

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
FÍSICA E MATEMÁTICA APLICADA

GÁS IDEAL EM UM CAMPO GRAVITACIONAL  
UNIFORME

MIRALVO BISPO DE MENEZES

Dissertação de mestrado submetida ao programa de Pós-Graduação em Física e Matemática Aplicada, da Universidade Federal de Itajubá, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Ciências em Física e Matemática Aplicada.

ORIENTADOR: PROF. EDISOM S. MOREIRA Jr, Dr.

Agosto de 2008  
Itajubá, MG - Brasil

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –  
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB\_6/1700

M543g

Menezes, Miralvo Bispo de

Gás ideal em um campo gravitacional uniforme / Miralvo Bispo de Menezes. -- Itajubá, (MG): [s.n.], 2008.

87 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Edisom de Souza Moreira Júnior.  
Dissertação(Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Temperatura característica gravitacional. 2. Campo gravitacional. 3. Capacidade térmica. I. Moreira Júnior, Edisom de Souza, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

CDU 52-336(043)

O cientista não estuda a natureza porque ela é útil;  
estuda-a porque se delicia com ela, e se delicia  
com ela porque ela é bela. Se a natureza não fosse  
bela, não valeria conhecê-la e, se não valesse a pena  
conhecê-la, não valeria a pena viver

H. Poincaré.



Aos meus pais,  
Eduardo José Carneiro de Menezes.  
Maria Rosa Bispo de Menezes.  
E, ao meu amor e companheira,  
Eva Rosa dos Santos.



# Agradecimentos

Aos meus pais, por eu está aqui hoje, e acima de tudo pelo apoio financeiro indispensável para a realização desse trabalho. A vocês deixo os meus agradecimentos mais sinceros e o meu amor, que a distância jamais conseguirá afastar.

Ao meu amor Eva, por seu amor, carinho, motivação, e acima de tudo por seu incentivo nos momentos mais difíceis que passei.

Aos meus irmãos: Ermogines Bispo de Menezes, Mônica Bispo de Menezes e Maria de Fátima Bispo de Menezes, obrigado pelo apoio, força e perseverança.

Ao orientador, professor Edisom S. Moreira Jr., pelo apoio, compreensão e paciência indispensáveis para a conclusão deste trabalho, e ainda, por me ensinar a verdadeira arte do processo da descoberta científica.

Aos meus sinceros amigos e colegas: Adhimar, Ana Paula, Dante, Celso, Elcio, Guilherme, Leandro, Miriam, Sebastião, Sinval, Vanessa e Vitor por me aceitarem do jeito que sou, e acima de tudo por gerarem um ambiente agradável e tranquilo durante todo esse tempo.

Aos professores: André Luiz Batista Ribeiro, Renato Klippert Barcellos, Fabrício Augusto Barone Rangel, Ivan Ricardo Medina, José Augusto Baeta Segundo, Vitório A. De Lorenci, meus sinceros agradecimentos.

Às secretárias, Maria Auta de Oliveira, e Maria Margarete Corrêa, por todo o carinho, compreensão, e excelente trabalho que vem prestando junto à PRPPG.



# Resumo

Neste trabalho investigamos como um campo gravitacional afeta a teoria cinética e a mecânica estatística clássica de um gás ideal em uma caixa com número de dimensões arbitrário. Com a gravidade agindo ao longo de uma dimensão, mostramos que uma “temperatura característica” gravitacional separa o comportamento térmico de um campo gravitacional forte do comportamento térmico de um campo gravitacional fraco. Uma analogia curiosa com a mecânica estatística quântica de um oscilador harmônico é identificada: o papel desempenhado pela “temperatura característica” gravitacional assemelha-se àquele da temperatura característica do oscilador harmônico, o qual separa os comportamentos térmico clássico e quântico, como é bem conhecido.



# Abstract

In this work we study how a uniform gravitational field affects the kinetic theory and the statistical mechanics of a classical ideal gas in a box with arbitrary number of dimensions. With gravity acting along one of the dimensions, we show that a gravitational “characteristic temperature” separates a strong field thermal behavior from a weak field thermal behavior. A curious analogy with the statistical mechanics of a quantum harmonic oscillator is spotted. Namely, the role played by the gravitational “characteristic temperature” resembles that of the harmonic oscillator characteristic temperature, which separates quantum and classical thermal behaviors, as is well known.



# Sumário

Agradecimentos . . . . .	vii
Resumo . . . . .	ix
Abstract . . . . .	xi
Sumário . . . . .	xiii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Teoria cinética do gás ideal em um campo de força</b>	<b>5</b>
2.1 Gás ideal no campo de força conservativo . . . . .	5
2.2 Gás ideal no campo gravitacional uniforme . . . . .	8
2.3 Função distribuição de um gás em rotação . . . . .	13
<b>3 Mecânica estatística do gás ideal em um campo gravitacional uniforme</b>	<b>17</b>
3.1 Função partição e energia livre de Helmholtz . . . . .	17
3.2 Termodinâmica do gás ideal . . . . .	19
3.3 Teoria clássica do calor específico do gás diatômico . . . . .	21
<b>4 Gás ideal formado por moléculas diatômicas</b>	<b>27</b>
4.1 Espectro de energia do oscilador harmônico unidimensional . . . . .	27
4.2 Termodinâmica do oscilador harmônico . . . . .	29
4.3 Gás ideal, com estrutura interna . . . . .	33
<b>5 Temperatura característica gravitacional</b>	<b>43</b>
5.1 Temperaturas características . . . . .	43
5.2 Função partição quântica . . . . .	46
<b>6 Conclusão</b>	<b>53</b>

<b>A</b>	<b>Leis da termodinâmica</b>	<b>55</b>
A.1	Conceitos básicos . . . . .	55
A.2	Primeira lei da termodinâmica . . . . .	56
A.3	Segunda lei da termodinâmica . . . . .	58
A.4	Terceira lei da termodinâmica . . . . .	62
<b>B</b>	<b>Teoria cinética dos gases</b>	<b>63</b>
B.1	Hipóteses básicas . . . . .	63
B.2	Equação de transporte de Boltzmann . . . . .	64
B.3	Solução da equação de transporte de Boltzmann . . . . .	67
<b>C</b>	<b>Mecânica estatística</b>	<b>71</b>
C.1	Introdução . . . . .	71
C.2	Mecânica estatística clássica . . . . .	72
C.2.1	Ensemble microcanônico . . . . .	73
C.2.2	Ensemble canônico . . . . .	75
C.3	Teorema da equipartição de energia . . . . .	76
C.4	Flutuações de energia e equivalência entre os ensembles . . . . .	78
C.5	Mecânica estatística quântica . . . . .	79
C.5.1	Ensemble microcanônico quântico . . . . .	81
C.5.2	Ensemble canônico quântico . . . . .	82
C.5.3	Terceira lei da termodinâmica . . . . .	83
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>85</b>

# Lista de Figuras

2.1	Caixa d-dimensional. . . . .	6
2.2	Energia total (curva sólida) e seus limites assintóticos (retas pontilhadas); onde $y \equiv \langle E \rangle / k\Theta_g$ versus $x \equiv T/\Theta_g$ , para $d = 1$ . . . . .	9
2.3	Energia potencial (curva cheia), seus limites assintóticos (retas pontilhadas), e energia cinética (reta tracejada); onde o eixo $y$ corresponde a $\langle E_p \rangle / k\Theta_g$ e a $\langle E_c \rangle / k\Theta_g$ e o eixo $x$ a $T/\Theta_g$ , para $d = 1$ . . . . .	10
2.4	$y \equiv C_V/k$ (curva sólida) e seu limite assintótico quando $\Theta_g \rightarrow 0$ (reta pontilhada) versus $x \equiv T/\Theta_g$ , para $d = N = 1$ . . . . .	11
2.5	Cilindro girando. . . . .	14
3.1	$y \equiv S(T, V)/Nk$ versus $x \equiv T/\Theta_g$ , para $d = 3$ e $(2\pi mkT)^{3/2}V/h^3N = 1$ . . . . .	20
3.2	Valores experimentais de $c_V/R$ versus $T$ para o hidrogênio [20]. . . . .	24
4.1	Comportamento quântico da energia média do oscilador harmônico (curva sólida), e comportamento clássico (linha tracejada) onde $y \equiv U/k\Theta_\nu$ versus $x \equiv T/\Theta_\nu$ . . . . .	30
4.2	Comportamento quântico da entropia do oscilador harmônico (curva sólida), e comportamento clássico (curva tracejada) onde $y \equiv S/k$ versus $x \equiv T/\Theta_\nu$ . . . . .	31
4.3	Capacidade térmica de um oscilador, onde $y \equiv C_V/k$ versus $x \equiv T/\Theta_\nu$ . . . . .	32
4.4	Níveis de energia genéricos relacionados a um processo dinâmico. . . . .	34
4.5	Função partição como uma aproximação no regime clássico. . . . .	36
4.6	Representação da posição no espaço de uma molécula diatômica [20]. . . . .	39
4.7	Capacidade térmica de rotação. . . . .	41
5.1	Calor específico de moléculas diatômicas. . . . .	45
A.1	Esquema de uma máquina térmica [14]. . . . .	58
A.2	Caminhos conectando dois estados A e B [14]. . . . .	60

A.3	Expansão de um gás ideal [14]. . . . .	61
B.1	Invariância do elemento de volume no espaço $\mu$ . . . . .	64
C.1	Espaço de Fase. . . . .	74

# Capítulo 1

## Introdução

Numa de suas notas autobiográficas, Einstein escreveu [11]

Quanto maior a simplicidade das premissas, mais impressionante é a teoria, maior o número de coisas diferentes com as quais se relaciona e mais extensa sua área de aplicação. Daí a profunda impressão que me causou o conhecimento da termodinâmica clássica. É a única teoria física de conteúdo universal que, estou convencido, dentro da estrutura da aplicabilidade dos seus conceitos básicos, jamais será derrubada.

Sem dúvida Einstein está certo. Sabemos que a termodinâmica [14, 25, 29] é uma teoria fenomenológica da matéria, isto é, suas leis foram obtidas a partir de experiências realizadas em laboratório. Para essa teoria, cujo desenvolvimento está ligado à evolução das transformações econômicas caracterizado pela revolução industrial, é irrelevante o fato da matéria ser constituída de moléculas ou outras partículas menores.

A necessidade de uma teoria microscópica da matéria surgiu no âmbito da teoria cinética dos gases, iniciado nos trabalhos do físico suíço [25] Daniell Bernoulli por volta de 1738. Essa teoria aplica as leis da mecânica newtoniana às moléculas individuais do gás e possibilita os cálculos de suas propriedades termodinâmicas, baseando-se apenas na lei de interação entre elas. A evolução dinâmica desse sistema [14] é dada pela equação de transporte de Boltzmann, cuja solução de equilíbrio é a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Essa função distribuição permitiu identificar temperatura como energia cinética média das moléculas. Além disso podemos mostrar [14] que há soluções de equilíbrio para um gás na presença de um campo de quaisquer forças conservativo.

Apesar do enorme sucesso em descrever quase todas as propriedades do gás, a teoria cinética tem suas limitações. Além de se aplicar somente a gases, esta não explica o comportamento do calor específico de gases constituídos de moléculas diatômicas ou poliatômicas, principalmente a baixas temperaturas [29]. A necessidade de uma teoria que fosse aplicável à matéria em qualquer estado, seja sólido, líquido ou gasoso, levou ao desenvolvimento da mecânica estatística iniciado nos trabalhos de Ludwig Boltzmann, na Alemanha no século XIX. Posteriormente, Josiah Willard Gibbs no Estados Unidos definiu um ensemble como um conjunto de cópias mentais do sistema, existindo em diferentes estados microscópicos representados por pontos em um espaço  $6N$  dimensional, conhecido como espaço de fase, onde  $N$  representa o número total de moléculas. A distribuição dos pontos nesse espaço é dado pela função densidade  $\rho$ , cuja evolução temporal, no caso da mecânica estatística clássica, é dada pelo teorema de Liouville; enquanto que no caso quântico pela equação de Schrödinger [14].

Na mecânica estatística quântica, o entendimento dos graus de liberdade presentes nas moléculas diatômicas, bem como a ordem de grandeza da energia térmica associada aos modos normais de vibração e rotação, permitiram, finalmente, entender o comportamento dos gases composto de moléculas diatômicas. O modelo de Einstein [10] foi utilizado para explicar o calor específico dos sólidos, principalmente o seu comportamento a baixas temperaturas. Outro fenômeno importante, previsto pela mecânica estatística quântica, foi a condensação de Bose-Einstein [9]. Este fenômeno foi previsto em 1925 por Einstein, que se baseou nos trabalhos do físico Indiano S. N. Bose. Uma rápida consulta pelos artigos de periódicos nos dá uma idéia do volume de produção científica nessa área (veja por exemplo [8, 12, 23] e suas referências).

O estudo das propriedades termodinâmicas, principalmente aquelas relativas a um gás sob influência do campo gravitacional, foi feito em [29]. No entanto, devemos lembrar que outros autores [2, 8, 12, 18, 23, 27, 31], também estudaram as propriedades desse sistema. Além disso Landsberg et al. [18] e Román et al. [27] constataram que o estudo de tal sistema usando a mecânica estatística clássica, não é viável.

Com o desenvolvimento das teorias modernas [32], que tentam unificar as interações fortes e fracas, pretendemos estender as relações funcionais das quais as propriedades termodinâmicas do gás dependem, em função do número de dimensões espaciais arbitrários. O estudo das propriedades do gás ideal em diversas dimensões foram feitos por [2, 8, 27].

Este trabalho é uma contribuição ao estudo da termodinâmica do gás ideal na presença

de um campo gravitacional uniforme. Abordaremos os seguintes tópicos que, no melhor de nosso conhecimento, não foram tratados na literatura compulsada:

- Teoria cinética do gás ideal em  $d$  dimensões, e na presença de um campo gravitacional uniforme.
- Função distribuição do gás ideal em rotação e o princípio da equivalência.
- Generalização para  $d$  dimensões da teoria do ensemble canônico do gás ideal na presença de um campo gravitacional uniforme.
- Definição de uma “temperatura característica” gravitacional e identificação de seu papel nas propriedades termodinâmicas.

Organizamos esse trabalho da seguinte maneira: No capítulo 2, obtemos a termodinâmica do gás usando a teoria cinética (apêndice B). Aqui definimos uma temperatura característica de origem gravitacional. Analisamos ainda o comportamento do gás em um referencial não-inercial em rotação ilustrando o princípio da equivalência [16] na teoria cinética. No capítulo 3, usando a mecânica estatística clássica (apêndice C), verificamos que todas as propriedades termodinâmicas encontradas no capítulo 2 são aqui também obtidas. Uma análise mais detalhada, revela que o comportamento da entropia não está de acordo com a terceira lei da termodinâmica (apêndice A), e que o teorema da equipartição da energia [14] não se aplica quando o gás se encontra na presença do campo gravitacional. Estudando o calor específico de um gás ideal com graus de liberdade de rotação e vibração, constatamos que tal teorema também não se aplica em todo regime de temperatura. No capítulo 4, quando estudamos a estrutura interna das moléculas do gás no contexto da mecânica quântica, podemos entender a variação da capacidade térmica com a temperatura. Verificamos que as diferenças entre a teoria clássica e a teoria quântica se encontram na quantização da energia. Notamos que, cada grau de liberdade de uma molécula tem associada uma temperatura característica de origem quântica. Isso nos fez refletir acerca da natureza da temperatura característica gravitacional definida nos capítulos 2 e 3. No quinto capítulo, discutimos o papel das temperaturas características quânticas, assim como investigamos o papel da temperatura característica gravitacional no contexto quântico. Encerramos com o capítulo 6, onde se encontram nossas conclusões.



## Capítulo 2

# Teoria cinética do gás ideal em um campo de força

Neste capítulo, faremos um estudo do gás ideal usando o formalismo da teoria cinética dos gases desenvolvida no apêndice (B). Na seção 2.1, aplicaremos a distribuição (B.40), para uma energia potencial  $\phi(\vec{r})$  dada por (B.39), deduzindo a equação de estado. Na seção seguinte, faremos um estudo detalhado desse gás sob um campo gravitacional uniforme, com energia potencial dada por  $mgz$ . Veremos que as propriedades termodinâmicas desse sistema são muito diferentes das de um gás ideal na ausência do campo gravitacional. Na última seção, estudaremos as propriedades do gás ideal livre, mas girando em torno de um eixo, com velocidade angular constante. Constataremos que a uma distância muito próxima das paredes laterais do recipiente cilíndrico que abriga o gás, este se comporta como se estivesse em um campo gravitacional uniforme. Assim ilustramos o princípio da equivalência em teoria cinética dos gases.

### 2.1 Gás ideal no campo de força conservativo

Nosso sistema de estudo é um gás ideal ocupando uma caixa de volume  $V = AL$ , cuja altura na direção do eixo  $z$  vale  $L$ , e cuja área ortogonal a esse lado vale  $A := L_2 \cdot L_3 \dots L_d$ . O sistema se encontra imerso em um espaço  $d$ -dimensional, onde age um campo de força conservativo. A origem das coordenadas espaciais se encontra no fundo da caixa, e o eixo

$z$  é vertical com sentido para cima. Para obter a equação de estado, a teoria cinética dos gases faz uso da função distribuição (apêndice B). Assumimos que os lados da caixa (vide figura 2.1), nos quais as moléculas colidem, sejam perfeitamente refletores.

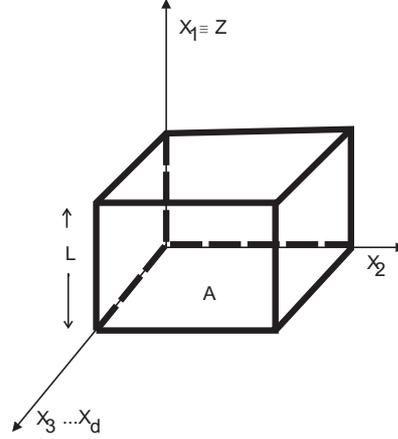


Figura 2.1: Caixa d-dimensional.

Após uma colisão no lado da caixa com normal na direção do eixo  $x_1$ , a componente do momento  $p_1$  e velocidade  $v_1$  de uma molécula de massa  $m$ , varia de  $-2p_1$ , segundo essa direção. Pela conservação do momento, a componente do momento transferido à parede por conta da colisão na direção  $x_1$  é  $2p_1$ . O número de moléculas refletidas por um pequeno disco de área  $\epsilon$  no intervalo  $\Delta t$ , é

$$f_0(\vec{r}, \vec{p}) v_1 \Delta t \epsilon dp \quad \text{com } v_1 > 0, \quad (2.1)$$

onde, definimos  $dp := dp_1 dp_2 \dots dp_d$ .

A pressão  $P$  sobre os lados da caixa é dada por

$$P(\vec{r}) = \frac{C e^{-2mA\phi(\vec{r})}}{m} \int dp p_1^2 e^{-Ap^2}, \quad (2.2)$$

onde usamos a função distribuição (B.40). Notando que

$$\int p^2 e^{-Ap^2} dp = \int p_1^2 e^{-Ap^2} dp + \int p_2^2 e^{-Ap^2} dp + \dots + \int p_d^2 e^{-Ap^2} dp = d \int p_1^2 e^{-Ap^2} dp,$$

temos que a equação acima fica

$$P(\vec{r}) = \frac{e^{-2mA\phi(\vec{r})}}{\int e^{-2mA\phi(\vec{r})} dr} \frac{2N}{d} \left(\frac{\pi}{A}\right)^{-d/2} \int \frac{p^2}{2m} e^{-Ap^2} dp, \quad (2.3)$$

onde usamos (B.42).

A energia cinética média das moléculas (B.43) é

$$\langle E_c \rangle = \left( \frac{\pi}{A} \right)^{-d/2} \int \frac{p^2}{2m} e^{-Ap^2} dp. \quad (2.4)$$

Devemos salientar que  $\langle E_c \rangle$  não depende da forma funcional de  $\phi(\vec{r})$ , isto é, da energia potencial das moléculas. Uma característica muito importante da equação acima é que a energia cinética média das moléculas do gás é independente da energia potencial. Ou seja, se tivéssemos usado a função distribuição de um gás livre, chegaríamos na mesma equação acima. Substituindo esta equação em (2.3), resulta

$$P(\vec{r}) = \frac{e^{-2mA\phi(\vec{r})}}{\int e^{-2mA\phi(\vec{r})} dr} \frac{2N}{d} \langle E_c \rangle. \quad (2.5)$$

Na ausência do campo de força, (i.é,  $\phi = 0$ ), a equação acima fica

$$PV = \frac{2N}{d} \langle E_c \rangle. \quad (2.6)$$

Sabemos da termodinâmica (Apêndice A), que a equação de estado de um gás livre é dada por

$$PV = NkT. \quad (2.7)$$

Das equações (2.6) e (2.7), temos portanto

$$\langle E_c \rangle = \frac{d}{2} kT. \quad (2.8)$$

Desta equação, podemos concluir que a teoria cinética associa diretamente temperatura ao comportamento microscópico das moléculas. Temperatura é uma medida da energia cinética média das moléculas do gás.

Resolvendo a integração na equação (2.4) encontramos

$$\langle E_c \rangle = \frac{d}{4mA}. \quad (2.9)$$

Das equações (2.8) e (2.9), temos que a constante A vale,

$$A = \frac{1}{2mkT}. \quad (2.10)$$

Substituindo as equações, (2.8) e (2.10) em (2.5), temos que a equação de estado fica

$$P(\vec{r}) = NkT \frac{e^{-\frac{\phi(\vec{r})}{kT}}}{\int e^{-\frac{\phi(\vec{r})}{kT}} dr}. \quad (2.11)$$

## 2.2 Gás ideal no campo gravitacional uniforme

Se o campo de força for um campo gravitacional uniforme agindo no sentido negativo do eixo  $z$ , então a energia potencial é dado por  $\phi(\vec{r}) = mgz$ , onde  $g$  é a aceleração da gravidade. Utilizando a equação (2.10), e assumindo que o gás como um todo se encontra em repouso, temos que a constante de normalização (B.42) fica

$$C_g = \frac{n}{(2\pi mkT)^{d/2}} \frac{\Theta_g/T}{1 - e^{-\Theta_g/T}}, \quad (2.12)$$

onde, definimos  $n := N/V$ , e

$$\Theta_g := mgL/k, \quad (2.13)$$

é a temperatura característica gravitacional.

A equação de estado é encontrada através de (2.11) após substituirmos os valores das constantes e efetuarmos a integração,

$$P_z = P_0 e^{-\Theta_g z/TL} \quad (2.14)$$

onde,

$$P_L V = NkT \frac{\Theta_g/T}{e^{\Theta_g/T} - 1} \quad \text{e} \quad P_0 V = NkT \frac{\Theta_g/T}{1 - e^{-\Theta_g/T}} \quad (2.15)$$

são os valores de  $P_z$  no topo (i.e.,  $z = L$ ), e no fundo (i.e.,  $z = 0$ ) da caixa. Podemos perceber que a pressão decresce exponencialmente com a altura <sup>1</sup>. A equação (2.14) é a equação barométrica encontrada em livros texto, [25, 29]. Um fato no limite de campo gravitacional fraco (e/ou a altas temperaturas), i.e.,  $\Theta_g/T \ll 1$ ,

$$P_z V \simeq Nk \left( T + \Theta_g \frac{L - 2z}{2L} \right). \quad (2.16)$$

Analisando duas posições específicas: no topo e no fundo da caixa, temos duas equações de estados,

$$P_L V = NkT_- \quad P_0 V = NkT_+ \quad (2.17)$$

onde  $T_{\mp} := T \mp \Theta_g/2$  é a temperatura efetiva, induzida pelo campo gravitacional. Observamos que em  $z = L/2$ ,  $\Theta_g$  na equação (2.16) não contribui em primeira ordem.

O outro limite ocorre em campos gravitacional fortes (e/ou a baixas temperaturas) isto é,  $\Theta_g/T \gg 1$

$$P_z V \simeq Nk\Theta_g e^{-\Theta_g z/TL}. \quad (2.18)$$

<sup>1</sup>Esta equação [29], também é conhecida como lei das atmosferas.

No caso em que  $z \neq 0$ , a pressão vai a zero quando  $T \rightarrow 0$  (e/ou  $\Theta_g \rightarrow \infty$ ), e isso ocorre porque a medida que o campo gravitacional aumenta o gás vai ficando mais e mais rarefeito na região acima do fundo da caixa. Um fato interessante ocorre quando  $z = 0$ , e a equação de estado, nesse limite só envolve a temperatura característica gravitacional,

$$P_0 V = N k \Theta_g. \quad (2.19)$$

Todos os valores médios das variáveis dinâmicas, são encontrados através da equação (B.43), com a função distribuição dado por (B.40) e a constante de normalização por (2.12). A energia total de uma molécula é  $E = p^2/2m + mgz$ , e portanto

$$\langle E \rangle = kT \left( \frac{d+2}{2} + \frac{\Theta_g/T}{1 - e^{-\Theta_g/T}} \right). \quad (2.20)$$

Podemos notar que  $\langle E \rangle$  tem uma dependência exponencial com a temperatura, como podemos ver diretamente na figura 2.2. No limite de campo gravitacional fraco (e/ou, a

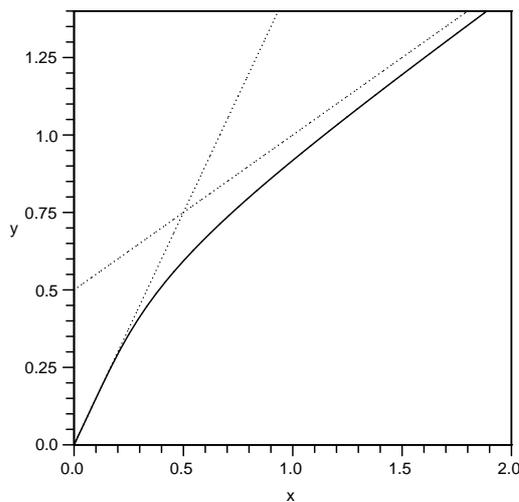


Figura 2.2: Energia total (curva sólida) e seus limites assintóticos (retas pontilhadas); onde  $y \equiv \langle E \rangle / k\Theta_g$  versus  $x \equiv T/\Theta_g$ , para  $d = 1$ .

altas temperaturas), i.e.,  $\Theta_g/T \ll 1$ , segue que

$$\langle E \rangle \simeq \frac{kT}{2} \left( d + \frac{\Theta_g}{T} \right), \quad (2.21)$$

enquanto que no campo gravitacional forte (e/ou a baixas temperaturas), i.e.,  $\Theta_g/T \gg 1$ , temos

$$\langle E \rangle \simeq kT \left( \frac{d+2}{2} - \frac{\Theta_g}{T} e^{-\Theta_g/T} \right). \quad (2.22)$$

Portanto, a luz do teorema da equipartição da energia, (Apêndice C), o gás se comporta como se tivesse  $(d+2)/2$  graus de liberdade a baixas temperaturas e  $d/2$  graus de liberdade a altas temperaturas.

A energia cinética e a energia potencial das moléculas são,  $E_c = p^2/2m$  e  $E_p = mgz$ , e seus valores médios ficam,

$$\langle E_c \rangle = \frac{d}{2}kT \quad \langle E_p \rangle = kT \left( 1 + \frac{\Theta_g/T}{1 - e^{-\Theta_g/T}} \right). \quad (2.23)$$

Notamos que a energia potencial média não depende da dimensão, o que não é uma surpresa,

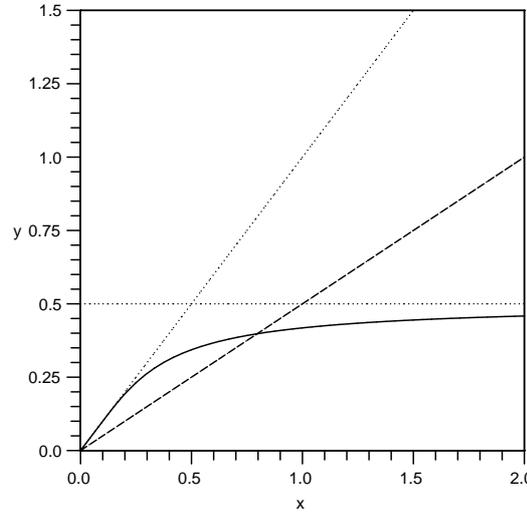


Figura 2.3: Energia potencial (curva cheia), seus limites assintóticos (retas pontilhadas), e energia cinética (reta tracejada); onde o eixo  $y$  corresponde a  $\langle E_p \rangle / k\Theta_g$  e a  $\langle E_c \rangle / k\Theta_g$  e o eixo  $x$  a  $T/\Theta_g$ , para  $d = 1$ .

uma vez que o campo gravitacional está atuando somente na direção  $z$ . Nos limites de altas temperaturas (e/ou a fracos campos gravitacionais) i.e.,  $\Theta_g/T \ll 1$ , temos que a energia potencial fica

$$\langle E_p \rangle \simeq \frac{mgL}{2} \left( 1 - \frac{1}{6} \frac{\Theta_g}{T} \right). \quad (2.24)$$

Portanto, quando  $\Theta_g = 0$ , podemos notar que a energia potencial é constante. No outro limite, que corresponde a baixas temperaturas (e/ou a fortes campos gravitacionais) i.e.,  $\Theta_g/T \gg 1$ , temos

$$\langle E_p \rangle \simeq kT \left( 1 - \frac{\Theta_g}{T} e^{-\Theta_g/T} \right), \quad (2.25)$$

que depende linearmente com a temperatura quando  $\Theta_g \rightarrow 0$  no qual está esboçado na figura 2.3, vide reta pontilhadas.

Podemos perceber que o valor médio da posição  $z$ , é igual a  $\langle z \rangle = \langle E_p \rangle / mg$ , e seu gráfico é o mesmo que o da energia potencial média a menos do fator  $mg$ . No limite em que  $\Theta_g/T \ll 1$ , temos que o valor médio da posição  $z$  fica  $\langle z \rangle \simeq L(1 - 1\Theta_g/6T)/2$ , enquanto que no limite  $\Theta_g/T \gg 1$ , torna-se  $\langle z \rangle \simeq LT/\Theta_g$ , que são análogos aos limites, mencionados acima, da energia potencial, a menos do fator  $mg$ .

A capacidade térmica a volume constante é obtida de (A.10), tomando

$$U = NkT \left( \frac{d+2}{2} + \frac{\Theta_g/T}{1 - e^{\Theta_g/T}} \right). \quad (2.26)$$

Portanto,

$$C_V = Nk \left[ \frac{d+2}{2} - \left( \frac{\Theta_g}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_g/T}}{(1 - e^{\Theta_g/T})^2} \right]. \quad (2.27)$$

Podemos ver que a capacidade térmica tem uma dependência não trivial com respeito a temperatura. Além disso,  $C_V$  decresce com o aumento de temperatura, como podemos ver diretamente na figura 2.4. Uma análise nesse mesmo gráfico, revela que a capacidade térmica de um gás ideal no campo gravitacional diminui com o aumento de temperatura. Este fato curioso ocorre porque o calor cedido ao gás é distribuído entre a energia cinética e a energia potencial das moléculas. Como a energia potencial das moléculas tem um valor máximo  $mgL$ , a partir de certa temperatura, o calor será integralmente usado para aumentar a energia cinética: dizemos que a “energia potencial satura”

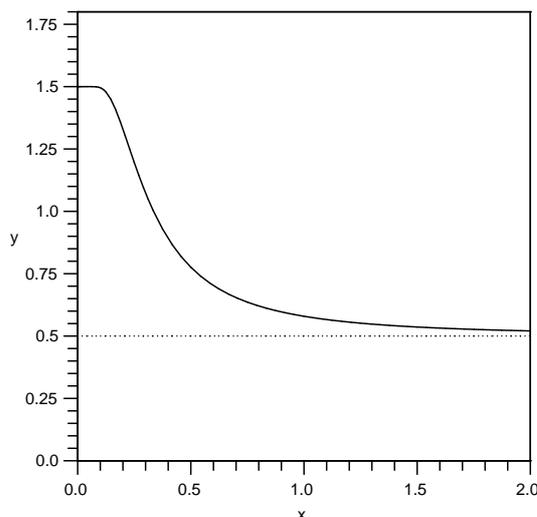


Figura 2.4:  $y \equiv C_V/k$  (curva sólida) e seu limite assintótico quando  $\Theta_g \rightarrow 0$  (reta pontilhada) versus  $x \equiv T/\Theta_g$ , para  $d = N = 1$ .

No limite em que  $\Theta_g/T \ll 1$ ,

$$C_V \simeq \frac{d}{2}kN + \frac{1}{12} \left( \frac{\Theta_g}{T} \right)^2 \quad (2.28)$$

ou seja, a capacidade térmica, quando  $\Theta_g \rightarrow 0$ , é independente da temperatura e tende ao valor  $dNk/2$ , nesse limite.

Quando  $\Theta_g/T \gg 1$ , temos que

$$C_V \simeq kN \left[ \frac{d+2}{2} - \left( \frac{\Theta_g}{T} \right)^2 e^{-\Theta_g/T} \right]. \quad (2.29)$$

Sabemos que a exponencial em (2.29) vai a zero mais rápido do que qualquer potência, então a capacidade térmica tende para  $Nk(d+2)/2$  quando  $T \rightarrow 0$ . Desses comportamentos assintóticos, notamos que a capacidade térmica a baixas temperaturas aparenta estar associada a  $(d+2)/2$  graus de liberdade, perdendo dois desses a altas temperaturas.

Para achar-mos o desvio médio quadrático na energia interna (2.26), primeiro devemos calcular o valor médio  $\langle E^2 \rangle$ , obtendo  $\langle E^2 \rangle = (kT/2)^2(d^2 + 2d)$ . Observando (2.20) e (B.44), encontramos

$$(\Delta U)^2 = (kT)^2 N \left[ \frac{d+2}{2} - \left( \frac{\Theta_g}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_g/T}}{(e^{\Theta_g/T} - 1)^2} \right]. \quad (2.30)$$

Usando a equação (2.27), podemos escrever (2.30) de uma forma mais compacta

$$(\Delta U)^2 = kT^2 C_V. \quad (2.31)$$

Procedendo de maneira análogo, calculamos os desvios médios quadráticos nas energias cinética e potencial das moléculas,

$$(\Delta E_c)^2 = \frac{d}{2}(kT)^2 \quad (\Delta E_p)^2 = (kT)^2 \left[ 1 - \left( \frac{\Theta_g}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_g/T}}{(1 - e^{\Theta_g/T})^2} \right]. \quad (2.32)$$

Podemos observar das equações (2.32) e (2.30), que a soma dos desvios médios quadráticos das energias potencial e cinética é igual ao desvio médio quadrático da energia total, como era de se esperar. Contudo, podemos verificar por cálculo direto, que a soma das incertezas nas energias potencial e cinética não é igual a incerteza na energia total das moléculas.

O desvio médio quadrático na posição das moléculas na direção do eixo  $z$  é dado por

$$(\Delta z)^2 = \frac{(\Delta E_p)^2}{(mg)^2}, \quad (2.33)$$

onde  $\Delta E_p$  é dado em (2.32).

Nos limites  $\Theta_g/T \ll 1$ ,  $\Theta_g/T \gg 1$  temos, respectivamente,

$$(\Delta z)^2 \simeq \frac{L^2}{12} \left[ 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\Theta_g}{T} \right)^2 \right] \quad (\Delta z)^2 \simeq L^2 \left[ \left( \frac{T}{\Theta_g} \right)^2 - e^{-\Theta_g/T} \right]. \quad (2.34)$$

Na primeira equação acima, podemos notar que na ausência do campo gravitacional, isto é ( $\Theta_g \rightarrow 0$ ), o desvio médio quadrático de  $z$  torna-se independente da temperatura sendo o mesmo,  $L^2/12$  associado às demais coordenadas. Na segunda equação acima,  $\Delta z$  tende a zero quando  $\Theta_g \rightarrow \infty$ . Fisicamente isso nos diz que todas as moléculas estão concentrada no fundo do recipiente, já que, neste limite,  $\langle z \rangle \simeq LT/\Theta_g$ . Nota que estamos trabalhando com número de moléculas constantes, onde o potencial químico  $\mu$  é igual a zero. No caso de  $\mu \neq 0$ , deveríamos utilizar a mecânica estatística e estudar o sistema via ensemble grande canônico, onde este, trabalha com número de partículas variáveis.

O momento médio das moléculas é  $\langle p \rangle = 0$  uma vez que as moléculas estão distribuídas aleatoriamente (apêndice B). O quadrado do momento médio das moléculas é  $\langle p^2 \rangle = mkT$ . Assim o desvio médio quadrático das componentes do momento, em qualquer direção, é dado por

$$(\Delta p_i)^2 = mkT, \quad (2.35)$$

sendo portanto proporcional à energia cinética média das moléculas (2.23).

## 2.3 Função distribuição de um gás em rotação

Considere um cilindro de altura  $L$  e raio  $R$ , contendo um gás em uma dada temperatura  $T$ , girando com velocidade angular  $\omega$  constante, em relação ao eixo  $z$  de um sistema de coordenadas associado a um referencial inercial  $K$  (figura 2.5).

Introduzimos um outro referencial  $K_1$ , de mesma origem que o sistema  $K$ , mas girando juntamente com o cilindro. A velocidade  $\vec{v}$  de uma molécula relativamente ao sistema  $K$ , compõe-se da sua velocidade  $\vec{v}_1$ , relativa ao sistema  $K_1$ , e da velocidade  $\vec{\omega} \times \vec{r}$  do movimento de rotação em torno do eixo  $z$ :

$$\vec{v} = \vec{v}_1 + \vec{\omega} \times \vec{r}_1, \quad (2.36)$$

onde assumimos que os raios vetores que localizam a molécula no cilindro são iguais (i.e.,  $\vec{r} = \vec{r}_1$ ).

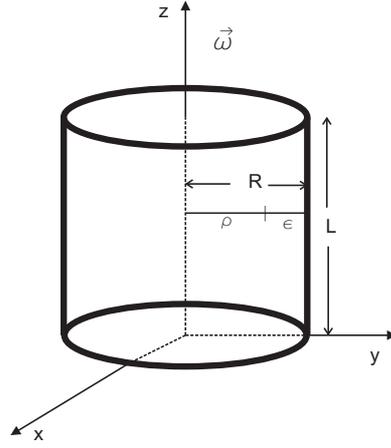


Figura 2.5: Cilindro girando.

As equações de Lagrange [15], são invariantes em qualquer referencial o que não ocorre com a lagrangiana que denotamos por  $L$ . A lagrangiana de uma molécula no referencial  $K$  é dada por  $L = m\vec{v}^2/2$ . No referencial  $K_1$ , fica

$$L_1 = \frac{m\vec{v}_1^2}{2} + m\vec{v}_1 \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_1) + \frac{m(\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2}{2}, \quad (2.37)$$

onde fizemos uso da equação (2.36).

O momento generalizado é dado por  $\vec{p}_1 = \partial L_1 / \partial \vec{v}_1$ , levando a,  $\vec{p}_1 = m\vec{v}_1 + m(\vec{\omega} \times \vec{r}_1)$ . Sabendo que a hamiltoniana do sistema é dada por  $H_1 = \vec{p}_1 \cdot \vec{v}_1 - L_1$ , e usando (2.37), encontramos para a energia do sistema

$$E_1 = \frac{m\vec{v}_1^2}{2} - \frac{m(\vec{\omega} \times \vec{r}_1) \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_1)}{2}. \quad (2.38)$$

Notamos que, a influência da rotação do sistema de referência se reduz ao acréscimo de um termo suplementar que depende das coordenadas da molécula e da velocidade angular. Esta energia potencial suplementar  $-m(\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2/2$ , é denominada centrífuga. Em outras palavras [17], à rotação é equivalente a existência de um campo externo (correspondendo à força centrífuga).

A hamiltoniana do sistema fica

$$H_1 = \frac{1}{2m} [\vec{p}_1 - m(\vec{\omega} \times \vec{r}_1)]^2 - \frac{m}{2} (\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2, \quad (2.39)$$

e a função distribuição (B.40)

$$f(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = C e^{-\beta[(\vec{p}_1 - m\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2 - m^2(\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2]/2m}, \quad (2.40)$$

onde consideramos o gás como um todo em repouso sob o ponto de vista do referencial  $K_1$  (i.e.,  $\vec{p}_0 = 0$ ).

Agora notando que da condição de normalização (B.5), temos que

$$N = C \int_V d\vec{r}_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{p}_1 e^{-\beta[(\vec{p}_1 - m\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2 - m^2(\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2]/2m}, \quad (2.41)$$

onde  $N$  é o número total de moléculas dentro do cilindro, e  $V$  é o volume do cilindro. Fazendo uma mudança na variável de integração,  $\vec{p}_1' = \vec{p}_1 - m\vec{\omega} \times \vec{r}_1$ , e notando que o cilindro é limitado por isso que,  $\vec{p}_1' \rightarrow -\infty$  quando  $\vec{p}_1 \rightarrow -\infty$ , e  $\vec{p}_1' \rightarrow +\infty$  quando  $\vec{p}_1 \rightarrow +\infty$ , portanto

$$N = C \int_V d\vec{r}_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{p}_1' e^{-\beta[\vec{p}_1'^2 - m^2(\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2]/2m}. \quad (2.42)$$

Notando que a integral definida não depende da variável de integração usada, então podemos substituir  $\vec{p}_1'$  por  $\vec{p}_1$

$$N = \int_V \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r}_1, \vec{p}_1) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 = \int_V \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 C e^{-\beta[\vec{p}_1^2 - m^2(\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2]/2m}, \quad (2.43)$$

o que nos leva a seguinte função distribuição efetiva

$$f(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = C e^{-\beta[\vec{p}_1^2 - m^2(\vec{\omega} \times \vec{r}_1)^2]/2m}. \quad (2.44)$$

No nosso problema, temos que  $\vec{\omega} = \omega \hat{e}_z$ , onde  $\hat{e}_z$  é o vetor unitário associado ao eixo  $z$ , como mostra a figura 2.5. Portanto, utilizando coordenadas cilíndricas, encontramos

$$f(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = C e^{-(\vec{p}_1^2/2mkT - m\rho^2\omega^2/2kT)}, \quad (2.45)$$

onde  $\rho$  é a distância da molécula ao eixo do cilindro, e  $k$  a constante de Boltzmann.

A constante  $C$  é obtida da equação (2.43), e fica

$$C = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{\Theta_\omega/T}{(e^{\Theta_\omega/T} - 1)}, \quad (2.46)$$

onde  $V \equiv \pi R^2 L$ , e  $\Theta_\omega := mR^2\omega^2/2k$ .

Vamos analisar o que acontece com as moléculas próximas à parede do cilindro. Seja  $\epsilon$  a distancia delas à parede do mesmo (figura 2.5). Portanto  $\rho = R(1 - \epsilon/R)$ , onde tomamos  $\epsilon/R \ll 1$ . Substituindo essa expressão na equação (2.45) temos

$$f(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = C e^{-\vec{p}_1^2/2mkT} e^{-2m\omega^2 R\epsilon/2kT} e^{m\omega^2 \epsilon^2/2kT} e^{m\omega^2 R^2/2kT}. \quad (2.47)$$

Levando em consideração só termos lineares em  $\epsilon$  encontramos

$$f(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{\Theta_\omega/T}{(e^{\Theta_\omega/T} - 1)} e^{-\vec{p}_1^2/2mkT} e^{-mR\omega^2\epsilon/kT} e^{\Theta_\omega/T}, \quad (2.48)$$

onde fizemos uso de (2.46), e  $n \equiv N/V$ . Simplificando a equação acima temos

$$f(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = C_\omega e^{-(\vec{p}_1^2/2mkT + mR\omega^2\epsilon/kT)} \quad C_\omega = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{\Theta_\omega/T}{(1 - e^{-\Theta_\omega/T})}, \quad (2.49)$$

onde  $C_\omega$  refere-se ao valor da constante de normalização próximo a parede do cilindro.

Como já vimos, a função distribuição das moléculas sob a ação de um campo gravitacional uniforme, para  $d = 3$ , é dada por

$$f_0(\vec{r}, \vec{p}_1) = C_g e^{-(\vec{p}_1^2/2mkT + mgz/kT)} \quad C_g = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{\Theta_g/T}{(1 - e^{-\Theta_g/T})}. \quad (2.50)$$

Podemos concluir dessas duas funções que, próximo a superfície do cilindro, a termodinâmica do gás em rotação é equivalente à do gás em um campo gravitacional uniforme, de aceleração  $g$ , ilustrando dessa maneira, o princípio da equivalência [16],

As propriedades do movimento num sistema de referência não-inercial são as mesmas que em um sistema inercial na presença de um campo gravitacional.

Note que  $\epsilon$  pequeno, faz o mesmo papel de  $z$  no campo gravitacional. Assim, podemos tirar a seguinte relação,  $g = R\omega^2$ , mostrando dessa maneira que a aceleração da gravidade faz um papel análogo ao da aceleração centrífuga. Para um cilindro de raio 1 Km, girando com uma velocidade angular constante de  $10^{-1}$  rad/s, as moléculas à distancia de 1 m da parede do mesmo experimentarão uma aceleração de  $10$  m/s<sup>2</sup>. Nesse caso, as propriedades térmicas serão análogas àquelas encontradas na seção 2.2.

# Capítulo 3

## Mecânica estatística do gás ideal em um campo gravitacional uniforme

Faremos agora um estudo do sistema físico descrito no capítulo anterior, mas do ponto de vista da mecânica estatística clássica. Na seção 3.1, utilizaremos o ensemble canônico, desenvolvido no apêndice C para obter a função partição. Na seção seguinte, investigaremos as propriedades termodinâmicas do sistema, constatando que os resultados coincidem com aqueles encontrados no capítulo 2. Também faremos um estudo da entropia, mostrando que seu estudo via formalismo clássico, invalida a terceira lei da termodinâmica, levando a uma entropia infinita no zero absoluto. Na última seção, faremos um paralelo entre um gás formado por moléculas diatômicas e o gás na presença do campo gravitacional.

### 3.1 Função partição e energia livre de Helmholtz

O Hamiltoniano do sistema é

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \sum_{j=1}^N mgz_j, \quad (3.1)$$

onde  $\vec{p}_i$ , é o momentum de uma molécula em  $d$  dimensões espaciais.

Substituindo a equação (3.1) em (C.16), encontramos

$$Z_N(T, V) = Z_0(T, V)Z_g(T, V), \quad (3.2)$$

que é a função partição do sistema, onde identificamos [29]

$$Z_0(T, V) \equiv \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{dN/2}, \quad (3.3)$$

com a função partição relacionada à energia cinética das moléculas, e

$$Z_g(T, V) \equiv \left( \frac{T}{\Theta_g} \right)^N (1 - e^{-\Theta_g/T})^N, \quad (3.4)$$

com a função partição relacionada à contribuição gravitacional, sendo a temperatura  $\Theta_g$  definida em (2.13). Podemos observar que a função partição devida à energia cinética é independente da função partição devida a energia potencial [29], isso acontece porque supomos que as partículas não interagem, por isso todas as quantidades que dependem da função partição serão separados nas suas partes, cinética e potencial, como veremos abaixo.

Substituindo (3.2) em (C.17)

$$A(T, V) = -kT \log \left[ V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{d/2} \frac{T}{\Theta_g} (1 - e^{-\Theta_g/T}) \right]^N + kT \log N!. \quad (3.5)$$

Admitindo que  $N$  é da ordem de  $\sim 10^{23}$  moléculas, é natural usarmos a aproximação de Stirling,  $\log N! \simeq N \log N - N$ , no segundo termo da equação (3.5). A energia livre de Helmholtz pode ser escrita como

$$A(T, V) = A_0(T, V) + A_g(T, V), \quad (3.6)$$

onde

$$A_0(T, V) = -NkT \log \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{d/2} \right] \quad (3.7)$$

é a energia livre de Helmholtz do gás ideal na ausência do campo gravitacional, encontrada em livros texto, por exemplo [7, 26, 29], onde  $e$  o número de Euler, e

$$A_g(T, V) = -NkT \log \left[ \frac{T}{\Theta_g} (1 - e^{-\Theta_g/T}) \right], \quad (3.8)$$

a contribuição devida ao campo gravitacional [18, 29].

Considerando  $\Theta_g/T \ll 1$

$$A(T, V) \simeq -NkT \log \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{d/2} \right] + \frac{Nk\Theta_g}{2}. \quad (3.9)$$

Como esperado,  $A_g(T, V) \rightarrow 0$  quando  $\Theta_g \rightarrow 0$ .

No caso em que,  $\Theta_g/T \gg 1$ , temos

$$A(T, V) \simeq -NkT \log \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{d/2} \right] - NkT \log \left( \frac{T}{\Theta_g} \right). \quad (3.10)$$

## 3.2 Termodinâmica do gás ideal

A entropia <sup>1</sup> é obtida a partir da equação (C.21)

$$S(T, V) = S_0(T, V) + S_g(T, V), \quad (3.11)$$

onde usamos (3.6). O primeiro termo da equação acima é dado por

$$S_0(T, V) = Nk \left\{ \frac{d+2}{2} + \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{d/2} \right] \right\}, \quad (3.12)$$

que é a entropia na ausência do campo gravitacional. O segundo termo,

$$S_g(T, V) = Nk \left\{ \log \left[ \frac{T}{\Theta_g} (1 - e^{-\Theta_g/T}) \right] - \frac{\Theta_g/T}{e^{\Theta_g/T} - 1} + 1 \right\}, \quad (3.13)$$

é a entropia devida à presença do campo gravitacional uniforme reproduzindo, para  $d = 3$ , o resultado em [18, 29]. Uma vez que  $V = AL$ , a dependência de  $S_g$  com o volume está implícita na definição de  $\Theta_g = mgL/k = mgV/kA$ .

No limite em que  $\Theta_g/T \ll 1$ , a equação (3.11), torna-se

$$S(T, V) \simeq Nk \left\{ \frac{d+2}{2} + \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{d/2} \right] \right\} - \frac{Nk}{8} \left( \frac{\Theta_g}{T} \right)^2, \quad (3.14)$$

onde o segundo termo foi usado a aproximação  $\log(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 + \dots$ , veja por exemplo [22]. Note que esta última equação conduz à equação (3.12), quando  $\Theta_g \rightarrow 0$ .

O outro limite,  $\Theta_g/T \gg 1$ , é mais interessante e merece um pouco mais de atenção. A equação (3.11) fica

$$S(T, V) \simeq -Nk \log \Theta_g/T, \quad (3.15)$$

que nos conduz a uma entropia negativa, como é ilustrado na figura 3.1.

Podemos perceber, da figura 3.1 que o efeito do campo gravitacional [18] é diminuir a entropia, tornando-a uma função decrescente de  $\Theta_g$ . Como esperado, o tratamento clássico sugere a possibilidade de entropia negativa, e até mesmo infinita, mostrando dessa maneira que considerações quânticas se fazem necessárias [27]. Em outras palavras, para uma dada Temperatura  $T$ , e valores de  $\Theta_g$  altos, o formalismo estatístico quântico torna-se necessário.

---

<sup>1</sup>No cap.2, não fizemos um estudo da entropia do sistema. Como mostramos no apêndice B, a entropia é definido no contexto da teoria cinética dos gases a partir do funcional  $H(T)$  que, no nosso caso, deveria ser generalizado para incluir o campo gravitacional; o que não aparenta ser uma tarefa simples.

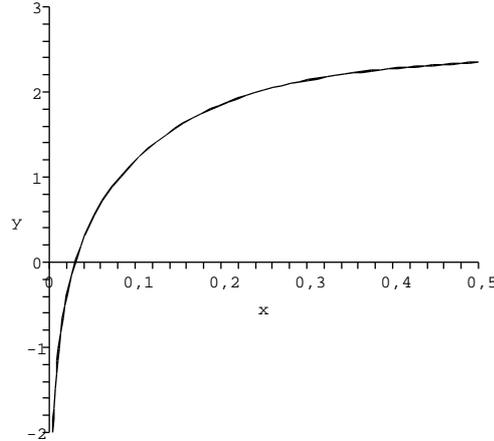


Figura 3.1:  $y \equiv S(T, V)/Nk$  versus  $x \equiv T/\Theta_g$ , para  $d = 3$  e  $(2\pi mkT)^{3/2}V/h^3N = 1$ .

No tratamento estatístico quântico [18], um aumento da aceleração do campo gravitacional, é de se esperar um aumento na população do mais baixo nível de energia e este processo terminará quando todas as moléculas estiverem neste nível, por isso que de acordo com a equação (C.70), temos  $G(E_0) = 1$ , e portanto uma entropia nula em perfeito acordo com a terceira lei da termodinâmica.

A energia interna é obtida a partir de (C.19), e usando-se (3.6) temos

$$U(T, V) = U_0(T) + U_g(T, V), \quad (3.16)$$

onde

$$U_0(T) = \frac{d}{2}NkT, \quad (3.17)$$

é a energia interna do gas livre, e

$$U_g(T, V) = NkT \left( 1 - \frac{\Theta_g/T}{e^{\Theta_g/T} - 1} \right), \quad (3.18)$$

é a energia interna devido a gravidade. Se  $\Theta_g \rightarrow 0$  temos,  $U(T) \simeq dNkT/2$ ; enquanto que, se  $\Theta_g \rightarrow \infty$ , temos  $U(T) \simeq (d + 2)NkT/2$ . Observamos que as equações (3.16) e (2.26) coincidem (de fato, a mesma termodinâmica é aqui reproduzida). Note que a energia interna possui uma dependência exponencial na temperatura. Assim, o teorema da equipartição da energia (apêndice C) não se aplica na presença do campo gravitacional.

A capacidade térmica a volume constante é obtida de (A.10), levando em consideração (3.16)

$$C_V = C_{V_0} + C_{V_g}, \quad (3.19)$$

onde,

$$C_{V_0} = \frac{d}{2}Nk, \quad (3.20)$$

é a capacidade térmica na ausência do campo gravitacional, e

$$C_{V_g} = Nk \left[ 1 - \left( \frac{\Theta_g}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_g/T}}{(1 - e^{\Theta_g/T})^2} \right], \quad (3.21)$$

é a capacidade térmica devida à contribuição do campo gravitacional. Esse resultado coincide com aqueles encontrados em [18] e [27], e reproduz a equação (2.27) da teoria cinética. É interessante notar que para  $\Theta_g \rightarrow 0$ , (equação 2.28) recuperamos o resultado previsto pelo teorema da equipartição da energia (apêndice C).

Na seção 3.3, usaremos o teorema da equipartição da energia para estudar um gás ideal possuindo graus de liberdade de vibração e rotação. Notaremos nesse caso que tal teorema não se aplica em todo regime de temperatura. No capítulo 4, ao estudarmos esse gás do ponto de vista da mecânica estatística quântica, notaremos que a dependência funcional da energia interna e da capacidade térmica, com relação a temperatura, são muito semelhantes às do gás ideal em um campo gravitacional uniforme. Assim somos levados a pensar que o campo gravitacional efetivamente atribui uma “estrutura interna” ao gás em questão.

Quando o gás expande variando apenas a altura  $L$ , usando a equação (3.6) em (C.21), encontramos

$$PV = \frac{Nk\Theta_g}{e^{\Theta_g/T} - 1}, \quad (3.22)$$

para a pressão. Notamos que esse resultado corresponde, para  $z = L$ , àquele encontrado no capítulo 2, equação (2.15). Observamos que a pressão não depende de  $z$ , uma vez que ela foi obtida derivando a energia livre de Helmholtz com relação ao volume, e neste caso o gás está realizando trabalho no topo da caixa, com um volume dado por  $V = AL$ .

### 3.3 Teoria clássica do calor específico do gás diatômico

Consideramos um gás formado de  $N$  moléculas, no qual assumimos que  $\Theta_g = 0$  e  $d = 3$ . Cada grandeza [29] correspondendo a um termo quadrático nas variáveis canônicas da energia total de uma molécula é chamado grau de liberdade. Cada uma dessas grandezas contribui na energia média das moléculas com um termo  $kT/2$ , segundo o teorema da equipartição da energia (apêndice C). Portanto, se na expressão da energia aparecerem  $s$

graus de liberdades temos

$$\langle E \rangle = s \frac{kT}{2}, \quad (3.23)$$

que é a energia total média de uma molécula.

A constante de Boltzmann  $k$  na equação (C.10) está relacionada à constante dos gases ideais (apêndice A) por

$$R = kN_A, \quad (3.24)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogrado.

A energia total de  $N$  moléculas fica

$$N \langle E \rangle = s \frac{NkT}{2}. \quad (3.25)$$

Identificando a energia interna à soma das energias das moléculas individuais, temos que a equação acima fica

$$U = s \frac{nRT}{2}, \quad (3.26)$$

onde fizemos uso da equação (3.24) e  $n$  é o número de moles.

Sabemos que a maneira mais fácil de obtermos dados experimentais acerca de um sistema é estudando o seu calor específico. Usando a equação acima em (A.10) encontramos que a capacidade térmica vale

$$C_V = s \frac{nR}{2}. \quad (3.27)$$

Agora, notando que o calor específico é dado por  $c_V = C_V/n$ . Usando as seguintes relações [29],  $c_P = c_V + R$  e  $\gamma = c_P/c_V$ , encontramos

$$c_V = s \frac{R}{2} \quad c_P = \frac{s+2}{2} R \quad \gamma = \frac{s+2}{s}, \quad (3.28)$$

Analisando o caso em que as moléculas do gás são monoatômicas, então  $\langle E \rangle$  é exclusivamente cinética. Se usarmos o sistemas de coordenadas cartesianas para especificar as velocidades dessas moléculas, no espaço tridimensional, então teremos três graus de liberdade por molécula, e de acordo com (3.28)

$$c_V = 1.5R \quad c_P = 2.5R \quad \gamma = 1.67. \quad (3.29)$$

Estes valores se aproximam com os obtidos experimentalmente (lado esquerdo da tabela 3.1).

Existem gases cujas moléculas são constituídas por mais de um átomo. Consideremos um modelo teórico de um gás, onde suas moléculas são formadas por dois átomos. Então

Gás	He	Ne	A	Xe	$H_2$	$O_2$	$N_2$	CO
$\gamma$	1.66	1.64	1.67	1.67	1.40	1.40	1.40	1.42
$c_V/R$	1.506	1.50	1.507	1.50	2.47	2.52	2.51	2.50
$c_P/R$	2.50	2.51	2.50	2.50	3.47	3.53	3.50	3.50

Tabela 3.1: Calor específico molar de diversos gases próximos à temperatura ambiente [29].

teremos três graus de liberdade associado às coordenadas  $(X, Y, Z)$  do centro de massa da molécula, cuja energia cinética é

$$E_C = \frac{1}{2}M\dot{X}^2 + \frac{1}{2}M\dot{Y}^2 + \frac{1}{2}M\dot{Z}^2. \quad (3.30)$$

Se considerarmos a reta que une os dois átomos coincidindo com um dos eixos do sistema de coordenadas do centro de massa (digamos, eixo  $Y$ ) então teremos dois graus de liberdade de rotação, uma vez que o momento de inércia  $I_Y$  referente ao eixo  $Y$  é muito menor do que os momentos de inércia  $(I_X, I_Z)$  referentes aos demais eixos. A energia associada a esses graus de liberdade é

$$E_r = \frac{1}{2}I_X\omega_X^2 + \frac{1}{2}I_Z\omega_Z^2, \quad (3.31)$$

onde,  $\omega_X^2$ , e  $\omega_Z^2$  é a velocidade de rotação.

Sabemos também que os átomos podem vibrar ao longo da reta que os unem. Isto introduz dois graus de liberdade de vibração, uma vez que a correspondente energia é parte cinética e parte potencial,

$$E_v = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}Kr^2, \quad (3.32)$$

sendo,  $\mu$  a massa reduzida,  $r$  a distância interatômica e  $K$  uma constante positiva que carrega detalhes do potencial de interação. Portanto temos sete graus de liberdade para moléculas diatômicas do gás, e de acordo com (3.28) resulta

$$c_V = 3.5R \quad c_P = 4.5R \quad \gamma = 1.29. \quad (3.33)$$

Estes resultados estão em desacordo com aqueles obtidos experimentalmente (lado direito da tabela 3.1). Entretanto, a teoria e a prática estariam de acordo se tomássemos  $s = 5$  em (3.28), resultando

$$c_V = 2.5R \quad c_P = 3.5R \quad \gamma = 1.40. \quad (3.34)$$

Fisicamente isso significa que as moléculas comportam-se como se seus graus de liberdade, rotacionais ou vibracionais, mas não ambos, repartissem com os graus de liberdade translacionais a energia total da molécula.

Segundo a Termodinâmica (apêndice A) a energia interna do gás ideal só depende da temperatura e, enquanto o gás se comportar como ideal, o seu calor específico deve ser independente da temperatura; mas isso não é o que realmente acontece.

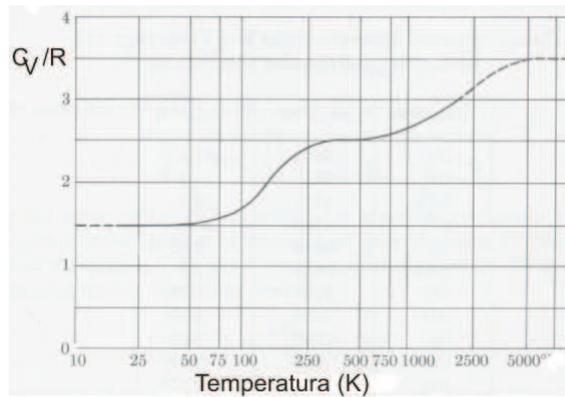


Figura 3.2: Valores experimentais de  $c_V/R$  versus  $T$  para o hidrogênio [20].

Na figura 3.2 mostramos o valor do calor específico molar para o hidrogênio, lançados em uma escala logarítmica contra a temperatura. Notamos que a temperatura de  $50K$ , seu calor específico é  $c_V = 1.5R$ , que é o valor previsto pela teoria para um gás monoatômico. Nesse caso notamos que nem os graus de liberdade rotacional, nem o vibracional, contribuem para o calor específico. Dizemos que esses graus de liberdade estão congelados. Por volta da temperatura de  $300K$ , o calor específico dá um salto e adquire dois graus de liberdade a mais, perfazendo um total de  $c_V = 2.5R$ . Somente a altas temperaturas, mais precisamente  $5000K$ , é que a teoria prevê o resultado correto, como podemos ver na figura 3.2.

Este comportamento, totalmente inexplicável pela teoria clássica, só ficará entendido no capítulo 4, quando usarmos teoria quântica. Veremos que esse conflito está relacionado a umas das grandes diferenças entre as duas teorias - a quantização da energia. A energia interna da molécula só assume valores discretos.

Em resumo, certos graus de liberdade só se manifestam a partir de certa temperatura, e quando a temperatura é muito alta, recuperamos o teorema de equipartição. Observamos que esse teorema também não se aplica a um gás no campo gravitacional uniforme. Conforme vimos no capítulo 2, a energia média de uma molécula, considerando  $d = 1$ , é dada

por

$$\langle E \rangle = kT \left( \frac{3}{2} + \frac{\Theta_g/T}{1 - e^{-\Theta_g/T}} \right), \quad (3.35)$$

e não  $kT/2$  como prever o teorema da equipartição da energia. Aqui também o teorema se manifesta no regime de altas temperaturas, como podemos notar através da equação (2.21). Outro fato curioso é que, além da capacidade térmica diminuir com o aumento de temperatura (figura 2.4), no limite de baixas temperaturas, seu comportamento aparenta ter três graus de liberdade; e quando a temperatura aumenta este desce um “degrau” perdendo dois graus de liberdade, então isso sugere o estudo do gás ideal na presença de  $g$  quanticamente. No capítulo 4, estudaremos com mais detalhes o papel da estrutura interna das moléculas, mas agora no formalismo da mecânica estatística quântica.



# Capítulo 4

## Gás ideal formado por moléculas diatômicas

Iniciaremos este capítulo, fazendo um estudo do espectro de energia do oscilador harmônico unidimensional. Em seguida, ao estudarmos a termodinâmica do oscilador harmônico, constatamos a conveniência de definirmos uma temperatura característica para o sistema. Além disso, notaremos uma forte dependência da capacidade térmica com a temperatura, observando que muito acima da referida temperatura característica a capacidade térmica tende ao valor previsto pelo teorema da equipartição da energia. Finalizamos este capítulo com um estudo detalhado de um gás ideal composto de moléculas com estrutura interna. Notaremos que cada uma dessas estruturas tem uma certa temperatura característica atrelada.

### 4.1 Espectro de energia do oscilador harmônico unidimensional

O estudo do oscilador harmônico quântico [30], é feito substituindo as coordenadas  $x$  e  $p$  na expressão do Hamiltoniano clássico,  $H(x, p) = p^2/2m + Kx^2/2$ , por operadores hermitianos  $X$  e  $P$ , tal que satisfazem a relação de comutação canônica

$$[X, P] = i\hbar. \quad (4.1)$$

Assim o operador hamiltoniano do sistema é

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} X^2, \quad (4.2)$$

onde  $\omega = \sqrt{K/m}$ , é a frequência angular do sistema. Se  $|\psi\rangle$  é um autovetor de  $H$ , então

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (4.3)$$

onde  $E$  é o autovalor associado. Portanto, definindo os operadores adimensionais

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X \quad \bar{P} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} P, \quad (4.4)$$

que satisfazem

$$[\bar{X}, \bar{P}] = i, \quad (4.5)$$

o operador hamiltoniano fica

$$H = \frac{1}{2}\hbar\omega (\bar{X}^2 + \bar{P}^2). \quad (4.6)$$

Definindo os operadores  $a$  e  $a^\dagger$  na forma

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{X} + i\bar{P}) \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{X} - i\bar{P}), \quad (4.7)$$

encontramos

$$\bar{X} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger) \quad \bar{P} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(a - a^\dagger). \quad (4.8)$$

Usando as equações (4.8) em (4.6), podemos escrever  $H$  da forma

$$H = \hbar\omega \left( N + \frac{1}{2} \right), \quad (4.9)$$

onde  $N$  é o operador hermitiano, definido como

$$N := a^\dagger a. \quad (4.10)$$

Portanto, resolver a equação (4.3) é equivalente resolver a equação

$$N |\psi\rangle = n |\psi\rangle. \quad (4.11)$$

Substituindo (4.9) em (4.3) encontramos

$$H |\psi\rangle = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |\psi\rangle. \quad (4.12)$$

Podemos mostrar [30] que o espectro do operador  $N$  é formado de inteiros não negativos, sendo o autovalor  $E_n$  do operador hamiltoniano não degenerado,

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (4.13)$$

com  $n = 0, 1, 2, \dots$  e  $\nu = \omega/2\pi$ .

Veremos posteriormente que a energia associado ao estado fundamental,

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu, \quad (4.14)$$

desempenha um papel em mecânica estatística que justifica chamá-la energia de ponto zero.

## 4.2 Termodinâmica do oscilador harmônico

A função partição do sistema é obtido através de (C.63)

$$Z(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)h\nu}, \quad (4.15)$$

onde fizemos uso de (4.13). Devemos notar que a soma pode ser efetuada tanto sobre os estados de energias, bem como sobre os níveis de energia, uma vez que esse espectro é não degenerado. A soma na equação acima tem a forma de uma série geométrica, cujo limite é  $1/(1 - e^{-\beta h\nu})$ . Portanto a função partição do sistema é

$$Z(T) = \frac{e^{-\Theta_\nu/2T}}{1 - e^{-\Theta_\nu/T}}, \quad (4.16)$$

onde definimos a temperatura característica

$$\Theta_\nu := \frac{h\nu}{k}, \quad (4.17)$$

isto é  $h\nu = k\Theta_\nu$ . Podemos notar (4.17) que, quanto maior for a frequência  $\nu$  do oscilador, mais alta será a temperatura característica do oscilador. Para frequência natural da ordem das frequências na região infravermelho do espectro eletromagnético ( $10^{13}\text{Hz}$ ),  $\Theta_\nu \simeq 500\text{K}$  [29]. Se consideramos uma molécula diatômica, como um oscilador harmônico, podemos notar da equação (4.17) que, uma vez obtido  $\nu$  através de análise espectroscópica, temos como saber  $\Theta_\nu$ .

A energia livre de Helmholtz é obtida a partir da equação (C.65)

$$A(T) = \frac{k\Theta_\nu}{2} + kT \log(1 - e^{-\Theta_\nu/T}). \quad (4.18)$$

A energia média é facilmente obtida da equação (C.19)

$$U = \frac{k\Theta_\nu}{2} + \frac{k\Theta_\nu}{e^{\Theta_\nu/T} - 1}, \quad (4.19)$$

cujos casos limites, de baixas e altas temperaturas, (isto é  $\Theta_\nu/T \gg 1$  e  $\Theta_\nu/T \ll 1$ ), são dados respectivamente

$$U \simeq \frac{k\Theta_\nu}{2} + k\Theta_\nu e^{-\Theta_\nu/T} \quad U = kT \left[ 1 + \frac{1}{12} \left( \frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 - \dots \right], \quad (4.20)$$

como está ilustrado na figura 4.1.

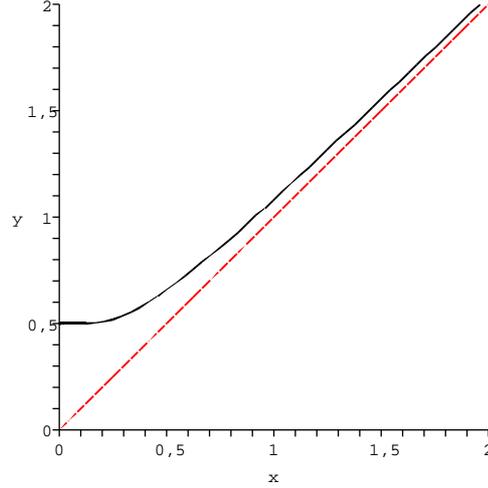


Figura 4.1: Comportamento quântico da energia média do oscilador harmônico (curva sólida), e comportamento clássico (linha tracejada) onde  $y \equiv U/k\Theta_\nu$  versus  $x \equiv T/\Theta_\nu$ .

Uma análise nas equações (4.20) e na figura 4.1 mostra que a menor energia permitida para o oscilador é atingida em  $T = 0$ , justificando a denominação ponto zero. Notamos que para temperaturas próximo de  $0K$ , a energia muda muito pouco com a temperatura, mantendo-se praticamente igual a  $k\Theta_\nu/2$ , como podemos ver diretamente na primeira equação (4.20). Por outro lado, quando  $T$  for da ordem de  $\Theta_\nu$ , o segundo termo na equação (4.19) é ativado. A altas temperaturas, a energia interna aproxima-se do valor clássico  $kT$  (reta tracejada da figura 4.1), que é o valor previsto pelo teorema de equipartição (apêndice C) próprio de um sistema com dois graus de liberdades. Em resumo, a mecânica estatística clássica e a mecânica estatística quântica de um oscilador harmônico têm a mesma energia média a altas temperaturas. Diferenças aparecem a baixas temperaturas, quando  $T$  torna-se da ordem de  $\Theta_\nu$ .

Substituindo (4.18) em (C.21), obtemos

$$S(T) = k \left[ \frac{\Theta_\nu/T}{e^{\Theta_\nu/T} - 1} - \log(1 - e^{-\Theta_\nu/T}) \right], \quad (4.21)$$

para entropia, esboçada na figura 4.2.

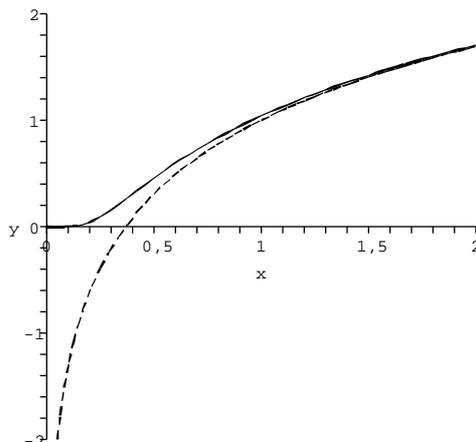


Figura 4.2: Comportamento quântico da entropia do oscilador harmônico (curva sólida), e comportamento clássico (curva tracejada) onde  $y \equiv S/k$  versus  $x \equiv T/\Theta_\nu$ .

Podemos notar que no limite  $T/\Theta_\nu \rightarrow 0$ , o oscilador está com energia de ponto zero, vide figura 4.1. Como este nível é não degenerado, isto é,  $G(E_0) = 1$  (apêndice C), a entropia vai a zero (vide linha sólida na figura 4.2) em total acordo com a terceira lei da termodinâmica. No limite em que  $T/\Theta_\nu \rightarrow \infty$ , a entropia se aproxima de  $k(1 + \log(T/\Theta_\nu))$  que é o limite clássico de altas temperaturas, veja gráfico tracejado da figura 4.2. Ainda nessa figura é interessante notar que somente em altas temperaturas as entropias clássica e quântica coincidem; as diferenças começam a aparecer quando  $T$  passa a ser da ordem de  $\Theta_\nu$ .

A capacidade térmica (A.10) segue de (4.19),

$$C_V = k \left( \frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_\nu/T}}{(1 - e^{\Theta_\nu/T})^2}. \quad (4.22)$$

Podemos notar que a capacidade térmica possui uma forte dependência em relação à temperatura, como mostra a figura 4.3. Muito acima da temperatura característica  $\Theta_\nu$ , isto é  $T \gg \Theta_\nu$ ,  $C_V$  aproxima-se do valor clássico, vide reta pontilhada da figura acima.

$$C_V \simeq k. \quad (4.23)$$

Nessa figura também notamos que, para temperaturas muito próximo do zero absoluto, isto é  $T/\Theta_\nu \ll 1$ , temos que

$$C_V \simeq k \left( \frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 e^{-\Theta_\nu/T}. \quad (4.24)$$

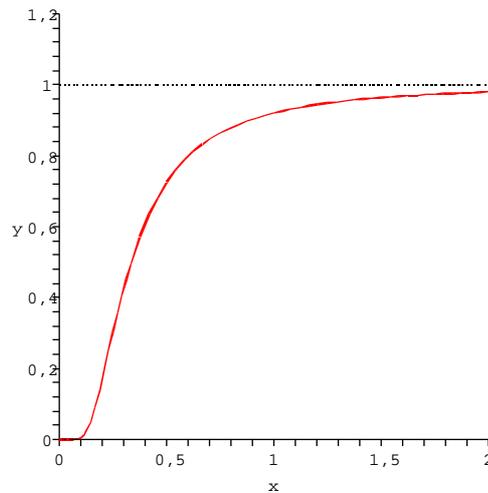


Figura 4.3: Capacidade térmica de um oscilador, onde  $y \equiv C_V/k$  versus  $x \equiv T/\Theta_\nu$ .

Portando, quando  $T$  se aproxima de zero, o termo exponencial vai para zero mais rapidamente do que  $1/T^2$  vai para o infinito, e  $C_V$  se aproxima de zero, em total acordo com a experiência (Terceira lei da Termodinâmica).

O principal objetivo de termos estudado o oscilador harmônico nesta seção foi mostrar que as equações que descrevem suas propriedades termodinâmicas, dentro do contexto quântico, são análogas às correspondentes do gás ideal em um campo gravitacional uniforme, no formalismo clássico. O papel desempenhado por  $\Theta_g$  nas equações (3.11), (3.16), e (3.19), é análogo àquele desempenhado por  $\Theta_\nu$  nas equações (4.21), (4.19), e (4.22). Além disso, vimos que para campo gravitacional fraco, equação (2.21), o gás comporta-se como se estivesse  $d/2$  graus de liberdade, e em campo gravitacional forte, equação (2.22), ele possui  $(d+2)/2$  graus de liberdade, isso sugere um estudo de um gás ideal composto de moléculas possuindo certa estrutura interna. Por simplicidade, estudaremos as estruturas relacionadas à translação, vibração e rotação de moléculas; mas devemos lembrar [17] que as moléculas também possuem graus de liberdades devidos às excitações eletrônicas, spins, etc. Assumiremos que o gás é suficientemente rarefeito, de modo que possamos ignorar considerações relativas a estados de partículas idênticas, além disso consideremos que as moléculas são quase distinguíveis de modo que possamos considerar a contagem correta de Boltzmann [14].

### 4.3 Gás ideal, com estrutura interna

Seja uma caixa cúbica de aresta  $L$  e volume  $V$ , contendo um gás ideal com  $N$  moléculas idênticas e independentes. Além disso, suponhamos que as moléculas sejam diatômicas, possuindo assim graus de liberdades de vibração e rotação. A energia em uma dada configuração [4] é

$$E = \sum_{i=1}^{\infty} E_i, \quad (4.25)$$

onde  $E_i$  é a energia do estado ocupado pela  $i$ -ésima molécula.

Numa primeira tentativa [28] podemos escrever a função partição como

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \sum_{m^1} \dots \sum_{m^N} e^{-\beta E}, \quad (4.26)$$

onde  $E$  é dado por (4.25). Essa função pode ser reescrita de uma forma mais compacta,

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left( \sum_{m^{(i)}=0}^{\infty} e^{-\beta E_i} \right), \quad (4.27)$$

onde a  $m^{(i)}$  são as componentes do momento do centro de massa da molécula, números quânticos vibracionais e rotacionais. Na hipótese de as moléculas serem idênticas, podemos reescrever a função partição, como

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} Z_1^N(T, V), \quad (4.28)$$

onde

$$Z_1(T, V) = \sum_{\{m\}} e^{-\beta E}, \quad (4.29)$$

é a função partição de uma única molécula e  $\{m\}$  representa um conjunto de números quânticos.

Levando em consideração  $N$  grande, temos que a energia livre de Helmholtz, fica

$$A(T, V) \simeq -NkT \log \left( \frac{e}{N} Z_1(T, V) \right), \quad (4.30)$$

onde, fizemos uso da aproximação de Stirling e  $e$  é o número de Euler.

Para estudar a função partição (4.29), primeiro devemos notar que cada molécula [4] possui momentum  $\vec{p}_i$  associado com o movimento de translação do centro de massa, além de ser composta de átomos formando uma estrutura, caracterizada por um certo número de

parâmetros relativos aos diferentes movimentos em relação ao centro de massa. Por exemplo, um momento principal de inércia  $I_j$  é associado com cada grau de liberdade rotacional, uma frequência característica  $\nu_k$  é associada com cada grau de liberdade vibracional. Todos estes graus de liberdade contribuem para a energia e, via função partição, para as propriedades termodinâmicas. Portanto, podemos escrever a energia da molécula, como

$$E = E_c + E_v + E_r, \quad (4.31)$$

onde  $E_c$  é a energia relacionada ao movimento do centro de massa, e que por sua vez tem sua origem no confinamento da molécula na caixa e os outros termos,  $E_v$ ,  $E_r$  são as energias associadas a vibração e rotação da molécula respectivamente. A função partição (4.29) [20] pode ser escrita, como

$$Z_1(T, V) = Z_c(T, V)Z_i(T), \quad (4.32)$$

onde,  $Z_i := Z_v Z_r$  denota a função partição relacionada à estrutura interna da molécula e que por sua vez, não depende do volume do sistema, enquanto que  $Z_c(T, V)$  é a função partição relacionada ao confinamento da molécula.

As energias associadas aos diferentes processos dinâmicos dependem de um conjunto de números inteiros  $\{t\}$ , e estão espaçadas, formando os níveis de energia, como podemos ver na figura 4.4.

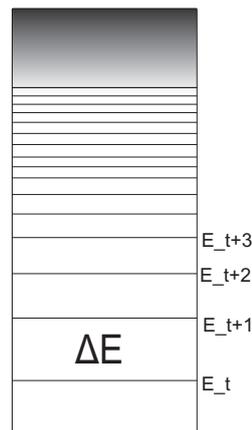


Figura 4.4: Níveis de energia genéricos relacionados a um processo dinâmico.

Para temperaturas tais que  $kT \ll \Delta E$ , onde  $\Delta E$  é a diferença entre as energia do primeiro estado excitado e a do estado fundamental, a energia térmica não pode induzir transições para estados excitados (figura 4.4). Dizemos que, a estas temperaturas, o grau de liberdade correspondente ao parâmetro está congelado. No outro limite, em que  $kT \gg \Delta E$ ,

as energias podem ser consideradas como se formassem um espectro contínuo. Podemos definir uma temperatura característica  $\Theta_t := \Delta E/k$  associada a um grau de liberdade genérico  $t$ , como fizemos no estudo da termodinâmica do oscilador harmônico.

Estudaremos cada função partição separadamente. A primeira é a função partição relacionada ao confinamento da molécula na caixa

$$Z_c = \sum e^{-\beta E_c}. \quad (4.33)$$

O espectro de energia, relacionado ao confinamento de uma molécula é

$$E_c = \frac{h^2}{8mL^2} n_j^2, \quad (4.34)$$

onde  $n_j^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ , com  $n_x = 1, 2, \dots$ ;  $n_y = 1, 2, \dots$ ;  $n_z = 1, 2, \dots$ .

O nível de energia mais baixo [29] ( $j = 1$ ) é aquele para o qual  $n_x = n_y = n_z = 1$ . Então,  $n_1 = 3$ , e a energia correspondente a esse nível é  $E_1 = 3h^2V^{-2/3}/8m$ . No nível seguinte ( $j = 2$ ), a energia pode ter qualquer um dos seguintes valores  $n_x = 2$  e  $n_y = n_z = 1$  ou  $n_x = n_y = 1$  e  $n_z = 2$  ou  $n_x = n_z = 1$  e  $n_y = 2$ . Assim, em cada estado desse nível temos,  $n_2^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 6$ , portanto a energia correspondente a esse nível é  $E_2 = 6h^2V^{-2/3}/8m$ . Definindo a temperatura característica de confinamento por

$$\Theta_c := \frac{E_2 - E_1}{k} = \frac{3h^2}{8mkL^2}. \quad (4.35)$$

Com isso, podemos reescrever a função partição (4.33), como

$$Z_c(T, V) = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\Theta_c n_x^2/3T} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\Theta_c n_y^2/3T} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\Theta_c n_z^2/3T}. \quad (4.36)$$

Uma análise na equação (4.35), revela que  $T$  é muito pequeno em comparação com valores típicos de  $\Theta_c$ . Nesse regime, os níveis de energias estão muito próximos uns dos outros. Portanto o valor de  $Z_c$ , que corresponde a soma das áreas dos retângulos na figura 4.5, pode, com uma boa aproximação, ser substituído pela área sob a curva contínua. Portanto a função partição acima fica

$$Z_c(T, V) = \int_0^{\infty} e^{-\Theta_c n_x^2/3T} dn_x \int_0^{\infty} e^{-\Theta_c n_y^2/3T} dn_y \int_0^{\infty} e^{-\Theta_c n_z^2/3T} dn_z. \quad (4.37)$$

As integrais acima são gaussianas, assim

$$Z_c(T, V) = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (4.38)$$

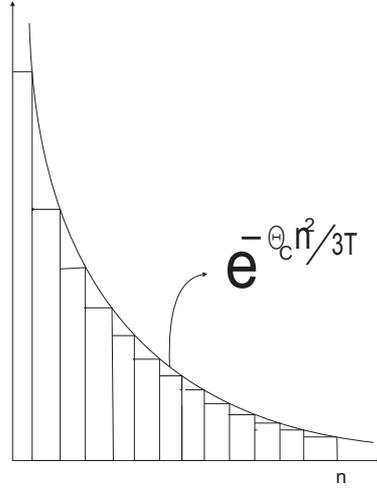


Figura 4.5: Função partição como uma aproximação no regime clássico.

Podemos notar que essa função partição coincide (i.e.,  $N = 1$ , e a menos do fator de correção de Boltzmann  $N!$ ), com (3.3), que relaciona a energia cinética das moléculas em três dimensões. Substituindo essa equação em (4.32) e usando (4.30), temos que a energia livre de Helmholtz do sistema é

$$A(T, V) \simeq A_c(T, V) + NA_l(T), \quad (4.39)$$

onde o primeiro termo é a energia livre de Helmholtz

$$A_c(T, V) = -NkT \log \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right], \quad (4.40)$$

devido ao movimento do centro de massa das moléculas, e

$$A_l(T) := A_v(T) + A_r(T), \quad (4.41)$$

é a energia livre de Helmholtz devido a contribuição da estrutura interna da molécula, com

$$A_v(T) := -kT \log Z_v(T) \quad A_r(T) := -kT \log Z_r(T), \quad (4.42)$$

onde,  $A_v(T)$  e  $A_r(T)$  são as energias livres de Helmholtz devido aos graus de liberdade de vibração e rotação de uma molécula.

Neste ponto, podemos notar a semelhança de (4.39), obtida para um sistema quântico, com (3.6), obtida para o gás clássico. Além disso, vemos que as equações (3.7) e (4.40) são idênticas, uma vez que efeitos quânticos de confinamento só seriam perceptíveis caso a caixa fosse do tamanho típico de uma molécula. Toda a dependência estrutural do sistema

encontra-se em (4.41), enquanto que toda a dependência gravitacional do sistema encontra-se em (3.8).

A pressão é obtida, usando (4.39) em (C.21), fornecendo

$$PV = NkT, \quad (4.43)$$

que é a bem conhecida equação de estado do gás ideal. Notamos que a estrutura interna das moléculas que compõem o gás é irrelevante na determinação da equação de estado [28]. Por outro lado, observando (3.6), e (3.8), vemos que o campo gravitacional contribui na equação de estado (3.22) uma vez que  $\Theta_g$  depende do volume da caixa (2.13). Então neste caso não há analogia entre as equações (3.22) e (4.43), uma vez que, as estruturas internas que compõem as moléculas não contribuíram na determinação de (4.43).

A entropia é obtida a partir de (C.21) usando (4.39),

$$S(T, V) = S_c(T, V) + NS_i(T), \quad (4.44)$$

onde  $S_c(T, V)$  é dado por (3.12), para  $d = 3$ , e

$$S_i(T) := -\frac{dA_i(T)}{dT}, \quad (4.45)$$

é a entropia associada aos graus de liberdade internos, dependendo de  $T$  e das temperaturas características de estrutura. De forma análoga (3.13) depende da temperatura e da “temperatura característica” gravitacional  $\Theta_g$ . A energia interna é obtida substituindo (4.44) em (C.20), e usando (4.39),

$$U(T) = U_c(T) + U_i(T), \quad (4.46)$$

onde,  $U_c(T)$  é dado por (3.17), para  $d = 3$ , e

$$U_i(T) := A_i(T) - T\frac{dA_i(T)}{dT}, \quad (4.47)$$

é a energia interna associado aos graus de liberdade internos. Esta equação nos informa o resultado bem conhecido de que a energia interna de um gás ideal é função apenas da temperatura [14]. Correspondendo às duas últimas equações, temos (3.16) e (3.18), respectivamente.

A capacidade térmica a volume constante, é obtida a partir de (A.10), levando em consideração (4.46)

$$C_V = C_{V_c} + C_{V_i}, \quad (4.48)$$

onde  $C_{V_c}$  é dado por (3.20) para  $d = 3$ , e

$$C_{V_i} := -T \frac{d^2 A_i}{dT^2}, \quad (4.49)$$

é a capacidade térmica associada à estrutura interna da molécula. No caso de um gás ideal formado de moléculas sem estrutura, temos que a capacidade térmica é constante, e recuperamos o valor clássico previsto pelo teorema da equipartição da energia (apêndice C). Portanto, a dependência da capacidade térmica com a temperatura vem apenas da estrutura interna das moléculas. Neste ponto, devemos observar que a capacidade térmica de um gás ideal clássico com a temperatura deve-se apenas à contribuição do campo gravitacional, vide equações (3.19), (3.20) e (3.21). Assim da dependência de  $C_V$  com a temperatura que ocorre com  $g$  é similar ao que ocorre com os graus de liberdades de rotação e vibração.

Procedendo com nossa análise, estudaremos em maior detalhe a estrutura interna das moléculas. Começamos com a vibração das moléculas. Sabemos que as vibrações são devido aos movimentos oscilatórios dos átomos da molécula em torno de suas posições de equilíbrio. Portanto, da hipótese de que as moléculas são diatômicas, e levando em consideração que a vibração é pequena, podemos considerar cada molécula como um oscilador harmônico unidimensional independente [20]. Sua energia é dada por (4.13). Portanto, a função partição associada a vibração é dada por (4.16), onde, a temperatura característica de vibração  $\Theta_\nu$  é dada por (4.17). A energia livre de Helmholtz, a energia interna, a entropia e a capacidade térmica são dadas pelas equações (4.18), (4.19), (4.21), (4.22), respectivamente. É curioso que  $\Theta_\nu/T$  desempenha papel semelhante àquele de  $\Theta_g/T$  no capítulo 3.

Para estudarmos os graus de liberdade de rotação, podemos tratar cada molécula do gás, como um rotor rígido (figura 4.6) Se considerarmos o diâmetro atômico ( $\sim 10^{-10}m$ ) muito menor que o diâmetro molecular, temos que a molécula possui dois graus de liberdades de rotação em torno de dois eixos perpendiculares, correspondendo a um momento de inércia  $I$ . Os autovalores de energia correspondentes são dados por [20]

$$E_r = j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad (4.50)$$

onde  $j = 0, 1, 2, \dots$ , tendo degenerescência  $(2j+1)$ . Portanto a função partição rotacional  $Z_r$  fica

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T}, \quad (4.51)$$

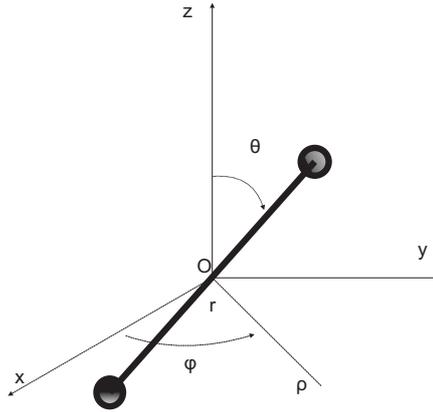


Figura 4.6: Representação da posição no espaço de uma molécula diatômica [20].

onde definimos a temperatura característica de rotação por

$$\Theta_r := \frac{h^2}{8\pi^2 I k}. \quad (4.52)$$

Não é possível expressar (4.51) em uma forma analítica fechada. Por isso consideramos aproximações. Podemos notar [26] que os valores de  $\Theta_r$  dos gases ( $\sim 10K$ ) são muito pequenos em comparação com a temperatura ambiente ( $\sim 300K$ ). Portanto, como  $\Theta_r \ll T$ , os níveis de energia formam um quase-contínuo, e podemos fazer a aproximação clássica, que consiste em substituir a soma por uma integração,

$$Z_r \simeq \int_0^\infty (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T} dj. \quad (4.53)$$

Se considerarmos o eixo molecular como sendo a linha que uni os dois núcleos de uma molécula e passando pelo seu centro de massa. Então para moléculas formadas por dois núcleos idênticos, uma rotação do eixo molecular em torno do eixo de rotação (isto é, eixos perpendicular ao eixo da molécula), por um ângulo  $\varphi$  e  $\varphi + \pi$ , temos que isto difere somente por uma permutação de dois núcleos idênticos e portanto correspondendo somente um estado distinto da molécula. Nesse caso avaliamos a função partição no intervalo de  $0 < \varphi < \pi$  em vez de  $0 < \varphi < 2\pi$ . Portanto este efeito na função partição da molécula será reduzir por um fator 2. Assim, introduzimos um número de simetria  $\kappa$  na função partição (4.53), com  $\kappa_1 = 1$  para moléculas de núcleos diferentes e  $\kappa = 2$  para moléculas de núcleos idênticos. Resolvendo a integral (4.53), encontramos

$$Z_r \simeq \frac{T}{\kappa \Theta_r}. \quad (4.54)$$

Usando a equação (4.42), encontramos

$$A_r(T) := -kT \log \frac{T}{\kappa \Theta_r}, \quad (4.55)$$

que é a energia livre de Helmholtz. Logo as quantidades termodinâmica são

$$S_r(T) = k \log \frac{T}{\kappa \Theta_r} + k \quad E_r(T) = kT \quad C_{V_r} = k. \quad (4.56)$$

Estas equações reproduzem o limite clássico de altas temperaturas.

Uma aproximação melhor pode ser obtida usando a fórmula de Euler-Maclaurin [13], válida somente para  $\Theta_r/T < 1$ ,

$$Z_r(T) = \frac{T}{\kappa \Theta_r} \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right], \quad (4.57)$$

que é conhecida como formula de Mulholland [26]. Da equação (C.17), temos

$$A_r(T) = -kT \log \frac{T}{\kappa \Theta_r} - kT \log \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \frac{16}{945} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right]. \quad (4.58)$$

Usando,  $\log(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 + \dots$ [22], na equação acima, obtemos a energia livre de Helmholtz, como

$$A_r(T) = -kT \log \frac{T}{\kappa \Theta_r} - kT \left[ \frac{1}{3} \frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{90} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \frac{8}{2835} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right]. \quad (4.59)$$

Portanto a entropia é

$$S_r(T) = k \log \frac{T}{\kappa \Theta_r} + k - k \left[ \frac{1}{45} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \frac{16}{2835} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right], \quad (4.60)$$

e a energia interna

$$U_r(T) = kT \left[ 1 - \frac{1}{3} \frac{\Theta_r}{T} - \frac{1}{45} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 - \frac{8}{945} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^3 - \dots \right]. \quad (4.61)$$

Essas expressões são consistentes com aquelas em (4.56), para altas temperaturas.

A capacidade térmica merece um pouco mais de atenção. Usando (4.61), obtemos

$$C_{V_r}(T) = k \left[ 1 + \frac{1}{45} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 - \frac{16}{945} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right]. \quad (4.62)$$

Note que apenas no caso clássico [13], a energia livre e todas as outras propriedades termodinâmicas podem ser calculados a partir da função partição (4.57). O gráfico da capacidade térmica esboçado na figura 4.7 foi obtido numericamente através da equação (4.51) e se aplica a qualquer regime de temperatura. Uma análise na equação (4.62) revela que a capacidade térmica decresce quando a temperatura aumenta e tende ao valor  $k$ , quando  $T \rightarrow \infty$  ou  $\Theta_r \rightarrow 0$  como mostra a figura 4.7.

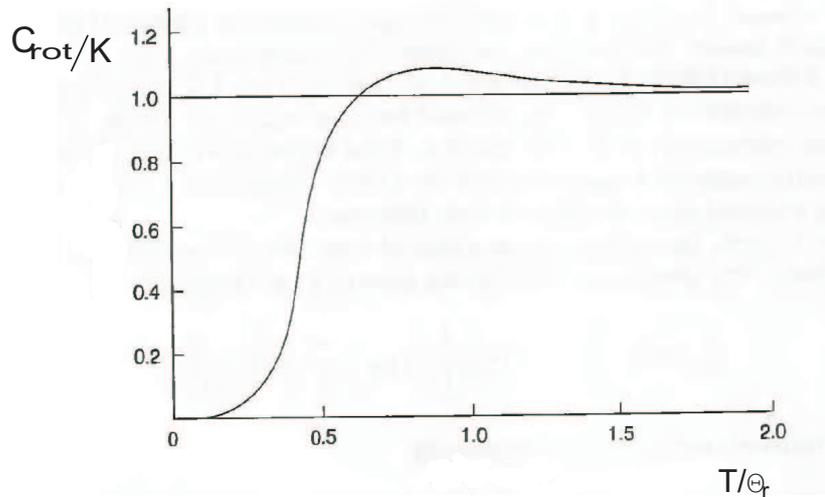


Figura 4.7: Capacidade térmica de rotação.

Agora estamos interessados em estudar o comportamento do sistema a baixas temperaturas. A série (4.51) mostra que, no regime de baixas temperaturas, ou seja,  $T/\Theta_r \ll 1$ , essencialmente todas as moléculas se encontram em seu estado mais baixo de energia rotacional. Portanto essa série pode ser truncada com erro desprezível depois dos 2 ou 3 primeiros termos. A função partição fica,

$$Z_r(T) = 1 + 3e^{-2\Theta_r/T} + 5e^{-6\Theta_r/T} + \dots \quad (4.63)$$

Portanto a capacidade térmica fica

$$C_{V_r}(T) \simeq 12k \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\Theta_r/T}, \quad (4.64)$$

cujo o gráfico está esboçado na figura (4.7).

Uma análise da equação (4.64) e na figura (4.7) revela que a capacidade térmica de rotação de uma molécula diatômica vai a zero quando  $T \rightarrow 0$ . Portanto, para temperaturas bastantes baixas, os graus de liberdade de rotação também estão congelados. Além disso [26], notamos que para  $T \simeq 0,8\Theta_r$ , essa grandeza possui um máximo igual a  $1.1k$ . A partir de  $T > \Theta_r$ , a equação (4.62) começa a fazer efeito e a capacidade térmica torna-se constante. Notamos também que para  $T \simeq \Theta_r$ , a capacidade térmica é maior do que aquela prevista pelo teorema de equipartição como podemos ver diretamente da figura (4.7).



# Capítulo 5

## Temperatura característica gravitacional

Neste capítulo, faremos uma discussão das temperaturas características de origem quântica apresentados no capítulo 4, comparando-as com aquela de origem clássica definida no capítulo 2 e 3. Na seção 5.1, discutiremos o papel das temperaturas características relacionadas aos graus de liberdade de translação, rotação e vibração. Em seguida comparamos o valor de  $\Theta_g$  com as outras temperaturas características. Veremos que o valor de  $\Theta_g$  no campo gravitacional terrestre é muito baixo, comparado com  $\Theta_r$  e  $\Theta_v$ . Na última seção, deduziremos uma função partição “gravitacional” de origem quântica, e mostraremos que esta é consistente com aquela encontrada no capítulo 3.

### 5.1 Temperaturas características

Vimos no capítulo 3 que de acordo com o teorema da equipartição da energia, cada grau de liberdade associado à translação, rotação e vibração da molécula, contribui na energia interna com  $kT/2$ . O calor específico molar a volume constante deveria ser igual  $R/2$ , para cada grau de liberdade. Além disso para uma molécula com  $s$  graus de liberdade, teríamos  $c_V = sR/2$ , que seria constante e independente da temperatura.

Esta previsão concorda muito bem para os calores específicos de gases monoatômicos, como podemos ver na tabela 3.1. As limitações da teoria aparecem porém para gases

diatômicos onde, à temperatura ambiente, os calores específicos são aproximadamente iguais a  $2.5R$ , que aliás variam com a temperatura.

No capítulo 4, aplicamos mecânica quântica para estudar tal sistema e, como vimos as energias associada à esses graus de liberdades são quantizadas. A cada uma dessas energias, foi associada uma temperatura característica  $\Theta$  definida a partir do primeiro estado excitado e do estado fundamental. Vimos que a dependência da capacidade térmica com a temperatura vem da estrutura interna da molécula. Portanto, em temperaturas tais que  $T \ll \Theta$ , a energia térmica não pode induzir transições para estados excitados resultando em uma contribuição nula a capacidade térmica. Por outro lado, quando  $T \rightarrow 0$ , as capacidades térmicas vão a zero; e no caso em que  $\Theta \ll T$ , ambos aproximam-se do valor clássico próprio de um sistema com graus de liberdade.

A tabela 5.1 dá uma idéia de magnitudes. Nessa tabela ao calculamos os valores de  $\Theta_g$  levamos em consideração que a altura  $L$  da caixa que contém o gás é  $1m$ .

Moléculas	$\Theta_c$ K	$\Theta_{g_{terra}}$ K	$\Theta_r$ K	$\Theta_\nu$ K	$\Theta_{g_{Jupiter}}$ K	$\Theta_{g_{planeta}}$ K
$H_2$	$3,565 \times 10^{-18}$	0,0024	87,5	6384	$6,42 \times 10^{-3}$	$2,42 \times 10^3$
$CO$	$2,563 \times 10^{-19}$	0,0330	2,78	3143	$8,93 \times 10^{-2}$	$3,37 \times 10^4$
$O_2$	$2,244 \times 10^{-19}$	0,0377	2,08	2289	$1,02 \times 10^{-1}$	$3,85 \times 10^4$
$Cl_2$	$1,0130 \times 10^{-19}$	0,0836	0,346	813	$2,26 \times 10^{-1}$	$8,52 \times 10^4$
$Na_2$	$1,562 \times 10^{-19}$	0,0542	0,223	281	$1,47 \times 10^{-1}$	$5,53 \times 10^4$
$K_2$	$8,975 \times 10^{-20}$	0,0943	0,081	134	$2,55 \times 10^{-1}$	$9,62 \times 10^4$

Tabela 5.1: Temperaturas características.

Nessa tabela, podemos ter uma idéia, por exemplo da faixa de temperatura característica em que as vibrações são importantes. Assim, para vibrações  $T \sim 10^4 K$ , todos os modos normais de vibração estão ativados, correspondendo à região de validade da teoria clássica, onde o calor específico vale  $3.5R$ . A região em que  $T \lesssim 10^2 K$  corresponde ao regime quântico, onde dizemos que os modos vibracionais estão congelados. Uma análise na tabela 5.1 revela que quase todos os gases possuem uma temperatura característica rotacional [20] de alguns Kelvin. Isso explica o valor encontrado experimentalmente, na tabela 3.1 relativo ao calor específico molar dos gases diatômicos. À temperatura ambiente ( $T \sim 300 K$ ), os dois graus de liberdade rotacionais estão ativados, enquanto que os vibracionais ainda encontravam-se congelados.

Agora podemos dar uma explicação clara ao comportamento do calor específico molar ilustrado no gráfico 3.2. À temperatura de  $50K$ , só se manifestavam os graus de liberdade referente ao confinamento, uma vez que  $\Theta_c \ll 50K$ , como podemos ver na primeira coluna da tabela 5.1. Quando a temperatura aumenta, graus de liberdade rotacionais começam a ser ativados, e quando a temperatura atinge  $300K$ , o calor específico aumenta, devido a aquisição de dois graus de liberdade. Somente a temperaturas suficientemente altas é que os graus de liberdades vibracionais contribuirão para o calor específico. Estas características, na ausência do campo gravitacional, encontram-se esboçadas de forma esquemática na figura 5.1.

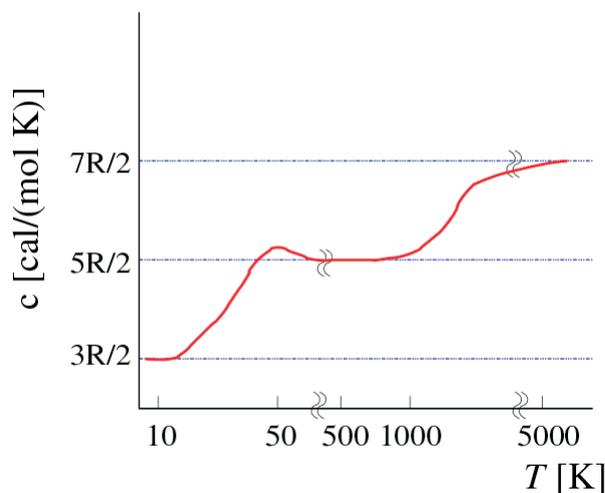


Figura 5.1: Calor específico de moléculas diatômicas.

Nos capítulos 2 e 3 estudamos as propriedades termodinâmicas de um gás ideal no campo gravitacional uniforme. Conforme vimos a presença do campo gravitacional acentua certas dificuldades clássicas. Por exemplo, ao estudarmos a entropia, verificamos que esta se torna mais negativa com o aumento do campo gravitacional, como podemos ver diretamente de (3.15), quando  $T \rightarrow 0$ , contradizendo a terceira lei da termodinâmica.

Considerações como estas nos levaram a definir uma temperatura característica gravitacional para o gás (2.13). Na tabela 5.1, calculamos seu valor para alguns gases, onde admitimos que o campo gravitacional fosse da ordem de  $9,8m/s^2$ . Notamos que seu valor de  $\Theta_g$  é muito menor do que as temperaturas características de rotação e vibração, e muito maior do que a de confinamento. Portanto, seu efeito nas propriedades termodinâmicas é, em todos os aspectos, desprezível, aqui na Terra.

Contudo o valor de  $\Theta_g$  depende muito da aceleração do campo gravitacional. Podemos

verificar na penúltima coluna da tabela 5.1 que no planeta Júpiter, cuja a aceleração da gravidade vale  $26,5m/s^2$ , os valores de  $\Theta_g$  são da ordem de  $10^{-1}K$  ou menos. Entretanto em outro planeta cujo aceleração gravitacional fossem da ordem de  $10^7m/s^2$ , teria valores de  $\Theta_g$  superiores a todas as outras temperaturas características, como podemos ver na última coluna dessa tabela. Isso acarretará uma contribuição do campo gravitacional muito significativa nas equações que descrevem as propriedades termodinâmicas do gás.

Para estudarmos os efeitos do campo gravitacional na mecânica estatística quântica de um gás ideal, devemos encontrar a função partição quântica de uma molécula.

## 5.2 Função partição quântica

Considere uma partícula de massa  $m$ , em uma caixa unidimensional de comprimento  $L$  onde atua um campo gravitacional uniforme de aceleração  $g$ . A coordenada  $x$ , que localiza a partícula dentro da caixa, pertence ao intervalo  $[0, L]$ . A equação diferencial que rege a dinâmica desse sistema é a equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (5.1)$$

Assumindo que a partícula está submetida a uma energia potencial da forma  $V(x) = mgx$ , a equação de Schrödinger fica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m^2g}{\hbar^2} \left( \frac{E}{mg} - x \right) \Psi(x) = 0. \quad (5.2)$$

Identificando

$$a \equiv \left( \frac{2m^2g}{\hbar^2} \right)^{1/3} \quad b \equiv a \frac{E}{mg}, \quad (5.3)$$

e definindo uma nova variável,

$$\rho := b - ax, \quad (5.4)$$

temos que a equação (5.2) fica

$$\frac{d^2\Psi}{d\rho^2} + \rho\Psi = 0. \quad (5.5)$$

Esta é a equação de Airy, e suas soluções são chamadas funções de Airy [1]. Pelo fato dessa equação ser uma equação diferencial de segunda ordem, existem duas funções de Airy,  $Ai$  e  $Bi$ , as que são linearmente independentes. A solução geral da equação de Airy vem dada por

$$\Psi(x) = C_1 Ai(-\rho) + C_2 Bi(-\rho), \quad (5.6)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  são constantes arbitrárias. Podemos escrever a função de Airy em termos da função de Bessel de ordem  $J_{\pm 1/3}$  como

$$\Psi(x) = \frac{\sqrt{\rho}}{3} \left[ AJ_{1/3} \left( \frac{2}{3} \rho^{3/2} \right) + BJ_{-1/3} \left( \frac{2}{3} \rho^{3/2} \right) \right], \quad (5.7)$$

onde  $A$  e  $B$  são duas constantes arbitrárias. Impondo as condições de contorno,  $\Psi(x) = 0$  para  $x = 0$  e  $x = L$ , temos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} AJ_{1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_1^{3/2} \right) + BJ_{-1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_1^{3/2} \right) = 0 \\ AJ_{1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_2^{3/2} \right) + BJ_{-1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_2^{3/2} \right) = 0 \end{cases} \quad (5.8)$$

onde,  $\rho_1 = b$  em  $x = 0$ , e  $\rho_2 = |b - aL|$  em  $x = L$ .

Para que esse sistema, tenha solução não trivial é necessário que o seu determinante seja identicamente nulo

$$\frac{J_{1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_1^{3/2} \right)}{J_{-1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_1^{3/2} \right)} = \frac{J_{1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_2^{3/2} \right)}{J_{-1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_2^{3/2} \right)}. \quad (5.9)$$

Usando  $J_n(z) = i^{-n} I_n(iz)$ , onde  $I_n$  é a função de Bessel modificada, e  $z$  é um número complexo, temos que a equação (5.9) pode ser reescrita

$$\frac{J_{1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_1^{3/2} \right)}{J_{-1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_1^{3/2} \right)} = - \frac{I_{1/3} \left( i \frac{2}{3} \rho_2^{3/2} \right)}{I_{-1/3} \left( i \frac{2}{3} \rho_2^{3/2} \right)}. \quad (5.10)$$

Agora notando que

$$\rho_2 = \left( \frac{2}{m\hbar^2 g^2} \right)^{1/3} |E - mgL|, \quad (5.11)$$

e assumindo  $E \ll mgL$ , então podemos substituir  $I_{\pm 1/3}(z)$  na equação (5.10) por seus valores assintóticos  $I_{\pm 1/3}(z) \sim e^z / \sqrt{2\pi z}$ , portanto temos a seguinte equação

$$J_{1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_1^{3/2} \right) + J_{-1/3} \left( \frac{2}{3} \rho_1^{3/2} \right) = 0, \quad (5.12)$$

cuja a solução aproximada é dada por [1]

$$j_n \equiv \frac{2}{3} \rho_1^{3/2} \simeq \left( n - \frac{1}{4} \right) \pi \quad \text{para} \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.13)$$

Assim o espectro de energia é aproximadamente dado por

$$E_n = k\Theta_c \left[ \frac{3}{4} \left( \frac{\Theta_g}{\Theta_c} \right)^2 \right]^{1/3} \left( n - \frac{1}{4} \right)^{2/3}, \quad (5.14)$$

onde  $n = 1, 2, \dots$ . Esse espectro coincide com aqueles encontrados por [5, 12, 19].

Considerando  $E > mgL$ , temos que a equação (5.1) fica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + k^2(x)\Psi(x) = 0, \quad (5.15)$$

onde identificamos

$$k^2(x) \equiv \frac{2m}{\hbar^2}(E - mgx), \quad (5.16)$$

com o número de onda.

Substituindo  $\psi(x) = e^{i\Phi(x)}$  em (5.15), temos a seguinte equação

$$\left(\frac{d\Phi}{dx}\right)^2 = i\frac{d^2\Phi}{dx^2} + k^2(x). \quad (5.17)$$

Agora notando que, se a energia potencial é constante, então as soluções da equação (5.15) são senoidais, com  $\Phi(x) = \pm kx$  e  $k$  constante. Suponha que a energia potencial não seja constante mas varia lentamente em comparação com o comprimento de onda local  $\lambda = 2\pi/k(x)$ . Portanto na região, que denotaremos por  $\Delta x$ , onde contém muitos comprimentos de ondas a energia potencial é aproximadamente constante, então nessa região é natural supor que a função de onda permanece quase senoidal. Esse tipo de aproximação [3], é chamada de WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin).

Assim, baseado nessa aproximação, podemos desprezar  $d^2\Phi/dx^2$  em comparação com os outros termos da equação (5.17), e encontramos como uma primeira aproximação

$$\frac{d\Phi}{dx} \simeq \pm k(x). \quad (5.18)$$

A segunda aproximação é encontrada derivando a equação acima e substituindo em (5.17)

$$\frac{d\Phi}{dx} \simeq \pm k(x) + \frac{i}{2k(x)} \frac{dk(x)}{dx}, \quad (5.19)$$

onde usamos a expansão de Taylor até termos de primeira ordem em  $(idk/dx)/k^2$ . Realizando a integração na equação acima, e notando que  $x \geq 0$ , então podemos ter a liberdade de impor uma restrição no limite inferior de integração

$$\Phi(x) \simeq \pm \int_0^x k(t)dt + \frac{i}{2} \log[k(x)]. \quad (5.20)$$

Assim as soluções linearmente independentes da equação (5.1) são dadas por

$$\psi(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{k(x)}} e^{\pm i \int_0^x k(t)dt}. \quad (5.21)$$

A solução geral da equação (5.1) pode ser expressa como uma combinação linear de seno e cosseno

$$\Psi(x) = A\psi_+ + B\psi_- \simeq \frac{A}{\sqrt{k(x)}} \cos \left[ \int_0^x k(t) dt \right] + \frac{B}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[ \int_0^x k(t) dt \right], \quad (5.22)$$

onde  $A$  e  $B$  são duas constantes arbitrárias.

Agora,  $\Psi(x)$  deve ser zero em  $x = 0$ , assim

$$\Psi(x) = \frac{A}{\sqrt{k(x)}} = 0 \implies A = 0, \quad (5.23)$$

e também,  $\Psi(x)$  deve ser zero em  $x = L$ , portanto

$$\Psi(L) = \frac{B}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[ \int_0^L k(t) dt \right] = 0 \implies \sin \left[ \int_0^L k(t) dt \right] = 0. \quad (5.24)$$

O que nos conduz a

$$\int_0^L k(x) dx = n\pi \quad \text{com} \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.25)$$

Usando a equação (5.16) em (5.25), e fazendo  $u = 2m(E_n - mgx)$

$$\frac{1}{2m^2g} \int_{2m(E_n - mgL)}^{2mE_n} u^{1/2} du = n\hbar\pi, \quad (5.26)$$

encontramos o seguinte espectro de energia

$$n = \frac{2}{3\pi} \left( \frac{2E_n^3}{mg^2\hbar^2} \right)^{1/2} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{mgL}{E_n} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.27)$$

Realizando uma expansão de Taylor até termos de primeira ordem em  $mgL/E_n$ , encontramos no limite  $mgL \rightarrow 0$ ,

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2, \quad (5.28)$$

que é o espectro de uma partícula livre na caixa, (C.56).

Estamos interessado em obter uma função partição válida no regime de altas temperaturas onde podemos substituir a soma por uma integral. Portanto, devemos usar a 2ª expressão, equação (5.27). Considerando  $E_n \gg mgL$ , e fazendo uso da série binomial [21], encontramos

$$n \simeq \left( \frac{8mE_nL^2}{h^2} \right)^{1/2} \left[ 1 - \frac{mgL}{4E_n} - \frac{1}{6} \left( \frac{mgL}{2E_n} \right)^2 \right], \quad (5.29)$$

onde, consideremos somente os três primeiros termos da série em  $mgL/E_n$ .

Elevando ambos os membros dessa equação ao quadrado, chegamos a

$$E_n^2 - \left[ \frac{h^2}{8mL^2} n^2 + \frac{mgL}{2} \right] E_n - \frac{1}{12} \left( \frac{mgL}{2} \right)^2 = 0, \quad (5.30)$$

que é uma equação do segundo grau para  $E_n$ . Escolhendo a raiz positiva dessa equação, temos

$$E_n = \frac{h^2}{16mL^2}n^2 + \frac{mgL}{4} + \frac{h^2}{16mL^2}n^2 \left[ 1 + \frac{mgL/2}{h^2n^2/16mL^2} + \frac{1}{3} \left( \frac{mgL/2}{h^2n^2/16mL^2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (5.31)$$

Agora, realizamos uma expansão de Taylor até primeira ordem em  $(mgL/2)/(h^2n^2/16mL^2)$ . Portanto encontramos o seguinte espectro de energias

$$E_n = \frac{k}{3}\Theta_c \left[ n^2 + \frac{3}{2}\frac{\Theta_g}{\Theta_c} + \frac{3}{4} \left( \frac{\Theta_g}{2\Theta_c} \right)^2 \frac{1}{n^2} \right], \quad (5.32)$$

onde  $\Theta_c$  é a temperatura característica de confinamento (4.35) na ausência do campo gravitacional. Se tivéssemos considerado a raiz com o sinal negativo, teríamos encontrado um espectro com energias negativas. Esse espectro é muito importante, pois relaciona o acoplamento entre duas temperaturas característica, uma de origem clássica ( $\Theta_g$ ), e a outra de origem quântica ( $\Theta_c$ ). Devemos salientar que o campo gravitacional afeta principalmente a parte inferior do espectro de energia, como mostra a equação (5.32).

A função partição de uma molécula é

$$Z_Q = e^{-\Theta_g/2T} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(\Theta_c n^2/3T + \Theta_g^2/16T\Theta_c n^2)}, \quad (5.33)$$

que, tomando  $\Theta_g = 0$ , se reduz àquela de uma molécula livre confinada em uma caixa,

$$Z_Q = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\Theta_c n^2/3T}. \quad (5.34)$$

Uma análise no argumento da exponencial (5.33) revela que  $T\Theta_c n^2 \gg \Theta_g^2$ , uma vez que estamos considerando  $E_n \gg mgL$ . Assim, para cada valor de  $n$ , construímos um segmento de comprimento  $f(n) = e^{-an^2 - b/n^2}$ . Cada produto  $f(n)\Delta n$  corresponde à uma área de um retângulo, e o valor de  $Z$  corresponde à soma de todas estas áreas sobre valores de  $n$  com  $n = 1$  a  $n = \infty$ . Com uma boa aproximação, esta soma é igual à área sob uma curva contínua, que passa nas extremidades dos segmentos de reta verticais, entre os limites 0 e  $\infty$ , de modo que

$$Z_Q = e^{-\Theta_g/2T} \int_0^{\infty} e^{-an^2 - b/n^2} dn, \quad (5.35)$$

onde identificamos,  $a \equiv \Theta_c/3T$  e  $b \equiv \Theta_g^2/16T\Theta_c$ .

A solução dessa integral encontra-se em [1]:

$$Z_Q = e^{-\Theta_g/2T} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-2(ab)^{1/2}}, \quad (5.36)$$

com  $a > 0$  e  $b > 0$ . Substituindo os valores dos parâmetros, encontramos

$$Z_Q = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} L e^{-\Theta_g/2T} e^{-\Theta_g/2\sqrt{3}T}. \quad (5.37)$$

Esta é a função partição de origem quântica que estávamos procurando. Observe que essa função difere de (3.2) quando  $\Theta_g \neq 0$ .

Devemos observa que em (3.2), podemos ter  $T \sim \Theta_g$ , o que evidentemente não acontece com (5.37), uma vez que para obtermos esta última tivemos que considerar  $T \gg \Theta_g$ . Portanto as diferenças encontradas nas duas funções resultam do intervalo de validade de suas temperaturas, como mostramos a seguir. Podemos escrever a função partição clássica (3.2) como,

$$Z = Z_Q \left[ 1 + \frac{\Theta_g}{2\sqrt{3}T} + \frac{1}{2} \left( \frac{\Theta_g}{2T} \right)^2 + \dots \right]. \quad (5.38)$$

Notamos que, no limite  $\Theta_g/T \rightarrow 0$ , temos que  $Z = Z_Q$ . Isso mostra que os resultados são consistentes.

Vimos no capítulo 3 que a entropia para uma dada temperatura, torna-se mais negativa a medida que o campo gravitacional aumenta. Considerações como estas nos levou a estudar uma partícula numa caixa sob a influência do campo gravitacional. Notamos que a diferença da função partição obtida no capítulo 3 em relação àquela obtida nesta seção, resultam no intervalo de validade de  $T$ . Estaremos fazendo um estudo detalhado acerca de como o campo gravitacional afeta o espectro de energia de um gás ideal, principalmente no estado fundamental, e esperamos reproduzir a terceira lei da termodinâmica, e “corrigir” a deficiência de mecânica clássica em descrever o comportamento da entropia, no regime de fortes campos gravitacionais, e ou a baixas temperaturas.



# Capítulo 6

## Conclusão

Neste estudo observamos que a “temperatura característica” gravitacional  $\Theta_g$ , embora tenha origem clássica, desempenha papel muito semelhante ao das temperaturas características estruturais, estas últimas de origem quântica. Enquanto  $\Theta_g$  separa os regimes de comportamento térmico de campos gravitacionais fraco e forte, as temperaturas características estruturais separam os regimes térmicos clássico e quântico.

Identificamos que a dependência funcional com a temperatura das grandezas térmicas associadas ao gás ideal em um campo gravitacional uniforme assemelham-se a aquelas relativas a um oscilador harmônico quântico.

Embora os efeitos térmicos do campo gravitacional terrestre sejam desprezíveis, gases em rotação poderiam ser submetidos a “campos gravitacionais” arbitrariamente fortes, os quais estariam associados a grandes valores de  $\Theta_g$ .

Um aspecto importante, que pode ter implicações quânticas, reside no fato observado de que a presença do campo gravitacional salienta certas deficiências da mecânica estatística clássica. Por exemplo, como a presença do campo gravitacional reduz a entropia do gás, e eventualmente a torna negativa, somos levados a conjecturar que a temperatura característica estrutural do gás seja aumentada na presença do campo gravitacional, uma vez que o campo gravitacional antecipa o uso da mecânica estatística quântica no regime de temperaturas mais altas. Como mencionamos no último parágrafo do capítulo 5, estaremos analisando [24], o comportamento do espectro de energia do gás ideal, sob a influência do campo gravitacional uniforme. Esperaremos obter uma função partição, válido em qualquer regime de temperaturas, e reproduzir a terceira lei da Termodinâmica. O estudo prelimi-

nar do espectro de energia do gás quântico na presença do campo gravitacional uniforme, desenvolvido no último capítulo, dá indícios de que esta hipótese se verifique.

# Apêndice A

## Leis da termodinâmica

### A.1 Conceitos básicos

A termodinâmica é uma teoria fenomenológica da matéria que envolve o conceito de temperatura.

Os objetos de estudo da termodinâmica [14], são os sistemas termodinâmico. Estes, quando em equilíbrio termodinâmico, são descritos por um conjunto de parâmetros termodinâmicos, tais como pressão  $P$ , volume  $V$ , e temperatura  $T$ . A relação funcional  $f(P, V, T) = 0$ , é chamada equação de estado, que reduz a dois o número de variáveis independentes. A equação de estado pode ser interpretada como a equação cartesiana de uma superfície no espaço tridimensional. Cada ponto nesta superfície representa um estado de equilíbrio termodinâmico.

A equação de estado pode ser usada para definir uma escala de temperatura (termômetro). Por exemplo, um gás ideal a temperatura constante satisfaz

$$\frac{PV}{N} = cte, \tag{A.1}$$

onde  $N$  é o número de moléculas.

Cada hipérbole corresponde a uma particular temperatura  $T$ . A escala de temperatura dos gases ideais é definida por

$$PV = NkT, \tag{A.2}$$

onde  $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  é a constante de Boltzmann e a unidade de  $T$  Kelvin. Se

$n = N/N_A$  é o número de moles, com  $N_A$  o número de Avogadro, então

$$PV = nN_A kT \Rightarrow PV = nRT, \quad (\text{A.3})$$

onde  $R = 8,315 \text{ J/K}$  é a constante universal dos gases ideais.

Uma transformação termodinâmica é uma mudança de estado. Em particular, temos transformações quase estáticas, e transformações reversíveis. Uma transformação reversível é representada por uma linha contínua sobre a superfície associada à equação de estado.

A expressão do trabalho efetuado por um sistema é obtida da Mecânica. Para um sistema descrito pelos parâmetros  $P$ ,  $V$  e  $T$ , o trabalho  $dW$  que corresponde a um aumento de volume infinitesimal  $dV$  é

$$dW = PdV. \quad (\text{A.4})$$

Calor é o que é absorvido por um sistema, se sua temperatura aumenta, enquanto nenhum trabalho é realizado. Se o sistema absorve uma pequena quantidade de calor  $\Delta Q$ , correspondendo a uma variação  $\Delta T$  da temperatura, a capacidade térmica  $C$  é definida por

$$\Delta Q := C\Delta T. \quad (\text{A.5})$$

Em particular, temos capacidade térmica a volume constante ( $C_V$ ) ou a pressão constante ( $C_P$ ). A capacidade térmica por unidade de massa ou *mol* é chamada calor específico. A capacidade térmica é exemplo de uma propriedade extensiva, enquanto o calor específico é exemplo de uma propriedade intensiva.

Por definição, um reservatório de calor é um sistema com capacidade térmica infinita. Portanto, para  $\Delta Q$  finito temos que  $\Delta T = 0$ .

Um sistema encontra-se termicamente isolado, se não há qualquer troca de calor com o meio externo. O isolamento térmico pode ser obtido quando envolvemos o sistema com uma parede adiabática.

## A.2 Primeira lei da termodinâmica

Verifica-se experimentalmente [14] que, em uma transformação adiabática,

$$\oint dW = 0, \quad (\text{A.6})$$

isto é, o trabalho adiabático independe do caminho. Reconhecendo que calor é uma forma de energia, somos levados à primeira lei da termodinâmica, a quantidade

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \quad (\text{A.7})$$

é a mesma para todas as transformações ligando dois estados dados. Portanto,  $U$  é uma função de estado chamada energia interna. Em outras palavras

$$dU = dQ - dW, \quad (\text{A.8})$$

é uma diferencial exata, embora  $dQ$  e  $dW$  não o sejam.

Para um sistema descrito por  $(P, V, T)$ , em uma transformação infinitesimal reversível, podemos escrever  $U = U(V, T)$  e tomar o diferencial total, usando (A.8) encontramos

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (\text{A.9})$$

Se o volume for constante a capacidade térmica fica

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{A.10})$$

- APLICAÇÃO: Joule realizou um experimento da expansão livre de um gás ideal no vácuo, chegou ao seguinte resultado experimental,  $T_f = T_i$ , onde  $T_f$  e  $T_i$  são as temperaturas final e inicial do sistema. Disso concluímos que  $\Delta W = 0$ , desde que a pressão externa sobre o gás seja nula e  $\Delta Q = 0$ , desde que  $\Delta T = 0$ . Portanto  $\Delta U = 0$  por força da 1ª lei, logo  $U(T_1, V_1) = U(T_1, V_2)$  portanto

$$U = U(T), \quad (\text{A.11})$$

a energia interna de um gás ideal é função somente da temperatura.

Uma consequência imediata, é que para um gás ideal, a capacidade térmica a volume constante, e a energia interna são

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad (\text{A.12})$$

e

$$U(T) = C_V T + cte \quad (\text{A.13})$$

respectivamente.

### A.3 Segunda lei da termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica começa com o seguinte enunciado.

Enunciado de Kelvin: Não existe transformação cujo único efeito seja converter integralmente calor de um reservatório, em trabalho.

Note que um gás ideal que expande reversivelmente e isotermicamente, isto é,  $\Delta U = 0$  e  $\Delta W = \Delta Q$ , por força da 1ª lei, ou seja, uma quantidade de calor foi integralmente convertido em trabalho. Contudo, este não é o único efeito da transformação: o gás não volta ao seu estado inicial (i.e,  $V_1 \neq V_2$ ).

Uma máquina térmica é um sistema termodinâmico, operando entre dois reservatórios a temperaturas  $T_2$  e  $T_1$  que sofre uma transformação cíclica, como mostra a figura A.1, satisfazendo as seguintes hipóteses:

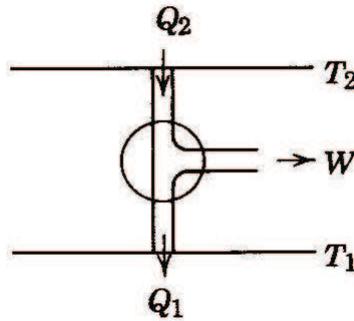


Figura A.1: Esquema de uma máquina térmica [14].

- i) absorve uma quantidade de calor  $Q_2 > 0$  do reservatório  $T_2$ ;
- ii) rejeita uma quantidade de calor  $Q_1 > 0$  para o reservatório  $T_1$ , com  $T_1 < T_2$ ;
- iii) realiza uma quantidade de trabalho  $W > 0$ .

Uma máquina térmica que sofre uma transformação reversível é chamada máquina de Carnot. O rendimento de qualquer máquina é dado por,  $\eta = W/Q_2$ , usando a 1ª lei,

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (\text{A.14})$$

Note que se o rendimento fosse igual a 1, teríamos  $Q_1/Q_2 = 0$ , violando a 2ª lei. Com isso temos o seguinte teorema:

**Teorema de Carnot:** Nenhuma máquina reversível operando entre duas temperaturas dadas, é mais eficiente do que uma máquina de Carnot.

**Corolário:** Toda máquina reversível operando entre duas temperaturas dadas tem o mesmo rendimento.

O fato de  $Q_1/Q_2$  ser uma razão absoluta para máquinas de Carnot, nos permite definir a escala de temperatura absoluta,

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2}, \quad (\text{A.15})$$

onde  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são as temperaturas absoluta dos reservatórios.

Se a substância utilizada para realizar a transformação cíclica na máquina de Carnot for um gás ideal, então é possível provar que

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (\text{A.16})$$

mostrando que a escala Kelvin de temperatura absoluta é idêntica à escala de temperatura dos gases ideais,  $\theta \equiv T$ .

Considere uma máquina qualquer, operando entre duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , segundo o teorema de Carnot,  $Q_2/T_2 - Q_1/T_1 \leq 0$ , levando em consideração o sinal algébrico do calor temos

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (\text{A.17})$$

isso sugere o seguinte teorema:

**Teorema de Clausius:** Em qualquer transformação cíclica ao longo da qual a temperatura é bem definida, temos que

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (\text{A.18})$$

onde a igualdade se aplica se a transformação é reversível.

**Colorário:** Em qualquer transformação reversível a integral  $\oint \frac{dQ}{T}$  independe do caminho.

Definimos então a função de estado de entropia

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (\text{A.19})$$

onde o caminho de integração é qualquer caminho reversível, ligando  $A$  e  $B$ .

PROPRIEDADES:

Considere um caminho reversível ( $R$ ) e um caminho irreversível ( $I$ ), ligando dois estados  $A$  e  $B$ , como mostra a figura A.2 então

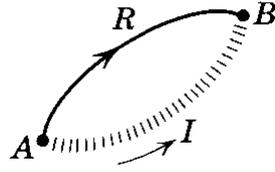


Figura A.2: Caminhos conectando dois estados A e B [14].

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_I \frac{dQ}{T} - \int_R \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (\text{A.20})$$

Portanto,

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (\text{A.21})$$

em qualquer transformação. A igualdade ocorre se a transformação for reversível. Caso o sistema se encontre termicamente isolado (i.e,  $dQ = 0$ ), então

$$S(B) - S(A) \geq 0, \quad (\text{A.22})$$

ou seja, a entropia de um sistema termicamente isolado, nunca decresce. Assim, para um sistema termicamente isolado, o estado de equilíbrio corresponde ao estado de máxima entropia.

-APLICAÇÃO:

a) Utilizando as equações (A.4), (A.8), (A.12) e (A.19) em um processo reversível e infinitesimal, temos a combinação da 1ª e da 2ª lei

$$TdS = C_V dT + PdV. \quad (\text{A.23})$$

Utilizando (A.2) na equação acima, temos que a entropia de um gás ideal é

$$S(T, V) = S_0 + \int C_V \frac{dT}{T} + Nk \log \frac{V}{V_0}; \quad (\text{A.24})$$

b) Considere um *mol* de um gás ideal, que expande livremente de  $V_1$  a  $V_0$  e isotermicamente, reversível de  $V_0$  a  $V_2$ , com  $V_1 \leq V_0 \leq V_2$ , como mostra a figura A.3.

Neste caso temos

i) Expansão livre ( $V_1 \rightarrow V_0$ , irreversível)

$$\Delta S_{gas} = R \log \frac{V_0}{V_1} \Delta S_{res.} = 0, \quad (\text{A.25})$$

$$\Delta S_{res.} = 0; \quad (\text{A.26})$$

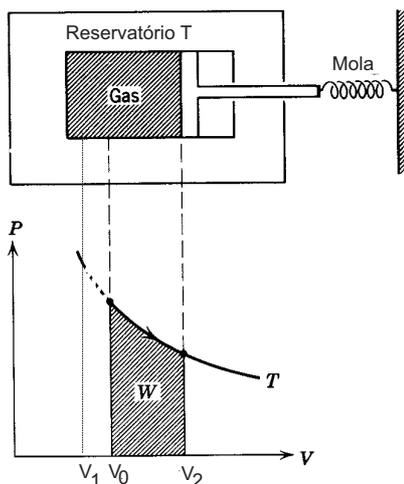


Figura A.3: Expansão de um gás ideal [14].

ii) Expansão isotérmica ( $V_0 \rightarrow V_2$ , reversível)

$$\Delta S_{gas} = R \log \frac{V_2}{V_0}, \quad (\text{A.27})$$

$$W = \Delta Q = RT \log \frac{V_2}{V_0}, \quad (\text{A.28})$$

$$\Delta S_{res.} = -R \log \frac{V_2}{V_0}; \quad (\text{A.29})$$

iii) A variação da entropia total do sistema gás + reservatório é

$$\Delta S_{total} = R \log \frac{V_0}{V_1}. \quad (\text{A.30})$$

Note que se não há expansão livre (i.e,  $V_1 = V_0$ ), então,  $\Delta S_{total} = 0$ . Caso contrário, (i.e,  $V_0 > V_1$ ), então,  $\Delta S_{total} > 0$ . Disso podemos perceber que a irreversibilidade causa aumento de entropia, ou seja, a termodinâmica interpreta a entropia como uma medida da irreversibilidade dos processos físicos.

iv) O trabalho  $W$  pode ainda ser expresso como

$$W = T \left( R \log \frac{V_2}{V_1} - \Delta S_{total} \right). \quad (\text{A.31})$$

Desta equação podemos perceber que, quanto maior for o aumento de entropia, menor a capacidade do sistema realizar trabalho útil. A maior quantidade de energia útil desperdiçada, corresponde a uma expansão livre entre  $V_1$  e  $V_2$ , (i.e,  $V_0 = V_2$ ), ou seja, uma parte da energia sob a forma de trabalho é transformada em energia sob a forma

de calor, e com isso ocorre uma perda definitiva da capacidade do sistema produzir trabalho. A essa geração de calor é associado um aumento de entropia.

A passagem de calor  $Q$  de um corpo a temperatura  $T_2$  a outro a temperatura  $T_1$  é uma transformação irreversível

$$\frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0. \quad (\text{A.32})$$

## A.4 Terceira lei da termodinâmica

Em dezembro de 1905, o físico alemão Walter Nernst [14], enunciou a terceira e última lei da termodinâmica, que afirma:

A entropia de um sistema é tal que

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0, \quad (\text{A.33})$$

onde  $S_0$  é uma constante, independente de todos os parâmetros do sistema, que pode ser tomada para ser zero.

# Apêndice B

## Teoria cinética dos gases

### B.1 Hipóteses básicas

O sistema de estudo na teoria cinética dos gases, é um gás diluído, composto de um número  $N$  de moléculas, dentro de uma caixa de volume  $V$ . Supomos que as moléculas não exerçam forças umas sobre as outras, exceto quando colidem, e também as colisões entre elas e as paredes do recipiente são perfeitamente elásticas, veja por exemplo [29]. Além disso suponhamos que as moléculas estejam distribuídas aleatoriamente, de modo que não existem direção e sentido privilegiados.

Assumimos que o tamanho das moléculas são da ordem do comprimento de onda de de Broglie  $\lambda \sim h/p$ , com  $p = \sqrt{2mE}$ . Da termodinâmica, isto é, experimentalmente,  $E \simeq kT$ , portanto

$$\lambda \simeq \frac{h}{\sqrt{2mkT}}. \quad (\text{B.1})$$

A distância intermolecular  $d$  é dada por

$$d = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}. \quad (\text{B.2})$$

Supomos também que o tamanho de cada molécula é muito menor do que a distância média entre as moléculas, ou seja,

$$\frac{h}{\sqrt{2mkT}} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \ll 1. \quad (\text{B.3})$$

Portanto, a mecânica clássica é válida quando o gás é suficientemente rarefeito e a temperatura suficientemente alta. Dessa maneira cada molécula tem posição  $\vec{r} = (x_1, x_2, \dots, x_d)$  e momento  $\vec{p} = (p_1, p_2, \dots, p_d)$ , bem definidos.

## B.2 Equação de transporte de Boltzmann

O estado de uma molécula [14], é especificado por um ponto  $(\vec{r}, \vec{p})$  no espaço  $2d$  dimensional, chamado de espaço  $\mu$ , onde  $d$  é o número de dimensões do espaço. Podemos em cada ponto do espaço  $\mu$ , construir um elemento de volume  $d\vec{r}d\vec{p} \equiv dx_1dx_2\dots dx_d dp_1 dp_2 \dots dp_d$ . O número de pontos em cada elemento de volume, define uma função distribuição  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ , dada por

$$dN = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r}d\vec{p}. \quad (\text{B.4})$$

Assumimos que,  $\sum f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r}d\vec{p} \simeq \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r}d\vec{p}$ . Como existe  $N$  moléculas na caixa, temos a normalização

$$\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r}d\vec{p} = N. \quad (\text{B.5})$$

Em particular, se as moléculas estão uniformemente distribuídas na caixa, isto é, a distribuição não depende de  $\vec{r}$ , temos

$$\int f(\vec{p}, t) d\vec{p} = n, \quad (\text{B.6})$$

onde  $n \equiv N/V$ .

O objetivo da teoria cinética dos gases é encontrar  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ , para uma dada interação molecular e daí, deduzir a termodinâmica dos gases rarefeitos.

Considere um modelo de um gás unidimensional, cujas moléculas não colidam, e estejam livres de forças externas (isto é,  $\sigma = 0$  e  $\vec{F} = 0$ ), onde  $\sigma$  é a seção de choque, e  $\vec{F}$  são as forças externas. O movimento da célula de volume  $dqdp$ , entre  $t$  e  $t + \delta t$ , é apresentado no esboço da figura B.1,

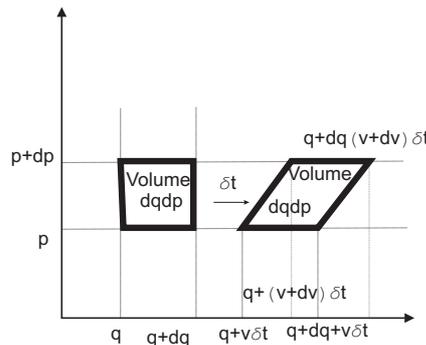


Figura B.1: Invariância do elemento de volume no espaço  $\mu$ .

Portanto o número de moléculas em cada célula é

$$f(\vec{r} + \vec{v} \delta t, \vec{p} + \vec{F} \delta t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t). \quad (\text{B.7})$$

Note que o volume da célula permanece inalterado, mesmo que  $F \neq 0$ , ou seja,  $dr'dp' = drdp$ .

Como  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$  é uma função diferenciável, podemos fazer uma expansão, da equação (B.7), até termos de 1ª ordem em torno de  $\delta t$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q} + F \frac{\partial}{\partial p} \right) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0. \quad (\text{B.8})$$

Em  $d$  dimensões fica

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}} \right) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0. \quad (\text{B.9})$$

Se houver colisões entres as moléculas (i.e.,  $\sigma > 0$ ), devemos colocar do lado direito da equação (B.10), um termo devido às colisões

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}} \right) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \delta t, \quad (\text{B.10})$$

com

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t, \quad (\text{B.11})$$

onde,

$Rdrdp\delta t$ : número de colisões entre  $t$  e  $t + \delta t$ , onde uma das moléculas iniciais está ao redor de  $(\vec{r}, \vec{p})$ , em  $drdp$ , e

$\bar{R}drdp\delta t$ : número de colisões entre  $t$  e  $t + \delta t$ , onde uma das moléculas finais está ao redor de  $(\vec{r}, \vec{p})$ , em  $drdp$ .

Da hipótese de que o gás, é extremamente diluído, podemos afirmar que existe pouca probabilidade de que três moléculas colidam simultaneamente, então as colisões binárias desempenham um papel essencial para encontrarmos  $\bar{R}$  e  $R$ . Assumindo que as colisões moleculares são pontuais, isto é, as moléculas “sentem” umas as outras somente em intervalo de distâncias muito pequeno, por isso que se considerar-mos cada molécula com comprimento de onda bem definida, equação (B.1), podemos olhar cada molécula como uma onda plana, veja por exemplo [14], capítulo 3, para mais detalhes. Portanto a teoria do espalhamento quântico desempenham um papel fundamental. Em mecânica quântica, a grandeza responsável pelo espalhamento é a matriz de transição  $T$ , cujos elementos são

elementos de um certo operador  $T(E)$ . A taxa de transição  $1\ 2 \longrightarrow 1'\ 2'$ , por unidade de tempo, no elemento infinitesimal  $dp_1 dp_2$  é

$$dP_{12 \rightarrow 1'2'} = \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 dp_1 dp_2, \quad (\text{B.12})$$

onde,  $\delta^{d+1}(P_f - P_i) \equiv \delta(E - E') \delta^d(P - P')$ , e

$$T_{fi} = \langle \vec{p}_{2'}, \vec{p}_{1'} | T | \vec{p}_1, \vec{p}_2 \rangle, \quad (\text{B.13})$$

é uma amplitude de transição.

Agora, o número de transições entre os estados  $12 \rightarrow 1'2'$ , no volume  $dr$  em  $\vec{r}$ , devido às colisões no intervalo de tempo  $\delta t$  é

$$dN_{12} dP_{12 \rightarrow 1'2'} \delta t, \quad (\text{B.14})$$

onde  $dN_{12}$ , é o número de pares  $(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$  que colidem em  $\vec{r}$ , portanto

$$dN_{12} = F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) dr dp_1 dp_2, \quad (\text{B.15})$$

onde  $F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$  é a função correlação de duas moléculas. Portanto

$$R dr dp_1 \delta t = dr dp_1 \delta t \int dp_2 F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) dP_{12 \rightarrow 1'2'}. \quad (\text{B.16})$$

Usando a expressão (B.12) temos

$$R = \int dp_2 dp_1 dp_2' F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2. \quad (\text{B.17})$$

Da mesma forma, mas agora efetuando uma mudança nas variáveis de integração, e usando (B.12) encontramos

$$\bar{R} = \int dp_2 dp_1' dp_2' F(\vec{r}, \vec{p}_1', \vec{p}_2', t) \delta^{d+1}(P_i - P_f) |T_{if}|^2. \quad (\text{B.18})$$

Sabemos que a interação molecular, é de origem eletromagnética e as equações de Maxwell são invariantes frente a rotação, reflexão e reversão temporal, com isso a matriz  $T$ , é invariante frente essas simetrias. Sabemos que uma simetria por rotação, é caracterizada por [3] uma invariância dos autovalores do operador, tal que conserva o produto escalar, assim

$$\langle \vec{p}_{2'}, \vec{p}_{1'} | T | \vec{p}_1, \vec{p}_2 \rangle = \langle M \vec{p}_{2'}, M \vec{p}_{1'} | T | M \vec{p}_1, M \vec{p}_2 \rangle, \quad (\text{B.19})$$

e

$$\langle \vec{p}_{2'}, \vec{p}_{1'} | T | \vec{p}_1, \vec{p}_2 \rangle = \langle -\vec{p}_2, -\vec{p}_1 | T | -\vec{p}_{1'}, -\vec{p}_{2'} \rangle. \quad (\text{B.20})$$

Considere o problema bidimensional, para o qual

$$M(\theta) := \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Note que  $M(\theta = \pi)\vec{p} = -\vec{p}$ . Temos então,

$$\langle \vec{p}_2', \vec{p}_1' | T | \vec{p}_1, \vec{p}_2 \rangle = \langle M(\pi)\vec{p}_2, M(\pi)\vec{p}_1 | T | M(\pi)\vec{p}_2', M(\pi)\vec{p}_1' \rangle = \langle \vec{p}_2, \vec{p}_1 | T | \vec{p}_1', \vec{p}_2' \rangle .$$

Isto nos conduz a

$$T_{fi} = T_{if}. \quad (\text{B.21})$$

As funções deltas são iguais e usando a equação (B.11) e (B.21) encontramos

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} = \int dp_2 dp_1' dp_2' F(\vec{r}, \vec{p}_1', \vec{p}_2', t) \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (F(\vec{r}, \vec{p}_1', \vec{p}_2', t) - F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)). \quad (\text{B.22})$$

Fazendo a hipótese,  $F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) \approx f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) f(\vec{r}, \vec{p}_2, t)$  e definindo  $f_i \equiv f(\vec{r}, \vec{p}_i, t)$ ;  $f_i' \equiv f(\vec{r}, \vec{p}_i', t)$ , temos

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} = \int dp_2 dp_1' dp_2' F(\vec{r}, \vec{p}_1', \vec{p}_2', t) \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f_1' f_2' - f_1 f_2). \quad (\text{B.23})$$

Comparando, a equação (B.10) com a equação (B.23) encontramos

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}_1} \right) f_1 = \int dp_2 dp_1' dp_2' \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f_1' f_2' - f_1 f_2). \quad (\text{B.24})$$

Esta equação não linear, integro-diferencial, é conhecida como EQUAÇÃO DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN.

### B.3 Solução da equação de transporte de Boltzmann

Assumindo que as moléculas estejam distribuídas uniformemente no espaço  $\mu$ , e também as moléculas não estão submetidas a forças externas (i.e.,  $\vec{F} = 0$ ), a equação (B.24) fica

$$\frac{\partial f(\vec{p}_1, t)}{\partial t} = \int dp_2 dp_1' dp_2' \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f_1' f_2' - f_1 f_2). \quad (\text{B.25})$$

Por definição, assumimos que a função distribuição de equilíbrio é uma solução da equação (B.24), denotamos tal solução por  $f_0(\vec{p})$ , assim  $f_0(\vec{p})$  soluciona a equação,

$$\frac{\partial f(p_1, t)}{\partial t} = 0. \quad (\text{B.26})$$

Podemos notar das equações (B.25) e (B.26), que  $f_0(\vec{p})$ , satisfaz a equação integral

$$\int dp_2 dp_{1'} dp_{2'} \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f_1' f_2' - f_1 f_2) = 0. \quad (\text{B.27})$$

Uma condição suficiente para  $f_0(\vec{p})$  solucionar (B.27) é assumindo  $T_{fi} \neq 0$ , e que

$$f_0(\vec{p}_{1'}) f_0(\vec{p}_{2'}) - f_0(\vec{p}_1) f_0(\vec{p}_2) = 0. \quad (\text{B.28})$$

Será que a equação (B.27), implica na equação (B.28)? Para responder isto, Boltzmann definiu um funcional  $H(t)$ , que depende do tempo, apenas através da função distribuição

$$H(t) := \int dp_1 f(\vec{p}_1, t) \log f(\vec{p}_1, t), \quad (\text{B.29})$$

onde  $f(\vec{p}_1, t)$ , satisfaz a equação (B.25). Derivando esse funcional com respeito ao tempo, temos

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int dp_1 \frac{\partial f(\vec{p}_1, t)}{\partial t} [1 + \log f(\vec{p}_1, t)]. \quad (\text{B.30})$$

Desta equação podemos notar que

$$\frac{\partial f(\vec{p}_1, t)}{\partial t} = 0 \iff \frac{dH(t)}{dt} = 0. \quad (\text{B.31})$$

Para mostrar que a condição acima é a mesma que (B.28), Boltzmann mostrou que a função  $H(t)$  nunca cresce com o tempo<sup>1</sup>. Substituindo a equação (B.25) em (B.30) temos

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int dp_1 dp_2 dp_{1'} dp_{2'} \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f_1' f_2' - f_1 f_2) [1 + \log f(\vec{p}_1, t)]. \quad (\text{B.32})$$

Permutando as variáveis de integração  $\vec{p}_1$  e  $\vec{p}_2$ , e em seguida os conjuntos  $\{\vec{p}_1, \vec{p}_2\}$  e  $\{\vec{p}_{1'}, \vec{p}_{2'}\}$  da equação acima, e após somarmos as expressões encontradas, chegamos a

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{1}{4} \int dp_1 dp_2 dp_{1'} dp_{2'} \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f_1' f_2' - f_1 f_2) [\log(f_1 f_2) - \log(f_1' f_2')]. \quad (\text{B.33})$$

Queremos provar que  $\frac{dH(t)}{dt} \leq 0$ , na equação (B.33), a densidade de transição e a função delta nunca são negativos então é suficiente provar que:

$$(f_1' f_2' - f_1 f_2) \log \frac{f_1 f_2}{f_1' f_2'} \leq 0.$$

Fazendo:  $f_1 f_2 = A$ ;  $f_1' f_2' = B$  e  $(A - B) \log \frac{A}{B} = Q$ , temos: Se  $A = B \implies Q = 0$ ; se  $B < A \implies Q < 0$ ; se  $B > A \implies Q < 0$ .

<sup>1</sup>Através deste funcional, Boltzmann definiu a função entropia como  $S = -kH(t)$ , que tem a propriedade de nunca decrescer no tempo.

Portanto se  $f$  satisfaz a equação de transporte de Boltzmann, então

$$\frac{dH(T)}{dt} \leq 0. \quad (\text{B.34})$$

Esta expressão é conhecida como teorema  $H$  de Boltzmann. Além disso, das considerações acima, o integrando de (B.33) é nulo se, e somente se, (B.34) for nulo portanto

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} = 0 \iff f_0(\vec{p}_{1'})f_0(\vec{p}_{2'}) - f_0(\vec{p}_1)f_0(\vec{p}_2) = 0. \quad (\text{B.35})$$

Assumindo que  $\lim_{t \rightarrow \infty} f(\vec{p}, t) = f_0(\vec{p})$ . As considerações acima, mostram que  $f(\vec{p}) = f_0(\vec{p})$ .

Portanto, qualquer que seja a distribuição inicial, após um intervalo de tempo suficientemente longo, a distribuição será  $f_0(\vec{p})$ . Note que  $-H(t)$ , correspondendo a  $f_0(\vec{p})$ , tem valor máximo. Resta-nos determinar a forma funcional de  $f_0(\vec{p})$ . Notamos que,  $\{\vec{p}_1, \vec{p}_2\}$  e  $\{\vec{p}_{1'}, \vec{p}_{2'}\}$ , são os momentos iniciais e finais em uma possível colisão, então de (B.28), temos

$$\log f_0(\vec{p}_1) + \log f_0(\vec{p}_2) = \log f_0(\vec{p}_{1'}) + \log f_0(\vec{p}_{2'}). \quad (\text{B.36})$$

Disso podemos notar que  $\log f_0(\vec{p})$  é uma quantidade que se conserva na colisão. Portanto uma solução de (B.36) é

$$\log f_0(\vec{p}) = \chi_a(\vec{p}) + \chi_b(\vec{p}) + \dots + cte, \quad (\text{B.37})$$

onde  $\chi_a(\vec{p}), \chi_b(\vec{p}), \dots$ , são quantidades que se conservam independentemente. Como as únicas quantidades conservadas, são a energia e o momento, então  $\log f_0(\vec{p})$  é uma combinação de  $\vec{p}^2$  e de  $d$  componentes de  $\vec{p}$  mais uma constante

$$\log f_0(\vec{p}) = a_0 p^2 + a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + \dots + a_d p_d + cte,$$

$$\log f_0(\vec{p}) = a_0 p^2 + \vec{a} \cdot \vec{p} + cte.$$

Somando e subtraindo  $\vec{p}_0$ , no segundo membro da expressão acima e depois de algumas manipulações algébricas chegamos

$$f_0(\vec{p}) = C e^{-A(\vec{p} - \vec{p}_0)^2}, \quad (\text{B.38})$$

onde  $C$ ,  $A$  e  $\vec{p}_0$  são constantes arbitrárias.

Essa função é conhecida como distribuição de Maxwell-Boltzmann. Como essa função foi obtida para um gás livre de forças externas, podemos agora mostrar que se esse gás estiver submetido a um campo de forças externo arbitrário [14], (i.e.,  $\vec{F} \neq 0$ ) tal que

$$\vec{F} = -\nabla_{\vec{r}} \phi(\vec{r}), \quad (\text{B.39})$$

então

$$f_0(\vec{r}, \vec{p}) = C e^{-A(\vec{p}-\vec{p}_0)^2} e^{-2mA\phi(\vec{r})}, \quad (\text{B.40})$$

é uma solução estacionária da equação de transporte de Boltzmann, onde o fator  $2m$  foi introduzido para tornar a dimensão da segunda exponencial igual a da primeira. Veremos agora que  $f_0(\vec{r}, \vec{p})$  satisfaz a equação integral (B.24),

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = e^{-2mA\phi(\vec{r})} \int dp_2 dp_1' dp_2' \delta^{d+1}(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (C e^{-A(\vec{p}_1' - \vec{p}_0')^2} C e^{-A(\vec{p}_2' - \vec{p}_0')^2} - C e^{-A(\vec{p}_1 - \vec{p}_0)^2} C e^{-A(\vec{p}_2 - \vec{p}_0)^2}). \quad (\text{B.41})$$

Desta equação podemos notar que a função que está dentro do integrando é a mesma que (B.38), e portanto soluciona esta equação-integral. É claro que  $\partial f / \partial t = 0$ , pois  $f_0(\vec{r}, \vec{p})$  é independente do tempo, então vamos ver se (B.40) soluciona a equação diferencial (B.24)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}}\right) f_0(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}}{m} \cdot 2mA(-\nabla_{\vec{r}}\phi(\vec{r})) \cdot f_0(\vec{r}, \vec{p}) + \vec{F} \cdot (-2A\vec{p}) f_0(\vec{r}, \vec{p}).$$

Esta equação é identicamente nula pois, usando (B.39), os dois termos do segundo membro se cancelam. Portanto, mostramos que (B.40) é uma solução da equação de transporte de Boltzmann.

A constante  $C$  de normalização (B.40) é encontrada através de (B.5)

$$C = N \left(\frac{\pi}{A}\right)^{-d/2} \left(\int e^{-2mA\phi(\vec{r})} dr\right)^{-1}. \quad (\text{B.42})$$

Tendo definido a função distribuição, o valor médio de qualquer variável dinâmica que denotaremos por  $X$ , é dado por

$$\langle X \rangle := \frac{\int dr dp X f(\vec{r}, \vec{p})}{\int dr dp f(\vec{r}, \vec{p})}. \quad (\text{B.43})$$

Podemos observar que se a variável dinâmica depende somente de  $f(\vec{p})$ , então seu valor médio não carrega dependência em  $\phi(\vec{r})$ , caso contrário ela dependerá de  $\phi(\vec{r})$ .

Sua variância é definida por

$$(\Delta X)^2 := \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (\text{B.44})$$

# Apêndice C

## Mecânica estatística

### C.1 Introdução

Apesar do enorme sucesso da Teoria Cinética dos Gases, em descrever as propriedades de sistemas macroscópicos baseado apenas na aplicação das leis da Mecânica às moléculas que compõem os sistemas, no entanto ela é limitada, no sentido que só pode ser aplicada a sistema formado por gases. A necessidade de um formalismo matemático para descrever *qualquer* sistemas físico, iniciou com a implementação de métodos estatístico à mecânica, nos anos 70 do Século XIX, nos trabalhos do físico austríaco Ludwig Boltzmann, quando foi associada uma variável macroscópica (entropia) a conceitos microscópicos. Em 1902, o físico americano Gibbs implementou no formalismo o conceito de ensembles no qual contém todos os microestados distintos para o mesmo macroestados. Ele utilizou os termos ensembles microcanônico, canônico e grande canônico para descrever as três principais maneiras de se calcular os estados macroscópicos a partir dos microscópicos. A evolução temporal desses ensembles é dado pela função densidade de estados  $\rho$ , no qual faz uso teorema de Liouville no caso clássico e da equação de Schrodinger no caso quântico. Posteriormente outros físicos como, Bose, Einstein, Fermi, Dirac, Maxwell, etc, tiveram contribuição significativa ao formalismo, conhecido hoje como Mecânica Estatística.

## C.2 Mecânica estatística clássica

O principal objetivo da mecânica estatística [6], é obter as propriedades termodinâmicas, a partir de informação microscópicas. O tempo que dura uma medida macroscópicas é extremamente longo quando comparado aos tempos característicos dos processos moleculares que são da ordem de  $10^{-15}s$ . Desse modo medidas macroscópicas são sempre médias temporais de sistemas microscópicos. Calcular essas médias usando os métodos da mecânica, é uma tarefa praticamente impossível, dado a ordem de grandeza do números de partícula  $N \sim 10^{23}$ , e da razão entre os tempos característicos macro e micro.

Para superar essa situação, a mecânica estatística desenvolveu a teoria dos ensembles, baseado na hipótese ergódica. Microscopicamente o estado de um sistema é definido por,  $(q, p) = (q_1, \dots, q_{dN}; p_1, \dots, p_{dN})$ , um ponto representativo (microestados), no espaço de fase  $dN$  dimensional (espaço  $\Gamma$ ). Como a energia é uma constante do movimento, um ponto nesse espaço descreve uma trajetória sobre uma superfície segundo as equações canônicas de Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (\text{C.1})$$

Correspondendo a  $N, V$  e  $E \leq H \leq E + \Delta E$  com  $(\Delta E \ll E)$  há um grande número de estados. Somos então levados a considerar uma grande coleção de cópias mentais do sistema (ensemble)[14], existindo nos diversos estados possíveis, cujos pontos representativos no espaço de fase são distribuídos segundo a função densidade  $\rho(q, p, t)$ , onde  $\rho(q, p)dqdp$  é o número de pontos representativos no elemento de volume  $dqdp$ , localizado em  $(q, p)$ , no instante  $t$ .

Do ponto de vista do Teorema ergódico [6], o valor observado de qualquer quantidade dinâmica  $X$  do sistema, que geralmente são funções das coordenadas e dos momentos, são tomados como o valor médio sobre o ensemble escolhido, e é dado mais precisamente como

$$\langle X \rangle = \frac{\int dqdp X(q, p)\rho(q, p, t)}{\int dqdp \rho(q, p, t)}. \quad (\text{C.2})$$

Sua evolução temporal vem de  $\rho(q, p, t)$ , que é governado pelo teorema de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0, \quad (\text{C.3})$$

no qual afirma, que a medida de  $\rho$  sobre o ensemble é um invariante ao longo de sua evolução pelo espaço de fase.

Estamos interessados em estudar o sistema em equilíbrio termodinâmico, mais precisamente no seu regime estacionário ou seja

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (\text{C.4})$$

Obviamente, isto é satisfeito se  $\rho = cte$ . Uma possível solução da equação (C.3) é dada por,  $\rho = \rho[H(q, p)]$ , tal que caracteriza o estado estacionário equação (C.4).

Pode-se determinar várias soluções que satisfaz (C.4). A mais simples atribui o mesmo peso aos estados compatíveis com as condições macroscópicas e peso zero aos demais, isto é conhecido dentro do contexto da mecânica estatística, como um postulado.

Postulado das probabilidades iguais a priori [14]: *No equilíbrio termodinâmico, os microestados de um sistema, que satisfazem as condições macroscópicas, são igualmente prováveis.*

### C.2.1 Ensemble microcanônico

Esse tipo de ensemble descreve sistema isolado que não interagem com o mundo exterior, sendo por isso caracterizado por sua energia constante. Na prática isso é apenas uma idealização, pois é impossível desligar completamente a interação do sistema com o mundo exterior. Assim definiremos um sistema isolado como tendo energia entre  $E$  e  $E + \Delta E$ , com  $\Delta E \ll E$ . Além disso suporemos o sistema clássico composto por  $N$  partículas  $N \sim 10^{23}$ , contido em um volume  $V$  muito maior que volumes típicos da escala molecular (i.e.,  $V \gg 10^{-30} m^3$ ). Dentro desse contexto, o postulado de probabilidades iguais a priori, se manifesta como

$$\rho(q, p) = \begin{cases} cte, & \text{se } E < H < E + \Delta E \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

ou seja no espaço de fase fig.C.1, os microestados estão distribuídos uniformemente dentro de uma concha de espessura  $\Delta E$ .

O volume da concha é dado por

$$\Gamma(E) = \Gamma_0 \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} dqdp, \quad (\text{C.6})$$

onde  $dqdp := d^{dN} q d^{dN} p$ . O fator  $\Gamma_0 := 1/h^{dN} N!$  é uma constante para tornar  $\Gamma$  adimensional, com  $h^{dN}$  tendo dimensão de momento angular, e  $N!$  é o fator introduzido por Boltzmann que leva em conta o fato das partículas serem indistinguíveis, veja Huang capítulo 6

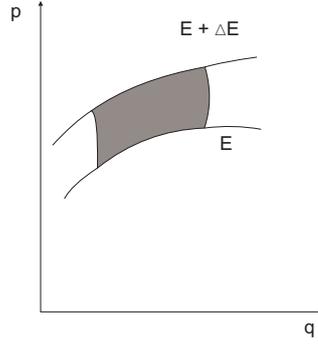


Figura C.1: Espaço de Fase.

para mais detalhes. Podemos observar que  $\Gamma(E)$  depende de  $E, N, V$  e  $\Delta E$ . O volume no espaço de fase delimitado pela superfície  $H(q, p) = E$  é dado por

$$\Sigma(E) = \Gamma_0 \int_{H \leq E} dqdp, \quad (\text{C.7})$$

no qual  $\Gamma$  pode ser reescrito

$$\Gamma(E) \simeq \omega(E)\Delta E, \quad (\text{C.8})$$

já que  $\Delta E \ll E$ , onde

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}, \quad (\text{C.9})$$

é a densidade de estados acessíveis com energia  $E$ . A conexão com a Termodinâmica é feita definindo a entropia por

$$S(E, V) := k \log \Gamma(E), \quad (\text{C.10})$$

onde  $k$  é uma constante positiva que define a unidade em que a entropia é medida, conhecida como constante de Boltzmann. Pode-se mostrar que essa função além de ser extensiva, satisfaz todas as propriedades de entropia requeridas pela a 2ª lei da Termodinâmica. Além disso qualquer uma das funções (C.6) - (C.9), podem ser usada para definir a função entropia, desde que estejamos no limite  $N \rightarrow \infty$ , pois [14],  $E \sim N$ , e as diferenças entres elas são da ordem de  $\log N$  ou menores.

Sabemos que a entropia é uma função que possuem um máximo no equilíbrio de um sistema isolado, composto por dois subsistema, então de (C.10), é de se esperar que [26]  $\Gamma(E) = \Gamma(E_1)\Gamma(E_2)$ , possuem um máximo em  $E_1 = \bar{E}_1$  e  $E_2 = \bar{E}_2$ , ou

$$\delta\{\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)\} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_1(E_1, V_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2(E_2, V_2)}{\partial E_2}. \quad (\text{C.11})$$

Definindo temperatura por

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} := \frac{1}{T}, \quad (\text{C.12})$$

somos conduzidos a  $T_1 = T_2$ , isto é,  $\bar{E}_1$  e  $\bar{E}_2$  são tais que as temperaturas correspondentes são iguais. Assim, como veremos posteriormente, isso irá ajudar-nos, a deduzir o ensemble canônico. Dessa maneira, temperatura de um sistema isolado é o parâmetro que governa o equilíbrio entre uma parte do sistema e outra.

## C.2.2 Ensemble canônico

Esta ensemble é adequada para descrever sistemas não isolados, mas em equilíbrio térmico com um sistema maior que chamaremos de reservatório de calor, no qual este por sua vez é descrito por um ensemble microcanônico.

Considere um ensemble microcanônico associada a um sistema  $(N, E, V)$  composto por dois subsistemas  $(N_1, E_1, V_1)$  e  $(N_2, E_2, V_2)$ , tais que  $N_2 \gg N_1$ . O número de membros no ensemble microcanônico para os quais o sistema (1) está entorno do estado  $(q_1, p_1)$  é proporcional ao número de todos os estados do sistema (2) com energia  $E - E_1$ , onde  $E_1 = H(q_1, p_1)$ :

$$\rho(q_1, p_2) \propto \Gamma_2(E - E_1), \quad (\text{C.13})$$

onde,  $E_1 \simeq \bar{E}_1 \ll E$ .

Substituindo  $E - E_1$  no argumento de (C.10), e realizando uma expansão até termos de 1ª ordem em  $E_1$ , depois de usar (C.12) encontramos

$$\Gamma_2(E - E_1) = e^{S_2(E)/k} e^{-E_1/kT}. \quad (\text{C.14})$$

Usando (C.13) e (C.14) encontramos que a nossa função densidade, que caracteriza o ensemble canônico é dada, a menos de uma constante, por

$$\rho(q, p) = e^{-H(q,p)/kT}. \quad (\text{C.15})$$

O ensemble Canônico, descreve um sistema em equilíbrio térmico com um reservatório de calor (ensemble microcanônico), a temperatura  $T$ .

A função de partição ( $Z_N$ ) é o volume no espaço de fase ocupado pelo ensemble canônico, e é definido por

$$Z_N(T, V) := \Gamma_0 \int e^{-\beta H(q,p)} dq dp, \quad (\text{C.16})$$

onde  $\beta := 1/kT$ .

A conexão com a Termodinâmica é feita através da energia livre de Helmholtz, definida por

$$A(T, V) := -kT \log Z_N(T, V). \quad (\text{C.17})$$

O fato de  $\log Z_N$ , ser uma quantidade aditiva, sugere que  $A(T, V)$  é uma grandeza extensiva. Para mostrar a força da definição (C.17), fazemos uso da seguinte identidade

$$\Gamma_0 \int dq dp e^{\beta[A(T, V) - H(q, p)]} = 1, \quad (\text{C.18})$$

diferenciando-a ambos os lados com respeito a  $\beta$ , e após uma pequena simplificação, encontramos

$$\langle H \rangle = A - T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{C.19})$$

Isso nos permite, através da bem conhecida relação termodinâmica

$$U(T, V) = A(T, V) + TS, \quad (\text{C.20})$$

fazer as seguintes identificações [17]

$$S(T, V) \equiv - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V, \quad P \equiv - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad \text{e} \quad U(T, V) \equiv \langle H(q, p) \rangle, \quad (\text{C.21})$$

onde fizemos uso (A.23).

### C.3 Teorema da equipartição de energia

Sabendo que as equações canônicas de Hamilton são dadas por (C.1). Tomemos a média de  $x_i \equiv q_i$  ou  $p_i$  com  $\partial H / \partial x_j$ ,

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < H < E + \Delta E} dq dp x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}. \quad (\text{C.22})$$

Realizando uma expansão, até termos de primeira ordem em  $\Delta E$ , e usando (C.8)

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle \simeq \frac{1}{\omega(E)} \left[ \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} dq dp x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right]. \quad (\text{C.23})$$

Desde que  $x_j \neq E$ , isso pode ser escrito

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} dq dp (E - H), \quad (\text{C.24})$$

onde,  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, e o fato de que  $x_i(H(x_i, x_j) - E) = 0$ , uma vez que na casca esférica temos  $H = E$ . Note, neste ponto, que tanto o integrando quanto a fronteira são funções de  $E$ . Usando o primeiro teorema fundamental do cálculo, obtemos

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle \simeq \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{H < E} dq dp \frac{\partial(E - H)}{\partial E}. \quad (\text{C.25})$$

Agora, fazendo uso de (C.7) e (C.9), isso pode ser reescrito

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle \simeq \frac{\delta_{ij}}{\partial \log \Sigma(E) / \partial E}. \quad (\text{C.26})$$

Tomando,  $N \rightarrow \infty$  e levando em consideração (C.10) encontramos

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle \simeq \delta_{ij} kT. \quad (\text{C.27})$$

Esta equação é conhecida como teorema da equipartição generalizado. Agora assuma que  $H(q, p)$  seja da forma

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^m a_i p_i^2 + \sum_{i=1}^n b_i q_i^2, \quad (\text{C.28})$$

onde  $a_i$  e  $b_i$  são constantes não nulas.

Fazendo uso da identidade

$$\sum_{i=1}^m p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + \sum_{i=1}^n q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \equiv 2H(q, p), \quad (\text{C.29})$$

encontramos

$$\langle H(q, p) \rangle = \frac{skT}{2}, \quad (\text{C.30})$$

onde  $s := m + n$  é denominado grau de liberdade.

A equação (C.30) é conhecida como teorema de equipartição da energia e diz: numa situação de equilíbrio térmico à temperatura  $T$ , cada grau de liberdade, (i.e., termo harmônico em  $H$ ) contribui com  $kT/2$  para a energia total média do sistema. Se identificamos (C.21) com (C.30), encontramos que a capacidade térmica do sistema é

$$C_V = \frac{sk}{2}, \quad (\text{C.31})$$

onde, usamos (A.10). Note que de acordo com esse teorema, o calor específico de um dado sistema só depende dos graus de liberdade e é independente da temperatura.

Se considerarmos as moléculas de um sólido, no espaço tridimensional, executando movimento harmônico simples, então, se o teorema de equipartição for válido, devemos associar à cada molécula, oscilando em uma dada direção, dois graus de liberdade (um para translação

e outro para vibração) e como há três direções independentes no espaço, a molécula terá um total de seis graus de liberdade. Portanto de acordo com (C.31), a capacidade térmica de um sistema constituído de  $N$  moléculas, é

$$C_V = 3Nk. \quad (\text{C.32})$$

Este resultado concorda com os valores obtidos experimentalmente no início do século passado, pelos físicos franceses, Pierre Dulong e Alexis Petit, no qual afirmavam [25], que essa grandeza dependia apenas da quantidade de entes no material e era independente da temperatura.

## C.4 Flutuações de energia e equivalência entre os ensembles

Os ensembles descritos nessa e na seção anterior, descrevem sistemas macroscópicos, desde que satisfaçam certas condições bem especificadas: dada a energia, ou dada a temperatura. Na verdade, podemos ignorar qualquer uma dessas especificações, dentro de certo limite, porque os resultados obtidos [14] para as grandezas termodinâmicas praticamente independe do ensemble utilizado, isso é o que iremos estudar nessa seção.

Mostraremos que para um sistema com muitas partículas, a probabilidade de encontrarmos um membro do ensemble com energia muito diferente de  $\langle H \rangle$  é muito pequena, para fazer isso, precisamos determinar as flutuações médias quadráticas

$$(\Delta H)^2 := \langle (\langle H \rangle - H)^2 \rangle \equiv \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2. \quad (\text{C.33})$$

Começamos com a identidade

$$\Gamma_0 \int dqdp (U - H(q, p)) e^{\beta(A - H(q, p))} = 0. \quad (\text{C.34})$$

Diferenciando com relação a  $\beta$  (note que,  $\partial/\partial\beta = -kT^2\partial/\partial T$ ),

$$-kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} + \Gamma_0 \int dqdp (U - H) \left( A - H - T \frac{\partial A}{\partial T} \right) e^{\beta(A - H)} = 0. \quad (\text{C.35})$$

Fazendo uso das equações (C.17), (C.19), (C.21), e (A.10) encontramos

$$(\Delta H)^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = kT^2 C_V. \quad (\text{C.36})$$

Este resultado é muito importante, porque relaciona as flutuações de uma quantidade microscópica com algo facilmente mensurável, que é a capacidade térmica. Como,  $C_V$  é uma grandeza extensiva, ou seja, proporcional a  $N$  e  $T$ , e estas sendo intensivas, temos  $\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \sim N$ . Portanto quando,  $N \rightarrow \infty$ , temos que as flutuações médias quadráticas relativas, ficam

$$\frac{(\Delta H)^2}{\langle H \rangle^2} \propto \frac{N}{N^2} = \frac{1}{N} \rightarrow 0. \quad (\text{C.37})$$

Portanto, a vasta maioria dos membros do ensemble canônica, tem energia  $\langle H \rangle \equiv U$ .

Se integrar-mos sobre estados de energias, temos que a equação (C.16) fica

$$Z_N = \int_0^\infty dE e^{S_1(E)/k - \beta E}, \quad (\text{C.38})$$

onde  $S_1(E)$  é a entropia do corpo, segundo o ensemble microcanônico. Como  $\omega(E)$  está fortemente concentrado em  $E = \langle H \rangle$ , sendo efetivamente não nula em um intervalo da ordem  $\Delta H$ , assim pelo teorema do valor médio, a equação acima juntamente com (C.17) fica

$$e^{-\beta A(T,V)} \simeq e^{\beta(TS_1(U) - U)} \sqrt{kT^2 C_V}. \quad (\text{C.39})$$

Pegando o log de ambos os membros da equação acima, e tomando  $N \rightarrow \infty$  encontramos

$$A \simeq U - TS_1(U) \Rightarrow S_1 \equiv S. \quad (\text{C.40})$$

O cálculos realizados acima, mostram que a entropia definida no ensemble canônico e microcanônico, diferem somente em termos da ordem de  $\log N$  que é negligenciável quando  $N \rightarrow \infty$ . Dessa maneira o ensemble canônico, associado a um sistema macroscópico, é equivalente ao ensemble microcanônico.

## C.5 Mecânica estatística quântica

O postulado de igual probabilidade a priori, ainda se aplica em mecânica estatística quântica. O que muda é a noção de estado do sistema,

$$(q, p) \longrightarrow P_\Psi := |\Psi \rangle \langle \Psi|. \quad (\text{C.41})$$

Enquanto  $(q, p)$  é um ponto no espaço de fase,  $P_\Psi$  é um operador no espaço de Hilbert. Note que para um observável  $X$  representado pelo operador  $A$ , o valor esperado é

$$\langle X \rangle = \frac{\text{Tr}\{P_\Psi A\}}{\text{Tr}\{P_\Psi\}}, \quad (\text{C.42})$$

que levando em consideração  $A|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle$ , pode ser reescrita

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_n |\langle a_n | \Psi \rangle|^2 a_n}{\sum_n |\langle a_n | \Psi \rangle|^2}. \quad (\text{C.43})$$

Esperamos que à função densidade (C.15)  $\rho(q, p)$ , corresponda um observável (operador auto-adjunto)  $\rho$ , ou seja

$$\rho(q, p) \longrightarrow \rho, \quad (\text{C.44})$$

chamado operador densidade, ou matriz densidade. Levando em consideração  $\rho|\phi_n\rangle = \rho_n|\phi_n\rangle$ , com  $\rho_n$  real e  $\rho = \rho^\dagger$ , podemos escrever o operador densidade como

$$\rho = \sum_n \rho_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|. \quad (\text{C.45})$$

Interpretamos  $\rho_n$  como o número de membros no ensemble no estado  $|\phi_n\rangle\langle\phi_n|$ . Então  $\rho_n \geq 0$ , isto é,  $\rho$  é um operador não negativo. O número de membro no ensemble é dado pelo traço de  $\rho$ ,

$$\text{Tr}\{\rho\} = \sum_n \rho_n. \quad (\text{C.46})$$

A evolução temporal do operador  $\rho$  [3] é dado por

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho], \quad (\text{C.47})$$

onde definimos o comutador  $[H, \rho] := H\rho - \rho H$ . Como estamos interessado no equilíbrio termodinâmico isto é  $\partial\rho/\partial t = 0$ , portanto

$$[H, \rho] = 0 \Rightarrow H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle, \quad (\text{C.48})$$

ou seja, os estados  $|\phi_n\rangle$  são auto-estados do operador hamiltoniano.

A média sobre o ensemble, do observável  $X$  é

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{m,n} \rho_m |\langle \phi_m | a_n \rangle|^2 a_n}{\sum_{m,n} \rho_m |\langle \phi_m | a_n \rangle|^2}, \quad (\text{C.49})$$

onde usamos (C.42) e substituímos,  $P_\Psi$  por  $\rho$ . Portanto identificamos uma probabilidade clássica ( $\rho_m$ ), e uma probabilidade quântica ( $|\langle \phi_m | a_n \rangle|^2$ ).

### C.5.1 Ensemble microcanônico quântico

O mesmo argumento, aplicado no ensemble microcanônico clássico, também se aplica ao caso quântico, mas devemos ter o cuidado que agora estamos trabalhando com operadores no espaço de Hilbert e não mais com funções no espaço de fase. Nesse caso a matriz densidade é dada por (C.45), onde  $H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$ . Usemos uma representação em que a hamiltoniana seja diagonal, de modo que  $\rho$  também o seja devido à sua dependência com  $H$ , (lembre-se  $H$  e  $\rho$  comutam), portanto

$$\rho_{m,n} := \langle \phi_m | \rho | \phi_n \rangle = \rho_m \delta_{m,n}. \quad (\text{C.50})$$

O postulado da mecânica estatística, pode agora ser escrito como

$$\rho_n = \begin{cases} \text{cte}, & \text{se } E < E_n < E + \Delta E, \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (\text{C.51})$$

O número de estados com energia entre  $E$  e  $E + \Delta E$  é dado por,

$$\Gamma(E) := \text{Tr}\{\rho\} = \sum_n \rho_n. \quad (\text{C.52})$$

Dessa maneira  $\rho_n$ , define o ensemble microcanônico quântico. A conexão com a termodinâmica é feita a partir de (C.10) onde agora  $\Gamma(E)$  é dada por (C.52).

Para  $E \gg E_0$ , onde  $E_0$  é a energia do estado fundamental, o espectro  $\{E_0, E_1, E_2, \dots\}$ , forma essencialmente um contínuo, e escrevemos

$$\Gamma(E) = \omega(E) \Delta, \quad (\text{C.53})$$

onde  $\omega(E)$  é a densidade de estados na energia  $E$ .

-EXEMPLO: Considere uma partícula livre, de massa  $m$ , confinada em uma caixa unidimensional de comprimento  $L$ . A energia da partícula é  $E = p^2/2m$ . De acordo com a estatística clássica (C.7), temos

$$\Sigma(E) = 2L\sqrt{2mE}, \quad (\text{C.54})$$

que levando em consideração (C.9), encontramos

$$\omega(E) = \frac{2mL}{\sqrt{2mE}}, \quad (\text{C.55})$$

Agora o espectro de energia de uma partícula na caixa é dado por

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad (\text{C.56})$$

onde  $n = 1, 2, 3, \dots$ , portanto constituindo um espectro não degenerado. Note que  $h$  é a constante de Planck.

Para  $E_n \gg h^2/mL^2$ , o espectro de energia forma aproximadamente um contínuo ou seja  $n^2 = 8mL^2 E/h^2$ , logo

$$n(E) = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE}. \quad (\text{C.57})$$

Identificando  $dn/dE \equiv \omega(E)$ , encontramos

$$\omega(E) = \frac{2mL}{h\sqrt{2mE}}, \quad (\text{C.58})$$

que difere da expressão clássica pelo fator  $1/h$ . Como  $E \propto kT$ , ou seja  $kT \gg h^2/mV^{2/3}$ , logo

$$\frac{h}{\sqrt{2mkT}} \left( \frac{1}{V} \right)^{1/3} \ll 1, \quad (\text{C.59})$$

que coincide com a expressão (B.3), a menos do fator  $N$ .

### C.5.2 Ensemble canônico quântico

Comparando mecânica estatística clássica e mecânica estatística quântica, notamos a seguinte correspondência,

$$\Gamma_0 \int dq dp \longleftrightarrow Tr\{\rho\}. \quad (\text{C.60})$$

Por exemplo  $\Gamma_0 \int dq dp \rho(q, p)$  e  $Tr\{\rho\} = \sum_n \rho_n$ , são os correspondentes números de membros no ensemble.

A dedução do ensemble canônico a partir do ensemble microcanônico, não se baseia no caráter (clássico ou quântico) da mecânica utilizada. Agora escrevemos

$$\rho_n \propto \Gamma_2(E - E_n). \quad (\text{C.61})$$

Substituindo o argumento da equação acima em (C.10), e realizando uma expansão de Taylor em torno de  $E_n$ , já que  $E_n \ll E$ , encontramos

$$\rho_n = e^{-\beta E_n}, \quad (\text{C.62})$$

conhecido como fator de Boltzmann.

A função partição é definida como

$$Z_N := \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (\text{C.63})$$

Utilizando a equação (C.62) em (C.45), podemos escrever  $\rho$  e  $Z_N$  como

$$\rho = e^{-\beta H} \quad Z_N = \text{Tr}\{e^{-\beta H}\}. \quad (\text{C.64})$$

A energia livre de Helmholtz é definida a partir de (C.17)

$$A(T, V) := -kT \log Z_N(T, V), \quad (\text{C.65})$$

onde,  $Z_N(T, V)$  é dado por (C.63).

O postulado básico da mecânica estatística, determina que os valores médios de observáveis  $X$ , são dados por

$$\langle X \rangle = \frac{\text{Tr}\{\rho X\}}{Z_N}. \quad (\text{C.66})$$

Note que as somas são efetuadas sobre os estados, e não sobre o espectro de energia.

### C.5.3 Terceira lei da termodinâmica

Para um ensemble canônico, considere o limite  $T \rightarrow 0$  (ou  $\beta \rightarrow \infty$ ), utilizando a função (C.63)

$$Z_N = e^{-\beta E_0} [G(E_0) + G(E_1)e^{(E_0-E_1)/kT} + \dots], \quad (\text{C.67})$$

como  $E_1 > E_0$  e  $T_1 \rightarrow 0$ , temos que a equação acima fica

$$Z_N \simeq G(E_0)e^{-\beta E_0}, \quad (\text{C.68})$$

onde  $G(E_0)$  é a degenerescência do estado fundamental. Temos também que a energia interna fica

$$U = \langle H \rangle \simeq E_0, \quad (\text{C.69})$$

A energia livre de Helmholtz, fica  $A = -kT \log G(E_0) + E_0$ , conduzindo para uma entropia da forma

$$S(E_0) = k \log G(E_0). \quad (\text{C.70})$$

Se o estado fundamental é não degenerado, então  $G(E_0) = 1$ . Portanto a entropia vai a zero, como requerido pela terceira lei da termodinâmica.



# Referências

- [1] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, A. I. **Handbook of mathematical function**. 9 ed. New York, Dover, 1970, 1046 p.
- [2] BAGNATO, V.; KLEPPNER, D. Bose-Einstein condensation in low-dimensional traps. **Physical Review A**, v.8, n.62, p.7439-7441, 1991.
- [3] BALLENTINE, L. E. **Quantum mechanics**. 1. ed. New Jersey, Prentice-Hall, 1990. 486 p.
- [4] BALESCU, R. **Equilibrium and nonequilibrium statical mechanics**. 1. ed. Brussels, John Wiley-Sons , 1975. 742 p.
- [5] BERBERAN-SANTOS, M.N.; BODUNOVE, E.N.; POGLIANI, L. Classical and quantum study of the motion of a particle in a gravitational field. **Journal of Mathematical Chemistry**., v.37, n.2, p.101-115, 2005.
- [6] BORGES, E. P. Irreversibilidade, desordem e incerteza: Três visões da generalização do conceito de entropia. **Revista Brasileira do Ensino de Física**., v.21, n.4, p.455-463, 1999.
- [7] CARTER, A. H. **Classical and statistical thermodynamics**. 1. ed. New Jersey, Prentice Hall , 2001. 432 p.
- [8] CAVALCANTI, R. M.; GIACCONI, P; PUPILLO, G; SOLDATI, R. Bose-Einstein condensation in the presence of a uniform field and a point-like impurity. **Physical Review A**., v.2, n.1, p.1-14, 2001.
- [9] DAHMEN, S. R. Einstein e a teoria quântica de gases. **Revista Brasileira do Ensino de Física**., v.27, n.1, p.109-111, 2005.

- [10] EINSTEIN, A. Teoria da radiação de Planck e a teoria do calor específico. **Annalen der Physik.**, v. 22, n. 1, p. 180-190, 1907.
- [11] EINSTEIN, A. **Notas autobiográficas**. 1. ed. Rio de Janeiro, Nova Fronteira, 1982. 90 p.
- [12] GERSCH, H. A. Bose-Einstein gas in a gravitational field. **The Journal of Chemical Physics.**, v.27, n.6, p.928-930, 1957.
- [13] GREINER, W.; NEISER, L.; STOCKER, H. **Thermodynamics and statistical mechanics**. 1. ed. New York, Springer-Verlag , 1995. 463 p. (Classical Theoretical Physics, 1)
- [14] HUANG, K. **Statistical mechanics**. 2.ed. New York, John Wiley-Sons, 1987. 493 p.
- [15] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Mecânica**. 1. ed. Moscou, Mir, 1978. 248 p. (Física Teórica, 1)
- [16] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Teoria do campo**. 6. ed. Moscou, Mir, 1980. 516 p. (Física Teórica, 2)
- [17] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical physics**. 3. ed. Moscou, Mir, 1980. 544 p. (Física Teórica, 5)
- [18] LANDSBERG, P.T.; DAVIES-DUNNING, J.; POLLARD, D. Entropy of a column of gas under gravity. **American Journal of Physics.**, v.62, n.8, p.712-717, 1994.
- [19] LARSEN, U. Quantisation and density of eigenvalues from the Schrödinger equation for bounded systems. **American Journal Physics.**, n.16, p.2137-2148, 1983.
- [20] LEE, J. F.; SEARS, F. W.; TURCOTTE, D. L. **Statistical thermodynamics**. 2. ed. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company , 1973. 371 p.
- [21] LEITHOLD, L. **O cálculo com geometria analítica**. 3. ed. São Paulo, Harbra, 2002. 685 p. (volume 1)
- [22] LEITHOLD, L. **O cálculo com geometria analítica**. 3. ed. São Paulo, Harbra, 2002. 493 p. (volume 2)

- [23] MASUT, R.; MULLIN, W.J. Spatial Bose-Einstein condensation. **American Journal of Physics**, v.6, n.47, p.493-497, 1979.
- [24] MENEZES, M. B.; MOREIRA Jr., E. S. Trabalho em andamento.
- [25] NUSSENZVEIG, H. M. **Fluidos, oscilações, ondas e calor**. 4. ed. São Paulo, Edgard Blucher , 2002. 314 p. (Curso de Física Básica, 2)
- [26] PATHRIA, R. K. **Statistical mechanics**. 2. ed. Oxford, Pergamon Press, 1972. 529 p.
- [27] ROMÁN, F. L.; GONSÁLEZ, A.; WHITE, J. A.; VELASCO, S. Microcanonical ensemble study of a gas column under gravity. **Zeitschrift Für Physics B.**, v.2, n.104, p.353-361, 1997.
- [28] SANTOS, R. R. **Mecânica estatística**. Notas de Aula. (Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro), 2001. 139 p.
- [29] SEARS, F. W.; SALINGER, G. L. **Thermodynamics, kinetic theory, and statistical thermodynamics**. 3. ed. New york, Addison-Wesley Publishing Company, 1975. 404 p.
- [30] TANNOUJJI, C. C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum mechanics**. 2. ed. New York, John Wiley-Sons, 1977. 558 p. (Volume 1)
- [31] VELASCO, S.; ROMÁN, F. L.; WHITE, J. A. Letters and comments. **European Journal of Physics**, v. 17, n. 1, 43-44, 1996.
- [32] ZWIEBACH, B. **A first course in string theory**. 1. ed. United Kingdon, Cambridge Universit Press, 2004. 558 p.