(y) - \tilde{E}}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{F(y)}{k_B T}\right)$$

onde se definiu a energia livre de Helmholtz do sistema quando  $Y$  toma o valor  $y$ ,  $F(y) = \tilde{E} - T S(y)$ .

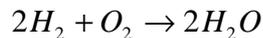
Assim o valor mais provável que  $Y$  toma é aquele que corresponde ao maior valor de  $\exp\left(-\frac{F(y)}{k_B T}\right)$  e portanto ao valor mínimo da energia livre de Helmholtz.

## V.7 Reacções Químicas entre misturas de Gases Ideais Clássicos.

Suponhamos que num recipiente de volume  $V$  e a uma temperatura  $T$  tenhamos uma mistura de gases ideais que podem reagir quimicamente uns com os outros. Para simplificar consideremos 3 gases diferentes que podem reagir de acordo com a reacção química:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 = 0$$

que se pode ler:  $\nu_1$  átomos da espécie  $A_1$  reagem com  $\nu_2$  átomos da espécie  $A_2$  para produzir  $\nu_3$  átomos da espécie  $A_3$ . Por exemplo a reacção química entre Hidrogénio e Oxigénio moleculares para produção de vapor de água escreve-se na forma usual,



corresponde a  $\nu_1 = -2$ ,  $\nu_2 = -1$ ,  $\nu_3 = 2$ , (desaparecem 2 moléculas de hidrogénio, uma de Oxigénio e aparecem 2 de água).

A energia livre de Helmholtz do sistema é função de  $T$ ,  $V$  e do número de partículas de cada espécie presentes,  $N_1$ ,  $N_2$  e  $N_3$ :  $F(T, V, N_1, N_2, N_3)$ . Enquanto as variáveis  $T$ ,  $V$  se encontram fixas as variáveis  $N_1$ ,  $N_2$  e  $N_3$  podem variar livremente. Os valores de equilíbrio correspondem, no entanto, aos valores que tornam a energia livre de Helmholtz mínima. Quando variam estas quantidades a energia livre de Helmholtz varia de acordo com:

$$dF = \sum_{i=1}^3 \left( \frac{dF}{dN_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} dN_i$$

A quantidade  $\mu_i = \left( \frac{dF}{dN_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}}$  é por definição o potencial químico da espécie  $i$ . Por outro lado as

variações  $dN_i$  ocorrem através da reacção química que impõe algumas restrições à forma como essa variação se processa:  $dN_1 = \lambda \nu_1$ ;  $dN_2 = \lambda \nu_2$ ;  $\dots$ . A condição de extremo para a energia livre de Helmholtz implica no equilíbrio,  $dF = 0$ , ou seja então:

$$\sum_{i=1}^3 \mu_i \nu_i = 0$$

Verificamos que a condição de equilíbrio se traduz numa relação entre os potenciais químicos de cada componente da mistura. Cada um dos gases pode ser considerado como um sistema que pode trocar partículas com os outros sistemas. No próximo capítulo vamos considerar em detalhe o equilíbrio entre sistemas deste tipo.

Vejamos, agora, qual a consequência da condição de equilíbrio deduzida. Relembremos a expressão do potencial químico dum gás ideal. A função de partição escreve-se:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{Z_{(trans)}^N Z_{(int)}^N}{N!} = \frac{V^N (Z_1')^N}{N!}$$

onde se separou a dependência do volume das restantes dependências. Note-se que  $Z_1'$  não depende nem do número de partículas,  $N$ , nem do volume,  $V$ , sendo apenas uma função da temperatura,  $T$ . O potencial químico vem então:

$$\begin{aligned} \mu &= \left( \frac{dF}{dN} \right)_{T,V} = -k_B T \left( \frac{d \ln Z}{dN} \right)_{T,V} = -k_B T \frac{d}{dN} (N \ln V - N \ln N + N + N \ln Z_1') \\ &= k_B T (\ln n - \ln Z_1') \end{aligned}$$

com  $n$ , o número de partículas por unidade de volume,  $\frac{N}{V}$ . A condição de equilíbrio escreve-se:

$$\sum_{i=1}^3 \mu_i \nu_i = k_B T \sum_{i=1}^3 (\ln n_i - \ln(Z_1')_i) \nu_i = 0$$

o que fornece após simplificações:

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i \ln n_i = \sum_{i=1}^3 \nu_i \ln(Z_1')_i$$

Tomando a exponencial de cada um dos membros da anterior equação podemos escrever:

$$n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} n_3^{\nu_3} = (Z_1')_1^{\nu_1} (Z_1')_2^{\nu_2} (Z_1')_3^{\nu_3} = K(T)$$

Esta expressão é conhecida por **lei da acção da massa** e é amplamente utilizada pelos químicos. A Física Estatística permite um cálculo microscópico da importante constante de equilíbrio químico  $K(T)$ . Para a reacção entre hidrogénio e oxigénio moleculares teríamos:

$$\frac{n_{H_2O}^2}{n_{H_2}^2 n_{O_2}} = K(T)$$

Podemos agora calcular a derivada de  $\ln K(T)$  em ordem à temperatura. Para isso vamos em primeiro lugar encontrar uma expressão para a energia livre de Helmholtz da mistura:

$$F(T, V, \{N_i\}) = -k_B T \ln \left( \prod_{i=1}^3 \frac{V^{N_i} (Z_1')_i^{N_i}}{N_i!} \right) = -k_B T \sum_{i=1}^3 N_i (\ln n_i + \ln(Z_1')_i)$$

onde os números de partículas,  $\{N_i\}$ , não são necessariamente os de equilíbrio. Agora, derivamos esta expressão em ordem à temperatura,

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_{\{N_i\}} = -S = \frac{F}{T} - k_B T \sum_{i=1}^3 N_i \frac{d}{dT} \ln(Z_1)_i$$

Calculemos agora a diferença entre os valores fora de equilíbrio e os valores de equilíbrio de cada um dos membros da anterior equação:

$$-\Delta S = \frac{\Delta F}{T} - k_B T \sum_{i=1}^3 \Delta N_i \frac{d}{dT} \ln(Z_1)_i$$

onde  $\Delta S = S(\{N_i\}, T, V) - S(\{N_i\}_0, T, V)$  e  $\Delta F = F(\{N_i\}, T, V) - F(\{N_i\}_0, T, V)$  e ainda  $\Delta N_i = N_i - N_i^0$  representam as diferenças entre os valores de equilíbrio e os valores de não equilíbrio das quantidades respectivas. Temos agora em atenção que  $\Delta N_i = \lambda v_i$  tal como é determinado pela reacção química a ter lugar ( $\lambda$  representa o número de “realizações” da reacção química que afastaram  $\{N_i\}$  do seu valor de equilíbrio). Podemos, pois, escrever:

$$\sum_{i=1}^3 v_i \frac{d}{dT} \ln(Z_1)_i = \frac{T\Delta S + \Delta F}{\lambda k_B T^2} = \frac{\Delta E}{\lambda k_B T^2}$$

onde se teve em atenção que a variação de energia do sistema é dada a temperatura constante por

$$\Delta E = \Delta F + T\Delta S = E(\{N_i\}, T, V) - E(\{N_i\}_0, T, V) = \sum_{i=1}^3 \lambda v_i e_i$$

onde  $e_i$  representa a energia associada a uma molécula do tipo  $i$ .

Dado que,  $\ln K(T) = \sum_{i=1}^3 v_i \ln(Z_1)_i$  a derivada em ordem à temperatura de  $\ln K(T)$ , escreve-se, então:

$$\frac{d}{dT} \ln K(T) = \frac{\Delta E}{\lambda k_B T^2} = \frac{\Delta e}{k_B T^2}$$

Dado que o volume do sistema é constante,  $\Delta E$  corresponde ao calor transferido do exterior do sistema para o sistema. A quantidade  $\Delta e = \frac{\Delta E}{\lambda} = \sum_{i=1}^3 v_i e_i$  representa, o calor absorvido por cada reacção

química realizada, isto é, quando o número necessário de moléculas dos reagentes fornece o correspondente número de produtos da reacção. Este calor pode ser positivo ou negativo: Para uma reacção endotérmica  $\Delta e > 0$ , há calor absorvido na reacção e  $K(T)$  cresce com o aumento da temperatura. Para uma reacção exotérmica  $\Delta e < 0$ , há calor libertado na reacção e  $K(T)$  decresce com o aumento da temperatura.

Suponhamos que se aumenta ligeiramente a temperatura do banho térmico exterior. Então  $\Delta E > 0$  entrando calor no sistema. O sistema “reage” no caso duma reacção endotérmica aumentando a concentração dos produtos da reacção e portanto “consumindo” a energia que entrou no sistema. No caso duma reacção exotérmica o sistema “reage” diminuindo a concentração dos produtos da reacção e portanto no sentido da reacção “inversa” que é endotérmica e consome energia. Deste modo o equilíbrio do sistema a uma dada temperatura é estável. Trata-se duma manifestação do principio de Le Chatelier que afirma que qualquer alteração nos parâmetros do sistema que o afastam do equilíbrio, origina processos que forcem o sistema a reencontrar o equilíbrio.

## Problemas do Capítulo V

15. Ver problema 3.3 Reif

Considere dois sistemas de spins  $A$  e  $A^I$  (ver problemas 7 e 12) colocados num campo magnético externo  $H$ . O sistema  $A$  consiste de  $N$  partículas localizadas de spin  $1/2$  e momento magnético  $\mu$ . De igual modo,  $A^I$  consiste em  $N^I$  partículas de spin  $1/2$  e momento magnético  $\mu^I$ . Os dois sistemas encontram-se inicialmente isolados com energias totais  $bN\mu H$  e  $b^I N^I \mu^I H$  respectivamente. São, então, colocados em contacto térmico um com o outro. Suponhamos que  $|b| \ll 1$  e  $|b^I| \ll 1$  de modo que se pode aproximar o número de estados de energia  $E$  por uma Gaussiana.

a) Na situação mais provável correspondente ao equilíbrio térmico final como é que a energia  $\tilde{E}$  do sistema  $A$  se relaciona com a energia  $\tilde{E}^I$  do sistema  $A^I$ ?

b) Qual é o valor da energia  $\tilde{E}$  do sistema  $A$ ?

c) Qual é o calor  $Q$  absorvido pelo sistema  $A$  quando passa da situação inicial à situação final de equilíbrio com  $A^I$ ?

d) Qual é a probabilidade  $\rho(E) dE$  do sistema  $A$  ter energia entre  $E$  e  $E+dE$ ?

e) Qual é a variância  $(\Delta^* E)^2 \equiv \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$  da energia do sistema  $A$  na situação final de equilíbrio?

f) Qual é o valor do desvio relativo em energia  $\left| \frac{\Delta^* E}{\tilde{E}} \right|$  no caso  $N^I \gg N$ ?

16. Considere dois sistemas  $A$  e  $A^I$  que são formados por gases ideais clássicos em que o número de partículas é  $N$  e  $N^I$ . Na situação inicial os dois sistemas têm energias  $E_0$  e  $E_0^I$  respectivamente. Os dois sistemas são colocados em contacto térmico.

a) Mostre que as energias mais prováveis no equilíbrio são:

$$\tilde{E} = \frac{N}{N + N^I} E^{(tot)} \quad e \quad \tilde{E}^I = E^{(tot)} - \tilde{E}$$

b) Qual a temperatura final de equilíbrio? Mostre que quando  $N \ll N^I$  (o sistema  $A$  pode ser visto como um termómetro) a temperatura de equilíbrio é igual à temperatura inicial de  $A^I$ ,  $T^I$ .

c) Calcule a variação de entropia total no processo,  $\Delta S^{(tot)}$  e mostre que é um valor positivo. A variação de entropia de cada um dos sistemas não é necessariamente positiva.

17. Para um sistema magnético de  $N^I$  momentos magnéticos  $\pm \mu \hat{z}$ , com interação mútua fraca, colocado num campo magnético  $\vec{H} = H \hat{z}$ , o número de estados com energia  $E^I$  ( $-N^I \mu H \ll E^I \ll N^I \mu H$ ) pode escrever-se,fs

$$\Omega^{\downarrow}(E^{\downarrow}) = \Omega^{\downarrow}(0) \exp\left(-\frac{(E^{\downarrow})^2}{2\sigma^2}\right)$$

com  $\sigma^2 = N^{\downarrow}(\mu H)^2$ .

a) Mostre que quando  $E^{\downarrow} > 0$  a temperatura do sistema é negativa.

b) Para um gás ideal podemos escrever, aproximadamente, para o número de estados de energia no intervalo entre E e E+dE,

$$\Omega(E) \cong \exp\left(\frac{S(E)}{k_B}\right) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2}\right)^{3N/2} \exp(5N/2)$$

Os dois sistemas foram colocados em contacto térmico tendo inicialmente uma energia total,  $E^{(tot)}$ . Mostre que as energias de equilíbrio são:

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= \frac{1}{2} \left( E^{(tot)} + \sqrt{(E^{(tot)})^2 + 6N\sigma^2} \right) \\ \tilde{E}^{\downarrow} &= \frac{1}{2} \left( E^{(tot)} - \sqrt{(E^{(tot)})^2 + 6N\sigma^2} \right)\end{aligned}$$

c) Mostre que seja qual for a temperatura inicial do sistema magnético (negativa por exemplo) a temperatura de equilíbrio é sempre positiva. Interprete este facto com base na segunda lei da Termodinâmica.

d) Pretende-se usar o sistema de gás ideal como um termómetro. Para isso consideramos o gás ideal como um sistema de tamanho muito menor que o sistema magnético. Toda a energia pode considerar-se neste limite como a energia do sistema magnético. Mostre que se a temperatura do sistema magnético for positiva a temperatura de equilíbrio é igual à temperatura do sistema magnético.

e) Nas condições da alínea anterior quando a temperatura inicial do sistema magnético é negativa,  $T_M < 0$ , a temperatura de equilíbrio, T, é positiva e dada por,

$$T = -\frac{2}{3} \frac{N^{\downarrow}}{N} \frac{(\mu H)^2}{k_B^2 T_M} > 0$$

f) Verifique os seguintes factos e comente:

- 1) No caso  $T_M < 0$  quanto menor N maior a temperatura de equilíbrio, T.
- 2) No caso  $T_M < 0$  quanto menor o valor absoluto de  $T_M$  maior a temperatura de equilíbrio T.
- 3) Para  $T_M > 0$  temos sempre  $T = T_M$ .

18. Considere um gás ideal clássico monoatômico composto por N partículas que ocupam um volume V e se encontram a uma temperatura T e

a) Calcule a função de partição.

b) Mostre que se verifica  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} Nk_B T$  e  $\langle P \rangle V = Nk_B T$ .

c) Calcule a entropia do sistema.

d) Calcule o potencial químico do sistema.

19. Considere um sistema de  $N$  osciladores harmónicos tridimensionais.

a) Calcule a função de partição no caso quântico e no caso clássico.

b) Calcule a energia média no caso quântico e no caso clássico.

c) No caso quântico e clássico calcule o potencial químico do sistema.

20. Considere um gás ideal clássico monoatômico, tal que o recipiente de volume  $V$ , que contém as partículas se encontra numa região do espaço onde existe um potencial externo uniforme  $V_0$  que actua cada partícula. A energia do sistema escreve-se,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + NV_0$$

a) Mostre que a energia livre de Helmholtz do sistema vem dada por,

$$F = NV_0 - k_B T \ln \left( \frac{V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \right)$$

b) Tendo em atenção a 1ª e 2ª leis da Termodinâmica,  $dE = TdS - pdV + \mu dN$  e a definição de energia livre de Helmholtz encontre a relação entre este potencial termodinâmico e o potencial químico  $\mu$ .

c) Obtenha para o potencial químico,

$$\mu = -k_B T \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \ln \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + V_0$$

pelo que se pode escrever  $\mu(V_0) = \mu(0) + V_0$ .

d) Considere um gás ideal num campo gravítico tal que o potencial externo que actua uma camada de gás de largura  $dz$  a uma altura  $z$  é  $V_0 = mgz$ . Mostre a condição de equilíbrio relativamente a trocas de partículas entre camadas,  $\mu(z + dz) = \mu(z)$  fornece,  $n(z) = n(0) \exp(-\beta mgz)$  onde  $n(z)$  é a densidade de partículas á altura  $z$ .

21. Demonstre que a entropia,  $S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$  se pode se escrever a partir da distribuição

canónica,  $\rho_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z}$  na forma  $S = -\sum_r \rho_r \ln \rho_r$ .

22. A energia potencial inter-atômica numa molécula diatômica pode aproximar-se por uma energia potencial harmónica,  $U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 - E_D$ , onde  $r$  representa a distancia inter-atômica,  $r_0$  a distância de equilíbrio e  $E_D$  a energia de dissociação da molécula. As vibrações da molécula podem reduzir-se ao problema do movimento duma partícula de massa  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  sujeita à energia potencial anterior. A energia quantica dos estados quânticos do oscilador harmónico são dadas por  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega - E_D$ , com  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  e  $n = 0,1,2,3,\dots$ . Para a molécula de  $\text{Cl}_2$  são conhecidos os seguintes valores experimentais:  $E_D = 2.475 \text{ eV}$ ,  $k = 321 \text{ N / m}$ ,  $r_0 = 1.988 \text{ \AA}$  e uma massa molar do Cloro igual a  $35.453 \text{ g}$ .

a) Calcule á temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) qual a razão entre a probabilidade de encontrar uma molécula no primeiro estado excitado e a probabilidade de a encontrar no estado fundamental. A partir do resultado comente sobre a validade da aproximação harmónica.

b) Mostre que a função de partição vibracional duma molécula se escreve:

$$Z_{1,vib} = \frac{\exp(\beta E_D)}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)}$$

Para um gás de  $N$  moléculas diatômicas mostre que a contribuição vibracional para função de partição se escreve:

$$Z_{vib} = (Z_{1,vib})^N$$

c) Obtenha uma expressão para a energia média vibracional do gás.

d) Mostre que a contribuição vibracional para capacidade calorífica do gás vem dada por,

$$C_V = C_P = Nk_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{\exp(\beta \hbar \omega)}{(\exp(\beta \hbar \omega) - 1)^2}$$

e) Calcule os limites de baixa e alta temperatura para  $C_V$ . Compare o limite de alta temperatura com o valor esperado com o fornecido por um tratamento clássico.

23. Considere uma molécula diatômica heteronuclear. Os níveis quânticos de energia rotacional da molécula podem escrever-se,

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1)$$

com  $l = 0, 1, 2, \dots, \infty$ , e  $I$  o momento de inércia da molécula. Para cada valor de  $l$  existem  $(2l+1)$  estados, isto é, cada nível de energia tem uma degenerescência dada por esta quantidade.

a) Escreva uma expressão para a função de partição rotacional duma molécula.

b) Usando a formula de Euler-Maclaurin,

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} \left( \frac{df}{dx} \right)_{x=0} + \frac{1}{720} \left( \frac{d^3 f}{dx^3} \right)_{x=0} + \dots$$

obtenha uma aproximação para a função de partição rotacional duma molécula.

c) A partir da função de partição obtida anteriormente calcule a contribuição rotacional para a função de partição dum gás de moléculas diatómicas e a correspondente contribuição para a energia média do sistema.

d) Deduza que a contribuição para a capacidade calorífica se pode escrever:

$$C_V = C_P = Nk_B \left( 1 + \frac{1}{45} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right)$$

com  $\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ .

e) Calcule o limite de temperatura infinita na anterior expressão e compare com o esperado com base no teorema da equipartição. Qual o papel de  $\Theta_r$  quando falamos em regimes de baixa e alta temperatura?

f) A expressão anterior para  $C_V$  não pode ser válida quando a temperatura se aproxima de 0. Porquê? Calcule uma expressão para a função de partição rotacional válida a temperaturas muito baixas. e demonstre que neste limite.

$$C_V = C_P \cong 12Nk_B \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right)$$

g) Represente gráficamente a capacidade calorífica em função da temperatura mostrando que esta quantidade tem um máximo.

24.

Considere as seguintes moléculas diatómicas para as quais os parâmetros  $\theta_r$  e  $\theta_v$  são os especificados. Qual o calor específico molar dos gases formados por estas moléculas diatómicas a uma temperatura de 300°K? (Despreza-se o facto de algumas das moléculas consideradas serem moléculas homo-nucleares).

Molécula	$\theta_r$ (K)	$\theta_v$ (K)
$H_2$	85.5	6140
$CO$	2.77	3120
$O_2$	2.09	470
$Br_2$	0.177	140

25. (Problema 6.3 Reif)

Um sólido a uma temperatura absoluta  $T$  é colocado num campo magnético externo de 30000 Gauss (1Tesla = 10000 Gauss). O sólido contém átomos com momentos magnéticos que interagem debilmente entre si tais que a energia de cada átomo no campo magnético é  $\pm\mu H$ .

a) Se o momento magnético for igual ao magnetão de Bohr,  $\mu = 0.927 \times 10^{-20} \text{ ergs/Gauss}$  (1 erg =  $10^{-7}$  Joule), qual a temperatura a que é necessário fazer descer o sistema para que mais de 75% dos átomos se encontrem com os momentos magnéticos paralelos ao campo magnético externo.

b) Suponha um sólido que não contém muitos átomos magnéticos mas sim muitos prótons (por exemplo Parafina) que têm um momento magnético  $\mu = 1.41 \times 10^{-23} \text{ ergs/Gauss}$ . Qual a temperatura a que temos de fazer descer este sólido para obter um alinhamento de 75% dos momentos magnéticos com o campo externo?

26.

A energia magnética dum átomo na presença dum campo magnético,  $H$ , é da forma  $\varepsilon = -g\mu_0 m H$

(onde  $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_e c}$  representa o magnetão de Bohr e  $g$  representa um número : o factor  $g$  de Landé). O

número quântico  $m$  toma os valores  $-J, -J+1, -J+2, \dots, 0, \dots, J-1, J$ . Um sólido formado por  $N$  átomos deste tipo encontra-se em contacto com um banho térmico a uma temperatura  $T$ .

a) Determine o momento magnético total médio do sistema, isto é a Magnetização:  $\langle M \rangle = \langle \sum_{i=1}^N g\mu_0 m_i \rangle$ . Considere os limites de baixa e alta temperaturas.

b) Determine a susceptibilidade magnética:  $\chi_T = \left( \frac{d \langle M \rangle}{dH} \right)_{H=0}$ , mostrando que esta quantidade vem dada por:

$$\chi_T = N \frac{(g\mu_0)^2 J(J+1)}{3k_B T}$$

que é conhecida pela lei de Curie.

c) Demonstre que a susceptibilidade magnética se pode escrever:

$$\chi_T = \beta \left( \langle M^2 \rangle_{H=0} - \langle M \rangle_{H=0}^2 \right)$$

onde as médias do lado direito da equação são tomadas para um campo externo nulo.

27. (ver Problema 7.14 Reif)

Considere um conjunto de  $N$  átomos magnéticos que interagem debilmente a uma temperatura  $T$  e descreva a situação dum ponto de vista clássico. Cada momento magnético  $\vec{\mu}$  pode fazer um ângulo arbitrário relativamente a uma dada direcção do espaço (seja esta direcção a direcção  $zz$ ). Na ausência dum campo magnético todas as direcções do espaço são igualmente prováveis. Na presença dum campo magnético aplicado segundo a direcção  $Z$  a energia de cada atomo magnético depende da orientação relativa do seu momento magnético e do campo magnético:  $\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta$ .

a) Calcule o valor da Magnetização média :  $\langle \vec{M} \rangle = \langle \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \rangle$ .

b) Compare o valor de  $\langle M_z \rangle$  com o valor fornecido pelo cálculo quântico efectuado no problema 26 tomando o limite apropriado de elevada temperatura.

28. Considere um sistema de  $N$  dipolos eléctricos independentes, cada um com momento dipolar eléctrico  $\vec{p}_e$  de módulo  $p_e$ . A energia dum destes dipolos num campo eléctrico  $\vec{E} = E \hat{z}$  é dada por  $\varepsilon = -\vec{p}_e \cdot \vec{E} = -p_e E \cos \theta$ . Especificar um estado dum dipolo corresponde a fixar uma orientação no espaço  $(\theta, \varphi)$ . O elemento infinitesimal de integração é o ângulo sólido infinitesimal  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ .

a) Calcule a função de partição,  $Z_1$  para um dipolo.

b) Mostre que o momento dipolar médio na direcção  $\hat{z}$  se escreve:

$$\langle p_{e,z} \rangle = \langle p_e \cos \theta \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_1$$

c) Efectue o cálculo obtendo,

$$\langle p_{e,z} \rangle = p_e \left( \coth(\beta p_e E) - \frac{1}{\beta p_e E} \right)$$

d) Mostre que  $\langle p_{e,x} \rangle = \langle p_{e,y} \rangle = 0$  e interprete este facto.

e) Uma vez que  $\beta p_e E$  é um numero pequeno a temperaturas altas ( onde aliás a teoria se aplica) mostre que a polarização eléctrica  $P$ , isto é o momento dipolar total médio na direcção do campo e por unidade de volume vem dado por:

$$P = \frac{N}{V} p_e^2 \frac{E}{3k_B T}$$

Nota:  $\coth(x) \cong \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$  para  $x \ll 1$ .

f) Atendendo a que,  $P = \varepsilon_0 \chi E$ , onde  $\varepsilon_0$  é a constante dieléctrica do vazio,  $\chi$  a susceptibilidade dieléctrica, e ainda que a constante dieléctrica relativa se define por  $\varepsilon_r = (1 + \chi)$  obtenha uma expressão para esta quantidade em termos dos parâmetros microscópicos que caracterizam o sistema.

g) Sabendo que a molécula de  $H_2O$  tem um momento dipolar eléctrico permanente,  $p_e = 0.62 \times 10^{-29} \text{ Cm}$  estime  $\epsilon_r$  para o vapor de água à temperatura de  $100^\circ\text{C}$  e a uma pressão duma atmosfera ( $10^5 \text{ N / m}^2$ ). Considere que o vapor de água se comporta como um gás ideal.

29. (ver Problema 7.2 Reif)

Um recipiente de altura  $L$  e uma área da base  $A$  contém um gás clássico de partículas pontuais cuja interacção pode ser desprezada. As partículas de massa  $m$  encontram-se num campo gravítico que actua na direcção  $z$ , perpendicular á base do recipiente. Seja  $g$  a aceleração da gravidade. O sistema encontra-se em equilíbrio a uma temperatura  $T$ . A energia duma destas partículas é então:

$$E = \frac{\bar{p}^2}{2m} + mgz$$

a) Mostre que a energia média duma partícula é dada por:

$$\langle E \rangle = \frac{5}{2} k_B T - \frac{mgL}{\exp\left(\frac{mgL}{k_B T}\right) - 1}$$

b) Calcule o calor específico a volume constante,  $C_V$ .

c) Mostre que no limite de baixas temperaturas  $T \rightarrow 0$  temos para o calor específico,  $C_V \rightarrow \frac{5}{2} k_B$  e no

limite de altas temperaturas  $T \rightarrow \infty$  temos  $C_V \rightarrow \frac{3}{2} k_B$ .

d) Calcule a energia potencial média do sistema.

30. Considere um sistema que possui  $g_1$  estados de energia  $\epsilon_1$  e  $g_2$  estados de energia  $\epsilon_2$ . Este sistema encontra-se em contacto com um reservatório térmico a uma temperatura  $T$ .

a) Escreva a função de partição do sistema.

b) Calcule a energia média do sistema.

c) Demonstre que se pode escrever a entropia como,

$$S = k_B \left[ \ln g_1 + \ln \left( 1 + \frac{g_2}{g_1} \exp(-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1)) \right) + \frac{\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{1 + \frac{g_1}{g_2} \exp(-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1))} \right]$$

d) Calcule os limites  $T \rightarrow 0$  e  $T \rightarrow \infty$  da entropia e interprete o resultado.

e) Verifique que se pode escrever a anterior expressão para  $S$  na forma,

$$S = - \sum_r \rho_r \ln \rho_r$$

31. Considere um gás ideal clássico no limite relativista extremo, isto é, no limite em que a energia duma partícula se escreve  $E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} \cong pc$  com  $c$ , a velocidade da luz e a quantidade de movimento  $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ . Este gás encontra-se confinado a um recipiente de volume  $V$ .

a) Mostre que a função de partição para uma partícula,  $Z_1$ , se escreve:

$$Z_1 = 8\pi \left( \frac{k_B T}{c} \right)^3 V$$

e obtenha a função de partição para um sistema de  $N$  partículas.

Nota:  $\int_0^{\infty} \exp(-x)x^n dx = n!$

b) Deduza as relações termodinâmicas para a pressão  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}$  e para a entropia  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}$  em termos da energia livre de Helmholtz,  $F$ .

c) Mostre que se tem  $E = 3Nk_B T$  e  $PV = Nk_B T$  e portanto  $P = \frac{E}{3V}$ .

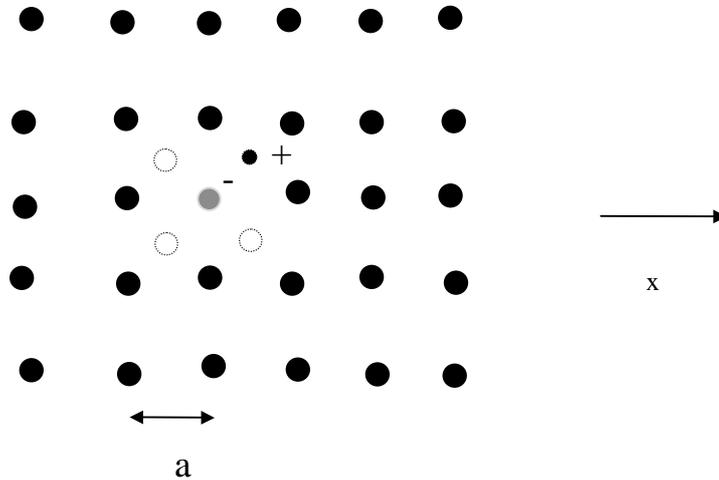
d) Mostre que  $S = Nk_B \left( \ln \frac{V}{N} + 3 \ln T + \sigma_0 \right)$  com  $\sigma_0 = \ln \left( 8\pi \left( \frac{k_B}{hc} \right)^3 \right) + 4$

e) Calcule as capacidades caloríficas,  $C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$  e  $C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N}$  demonstrando que

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{4}{3}.$$

32. (ver Problema 6.8 Reif)

O seguinte modelo bidimensional descreve uma situação física de interesse. Um sólido a temperatura absoluta  $T$  contém  $N$  impurezas do tipo A por  $cm^3$  do material, que são átomos que substituem os átomos do material que ocupam os nodos duma rede bidimensional ordenada. Por cada átomo de impureza do tipo A existe uma impureza do tipo B (um átomo mais leve) que pode ocupar uma posição intersticial, isto é no centro de cada quadrado da rede, como se vê na figura. As impurezas do tipo A capturam um electrão a impurezas do tipo A ficando carregadas negativamente. Em volta duma impureza do tipo A existem quatro locais intersticiais onde, na ausência de campo eléctrico, é igualmente provável encontrar uma impureza do tipo B. O espaçamento entre átomos na rede designa-se por  $a$ . Aplicando um pequeno campo eléctrico ao longo da direcção  $x$ , calcule a polarização eléctrica, isto é o momento dipolar eléctrico médio por unidade de volume na direcção  $x$ .



33. (Ver Problema 6.9 Reif)

Um fio de raio  $r_0$  coincide com o eixo dum cilindro metálico de raio  $R$  e comprimento  $L$ . O fio encontra-se a uma diferença de potencial  $V$  relativamente ao cilindro metálico. Todo o sistema encontra-se a uma temperatura  $T$ . Os electrões emitidos pelos metais quentes formam um gás diluído de electrões que preenche o recipiente cilindrico e que se encontra em equilíbrio com este a uma temperatura  $T$ . A densidade destes electrões é tão pequena que a sua repulsão electrostática mútua pode ser ignorada.

a) A partir do Teorema de Gauss do electromagnetismo obtenha uma expressão para o campo electrostático a uma distância  $r$  do eixo do cilindro ( $r_0 < r < R$ ). Pode assumir-se que o comprimento  $l_0$  do cilindro é muito grande pelo que os efeitos das extremidades se podem ignorar.

b) Em equilíbrio térmico, os electrões formam um gás de densidade variável que preenche todo o espaço entre o fio e a superfície do cilindro. Determine a dependência da densidade de carga,  $\rho(r)$ , com a distância  $r$ .

c) Pela condição de ausência de gradiente de potencial químico no sistema (ver problema 20) deduzza, por outro método, o resultado anterior.

34. (Ver Problema 6.10 Reif)

Uma solução diluída de macro-moléculas (moléculas grandes de interesse biológico como por exemplo proteínas) encontra-se a uma temperatura  $T$  numa ultracentrífuga rodando com velocidade angular  $\omega$ . A aceleração centrípeta que actua numa partícula de massa  $m$  é  $\omega^2 r$  e pode ser substituída por uma força centrífuga equivalente  $m \omega^2 r$  no sistema de referência que roda com velocidade angular  $\omega$ .

a) Determine como varia a densidade de moléculas  $\rho(r)$ , com a distância ao eixo de rotação.

b) Mostre quantitativamente como o peso molecular das macro-moléculas pode ser determinado se a razão das densidades às distâncias  $r_1$  e  $r_2$ ,  $\frac{\rho_1}{\rho_2}$  fôr determinado por meios ópticos.

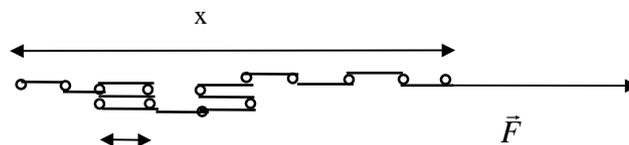
35. ( Problema 7.3 Reif)

Um recipiente isolado termicamente encontra-se dividido em dois compartimentos tendo o compartimento da direita um volume  $b$  vezes maior que o compartimento da esquerda. O compartimento da esquerda contém  $V$  moles dum gás ideal a uma temperatura  $T$  e pressão  $P$ . O compartimento da direita também contém  $V$  moles dum gás ideal a uma temperatura  $T$ . A divisória é removida. Calcule:

- A pressão final da mistura de gás em termos de  $P$
- A variação total de entropia se os gases são diferentes.
- A variação total da entropia se os gases são iguais.

36. (Problema de Teste da Fac. Ciências Porto, Ver Problema 7.5 Reif )

Considere uma cadeia unidimensional consistindo em  $N$  elementos articulados livremente e de comprimento  $a$ , de forma a que o conjunto apresenta um comprimento efectivo  $x$  (ver figura).



a) Mostre que a entropia desta cadeia é:

$$S(x) \cong Nk_B \left[ \ln 2 - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{x}{Na} \right) \ln \left( 1 + \frac{x}{Na} \right) - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x}{Na} \right) \ln \left( 1 - \frac{x}{Na} \right) \right]$$

b) Mostre que se a cadeia estiver em equilíbrio com um banho térmico à temperatura  $T$ , para que se apresente com um comprimento  $x$  é necessária a aplicação de uma força,

$$F = \frac{N k_B T}{2a} \ln \left( \frac{1 + \frac{x}{Na}}{1 - \frac{x}{Na}} \right) \cong \frac{k_B T}{a^2} x$$

Comentário (não incluído no teste): Cada elemento articulado da cadeia pode encontrar-se em dois estados  $s_i = \pm 1$ . Quando um dos elementos passa dum estado a outro o comprimento da cadeia varia de  $2a$  e a força produz um trabalho  $2Fa$ , positivo quando  $x$  aumenta e negativo quando  $x$  diminui. Quando o trabalho é positivo a energia do sistema diminui pelo que  $E = -Fx$  com  $x = a \sum_{i=1}^N s_i$ . Resolva a alínea

b) a partir do ensemble micro-canónico e a partir do ensemble canónico.

37.

O modelo de Einstein dum sólido considera que todos os átomos que o constituem se comportam como osciladores harmónicos quânticos independentes de frequência angular  $\omega_E$ . A energia dos estados de cada um destes átomos escreve-se  $\mathcal{E} = -\mathcal{E}_0 + n\hbar\omega_E$  com  $n = 0, 1, 2, \dots$ . A quantidade  $\mathcal{E}_0 > 0$  representa a

energia mínima necessária para remover um átomo ao sólido no zero absoluto. Os átomos podem considerar-se distinguíveis uma vez que se encontram a oscilar em torno a posições de equilíbrio diferentes.

a) Mostre que a função de partição do sistema vem dada por:

$$Z = \exp(N\beta\varepsilon_0) (1 - \exp(-\beta\hbar\omega_E))^{-N}$$

b) Calcule o potencial químico do sistema.

c) O sólido encontra-se em equilíbrio com o seu vapor a uma temperatura T. Estes dois sistemas trocam partículas entre si. Considerando que o vapor pode ser considerado um gás ideal cujo potencial químico é dado por,

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

mostre que a pressão de vapor do sólido é dada por,

$$p(T) = \exp(-\beta\varepsilon_0) (1 - \exp(-\beta\hbar\omega_E)) \beta^{-5/2} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2}$$

d) Discuta a dependencia da pressão de vapor com  $\varepsilon_0$  e a temperatura.

38. (Ver Problema 7.23 Reif)

Numa experiência de feixes moleculares, a fonte é um tubo que contém Hidrogénio a uma pressão  $\bar{p}_s = 0.15 \text{ mm Hg}$  e a uma temperatura de  $T=300^\circ\text{K}$ . Na parede do tubo existe uma abertura de  $20 \text{ mm} \times 0.025 \text{ mm}$ , que comunica com uma região onde existe um vácuo elevado. Na direcção oposta à abertura e à distância de um metro existe outra abertura, paralela á primeira e com as mesmas dimensões. Esta abertura encontra-se na parede dum recipiente (detector) no qual se pode medir a pressão  $\bar{p}$ .

a) Quantas moléculas de  $\text{H}_2$  abandonam a abertura da fonte por segundo?

b) Quantas moléculas de  $\text{H}_2$  chegam à abertura do detector por segundo?

c) Qual é a pressão,  $\bar{p}_d$ , no detector quando se atinge o regime estacionário tal que  $\bar{p}_d$  é independente do tempo.

39. Um balão esférico encontra-se cheio dum gás a uma temperatura T. No exterior do balão o mesmo gás encontra-se a uma pressão constante  $p_A$ . O alão encontra-se a perder gás por uma pequena abertura de área A.

a) Mostre que a taxa de variação do número de moléculas no interior do balão é dada por,

$$\frac{dN}{dt} = \left( -\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \frac{N}{V} + \frac{p_A}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right) A$$

b) Se não variar o volume do balão mostre que se atinge o equilíbrio de uma forma exponencial com uma constante de tempo dada por,

$$\tau^{-1} = \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$$

Indique explicitamente essa dependência no tempo.

c) Suponha agora que o raio do balão,  $R$ , pode variar à medida que perde massa. Para simplificar considere a situação na qual no exterior do balão se fez vácuo ( $p_A = 0$ ). Admitimos ainda que a parede do balão exerce uma força elástica proporcional à sua área de modo que a pressão do gás no interior do balão é sempre constante e igual a  $p_0$ . As forças de pressão do gás no interior sobre as paredes do balão equilibram a força elástica referida. Encontre a dependência no tempo do número de partículas no interior do balão mostrando que este se esvazia completamente quando,

$$t = \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}} \frac{R(0)^3}{A}$$

onde  $R(0)$  é o raio inicial do balão. Comente a dependência deste tempo nas várias quantidades.

40. (ver problema 7.28 Reif)

Uma caixa de volume  $V$  contém um gás ideal de peso molecular  $\mu$  a uma temperatura  $T$  e encontra-se dividida em duas partes iguais. Inicialmente a pressão do lado esquerdo é  $p_1(0)$  e a pressão do lado direito é  $p_2(0)$ . Um pequeno buraco de área  $A$  é introduzido na divisória abrindo uma válvula de modo que as moléculas podem passar dum lado para o outro.

a) Encontre a pressão  $p_1(t)$  do gás no lado esquerdo da caixa em função do tempo.

b) Calcule a mudança de entropia  $\Delta S$  do gás inteiro depois de se ter atingido a situação final de equilíbrio.

41. Temos dois compartimentos L e R, de igual volume que comunicam por uma parede onde existem numerosos buracos cuja área total é  $A$  (trata-se de uma parede de material poroso). No compartimento L existem dois gases de pressões parciais,  $p_A^L$  e  $p_B^L$  de massas moleculares  $m_A$  e  $m_B$ . Estas pressões parciais são mantidas constantes fazendo renovar o gás que se encontra nesse compartimento. No compartimento R existe um dispositivo que retira partículas de ambos os gases a uma taxa  $-FN$  onde  $N$  representa o número de partículas de um dado gás no compartimento.

a) Mostre que a taxa de variação no tempo do número de partículas de cada um dos gases no compartimento R é

$$\frac{dN_A}{dt} = -FN_A - \frac{1}{4} \langle v_A \rangle \frac{N_A}{V} A + \frac{p_A^L}{\sqrt{2\pi m_A k_B T}} A$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -FN_B - \frac{1}{4} \langle v_B \rangle \frac{N_B}{V} A + \frac{p_B^L}{\sqrt{2\pi m_B k_B T}} A$$

b) Quando  $F \gg \frac{1}{4} < v > \frac{A}{V}$  para qualquer dos gases mostre que as pressões parciais dos gases no compartimento R são em regime estacionário,

$$p_A^R \cong p_A^L \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_A}} \frac{A}{VF}$$

$$p_B^R \cong p_B^L \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_B}} \frac{A}{VF}$$

c) Mostre que se  $m_A < m_B$  a mistura de gases no compartimento R está enriquecida no gás mais leve relativamente ao que acontece no compartimento L.

d) Suponha que temos vários compartimentos idênticos ao compartimento R que comunicam sucessivamente entre si por paredes porosas. Mostre que a razão entre as pressões parciais dos gases no compartimento n é dada por

$$\frac{p_A^n}{p_B^n} = \left( \frac{m_B}{m_A} \right)^{n/2} \frac{p_A^R}{p_B^R}$$

Quando o gás A é  $U^{235}F_6^{19}$  e o gás B de  $U^{238}F_6^{19}$  cuja pressão parcial relativa no compartimento R é  $\frac{p_A^R}{p_B^R} \cong 0.01$ , tendo em conta a abundância natural dos dois isótopos de Urânio, calcule o número de compartimentos necessário para que na mistura final os dois gases tenham pressões parciais iguais.

42. (Ver Problema 7.30 Reif)

As moléculas dum gás ideal monoatômico escapam-se por uma abertura de reduzidas dimensões existente na parede dum recipiente que é mantido a uma temperatura T.

a) Através dum raciocínio físico (sem efectuar cálculos) espera ou não que a energia cinética média média numa partícula no feixe,  $\bar{\mathcal{E}}_0$  seja maior, menor ou igual que a energia cinética média numa partícula no interior do recipiente  $\bar{\mathcal{E}}_i$ .

b) Calcule  $\bar{\mathcal{E}}_0$  para uma molécula no feixe incidente e exprima o seu resultado em termos de  $\bar{\mathcal{E}}_i$ .

43 (ver Problema 7.31, Reif)

Um recipiente contém gás a uma pressão  $\bar{p}$  e tem numa das suas paredes uma pequena abertura de área A através da qual as moléculas podem passar para uma região onde existe o vácuo. Nesta região, directamente em frente da abertura está suspenso um disco circular de raio R. Está orientado de modo que a normal á sua

superfície aponta na direcção da abertura. Assumindo que as moléculas do feixe chocam elásticamente com este disco calcule a força exercida no disco pelo feixe molecular.

44. (UC, Berkeley)

Assuma que a reacção  $\text{H} \rightarrow \text{p} + \text{e}$ , em que um átomo de Hidrogénio se “dissocia” num protão e num electrão ocorre em equilíbrio térmico a uma temperatura de  $4000^\circ\text{K}$  num gás diluído com uma neutralidade global de carga.

a) Escreva o potencial químico de cada gás em termos das respectivas concentrações por unidade de volume de cada espécie,  $n_H, n_p, n_e$ . Use para “zero” da energia a energia dum protão e dum electrão afastados e em repouso. Considere também que o átomo de Hidrogénio se encontra sempre no estado fundamental cuja energia é  $-E_D$  relativamente ao “zero” de energia considerado. Tenha em atenção que a degenerescência de spin do electrão e do protão é 2 enquanto a degenerescência associada ao átomo de hidrogénio no estado fundamental é o produto destas duas quantidades, isto é, 4.

b) Considere a condição de equilíbrio químico e estime a concentração  $n_e$  em função de  $n_H$  e de T. Tenha em atenção que  $n_e = n_p$ .

c) Estime a concentração electrões e protões quando o gás de Hidrogénio atómico se encontra ionizado a metade:  $n_H = n_p = n_e$ .

## VI. Sistemas que trocam partículas a volume e temperatura constantes A distribuição Macro-Canónica.

Quando dois sistemas, A e A' em contacto podem trocar calor e partículas podemos verificar que a condição de maximização da entropia do sistema total composto pelos dois sistemas corresponde a uma igualdade das temperaturas e do potencial químico dos dois sistemas. Seja  $S^{(tot)}(E, N)$  a entropia do sistema total quando A tem energia E e número de partículas N. Esta entropia escreve-se como a soma da entropia de A com a entropia de A' :

$$S^{(tot)}(E, N) = S(E, N) + S'(E^{(tot)} - E, N^{(tot)} - N)$$

que toma um valor máximo para  $dS^{(tot)} = 0$  ou seja:

$$dS^{(tot)} = 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N dE + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E dN - \left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{N'} dE - \left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{E'} dN$$

Tendo em atenção que para cada um dos sistemas se escreve:  $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$  e  $\left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{N',V'} = \frac{1}{T'}$  e

ainda  $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$  e  $\left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{E',V'} = -\frac{\mu'}{T'}$  obtemos para a condição de equilíbrio.

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)dE - \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu'}{T'}\right)dN = 0$$

que se verifica para quaisquer dE e dN quando

$$T = T'$$

$$\mu = \mu'$$

A passagem duma partícula do sistema A ao sistema A' pode ser vista como uma "reação química" (ver capítulo anterior) na qual se "perde" uma partícula em A e se ganha uma partícula de A'. A esta reação corresponde  $\nu_1 = -1$  e  $\nu_2 = 1$  e a condição de equilíbrio  $\sum_{i=1}^2 \nu_i \mu_i$  não é mais que a condição de igualdade dos potenciais químicos  $\mu_1 = \mu_2$ .

Consideramos agora um sistema A que pode trocar partículas com um sistema A', maior que A. O sistema total composto por A e A' pode ser visto como um sistema isolado. Quando o sistema A se encontra num estado "r" de energia  $E_r$  e tem  $N_r$  partículas. O número de estados acessíveis ao sistema total quando A se encontra no estado "r" é dado pelo número de estados de A' nos quais este sistema tem energia  $E^{(tot)} - E_r$  e número de partículas  $N^{(tot)} - N_r$ . onde  $E^{(tot)}$  e  $N^{(tot)}$  representam a energia total e o número total de partículas do sistema total.

A probabilidade do estado "r" vem dada por:

$$\rho_r = \frac{\Omega'(E^{(tot)} - E_r)}{\Omega^{(tot)}}$$

onde  $\Omega^{(tot)}$  representa o número total de estados acessíveis ao sistema total.

Quando  $E_r \ll E^{(tot)}$  e  $N_r \ll N^{(tot)}$  é possível fazer uma expansão em volta do ponto  $E_r = 0$  e  $N_r = 0$ . A expansão do logaritmo,  $\ln \rho_r$  fornece uma melhor aproximação. Assim temos,

$$\begin{aligned} \ln \rho_r = & -\ln \Omega^{(tot)} + \ln \Omega'(E^{(tot)}, N^{(tot)}) + \frac{\partial}{\partial E'} \Omega'(E', N') \Big|_{\substack{E'=E^{(tot)} \\ N'=N^{(tot)}}} (-E_r) + \\ & + \frac{\partial}{\partial N'} \Omega'(E', N') \Big|_{\substack{E'=E^{(tot)} \\ N'=N^{(tot)}}} (-N_r) \end{aligned}$$

Tendo em atenção que  $\frac{\partial}{\partial E'} \Omega'(E', N') = \frac{\partial}{\partial E'} \frac{S'}{k_B} = \beta'$  e  $\frac{\partial}{\partial N'} \Omega'(E', N') = \frac{\partial}{\partial N'} \frac{S'}{k_B} = -\beta' \mu'$  e ainda que no equilíbrio a temperatura e o potencial químico dos dois sistemas são iguais:  $\beta = \beta'$  e  $\mu = \mu'$  podemos escrever:

$$\ln \rho_r = \text{Const.} - \beta E_r + \beta \mu N_r$$

Deste modo obtemos a seguinte distribuição, a distribuição macro-canónica associada ao “ensemble” macro-canónico:

$$\rho_r = \frac{\exp(-\beta(E_r - \mu N_r))}{Z_G}$$

onde  $Z_G$  representa a função de partição grande:

$$Z_G = \sum_r \exp(-\beta(E_r - \mu N_r))$$

A condição do sistema A' ser muito maior que o sistema A implica que a temperatura e o potencial químico de equilíbrio do conjunto seja determinada pelo sistema A' que se designa, nestas circunstâncias, como um reservatório.

Por definição de valor médio temos para  $\langle E \rangle$  e para  $\langle N \rangle$ :

$$\langle E \rangle = \sum_r E_r \frac{\exp(-\beta(E_r - \mu N_r))}{Z_G} \quad \text{e} \quad \langle N \rangle = \sum_r N_r \frac{\exp(-\beta(E_r - \mu N_r))}{Z_G}$$

## VI.1 Relação com a Termodinâmica

A função de partição grande é uma função de  $\beta$ , do volume  $V$  e do potencial químico,  $\mu$ . O diferencial do logaritmo desta função escreve-se:

$$d \ln Z_G = \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \right)_{V, \mu} d\beta + \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G \right)_{\beta, \mu} dV + \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \right)_{\beta, V} d\mu$$

Por definição de valores médios verificamos que

$$\left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \right)_{V, \mu} = -\langle E \rangle + \mu \langle N \rangle$$

A pressão média do sistema é, como vimos nos capítulos anteriores, dada pela seguinte média:

$$P = - \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial V} \right\rangle$$

calculada no ensemble adequado. Consequentemente, temos:

$$\beta P = \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G \right)_{\beta, \mu}$$

Podemos ainda escrever,  $\left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \right)_{\beta, V} = \beta \langle N \rangle$ . Introduzindo estas igualdades na expressão do diferencial de  $\ln Z_G$  temos,

$$\begin{aligned} d \ln Z_G &= (-\langle E \rangle + \mu \langle N \rangle) d\beta + \beta P dV + \beta \langle N \rangle d\mu \\ &= \beta (d\langle E \rangle - \mu d\langle N \rangle + P dV) - d(\beta \langle E \rangle - \beta \mu \langle N \rangle) \end{aligned}$$

Recorrendo agora à relação Termodinâmica:  $d\langle E \rangle = T dS - P dV + \mu d\langle N \rangle$  obtemos:

$$d(\ln Z_G + \beta \langle E \rangle - \beta \mu \langle N \rangle) = \frac{dS}{k_B}$$

A expressão para a entropia em termos da função grande de partição é, então:

$$S = k_B (\ln Z_G + \beta (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle))$$

Se resolvermos a anterior expressão em ordem a  $\ln Z_G$  obtemos:

$$\Omega_G = -k_B T \ln Z_G = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$$

onde  $\Omega_G$  se chama o Grande Potencial Termodinâmico.

A relação fundamental da Termodinâmica,  $E = TS - PV + \mu N$ , implica também que  $\Omega_G = -PV$  e portanto:

$$\frac{PV}{k_B T} = \ln Z_G .$$

Verificamos, assim, que o cálculo da função de partição grande é fundamental quando consideramos sistemas que podem trocar partículas com um reservatório a volume e temperatura constantes. A expressão anteriormente obtida para  $Z_G$  pode ser reescrita:

$$Z_G = \sum_r \exp(-\beta(E_r - \mu N_r)) = \sum_{N=0}^{N^{tot}} \sum_s \exp(-\beta(E_s - \mu N)) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s \exp(-\beta(E_s - \mu N))$$

O somatório sobre os estado “s” na anterior expressão é efectuado sobre todos os estados acessíveis ao sistema quando este tem N partículas. O somatório sobre o número de partículas pode ser estendido até infinito uma vez que a contribuição dos estados “incorrectamente” introduzidos no cálculo é desprezável. Por outro lado, repare-se que  $N^{tot}$  é um número grande, idealmente infinito.

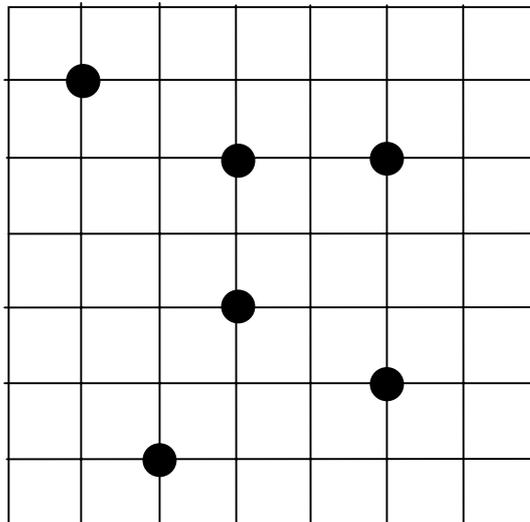
Em algumas aplicações é conveniente escrever,

$$Z_G = \sum_N Z(N, V, T) \exp(\beta \mu N)$$

onde  $Z(N, V, T)$  representa a função de partição do sistema quando este tem exactamente N partículas.

### VI.3 Exemplo: Gás sobre rede (Lattice Gas). (Ver Hill)

Consideremos uma rede bidimensional quadrada, isto é, o conjunto de pontos do espaço representados na figura seguinte:



Esta rede pode ser associada a uma superfície dum determinado cristal no qual os seus átomos constituintes ocupam os nodos duma rede regular. Esta superfície encontra-se em contacto difusivo com um gás ideal clássico de partículas duma certa espécie química (átomos ou moléculas). Cada um dos nodos da rede representa um local distinto onde uma dada partícula do gás se pode ligar (adsorvida). O estado microscópico de cada molécula que se encontra sobre a rede é especificado indicando o local onde se encontra,  $\vec{r}_i$  e o seu “estado de movimento”,  $s_i$ , em volta desse local. Este “movimento local” é um movimento de vibração, em princípio tridimensional, em torno do local especificado. Suponhamos que tínhamos  $N$  partículas adsorvidas na face do cristal onde existe  $N^{(tot)} \geq N$  locais disponíveis.

A função grande de partição pode escrever-se:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{N^{(tot)}} \sum_{\{\vec{r}_i\}} \sum_{\{s_i\}} \exp\left(-\beta\left(\sum_{i=1}^N E_{s_i} - \mu N\right)\right)$$

onde  $E_{s_i}$  representa a energia duma partícula no estado duma partícula  $s_i$ . o somatório  $\sum_{\{\vec{r}_i\}}$  representa uma soma sobre todas as posições possíveis para as  $N$  moléculas adsorvidas na superfície e o somatório  $\sum_{\{s_i\}}$  representa um somatório sobre todos os “estados de movimento” de cada uma das partículas e que não dependem do local onde a partícula se encontra adsorvida. Dado que em cada local da rede só pode existir uma partícula temos, para cada número  $N$  de partículas,  $\frac{N^{(tot)}!}{N!(N^{(tot)} - N)!}$  possibilidades diferentes de

distribuir as partículas pelos  $N^{(tot)}$  locais distintos. Esta quantidade é precisamente o valor do somatório,

$\sum_{\{\vec{r}_i\}} 1 = \frac{N^{(tot)}!}{N^{(tot)}!(N^{(tot)} - N)!}$ . O somatório sobre os graus de liberdade de vibração é então

$\sum_{\{s_i\}} \exp\left(-\beta\sum_{i=1}^N E_{s_i}\right) = (Z_1(T))^N$ . Consequentemente a função de partição grande pode escrever-se:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{N^{(tot)}} \frac{N^{(tot)}!}{N!(N^{(tot)} - N)!} Z_1^N (\exp(\beta\mu))^N$$

Para calcular a soma anterior podemos recorrer à chamada formula do binómio de Newton:

$$(a + b)^M = \sum_{N=0}^M \frac{M!}{N!(M - N)!} a^N b^{M-N}$$

ou seja,

$$Z_G = \left(1 + Z_1 e^{\beta\mu}\right)^{N^{(tot)}}$$

Calculamos o número médio de partículas adsorvidas,  $\langle N \rangle$ :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G = N^{(tot)} \frac{Z_1 \exp(\beta \mu)}{1 + Z_1 \exp(\beta \mu)}$$

A fracção de locais da superfície ocupados por partículas é  $\frac{\langle N \rangle}{N^{(tot)}}$  e obtém-se directamente da anterior expressão. Como o sistema das moléculas adsorvidas na superfície troca partículas com a atmosfera de gás ideal clássico correspondente (diz-se que os dois sistemas se encontram em **contacto difusivo**) os potenciais químicos dos dois sistemas devem ser iguais. O potencial químico dum gás ideal clássico é dado por,

$$\mu_{\text{Gas Ideal}} = k_B T \left( \ln \frac{N}{V} - \ln Z_1' \right) = k_B T (\ln P - \ln(k_B T Z_1'))$$

ou seja  $\exp(\beta \mu_{\text{Gas Ideal}}) = \frac{P}{k_B T Z_1'} = \exp(\beta \mu)$ , onde  $P$  representa a pressão da atmosfera gasosa em contacto com o cristal.

Substituindo na anterior expressão obtemos

$$\frac{\langle N \rangle}{N^{(tot)}}(P, T) = \frac{\frac{Z_1}{k_B T Z_1'} P}{1 + \frac{Z_1}{k_B T Z_1'} P}$$

Note-se que quer  $Z_1$  quer  $Z_1'$  são apenas funções da temperatura. Deste modo a fracção de locais ocupados na superfície pode escrever-se:

$$\frac{\langle N \rangle}{N^{(tot)}}(P, T) = \frac{\chi(T) P}{1 + \chi(T) P}$$

expressão que é conhecida por **isotérmica de adsorção de Langmuir** e que se verifica experimentalmente em muitos sistemas. A função  $\chi(T)$  depende das propriedades microscópicas da superfície e do vapor da espécie química em fase gasosa e pode ser inteiramente calculada a partir dos métodos da Física Estatística. Neste cálculo é preciso ter o cuidado de usar o mesmo zero da energia (que é arbitrário) para a energia das vibrações das moléculas adsorvidas e para a energia das moléculas em fase gasosa. No próximo exemplo veremos como esta diferença de zero da energia deve ser tida em conta.

#### VI.4 Exemplo: Sólido de Einstein em Contacto Difusivo com Gás ideal clássico

O modelo de Einstein dum sólido considera que cada átomo do sólido se comporta como um oscilador harmónico quântico independente. A energia dum destes átomos escreve-se

$$\mathcal{E}_{n_x, n_y, n_z} = \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega_E$$

com  $n_{x,y,z} = 0,1,2,\dots$ . O “zero” de energia implícito nesta expressão corresponde ao mínimo valor da energia potencial do átomo, ou seja  $\varepsilon_{0,0,0} - \frac{3}{2}\hbar\omega_E$ . Se tomarmos como zero da energia, a energia dum átomo livre, fora do sólido em repouso, isto é, com energia cinética nula, então o mínimo da energia potencial do sólido no interior não será zero mas sim o valor  $-U_0$  (com  $U_0 > 0$ ). Este “zero” da energia coincide com aquele que é usualmente considerado no tratamento dum gás ideal. A energia dum oscilador harmónico será então:

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega_E - U_0$$

O termo  $\frac{3}{2}\hbar\omega_E$  é um termo constante que pode ser absorvido no valor duma constante aditiva,

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = (n_x + n_y + n_z) \hbar\omega_E - \varepsilon_0$$

com  $\varepsilon_0 = U_0 - \frac{3}{2}\hbar\omega_E$ . Note-se que  $\varepsilon_0$  representa a energia mínima que é necessário fornecer ao sólido para lhe extrair um átomo a 0°K, isto é, quando todos os osciladores harmónicos se encontram no estado fundamental.

A função de partição pode calcular-se imediatamente,

$$Z = Z_1^N = \left( e^{\beta\varepsilon_0} \left( \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n\hbar\omega_E) \right)^3 \right)^N = \exp(\beta N\varepsilon_0) (1 - \exp(-\beta\hbar\omega_E))^{-3N}$$

A energia livre de Helmholtz do sólido é, então:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T (\beta N\varepsilon_0 - 3N \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega_E)))$$

a que corresponde o potencial químico,

$$\mu = \left( \frac{dF}{dN} \right)_{T,V} = -\varepsilon_0 + 3k_B T \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega_E))$$

Por outro lado o potencial químico dum gás ideal monoatómico clássico é dado por,

$$\mu = k_B T \ln \left( \frac{N}{V} \lambda_T^3 \right) = k_B T \ln \left( \frac{P}{k_B T} \lambda_T^3 \right)$$

$$\text{com } \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Uma vez que os dois sistemas se encontram em contacto difusivo os seus potenciais químicos devem ser iguais e portanto,

$$-\varepsilon_0 + 3k_B T \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega_E)) = k_B T \ln\left(\frac{P}{k_B T} \lambda_T^3\right)$$

Resolvendo agora em ordem à pressão temos,

$$P = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)\right)^3$$

Esta quantidade representa a pressão de vapor do sólido quando este se encontra em equilíbrio com o seu vapor a uma dada temperatura. Trata-se da equação da linha de coexistência entre fases no diagrama de fases P-T. Verificamos que quanto maior  $\varepsilon_0$  menor o valor da pressão uma vez que a energia de ligação

dos átomos no sólido é maior. Os factores  $(k_B T)^{5/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)$  crescem com o aumento da

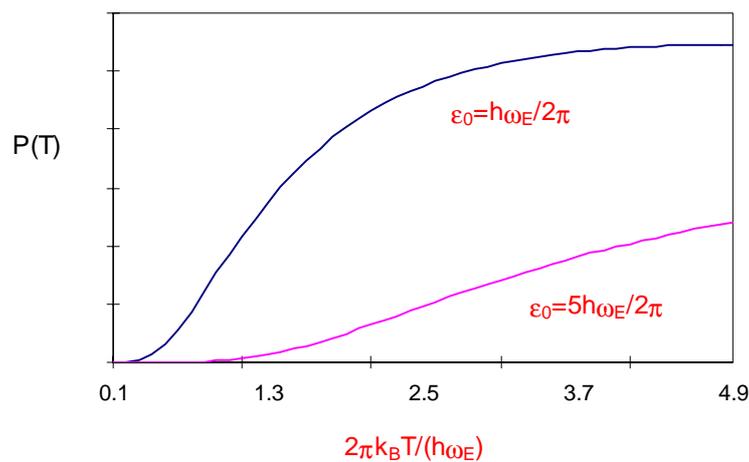
temperatura, enquanto  $\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)\right)^3$  diminui com o aumento da temperatura. Para uma

temperatura  $k_B T \gg \hbar \omega_E$  podemos aproximar  $\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)\right)^3 \cong \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)^3$  o que implica uma

dependência na temperatura de P(T):

$$P(T) \cong \left(\frac{m}{2\pi} \omega_E^2\right)^{3/2} (k_B T)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)$$

que tem uma dependência com a temperatura dominada pelo termo exponencial, excepto a temperaturas muito elevadas,  $k_B T \gg \varepsilon_0$ . A temperaturas muito elevadas o cálculo efectuado deixa de ter interesse físico uma vez que esperamos a ocorrência de outros fenómenos como sejam a liquefacção do sólido.



## Problemas do Capítulo VI

45. (Princeton)

Considere um sistema de  $N$  partículas absorvidas numa superfície em condições tais que as partículas se movem “livremente” sobre essa superfície de área  $A$ . Este sistema pode ser tratado como um gás ideal clássico a duas dimensões. Considere o zero da energia como a energia duma partícula em repouso fora da superfície e portanto a energia em repouso das partículas absorvidas na superfície é inferior dum valor  $\epsilon_0$  relativamente ao zero de energia considerado.

a) Calcule o potencial químico do gás bidimensional de partículas absorvidas na superfície.

b) Este sistema encontra-se em contacto difusivo com uma atmosfera gasosa a uma mesma temperatura o que implica uma relação entre o potencial químico dos dois sistemas. Calcule o número de partículas por unidade de área absorvidas na superfície em função da pressão da atmosfera gasosa envolvente,  $P$  e da temperatura,  $T$ . Discuta a dependencia na pressão e na temperatura.

46. Considere um sistema microscópico formado por  $M$  locais, equivalentes, independentes e distinguíveis tais que em cada um destes locais se podem encontrar ligadas um número  $s$  de partículas compreendido entre zero e um número máximo  $m$ . A energia do sistema pode escrever-se,

$$E(\{j_i\}, \{s_i\}) = \sum_{i=1}^M \epsilon_{j_i}(s_i)$$

onde  $\epsilon_{j_i}(s_i)$  representa a energia do local  $i$  quando este se encontra no estado  $j_i$  com  $s_i$  partículas ligadas.

A função de partição pode então escrever-se por definição:

$$Z(N, M, T) = \sum_{\{s_i\}} \sum_{\{j_i\}} \exp(-\beta E(\{j_i\}, \{s_i\}))$$

onde deve ser observada a restrição  $\sum_{i=1}^M s_i = N$ .

a) Mostre que agrupando os locais de acordo com o número de partículas ligadas,  $s$ , a cada local se pode escrever a função de partição na forma:

$$Z(N, M, T) = \sum_{\{n_s\}}' \frac{M!}{n_0! n_1! \dots n_m!} q(0)^{n_0} q(1)^{n_1} \dots q(m)^{n_m}$$

onde  $q(s) = \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j(s))$  é a função de partição associada a cada local quando  $s$  partículas se encontram ligadas a esse local,  $n_s$  é o número de locais com  $s$  partículas ligadas e a soma  $\sum_{\{n_s\}}'$  é calculada obedecendo às restrições:

$$\sum_{s=0}^m n_s = M \quad \text{e} \quad \sum_{s=0}^m s n_s = N$$

b) Mostre que se pode escrever a função grande de partição,

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{N=0}^{mM} \sum_{\{s_i\}} \sum_{\{j_i\}} \exp\left(-\beta \left(E(\{j_i\}, \{s_i\})\right) - N\mu\right) = \\ &= \sum_{N=0}^{mM} Z(N, M, T) z^N \end{aligned}$$

com  $z = \exp(\beta \mu)$ , na forma.

$$Z_G = \sum_{\{n_s\}} \frac{M!}{n_0! \cdots n_m!} q(0)^{n_0} (q(1)z)^{n_1} \cdots (q(m)z^m)^{n_m}$$

obedecendo a soma à restrição  $\sum_{s=0}^m n_s = M$ .

c) Mostre ainda que se pode escrever,

$$Z_G = \xi(z, T)^M$$

onde  $\xi(z, T)$  é uma função grande de partição para um só local, isto é,

$$\xi(z, T) = \sum_{s=0}^m q(s) z^s$$

d) Mostre que o número médio de partículas no sistema se escreve,

$$\langle N \rangle = M \langle s \rangle = M z \left( \frac{\partial \ln \xi}{\partial z} \right)_T = M \frac{\sum_{s=0}^m s q(s) z^s}{\sum_{s=0}^m q(s) z^s}$$

onde  $\langle s \rangle$  representa o número médio de partículas ligadas a um determinado local.

47. Num semiconductor com  $N_I$  átomos de impurezas distribuídos aleatoriamente pela amostra (assume-se uma baixa densidade de impurezas) podemos associar a cada impureza um estado electrónico que pode

encontrar-se sem electrões com energia nula, com um electrão com energia,  $\mathcal{E}$  e com dois electrões com energia  $2\mathcal{E} + \Delta$  .

a) Tendo em atenção a alínea d) do problema 46, mostre que o número médio de electrões que ocupam os estados de impurezas considerados é igual a,

$$\langle N \rangle = N_I \frac{1 + \exp(-\beta(\mathcal{E} - \mu + \Delta))}{\frac{1}{2} \exp(\beta(\mathcal{E} - \mu)) + 1 + \frac{1}{2} \exp(-\beta(\mathcal{E} - \mu + \Delta))}$$

b) Considere agora a situação em que não se pode ter mais que um electrão em cada impureza ( $\Delta \rightarrow \infty$ ) mas em que cada electrão na impureza pode ter energias  $\mathcal{E}_i$  . Mostre que neste caso,

$$\langle N \rangle = N_I \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \left( \sum_i \exp(-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)) \right)^{-1}}$$

## VII Gases Ideais Quânticos.

No tratamento anteriormente apresentado dos gases ideais os graus de liberdade translacional foram tratados dum ponto de vista clássico. Vamos considerar agora o tratamento quântico correspondente. Cada partícula do gás não interage com as restantes e move-se livremente numa região de volume  $V$ .

### VII.1 Partícula livre numa região de volume $V$ . Tratamento Quântico.

A função de onda associada a um estado estacionário da partícula é a solução da equação de Schroedinger<sup>1</sup> tridimensional independente do tempo, para partículas sem energia potencial de interacção (livres):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

onde  $\psi(x, y, z)$  é a função de onda da partícula e  $E$  a energia correspondente. Estamos agora perante o problema matemático de encontrar a solução duma equação diferencial. Pode verificar-se que a função  $\psi(x, y, z)$  se pode escrever na forma dum produto de 3 funções onde cada uma depende apenas duma das coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ :  $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ . Cada uma destas funções é solução duma equação de Schroedinger unidimensional:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x) &= E_1 X(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} Y(y) &= E_2 Y(y) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} Z(z) &= E_3 Z(z) \end{aligned}$$

Pode mostrar-se que estas três equações implicam que a função  $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$  satisfaz a equação original com uma energia,  $E = E_1 + E_2 + E_3$ .

A solução matemática de cada uma das equações unidimensionais escreve-se em geral na forma:

$$\begin{aligned} X(x) &= A_1 \exp(ik_x x) + B_1 \exp(-ik_x x) \\ Y(y) &= A_2 \exp(ik_y y) + B_2 \exp(-ik_y y) \\ Z(z) &= A_3 \exp(ik_z z) + B_3 \exp(-ik_z z) \end{aligned}$$

---

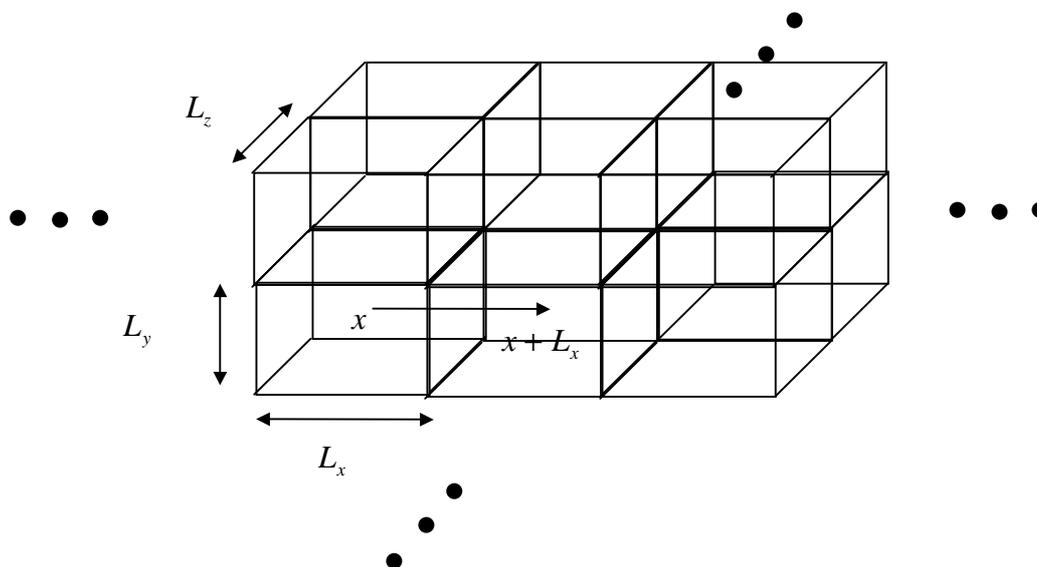
<sup>1</sup> A equação de Schoedinger pode ser vista como a igualdade entre operadores,  $\hat{H}\psi = E\psi$  onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano. A função  $\psi$  que satizfaz a equação diz-se função própria do Hamiltoniano correspondente ao valor próprio da energia,  $E$ , e corresponde a um estado estacionário do sistema onde a energia tem um valor bem definido. Para partículas livres o Hamiltoniano escreve-se

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ . O operador quantidade de movimento é em Mecânica Quântica

dado por,  $\hat{p} = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} \right)$  pelo que  $\hat{H}$  tem a forma  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ .

Vamos obrigar a que a função de onda obedeça a certas **condições fronteira**. Uma das condições fronteira possíveis é a **condição de anulamento** e que resulta de se considerar que nas fronteiras da região de volume  $V$  onde se encontra a partícula a energia potencial a que está sujeita passa abruptamente de zero a infinito. Se a região que estamos a considerar for um paralelepípedo de lados  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  esta condição fronteira implica o anulamento da função de onda em cada uma das faces do paralelepípedo. Embora podessemos prosseguir admitindo estas condições fronteira é mais conveniente considerar outras que se designam por **condições fronteira periódicas**. Uma vez que estamos interessados no limite em que o tamanho dos lados do paralelepípedo é muito grande, idealmente infinito, a forma específica das condições fronteira não é importante.

Há vários pontos de vista sob os quais podemos ver as condições de fronteira periódicas. Podemos considerar que estamos a estudar um sistema que se estende sobre todo o espaço mas onde a partícula se encontra sob acção duma energia potencial de interacção **periódica** (de energia não infinita) associada à presença das paredes de um número infinito de paralelepípedos.



Uma energia potencial de interacção periódica implica que a função de onda seja ela própria periódica. Ou seja,

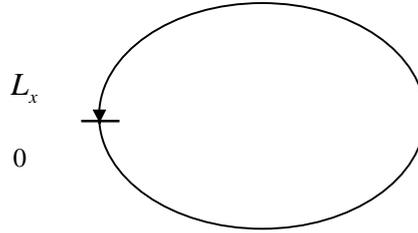
$$\psi(x, y, z) = \psi(x \pm L_x, y, z)$$

$$\psi(x, y, z) = \psi(x, y \pm L_y, z)$$

$$\psi(x, y, z) = \psi(x, y, z \pm L_z)$$

Outro ponto de vista consiste em considerar que a partícula se move num espaço com “curvatura”. Cada uma das dimensões do espaço encontra-se encurvada de modo que os pontos  $x \pm L_x$ ,  $y \pm L_y$  e  $z \pm L_z$  coincidem com os pontos  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

A seguinte figura mostra o espaço “encurvado” em que se move uma partícula a uma dimensão.



Quando se considera o movimento da partícula a duas dimensões, o espaço “encurvado” é a superfície dum toróide que se encontra imerso num espaço tridimensional (um “doughnut”). A três dimensões teríamos a superfície dum toróide imersa num espaço a quatro dimensões que se não pode visualizar. Podemos verificar que quanto maior forem as quantidades  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  menor é a “curvatura” local e portanto menor a importância das condições fronteira. Estas condições fronteira também se designam por **condições fronteira toroidais**.

Escolhamos as constantes arbitrárias  $B_1 = B_2 = B_3 = 0$  (ou  $A_1 = A_2 = A_3 = 0$ ) na anterior expressão para a função de onda obtendo:

$$X(x) = A_1 \exp(ik_x x)$$

$$Y(y) = A_2 \exp(ik_y y)$$

$$Z(z) = A_3 \exp(ik_z z)$$

com  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  tomando valores positivos, negativos ou nulos. Note-se que as condições fronteira de anulamento obrigam a escolher  $B_1 = -A_1$ ,  $B_2 = -A_2$  e  $B_3 = -A_3$ . A função de onda resultante vem dada por:

$$\psi_{\vec{k}}(x, y, z) = A \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

com  $\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}$  e  $\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$ . Esta função de onda descreve uma partícula que se

desloca com velocidade  $\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$  na direcção do vector de onda  $\vec{k}$  e designa-se por **orbital. O momento**

**da partícula encontra-se bem definido** o que é uma vantagem do ponto do vista dos cálculos a efectuar. As condições fronteira de anulamento não permitem a escolha  $B_1 = B_2 = B_3 = 0$  e portanto a função de onda resultante não descreve, nesse caso, uma partícula com um momento bem definido.

As condições impostas pelas condições fronteira periódicas são:

$$A_1 \exp(ik_x x) = A_1 \exp(ik_x (x + L_x))$$

$$A_2 \exp(ik_y y) = A_2 \exp(ik_y (y + L_y))$$

$$A_3 \exp(ik_z z) = A_3 \exp(ik_z (z + L_z))$$

Quando o argumento duma exponencial imaginária sofre um acréscimo de  $2n\pi$  com  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  a exponencial mantém-se inalterada. As condições para que as exponenciais se mantenham inalteradas são:

$$k_x = \frac{2n_x\pi}{L_x}$$

$$k_y = \frac{2n_y\pi}{L_y}$$

$$k_z = \frac{2n_z\pi}{L_z}$$

com  $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Note-se que são possíveis valores positivos e negativos das componentes do vector de onda.

Por substituição da função de onda na equação de Schroedinger obtemos a igualdade:

$$E = E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \left( \frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right)$$

## VII.2 Sistemas de duas ou mais partículas.

Vejam agora o que se passa quando temos mais que uma partícula. A equação de Schroedinger para duas partículas que se movem livremente sem energia potencial de interacção mútua é:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) \right] \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) =$$

$$= E\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

onde  $\vec{r}_1 = x_1\hat{i} + y_1\hat{j} + z_1\hat{k}$  e  $\vec{r}_2 = x_2\hat{i} + y_2\hat{j} + z_2\hat{k}$  representam os “operadores” de posição de cada uma das partículas. O facto das partículas não interagirem permite separar o problema da solução da equação de Schroedinger de duas partículas em dois problemas duma só partícula que já foram resolvidos. A função de onda,

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_1) \psi_{\vec{k}'},(\vec{r}_2)$$

que tem a forma dum produto de duas funções de uma só partícula é uma solução da equação de Schroedinger de duas partículas. Nesta função de onda a partícula 1 encontra-se num estado de vector de onda  $\vec{k}$  (tem quantidade de movimento  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  e a partícula 2 tem momento  $\vec{p}' = \hbar\vec{k}'$ ). A energia do

estado do sistema é então  $E = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 + k'^2)$ . Ao escrevermos a função de onda desta maneira

estariamos a distinguir as duas partículas uma vez que atribuímos um vector de onda específico a cada uma das partículas. Por exemplo, a função de onda

$$\psi_B(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_2) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}_1)$$

é igualmente solução da equação de Schroedinger correspondente à mesma energia  $E$ . Na verdade qualquer combinação linear destas duas funções:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c_A \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + c_B \psi_B(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

com  $c_A$  e  $c_B$  constantes arbitrárias é solução da equação de Schroedinger correspondente à energia especificada.

Em Mecânica Quântica as partículas são **intrinsecamente indistinguíveis** ( o Hamiltoniano é **invariante** por troca das coordenadas das partículas). Este facto implica que a distribuição de probabilidade

$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$ , que tem um significado físico preciso, se deve manter inalterada por troca das coordenadas das duas partículas:  $|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2$ . Portanto devemos ter:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\delta} \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

onde  $e^{i\delta}$  é um número complexo de módulo igual à unidade. Como se deve também verificar,

$$\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = e^{i\delta} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

somos forçados a concluir que  $e^{2i\delta} = 1$  ou seja  $e^{i\delta} = \pm 1$ . Portanto, o princípio de indistinguibilidade entre partículas implica que a função de onda tenha a forma:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c (\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \pm \psi_B(\vec{r}_1, \vec{r}_2))$$

Dado que  $\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_B(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ , a escolha do sinal positivo fornece **uma função de onda simétrica** por troca das partículas e o sinal negativo uma **função de onda anti-simétrica** por troca das partículas.

A função de onda que escrevemos depende apenas das coordenadas espaciais das partículas. Todavia sabe-se que as partículas possuem um momento magnético de “**spin**” intrínseco cuja justificação só pode ser completamente dada a partir dum **tratamento quântico relativista**. Devemos, então, considerar a função de onda completa,  $\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2)$  que depende também das “coordenadas de spin” das partículas,  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ . Teríamos então:

$$\psi_A(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_1) \chi_m(\sigma_1) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}_2) \chi_{m'}(\sigma_2)$$

$$\psi_B(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_2) \chi_m(\sigma_2) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}_1) \chi_{m'}(\sigma_1)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = c (\psi_A(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) \pm \psi_B(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2))$$

Existe uma relação directa, **estabelecida com base na equação de Schroedinger relativista**, entre o spin das partículas e a simetria por troca de partículas da função de onda do sistema. Sistemas formados por partículas de **spin semi-inteiro** como os **electrões** ( $S=1/2$ ) são descritos por uma função de onda anti-simétrica enquanto sistemas formados por partículas de spin inteiro como o isótopo de Hélio,  ${}^4\text{He}$ , ( $S=0$ )

são descritos por funções de onda simétricas. O isótopo  ${}^3\text{He}$  tem um núcleo constituído por dois prótons e um neutrão (menos um neutrão que o  ${}^4\text{He}$ ) e tem um spin semi-inteiro. A diferença entre as propriedades destes dois isótopos do Hélio é uma confirmação experimental impressionante da ligação entre o spin das partículas e a estatística aplicável a cada um dos sistemas.

As partículas de spin semi-inteiro são designadas por **Fermiões** e obedecem ao **Princípio de Exclusão de Pauli**. O facto destas partículas serem descritas por funções de onda anti-simétricas implica que apenas uma partícula se possa encontrar num estado (duma partícula) com valores especificados do vector de onda,  $\vec{k}$  e do número quântico de projecção, numa dada direcção do espaço, do momento magnético de spin,  $m$ . Se as duas partículas ocupassem o mesmo estado numa partícula, isto é,  $\vec{k} \equiv \vec{k}'$  e  $m \equiv m'$  então  $\Psi_A(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \Psi_B(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2)$  e a função de onda antisimétrica seria identicamente nula, o que não é aceitável.

As partículas de spin inteiro são designadas por **Bosões** e o número de partículas em cada estado numa partícula não se encontra limitado. Esta importante diferença entre **Bosões** e **Fermiões** dá origem a que o número de estados acessíveis a um sistema de  $N$  partículas seja muito diferente em cada um dos casos. As correspondentes estatísticas de ocupação de estados designam-se por estatísticas de **Bose-Einstein** e **Fermi-Dirac** respectivamente.

**O estado do sistema de  $N$  partículas é especificado indicando quantas partículas se encontram em cada estado numa partícula e não indicando o estado em que cada partícula se encontra.**

A especificação completa do estado numa partícula é feita indicando não só o vector de onda,  $\vec{k}$ , mas também o número quântico de spin  $m$ . A energia do sistema não depende, no entanto, do valor deste número quântico de spin.

Seja  $n_{\vec{k}, m}$  o número de partículas com vector de onda  $\vec{k}$  e número quântico de spin  $m$ . Designando o conjunto  $(\vec{k}, m)$  por  $s$  podemos simplificar a notação para  $n_s$ . A energia do sistema vem dada por:

$$E_{\{n_s\}} = \sum_s n_s E_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} E_{\vec{k}}$$

onde o somatório sobre  $s$  é, de facto um somatório sobre  $\vec{k}$  e  $m$ . Uma vez que a energia  $E_{\vec{k}}$  não depende de  $m$  podemos efectuar o somatório sobre  $m$  e definir  $n_{\vec{k}} = \sum_m n_s$  que representa o número de partículas com vector de onda  $\vec{k}$  independentemente do seu número quântico de spin. As quantidades  $n_{\vec{k}}$  devem ainda obedecer à restrição ditada pelo número total de partículas no sistema:

$$N = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}$$

### VII.3 Número Médio de Partículas num Estado.

Vamos agora recorrer aos métodos da Física Estatística para tratar o problema dum sistema formado por  $N$  partículas quânticas que se movem livremente numa certa região do espaço, isto é, um gás quântico. Se recorrêssemos a uma ensemble canónico começaríamos por calcular a função de partição  $Z$ :

$$Z = \sum_{\{n_s\}} \exp(-\beta E_{\{n_s\}}) = \sum_{\{n_s\}} \exp\left(-\beta \sum_s n_s E_{\vec{k}}\right)$$

O cálculo deste somatório não é simples devido a que quando se efectua a soma sobre todos os estados acessíveis ao sistema,  $\{n_s\}$ , somos forçados a satisfazer a restrição  $N = \sum_s n_s = \sum_k n_k$ . Por este motivo é mais simples recorrer ao ensemble macro-canónico e calcular a função de partição grande:

$$Z_G = \sum_{\{n_s\}} \exp\left(-\beta \left( \sum_s n_s E_k - \mu \sum_s n_s \right)\right)$$

onde o somatório sobre todos os valores possíveis de  $\{n_s\}$  é calculado sem qualquer restrição. Este somatório múltiplo é na verdade o produto de vários somatórios:

$$Z_G = \sum_{n_1} \exp(-\beta (E_1 - \mu) n_1) \sum_{n_2} \exp(-\beta (E_2 - \mu) n_2) \cdots \sum_{n_s} \exp(-\beta (E_s - \mu) n_s) \cdots$$

onde os estados acessíveis às partículas se enumeram  $1 \leq s \leq \infty$  em ordem crescente de energias  $0 = E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \cdots \leq E_s \leq \cdots$ . Temos agora que distinguir o caso de Bosões e de Fermiões.

### VII.3.1 Fermiões

Para Fermiões o número de partículas em cada estado só pode tomar o valor 0 ou 1, isto é,  $n_s = 0, 1$ . Cada um dos somatórios pode ser trivialmente calculado:

$$\sum_{n_s=0}^1 \exp(-\beta (E_s - \mu) n_s) = 1 + \exp(-\beta (E_s - \mu))$$

e portanto,

$$\begin{aligned} Z_G &= [1 + \exp(-\beta (E_1 - \mu))] [1 + \exp(-\beta (E_2 - \mu))] \cdots [1 + \exp(-\beta (E_s - \mu))] \cdots \\ &= \prod_{s=1}^{\infty} [1 + \exp(-\beta (E_s - \mu))] \end{aligned}$$

### VII.3.2 Bosões

Para Bosões o número de partículas num estado pode tomar todos os valores possíveis:

$$\sum_{n_s=0}^{\infty} \exp(-\beta (E_s - \mu) n_s) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta (E_s - \mu))}$$

onde se efectuou a soma dum número infinito de termos numa progressão geométrica de razão  $\exp(-\beta (E_s - \mu))$ . A soma só pode ser efectuada (sendo convergente) se esta razão for inferior à unidade. Temos portanto que exigir que  $\mu < 0 = E_1 \leq E_2 \cdots$  o que impõe uma importante restrição ao valor do potencial químico que se não encontra presente no caso dos Fermiões.

A função de partição grande escreve-se então:

$$Z_G = \left[1 - \exp(-\beta (E_1 - \mu))\right]^{-1} \left[1 - \exp(-\beta (E_2 - \mu))\right]^{-1} \cdots \left[1 - \exp(-\beta (E_s - \mu))\right]^{-1} \cdots$$

$$= \prod_{s=1}^{\infty} \left[1 - \exp(-\beta (E_s - \mu))\right]^{-1}$$

#### VII.4 Caso de Partículas cujo Número se não Conserva.

Na natureza existem entidades que se podem designar por quasi-partículas, que têm um comportamento característico de partículas, mas cujo número no sistema em consideração se não conserva. Encontram-se nesta categoria, entre outras, os Fotões e os Fonões. Neste caso, o calculo da função de partição pode ser imediatamente efectuado:

$$Z = \sum_{\{n_s\}} \exp(-\beta E_{\{n_s\}}) = \left[1 - \exp(-\beta E_1)\right]^{-1} \left[1 - \exp(-\beta E_2)\right]^{-1} \cdots \left[1 - \exp(-\beta E_s)\right]^{-1} \cdots$$

$$= \prod_{s=1}^{\infty} \left[1 - \exp(-\beta E_s)\right]^{-1}$$

A função de partição,  $Z$  é igual à função de partição  $Z_G$  obtida anteriormente para Bosões no caso particular em que o potencial químico é nulo,  $\mu = 0$ .

Num sistema em que o potencial químico é nulo o grande potencial termodinâmico,  $\Omega_G = E - TS - \mu N$  é igual à energia livre de Helmholtz,  $F = E - TS$  e portanto a função de partição e a função de partição grande são iguais,  $Z \equiv Z_G$

O logaritmo da função de partição grande para Fermiões e Bosões pode escrever-se:

$$\ln Z_G = \pm \sum_{s=1}^{\infty} \ln \left[1 \pm \exp(-\beta (E_s - \mu))\right]$$

onde o sinal positivo corresponde a Fermiões e o sinal negativo a Bosões.  
Pela definição do número médio de partículas num estado:

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{\{n_s\}} n_s \exp\left(-\beta \left(\sum_s n_s E_s - \mu \sum_s n_s\right)\right)}{Z_G} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E_s} \ln Z_G$$

verificamos que:

$$\langle n_s \rangle = \frac{\exp(-\beta (E_s - \mu))}{1 \pm \exp(-\beta (E_s - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta (E_s - \mu)) \pm 1}$$

Para a estatística de Fermi-Dirac o número médio de partículas num estado é necessariamente inferior à unidade. De facto obtem-se  $\langle n_s \rangle^{FD} = \frac{1}{\exp(\beta (E_s - \mu)) + 1} \leq 1$  como consequência da desigualdade  $\exp(\beta (E_s - \mu)) \geq 0$ .

O número médio de partículas com um certo vector de onda  $\vec{k}$ ,  $\langle n_{\vec{k}} \rangle$  obtem-se de  $\langle n_s \rangle$  somando sobre todos os valores possíveis do número quântico m:

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \sum_m \langle n_s \rangle = \frac{g_s}{\exp(\beta (E_{\vec{k}} - \mu)) \pm 1}$$

onde  $g_s$  representa a degenerescência de spin,  $g_s = 2S + 1$ . Foi também tido em consideração que a energia  $E_s \equiv E_{\vec{k}}$  não depende do valor do número quântico m. Para electrões,  $S=1/2$  e  $g_s = 2$ , o que determina que  $0 \leq \langle n_{\vec{k}} \rangle^{FD} \leq 2$ .

## VII.5 Limite Clássico das Estatísticas Quânticas.

O potencial químico dum gás ideal monoatômico clássico (ver capítulos anteriores) é dado por,

$$\beta \mu = \ln \left( \frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)$$

onde a quantidade,  $\lambda_T$ , se designa por comprimento de onda térmico de De Broglie e é dada por,

$$\lambda_T = \frac{h}{m \sqrt{2\pi \frac{k_B T}{m}}}$$

Trata-se do comprimento de onda de De Broglie duma partícula com velocidade térmica  $\sqrt{2\pi \frac{k_B T}{m}}$ .

Sabemos que os efeitos quânticos são desprezáveis quando o comprimento de onda de De Broglie é muito pequeno quando comparado com outras distâncias relevantes no problema físico que consideramos. A

quantidade  $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$  representa o espaçamento médio entre partículas do gás. Assim é plausível que os efeitos quânticos sejam desprezáveis quando  $\lambda_T \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ . Estas considerações fornecem-nos um **critério de validade do tratamento clássico** dum gás: densidades baixas para que  $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$  seja grande e temperaturas elevadas para que  $\lambda_T$  seja pequeno. Verificamos que no regime clássico se verifica,

$$\exp(-\beta \mu) = \frac{V}{N \lambda_T^3} \gg 1$$

o que permite simplificar a expressão do número médio de partículas num certo estado,

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{\exp(\beta (E_s - \mu)) \pm 1} \cong \exp(\beta \mu) \exp(-\beta E_s)$$

O limite clássico corresponde também a  $\langle n_s \rangle \ll 1$ , isto é existem em média muito poucas partículas num dado estado. O gás diz-se **não degenerado** em oposição ao limite quântico que se diz **degenerado**. Como vimos o limite clássico ocorre a altas temperaturas e baixas densidades. Ocorre quando há “poucas” partículas no sistema (baixa densidade) ou quando estas se distribuem por um grande número de estados (elevada temperatura).

Quando o número médio de partículas no sistema é  $N$ , temos:

$$N = \sum_{s=1}^{\infty} \langle n_s \rangle$$

que é uma importante equação uma vez que determina o valor do potencial químico para uma temperatura e volume especificados.

No limite clássico temos:

$$N = \sum_{s=1}^{\infty} \langle n_s \rangle = \exp(\beta \mu) \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta E_s) = Z_1 \exp(\beta \mu)$$

onde  $Z_1 = \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta E_s)$  é a função de partição duma partícula.

Portanto temos,  $\beta \mu = \ln N - \ln Z_1$ .

Calculemos a função de partição no limite clássico a partir da relação:

$$-k_B T \ln Z = F = E - TS = \Omega_G + \mu N = -k_B T \ln Z_G + \mu N$$

e da aproximação,

$$\ln Z_G = \pm \sum_{s=1}^{\infty} \ln \left[ 1 \pm \exp(-\beta (E_s - \mu)) \right] \cong \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta (E_s - \mu)) = \exp(\beta \mu) Z_1 = N$$

onde se usou a aproximação do logaritmo  $\ln(1 \pm x) \cong \pm x$  válida para  $x \ll 1$ .

Obtemos então,

$$\ln Z = \ln Z_G - \beta \mu N \cong \exp(\beta \mu) Z_1 - N(\ln N - \ln Z_1) = N \ln Z_1 - N \ln N + N$$

Podemos portanto escrever no limite clássico,

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}$$

como se esperava tendo em conta o tratamento clássico anteriormente tratado.

A divisão por  $N!$  surge naturalmente do próprio formalismo quântico.

Consideremos de novo a função de partição quântica,  $Z = \sum_{\{n_s\}} \exp\left(-\beta \sum_s n_s E_s\right)$ . O somatório sobre o

número de partículas em cada estado dum a partícula é uma soma sobre todos os estados acessíveis ao sistema e não distingue as partículas umas das outras uma vez que apenas o número de partículas em cada estado é especificado. Se distinguíssemos as partículas então permutações de partículas entre si corresponderiam a estados diferentes do sistema com uma mesma energia. O número de permutações de  $N$  partículas entre si que conduzem a estados diferentes é,

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_s! \cdots}$$

uma vez que trocar partículas que se encontram num mesmo estado não conduz a um estado diferente do sistema total. Assim um tratamento que distingue as partículas entre si conduz à função de partição,

$$Z^{MB} = \sum_{\{n_s\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_s! \cdots} \exp\left(-\beta \sum_s n_s E_s\right)$$

que se designa por função de partição da **estatística clássica de Maxwell-Boltzmann**. A restrição  $N = \sum_s n_s$  deve ainda ser observada ao se efectuarem os somatórios múltiplos. A expressão anterior para

$Z^{MB}$  pode ser somada explicitamente. Trata-se da formula do binómio de Newton generalizado:

$$\begin{aligned} Z^{MB} &= \sum_{\{n_s\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_s! \cdots} \exp\left(-\beta \sum_s n_s E_s\right) = \left(\exp(-\beta E_1) + \exp(-\beta E_2) + \cdots + (-\beta E_s) + \cdots\right)^N = \\ &= Z_1^N \end{aligned}$$

Verificamos, então, que o valor clássico da função de partição é  $Z = \frac{Z^{MB}}{N!}$ .

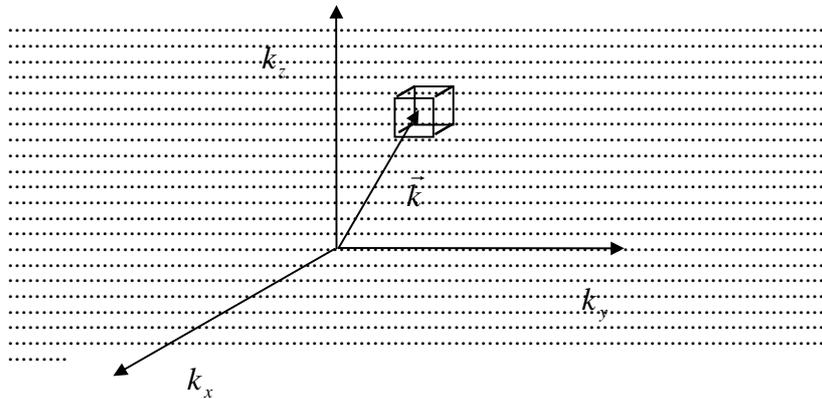
## Cálculo de $Z_1$

Vamos agora calcular explicitamente  $Z_1 = \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta E_s)$ , partindo da expressão quântica para a energia dos estados acessíveis a uma partícula livre numa região de volume  $V$ . Note-se que  $Z_1$  não tem qualquer relevância no contexto de um tratamento quântico adquirindo significado apenas no limite clássico.

Se tivermos em atenção que a energia não depende do número quântico  $\mathbf{m}$  verificamos que podemos transformar facilmente o somatório sobre  $\mathbf{s}$  num somatório sobre  $\vec{k}$ . Pretendemos agora aproximar este somatório por um integral. Esta aproximação será tanto melhor quanto mais lentamente variar a função integranda, isto é, quanto maior for a temperatura e ainda quanto mais próximos se encontrarem os valores possíveis de  $\vec{k}$ , isto é, quanto maior for o tamanho do sistema.

Temos, em primeiro lugar que determinar quantos estados existem com um certo valor de  $\vec{k}$ . Os valores possíveis de  $\vec{k}$  são pontos no espaço  $k_x, k_y, k_z$  que se encontram dispostos regularmente com um espaçamento  $\frac{2\pi}{L_x}$  na direcção  $k_x$ ,  $\frac{2\pi}{L_y}$  na direcção  $k_y$ ,  $\frac{2\pi}{L_z}$  na direcção  $k_z$ . Todos os pontos que se encontram no interior do cubo representado na figura têm um certo valor de  $\vec{k}$  a menos da incerteza  $d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$  que é também o volume do cubo. Quantos pontos se encontram no interior do cubo?

Se tivermos em atenção que o volume associado a um ponto é  $\frac{2\pi}{L_x} \frac{2\pi}{L_y} \frac{2\pi}{L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$  para encontrar a resposta dividimos o volume do cubo por este volume.



Definimos a quantidade  $g(\vec{k})d\vec{k}$  como o número de estados com vector de onda  $\vec{k}$  e cujo valor é dado por:

$$g(\vec{k})d\vec{k} = g_s \frac{d\vec{k}}{8\pi^3/V} = g_s \frac{V}{8\pi^3} d\vec{k}$$

o factor  $g_s$  é introduzido para se ter em conta que cada um dos pontos mencionados anteriormente não representa um estado mas sim  $g_s = 2S + 1$  estados ( para especificar um estado não basta especificar  $\vec{k}$  ; é preciso também especificar o número quântico de spin  $\mathbf{m}$ ).

Assim poderíamos escrever,

$$Z_1 = \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta E_s) \cong \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z g(\vec{k}) \exp(-\beta E_{\vec{k}})$$

o que nos dá um produto de três integrais de Gauss iguais:

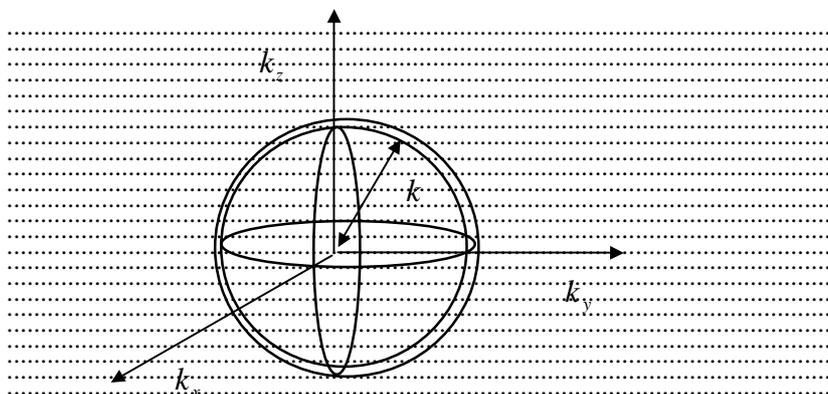
$$Z_1 = g_s \frac{V}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\right) = g_s \frac{V}{8\pi^3} \left(\sqrt{2\pi \frac{m}{\hbar^2 \beta}}\right)^3$$

que é igual ao valor clássico obtido no capítulo V. Repare que surge no denominador o termo  $\hbar^3$  que é introduzido no tratamento puramente clássico de uma forma não rigorosa.

Uma vez que a energia não depende da direcção do vector  $\vec{k}$  mas apenas da sua direcção podemos também escrever

$$Z_1 = \int_0^{\infty} dk g(k) \exp(-\beta E_k) = \int_0^{\infty} dk g(k) \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k^2\right)$$

com  $g(k)dk$  o número de estados com módulo de vector de onda igual a  $k$  (Repare na ausência do símbolo de vector sobre k).



Para calcular esta quantidade temos que estimar quantos pontos se encontram no interior duma coroa esférica de raio  $k$  , ou seja, a razão entre o volume da coroa esférica e o volume associado a cada ponto:

$$g(k)dk = g_s \frac{4\pi k^2}{8\pi^3 / V} dk = g_s \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

O cálculo do integral sobre k fornece naturalmente o mesmo valor para  $Z_1$  obtido anteriormente.

Temos ainda uma outra forma de aproximar o somatório sobre estados a partir dum integral sobre energias. Precisamos agora de saber quantos estados têm energia no intervalo entre,  $E$  e  $E+dE$ , isto é,  $g(E)dE$ .

Dado que existe uma relação directa entre o módulo do vector de onda,  $k$  e energia através de,

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad \text{podemos escrever,}$$

$$g(E)dE = g(k)dk = g(k) \frac{dk}{dE} dE = g_s \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{E}} dE = g_s \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{E} dE$$

A partir dum integral sobre energia  $Z_1$  seria então:

$$Z_1 = \int_0^{\infty} dE g(E) \exp(-\beta E) = g_s \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^{\infty} dE \sqrt{E} \exp(-\beta E)$$

efectuando a substituição  $x = \sqrt{2\beta E}$  temos  $dx = \sqrt{\frac{\beta}{2E}} dE = \frac{\beta}{x} dE$  e portanto,

$$\begin{aligned} Z_1 &= g_s \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x}{\beta} \frac{x}{\sqrt{2\beta}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) = g_s \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2 \beta}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} = \\ &= g_s \frac{V}{8\pi^3} \left(\sqrt{2\pi} \frac{m}{\hbar^2 \beta}\right)^3 \end{aligned}$$

que é naturalmente igual ao resultado anteriormente obtido. No cálculo do integral anterior usou-se o

resultado conhecido  $\int_0^{\infty} dx x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{2\pi}$ .

Vamos estudar agora separadamente o gás ideal de Bose-Einstein e o gás ideal de Fermi-Dirac.

## VII.6 Gás Ideal de Bose-Einstein.

O valor do grande potencial termodinâmico,  $\Omega_G = -k_B T \ln Z_G$  para o gás de Bosões já é conhecido:

$$\Omega_G = k_B T \sum_{s=1}^{\infty} \ln[1 - \exp(-\beta (E_s - \mu))]$$

Sabemos da Termodinâmica que  $\Omega_G = E - TS - \mu N = -PV$  uma vez que  $E = TS - PV + \mu N$ . Portanto podemos escrever,

$$\frac{PV}{k_B T} = - \sum_{s=1}^{\infty} \ln[1 - \exp(-\beta (E_s - \mu))]$$

Temos também a relação que fornece o potencial químico para N, V e T fixos,

$$N = \sum_{s=1}^{\infty} \langle n_s \rangle = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{\exp(\beta (E_s - \mu)) - 1}$$

As duas equações anteriores podem ser aproximadas por integrais sobre a energia da forma anteriormente exemplificada. A última equação pode escrever-se na forma:

$$N = \int_0^{\infty} g(E) \frac{1}{\exp(\beta (E - \mu)) - 1} dE$$

substituindo  $g(E)$  nesta equação e efectuando a substituição  $x = \beta E$  temos:

$$\frac{N}{V} = g_s \frac{2\pi}{h^3} (2m k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} dx \frac{\sqrt{x}}{e^{-\beta\mu} e^x - 1}$$

Define-se agora a seguinte família de integrais:

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

onde  $\Gamma(x)$  representa a função Gamma com as propriedades,  $\Gamma(x) = (x-1) \Gamma(x)$  e

$\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ . Com  $z = \exp(\beta \mu)$  e  $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ , o comprimento de onda de De Broglie

térmico, podemos escrever,

$$\frac{N}{V} = g_s \lambda_T^{-3} g_{3/2}(z)$$

Como se tem para um gás de Bosões,  $-\infty \leq \beta\mu \leq 0$  temos para  $z$ ,  $0 \leq z \leq 1$ . A região de comportamento clássico  $\exp(\beta\mu) \ll 1$  corresponde a  $z \cong 0 \ll 1$  e a região de comportamento quântico corresponde a  $z \cong 1$ . A função de  $z$ ,  $g_{3/2}(z)$  cresce com  $z$  á medida que esta quantidade aumenta a partir de zero até à unidade tomando o seu maior valor para  $z = 1$ ,  $g_{3/2}(1) = 2.612$ . Repare que o valor da função se trata dum número que pode ser calculado numericamente usando um qualquer algoritmo de integração numérica.

Suponhamos que fazemos baixar a temperatura,  $T$ , do sistema mantendo um valor fixo para  $\frac{N}{V}$  (densidade de partículas no sistema). Estamos assim cada vez mais próximos do regime quântico. De facto ao se diminuir  $T$  o factor  $\lambda_T^{-3}$  que diminui com a diminuição da temperatura tem de ser compensado por um aumento de  $z$  e consequentemente de  $g_{3/2}(z)$  para que  $\frac{N}{V}$  possa permanecer constante. Ou seja  $z$  torna-se cada vez mais próximo da unidade. Todavia, poderíamos baixar a temperatura tanto quanto quisemos até tornar o factor  $\lambda_T^{-3}$  praticamente nulo o que só poderia ser compensado por um valor grande de  $g_{3/2}(z)$ . Como a função  $g_{3/2}(z)$  se encontra limitada somos forçados a concluir que existe uma temperatura a partir da qual a equação  $\frac{N}{V} = g_S \lambda_T^{-3} g_{3/2}(z)$  não pode ser satisfeita.

A razão da “falha” da equação referida consiste no facto da aproximação do somatório sobre estados pelo integral sobre a energia não ser sempre válida. De facto o número médio de partículas no estado fundamental de energia e vector de onda nulos é rigorosamente igual a,

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{z^{-1} - 1}$$

e torna-se arbitrariamente grande (diverge) quando  $z \rightarrow 1$ . A contribuição do estado fundamental não é bem aproximada pelo integral. O primeiro estado excitado tem energia maior que zero e portanto,

$$\langle n_2 \rangle = \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta E_2) - 1}$$

encontra-se sempre limitada mesmo quando  $z$  é igual à unidade.

Temos que considerar agora o chamado limite Termodinâmico, isto é, considerar um sistema com número de partículas  $N$  infinito e volume,  $V$  infinito tais que  $\frac{N}{V}$  toma um valor constante especificado. Quando a temperatura é suficientemente baixa  $z$  toma o valor unidade e temos um número infinito de partículas no estado fundamental e um número finito de partículas em cada um dos outros estados. Assim não há necessidade de separar outro estado para além do estado fundamental. Uma vez que a contribuição do estado fundamental vai ser dominante no regime,  $z = 1$ , em que estamos interessados vamos separar a sua contribuição do somatório e aproximar,

$$N = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{\exp(\beta(E_s - \mu)) - 1} = \frac{1}{z^{-1} - 1} + \sum_s \frac{1}{\exp(\beta(E_s - \mu)) - 1} \cong g_S \langle n_1 \rangle + V g_S \lambda_T^{-3} g_{3/2}(1)$$

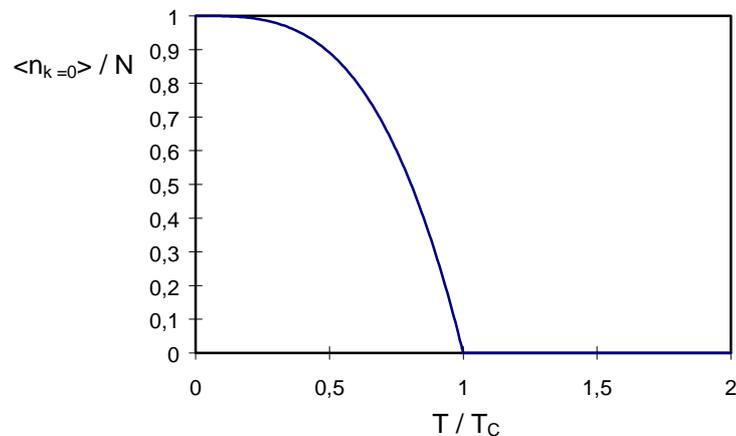
onde o somatório,  $\sum_s \frac{1}{\exp(\beta(E_s - \mu)) - 1}$  que não inclui o estado fundamental na soma é aproximado pelo integral anteriormente definido tomando  $z = 1$ . Repare que existem  $g_s$  estados com a energia do estado fundamental.

Resolvemos agora a anterior equação em ordem a  $\langle n_{\vec{k}=0} \rangle = g_s \langle n_1 \rangle$ , isto é, o número de partículas nos  $g_s$  estados de energia e momento nulos obtendo,

$$\frac{\langle n_{\vec{k}=0} \rangle}{N} = \left( 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right)$$

com  $T_C = \left( \frac{N}{g_s V} \right)^{2/3} \frac{3.31}{m k_B} \hbar^2$ . A quantidade  $T_C$  designa-se por temperatura crítica de condensação de Bose-Einstein.

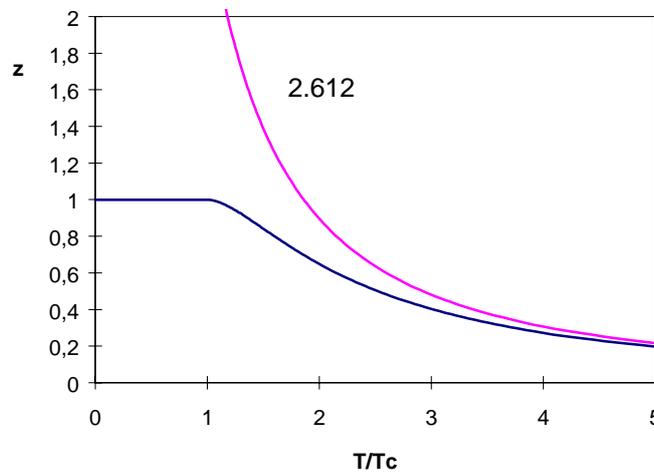
Estamos perante uma transição de fase onde a quantidade  $\frac{\langle n_{\vec{k}=0} \rangle}{N}$  que toma um valor nulo para  $T > T_C$  toma um valor não nulo para  $T < T_C$  e designa-se por parâmetro de ordem da transição. Para  $T > T_C$  o valor  $\frac{\langle n_{\vec{k}=0} \rangle}{N}$  é nulo uma vez que com  $z < 1$  a quantidade  $\langle n_{\vec{k}=0} \rangle$  é finita e, por muito grande que seja, é sempre desprezável no limite  $N \rightarrow \infty$ . Para  $T < T_C$  temos rigorosamente  $z = 1$ , e portanto  $\langle n_{\vec{k}=0} \rangle$  é infinito, isto é, existe um número infinito de partículas num só estado, o estado fundamental (daqui deriva o nome de condensação). Apesar desse valor ser infinito a quantidade  $\frac{\langle n_{\vec{k}=0} \rangle}{N}$  é finita.



Vejamos agora qual a variação de  $z$  com a temperatura. Para  $T \leq T_C$  temos  $z = 1$ . Para  $T \geq T_C$  podemos desprezar o número de partículas no estado fundamental e obter  $z$  da equação,  $\frac{N}{V} = g_s \lambda_T^{-3} g_{3/2}(z)$ . Esta equação pode transformar-se em,

$$2.612 \left( \frac{T_C}{T} \right)^{3/2} = g_{3/2}(z)$$

Esta equação fornece  $z(T)$  numa forma implícita e pode ser invertida numericamente.



Para isso tiramos partido da expansão em série,

$$g_{3/2}(z) = -3.54\sqrt{-\ln z} + 2.612 - 1.46 \ln z - 0.104 (\ln z)^2 - 0.00425 (\ln z)^3 + \dots$$

que é útil para  $z \cong 1$  e também da expansão,

$$g_n(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^n} = z + \frac{z^2}{2^n} + \frac{z^3}{3^n} + \dots$$

que é útil para  $z \cong 0$ , isto é o regime clássico.

Na figura anterior encontra-se representado o valor clássico de  $z$  que é naturalmente dado por,

$$g_{3/2}(z) \cong z = 2.612 \left( \frac{T_C}{T} \right)^{3/2} = \frac{N}{V g_s} \lambda_T^3$$

e que coincide com o valor anteriormente calculado no limite clássico ( com  $g_s = 1$  ).

Na mesma figura encontra-se representado o valor de  $z$  obtido a partir da expansão em série adequada para a região  $z \cong 1$ , isto é a solução numérica da equação<sup>2</sup>:

$$2.612 \left( \frac{T_C}{T} \right)^{3/2} = -3.54 \sqrt{-\ln z} + 2.612 - 1.46 \ln z - 0.104 (\ln z)^2 - 0.00425 (\ln z)^3$$

### VII.6.1 Cálculo da Pressão

A pressão é calculada a partir da equação:

$$\frac{PV}{k_B T} = \ln Z_G = - \sum_{s=1}^{\infty} \ln [1 - \exp(-\beta (E_s - \mu))]$$

Esta equação pode ser transformada num integral sobre a energia:

$$\begin{aligned} \frac{PV}{k_B T} &= - \int_0^{\infty} dE g(E) \ln [1 - \exp(-\beta (E - \mu))] = \\ &= -g_s \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^{\infty} dE \sqrt{E} \ln [1 - \exp(-\beta (E - \mu))] \end{aligned}$$

Efectua-se agora uma integração por partes:

$$\frac{PV}{k_B T} = -g_s \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \left[ \frac{E^{3/2}}{3/2} \ln [1 - \exp(-\beta (E - \mu))] \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} dE \frac{E^{3/2}}{3/2} \frac{\beta \exp(-\beta (E - \mu))}{1 - \exp(-\beta (E - \mu))} \right]$$

O primeiro termo dentro do parêntesis na expressão anterior,  $\frac{E^{3/2}}{3/2} \ln [1 - \exp(-\beta (E - \mu))]$ , anula-se em ambos os limites de integração: quando  $E = 0$  este anulamento é trivial; quando  $E \rightarrow \infty$  podemos aproximar  $\ln [1 - \exp(-\beta (E - \mu))] \cong -\exp(-\beta (E - \mu)) \rightarrow 0$  verificando-se que o produto resultante,  $E^{3/2} \exp(-\beta (E - \mu))$ , tende também para zero quando  $E$  tende para infinito.

No integral dentro do parêntesis efectuamos a substituição  $x = \beta \varepsilon$  e algumas simplificações algébricas obtendo,

$$\frac{PV}{k_B T} = \frac{2\beta}{3} g_s \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^{\infty} dE \frac{E^{3/2}}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1} = g_s V \lambda_T^{-3} g_{5/2}(z)$$

<sup>2</sup> Este cálculo foi efectuado no Excel determinando para cada valor de  $\frac{T_C}{T}$ , o valor de  $z$  que satisfaz a equação.

em termos do comprimento de onda de De Broglie térmico,  $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ . Teve-se em consideração

$$\text{que } \Gamma(5/2) = \frac{3}{2}\Gamma(3/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}.$$

Como vimos também,  $\frac{PV}{k_B T}$  pode ser escrito em termos de integrais da família,  $g_n(z)$ .

A aproximação do somatório pelo integral no cálculo da pressão não inclui a contribuição do estado fundamental numa forma correcta. Esta contribuição é,  $-\frac{g_s}{V} \ln(1-z)$  que multiplicando e dividindo pelo número de partículas se pode escrever,  $-g_s \frac{N \ln(1-z)}{V N}$ . Estamos a considerar o limite em que N e V são infinitos sendo a razão N/V finita. Neste limite, só quando  $z = 1$  a contribuição do estado fundamental poderia ser importante. Podemos sempre escrever,  $\langle n_{\vec{k}=0} \rangle = \frac{g_s}{z^{-1} - 1}$  ou seja  $1 - z = \frac{g_s}{\langle n_{\vec{k}=0} \rangle}$ . Assim temos,

$$-g_s \frac{N \ln(1-z)}{V N} = g_s \frac{N \ln \langle n_{\vec{k}=0} \rangle - \ln g_s}{V N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

uma vez que  $\langle n_{\vec{k}=0} \rangle \leq N$  e  $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} = 0$ . Ou seja, a contribuição do estado fundamental pode ser desprezada no limite considerado e podemos usar a expressão  $\frac{PV}{k_B T} = g_s V \lambda_T^{-3} g_{5/2}(z)$  quer no regime quântico quer no regime clássico.

No regime clássico,  $z \ll 1$ ,  $g_{5/2}(z) \cong z$  e  $\frac{N}{V} = g_s \lambda_T^{-3} g_{3/2}(z) \cong g_s \lambda_T^{-3} z$  pelo que se reproduz o resultado bem conhecido,  $PV = Nk_B T$ . Podemos assim escrever neste regime,  $\frac{PV}{Nk_B T_C} = \frac{T}{T_C}$ .

Na fase de condensação no estado fundamental,  $z = 1$  ( $T \leq T_C(N/V)$ ), temos,

$$\frac{PV}{k_B T} = g_s V \lambda_T^{-3} g_{5/2}(1)$$

com  $g_{5/2}(1) = 1.341$ . Ou seja podemos escrever,

$$P = 1.341 g_s \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (k_B T)^{5/2}$$

o que mostra que a pressão é independente do volume ocupado pelo gás, dependendo apenas da temperatura. Verificamos, também que a pressão se anula a  $T = 0$  o que contrasta fortemente com o resultado que iremos obter para um gás de Fermi-Dirac.

A expressão para a pressão pode escrever-se na forma,

$$\frac{PV}{Nk_B T_C} = 0.383 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2} g_{5/2}(z)$$

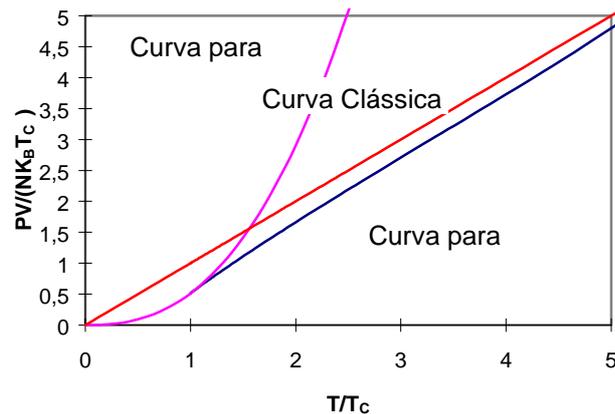
dado que  $T_C = \left( \frac{N}{g_S V} \right)^{2/3} \frac{3.31}{m k_B} \hbar^2$ . Para  $T \leq T_C (N/V)$  e  $z = 1$ , temos então,

$$\frac{PV}{Nk_B T_C} = 0.5134 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2}$$

Para  $z < 1$  mas próximo da unidade, podemos utilizar os valores de  $z$  anteriormente calculados numericamente a partir da expansão em série de  $g_{3/2}(z)$  válida para  $z \cong 1$ . Recorrendo à correspondente expansão em série de  $g_{5/2}(z)$ ,

$$g_{5/2}(z) = 2.36(-\ln z)^{3/2} + 1.34 + 2.61 \ln z - 0.370 (\ln z)^2 - 0.0347 (\ln z)^3 + \dots$$

obtemos numericamente  $\frac{PV}{Nk_B T_C}$ . O resultado destes cálculos encontra-se na figura seguinte.



Pode ver-se que a curva válida para  $T > T_C$  se aproxima para temperaturas mais elevadas da curva esperada para um comportamento clássico.

### VII.6.2 Cálculo da Energia

A energia do sistema escreve-se,

$$E = \sum_{s=1}^{\infty} \langle n_s \rangle E_s = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{E_s}{\exp(\beta (E_s - \mu)) - 1}$$

que se pode aproximar por um integral sobre energias,

$$E = \int_0^{\infty} dE g(E) \frac{E}{\exp(\beta (E - \mu)) - 1}$$

Não precisamos aqui de nos preocupar com a deficiente aproximação dos estados de mais baixa energia uma vez que sendo a sua energia pequena a sua contribuição para a energia total também é pequena.

Substituindo na anterior expressão  $g(E)$  pelo seu valor e efectuando a substituição,  $x = \beta E$ , obtemos,

$$E = \frac{3}{2} g_s V k_B T \lambda_T^{-3} g_{5/2}(z)$$

Verificamos, então que se verifica,

$$PV = \frac{2}{3} E$$

Este resultado é válido em qualquer dos regimes, quântico ou clássico e como veremos também se mantém válido para Fermiões. Pode mostrar-se que a sua verificação se encontra relacionada com o facto da energia de cada estado,  $E_s$ , depender do volume na forma  $V^{-2/3}$  (ver um dos problemas propostos).

Resulta da relação anterior que a discussão da secção anterior relativa à pressão do sistema fornece de imediato o comportamento com a temperatura da energia total do sistema.

### VII.6.2 Capacidade Calorífica a volume constante.

Podemos escrever para  $T \leq T_C$ ,

$$\frac{E}{Nk_B T_C} = \frac{3}{2} \frac{PV}{Nk_B T_C} = 0.7701 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2}$$

e portanto,  $C_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_{N,V}$  vem dado por,

$$\frac{C_V}{Nk_B} = 1.925 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2}$$

que se anula adequadamente a  $T=0$ . Para  $T = T_C$  a anterior expressão prevê  $C_V(T_C) = 1.925 N k_B$  que é maior que o valor clássico,  $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ . Uma vez que para temperaturas elevadas o limite clássico deve ser reproduzido somos forçados a concluir que a capacidade calorífica tem um máximo em  $T_C$ .

Vamos agora calcular  $C_V$  para  $T \geq T_C$ . Para isso temos que derivar a energia,

$$\frac{E}{Nk_B T_C} = \frac{3}{2} \frac{PV}{Nk_B T_C} = 0.5745 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2} g_{5/2}(z)$$

em ordem à temperatura.

Obtemos, então:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = T_C \cdot 0.5745 \left[ \frac{5}{2} \frac{T}{T_C} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} g_{5/2}(z) + \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2} \frac{dg_{5/2}}{dz} \frac{dz}{dT} \right]$$

Temos agora que calcular  $\frac{dg_{5/2}}{dz}$ . Pode mostrar-se, por derivação em ordem a  $z$ , do integral  $g_n(z)$  que se verifica,

$$g_{n-1}(z) = z \frac{d}{dz} g_n(z)$$

ou seja,  $\frac{dg_{5/2}}{dz} = \frac{g_{3/2}(z)}{z}$ .

Por outro lado, a equação que determina  $z$ ,  $\frac{N}{V} = g_S \lambda_T^{-3} g_{3/2}(z)$  e que se pode escrever como,

$2.612 \left( \frac{T_C}{T} \right)^{3/2} = g_{3/2}(z)$  pode ser derivada membro a membro em ordem à temperatura,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} 2.612 \left( \frac{T_C}{T} \right)^{3/2} &= -\frac{3}{2T} 2.612 \left( \frac{T_C}{T} \right)^{3/2} = -\frac{3}{2T} g_{3/2}(z) = \\ &= \frac{d}{dT} g_{3/2}(z) = \frac{d}{dz} g_{3/2}(z) \frac{dz}{dT} = \frac{dz}{dT} \frac{g_{1/2}(z)}{z} \end{aligned}$$

Resolvendo a anterior igualdade em ordem a  $\frac{dz}{dT}$  podemos escrever,

$$\frac{dz}{dT} = \frac{-3 z g_{3/2}(z)}{2T g_{1/2}(z)}$$

Substituindo agora estes resultados na anterior equação para  $C_V$ , temos

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk_B} &= T_C 0.5745 \left[ \frac{5}{2 T_C} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} g_{5/2}(z) + \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2} \frac{dg_{5/2}}{dz} \frac{dz}{dT} \right] \\ &= T_C 0.5745 \left[ \frac{5}{2 T_C} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} g_{5/2}(z) - \frac{3}{2T} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2} \frac{g_{3/2}^2(z)}{g_{1/2}(z)} \right] \\ &= \left[ \frac{15}{4} \frac{1}{2.612} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{1}{2.612} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \frac{g_{3/2}^2(z)}{g_{1/2}(z)} \right] = \\ &= \left[ \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right] \end{aligned}$$

onde na última igualdade se recorreu novamente à equação,  $2.612 \left( \frac{T_C}{T} \right)^{3/2} = g_{3/2}(z)$ .

Podemos verificar em primeiro lugar que o limite clássico é correctamente reproduzido substituindo

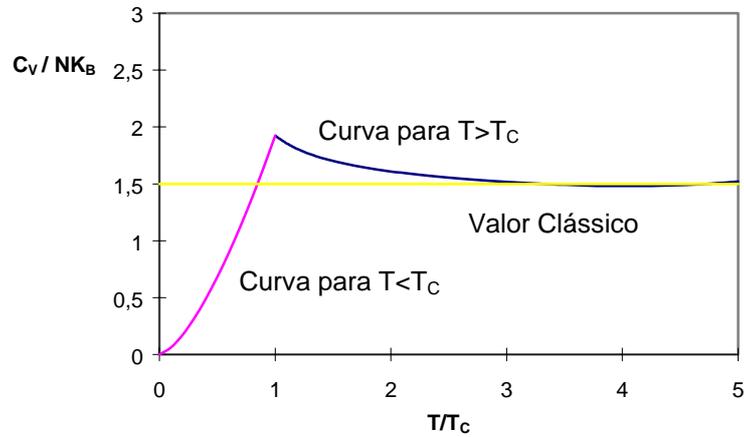
$$g_n(z) \cong z \text{ para } z \ll 1, \text{ isto é, } \frac{C_V}{Nk_B} = \frac{15}{4} - \frac{9}{4} = \frac{3}{2}.$$

Para  $T_C$  ( $z=1$ ) podemos ver que a anterior equação também reproduz o valor,  $C_V(T_C) = 1.925 N k_B$ , uma vez que se tem  $g_{5/2}(1) = 1.341$ ,  $g_{3/2}(1) = 2.612$  e ainda  $g_{1/2}(1) = \infty$ .

Pode demonstrar-se que  $\left( \frac{dC_V}{dT} \right)_{T=T_C^-} \neq \left( \frac{dC_V}{dT} \right)_{T=T_C^+}$ , isto é as derivadas da capacidade calorífica à esquerda e à direita de  $T_C$  são diferentes. Para isso teríamos que recorrer às expansões anteriormente mencionadas de  $g_{3/2}(z)$  e  $g_{5/2}(z)$  para  $z \cong 1$  e ainda à expansão válida no mesmo regime de  $g_{1/2}(z)$ ,

$$g_{1/2}(z) \cong 1.77 (-\ln z)^{-1/2} - 1.46 - 0.208 \ln z - 0.0128 (\ln z)^2 + \dots$$

Na região  $T \geq T_C$  podemos utilizar estas expansões e os valores de  $z$  obtidos numericamente para obter  $C_V$  numa forma numérica numa região de temperaturas próxima da temperatura crítica. O resultado deste cálculo encontra-se representado na seguinte figura:



### VII.6.3 Processos adiabáticos e Entropia

Partindo da relação fundamental da Termodinâmica,  $E = -PV + TS + \mu N$ , verificamos que a entropia se obtém de,

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{E + PV}{Nk_B T} - \frac{\mu}{k_B T}$$

Dado que se verifica a relação,  $PV = \frac{2}{3}E$  a expressão anterior pode simplificar-se,

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{5}{2} \frac{PV}{Nk_B T} - \frac{\mu}{k_B T}$$

Para  $T \leq T_C$  temos  $\mu = 0$ . e  $\frac{PV}{Nk_B T_C} = 0.5134 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2}$ , ou seja,  $\frac{PV}{Nk_B T} = 0.5134 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2}$ .

Portanto podemos escrever a entropia como,

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{5}{2} 0.5134 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} = \frac{5}{2} 0.5134 \frac{g_s}{\hbar^3} \frac{1}{N} \left( \frac{3.31}{m k_B} \right)^{-3/2} V T^{3/2}$$

onde se substituiu,  $T_C = \left( \frac{N}{g_s V} \right)^{2/3} \frac{3.31}{m k_B} \hbar^2$ .

Para processos adiabáticos (a entropia constante) verificamos que o produto :  $V T^{3/2} = \text{Cte.}$ , se deve manter constante. Este resultado é idêntico ao que pode ser estabelecido para um gás ideal clássico.

Para  $T > T_C$ , temos  $\frac{PV}{Nk_B T} = 0.383 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} g_{5/2}(z)$  e

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{5}{2} \frac{PV}{Nk_B T} - \frac{\mu}{k_B T} = \frac{5}{2} 0.383 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} g_{5/2}(z) - \ln z$$

Recordando a equação que determina  $z$ ,  $2.612 \left( \frac{T_C}{T} \right)^{3/2} = g_{3/2}(z)$  escrevemos a anterior equação na forma,

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \ln z$$

o que mostra que a entropia é uma função de  $z$ . Assim processos a entropia constante são processos a  $z$  constante. Da equação  $2.612 \left( \frac{T_C}{T} \right)^{3/2} = g_{3/2}(z)$  verificamos que a condição para que  $z$  se mantenha constante é igual à anteriormente obtida para  $T \leq T_C$ ,  $V T^{3/2} = \text{Cte}$ .

## VII.7 Gás Ideal de Fermi-Dirac

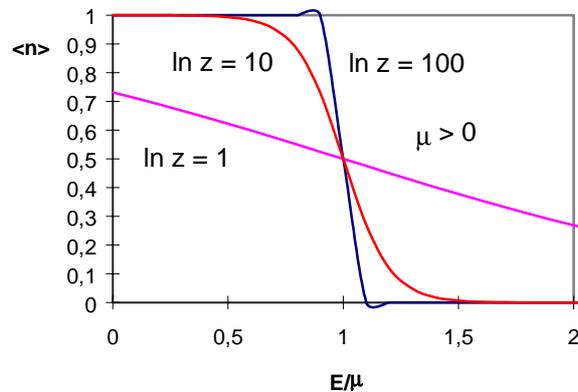
Começemos por estudar a dependência na energia e no parâmetro  $z = \exp(\beta \mu)$  do número médio de partículas num estado,

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta E_s) + 1} = \frac{1}{\exp(\beta (E_s - \mu)) + 1}$$

Esta quantidade pode ser reescrita na forma:

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{\exp\left(\beta \mu \left(\frac{E_s}{\mu} - 1\right)\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\ln z \left(\frac{E_s}{\mu} - 1\right)\right) + 1}$$

cuja representação gráfica para vários valores de  $\ln z = \frac{\mu}{k_B T}$  se encontra na figura seguinte:



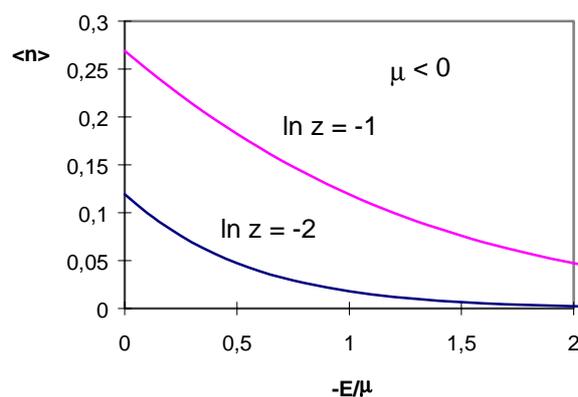
Temos que distinguir o caso do potencial químico positivo do caso do potencial químico negativo. A quantidade  $z$  se encontra no intervalo  $0 \leq z \leq \infty$  para um gás de Fermi-Dirac.

Para valores de  $\ln z$  grandes (e positivos) encontramos-nos no regime quântico em que os estados de energia inferior a  $\mu$  se encontram quase totalmente preenchidos e os estados de energia superiores a  $\mu$  se encontram com uma ocupação quase nula.

Para valores de  $\ln z$  negativos (e grandes em módulo) encontramos-nos no regime clássico no qual o número médio de partículas por estado é reduzido qualquer que seja o estado. Pode mostrar-se que neste caso,  $\langle n \rangle$  decai exponencialmente com o aumento da energia do estado de acordo com uma estatística clássica de Maxwell-Boltzmann. Para estudar este regime (com  $\mu < 0$ ), é conveniente efectuar uma

representação gráfica em termos de  $-\frac{E}{\mu}$  que cresce à medida que a energia,  $0 \leq E \leq \infty$ , aumenta.

Na figura seguinte apresenta-se o gráfico correspondente para dois valores de  $\ln z < 0$ .



### VII.7.2 Potencial Químico a Temperatura Absoluta Nula.

A uma temperatura absoluta nula estamos na situação quântica,  $\ln z = \frac{\mu}{k_B T} \rightarrow \infty$  e temos todos os estados com energias inferiores a  $\mu(T=0)$  preenchidos com uma partícula e todos os restantes estados vazios. O sistema dos N Fermiões encontra-se no seu estado fundamental.

Podemos facilmente calcular o valor do potencial químico a uma temperatura absoluta nula partindo da condição de conservação do número de partículas,

$$N = \text{Numero de estados com energia inferior a } \mu (T=0)$$

O valor do potencial químico a T=0 é conhecido por energia de Fermi,  $E_F$  e como vimos representa a energia do estado de energia mais elevada ocupado a uma temperatura absoluta nula.

Vamos agora considerar o caso particular dum sistema de electrões para o qual a expressão para o número de estados de energia igual a E vem dada por,

$$g(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{E} dE$$

Recorde-se que para electrões a degenerescência de spin é,  $g_s = 2$ .

A anterior condição de conservação pode ser escrita na forma,

$$N = \int_0^{E_F} dE g(E) = 2 \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$$

Resolvendo em ordem à energia de Fermi obtemos:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

vemos que o valor da energia de Fermi depende crucialmente do valor da densidade de partículas no sistema.

### VII.7.3 Expressões para a Energia, Pressão e Número de Partículas

Podemos escrever expressões para o número total de partículas no sistema, N, para a energia total do sistema, E, e ainda para a Pressão do sistema, P:

$$N = \sum_s \langle n_s \rangle = \sum_s \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta E_s) + 1}$$

$$E = \sum_s \varepsilon_s \langle n_s \rangle = \sum_s \frac{E_s}{z^{-1} \exp(\beta E_s) + 1}$$

$$\frac{PV}{k_B T} = \ln Z_G = \sum_s \ln(1 + z \exp(-\beta E_s))$$

com  $z = \exp(\beta \mu)$ . Podemos transformar os anteriores somatórios em integrais sobre a energia,

$$N = \int_0^{\infty} dE g(E) \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta E) + 1}$$

$$E = \int_0^{\infty} dE g(E) \frac{E}{z^{-1} \exp(\beta E) + 1}$$

$$\frac{PV}{k_B T} = \int_0^{\infty} dE g(E) \ln(1 + z \exp(-\beta E))$$

Prosseguindo do mesmo modo adoptado para o gás de Bose-Einstein, verificamos que podemos escrever cada um dos anteriores integrais em termos duma família de integrais,

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \exp(x) + 1}$$

isto é,

$$N = \frac{2V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z)$$

$$E = \frac{3}{2} k_B T \frac{2V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z)$$

$$\frac{PV}{k_B T} = \frac{2V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z)$$

com  $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ , o comprimento de onda de De Broglie térmico.

A partir destas equações podemos mostrar de imediato que se verifica a relação  $PV = \frac{2}{3} E$  a que tínhamos feito referência a propósito do gás de Bose-Einstein.

Podemos ainda simplificar de alguma forma a escrita das anteriores expressões definindo uma temperatura de Fermi a partir da energia de Fermi,  $T_F = \frac{E_F}{k_B}$  e recorrendo ao valor da energia de Fermi anteriormente calculado. As expressões para  $N$  e  $E$  podem escrever-se na seguinte forma,

$$\left(\frac{T_F}{T}\right)^{3/2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} f_{3/2}(z)$$

$$\frac{E}{NE_F} = \frac{3}{5} \left(\frac{T}{T_F}\right)^{5/2} \frac{15\sqrt{\pi}}{8} f_{5/2}(z)$$

Para prosseguirmos temos que distinguir o regime quântico do regime clássico. Para estudar o primeiro destes regimes precisamos duma expansão em série útil para  $z \gg 1$  enquanto para o segundo destes regimes precisamos duma expansão útil para  $z \ll 1$ . Sommerfeld estudou o comportamento da família de

integrals,  $f_n(z)$  tendo encontrado as expansões em série necessárias para esse estudo. Para o que estamos interessados é suficiente ter em atenção que:

$$\begin{aligned} f_{5/2}(z) &\cong \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\ln z)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} - \frac{15}{16} \frac{7\pi^4}{360} (\ln z)^{-4} + \dots \right] \\ f_{3/2}(z) &\cong \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \frac{9}{16} \frac{7\pi^4}{360} (\ln z)^{-4} + \dots \right] \\ f_{1/2}(z) &\cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\ln z)^{1/2} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} (\ln z)^{-2} - \frac{15}{16} \frac{7\pi^4}{360} (\ln z)^{-4} + \dots \right] \end{aligned}$$

Estas expansões são úteis para um valor elevado de  $\ln z$ , isto é o regime quântico.

No regime clássico ( $z \ll 1$ ) interessa-nos a expansão,  $f_n(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^n} \cong z - \frac{z^2}{2^n} + \frac{z^3}{3^n} - \frac{z^4}{4^n} + \dots$

#### VII.7.4 Potencial Químico

A primeira das equações anteriores,  $\left(\frac{T_F}{T}\right)^{3/2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} f_{3/2}(z)$ , determina o potencial químico.

Consideremos em primeiro lugar o regime quântico. Se considerarmos  $f_{3/2}(z) \cong \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2}$  obtemos

simplesmente  $\ln z = \left(\frac{T_F}{T}\right) = \frac{E_F}{k_B T}$  ou seja  $\mu = E_F$ . Obtemos para o potencial químico o valor esperado a uma temperatura absoluta nula.

Como pretendemos obter a variação do potencial químico com a temperatura verificamos que temos que incluir mais um termo na expansão, isto é, considerar  $f_{3/2}(z) \cong \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} \right]$ .

Designando pela letra  $x$  a variável  $\ln z$  verificamos que temos que resolver a equação,

$$\left(\frac{T_F}{T}\right)^{3/2} = g(x) = x^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} x^{-2} \right)$$

Sabemos que o primeiro termo da expansão fornece  $x = \frac{T_F}{T}$  pelo que vamos efectuar uma expansão em

série de Taylor de  $g(x)$  em torno do ponto  $x = a = \frac{T_F}{T}$ ,

$$g(x) \cong f(a) + \left( \frac{df}{dx} \right)_{x=a} (x-a)$$

com  $g(a) = a^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} a^{-2} \right)$ ,  $\left( \frac{dg}{dx} \right) = \frac{3}{2} x^{1/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} x^{-2} \right) - x^{3/2} \frac{\pi^2}{4} x^{-3}$  e portanto,

$$\left( \frac{dg}{dx} \right)_{x=a} = \left[ \frac{3}{2} x^{1/2} - \frac{\pi^2}{16} x^{-3/2} \right]_{x=a} = \frac{3}{2} a^{1/2} - \frac{\pi^2}{16} a^{-3/2}$$

Portanto a equação  $\left( \frac{T_F}{T} \right)^{3/2} = f(x)$  fica dada por,

$$a^{3/2} = a^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} a^{-2} \right) + \left( \frac{3}{2} a^{1/2} - \frac{\pi^2}{16} a^{-3/2} \right) (x-a)$$

Efectuando simplificações e resolvendo em ordem a x obtemos,

$$x = a + \frac{\frac{\pi^2}{8}}{\frac{\pi^2}{16} a^{-1} - \frac{3}{2} a} = a - \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\frac{3}{2} a \left( 1 - \frac{\pi^2}{24} a^{-2} \right)} \cong a - \frac{\pi^2}{12 a}$$

uma vez que se espera que  $a = \frac{T_F}{T} \gg 1$  no regime quântico que estamos a considerar.

Resulta então que o potencial químico se obtém de  $x = \ln z = \frac{\mu}{k_B T}$  e portanto temos,

$$\mu = E_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right)$$

Para obter mais termos em potencias de  $\frac{T}{T_F}$  teríamos que incluir também mais termos nas expansões em série utilizadas.

No regime clássico podemos escrever,

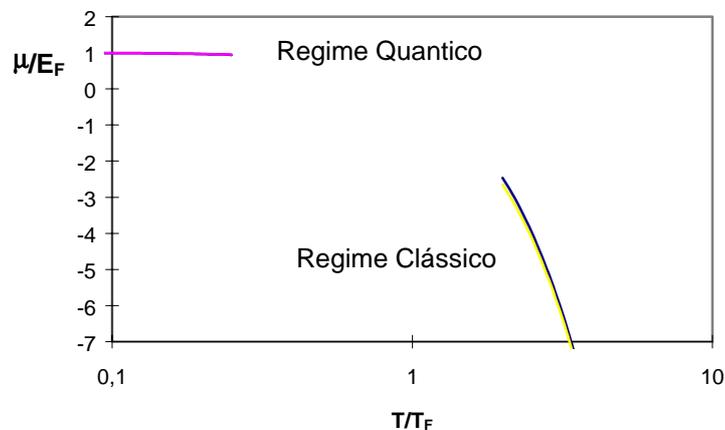
$$\left( \frac{T_F}{T} \right)^{3/2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} f_{3/2}(z) \cong \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left( z - \frac{z^2}{2^n} + \frac{z^3}{3^n} - \frac{z^4}{4^n} + \dots \right)$$

Retendo apenas o primeiro termo da expansão em série obtemos para  $z$  o valor do potencial químico do gás ideal clássico, isto é:

$$\frac{\mu}{E_F} = \frac{T}{T_F} \ln \left( \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{T_F}{T} \right)^{3/2} \right) = \frac{T}{T_F} \ln \left( \lambda^3 \frac{N}{V} \right).$$

Quando incluímos os restantes termos obtemos correcções a este comportamento que são tanto mais importantes quanto menor é a temperatura. Repare que a expressão anterior fornece para  $T > T_F$  valores negativos do potencial químico.

Podemos recorrer a métodos numéricos para resolver as equações no limite quântico e no limite clássico a partir das expansões em série indicadas. O resultado destes cálculos encontra-se na figura seguinte:



A região sem pontos é a região onde quer as expansões para o regime quântico quer as expansões para o regime clássico não são válidas ( a chamada terra de ninguém !).

Naturalmente poderíamos também resolver o problema numericamente recorrendo ao cálculo numérico do integral  $f_{3/2}(z)$ , podendo assim representar a curva,  $\frac{\mu}{E_F}$  para quaisquer valores de  $\frac{T}{T_F}$ . Este cálculo não foi, no entanto, efectuado. A temperatura de Fermi é assim a temperatura que separa o regime de alta temperaturas do regime de baixas temperaturas.

Quando discutimos os electrões de condução dum metal como um gás de electrões livres verificamos que a temperatura de Fermi correspondente é da ordem das dezenas de milhar de graus Kelvin. Por conseguinte a temperatura ambiente é, de facto, uma temperatura baixa para este sistema. Para os electrões de condução do metal o regime quântico é, deste modo, o regime relevante.

### VII.7.5 Pressão e Energia

A partir dos valores do potencial químico anteriormente obtidos estamos em condições de calcular a energia e pressão do sistema, isto é, substituindo os valores de  $z$  nas expressões:

$$\frac{E}{NE_F} = \frac{3}{5} \left( \frac{T}{T_F} \right)^{5/2} \frac{15\sqrt{\pi}}{8} f_{5/2}(z)$$

$$\frac{PV}{Nk_B T_F} = \frac{2}{3} \frac{E}{NE_F} = \frac{2}{5} \left( \frac{T}{T_F} \right)^{5/2} \frac{15\sqrt{\pi}}{8} f_{5/2}(z)$$

Calculamos a energia no regime quântico usando a expansão,

$$f_{5/2}(z) \cong \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\ln z)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} - \dots \right]$$

e ainda o resultado  $\ln z = x \cong a - \frac{\pi^2}{12a}$  com  $a = \frac{T_F}{T}$ .

Obtemos então

$$\begin{aligned} \frac{E}{NE_F} &= \frac{3}{5} a^{-5/2} \left( a - \frac{\pi^2}{12a} \right)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( a - \frac{\pi^2}{12a} \right)^{-2} - \dots \right] \\ &= \frac{3}{5} \left( 1 - \frac{\pi^2}{12a^2} \right)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} a^{-2} \left( 1 - \frac{\pi^2}{12a^2} \right)^{-2} - \dots \right] \end{aligned}$$

Atendendo a que  $a \gg 1$  no regime que estamos a estudar podemos tirar partido da aproximação:  $(1+y)^\alpha \cong 1 + \alpha y$  válida para  $y \ll 1$ :

$$\begin{aligned} \frac{E}{NE_F} &= \frac{3}{5} \left( 1 - \frac{5\pi^2}{24a^2} + \dots \right) \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} a^{-2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{6a^2} + \dots \right) - \dots \right] \\ &\cong \frac{3}{5} \left( 1 + \left( \frac{5\pi^2}{8} - \frac{5\pi^2}{24} \right) a^{-2} + \dots \right) \end{aligned}$$

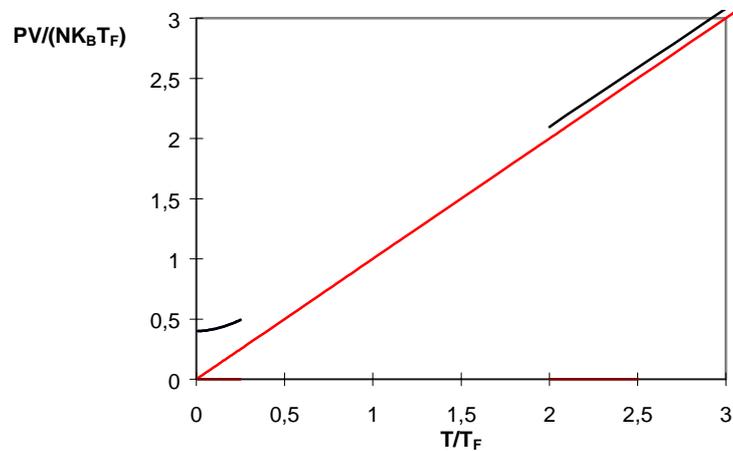
Podemos então escrever no regime quântico,

$$\frac{E}{NE_F} = \frac{3}{5} \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right)$$

Se pretendêssemos obter termos de ordem superior em  $\frac{T}{T_F}$  teríamos que reter nas expansões em série intermédias também termos de ordem superior aos retidos.

A energia do sistema,  $E$  e a quantidade  $\frac{PV}{N k_B T_F}$  a uma temperatura nula são iguais respectivamente a  $\frac{3}{5} N E_F$  e a  $\frac{2}{5}$ , ou seja a pressão e a energia a temperatura nula são diferentes de zero como seria de esperar.

Na figura seguinte representa-se  $\frac{PV}{N k_B T_F}$  em função de  $\frac{T}{T_F}$  mostrando o resultado do cálculo numérico desta quantidade a partir dos valores do potencial químico previamente calculados e das expansões em série de  $f_{5/2}(z)$  adequadas a cada um dos regimes. Mostra-se também a curva correspondente a um gás ideal clássico.



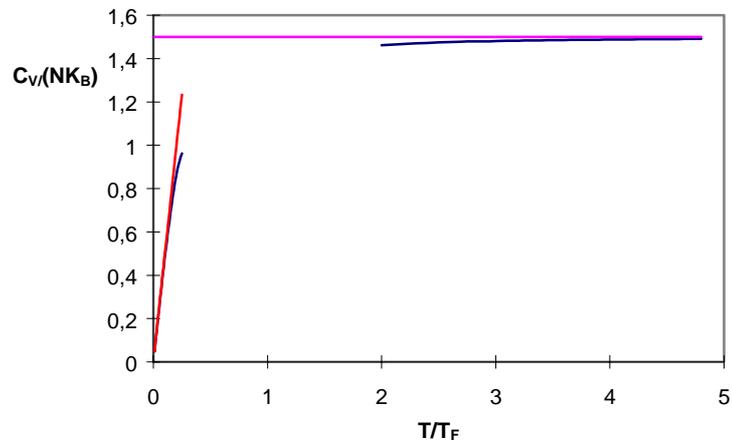
Como se pode ver a pressão do gás de Fermi-Dirac é sempre maior que a pressão do gás ideal clássico. Para o gás de Bose-Einstein verificámos anteriormente que a pressão era sempre inferior à do gás ideal clássico anulando-se a uma temperatura nula. Podemos dizer que apesar do sistema de partículas que estamos a tratar ser ideal e portanto não existirem interações entre partículas as estatísticas quânticas introduzem só por si uma interação efectiva que é atractiva no caso da estatística de Bose-Einstein e repulsiva no caso da estatística de Fermi-Dirac.

#### VII.7.6 Capacidade calorífica a volume constante.

Pode demonstrar-se rigorosamente usando o mesmo método que foi utilizado para a estatística de Bose-Einstein que,

$$C_V = \frac{15}{4} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}$$

Na figura seguinte representa-se a dependência da capacidade calorífica a volume constante com a temperatura nos dois regimes que consideramos:



Para calcular  $C_V$  no regime quântico para o qual já obtivemos uma expressão para a energia do sistema podemos tirar partido da relação,  $C_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V$  e obter,

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + \dots$$

onde os termos de ordem superior em  $\frac{T}{T_F}$  são cada vez menos importantes no regime,  $T \ll T_F$ .

Verificamos assim que o calor específico a baixas temperaturas é proporcional à temperatura, anulando-se apropriadamente a uma temperatura nula.

Nos metais este resultado tem consequências extremamente importantes. Dado o valor de  $T_F$  nestes sistemas podemos ver que a contribuição dos electrões de condução para a capacidade calorífica dos metais à temperatura ambiente é muito pequena e, de facto, desprezável relativamente à contribuição das vibrações da rede. Por outro lado a muito baixas temperaturas a contribuição da rede diminui mais rapidamente com a temperatura que a contribuição dos electrões tornando-se esta última dominante. Estas previsões teóricas são extraordinariamente bem confirmadas pela experiência constituindo uma demonstração inequívoca, entre outras, do facto dos electrões seguirem uma estatística de Fermi-Dirac.

## Problemas do Capítulo VII

48. Uma partícula livre, confinada a uma caixa cúbica de comprimento  $L$  (condições fronteira de anulamento), tem níveis de energia quânticos dados por,

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

com  $k_x, k_y, k_z = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \dots$ .

a) Obtenha da Termodinâmica a relação,  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}$  onde  $P$  é a pressão do sistema,  $F$  a energia livre de Helmholtz e  $V$  o volume do sistema.

b) Tendo em atenção  $F = -k_B T \ln Z$ , escreva a expressão para a função de partição dum gás quântico de  $N$  partículas e demonstre que se verifica, quer para Fermiões, quer para Bosões  $PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$ .

c) Sabendo que a energia dum fóton de vector de onda  $\vec{k}$  vem dada por,  $E_{\vec{k}} = \hbar k c$  com  $k = \sqrt{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}$  e  $c$  a velocidade da luz demonstre que para um gás de fótons se verifica,

$$PV = \frac{1}{3} \langle E \rangle$$

d) Mostre que as relações,  $P = -\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial V}\right)_S$  e  $P = \left\langle -\frac{\partial E_R}{\partial V} \right\rangle$  onde  $E_R$  é a energia dum estado do sistema concordam entre si.

e) Demonstre que num sistema de partículas a temperatura  $T$  (no ensemble canónico) que  $\Delta^2 P = \langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2 = \frac{2}{3V} k_B T^2 \frac{d \langle P \rangle}{dT}$ . Comece por relacionar  $\Delta^2 P$  com  $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ .

Calcule  $\frac{\Delta P}{\langle P \rangle}$  no limite clássico.

49. Um sistema é constituído por dois Fermiões que têm acessíveis dois estados de energias  $0$  e dois estados de energias  $\mathcal{E}$ .

a) Numerando os 4 estados acessíveis de 1 a 4 faça uma tabela cujas colunas sejam o número de partículas em cada estado e a energia correspondente. Quantos estados do sistema das 2 partículas são possíveis?

b) Calcule a função de partição do sistema, o número médio de partículas em cada estado,  $\langle n_i \rangle$  e verifique

$$\text{que } \sum_{i=1}^4 \langle n_i \rangle = 2.$$

c) Calcule a energia média do sistema e os seus limites de alta e baixa temperaturas. Comente.

50. Para um sistema de 2 partículas e 3 estados de energias  $0, \epsilon, 2\epsilon$  é possível enumerar todos os estados acessíveis ao sistema quando este é governado por cada uma das estatísticas, Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein e Fermi-Dirac.

a) Para cada um destes casos obtenha a energia média do sistema a uma temperatura T:

$$\langle E \rangle^{MB} = 2x \frac{1 + 2x}{1 + x + x^2} \epsilon$$

$$\langle E \rangle^{BE} = x \frac{1 + 4x + 3x^2 + 4x^3}{(1 + x + x^2)(1 + x^2)} \epsilon$$

$$\langle E \rangle^{FD} = \frac{1 + 2x + 3x^2}{1 + x + x^2} \epsilon$$

com  $x = \exp(-\beta\epsilon)$ .

b) Considere os limites de temperatura elevada ( $x \rightarrow 1$ ) e baixa temperatura ( $x \rightarrow 0$ ) nas anteriores expressões e comente os resultados.

c) Calcule o número médio de partículas em cada um dos estados e para cada uma das estatísticas. Considere o limite de altas e baixas temperaturas e comente os resultados.

51. Considere um sistema com 3 partículas e 5 estados de energias  $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon$ . Seja a energia total do sistema igual a  $4\epsilon$ .

a) Quais são as partições (atribuição de um certo número de partículas por cada estado) em que o sistema tem energia total  $4\epsilon$ .

b) Quantas possibilidades existem de distribuir as partículas em cada partição quando o sistema segue uma estatística de Maxwell-Boltzmann. Repita para uma estatística de Bose-Einstein.

c) Qual o número médio de partículas em cada um dos 5 estados quando o sistema segue uma estatística de Maxwell-Boltzmann. (Sugestão: cada partição tem um peso igual ao número de possibilidades associado).

d) Considere  $\epsilon = 1.381 \times 10^{-21} J$  e uma temperatura de  $T = 100K$ . Calcule, usando a estatística de Maxwell-Boltzmann o número mais provável de partículas em cada estado. Por comparação destes valores com os calculados em c) extraia conclusões sobre se a temperatura do sistema é inferior ou superior a  $100K$ .

e) Faça o mesmo que na alínea c) para uma estatística de Bose-Einstein.

52. Considere um sistema com N partículas e 3 estados de energias  $0, \epsilon, 2\epsilon$ . O sistema tem uma energia total  $4\epsilon$  e as partículas são distinguíveis.

a) Quais são as partições (atribuição de um certo número de partículas por cada estado) em que o sistema tem energia total  $4\epsilon$ ?

- b) Encontre uma expressão para a energia do sistema a uma dada temperatura em função de  $x = \exp(-\epsilon / k_B T)$  e mostre que se tem  $(2N - 4)x^2 + (N - 4)x - 4 = 0$ .
- c) Para os casos  $N=100$  e  $N=5$  determine a respectiva temperatura do sistema (em função de  $\epsilon$ ) e ainda o correspondente número mais provável de partículas em cada estado.
- d) Determine o número de possibilidades de distribuir as partículas pelos estados em cada uma das partições para  $N=100$  e  $N=5$ . Compare com o resultado obtido em c) e comente.
- e) Discuta o efeito sobre a temperatura causado pela adição de partículas ao sistema quando se mantém uma energia total fixa.

53. Considere um sistema de  $N$  partículas onde cada uma se pode encontrar em estados de energia  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$

a) Independentemente do tipo de estatística ( Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein, Fermi-Dirac, Fotônica, ...) escreva uma expressão para a função de partição,  $Z$ .

b) Mostre que o número de partículas num dado estado de energia  $\epsilon_s$ .  $\langle n_s \rangle$  é dado por,

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s}$$

c) Demonstre que  $\langle (\Delta n_s)^2 \rangle = \langle n_s^2 \rangle - \langle n_s \rangle^2 = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle n_s \rangle}{\partial \epsilon_s}$

d) Considere  $1 \ll \langle n_s \rangle \ll N$  e demonstre que para cada uma das estatísticas se verifica,

$$\frac{\langle (\Delta n_s)^2 \rangle}{\langle n_s \rangle^2} = \begin{cases} \frac{1}{\langle n_s \rangle} & \text{para Maxwell - Boltzmann} \\ \frac{1}{\langle n_s \rangle} + 1 & \text{para Bose - Einstein} \\ \frac{1}{\langle n_s \rangle} - 1 & \text{para Fermi - Dirac} \\ \frac{1}{\langle n_s \rangle} + 1 & \text{para Fotoes} \end{cases}$$

Verifique que quando  $\langle n_s \rangle \ll 1$  os resultados anteriores para as diferentes estatísticas são aproximadamente iguais, que para valores grandes de  $\langle n_s \rangle$  as flutuações não se anulam para a estatística de Bose-Einstein enquanto para a estatística de Maxwell-Boltzmann e de Fermi-Dirac se anulam.

54. Considere a função grande de partição para um dado sistema,

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{R_N} \exp(-\beta(E_{R_N} - \mu N))$$

onde  $R_N$  representa um estado do sistema quando este contém  $N$  partículas.

a) Mostre que o número médio de partículas no sistema é dado por,

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G$$

b) Mostre que o valor médio,  $\langle N^2 \rangle$  se escreve,

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 Z_G}{\partial \mu^2}$$

c) Demontre que as flutuações no número de partículas no sistema são dadas por,

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

d) Para um gás ideal clássico calcule  $\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N \rangle}$  e interprete o resultado para um sistema macroscópico.

55. Ver Problema 9.2 Reif

Tendo em atenção que  $\ln Z = \ln Z_G - \beta \mu N$ , que  $S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$  que,

$$\ln Z_G = \pm \sum_s \ln(1 \pm \exp(-\beta(\epsilon_s - \mu)))$$

e ainda que

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_s - \mu)) \mp 1}$$

com o sinal superior para Bosões e o inferior para Fermiões mostre que se pode escrever,

$$S = -k_B \sum_s \langle n_s \rangle \ln \langle n_s \rangle \mp (1 \pm \langle n_s \rangle) \ln(1 \pm \langle n_s \rangle)$$

com o sinal superior para Bosões e o inferior para Fermiões.

56. Um sistema de  $N$  Bosões tem acessíveis estados de energia  $0 = E_0 < E_1 \dots$

a) Escreva uma equação que dê conta da conservação do número de partículas.

b) Para o caso em que estes Bosões são partículas de massa  $m$ , que se movem no interior dum recipiente de volume  $V$  mostre que,

$$\frac{N}{V} = g_s \lambda_T^3 g_{3/2}(z)$$

com  $g_{3/2}(z) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{z^{-1} \exp(x) - 1} dx$ ,  $z = \exp(\beta\mu)$  e  $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ .

Nota: O número de estados de energia E para estas partículas é

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

c) Explique o fenómeno de condensação de Bose-Einstein que ocorre num sistema macroscópico (idealmente infinito) e obtenha uma equação para a temperatura crítica. Como depende da temperatura crítica a fracção de partículas no estado fundamental,  $\langle n_{\vec{k}=0} \rangle / N$ ?

57. Um gás de N partículas de massa m, sem spin, encontra-se confinado a um volume V e a uma temperatura T. Estas partículas têm acessíveis estados de energia  $0 = E_0 < E_1 \dots$  tais que o número de estados com energia E vem dado por,  $g(E) dE = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}$ .

a) Indique o número médio de partículas num estado de energia E quando estas partículas são Fermiões e quando estas são Bosões. Indique também o número médio de partículas com energia E para cada um dos casos.

b) Quais os intervalos de variação possíveis para o potencial químico,  $\mu$  para Fermiões e Bosões. Indique, justificando, se o potencial químico deve crescer, decrescer ou ficar constante quando a temperatura do sistema aumenta a densidade constante.

c) Considere o limite clássico das estatísticas quânticas. Mostre que neste limite o potencial químico vem dado por:

$$\exp(\beta\mu) = \left( \frac{\lambda_T}{d} \right)^3$$

onde d é o espaçamento médio entre partículas e  $\lambda$  o comprimento de onda de De Broglie para partículas com uma velocidade térmica dada por  $v = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$ . Interprete o significado físico do limite clássico.

58. Considere um metal onde os electrões de condução se podem considerar um gás ideal de electrões livres (gás ideal de Fermi-Dirac).

a) Defina a energia de Fermi do sistema,  $E_F$  e calcule o seu valor para o Sódio de massa atómica 23 u.m.a. que tem uma densidade de massa  $0.95 \text{ g / cm}^3$  e que contribui com um electrão de condução por átomo.

b) Porque motivo se pode considerar à temperatura ambiente,  $T = 300^\circ \text{ K}$ ,  $\mu(T) \cong \mu(0) = E_F$ .

c) Escreva a expressão para a energia total do sistema a uma temperatura  $T$ , e outra que relacione o número de partículas com o potencial químico.

d) Mostre que a energia total do sistema a  $T=0$  é dada por,

$$E(0) = \frac{3}{5} N E_F$$

e) Mostre que a pressão exercida por um gás de Fermi-Dirac a  $T=0$  não é nula e é dada por,

$$P(0) = \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F$$

Comente este facto. Qual seria a temperatura dum gás ideal com a mesma densidade e capaz de exercer a mesma pressão?

59. Considere um gás de electrões confinado a uma região do espaço de volume  $V$ . Considere uma temperatura suficientemente baixa tal que  $k_B T \ll \mu(T=0)$

a) Porque é que os electrões de energia maior que  $\mu(0)$  se podem considerar como se comportando de acordo com uma estatística clássica de Maxwell-Boltzmann?

b) O número destes electrões pode estimar-se como sendo dado por  $\frac{N k_B T}{E_F}$ . Para um sistema para o qual

$\frac{N}{V} \cong 10^{30} \text{ m}^{-3}$  qual a fracção de electrões a que se refere a alínea anterior à temperatura ambiente?

Poderá esta temperatura ser considerada baixa para este sistema?

c) Deduza, usando a informação fornecida na alínea anterior que a capacidade calorífica a volume constante do sistema é aproximadamente dada por,

$$\frac{C_V}{N k_B} \cong \frac{k_B T}{\mu(0)}$$

60. (ver Problemas 9.23 e 9.24 do Reif)

Considere um metal cujos electrões de condução podem ser tratados como um gás de Fermi-Dirac. Estes electrões encontram-se no interior duma amostra cúbica de lado  $L$ . Contudo os electrões que possuem um

valor de  $k_z$  suficientemente elevado tal que a energia cinética correspondente,  $\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$  é superior a um

certo  $W$  têm energia suficiente para abandonar o metal. A quantidade  $W$  representa uma barreira de potencial. Simplificamos o problema ignorando a possibilidade quântica de reflexão de partículas quando encontram uma barreira de potencial.

O problema físico que estamos aqui a tratar designa-se por efeito termiónico.

a) Mostre que o fluxo de electrões,  $R$ , que abandona o metal se escreve,

$$R = \int_{\sqrt{2mW}/\hbar}^{\infty} dk_z \frac{\hbar k_z}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y \frac{g(\vec{k})}{V} \frac{1}{\exp(\beta(E_{\vec{k}} - \mu)) + 1}$$

com  $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ ,  $g(\vec{k})d\vec{k}$ , o número de estados com um certo vector de onda,  $\vec{k}$ , cujos valores

permitidos são dados por,  $k_{x,y,z} = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$  (condições fronteira periódicas).

b) Para calcular  $R$  é conveniente usar coordenadas cilíndricas,  $(\rho, \theta, k_z)$  com  $\rho^2 = k_x^2 + k_y^2$  e  $0 < \theta < 2\pi$  sendo o correspondente elemento de volume,  $d\vec{k} = \rho d\rho d\theta dk_z$ .

Obtenha portanto,

$$R = \frac{1}{2\pi^2 \hbar} \int_{\sqrt{2mW}/\hbar}^{\infty} dk_z k_z \ln \left( 1 + \exp \left( \beta \left( \mu - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \right) \right)$$

d) Numa vasta gama de temperaturas pode considerar-se o potencial químico,  $\mu$  igual à energia de Fermi,  $E_F$ . Por outro lado temos sempre  $\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \geq W \geq E_F$ , ou seja, podemos considerar em boa aproximação,

$$\exp \left( \beta \left( \mu - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \right) \leq \exp(\beta(E_F - W)) \ll 1.$$

Obtenha então  $R \cong \frac{m(k_B T)^2}{2\pi^2 \hbar} \exp(-\beta\phi)$  com  $\phi = W - E_F$ , a função de trabalho do metal. Esta relação é experimentalmente verificada.

e) Mostre que no regime clássico a anterior aproximação efectuada no logaritmo se mantém válida e portanto obtenha o valor clássico  $R = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{k}{2\pi m}} \sqrt{T} \exp(-\beta W)$ . Esta relação não é verificada

experimentalmente o que mostra que o gás de electrões no metal não é um gás clássico.

f) Considerando o gás de electrões no exterior do metal como um gás ideal clássico obtenha a expressão da alínea d) para  $R$ . Note que o potencial químico no exterior e o potencial químico no interior da amostra se relacionam por,  $\mu_{\text{exterior}} = \mu_{\text{interior}} - W$  em virtude do diferente “zero de energia” entre o interior e o exterior.

61. Um certo tipo de estrelas designada por anã branca pode ser considerada como constituída essencialmente por  ${}^4\text{He}$ . A massa típica destas estrelas é de  $10^{30}$  Kg e possuem uma densidade  $\rho \approx 10^7$  g cm $^{-3}$  e uma temperatura,  $T \approx 10^7$  °K.

a) Sabendo que a energia necessária para arrancar dois electrões ao He é da ordem das dezenas de electrões-Volt, mostre que a esta temperatura nenhum dos átomos de He deve possuir os seus dois electrões.

b) Podemos tratar os electrões como um gás ideal. Calcule a densidade de electrões na estrela em termos de  $\rho$ , da massa dum protão ( $m_p = 1.673 \times 10^{-27}$  Kg) desprezando a massa dos electrões em comparação com a massa dos núcleos de He.

c) Calcule a energia de Fermi do sistema de electrões e mostre que corresponde a uma temperatura da ordem de,  $T \approx 10^{10}$  °K. Explique porque motivo podemos considerar o sistema como estando no estado fundamental.

d) Embora seja necessário um tratamento relativista para estrelas de massa elevada considere a situação não relativista na qual a energia dum electrão se escreve,  $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Calcule a energia total do sistema no estado fundamental,  $E_0$  e a correspondente pressão através de  $P_0 = \frac{2}{3} \frac{E_0}{V}$ .

e) Esta pressão deve ser equilibrada pela “pressão gravitacional” que se pode demonstrar ser proporcional a  $\frac{M^2}{R^4}$ , onde R representa o raio da estrela. Estamos então em condições de demonstrar que a relação entre o raio da estrela e a sua massa se devem relacionar por,  $R \approx M^{-1/3}$ , isto é quanto maior a massa menor o raio.

Nota: O físico indiano Chandrasekhar mostrou em 1939, tratando relativisticamente o gás de electrões que existe um valor máximo para a massa deste tipo de estrelas uma vez que para valores superiores da massa a “pressão gravitacional é tão grande que a pressão que resulta do “Princípio de Exclusão de Pauli” é insuficiente para impedir o “colapso” da estrela. Os electrões e os protões da estrela combinam-se então para formar neutrões pelo que passamos a ter uma outra classe de estrela designadas por estrelas de neutrões. A massa limite para uma anã branca é então  $1.44 M_S$  onde  $M_S$  é a massa do nosso Sol.

## Bibliografia

- [1] E J S Lage, "Física Estatística", Gulbenkian, 1995
- [2] S R A Salinas, "Introdução à Física Estatística", Editora da Universidade de São Paulo, 1997
- [3] F Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", McGraw-Hill, 1965
- [4] L E Reichl, "A modern course in Statistical Physics", Edward Arnold, 1980
- [5] Pathria, "Statistical Mechanics", Pergamon Press, 1972
- [6] Callen, "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics", John Wiley, 1985.
- [7] W Greiner, "Thermodynamics and Statistical Mechanics", Springer-Verlag, 1995
- [8] C B Finn, "Thermal Physics", Chapman & Hall, 1986
- [9] T L Hill, "Introduction to Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley, 1960 e ainda "Statistic Mechanics", Mcgraw-Hill, 1956.
- [10] Landau e Lifshitz, "Statistical Physics", Pergamon Press, 1958
- [11] H Goldstein, "Classical Mechanics", Addison Wesley, 1965
- [12] L Schiff, "Quantum Mechanics", McGraw-Hill, 1968
- [13] Pauling e Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics", McGraw-Hill, 1935
- [14] J Lebowitz, "Macroscopic Laws, microscopic dynamics, time's arrow and Boltzmann entropy", Physica A194, 1-27, 1993
- [15] G P Collins, "Gaseous Bose-Einstein Condensate finally observed", Physics Today, Agosto de 1995
- [16] R Donnelly, "The discovery of superfluidity", Physics Today, Julho de 1995
- [17] E J S. Lage, "A condensação de Bose-Einstein e a sua recente observação experimental", Gazeta de Física, Vol18, Fasc. 3, 1995