## A Mecânica Estatística de Sistemas em Equilíbrio

Vitor Oguri

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT) Departamento de Física Nuclear e Altas Energias (DFNAE)

(24 de março de 2014)

# Sumário

1	Int	Introdução		
	1.1 Microestados, macroestados e lei zero da Termodinâmica			
	1.2	O conceito de energia na Mecânica Quântica	12	
2	Elementos da teoria de probabilidades			
	2.1	Grandezas e variáveis aleatórias	16	
	2.2	Probabilidades a priori	17	
	2.3	Probabilidades a posteriori e distribuições	20	
3	Elementos de Termodinâmica		30	

3.1 Variáveis e equações de estado				
		3.1.1 A equação de Clapeyron		
		3.1.2 A lei de Curie		
		3.1.3 Propriedades extensivas e intensivas		
	3.2	1ª e 2ª leis da Termodinâmica para sistemas fechados		
	3.3	Entropia e irreversibilidade		
		3.3.1 Entropia em transições de fase 41		
		3.3.2 Entropia em uma expansão livre 42		
	3.4	3.4 Calores específicos dos sólidos e dos gases		
	3.5	Potenciais químicos e termodinâmicos		
	3.6	A 3ª lei da Termodinâmica		
	3.7	.7 Entropia e potencial químico de um gás ideal molecular monoatômico		
	3.8	3.8 Entropia da radiação de corpo negro		
4	Lim	ites dos gases ideais degenerados 73		
	4.1	Densidade de estados		
	4.2	2 Gases não-degenerados		
	4.3	Gases degenerados		
		4.3.1 Férmions degenerados não-relativísticos		

		4.3.2 Bósons degenerados		
5	O m 5.1 5.2 5.3 5.4	método combinatorial de Boltzmann-Planck       8         O conceito estatístico de entropia       8         Entropia e 2ª       lei da Termodinâmica       8         Populações dos gases ideais não-degenerados e degenerados       9         A distribuição canônica de Gibbs       1		
6	O m 6.1 6.2	nétodo dos ensembles de Boltzmann-Gibbs104A distribuição microcanônica1116.1.1O gás ideal clássico1126.1.2O gás de spins115Aplicações da distribuição canônica1166.2.1Propriedades da função de partição canônica1196.2.2A aproximação clássica1216.2.3A analogia Termodinâmica de Gibbs1236.2.4Funções termodinâmicas1266.2.5Gases ideais1306.2.6A distribuição de Planck (1901)134		
		6.2.7       A distribuição de Maxwell-Boltzmann (1860-1871)       136		

		6.2.8	Flutuações e conexão entre as distribuições canônica e microcanônica	
	6.3 A distribuição gran-canônica			13
		6.3.1	As distribuições de Fermi-Dirac e Bose-Einstein	18
		6.3.2	O potencial químico de gases degenerados de férmions não-relativísticos	53
7	Out	ros mé	todos 15	59
<ul> <li>7.1 Entropia, desordem e informação</li></ul>			ia, desordem e informação	59
			odo de Darwin-Fowler	33 37
8 Sistemas em equilíbrio térmico		emas e	m equilíbrio térmico 17	$\mathbf{'5}$
		8.0.1	1 O conceito de quase-partícula	
8.0.2 Os sólidos cristalinos 8.0.2.1 O problema		8.0.2	Os sólidos cristalinos	31 31
			8.0.2.2 O átomo como um oscilador	32 90
		8.0.3	A radiação de corpo negro	€2
			8.0.3.1 A quantização da energia	€4
			8.0.3.2 A quantização da radiação	)0
		8.0.4	O gás ideal molecular	)6

.1	O teorema de Carnot e a desigualdade de Clausius	210
Referêr	ncias Bibliográficas	<b>216</b>



## Capítulo 1

# Introdução

Tanto do ponto de vista clássico como quântico, a descrição puramente mecânica do comportamento dos corpos macroscópicos é praticamente impossível. Do ponto de vista microscópico, o comportamento dos sistemas macroscópicos resulta do estado de movimento de suas partículas constituintes, como das moléculas de um gás ou de um líquido, dos átomos de um sólido, ou dos elétrons de um metal ou de um semicondutor.

Historicamente, baseando-se em relações e leis empíricas, as tentativas de uma descrição sistemática e quantitativa do comportamento de sistemas macroscópicos, em interação com o meio circundante (vizinhança) ou um campo externo, culminaram com a teoria fenomenológica da Termodinâmica [6, 14, 15, 25, 31, 33, 37, 41, 47]. A partir, então, da definição e da medição de poucas grandezas e parâmetros, as chamadas variáveis de estado, chegou-se à formulação de leis gerais (leis da Termodinâmica) que regem o comportamento e a evolução dos sistemas macroscópicos. Entretanto, como qualquer teoria fenomenológica, a Termodinâmica não possibilita a previsão dos valores de parâmetros ou propriedades de um sistema, tais como o calor específico e a susceptibilidade, nem estabelece as relações de vínculos (equações de estado) entre as variáveis de estado.

As investigações de Clausius e Maxwell, ao final do século XIX, sobre o comportamento de sistemas macroscópicos compostos por moléculas ou partículas que interagem apenas durante suas colisões mútuas, os gases moleculares e, posteriormente, os trabalhos de Boltzmann [4, 12, 36], além de coroar a Mecânica Clássica, como o alicerce principal de qualquer teoria física interpretativa construída até o final do século XIX, deram origem a uma descrição estatístico-probabilística dos sistemas gasosos constituídos por muitas partículas, condicionadas às leis da Mecânica, denominada Teoria Cinética dos Gases. A Teoria Cinética dos Gases, construída sobre hipóteses gerais acerca das interações entre as partículas constituintes de um sistema durante suas colisões, permite estabelecer a equação de estado de um gás molecular à baixa pressão e o valor de seu calor específico.

Quase que simultaneamente ao surgimento da Teoria Cinética, o refinamento desse procedimento, a partir também de argumentos estatístico-probabilísticos, mas sem hipóteses ou modelos teóricos sobre as interações entre as partículas constituintes de um sistema, graças, principalmente, aos trabalhos de Boltzmann e Gibbs, estabeleceu-se uma nova teoria interpretativa, não apenas para os gases, mas também apoiada na Mecânica Clássica, denominada por Maxwell de Mecânica Estatística [4, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 23, 25, 29, 35, 36, 37, 41, 43, 47], que além de permitir o cálculo de vários parâmetros de um sistema, possibilita a determinação de equações de estados e as próprias leis da Termodinâmica em processos nos quais a evolução de um sistema ocorre por uma sucessão reversível de estados de equilíbrio, ditos processos reversíveis.

#### 1.1. Microestados, macroestados e lei zero da Termodinâmica

Corpos macroscópicos são sistemas com um número "muito grande" <sup>1</sup> de partículas constituintes cujas variáveis dinâmicas que os descrevem classicamente, como suas posições e momenta, estão relacionadas por um pequeno número de equações de vínculos. Assim, em geral, é necessário também um número muito grande de variáveis dinâmicas para a caracterização microscópica de um corpo. Esse número, denotado por  $\eta$ , é chamado de número de graus de liberdade do sistema. Nesse sentido, corpos macroscópicos são ditos sistemas com muitos graus de liberdade, <sup>2</sup> e um conjunto de variáveis dinâmicas que, em um dado instante, caracterizam um sistema é denominado um microestado.

Para a Mecânica Estatística, o estado de um sistema em interação com o meio externo caracterizado por parâmetros macroscópicos como a pressão e a temperatura é denominado macroestado. Os macroestados de um sistema caracterizam-se por parâmetros que, associados a valores médios de variáveis dinâmicas, apresentam pequeníssimas flutuações relativas e, são ditos em Termodinâmica, estados de equilíbrio termodinâmico. Assim, processos termodinamicamente reversíveis seriam aqueles nos quais a evolução de um sistema dar-se-ia por uma sucessão reversível de macroestados.

Por outro lado, verifica-se que não bastam as condições de equilíbrio usuais das grandezas mecânicas, elétricas e magnéticas, para caracterizar o equilíbrio termodinâmico. O equilíbrio termodinâmico pressupõe ainda um outro tipo de equilíbrio do sistema com a sua vizinhança, o chamado equilíbrio térmico, que é caracterizado por uma propriedade macroscópica emergente, essencialmente não-mecânica, a temperatura, A condição de equilíbrio térmico de um sistema com a sua vizinhança e a existência de um nova grandeza, a temperatura, para caracterizá-lo, foi denominado por Fowler de lei zero da Termodinâmica.

Em princípio, a evolução de um sistema por uma sucessão reversível de estados de equilíbrio, ou um

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Tipicamente, maior que 10<sup>19</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Mesmo para sistemas com poucos graus de liberdade, se a interação de um sistema com meio circundante não é perfeitamente conhecida, não se pode determinar completamente a sua evolução ao longo do tempo.

processo reversível, deveria ocorrer o mais lentamente possível, para que as flutuações relativas das variáveis de estado do sistema permanecessem praticamente desprezíveis. No entanto, durante qualquer alteração das condições externas de um sistema, as partículas constituintes distribuem-se de tal maneira que o chamado tempo de relaxação, necessário para que as médias das variáveis dinâmicas, que constituem os microestados, correspondam a um novo macroestado, é muito pequeno, quando comparado aos intervalos de tempo experimentais, medidos em escala macroscópica. Assim, todo processo infinitesimal, do ponto de vista macroscópico, pode ser considerado como uma sucessão de estados de equilíbrio.

Apesar de não ser difícil satisfazer a condição de realização de um processo macroscopicamente lento, chamado também de processo quase-estático, esta é apenas uma condição necessária para a reversibilidade de um processo. Um processo quase-estático não é necessariamente reversível. Por exemplo, em um circuito RC, a descarga do capacitor (C), inicialmente carregado, sobre o resistor (R) a uma dada temperatura inicial, pode ser tão longa quanto se queira, aumentando-se o valor da resistência. Como, em cada instante, a carga armazenada no capacitor, a tensão em cada componente e a temperatura do resistor têm valores de equilíbrio macroscopicamente definidos, o processo pode ser considerado quase-estático. No entanto, durante o processo, a energia inicialmente armazenada no capacitor vai sendo cedida ao resistor, como calor, aumentando a sua temperatura (efeito Joule). Após a descarga total do capacitor, quando a carga e a tensão caem a zero, se o resistor for resfriado de modo que a sua temperatura volte ao valor inicial, o capacitor permanecerá descarregado. Da mesma maneira, se o capacitor for lentamente carregado, reconduzido ao seu estado inicial, a temperatura do resistor não retornará ao seu valor inicial. Desse modo, o processo de descarga, apesar de ser realizado por uma sucessão quase-estática de estados de equilíbrio, não é reversível.

Nesse sentido, o processo realizado por um sistema seria reversível, se a reversão de suas variáveis de estado aos valores anteriores ao início do processo, acarretasse também o retorno da vizinhança ao estado inicial, ou se o retorno da vizinhança ao estado inicial também acarretasse o retorno das variáveis de estado do sistema aos valores iniciais.

De acordo com as leis da Termodinâmica, todos os processos que ocorrem espontaneamente na natureza envolvem efeitos dissipativos, como a troca de calor, o atrito, a histerese ou a difusão de partículas e, portanto, são irreversíveis. Desse modo, um processo reversível é uma idealização que se aproxima experimentalmente, quando um sistema está envolvido em processos quase-estáticos nos quais pode-se desprezar os efeitos dissipativos.

No contexto clássico, uma vez que a análise da energia reflete e revela as propriedades gerais de um sistema, a formulação da Mecânica de Hamilton, no espaço de fases, é o ponto de partida para a ampla generalização da Mecânica Estatística, iniciada pelo físico austríaco Ludwig Boltzmann (1844-1906), em 1877, e sintetizada pelo físico norte-americano Josiah Willard Gibbs (1839-1903), [12] em 1901.

Com os trabalhos de Planck e Einstein, no início do século XX, a Mecânica Estatística passa a ser um instrumento eficaz e poderoso para a análise de qualquer fenômeno físico, não só dos gases moleculares. Ambos chegam a resultados que se tornaram verdadeiros estopins para a grande revolução de idéias e concepções ocorrida na Física, no início do século XX, que culminou não só com a generalização e a afirmação da Mecânica Estatística, mas também com a criação da Mecânica Quântica, a teoria que a partir de então viria apoiar-se qualquer teoria física interpretativa posterior.

### 1.2. O conceito de energia na Mecânica Quântica

De acordo com a Mecânica Quântica, a energia de uma partícula confinada em uma região do espaço, sob a ação de um campo conservativo, é quantizada, ou seja, os valores permitidos para a sua medida constituem um conjunto discreto  $\{\epsilon_i\}$ , denominado espectro de energia, tal que para cada valor possível de energia  $\epsilon_i$  corresponde uma função  $\Psi_i(x, y, z, t)$ , de suas coordenadas espaciais (x, y, z) e do tempo (t). Diz-se então que cada função  $\Psi_i(x, y, z, t)$  caracteriza o estado da partícula, associado ao chamado nível de energia  $\epsilon_i$ . Do ponto de vista matemático, as funções que caracterizam o estado de uma partícula, também denominadas funções de onda, são soluções do chamado problema de autovalor de Schrödinger,

$$H\Psi_i = \epsilon_i \Psi_i$$

onde H é um operador linear, chamado hamiltoniano, que representa as energias cinética e potencial, associadas à partícula. <sup>3</sup>

Se a partícula, em um dado instante, encontra-se em um estado particular  $\Psi_i$ , associado ao nível de energia  $\epsilon_i$ , qualquer medida de energia posterior resultará no mesmo valor  $\epsilon_i$ . Nesse sentido, os estados caracterizados pelas funções  $\Psi_i$  são denominados autoestados de energia ou estados estacionários da partícula.

Uma vez que o problema de autovalor de Schrödinger é linear e homogêneo, a Mecânica Quântica é uma teoria linear com relação aos estados de uma partícula, ou seja, os autoestados de energia obedecem ao chamado princípio da superposição de estados, no sentido que qualquer função  $\Psi$ , resultante da superposição linear de estados estacionários ( $\Psi_i$ ),

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$
 (estado resultante da superposição de autoestados)

onde os coeficientes  $c_i$  são números complexos, é um possível estado da partícula.

Assim, mesmo em um campo conservativo, existem estados da partícula que não possuem energia definida pois, de acordo com a interpretação probabilística de Max Born, os coeficientes  $(c_i)$  da expansão linear determinam a probabilidade de ocorrência  $P(\epsilon_i)$  de qualquer valor particular  $\epsilon_i$  para a energia da partícula, segundo

$$P(\epsilon_i) = |c_i|^2$$

Desse modo, diferentemente da Mecânica Clássica, onde qualquer estado particular de uma partícula em um campo conservativo está associado a um único valor de energia, ou seja, a energia é uma constante do movimento, na Mecânica Quântica, um estado particular de uma partícula em um campo conservativo não

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Em linguagem matemática, os estados e os níveis de energia de uma partícula em um campo conservativo, são, respectivamente, as autofunções e os autovalores de seu hamiltoniano.

está necessariamente associado a um único valor de energia. Apenas estados estacionários estão univocamente associados a um possível valor de energia de uma partícula.

Nesse sentido, a energia de uma partícula em um campo conservativo não é necessariamente uma constante do movimento. O parâmetro que obedece a uma lei de conservação é o valor médio da energia.

A rigor, para sistemas não-isolados, nem mesmo existem estados estacionários de energia. No entanto, para alguns sistemas, pode-se escrever o operador hamiltoniano associado ao sistema como

$$H(t) = H_{\rm o} + V(t)$$

onde  $H_{\circ}$  é o hamiltoniano do sistema na ausência de qualquer interação com o meio externo, e V(t) é um termo, usualmente, dependente do tempo (t), que caracteriza as interações do sistema com o meio externo.

Nesses casos, pode-se adotar o ponto de vista de Dirac [10], no qual o termo constante  $H_o$  determina os possíveis níveis de energia do sistema, e o termo de interação V(t) é o responsável por transições do sistema entre os possíveis autoestados de energia. O termo de interação, portanto, acarreta a possibilidade do sistema se encontrar em quaisquer dos correspondentes estados definidos de energia, ou seja, a probabilidade de ocorrência de todos os estados compatíveis com os valores de energia permitido pela Mecânica Quântica.

No caso de sistemas macroscópicos em equilíbrio com sua vizinhança, o termo de interação é tão menor do que qualquer nível de energia do sistema que a probabilidade de ocorrência de qualquer estado com uma dada energia, praticamente, não depende do tempo. Nesse sentido, as incertezas relativas associadas aos diversos parâmetros macroscópicos de um sistema são tão pequenas que as previsões da Mecânica Estatística do equilíbrio são "praticamente exatas".

Como os fundamentos e os modelos utilizados na Mecânica Estatística apóiam-se em princípios que envolvem a Termodinâmica e conceitos probabilísticos, além dos conceitos fundamentais da Termodinâmica, torna-se imprescindível também o conhecimento de alguns elementos básicos da teoria de probabilidades.

## Capítulo 2

# Elementos da teoria de probabilidades

Os fenômenos físicos podem ser classificados como processos determinísticos ou aleatórios. Se os efeitos associados a um fenômeno devido a determinadas influências ou causas são inequivocamente previsíveis, dizse que os processos envolvidos são determinísticos. Por outro lado, se os efeitos associados a um fenômeno não são exatamente previsíveis, mas podem ser associados a certas expectativas relativas de ocorrência, os processos envolvidos são ditos aleatórios.

Em geral, a não previsibilidade dos efeitos de um fenômeno está associada a processos complexos que envolvem a interação de um grande número de sistemas simples. Nesse sentido, até o surgimento da Mecânica Quântica, em 1926, as teorias físicas probabilísticas descreviam fenômenos ou sistemas físicos que, por envolverem um grande número de partículas, eram também teorias estatísticas. Assim, o conceito de probabilidade

estava vinculado ao comportamento estatístico das moléculas de um gás, ou da enorme quantidade de núcleos que participam do fenômeno da radioatividade.

Como a teoria fundamental da Física Clássica – a Mecânica de Newton-Galileu – pressupunha que o comportamento de um sistema com um pequeno número de partículas seria completamente determinado por suas condições iniciais, <sup>1</sup> a aleatoriedade e o acaso em um fenômeno ou em um experimento eram atribuídos a incapacidade do observador determinar essas condições iniciais ou a complexidade dos arranjos experimentais necessários para a observação dos fenômenos. Em princípio, a partir de dadas condições iniciais, uma teoria determinística permitiria a predição de somente um único resultado para a evolução de um sistema físico, enquanto teorias probabilísticas poderiam admitir vários possíveis resultados para a evolução de um sistema, ao associar probabilidades a cada um desses possíveis resultados. <sup>2</sup>

### 2.1. Grandezas e variáveis aleatórias

Se as medidas associadas a uma grandeza não são inteiramente previsíveis quando efetuadas sob as mesmas condições experimentais pré-determinadas, diz-se que a grandeza é uma variável aleatória. No entanto, grandezas aleatórias não se manifestam de modo totalmente imprevisível já que, em geral, seus valores ou medidas, além de limitados a um intervalo definido, estão associados a certas expectativas de ocorrência. A aleatoriedade, ou a impredicabilidade parcial, significa que a ocorrência de qualquer valor não é previsível deterministicamente mas, sim, probabilisticamente, ou seja, a cada valor dentro desse intervalo associa-se uma expectativa de ocorrência ou probabilidade.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> As posições e velocidades iniciais de suas partículas constituintes.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Sabe-se hoje que, mesmo para sistemas com poucos graus de liberdade descritos por teorias, em princípio, determinísticas, pequenas perturbações iniciais podem dar origem a fenômenos caóticos não previsíveis.

#### 2.2. Probabilidades a priori

A teoria de probabilidades teve sua origem na análise dos jogos de azar, ao se quantificar a expectativa de ocorrência de um resultado associado a um fenômeno não previsível e aleatório, como um jogo de cartas ou o lançamento de dados. Essa quantificação foi realizada inicialmente por Pascal e Fermat, em 1654, e sintetizada por Laplace, em 1814 [40].

Os únicos resultados possíveis para os lançamentos de um dado são os números naturais  $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ . Para um dado não viciado, devido à simetria do problema, a probabilidade *a priori* atribuída a ocorrência de um determinado número possível é igual a 1/6. Assim, a definição de probabilidade, segundo Laplace, é dada pela razão entre o número de casos favoráveis possíveis para a ocorrência de um evento e o número total de alternativas igualmente possíveis, ou eqüiprováveis.

Esse tipo de cálculo ou estimativa é possível somente em situações simples, nas quais os possíveis resultados, igualmente prováveis, em número finito, são conhecidos *a priori*.

Para eventos compostos, mesmo que em número finito, a situação pode ser mais complicada. Galileu, em um artigo escrito por volta de 1613, identificou corretamente os 216 resultados equiprováveis no lançamento de três dados, sendo capaz de prever a ligeira diferença entre as probabilidades dos três dados somarem 9 e 10. Apesar de cada resultado estar associado a seis partições distintas, cada partição corresponde a diferentes multiplicidades.

soma $(S)$ de	partições	partições	multiplicidade
três dados		equivalentes	
9	(126)	126 - 162 - 216 - 261 - 612 - 621	6
	(135)	135 - 153 - 315 - 351 - 513 - 531	6
	(144)	144 - 414 - 441	3
	(225)	225 - 252 - 522	3
	(234)	234 - 243 - 324 - 342 - 423 - 432	6
	(333)	333	1
10	(136)	136 - 163 - 316 - 361 - 613 - 631	6
	(145)	145 - 154 - 415 - 451 - 514 - 541	6
	(226)	226 - 262 - 622	3
	(235)	235 - 253 - 325 - 352 - 523 - 532	6
	(244)	244 - 424 - 442	3
	(334)	334 - 343 - 433	3

Uma vez que o número total de casos possíveis é 216, com um total de 25 resultados possíveis para a soma

9, e de 27 para a soma 10, as respectivas probabilidades são dadas por

P(S=9) = 25/216 e P(S=10) = 27/216

O fato de esse resultado, apesar de conhecido pelos jogadores mais experientes da época, não ser por eles explicado, mostra que eventos compostos podem ser complexos demais para que suas alternativas ou resultados eqüiprováveis sejam diretamente determinados.

A axiomatização da teoria das probabilidades foi realizada no início do século XX [8, 28], em 1933, pelo matemático russo Andrei Nikolaevich Kolmogorov (1903-1987). Segundo Kolmogorov, dado um conjunto  $S = \{x_1, x_2, x_3, ....\}$  dos possíveis resultados independentes de um experimento, <sup>3</sup> como as medidas de uma grandeza, a probabilidade  $P(x_i)$  associada a um dado resultado  $x_i$  é um número real positivo tal que

$$\sum_{i} P(x_i) = 1$$

Ou seja, do ponto de vista matemático, não é necessário atribuir nenhum significado ao conceito de probabilidade; basta que se associe a cada evento (ou resultado independente de um fenômeno), um número positivo menor que a unidade, cuja adição sobre todos os possíveis eventos, denominada condição de normalização, expressa a certeza em se obter um dos possíveis resultados.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Na linguagem estatística, eventos mutuamente excludentes.

### 2.3. Probabilidades a posteriori e distribuições

A probabilidade de 1/6, que pode ser *a priori* atribuída à ocorrência de um determinado resultado no lançamento de um dado não viciado, pode ser obtida, também, *a posteriori*.

Na distribuição de resultados de um grande número de lançamentos, é possível verificar que a proporção de ocorrências de cada face é da ordem de 1/6. Diz-se que a distribuição de freqüências de ocorrência nesse tipo de fenômeno é uniforme.

face $(i)$	freq. $(n_i)$
1	22
2	16
3	22
4	22
5	17
6	21

Tabela 2.1: Distribuição de freqüências das faces de um dado em 120 lançamentos.

A Fig. 2.1 mostra o histograma correspondente à Tab. 2.1, de distribuição de freqüências  $(n_i)$  de cada uma faces (i) de um dado, resultante da simulação de N = 120 lançamentos.

Desse modo, a medida que o número de lançamentos aumenta, a freqüência relativa  $(f_i)$  de ocorrência de uma face i,

$$f_i = \frac{n_i}{N}$$

aproxima-se cada vez mais de um número definido entre 0 e 1, nesse caso, igual a 1/6.

Considerando que o número total N de medidas  $x_i$  de uma grandeza x em um experimento, ou que o número  $n_i$  de ocorrências de um evento seja "suficientemente grande", a probabilidade de ocorrência  $P(x_i)$  da medida ou do evento em questão é definida como o limite da razão entre a freqüência de observação do evento e o número total de eventos observados, ou seja, como o limite da freqüência relativa,

$$P(x_i) = \lim_{N \gg 1} f_i = \lim_{N \gg 1} \frac{n_i}{N}$$



Figura 2.1: Histograma da distribuição de frequências das faces de um dado, correspondente à Tab. 2.1.

Uma vez que a totalidade dos eventos observados satisfaz a condição de normalização

$$\sum_{i=1}^{6} P(x_i) = 1$$

o conjunto  $\{P(x_i)\}$  satisfaz o critério de Kolmogorov para probabilidades.

A concepção freqüentista de probabilidade *a posteriori* foi adotada e sistematizada por von Mises, em 1931 [8, 20, 24, 28], e pode ser aplicada mesmo quando o número total de eventos possíveis seja infinito, bastando que a freqüência relativa aproxime-se de um limite experimental.

Logo, o valor médio ( $\mu$ ) e a variância ( $\sigma^2$ ), associados aos possíveis valores de uma grandeza x, a partir de uma amostra de medidas { $x_i$ }), podem ser estimados por

$$\begin{cases} \mu = \lim_{N >>1} \overline{x} = \sum_{i=1}^{N} x_i \ P(x_i) = \langle x \rangle \\ \sigma^2 = \lim_{N >>1} s^2 = \sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x})^2 \ P(x_i) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{cases}$$

A raiz quadrada positiva da variância, denotada por  $\sigma$ , é o chamado desvio-padrão.

Para o caso de grandezas cujas variações são hipoteticamente contínuas, como as coordenadas (x) de uma pedra atirada aleatoriamente sobre um canaleta, os dados observados, que são as medidas das coordenadas,

podem ser agrupados em intervalos discretos  $(x_k, x_{k+1})$ , de amplitudes  $\Delta x_k = x_{k+1} - x_k$ .<sup>4</sup> Desse modo, se  $n_k$  é a freqüência das medidas associadas ao intervalo  $(x_k, x_{k+1})$ , obtém-se o histograma das coordenadas mostrado na Fig. 2.2.



Figura 2.2: Histograma das coordenadas (x) de uma pedra e a distribuição de freqüência limite.

Assim, a probabilidade de ocorrência de uma medida da coordenada x em um dado intervalo  $(x_k, x_{k+1})$ 

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Em geral, mas não necessariamente, esses intervalos possuem a mesma amplitude.

é dada pela razão entre a área  $(n_k \cdot \Delta x_k)$  da parte do histograma correspondente ao dado intervalo e a área total  $\left(\sum_{i=1}^N n_i \cdot \Delta x_i = A\right)$  do histograma, ou seja,

$$P(x_k < x < x_{k+1}) = \frac{n_k \cdot \Delta x_k}{\sum_{i=1}^N n_i \cdot \Delta x_i} = \frac{n_k}{A} \cdot \Delta x_k \qquad \Longrightarrow \qquad \sum_{k=1}^N P(x_k < x < x_{k+1}) = 1$$

onde N é o número total de medidas.

A representação gráfica dos termos  $\rho(x_k) = n_k/A$  associados aos intervalos  $(x_k, x_{k+1})$  é denominada distribuição de freqüência normalizada.

No limite de um grande número de observações  $(N \gg 1)$ , os intervalos  $(x_k, x_{k+1})$  ou classes de freqüência podem ser tais que a amplitude  $\Delta x_k$  de cada classe seja tão pequena quanto se queira. Nessas condições, os termos limites

$$\rho(x)|_{x_k} = \lim_{\Delta x_k \to 0} \frac{P(x_k < x < x_{k+1})}{\Delta x_k} = \lim_{N > 1} \frac{n_k}{A} \qquad k = 1, 2, 3, \dots, N \gg 1$$

definem uma distribuição contínua normalizada de freqüências relativas por unidade de medida da coordenada x, denominada densidade de probabilidade,  $\rho(x)$ , para os possíveis resultados contínuos de x, tal que a

probabilidade associada a medida de x entre dois valores a e b é dada por

$$P(a < x < b) = \int_{a}^{b} \rho(x) \,\mathrm{d}x$$

 $x_{\max}$ 

е

onde  $x_{\min}$  e  $x_{\max}$  são, respectivamente, o mínimo e o máximo valores possíveis para a medida de x, expressa a condição de normalização da distribuição.

 $\rho(x) \, \mathrm{d}x = 1$ 

Desse modo, se x representa as possíveis medidas de uma grandeza física, em um domínio D, associada a uma distribuição contínua de probabilidade  $\rho(x)$ , tal que

$$\int_D \rho(x) \, \mathrm{d}x = 1$$

o valor médio ( $\langle x \rangle$ ) de x é dado por

$$\langle x \rangle = \int_D x \rho(x) \, \mathrm{d}x$$

e a variância  $(\sigma_x^2)$  por

$$\sigma_x^2 = \int_D \left(x - \langle x \rangle\right)^2 
ho(x) \,\mathrm{d}x$$

Do ponto de vista prático, a variância pode ser calculada por

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

onde

$$\label{eq:constraint} \langle x^2 \rangle = \int_D x^2 \rho(x) \, \mathrm{d}x$$

Além de estar associada à distribuição de valores da variável x, a densidade de probabilidade  $\rho(x)$  determina também a expectativa de ocorrência dos valores de qualquer outra função f(x). Por exemplo, se x representa as possíveis medidas para o raio de um círculo, os possíveis valores para a área  $f(x) = \pi x^2$  estarão associados também à mesma distribuição de probabilidade  $\rho(x)$  para as medidas de x. Assim, o valor médio ( $\langle f \rangle$ ) de qualquer função (f) da variável aleatória x será dado por

$$\langle f(x) \rangle = \int_D f(x) \rho(x) \,\mathrm{d}x$$

e, a respectiva variância ( $\sigma_f$ ), por

$$\sigma_f^2 = \int_D \left( f - \langle f \rangle \right)^2 \rho(x) \, \mathrm{d}x$$

Do ponto de vista experimental, as distribuições de probabilidades utilizadas nos laboratórios pelos físicos deveriam ser determinadas *a posteriori*, uma vez que a aleatoriedade de um processo de medição não pode ser descrita ou prevista por qualquer teoria. Entretanto, devido ao próprio grau de desconhecimento em relação ao processo, podem ser estabelecidas distribuições de probabilidades *a priori* (Binomial, Gauss e Poisson) [1, 2, 20, 21, 22, 27, 36, 42, 44, 45] tão gerais que servem de fundamentos para a construção dos métodos estatísticos de análise de dados e para a teoria dos erros.

A definição *a priori* de probabilidade é também amplamente usada na fundamentação de estudos teóricos, nos quais são utilizados conceitos probabilísticos, como no desenvolvimento da Mecânica Estatística [4, 15, 20, 25, 32, 36, 37, 41, 47] e na Mecânica Quântica [7, 10]. Nesses casos, distribuições de probabilidades especiais (Maxwell-Boltzmann, Planck, Fermi-Dirac e Bose-Einstein), adequadas à descrição de sistemas de muitas partículas quase-independentes, são deduzidas e mostram-se compatíveis com os comportamentos experimentais observados em diversos sistemas como os gases moleculares a baixa pressão, os elétrons em metais e semicondutores e, ainda, em diversos fenômenos, como a variação do calor específico dos sólidos a baixas temperaturas e a radiação de corpo negro.

Uma abordagem mais geral da Mecânica Estatística (Gibbs - 1901) [11, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 20, 23, 25, 29, 35, 36, 37, 43], ao utilizar, também, o conceito *a priori* de probabilidade, permite o estabelecimento de distribuições de probabilidades gerais (microcanônica, canônica e gran-canônica) não associadas apenas a gases, pois são expressas em termos de variáveis dinâmicas que caracterizam qualquer sistema de partículas. Nesse caso, para cada classe de problema, a partir das formas gerais dessas distribuições, é possível a obtenção de uma distribuição de probabilidade específica.

Até o primeiro quarto do século XX, a utilização na Física do conceito *a priori* de probabilidade, estava associada apenas à impossibilidade prática da caracterização simultânea do estado de todas as partículas de um sistema com um grande número de graus de liberdade. Ou seja, o problema resultava da complexidade dos sistemas observados [20, 25, 36].

Com o surgimento da teoria da Mecânica Quântica, que utiliza também um conceito *a priori* de probabilidade, o não determinismo passa a ser uma característica intrínseca da evolução ou descrição dos fenômenos e sistemas, mesmos aqueles com poucos graus de liberdade. A Mecânica Quântica estabelece que, para cada problema, há de se calcular uma distribuição de probabilidade que conterá as informações necessárias à descrição do fenômeno estudado [11, 13, 17, 19, 23, 29, 35, 43].

## Capítulo 3

# Elementos de Termodinâmica

A Termodinâmica é uma teoria fenomenológica baseada em leis que relacionam ou restringem as propriedades macroscópicas associadas a um sistema físico, como um gás contido em um recipiente, um líquido em ebulição ou um sólido cristalino sob a ação de um campo magnético, e regem a evolução e o comportamento do sistema. Para a Mecânica Estatística e para a Teoria Cinética dos Gases, as propriedades macroscópicas de um sistema resultam de médias estatísticas de algumas grandezas associadas aos constituintes do sistema.<sup>1</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nesse sentido, a Teoria Cinética dos Gases relaciona a temperatura e a pressão com a energia cinética média das moléculas de um gás.

### 3.1. Variáveis e equações de estado

Do ponto de vista mecânico, o (micro)estado de um sistema em um dado instante é completamente caracterizado pela posição e *momentum* de cada uma de suas partículas constituintes. Como um corpo macroscópico é composto por um número muito grande de partículas, é praticamente impossível a definição de um estado para tal sistema.

A Termodinâmica, então, introduz grandezas emergentes, como a temperatura (T) e a entropia (S), não presentes na Mecânica e no Eletromagnetismo, necessárias para caracterizar a evolução e o equilíbrio dos sistemas macroscópicos em interações entre si, com campos externos ou com a vizinhança que os cercam.<sup>2</sup>

Para a Termodinâmica, o estado de um corpo macroscópico é definido a partir de um reduzido número de grandezas associadas ao sistema ou ao meio externo, as variáveis de estado, tais como

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Considera-se que as interações com o meio externo, através de um campo, são de longo alcance e, com a vizinhança, de curto alcance, por contato ou troca de partículas.

- número de partículas (N)
- energia interna (U)
- entropia (S)
- temperatura (T)
- densidade ( $\rho$ )
- calor específico (c)
- campo magnético  $(\mathcal{H})$
- momento dipolar magnético (m)
- ullet magnetização ( $\mathcal{M}$ )
- permeabilidade  $(\mu)$

- potencial químico ( $\mu$ )
- densidade de energia (u)
- volume (V)
- pressão (P)
- concentração (n)
- capacidade térmica (C)
- campo elétrico  $(\mathcal{E})$
- momento dipolar elétrico (p)
- polarização ( $\mathcal{P}$ )
- susceptibilidade ( $\chi$ )

A evolução do estado de um corpo é caracterizada pela alteração de algumas variáveis de estado que, em geral, derivam de ações e propriedades mecânicas ou eletromagnéticas, e podem estar associadas à realização de trabalho (W), como na expansão de um gás  $(W = \int P dV)$  ou na magnetização de uma substância paramagnética  $(W = -\int \mathcal{H} d\mathcal{M})$ .

#### 3.1.1. A equação de Clapeyron

A chamada equação de estado do gás ideal, equação de Clapeyron, relaciona as variáveis de estado que descrevem a evolução de um gás ideal molecular não magnético com n mols, em equilíbrio térmico à temperatura T e pressão P, contido em um volume V, por

$$PV = n R T \tag{3.1}$$

onde  $R \simeq 8,315$  J/mol.K = 1,986 cal/mol°C é a constante universal dos gases ou constante de Regnault.

Expressando-se o número de mols (n) de um gás como  $n = N/N_A$ , onde N é o número total de moléculas no gás, e  $N_A \simeq 6.022 \times 10^{23}$  é o número de Avogadro, a equação de Clapeyron é usualmente escrita como

$$PV = \left(\frac{R}{N_A}\right) NT = N k T$$
(3.2)

onde  $k = R/N_A \simeq 1.38 \times 10^{-23}$  J/K é a constante fundamental, denominada constante de Boltzmann, implícita na definição de entropia de Boltzmann, em 1877, mas explicitada por Planck, somente em 1900, ao calcular a entropia de um conjunto de osciladores harmônicos em equilíbrio térmico com a radiação no interior de uma cavidade, a chamada radiação de corpo negro.

A equação de Clapeyron descreve o comportamento de gases moleculares a temperaturas não muito baixas, e a baixas pressões e densidades, no chamado limite clássico de um gás molecular (Sec. 3.7).

#### 3.1.2. A lei de Curie

Um outro exemplo de equação de estado é a lei de Curie, a qual estabelece que a susceptibilidade magnética  $(\chi)$  de uma substância paramagnética é inversamente proporcional à temperatura, de modo que a relação entre as variáveis de estado que descrevem a evolução de um sal paramagnético ideal, em equilíbrio térmico à temperatura T, com magnetização  $\mathcal{M}$ , sob a ação de um campo magnético  $\mathcal{H}$ , é dada por

$$\mathcal{M} = C \,\frac{\mathcal{H}}{T} \tag{3.3}$$

onde C é a constante de Curie.<sup>3</sup>

#### 3.1.3. Propriedades extensivas e intensivas

As grandezas ou variáveis de estado, definidas macroscopicamente, com relação a um corpo, como o volume, a entropia e a magnetização, que dependem da massa ou do número de constituintes do corpo, são ditas grandezas, variáveis ou propriedades extensivas; aquelas como a pressão, a densidade, a temperatura, o potencial químico e a permeabilidade, que não dependem da massa ou do número de constituintes do corpo, são ditas grandezas, variáveis ou propriedades intensivas.

A característica fundamental de uma variável extensiva é a aditividade. Ao dividir um sistema com N partículas em equilíbrio térmico à temperatura T e pressão P, em um volume V, energia U e entropia S, em duas partes 1 e 2, enquanto as variáveis intensivas ( $T \in P$ ) não se modificam, as extensivas modificam-se obedecendo as relações

 $\begin{cases} N = N_1 + N_2 \\ V = V_1 + V_2 \\ U = U_1 + U_2 \\ S = S_1 + S_2 \end{cases}$ 

Um sistema para o qual suas propriedades intensivas são uniformes em todo o seu volume, ou variam sem

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Apesar de a Termodinâmica não precisar fazer menção à estrutura molecular dos corpos, a equação de estado de Clapeyron ou a lei de Curie, tanto do ponto de vista experimental como teórico, se apóiam na hipótese atômica da matéria.

descontinuidade, é dito um sistema homogêneo. Um sistema heterogêneo é aquele constituído por dois ou mais sistemas homogêneos, denominados fases. Assim, um sistema homogêneo é dito também, monofásico.

Nesse sentido, os diversos estados de agregação de uma substância são referidos também como as fases sólida, líquida ou gasosa, e as mudanças de estado como transições de fase e, enquanto que não existe mais do que uma fase gasosa, pois qualquer substância no estado gasoso sempre resulta em mistura homogênea, pode haver várias fases líquidas ou sólidas.

Em geral, quando uma propriedade intensiva associada a uma substância, como a densidade ou a susceptibilidade magnética, tem um comportamento que pode ser associado a dois estados macroscópicos distintos de um sólido, diz-se que a substância apresenta duas fases, e a mudança de um estado para outro é referida também como uma transição de fase.

### 3.2. 1ª e 2ª leis da Termodinâmica para sistemas fechados

Se a evolução do estado de um corpo não envolve a realização de qualquer forma de trabalho, nem de ganho ou perda de suas partículas constituintes, diz-se que o corpo absorve ou cede calor (Q). Convenciona-se que o calor absorvido por um corpo é positivo, e o calor cedido é negativo. Essa convenção é compatível com a definição calorimétrica de calor, como

#### $Q = C \, \Delta T$

onde C é a capacidade térmica do corpo, a qual caracteriza a susceptibilidade de um corpo à variação de sua temperatura, em resposta a absorção ou perda de uma pequena quantidade de calor.<sup>4</sup> Se a transformação sofrida por um corpo não envolve a troca de calor, o processo é dito adiabático.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Como a quantidade de calor que se deve ceder ou retirar de um corpo, para uma dada variação de temperatura, depende do modo pelo qual o processo ocorre, deve-se distinguir entre as capacidades térmicas a volume constante  $(C_V)$ , a pressão constante

Inicialmente, o calor foi relacionado a um fluido – o *calórico* – que se transferia de um corpo para outro, em virtude da diferença de temperatura entre ambos. No entanto, após as considerações do conde americano Earl Rumford (1753-1814), em 1798, e do inglês Humphry Davy, em 1799, sobre a natureza do calor, o comportamento dos corpos macroscópicos, do ponto de vista termodinâmico, passou a ser caracterizado como processos que envolviam a troca de calor ou a realização de trabalho.

Apesar de ainda basear-se no conceito de calor como um fluido, o engenheiro francês Sadi Carnot, em 1824, descobriu as limitações nas transformações de calor em trabalho, a partir das quais Kelvin, em 1851, e Clausius, em 1854, estabeleceram a hoje chamada 2ª lei da Termodinâmica.

Mesmo com as considerações de Rumford e Davy, somente após R.J. Mayer, em 1842, associar o calor à energia, e com os trabalhos do inglês James Prescott Joule (1818-1889), entre 1843 e 1849, Helmholtz e Kelvin, em 1848, enunciam a 1ª lei da Termodinâmica, generalizando o conceito de energia. A equivalência entre a escala de unidade calorimétrica de calor (calorias – cal), e a de trabalho (joules – J), foi estabelecida por Joule. <sup>5</sup>

A percepção de que o conceito de calor é de natureza estatística, sendo a energia cinética aleatoriamente distribuída entre os constituintes de um sistema gasoso foi estabelecida por Clausius, em 1857, com a Teoria Cinética dos Gases.

Um sistema com número fixo de partículas constituintes é dito um sistema fechado. Se o sistema troca partículas com o meio externo é dito um sistema aberto. Assim, enquanto sistemas abertos trocam partículas e energia com o exterior, sistemas fechados são aqueles que trocam apenas energia, na forma de calor e trabalho, com o meio externo. Nesse sentido, sistemas isolados não trocam partículas nem energia com o exterior.

 $<sup>(</sup>C_P)$ , a magnetização constante  $(C_M)$  ou a campo magnético constante  $(C_H)$ . De modo geral, representa-se a capacidade térmica como  $C_X$ , onde X é o parâmetro que permanece controladamente constante em um processo.

 $<sup>^{5}</sup>$  1 cal = 4,186 J.
Para sistemas fechados, a 1<sup>a</sup> lei da Termodinâmica relaciona a variação ( $\Delta U$ ) da energia interna (U) com o calor total (Q) e o trabalho efetivo (W) envolvidos na interação do sistema com o meio externo, <sup>6</sup>

$$\Delta U = Q - W \qquad (1^{\underline{a}} \text{ lei})$$

Assim, a variação da energia interna de um sistema em processos adiabáticos é dada pelo trabalho realizado pelo sistema, isto é

$$\Delta U = W_{\rm adiab}$$

Para sistemas isolados, a 1ª lei expressa o princípio de conservação da energia.

 $\Delta U = 0 \iff U = \text{constante} \qquad (\text{sistema isolado})$ 

ou seja,

A energia interna de um sistema isolado constante.

Enquanto a 1ª lei não limita a transformação integral do trabalho realizado por um sistema em calor, e vice-versa, a 2ª lei impõe limites à conversão de calor em trabalho e, geralmente, é enunciada de dois modos

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Em geral, quando o trabalho realizado por um sistema é positivo, a energia do sistema diminui.

equivalentes, devido a Kelvin, Planck e Clausius. <sup>7</sup>

Não é possível a realização de um processo no qual o único resultado seja a absorção de calor por um corpo e a sua total conversão em trabalho (Kelvin-Planck).

 $(2^{\underline{a}} lei)$ 

Não é possível a realização de um processo no qual o único resultado seja a transferência de calor de um corpo a outro de maior temperatura (Clausius).

A 2<sup>ª</sup> lei determina a direção na qual a evolução de um processo pode ocorrer. Assim, nem toda evolução compatível com a 1<sup>ª</sup> lei satisfaz as condições adicionais impostas pela 2<sup>ª</sup> lei.

Enquanto a energia interna é uma propriedade que caracteriza o estado de um sistema, – uma variável de estado –, o calor e o trabalho são quantidades definidas apenas quando o sistema participa de um processo, ou seja, quando ocorre a variação de alguma variável de estado. Por isso, estão relacionados pela 1ª lei à variação da energia interna. O calor e o trabalho, então, dependem da evolução ou do processo que o sistema está envolvido. Nesse sentido, ao utilizar-se as leis da Termodinâmica, além da necessidade de se analisar o caráter reversível ou irreversível, deve-se também levar em conta, se os processos são isotérmicos, isométricos, isobáricos, adiabáticos, isentrópicos ou politrópicos.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Um terceiro enunciado deve-se a Carathéodory, em 1909.

## 3.3. Entropia e irreversibilidade

A partir da definição de uma nova variável de estado – a entropia – pode-se caracterizar a irreversibilidade dos fenômenos macroscópicos e expressar a  $2^{\underline{a}}$  lei da Termodinâmica de modo mais direto e afirmativo. Sua definição baseia-se nas análises de Carnot sobre o funcionamento das máquinas térmicas, como os motores a vapor das antigas locomotivas (Ap. .1).

A entropia (S) de um sistema, introduzida por Clausius, é uma variável de estado extensiva cuja variação total  $(\Delta S)$  pode ser expressa como

$$\Delta S = \Delta S_{\rm ext} + \Delta S_{\rm int}$$

onde  $\Delta S_{\text{ext}}$  é a parte da variação devida a interação com a vizinhança, e  $\Delta S_{\text{int}}$ , a parte devida a mudanças ocorridas no interior do próprio sistema.

Segundo Clausius, a variação de entropia ( $\Delta S_{\text{ext}}$ ) de um sistema fechado à temperatura T, ao receber reversivelmente uma pequena quantidade de calor Q, é proporcional ao calor recebido, ou seja, <sup>8</sup>

$$\boxed{\Delta S_{\rm ext} = \left. \frac{Q}{T} \right|_{\rm rev}}$$

Por outro lado, a variação de entropia ( $\Delta S_{int}$ ) devida a processos internos nunca é negativa. É positiva para todos os processos que ocorrem espontaneamente, denominados por Planck processos naturais, e nula

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Considerando-se que o calor recebido por um sistema é positivo, e o calor cedido é negativo. A variação de entropia devido a interações com a vizinhança pode ser devida também à troca de partí culas.

para os chamados processos reversíveis, ou seja, a entropia de um sistem devido a processos internos nunca diminui.

#### $\Delta S_{\rm int} \ge 0$

Desse modo, pode-se expressar a 2<sup>ª</sup> lei da Termodinâmica como um princípio de irreversibilidade macroscópica.

A entropia de um sistema isolado nunca decresce.

Ou, equivalentemente, como enunciado por Gibbs,

O estado de equilíbrio de um sistema isolado é um estado de entropia máxima.

De acordo com a  $2^{\underline{a}}$  lei, para processos reversíveis e variações infinitesimais a uma dada temperatura T, a  $1^{\underline{a}}$  lei pode ser expressa como (Gibbs - 1873)

$$dQ_{rev} = TdS = dU - dW$$
(3.4)

onde d $Q_{rev}$  é o calor envolvido, dS é a variação de entropia, dU é a variação de energia interna, e dW é o trabalho realizado pelo sistema sobre o meio externo.

Como a entropia é uma variável de estado, Clausius considera que a variação de entropia de um sistema que participa de qualquer processo (reversível ou não-reversível) entre um estado de equilíbrio inicial *i* e um

estado equilíbrio final f, pode ser calculada por

$$\Delta S = \int_{i}^{f} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \Big|_{\mathrm{rev}}$$
(3.5)

onde dQ representa o calor recebido ou cedido pelo sistema em uma possível evolução reversível.

Assim como a energia interna, do ponto de vista da 1ª e da 2ª lei da Termodinâmica, a entropia só é definida a menos de uma constante, ou seja, apenas variações de energia interna e entropia podem ser determinadas por essas leis. A chamada 3ª lei da Termodinâmica atribui um valor mínimo à entropia, definindo uma escala absoluta.

#### 3.3.1. Entropia em transições de fase

Durante uma transição de fase, como na fusão do gelo em água, a pressão e a temperatura permanecem constantes, até que toda a massa da substância se tenha fundido. Sendo  $T_F$  a temperatura de fusão do gelo a uma dada pressão e, sabendo que, a quantidade de calor, transferida à substância em sua fase sólida (gelo), necessária para a mudança de estado é proporcional à massa m da substância a ser derretida,

$$Q = m L_F$$

onde  $L_{\scriptscriptstyle F}$ é o calor latente de fusão do gelo, a variação de entropia ( $\Delta S)$  da substância pode ser calculada por

$$\Delta S = \frac{Q}{T_F} = \frac{mL_F}{T_F}$$

Assim, a variação de entropia ao se fundir 1 kg de gelo à pressão de 1 atmosfera, quando  $L_F = 79.6$  cal/g, é da ordem de

$$\Delta S = rac{79.6 imes 10^3}{273.15} \simeq 291 \ {
m cal/K} = 1218 \ {
m J/K}$$

### 3.3.2. Entropia em uma expansão livre

Quando um gás molecular, no interior de um recipiente rígido e adiabático, inicialmente confinado em um volume  $V_i$ , é permitido expandir-se livremente de modo a ocupar o volume total  $V_f$  do recipiente, o processo (adiabático) é irreversível.

Nesse processo de expansão livre de um gás, conhecido como experiência de Joule, a temperatura (T) do gás, para baixas densidades, permanece praticamente constante. Nessas circunstâncias, a variação de sua entropia pode ser calculada a partir de uma imaginária evolução isotérmica reversível de um gás ideal entre os volumes  $V_i$  e  $V_f$ .

Como a variação da energia interna de um gás ideal é nula em processos isotérmicos reversíveis, o calor envolvido nesse processo imaginário é igual ao trabalho isotérmico. Desse modo, pode-se expressar a variação de entropia como

$$\Delta S = \frac{W_{\rm isot}}{T}$$

onde

$$W_{\rm isot} = \int_i^f P \, \mathrm{d}V = Nk \, T \int_{V_i}^{V_f} \frac{\mathrm{d}V}{V} = Nk \, T \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Assim, a variação de entropia do gás é dada por

$$\Delta S = S_f - S_i = Nk \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$$
 (expansão livre  $-V_f > V_i$ )

Esse exemplo ilustra o modo pelo qual pode-se calcular a variação de entropia ( $\Delta S_{\text{sist}}$ ) de um sistema em um processo qualquer. Imagina-se um processo reversível que leve o sistema do estado inicial (*i*) ao estado final (*f*), e determina-se a quantidade de calor envolvida no processo, a partir da variação da energia interna do sistema e do trabalho necessário para realizar tal evolução. <sup>9</sup>

Apesar da variação de entropia de um sistema em um processo irreversível poder ser calculada a partir de um processo reversível, a diferença está na variação de entropia ( $\Delta S_{viz}$ ) da vizinhança do sistema. Para um processo reversível, a magnitude da variação de entropia da vizinhança é igual a do sistema,

$$\Delta S_{\rm viz}| = |\Delta S_{\rm sist}|$$

Para um processo não-reversível, as variações devem ser tais que satisfaçam a 2ª lei,

 $\Delta S_{\rm viz} + \Delta S_{\rm sist} > 0$ 

## 3.4. Calores específicos dos sólidos e dos gases

Apesar de determinar a variação de temperatura de um sistema em processos que envolvem apenas a troca de calor, a capacidade térmica (C) de um corpo é uma propriedade extensiva que, além da massa, depende

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Em alguns caso, imaginar tal processo reversível torna-se muito difícil.

também de sua natureza. Definindo-se o calor específico  $(c_m)$ , por

$$c_m = \frac{C}{m}$$

e, o calor específico molar (c), por  $^{10}$ 

$$c = \frac{C}{n}$$

obtém-se propriedades intensivas, que caracterizam cada substância composta ou elemento químico, independentemente da quantidade de amostra da substância que constitui o corpo.

À pressão atmosférica normal (1 atm), o calor específico da água tem um valor praticamente constante, no intervalo de 0 a 100 °C, igual a 1,000 cal/g°C.

Para os líquidos, que são praticamente incompressíveis, experimentalmente, é mais fácil determinar-se o calor específico a pressão constante do que a volume constante. No entanto, teoricamente, é mais fácil determinar-se o calor específico a volume constante, pois não se precisa levar em conta a dilatação térmica do corpo. De acordo com as 1ª e 2ª leis, para um sistema com número fixo de partículas, em processos reversíveis, tais que o trabalho realizado só envolve a pressão e o volume, pode-se escrever

$$dQ_{rev} = dU + PdV = TdS$$
  
= d(U + PV) - VdP = TdS (3.6)

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Do mesmo modo que para a capacidade térmica, deve-se distinguir calores específicos a volume constante  $(c_v)$ , a pressão constante  $(c_P)$ , a magnetização constante  $(c_M)$ , a campo magnético constante  $(c_H)$  ou, em geral, a um parâmetro X constante  $(c_X)$ .

Desse modo, a capacidade térmica a volume constante é dada por

$$C_V = \left. \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \right|_V = \left. \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0$$

e, a capacidade térmica a pressão constante, por

$$C_P = \left. \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \right|_P = \left. \frac{\partial}{\partial T} (U + PV) \right|_P = \left. T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P > 0$$

Substância	c (cal/g°C)	$\mu(g/mol)$	$c \; (cal/mol^{\circ}C)$
Alumínio	0,215	27,0	5,82
Carbono	0,121	12,0	$1,\!46$
Cobre	0,0923	$63,\!5$	$5,\!85$
Chumbo	0,0305	207,0	$6,\!32$
Prata	0,0564	108,0	6,09
Tungstênio	0,0321	184,0	$5,\!92$

Tabela 3.1: Calor específico molar de alguns sólidos.

Para os sólidos, os calores específicos a volume e a pressão constantes são praticamente iguais e, desde 1819, Dulong e Petit mostraram que o calor específico molar (c) das substâncias sólidas, principalmente dos metais, à temperatura ambiente, era uma constante da ordem de 6 cal/mol<sup>°</sup>C (Tab. 3.1), ou seja,  $c \simeq 3R$ .

Esse comportamento exibido pelos metais, denominado lei de Dulong-Petit, foi utilizado para corrigir as massas atômicas de várias substâncias.



Figura 3.1: Variação do calor específico molar com a temperatura.

Com a obtenção de baixas temperaturas, além do desvio já acentuado do carbono, desvios no comportamento dos próprios metais mostraram que os valores dos calores específicos diminuíam acentuadamente com a temperatura abaixo de um valor crítico  $(T_D)$ , denominada temperatura de Debye (Fig. 3.1). Esse fato explica o desvio da lei de Dulong-Petit exibido pelo carbono pois, enquanto a temperatura Debye do chumbo é 88 K, muito abaixo da temperatura ambiente normal, a do carbono é da ordem de 1860 K. Portanto, à temperatura ambiente, o carbono encontra-se muito abaixo de sua temperatura crítica. Para os gases, que são substâncias facilmente compressíveis, deve-se fazer a distinção entre os calores específicos a volume e a pressão constantes. Assim, para um gás ideal, cuja energia interna depende do número de moléculas e da temperatura, pode-se escrever a 1ª lei para um processo reversível, no qual não se altera o número de moléculas, como

$$\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}} = C_V \,\mathrm{d}T + P\mathrm{d}V$$

e, de acordo com a equação de Clapeyron (PV = nRT),

$$\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}} = (C_V + nR)\,\mathrm{d}T - V\mathrm{d}P \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\Big|_{\mathrm{rev}} = C_V + nR - V\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}$$

o que implica que a relação entre os calores específicos molares para um gás ideal é dada pela relação de Mayer.

$$c_P - c_V = R$$

A relação de Mayer expressa o fato de que para um gás, é mais fácil variar a temperatura em um processo a pressão constante, do que a volume constante.

Apesar das pequenas discrepâncias com a relação de Mayer mostradas na Tab. 3.2, as grandes discrepâncias apresentadas pelo valor do parâmetro  $\gamma = c_P/c_V$  indicam que, para um número fixo de moléculas, apesar de só depender da temperatura, a energia interna (U) de um gás praticamente ideal, determinada por <sup>11</sup>

$$U = n \int_0^T c_V \, \mathrm{d} T$$

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> A rigor, a energia interna é definida a menos de uma constante arbitrária  $(U_{\circ})$ , do mesmo modo que a energia de uma partícula em um campo conservativo. Como a energia interna do gás ideal é proporcional à temperatura, usualmente, arbitra-se que  $U_{\circ} = U(T = 0) = 0$ .

Gás	$c_{_P} ~({ m J/mol.K})$	$c_{V} (J/mol.K)$	$c_P - c_V ~(J/mol.K)$	$\gamma = c_{_P}/c_{_V}$
He	20,9	$12,\!6$	$^{8,3}$	$1,\!659$
Ar	20,9	12,5	8,4	$1,\!672$
Hg	20,9	12,5	8,4	$1,\!672$
$O_2$	29,3	20,9	8,4	1,402
CO	29,3	21,0	$^{8,3}$	$1,\!395$
$Cl_2$	34,1	25,1	$_{9,0}$	$1,\!359$
$SO_2$	$40,\!6$	31,4	$^{9,2}$	$1,\!293$
$\mathtt{C}_2\mathtt{H}_6$	$51,\!9$	$43,\!1$	8,8	1,204

Tabela 3.2: Relação entre os calores específicos molares de alguns gases.

não é uma função universal, ou seja, depende da natureza do gás.

Para os gases monoatômicos, o calor específico molar a volume constante e a energia interna são dados por

$$c_{_V} = rac{3}{2}R \qquad \Longrightarrow \qquad U = rac{3}{2}nRT = rac{3}{2}NkT \qquad \qquad ( ext{gases monoatômicos})$$

para os gases diatômicos, por

$$c_V = \frac{5}{2}R \implies U = \frac{5}{2}nRT = \frac{5}{2}NkT$$
 (gases diatômicos)

e, para gases poliatômicos, por

$$c_v \ge 3R \implies U \ge 3nRT = 3NkT$$
 (gases poliatômicos)

Levando-se em conta a hipótese atômica, O calor específico representa a capacidade de uma substância absorver energia (calor) estatisticamente, em nível microscópico, que não pode ser expressa pela realização de trabalho macroscópico. Nesse sentido, gases constituídos por moléculas diatômicas teriam maior capacidade de absorver energia do que aqueles constituídos por moléculas monoatômicas. De fato, a primeira explicação para as diferenças dos valores dos calores específicos dos gases, baseada na Teoria Cinética dos Gases, foi feita por Clausius, em 1857, ao supor que, além da energia cinética de translação, a energia de uma molécula poderia conter termos devido a rotações e vibrações da molécula, ou seja, tinha-se que admitir que as moléculas tivessem estrutura interna, não fossem apenas partículas. Do ponto de vista mecânico, diz-se que uma molécula, além dos graus de liberdade associados à translação, pode possuir também outros graus de liberdade, como os associados a rotação e a vibração.

De acordo com o valor experimental do calor específico molar, a energia média da moléculas  $(\langle \epsilon \rangle)$  de uma gás ideal monoatômico é dada por

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} kT$$

e, levando-se em conta a equação de Clapeyron, Eq. 3.1, pode-se expressar a pressão como

$$P = \frac{2}{3}\frac{U}{V} = \frac{2}{3}v$$

ou seja, a pressão de um gás ideal molecular monoatômico é proporcional à densidade de energia (u = U/V).

## 3.5. Potenciais químicos e termodinâmicos

A energia de um sistema de partículas pode ser alterada também ao se adicionar ou subtrair novas partículas, distintas ou de mesma espécie, como ocorre em uma reação química. O potencial químico ( $\mu$ ) foi introduzido por Gibbs, em 1875, ao tratar as reações químicas como processos termodinâmicos, expressando a variação da energia interna de um sistema, em processos reversíveis, como

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{i} \mu_i \mathrm{d}N_i$$

onde  $P \in V$  são a pressão e o volume,  $N_i$  é o número de partículas do tipo *i*, e  $\mu_i$  é o potencial químico associado, que representa a energia necessária para variar de uma unidade o número de partículas do tipo *i*. Essa expressão mostra que a energia interna (U) de um sistema, para um processo reversível, é uma função monotonicamente crescente da entropia (S), ou seja,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X = T > 0$$

onde X representa o volume (V), a magnetização ( $\mathcal{M}$ ), a polarização ( $\mathcal{P}$ ), o número de partículas (N) ou qualquer outra grandeza extensiva associada ao trabalho realizado pelo sistema sobre o meio externo.

Para sistemas simples com apenas um tipo de partícula, para os quais o trabalho pode ser expresso apenas pela variação do volume, levando-se em conta que a energia interna (U) é extensiva e, portanto, função natural das variáveis extensivas (S, V, N), ao se multiplicar as variáveis extensivas associadas por um parâmetro real

 $\lambda$ , implica

$$\begin{cases} \lambda S = S' \\ \lambda V = V' \\ \lambda N = N' \end{cases} \implies \lambda U = U'(S', V', N')$$

Derivando a expressão anterior com relação ao parâmetro  $\lambda,$ uma vez que as variáveis intensivas não se alteram, obtém-se

$$U = \frac{\mathrm{d}U'}{\mathrm{d}\lambda} = \underbrace{\frac{\partial U'}{\partial S'}}_{T} \underbrace{\frac{\mathrm{d}S'}{\mathrm{d}\lambda}}_{S} + \underbrace{\frac{\partial U'}{\partial V'}}_{-P} \underbrace{\frac{\mathrm{d}V'}{\mathrm{d}\lambda}}_{V} + \underbrace{\frac{\partial U'}{\partial N'}}_{\mu} \underbrace{\frac{\mathrm{d}N'}{\mathrm{d}\lambda}}_{N} = TS - PV + \mu N$$

Assim, o potencial químico pode ser determinado por

$$\mu = \frac{1}{N}(U - TS + PV) = \frac{1}{N}(F + PV) = \frac{G}{N}$$

onde F = U - TS é a função de Helmholtz e  $G = U - TS + PV = F + PV = \mu N$  é a função de Gibbs.

O significado das funções de estado F e G, também introduzidas por Gibbs, em 1875, é análogo ao da energia potencial de uma partícula em um campo conservativo.<sup>12</sup>

Considerando que, a variação de entropia de um sistema em um processo de troca de calor com o meio externo, pode ser escrita como

$$\Delta S = rac{Q}{T} + \Delta S_{ ext{int}}$$

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Onde a variação de energia potencial é igual ao trabalho.

pode-se expressar a 1ª lei como

$$T\Delta S - T\Delta S_{ ext{int}} = \Delta U + W$$

Uma vez que  $\Delta S_{\text{int}}$  nunca é negativa, implica que

$$\Delta U \le T \Delta S - W \tag{3.7}$$

ou seja,

O estado de equilíbrio de um sistema isolado é um estado no qual a energia interna assume um valor mínimo.

A função de Helmholtz, também chamada de energia livre, para pequenas variações pode ser expressa como

$$\Delta F = \Delta U - S \Delta T - T \Delta S$$

De acordo com a Eq. 3.7, obtém-se

$$\Delta F \le -S\Delta T - W$$

Assim, para processos isotérmicos reversíveis, o trabalho realizado por um sistema é dado pela variação da função de Helmholtz.

$$W_{\rm isot} = -\Delta F$$

Por outro lado, para sistemas nos quais o trabalho é dado por PdV, resulta que

$$\Delta F \le 0$$
 (V, T constantes)

ou seja,

O estado de equilíbrio de um sistema em processos isotérmicos e isométricos é um estado no qual a função de Helmholtz assume um valor mínimo.

Analogamente, expressando-se a função de Gibbs como

$$\Delta G = \Delta F + P \Delta V + V \Delta P$$

obtém-se

 $\Delta G \leq -S\Delta T - V\Delta P$ 

e, para sistemas nos quais o trabalho é dado por PdV, resulta que

 $\Delta G \leq 0$  (T, P constantes)

ou seja,

O estado de equilíbrio de um sistema em processos isotérmicos e isobáricos é um estado no qual a função de Gibbs assume um valor mínimo.

Essa é a origem para referir-se as funções de Gibbs e Helmholtz como potenciais termodinâmicos.

## 3.6. A 3ª- lei da Termodinâmica

Diferentemente das 1<sup>ª</sup> e 2<sup>ª</sup> leis, que são utilizadas em qualquer problema termodinâmico, a 3<sup>ª</sup> lei, enunciada originalmente por W. Nernst, em 1906, só é evocada quando se necessita tabular valores absolutos da entropia, ou se trabalha em baixas temperaturas. Segundo Nernst, o fato do calor específico tender a zero com a temperatura, decorre da hipótese de que qualquer variação de entropia também tende a cessar quando a temperatura de um sistema se aproxima lentamente do zero absoluto.

Desse modo, pode-se considerar que o valor da entropia a 0 K é uma constante arbitrária. No entanto, de acordo com Planck, levando-se em conta o comportamento quântico dos sistemas essa constante tem valor nulo. Assim, a chamada 3ª lei da Termodinâmica pode ser enunciada como

A entropia de qualquer sistema se anula quando sua temperatura se aproxima lentamente de 0 K.

# 3.7. Entropia e potencial químico de um gás ideal molecular monoatômico

Uma vez que, para um gás ideal monoatômico com N moléculas, a capacidade térmica a volume constante  $(C_V)$  não depende da temperatura e é igual a  $\frac{3}{2}Nk$ , além da energia interna, a partir da equação de estado de Clapeyron e das leis da Termodinâmica, pode-se determinar também a variação da entropia do sistema, pois

$$\mathrm{d}S = \frac{3}{2}Nk\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N$$

implica

$$S = \frac{3}{2}Nk\int\frac{dT}{T} + Nk\int\frac{dV}{V} - \int\frac{\mu}{T}\,dN = \frac{3}{2}Nk\ln T + Nk\ln V + S_{o}(T_{o}, V_{o}, T, N)$$
(3.8)

onde  $S_{\circ}$  é uma função indeterminada dos valores de referência  $T_{\circ}$  e  $V_{\circ}$ , da temperatura T e do número de moléculas N, a menos que se conheça a dependência do potencial químico com a temperatura e com o número de moléculas.

A Eq. 3.8 não é compatível com o fato da entropia ser uma variável extensiva, pois dividindo-se o sistema em duas partes 1 e 2, e calculando-se as entropias  $(S_1 e S_2)$  de cada parte, resulta que

$$S \neq S_1 + S_2$$

Tal fato é conhecido como paradoxo de Gibbs, e pode ser contornado expressando-se a entropia em função da pressão,

$$S = \frac{5}{2}Nk\ln T - Nk\ln P + S_{o}(T_{o}, P_{o}, T, N)$$
(3.9)

e argumentando-se que para a entropia ser uma propriedade extensiva, o termo $S_{\rm o}$ deve ser proporcional ao número de moléculas, isto é

$$S_{o} = Nks_{c}$$

Desse modo, decorre que

$$S = Nk \left[ s_{\circ} + \ln \left( \frac{T^{5/2}}{P} \right) \right] = Nk \ln \left( a \frac{T^{5/2}}{P} \right)$$
$$= Nk \ln \left( b \frac{V}{N} T^{3/2} \right) = Nk \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + s'_{\circ} \right]$$
(3.10)

onde  $s_{\mathsf{o}} = \ln a, \ b = a/k$  e  $s'_{\mathsf{o}} = \ln b = s_{\mathsf{o}} - \ln k.$ 

Apesar de resolver o problema da extensividade, a Eq. 3.10 implica que a entropia tende a infinito, quando a temperatura se aproxima de zero, violando a chamada  $3^{a}$  lei da Termodinâmica. Esse resultado indica que a Eq. 3.10 só expressa a entropia de uma gás molecular no limite clássico de temperaturas moderadas e baixas densidades, ou seja, para temperaturas maiores que um certo valor crítico  $(T_c)$ ,

$$T \gg T_c \sim \left(\frac{N}{bV}\right)^{2/3}$$
 (limite clássico)

A partir, então, do resultado corrigido para a entropia, dado pela Eq. 3.10, pode-se obter e expressar o potencial químico associado a um gás molecular no limite clássico como

$$u = \frac{1}{N} \left( \underbrace{U + PV}_{\frac{5}{2}NkT} - TS \right) = kT \left[ \frac{5}{2} - \ln \left( b \frac{V}{N} T^{3/2} \right) \right] = kT \left[ \ln \left( \frac{N}{V} \right) - \ln \left( c T^{3/2} \right) \right]$$
$$= kT \ln \left( \frac{n}{n_c} \right) = kT \ln \left( \frac{N}{N_d} \right) = 3kT \ln \left( \frac{\Lambda}{\ell} \right) \sim kT \ln \left( \frac{T_c}{T} \right)^{3/2}$$
(3.11)

onde  $c = b e^{-5/2}$ , n = N/V é a densidade de moléculas,  $\ell = (V/N)^{1/3}$  é uma estimativa da distância média entre moléculas, e os valores críticos são definidos por

$$\begin{cases} n_c = c T^{3/2} \\ N_d = V n_c \\ \Lambda = \left(\frac{1}{n_c}\right)^{1/3} = \left(\frac{1}{c}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{T}\right)^{1/2} \\ T_c \sim \left(\frac{N}{cV}\right)^{2/3} \end{cases}$$

(densidade efetiva de estados)

(número de degeneração)

(comprimento de onda térmico)

(temperatura crítica)

Assim, a condição de aplicabilidade das Eq. 3.10 e 3.11, ou a condição que define o limite clássico de um gás ideal molecular, pode ser expressa por qualquer uma das seguintes relações equivalentes

$$\begin{cases} n \ll n_c \\ N \ll N_d \\ l \gg \Lambda \\ T \gg T_c \end{cases} (\text{limite clássico})$$

A Eq. 3.11 mostra que, no limite clássico, de baixa densidade e alta temperatura, o potencial químico de um gás molecular tem valor negativo.

O critério para a validade do limite clássico pode ser obtido a partir do princípio da incerteza de

Heisenberg, o qual estabelece que as dispersões  $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \sigma_{p_x}, \sigma_{p_y}, \sigma_{p_z})$  associadas aos valores médios da posição (x, y, z) e do momentum  $(p_x, p_y, p_z)$  de uma partícula, satisfazem as chamadas relações de incertezas,

$$egin{aligned} &\sigma_x\,\sigma_{p_x}\gtrsim h \ &\sigma_y\,\sigma_{p_y}\gtrsim h \ &\sigma_z\,\sigma_{p_z}\gtrsim h \end{aligned}$$

onde  $h \simeq 6.626 \times 10^{-34}$  J.s é a constante universal introduzida por Planck, em 1901, em seu trabalho sobre a radiação de corpo negro, denominada constante de Planck.

Para um gás ideal molecular, com N moléculas, em equilíbrio térmico à temperatura T, em um volume V, devido ao movimento caótico, o valor médio do momentum de cada partícula é nulo ( $\langle p_x \rangle = \langle p_y \rangle = \langle p_z \rangle = 0$ ) e, portanto, as dispersões associadas são expressas por

$$\begin{cases} \sigma_{p_x}^2 = \langle p_x^2 \rangle \\ \sigma_{p_y}^2 = \langle p_y^2 \rangle \\ \sigma_{p_z}^2 = \langle p_z^2 \rangle \end{cases} \implies \sigma_{p_x}^2 + \sigma_{p_y}^2 + \sigma_{p_z}^2 = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_x^2 \rangle + \langle p_x^2 \rangle = \langle p^2 \rangle \end{cases}$$

Considerando que as incertezas  $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  nas posições são dadas pela distância média (l) entre as molé-

culas, ou seja,

$$l = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \simeq \sigma_x \simeq \sigma_y \simeq \sigma_z$$

pode-se expressar a condição para o limite clássico como

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \left(\underbrace{\sigma_{p_x}^2 + \sigma_{p_y}^2 + \sigma_{p_z}^2}_{\langle p^2 \rangle = 2m\langle \epsilon \rangle}\right) \gg h^2 \qquad \Longleftrightarrow \qquad \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \ll \frac{2mk}{h^2}T$$

onde m é a massa de uma molécula e  $\langle \epsilon \rangle \simeq kT$  é a energia média das moléculas de um gás ideal monoatômico em equilíbrio térmico à temperatura T.

Assim, o limite clássico pode ser expresso como

$$T \gg T_c \sim \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \qquad \Longleftrightarrow \qquad \frac{N}{V} \Lambda^3 \ll 1$$

Desse modo, apesar de, a partir de relações empíricas para a capacidade térmica e para a equação de estado, se obter expressões e fórmulas que exibem a dependência correta para a entropia e para o potencial químico do gás ideal, como função do número de moléculas, do volume e da temperatura, as constantes (a, b, c) só são determinadas levando-se em conta o comportamento quântico das moléculas de um gás.

Para a Mecânica Estatística, um gás é qualquer sistema de partículas quase independentes, que interagem apenas para permitir que o sistema alcance um estado de equilíbrio macroscópico termodinâmico. Nesse sentido, todo sistema gasoso abaixo da temperatura crítica, para o qual deve-se considerar o comportamento

quântico é dito um gás degenerado, e qualquer gás que satisfaz o limite clássico do gás ideal molecular e, portanto, acima da temperatura crítica, é dito um gás não-degenerado.

O compromisso entre a densidade e a temperatura, que caracteriza a degenerescência de um gás, pode ser visualizado na Fig. 3.2, onde a linha pontilhada define os valores críticos que separam as regiões clássicas e quânticas. Para temperaturas e densidades abaixo da linha crítica, o gás é degenerado e deve ser tratado como um sistema quântico. Para temperaturas e densidades acima da linha crítica, o gás é não-degenerado e pode ser tratado como um sistema clássico.



Figura 3.2: Gases degenerados e não-degenerados.

A tabela 3.3 mostra a temperatura crítica e as correspondentes densidades de alguns sistemas gasosos.

sistemas	$N/V~({ m cm}^{-3})$	$T_c$ (K)
$\mathtt{H}_2$	$2 \times 10^{19}$	$\sim 10^{-1}$
$^{4}$ He	$2 \times 10^{22}$	$\sim 4$

Tabela 3.3: Valores críticos de densidade e temperatura de alguns gases.

A constante  $b = (2m\pi k/h^2)^{3/2}e^{5/2}$ , onde *m* é a massa de uma molécula, *k* é a constante de Boltzmann e *h* é a constante de Planck, foi determinada por Sackur, em 1911, e por Tetrode, em 1912, que obtiveram a expressão que permite calcular os valores absolutos da entropia e do potencial químico de um gás molecular monoatômico, a partir da então, denominada fórmula de Sackur-Tetrode.

$$S = Nk \ln\left[\frac{V}{N} \left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{5/2}\right] = Nk \left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln\frac{2m\pi kT}{h^2} + \ln\frac{V}{N}\right)$$
(3.12)

Assim, a partir do cálculo da constante  $c = be^{-5/2} = (2m\pi k/h^2)^{3/2}$ , os parâmetros críticos podem ser determinados por

$$\begin{cases}
n_c = \left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} \\
N_d = V \left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} \\
\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\pi kT}} \\
T_c = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}
\end{cases}$$

Uma vez que a energia média das moléculas ( $\langle \epsilon \rangle$ ) de um gás à temperatura T é da ordem de kT, o parâmetro  $\Lambda$  está relacionado ao chamado comprimento de onda térmico de L. de Broglie ( $\lambda_{dB}$ ),

$$\lambda_{\rm dB} = \frac{h}{\sqrt{\langle p^2 \rangle}} = \frac{h}{\sqrt{2m\langle \epsilon \rangle}} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} = \sqrt{\pi}\,\Lambda$$

Assim, para processos isotérmicos, de um estado inicial i a um estado final j, a entropia cresce com o volume

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad (T = \text{constante})$$

cresce com a temperatura, para processos isométricos

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_f}{T_i}$$
 (V = constante)

e para processos isobáricos

$$\Delta S = \frac{5}{2} Nk \ln \frac{T_f}{T_i} \qquad (P = \text{constante})$$

Como a temperatura é proporcional à energia média das moléculas ( $T \sim U/N$ ), pode-se escrever a entropia em função apenas das variáveis extensivas,

$$S(U, V, N) = Nk \ln \left[ d \frac{V}{N} \left( \frac{U}{N} \right)^{3/2} \right]$$
(3.13)

onde 
$$d \simeq \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} e^{5/2}$$
 .

Essa é a dependência natural da entropia, como uma propriedade extensiva, que mostra o comportamento monotonicamente crescente com a energia e com o volume.

De maneira recíproca, pode-se expressar a energia de um gás ideal molecular, como função do número de moléculas, da entropia e do volume,

$$U(S,V,N) = N\left(\frac{N}{dV}\right)^{2/3} e^{2S/3Nk}$$
(3.14)

A dependência correta e completa da entropia e da energia de um sistema só pode ser corretamente determinada a partir da Mecânica Estatística. Mas, uma vez conhecida essa dependência, em função das variáveis extensivas que caracterizam o estado termodinâmico do sistema, pode-se determinar as relações termodinâmicas, como as equações de estado, como consequências da 1ª e 2ª leis. Esse é o procedimento adotado na Mecânica Estatística.

Por exemplo, a partir da Eq. 3.14 e de acordo com as  $1^{a}$  e  $2^{a}$  leis, para processos reversíveis,

 $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$ 

obtém-se

$$\begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{2}{3Nk}U \implies U = \frac{3}{2}NkT \\ \implies \qquad \begin{cases} PV = NkT \\ U + PV = \frac{5}{2}NkT \\ U + PV = \frac{5}{2}NkT \\ \end{cases} \\ P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{2}{3}\frac{U}{V} \implies PV = \frac{2}{3}U \\ \end{pmatrix} \\ \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \frac{U}{N} - \frac{2S}{3Nk}\frac{U}{N} = kT \left\{\frac{3}{2} - \ln\left[d\frac{V}{N}\left(\frac{U}{N}\right)^{3/2}\right]\right\} = \left[kT\ln\left(\frac{N}{V}\frac{1}{cT^{3/2}}\right) = \mu\right] \\ C_{V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \left[\frac{3}{2}Nk = C_{V}\right] \\ C_{P} = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right)_{P,N} = \left[\frac{5}{2}Nk = C_{P}\right] \end{cases}$$

De maneira análoga, essas relações termodinâmicas podem ser obtidas, a partir da própria expressão para a entropia (Eq. 3.13).

Uma vez que

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

de acordo com a 1ª e a 2ª lei para processos reversíveis, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{U} \implies \qquad \boxed{U = \frac{3}{2} NkT} \implies \qquad \boxed{S = Nk \ln \left[c \frac{V}{N} T^{3/2}\right]} \\ &\Rightarrow \qquad \boxed{P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}} \\ \frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{Nk}{V} \implies \qquad \boxed{PV = NkT} \implies \qquad \boxed{S = Nk \ln \left[a \frac{T^{3/2}}{P}\right]} \\ \frac{\mu}{T} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = k \left\{\frac{5}{2} - \ln \left[\frac{U}{N} \left(\frac{U}{N}\right)^{3/2}\right]\right\} \implies \qquad \boxed{\mu = kT \ln \left(\frac{N}{V} \frac{1}{c T^{3/2}}\right)} \\ C_{V} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \left[\frac{3}{2} Nk = C_{V}\right] \\ C_{P} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = \left[\frac{5}{2} Nk = C_{P}\right] \end{aligned}$$

Tal método foi utilizado por Gibbs e Einstein para deduzir as relações termodinâmicas entre as variáveis de estado associadas a diversos sistemas físicos.

Como teoria fenomenológica, a Termodinâmica não possibilita a previsão correta dos parâmetros que caracterizam um sistema macroscópico, nem a determinação das equações de estado. A Mecânica Estatística, a partir da determinação teórica da entropia, vai fornecer os meios para a interpretação e a previsão mais correta de várias relações empíricas, como a equação de Clapeyron e a lei de Curie, e a determinação, também mais correta, de vários parâmetros como os calores específicos molares dos gases e dos sólidos cristalinos como os metais, e a susceptibilidade magnética de substâncias paramagnéticas e ferromagnéticas.

# 3.8. Entropia da radiação de corpo negro

Independentemente da natureza do fenômeno, uma vez determinada, teórico ou empiricamente, a equação de estado de um sistema, as leis da Termodinâmica permitem estabelecer outras relações entre as diversas variáveis de estado do sistema, como a energia, a entropia, os calores específicos e os potenciais químicos. Um exemplo típico é a determinação da lei de Stefan-Boltzmann para a radiação de corpo negro, a partir do conhecimento da relação entre a pressão e a densidade de energia da radiação.

A radiação eletromagnética, em equilíbrio térmico, em uma cavidade, conhecida como radiação de corpo negro, em muitos aspectos, tem um comportamento análogo ao de um gás molecular em equilíbrio térmico, em um dado volume. Ou seja, comporta-se como um gás constituído por partículas livres, denominadas fótons, cuja pressão é também proporcional à densidade de energia. No entanto, diferentemente das moléculas de um gás, os fótons têm massa nula e estão associados a uma mesma velocidade, a velocidade da luz no vácuo,  $c \simeq 3.0 \times 10^8$  m/s.

Segundo Einstein e Compton, para uma onda eletromagnética plana monocromática, a energia  $(\epsilon)$  e o

momentum (p) dos fótons associados são proporcionais à frequência  $(\nu)$  da radiação.

 $\epsilon=h\nu=pc$ 

onde  $h \simeq 6,626 \times 10^{-34}$  J.s é a constante de Planck.

Assim, pode-se considerar a radiação eletromagnética de frequência arbitrária, em uma cavidade, como um gás de fótons de diversas energias, que do mesmo modo que as moléculas de um gás, exerce pressão sobre as paredes da cavidade. Como ondas planas incoerentes de diversas frequências não interferem entre si, os fótons comportam-se como um gás ideal, entretanto, de natureza não molecular.

A Eletromagnetismo de Maxwell, ainda, associa à radiação eletromagnética em equilíbrio térmico à temperatura T, em uma cavidade de volume V, uma pressão (P) também proporcional à densidade de energia u = U/V,

$$P = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}\frac{U}{V}$$

onde U é a energia total da radiação.

Como a radiação em uma cavidade resulta da superposição de várias componentes monocromáticas, a densidade de energia pode ser expressa como

$$u = \int u_
u \, \mathrm{d}
u$$

onde  $\nu$  e  $u_{\nu}$  são a frequência e a densidade de energia associadas a cada componente monocromática.

Conforme as considerações de Kirchoff (1859), a densidade espectral de energia e, portanto, a densidade

de energia total para a radiação de corpo negro só depende da temperatura, de modo que

$$\mathrm{d}U = V\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}\right)\mathrm{d}T + u\,\mathrm{d}V$$

Assim, pode-se escrever a 1ª e 2ª leis como

$$T \,\mathrm{d}S = V\left(rac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}
ight) \mathrm{d}T + \underbrace{(u+P)}_{4u/3} \mathrm{d}V$$

Considerando, então, a entropia da radiação de corpo negro como função da temperatura e do volume, S(T, V), implica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = \frac{V}{T} \left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}\right)$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \frac{4}{3}\frac{u}{T}$$

ou seja,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{1}{T} \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = \frac{4}{3} \left( \frac{1}{T} \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} - \frac{u}{T^2} \right) \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = 4 \frac{u}{T}$$

Desse modo, obtém-se a lei de Stefan-Boltzmann



e, uma vez que

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = 4aVT^{4} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \frac{4}{3}aT^{3} \end{cases} \implies \qquad \boxed{S = \frac{4}{3}aVT^{3}}$$

obtém-se também a relação entre a energia e a entropia <sup>13</sup>

$$S = \frac{4}{3} \left( aVU^3 \right)^{1/4} \qquad \Longrightarrow \qquad U = \left[ \frac{(3S/4)^4}{aV} \right]^{1/3}$$

<sup>13</sup> Esses resultados baseiam-se na  $3^{\underline{a}}$  lei, considerando que S(0) = 0.

De acordo com as leis da Termodinâmica,

$$\begin{cases} \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V} = \frac{3}{4}\frac{S}{U} \\ \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U} = \frac{1}{4}\frac{S}{V} \end{cases} \implies \qquad P = \frac{1}{3}\frac{U}{V} \end{cases}$$

Comparando-se as expressões para as energias do gás ideal molecular ( $U \sim NT$ ) e do gás de fótons ( $U \sim VT^4$ ), em equilíbrio térmico à temperatura T, em um recipiente fechado de volume V, pode-se concluir que, em uma expansão isotérmica,

- ▷ a densidade de moléculas e de energia do gás ideal molecular diminuem;
- ▷ a densidade de energia do gás de fótons permanece constante.

Do ponto de vista microscópico, ao aumentar isotermicamente o volume do recipiente que encerra um gás molecular, uma vez que não se altera o número total de moléculas e a energia, a concentração de moléculas e a densidade de energia decrescem. No caso da radiação de corpo negro, o aumento da energia com o volume, significa que o número de fótons também aumenta para manter a densidade de energia constante, ou seja, ao variar o volume da cavidade isotermicamente, as paredes geram mais radiação, tal que a densidade de energia permaneça constante.

Assim, a quantidade de fótons em uma cavidade, ao contrário do número de moléculas do gás em um recipiente fechado, é um número indefinido que depende da temperatura. O número de fótons se ajusta para

manter a densidade de energia constante e o potencial químico nulo,

$$\mu \sim U - TS + PV = aVT^4 - \frac{4}{3}aVT^4 + \frac{1}{3}aVT^4 = 0$$

Pode-se dizer que a radiação de corpo negro resulta da criação e aniquilação contínua de fótons no interior da cavidade.
### Capítulo 4

# Limites dos gases ideais degenerados

Mesmo sem todas as ferramentas da Mecânica Estatística, é possível, a partir do estudo de sistemas de partículas (como os gases moleculares) que só interagem durante curtíssimos intervalos de tempo, em relação ao período no qual praticamente não interagem, estabelecer e desenvolver alguns conceitos gerais que se aplicam à descrição de outros sistemas que não os gases.

Seja N o número total de partículas de um gás composto por partículas de mesma espécie, e G o número de estados <sup>1</sup> distintos acessíveis a essas partículas. A razão (N/G) entre esses números permite a divisão

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> De maneira geral, o estado de uma partícula é qualquer condição possível, caracterizada por valores de grandezas como a

dos gases em duas classes: não-degenerados e degenerados.

 $\left\{ egin{array}{ll} N/G \ll 1 & ({
m gases n ilde a ilde o} - {
m degenerados}) \ N/G \ge 1 & ({
m gases degenerados}) \end{array} 
ight.$ 

Gases degenerados evidenciam a natureza quântica dos constituintes de um sistema, que se reflete em seu comportamento macroscópico. Em geral, esse comportamento manifesta-se em baixas temperaturas, altas pressões ou altas densidades, quando, então, o número de estados ocupados é menor ou igual ao número de partículas do sistema.

### 4.1. Densidade de estados

Para a quantificação desses conceitos, inicialmente, é necessário determinar uma expressão para o número de estados  $G(V, \vec{p})$  acessíveis às partículas, essencialmente livres de um gás, contidas em um volume V e com momenta que variam de zero a um dado valor  $p = |\vec{p}|$ .

Do ponto de vista da Mecânica Clássica, a energia ( $\epsilon$ ) de uma partícula de massa m, em um campo conservativo, pode ser expressa em função de sua posição (x, y, z) e momentum  $(p_x, p_y, p_z)$ , como

$$\epsilon = \epsilon_P(x, y, z) + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

posição e o momentum, ou a energia, que se pode associar a uma partícula.

onde  $\epsilon_P(x, y, z)$  é a energia potencial da partícula sob a ação do campo.

Desse modo, a evolução do estado da partícula pode ser representada no chamado espaço de fases  $\mu$  de dimensão seis, onde cada ponto de coordenadas  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ , compatível com um dado valor de energia  $\epsilon$ , caracteriza o estado dinâmico da partícula.



Figura 4.1: Possível trajetória de uma partícula em seu espaço de fase, a partir de um ponto inicial O.

Para partículas que se movem apenas ao longo de uma direção x, com momentum p, o espaço de fases é um "plano" (x, p) onde a evolução de cada partícula pode ser visualizada como uma curva nesse plano (Figura 4.1).

Cada ponto desse plano, compatível com a energia e outros vínculos externos, representa um *estado* possível para a partícula, e a área  $(\int dx dp)$  de uma região desse plano que engloba esses pontos é proporcional ao número de estados acessíveis à partícula.

Nesse contexto, utilizando-se de um argumento devido a Tetrode, <sup>2</sup> o número de estados acessíveis a cada

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Esse argumento foi também utilizado por Bose, em 1924, ao deduzir a fórmula de Planck para a radiação de corpo negro.

uma das partículas livres de um gás contido em um recipiente de volume V, com momenta menores que um dado valor p, pode ser expresso pela razão entre o volume no espaço de fases de dimensão seis, associado a uma única partícula, cujo momentum varia de zero até o valor p, e o volume mínimo  $(h^3)$  permitido pelo princípio da incerteza de Heisenberg, <sup>3</sup> ou seja,

$$G = rac{2}{h^3} \int d^3 \vec{x} d^3 \vec{p} = 2 \; rac{V}{h^3} \left( rac{4\pi}{3} \; p^3 
ight)$$

onde h é a constante de Planck, o termo entre parênteses é o volume no espaço dos momenta e o fator 2 representa a degenerescência (devido ao spin ou polarização) associada a cada estado de *momentum* (ou energia) definido.

De acordo com as relações entre o momentum (p) e energia  $(\epsilon)$  para uma partícula livre, de massa m e velocidade c, denominadas relações de dispersão,

$$\left\{ \begin{array}{ll} p=\sqrt{2m\epsilon} & ({\rm partículas\ massivas})\\ & {\rm não-relativísticas}) \end{array} \right. \\ p=\epsilon/c & ({\rm partículas\ ultra-relativísticas,}\\ & {\rm não-massivas;\ fótons,\ fónons,\ ...} \end{array} \right.$$

$$\sigma_x \, \sigma_p \big|_{\min} \simeq h$$

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> O princípio da incerteza de Heisenberg estabelece que o limite mínimo para as incertezas (dispersões) associadas às medidas de cada par de variáveis canonicamente conjugadas, como o *momentum* e a posição em uma dada direção, é da ordem da constante de Planck (h), ou seja,

pode-se expressar o número de estados acessíveis a cada partícula de um gás, como função da energia por

$$G(\epsilon) = \begin{cases} \left(\frac{8\pi}{3}\right) \frac{V}{h^3} (2m\epsilon)^{3/2} \\ \left(\frac{8\pi}{3}\right) \frac{V}{(ch)^3} \epsilon^3 \end{cases}$$

Devido à magnitude da constante de Planck, o número de estados acessíveis a uma partícula em um volume finito é bem grande, da ordem de  $10^{23}$ , para um gás molecular em um volume de  $1 \text{cm}^3$  e à temperatura ambiente. Portanto, um critério inicial para a não-degenerescência de um gás é dado pela magnitude de sua densidade (N/V) de partículas.

De acordo com a Mecânica Quântica, as propriedades macroscópicas de um gás são determinadas pela distribuição de suas partículas constituintes por seus microestados acessíveis, ou seja, por seu comportamento microscópico. Por exemplo, a energia de um gás é dada, simplesmente, pela soma das energias ( $\epsilon_i$ ) associadas aos estados ( $\Psi_i$ ) ocupados por suas partículas. Entretanto, uma vez que o número de partículas associado a um dado nível de energia varia constantemente, qualquer estimativa sobre o comportamento de um gás é efetuada a partir dos chamados números médios de ocupação ( $\langle n_i \rangle$ ) dos estados correspondentes aos níveis de energia do gás.

Uma vez conhecido as populações médias, como para um sistema gasoso macroscópico tanto o número de estados associado a um dado nível de energia, quanto o correspondente número de partículas são grandes, a

partir da definição da chamada densidade de estados  $g(\epsilon)$  de uma partícula livre por

$$g(\epsilon) = \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\epsilon} = \begin{cases} 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \\ \\ 8\pi \frac{V}{(ch)^3} \epsilon^2 \end{cases}$$

as propriedades macroscópicas de um gás em equilíbrio térmico, como a sua energia média total U (ou energia interna) e o número total de partículas N, satisfazem às relações

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \int_0^\infty \epsilon \, g(\epsilon) \, n(\epsilon) \, \mathrm{d}\epsilon \\ \\ N = \int_0^\infty g(\epsilon) \, n(\epsilon) \, \mathrm{d}\epsilon \end{array} \right.$$

Do ponto de vista termodinâmico, a distribuição média das partículas pelo espectro de uma gás depende, ou é regulada, pelo potencial químico ( $\mu$ ), tal que a expressão para o número de partículas N seja satisfeita.

Operacionalmente, determina-se o potencial químico ( $\mu$ ), a partir expressão para o número de partículas N e, a partir da energia U, o calor específico, a pressão etc.

A determinação de uma forma funcional para o número médio de partículas  $n(\epsilon)$  depende do estado de degenerescência do gás e da natureza de seus constituintes e, só é obtida a partir de elaborados argumentos

físicos, probabilísticos e estatísticos. Entretanto, mesmo sem uma determinação "exata" dessa função é possível estabelecer várias propriedades que descrevem o comportamento dos gases ideais degenerados.

Para gases ideais não-degenerados, a população média associada aos níveis de energia das partículas é descrita pela distribuição de Maxwell-Boltzmann (1860-1871).

Apesar do programa de fundamentação e generalização da Mecânica Estatística ter sido realizado por Gibbs em 1901, somente no período de 1924 à 1926 as principais distribuições estatísticas adequadas aos gases ideais degenerados foram estabelecidas. Essas distribuições refletem as correlações quânticas que modificam o comportamento estatístico das partículas. A distribuição de Fermi-Dirac (1926) descreve a população média das partículas de um gás ideal degenerado de férmions e, a distribuição de Bose-Einstein (1924), estabelecida após os trabalhos de Bose, descreve a população média das partículas de um gás ideal degenerado de bósons.

### 4.2. Gases não-degenerados

Para um gás ideal molecular com N moléculas e energia interna U, a razão entre o número de moléculas,  $n_{\epsilon}$ , associado a cada estado de energia  $\epsilon$  e a correspondente degenerescência  $g(\epsilon)$  do estado, ou seja, a população média  $n(\epsilon)^4$  é tão pequena,

$$n_{\epsilon}/g(\epsilon) = n(\epsilon) \ll 1$$

que a energia média por partícula  $\langle \epsilon \rangle = U/N$  é proporcional à temperatura T do sistema

$$\langle \epsilon \rangle \simeq kT$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Dada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann.

onde k é a constante de Boltzmann.

Assim, a energia média total (U) de um gás não-degenerado será da ordem de

#### $U \simeq NkT$

e a capacidade térmica a volume constante  $(C_{V})$ , uma constante da ordem de

### $C_{_V} \simeq Nk$

Desse modo, o número de estados ocupados pelas partículas de um gás não-degenerado é da ordem de  $G(\langle \epsilon \rangle)$  e, portanto, o critério para a não-degenerescência pode se expresso por

$$N/G = \begin{cases} \left(\frac{3}{8\pi}\right) \left(\frac{h^2}{2mk}\right)^{3/2} \left(\frac{N}{V}\right) \frac{1}{T^{3/2}} \\ \\ \left(\frac{3}{8\pi}\right) \left(\frac{ch}{k}\right)^3 \left(\frac{N}{V}\right) \frac{1}{T^3} \end{cases} \ll 1$$

Definindo-se as temperaturas críticas  $(T_c)$  por

$$T_{c} = \begin{cases} T_{F} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{h^{2}}{2mk}\right) \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \\ \\ T_{B} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{ch}{k}\right) \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \end{cases}$$

onde  $T_F$  é denominada temperatura de Fermi e  $T_D$  é denominada temperatura de Bose, o critério para a não-degenerescência de um gás pode ser expresso por

$$\frac{T_c}{T} \ll 1$$

ou seja, gases moleculares com baixa concentração ou em altas temperaturas, tais que  $T \gg T_c$ , comportam-se como gases não-degenerados e, se  $T \le T_c$  o gás é dito degenerado.

Assim, as densidades de estados podem ser escritas, em termos das temperaturas críticas, como

$$g(\epsilon) = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{N}{(kT_F)^{3/2}} \epsilon^{1/2} \\ \\ 3 \frac{N}{(kT_B)^3} \epsilon^2 \end{cases}$$

Algumas temperaturas críticas relativas a vários sistemas são mostradas na tabela 4.1.

### 4.3. Gases degenerados

O princípio de exclusão de de Pauli (1925)<sup>5</sup> divide os sistemas degenerados e suas partículas constituintes em duas classes; aqueles cujas partículas, de *spin* semi-inteiro, denominadas férmions, o obedecem e, aqueles cujas partículas, de *spin* inteiro, denominadas bósons, não o obedecem. Para sistemas não-degenerados tal distinção não é necessária.

O número médio  $n(\epsilon)$  de partículas não-relativísticas de um gás degenerado é dado pela distribuição de Fermi-Dirac no caso de férmions e, "hipoteticamente", pela distribuição de Bose-Einstein no caso de bósons massivos. No caso de bósons ultra-relativísticos ou sem massa o número médio é dado pela distribuição de Planck (1900).

Mesmo sem o conhecimento completo dessas distribuições, o princípio de Pauli pode ser utilizado para estimativas de diversas propriedades térmicas de um gás degenerado.

Para temperaturas próximas à 0 K, quando o calor específico e a entropia de um sistema tendem a se anular, as partículas constituintes do sistema distribuem-se entre os níveis acessíveis de energia tal que a energia total seja mínima. Diz-se que o sistema encontra-se em seu estado fundamental. Para temperaturas ainda muito menores que a temperatura crítica  $(T \ll T_c)$ , apenas um pequeno número  $(N_{exc})$  de partículas são excitadas  $(N_{exc}/N \ll 1)$  além do estado fundamental. Tais partículas comportam-se, praticamente, como

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> O princípio de exclusão de Pauli reflete uma correlação quântica para partículas tal que, uma de suas consequências é que partículas idênticas de um mesmo sistema e de spin semi-inteiro não podem compartilhar um mesmo estado.

sistemas	densidade de de partículas	temperatura crítica (K)
elétrons de condução em metais	$10^{23} { m ~cm^{-3}}$	$10^5 \ (T_F)$
elétrons ou buracos em semicondutores	$10^{17} { m ~cm^{-3}}$	10 (T <sub>F</sub> )
gases moleculares	$10^{19} { m cm}^{-3} \ (m_{H_2} pprox 10^{-24} { m g})$	$0.1 \ (T_F)$
estrelas do tipo anã branca (elétrons)	$10^{30} \text{ m}^{-3}$	$10^{11} \ (T_F)$
osciladores atômicos em cristais	$10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ( $c = 10^3 \text{ m/s}$ )	$10^2 \ (T_B)$
radiação de corpo negro (fótons)	$10^{29} \text{ m}^{-3}$ ( $c = 10^8 \text{ m/s}$ )	$10^7 \ (T_B)$

Tabela 4.1: Temperaturas críticas de alguns sistemas típicos.

um subsistema não-degenerado que é responsável pelas propriedades térmicas do sistema.

#### 4.3.1. Férmions degenerados não-relativísticos

Devido ao princípio de Pauli, o estado fundamental de um gás de férmions, completamente degenerado (T = 0 K), é realizado de tal maneira que o número de ocupação de cada nível de energia do sistema é igual à sua degenerescência, ou seja, população média de cada nível é igual a unidade. Desse modo, os níveis de energia do sistema são ocupados até um valor máximo  $\epsilon_F$ , denominado nível de Fermi, de acordo com

$$n(\epsilon)\Big|_{T=0} = \begin{cases} 1 & \epsilon \leq \epsilon_F \\ 0 & \epsilon > \epsilon_F \end{cases}$$

Assim, para férmions completamente degenerados

$$\frac{N}{G(\epsilon_F)} = 1$$

e o nível de Fermi<sup>6</sup> é dado por

$$\epsilon_{\scriptscriptstyle F} = kT_{\scriptscriptstyle F}$$

 $^6 {\rm Para}$  os elétrons de condução de um metal,  $~\epsilon_{_F} \simeq 10^{-18}~{\rm J} \simeq 10~{\rm eV}.$ 

Para temperaturas um pouco acima de 0 K, mas ainda muito menores que a temperatura de Fermi  $(T \ll T_F)$ , algumas partículas  $(N_{exc})$  são excitadas com energia média da ordem de  $kT \ll \epsilon_F$ , acima do nível de Fermi, e podem ser calculadas por

$$\begin{split} N_{\text{exc}} &= \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + kT} \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F^{3/2}} \epsilon^{1/2} \, \mathrm{d}\epsilon &= \frac{N}{\epsilon_F^{3/2}} \left[ (\epsilon_F + kT)^{3/2} - \epsilon_F^{3/2} \right] \\ &= N \left[ (1 + kT/\epsilon_F)^{3/2} - 1 \right] &\simeq \frac{3}{2} N \frac{T}{T_F} \end{split}$$

Assim, a energia média U do sistema será dada por

$$U \simeq U_{\circ} + N_{\text{exc}}kT = U_{\circ} + \frac{3}{2}Nk\frac{T^2}{T_F}$$

onde  $U_{\circ}$  é a energia do estado fundamental  $(T = 0 \text{ K})^7$ .

E, portanto, a capacidade térmica a volume constante por

 $C_V \simeq 3Nk \frac{T}{T_F}$  (Sommerfeld - 1928)

Esse é o comportamento observado na variação do calor específico dos metais em temperaturas próximas à 0 K, quando as propriedades térmicas são atribuídas ao movimento livre dos elétrons.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>O fato da energia média, mesmo à 0 K, ser distinta de zero implica que o gás ainda exerce pressão.

#### 4.3.2. Bósons degenerados

Uma vez que os bósons de um sistema podem ser associados a estados de mesma energia, todos podem ocupar um único estado de tal modo que a energia do estado fundamental de um gás de bósons completamente degenerado (T = 0K) pode ser considerada nula. Assim, para baixas temperaturas ( $T \ll T_c$ ), apenas algumas partículas são excitadas com energia média da ordem de kT.

Dependendo da massa e do caráter relativístico, o número de partículas excitadas  $(N_{\epsilon>0})$ , a energia média total (U) e a capacidade térmica  $(C_{\nu})$  são calculados de modos distintos.

bósons massivos não-relativísticos

$$N_{\epsilon>0} = \int_0^{kT} \frac{3}{2} \frac{N}{(kT_c)^{3/2}} \epsilon^{1/2} \,\mathrm{d}\epsilon = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

$$\boxed{U \simeq N_{\epsilon > 0} kT = Nk \frac{T^{5/2}}{T_c^{3/2}}} \implies \boxed{C_v \simeq \frac{5}{2} Nk \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}}$$

bósons não-massivos ou ultra-relativísticos

$$N_{\epsilon>0} = \int_0^{kT} 3\frac{N}{(kT_D)^3} \epsilon^2 \,\mathrm{d}\epsilon = N \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

$$\boxed{U \simeq N_{\epsilon > 0} kT = Nk \frac{T^4}{T_D^3}} \implies \boxed{C_{_V} \simeq 4Nk \left(\frac{T}{T_{_D}}\right)^3}$$

Essas relações descrevem o comportamento do calor específico dos sólidos cristalinos em um determinado intervalo de temperaturas,

 $C_{_V} \propto T^3$  (Debye - 1912)

e o comportamento da radiação eletromagnética em uma cavidade (radiação de corpo negro).

 $U \propto T^4$  (Stefan-Boltzmann)

Apesar dos gases ideais, não-degenerados ou degenerados, serem idealizações que não correspondem exatamente a nenhum sistema macroscópico, a ênfase no estudo dos gases decorre pela simplicidade dos sistemas gasosos e também ao fato de que, em certo sentido, os sistemas macroscópicos podem ser representados por conjuntos de constituintes quase-independentes, denominados quase-partículas, ou seja, como gases.

### Capítulo 5

# O método combinatorial de Boltzmann-Planck

O método combinatorial [14, 17, 19, 23, 29, 32, 34, 35, 38] foi desenvolvido por Boltzmann, em 1887, na tentativa de justificar a  $2^{\underline{a}}$  lei da Termodinâmica, a partir de uma interpretação microscópica do princípio da irreversibilidade, associando a entropia de um gás ideal isolado não-degenerado ao número total (G) de microestados acessíveis às moléculas do gás. Para qualquer sistema constituído por N partículas quase-independentes, contidas em um volume V, que só interagem o suficiente para estabelecer uma configuração de equilíbrio com energia total E, o número total de microestados compatível com esses parâmetros macroscópicos

tem uma magnitude praticamente imensurável, <sup>1</sup> que depende desse conjunto de variáveis de estado, ou macroestado  $\{E, V, N\}$ , ou seja,

G = G(E, V, N)

### 5.1. O conceito estatístico de entropia

Levando-se em conta que a entropia (S) de um gás ideal é um parâmetro aditivo que também depende da energia, do volume e do número de moléculas, Boltzmann identificou a entropia como proporcional ao logaritmo do número total de microestados [4],

$$S \propto \ln G(E, V, N)$$
 (Boltzmann - 1887) (5.1)

A relação de Boltzmann foi quantificada por Planck, em 1900, ao abordar o problema da radiação de corpo negro, e definir a entropia para um conjunto de osciladores independentes por [34, 32]

$$\overline{S = k \ln G(E, V, N)} \qquad (Planck - 1900) \tag{5.2}$$

onde  $k \simeq 1.38 \times 10^{-23}$  J/K é a constante universal, denominada por Planck de constante de Boltzmann. Nesse sentido, a constante de Boltzmann é um fator de escala para a medida da entropia em nível macroscópico, compatível com a escala termodinâmica absoluta.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Da ordem de  $10^{10^{23}}$ .

Para contornar o problema de se definir o número de microestados de um sistema gasoso no espaço de fases  $\mu$ , ou seja, em um meio contínuo, Boltzmann discretiza esse espaço, considerando que as N partículas de um gás com energia E, embora idênticas seriam distinguíveis e estariam distribuídas em M células (ou regiões do espaço de fases  $\mu$ ) distintas e independentes, também distinguíveis, cada uma com volume  $\Delta\Omega_i$ . A cada célula corresponderia um elemento de energia de valor  $\epsilon_i$ , e poderia acomodar um número qualquer de moléculas compatível com a energia total do gás. Por um processo combinatorial, Boltzmann determina o número de modos (ou número de microestados) que as N partículas poderiam se distribuir entre as M células, com a mesma energia total.

Com esse procedimento, uma vez que essa divisão é arbitrária, o número de microestados e, portanto, a entropia dependeriam do tamanho das células, dos elementos de energia, ou das regiões consideradas do espaço de fases. No entanto, sem levar em conta a 3ª lei da Termodinâmica, a entropia só é definida a menos de uma constante, ou seja, apenas variações de entropia são calculadas de acordo com a 1ª e a 2ª leis da Termodinâmica. Nesse sentido, apesar da divisão arbitrária, a determinação das propriedades de uma gás não dependeria do tamanho de cada célula, e ao final do processo poder-se-ias fazer cada célula ou elemento de energia tender a um limite nulo.

Por exemplo, para um conjunto de N osciladores unidimensionais idênticos, dividindo-se a energia total E em M elementos de energia idênticos ( $\epsilon = E/M$ ), que seriam associados aos N osciladores do sistema, e considerando que tanto os elementos de energia quanto os osciladores seriam distinguíveis, o número de modos ou de arranjos realizados entre esses elementos que corresponderiam a um mesmo macroestado de energia E, seria dado por

$$G = M^N$$

A tabela a seguir mostra a distribuição de 3 (N) osciladores distinguíveis (A, B, C) em 2 (M) células  $(\alpha, \beta)$  também distinguíveis, cada qual com energia  $\epsilon = E/3$ . A essa distribuição corresponde um total de  $G = 2^3 = 8$  estados distintos, todos com energia total  $E = 3\epsilon$ .

$\alpha$	eta
A, B	C
A, C	B
B, C	A
C	A, B
В	A, C
A	B, C
A, B, C	—
_	A, B, C

Adotando-se como definição de entropia a expressão de Planck, resulta

 $S = Nk\ln M = Nk\ln E + Nk\ln\epsilon$ 

onde o último termo, que depende do elemento de energia  $\epsilon$ , não importa para a determinação das propriedades macroscópicas do sistema, como a energia média dos osciladores,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = \frac{Nk}{E} \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{E}{N} = \langle \epsilon \rangle = kT$$

Foi a impossibilidade de se arbitrar o tamanho das células e os elementos de energia, isto é, associar aos constituintes de um sistema um volume qualquer do espaço de fase, que levou Planck a quantizar a energia de um oscilador introduzindo uma nova constante universal, a constante de Planck. Nesse sentido, a expressão proposta por Planck (Eq. 5.2), diferentemente da expressão de Boltzmann (Eq.5.1), associa uma escala absoluta para a entropia, compatível com a  $3^{a}$  lei da Termodinâmica.

### 5.2. Entropia e 2ª lei da Termodinâmica

Seja  $G_1$  o número de microestados correspondentes a um macroestado de um gás, com energia  $E_1$ , volume  $V_1 \in N_1$  moléculas. Ao participar de qualquer processo termodinâmico, no qual a energia, o volume e o número de moléculas sofrem, respectivamente, as variações  $E_1 \rightarrow E_2$ ,  $V_1 \rightarrow V_2 \in N_1 \rightarrow N_2$ , o número total de microestados, correspondente ao novo macroestado  $(E_2, V_2, N_2)$  do gás, também se altera de  $G_1(E_1, V_1, N_1)$  para  $G_2(E_2, V_2, N_2)$ . Desse modo, pode-se interpretar que a probabilidade P(E, V, N) de ocorrência de um dado macroestado (E, V, N), dentre todos os possíveis macroestados de um gás, é proporcional ao número de microestados correspondente.

 $P(E, V, N) \propto G(E, V, N)$ 

ou seja,

$$P(E, V, N) \propto e^{S(E, V, N)/k}$$
 (Einstein – 1905) (5.3)

Para Einstein, essa seria a melhor maneira de expressar a 2<sup>ª</sup> lei da Termodinâmica, no sentido de que o aumento de entropia em processos naturais, apesar de concebível, é praticamente impossível.

Por exemplo, a entropia S de uma gás ideal com N moléculas, contido em um recipiente adiabático fechado de volume V, é dada por

$$S = Nk \ln V +$$
 cte.

Assim, a possibilidade de que esse gás venha a ocupar, espontaneamente, a metade do volume do recipiente é dada por

$$P_{_{V \to V/2}} = \left(\frac{V/2}{V}\right)^N = \frac{1}{2^N}$$

como  $N \simeq 10^{23}$  esse valor é extremamente pequeno, ou seja, o processo é praticamente impossível.

Desse modo, fica evidente o caráter estatístico da 2ª lei da Termodinâmica.

### 5.3. Populações dos gases ideais não-degenerados e degenerados

De acordo com a Mecânica Quântica, os níveis de energia permitidos a uma partícula confinada em uma dada região do espaço constituem um espectro discreto  $\{\epsilon_i\}$ . Assim, a energia E de um sistema isolado de N partículas idênticas e quase-independentes (gases ideais), confinado em um volume V pode ser expressa por

$$E = \sum_{i} n_i \epsilon_i \qquad (i = 1, \ldots)$$

onde  $n_i$  são os números de ocupação ou população de partículas, associados aos níveis de energia  $\epsilon_i$ , e sujeitos ao vínculo

$$N = \sum_{i} n_i \qquad (i = 1, \ldots)$$

Nesse caso, a cada macroestado  $\{E, V, N\}$  do gás está associado um grande número de conjuntos de valores para as populações, ou partições, do tipo

$${n_1, n_2, \ldots}$$
  
 ${n'_1, n'_2, \ldots}$   
:

que podem se colocados em correspondência com o espectro do sistema  $\{\epsilon_1, \epsilon_2, \ldots\}$ , e satisfazem os vínculos para a energia e para o número de partículas.

Por sua vez, cada partição  $\{n_1, n_2, \ldots\}$  de energia E pode estar associada a uma multiplicidade  $W(n_1, n_2, \ldots)$  de combinações de partículas que definem os microestados do gás.

Devido a degenerescência  $g_i$ , associada a cada nível  $\epsilon_i$ , o número de microestados  $\Omega(n_1, n_2, ...)$  que correspondem a uma dada partição  $\{n_1, n_2, ...\}$  deve levar em conta também o número de modos  $(n_i, g_i)$  que  $n_i$  partículas podem distribuir-se entre os  $g_i$  estados associados ao nível de energia  $\epsilon_i$ , ou seja,

$$\Omega(n_1, n_2, \ldots) = W(n_1, n_2, \ldots) \times (n_1, g_1) \times (n_2, g_2) \times \ldots$$

Assim, o número total G(E, V, N) de possíveis microestados associados à cada partição, fixado pela energia E, pelo volume V e pelo número total de partículas N, é dado por

$$G = \sum_{n_1, n_2, \dots} \Omega(n_1, n_2, \dots)$$

Considerando que a probabilidade de ocorrência de uma dada partição é dada por

$$P(n_1, n_2, \ldots) = \frac{\Omega(n_1, n_2, \ldots)}{G}$$

e, que dentre todas as partições possíveis aquela que é efetivamente realizada é a que corresponde ao maior número de microestados<sup>2</sup>, Boltzmann deduz que as populações médias por microestados  $n_i/g_i$  seriam dadas pela chamada distribuição de Maxwell-Boltzmann.

$$\frac{n_i}{g_i} \sim e^{-\beta\epsilon_i}$$

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Essa hipótese é equivalente à maximização da entropia.

O procedimento de maximização de Boltzmann é baseado em aproximações que consideram as populações dos níveis como números grandes. Do ponto de vista clássico, cada célula de energia pode conter um número arbitrário de partículas, ou seja, pode ser associada a uma população arbitrariamente grande. Entretanto, de acordo com a Mecânica Quântica, esse número é limitado pelo princípio da incerteza de Heisenberg. Por outro lado, de acordo com a mesma Mecânica Quântica, para um sistema macroscópico, com muitos graus de liberdade, a cada nível de energia  $\epsilon_i$  está associado também a um alto grau de degenerescência  $(g_i)$ , e a população  $(n_i)$  associada a cada nível ou célula de energia pode ser grande.

Assim, de acordo com a Mecânica Quântica, mesmo a condição para a validade da distribuição de Maxwell-Boltzmann, que é o limite de baixa densidade de um gás, onde os números médios de ocupação por estados são bem menores que 1, pode ser satisfeita.

Até os trabalhos de Planck (1900) e, mais explicitamente, os de Bose (1924), as partículas idênticas de um gás ideal, além de independentes, eram consideradas distinguíveis. Entretanto, para gases degenerados, seus constituintes além de idênticos são indistinguíveis e, portanto, a multiplicidade de cada partição é unitária.

Tendo-se em conta a indistinguibilidade e o caráter fermiônico ou bosônico das partículas, as multiplicidades de cada tipo de gás podem ser escritas como

$$W(n_1, n_2, \ldots) = \begin{cases} \frac{N!}{n_1! n_2! \ldots} & \text{(distinguíveis)} \Longrightarrow \frac{1}{n_1! n_2! \ldots} & \text{(paradoxo de Gibbs)} \\ 1 & \text{(indistinguíveis: férmions ou bósons)} \end{cases}$$

e, os fatores relacionados as degenerescências dos níveis de energia, como

$$(n_i, g_i) = \begin{cases} g_i^{n_i} & (n ilde{a} ext{o-degenerados - MB}) \\ rac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} & ( ext{b ilde{s} ext{ons degenerados - BE}) \\ rac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} & ( ext{f ilde{rmions degenerados - FD}) \end{cases}$$

Desse modo, os números de microestados correspondentes a cada partição e a cada tipo de gás são dados por

$$\begin{cases} \Omega_{\text{MB}} = \prod_{i} \frac{g_{i}^{n_{i}}}{n_{i}!} \\ \Omega_{\text{BE}} = \prod_{i} \frac{(n_{i} + g_{i} - 1)!}{n_{i}!(g_{i} - 1)!} \\ \Omega_{\text{FD}} = \prod_{i} \frac{g_{i}!}{n_{i}!(g_{i} - n_{i})!} \end{cases}$$

Uma vez que as populações e os graus de degenerescências em cada nível são grandes, os números de

microestados correspondentes a uma dada partição, e para cada tipo de gás, podem ser escrito como

$$\begin{cases} \Omega_{\text{MB}} &= \prod_{i} \left(\frac{g_{i}}{n_{i}}\right)^{n_{i}} e^{n_{i}} \\ \Omega_{\text{BE}} &= \prod_{i} \frac{(n_{i} + g_{i})}{n_{i}^{n_{i}} g_{i}^{g_{i}}}^{n_{i}} \\ \Omega_{\text{FD}} &= \prod_{i} \frac{g_{i}^{g_{i}}}{n_{i}^{n_{i}} (g_{i} - n_{i})^{g_{i}} - n_{i}} \end{cases}$$

Tomando-se o logaritmo, os três casos pode ser resumidos como

$$\log \Omega = \sum_{i} \left[ n_i \log \left( \frac{g_i}{n_i} - a \right) - \frac{g_i}{a} \log \left( 1 - a \frac{n_i}{g_i} \right) \right]$$

onde 
$$a = \begin{cases} 1 & \text{FD} \\ -1 & \text{BE} \\ 0 & \text{MB} \end{cases}$$

Maximizando  $\log \Omega$ , sujeito aos vínculos,

$$E = \sum_{i} n_i \epsilon_i$$
$$N = \sum_{i}^{i} n_i$$

ou seja,

$$\delta \log \Omega - \alpha \sum_{i} \delta n_{i} - \beta \sum_{i} \epsilon_{i} \delta n_{i} = 0$$
$$\sum_{i} \left[ \log \left( \frac{g_{i}}{n_{i}} - a \right) - \alpha - \beta \epsilon_{i} \right] \delta n_{i} = 0$$

onde $\alpha$ e $\beta$ são parâmetros de ajuste (multiplicadores de Lagrange) que maximizam uma dada partição, obtém-se

$$\frac{n_i}{g_i} = \langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + a}$$

ou seja, as quatro distribuições usuais para gases ideais; a distribuição de Maxwell-Boltzmann (a = 0), que descreve o comportamento da população média associada aos níveis de energia das partículas de um

gás ideal não-degenerado, a distribuição de Fermi-Dirac (a = 1), que descreve a população média das partículas de um gás ideal degenerado de férmions, a distribuição de Bose-Einstein (a = -1), que descreve a população média das partículas de um gás ideal degenerado de bósons, e a distribuição de Planck (a = -1) e  $\alpha = 0$ , que descreve a população média de fótons na radiação de corpo negro.

### 5.4. A distribuição canônica de Gibbs

Apesar do método combinatorial ser aplicável, inicialmente, somente a gases, o fato de que todo sistema macroscópico em equilíbrio térmico com sua vizinhança pode ser dividido (ao menos mentalmente) em um número muito grande de subsistemas quase-independentes, permite a sua extensão a sistemas em equilíbrio térmico e estabelecer a chamada distribuição canônica.

Seja um sistema S, com energia E, em interação e em equilíbrio com a sua vizinhança. Se  $U_{\circ}$  é a energia do sistema mais a sua vizinhança, representada por um grande reservatório R, o número total de microestados acessíveis ao conjunto (Reservatório + Sistema) é dado por

$$G_{R+S} = \sum_{E} G_R (U_\circ - E) \ G_S(E)$$

Nesse caso, a probabilidade P(E) de que o sistema seja encontrado em um macroestado de energia E é proporcional ao número de microestados correspondente a esse macroestado,

$$P(E) \sim G_R(U_\circ - E) \ G_S(E) \simeq G_R(U_\circ - E)$$

ou seja, proporcional ao número de estados do reservatório.<sup>3</sup>

Assim, de acordo com a definição de entropia para um gás ideal,

$$S_R = k \ln G_R$$

<sup>3</sup> Essa hipótese só é válida devido aos valores extremamente grandes do número de estados de sistemas com muitos graus de liberdade. Por exemplo, se  $G_R \simeq 10^{10^{30}}$  e  $G_S \simeq 10^{10^{23}}$ , o produto  $G_R \times G_S \simeq G_R$ .

a probabilidade P(E), de que o sistema seja encontrado em um macroestado de energia E, pode ser expressa por

$$P(E) \propto e^{\frac{S_R(U_\circ - E)}{k}}$$

Desde que  $E \ll U_{\circ}$ , expandindo-se a entropia em torno de  $U_{\circ}$ , <sup>4</sup>

$$S_R(U_\circ - E) = \underbrace{S_R(U_\circ)}_{\text{cte.}} - E\left(\frac{\partial S_R}{\partial U_\circ}\right) + \dots$$

<sup>4</sup> O motivo pelo qual expande-se a entropia, ou seja, o logaritmo de  $G_R$ , em vez do próprio número de estados  $G_R$ , é que a expansão do logaritmo, possui uma convergência muito rápida que permite que a série seja truncada em seus primeiros termos.

Por exemplo, se 
$$G(U_{\circ} - E) = G(U_{\circ}) - EG'(U_{\circ}) - \frac{E^2}{2}G''(U_{\circ}) - \frac{E^3}{6}G'''(U_{\circ}) + \dots$$
  
e  $\ln G(U_{\circ} - E) = \ln G(U_{\circ}) - E\ln' G(U_{\circ}) - \frac{E^2}{2}\ln'' G(U_{\circ}) - \frac{E^3}{6}\ln''' G(U_{\circ}) + \dots$   
uma vez que o número de estados varia como  $G_R(U) \sim U^N$ , a expansão para o número de estados escrita como  $G_R(U_{\circ} - E) = \sum_{n=1}^{N} C_{n} + \sum_{n=1}^{N} C$ 

$$\sim G_R(U_\circ) \left\{ 1 - N_\circ \left(\frac{E}{U_\circ}\right) \left[ 1 - \frac{N_\circ - 1}{2} \left(\frac{E}{U_\circ}\right) - \frac{(N_\circ - 1)(N_\circ - 2)}{6} \left(\frac{E}{U_\circ}\right)^2 + \dots \right] \right\}$$

possui uma convergência lenta.

$$P(E) \sim e^{-\beta E}$$

onde  $\beta$  é o parâmetro que caracteriza o equilíbrio térmico dos sistema com a vizinhança. <sup>5</sup>

Segundo a distribuição canônica, a entropia (S) de um sistema é dada por

$$S = -k \langle \ln P(E) \rangle = -k \sum P(E) \ln P(E)$$

Esse procedimento, de deduzir a distribuição canônica a partir da microcanônica, tem sido o mais utilizado por um grande número de textos recentes [14, 17, 19, 23, 29, 35, 38].

Por outro lado,

$$\ln G_R(U_\circ - E) \sim \ln U_\circ^{N_\circ} - N_\circ \frac{E}{U_\circ} + -\frac{N_\circ}{2} \left(\frac{E}{U_\circ}\right)^2 + \dots$$
$$\sim \underbrace{\ln G_R(U_\circ)}_{S_R/k} - N_\circ \left(\frac{E}{U_\circ}\right) \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{E}{U_\circ}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{E}{U_\circ}\right)^2 + \dots\right]$$

converge rapidamente para

$$\ln G_R(U_\circ - E) \sim -E\left(\frac{N_\circ}{U_\circ}\right) \sim -E\frac{\partial}{\partial U_\circ}\ln G_R(U_\circ) \sim -E\left(\frac{\partial S_R}{\partial U_\circ}\right)$$

<sup>5</sup>  $\beta = 1/kT$ , onde T é a temperatura do sistema.

Apesar de Boltzmann e Gibbs terem desenvolvido o chamado método dos *ensembles*, o método combinatorial criado também por Boltzmann, para a fundamentação da Teoria Cinética dos Gases, mesmo tendo sido criticado e rejeitado pela maioria dos físicos do fim do século XIX, por estar associado ao modelo atômico da matéria, tornou-se a partir dos trabalhos de Planck (1900) e de Einstein (1905-1907), e da aceitação e afirmação do caráter corpuscular da matéria, uma espécie de *método canônico* para a abordagem de problemas que envolvem a Mecânica a Estatística.

### Capítulo 6

## O método dos ensembles de Boltzmann-Gibbs

Em princípio, os fundamentos da Mecânica Estatística deveriam ser baseados apenas em argumentos quânticos. Entretanto, além de haver um grande número de sistemas que em primeira aproximação obedecem às leis da Mecânica Clássica, o método dos ensembles, <sup>1</sup> criado por Boltzmann (1871) e desenvolvido por Gibbs [12, 20, 43, 48] em 1901, é facilmente estendido ao domínio quântico.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Antes de Gibbs, o conceito de *ensemble* foi utilizado por Maxwell (1878) em sua Mecânica Estatística, embora tenha sido criado por Boltzmann (1871), em sua abordagem, a partir da Mecânica Analítica no espaço de fases, para os fundamentos da Teoria Cinética dos Gases. Foi utilizado também por Einstein (1902-1904) em sua abordagem da Mecânica Estatística.

A evolução temporal de um sistema clássico, com  $\eta$  graus de liberdade, caracterizado por uma hamiltoniana H, obedece as chamadas equações canônicas de Hamilton.

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H(q, p, t)}{\partial p_i} & i = 1, 2, \dots, \eta \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H(q, p, t)}{\partial q_i} \end{cases}$$

onde  $q = \{q_i\} = \{q_1, q_2, \ldots, q_\eta\}$  e  $p = \{p_i\} = \{p_1, p_2, \ldots, p_\eta\}.$ 

Desse modo, diz-se que os conjuntos de variáveis  $p \in q$  definem os estados clássicos de um sistema.

Do ponto de vista matemático, o problema só admite solução única se, e somente se, são dados os valores iniciais de cada par das variáveis chamadas de canonicamente conjugadas,

$$(q_i(0) = q_{io} \quad i = 1, 2, \dots, \eta$$
  
 $(p_i(0) = p_{io})$ 

o que resulta em um problema de valor inicial envolvendo  $2\eta$  variáveis.

As equações de Hamilton permitem que se visualize a evolução temporal de um sistema, com  $\eta$  graus de liberdade, como uma trajetória dos pontos (p,q) em um "espaço" de dimensão  $2\eta$ , denominado espaço de fases  $\Gamma$  do sistema.



Figura 6.1: Lugar geométrico dos estados de um oscilador harmônico unidimensional em seu plano de fase.

Por exemplo, a trajetória, no espaço de fases, de um oscilador harmônico unidimensional, de massa m e constante elástica k, sujeito as condições iniciais

$$q(0) = A$$

$$p(0) = 0$$

é dada pela elipse (Fig. 6.1), no espaço de fases bidimensional (q, p), definida pela expressão da energia,

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 = \frac{1}{2}kA^2$$

Devido a impossibilidade do conhecimento das condições iniciais ou da solução numérica do problema, quando  $\eta$  for "muito grande", Gibbs imagina uma coleção (ensemble) de sistemas distribuídos no espaço

de fases do sistema original com coordenadas canônicas compatíveis com a hamiltoniana. que pode ser caracterizado por uma função D(q, p, t), tal que o número N de sistemas no *ensemble* seja dado por,

$$N=\int D(q,p,t)\,\mathrm{d}\Omega$$

onde  $d\Omega = \prod_{i=1}^{\eta} \mathrm{d}q_i \,\mathrm{d}p_i$  é o elemento de volume no espaço de fase.

Classicamente,  $q_i$  e  $p_i$  são variáveis contínuas que podem ter qualquer valor real, e, portanto, N e D tendem a infinito. Gibbs contorna esse problema introduzindo uma distribuição normalizada  $\rho(q, p, t)$  do ensemble,

$$\rho(q, p, t) = \lim_{N \to \infty} \frac{D}{N}$$

tal que

$$\int \rho(q,p,t) \,\mathrm{d}\Omega = 1$$

Assim,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int \rho(q, p, t) \,\mathrm{d}\Omega = 0$$
$$\int \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i} \frac{\partial \rho}{\partial q_{i}} \,\dot{q}_{i} + \sum_{i} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i}} \,\dot{p}_{i} \right\} \,\mathrm{d}\Omega = 0$$

Desde que cada sistema, ou ponto do *ensemble*, obedece as equações de Hamilton, a evolução temporal da densidade do *ensemble* obedece a chamada equação de Liouville.<sup>2</sup>

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}$$

onde

$$\{H,\rho\} = \sum_{i} \left(\frac{\partial H}{\partial q_{i}}\frac{\partial \rho}{\partial p_{i}} - \frac{\partial H}{\partial p_{i}}\frac{\partial \rho}{\partial q_{i}}\right)$$

De acordo com Gibbs, a distribuição normalizada de pontos (ou de membros do *ensemble*) no espaço de fases é uma densidade de probabilidades associada a cada ponto da região do espaço de fases ocupada pelo *ensemble*.

Desse modo, mediante a função densidade  $\rho(q, p, t)$ , o valor médio de qualquer grandeza física f(q, p), dependente das coordenadas canonicamente conjugadas q e p, associada ao sistema é dada por

$$\langle f(q,p) \rangle = \int f(q,p) \ \rho(q,p,t) \,\mathrm{d}\Omega$$

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A equação de Liouville permite a extensão dos métodos estatísticos aos sistemas ligeiramente fora do equilíbrio. Essa abordagem foi realizada, inicialmente, por Prigogine, no domínio clássico, e Kubo, no domínio quântico.
Para um ensemble estacionário, em equilíbrio térmico, denominado ensemble canônico,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

a equação de Liouville mostra que

$$\{H,\rho\}=0$$

Escrevendo-se a hamiltoniana do sistema como

$$H(q, p, t) = H_{\circ}(q, p) + V(t)$$

onde  $H_{\circ} = E$  é a energia do sistema quando isolado e V(t) representa as pequenas interações do sistema com a sua vizinhança, suficientes apenas para estabelecer o equilíbrio térmico, Gibbs assume que a densidade de probabilidade do *ensemble* é dada pela distribuição canônica,

$$\rho(q,p) = \rho(H) \propto e^{-\beta H(q,p)}$$

onde  $\beta$  é um parâmetro que caracteriza o equilíbrio térmico e  $H \simeq H_{\circ}$ . A dependência da função densidade nas variáveis canônicas se dá por meio da energia.

Com relação a forma da distribuição canônica, Gibbs argumenta que, em certo sentido, um *ensemble* canônico equivale a um conjunto não-degenerado de constituintes, em equilíbrio térmico, onde cada constituinte é uma réplica do sistema com hamiltonianas de mesma forma, mas valores (energias) distintos. Desse modo, a densidade de probabilidade associada ao *ensemble* canônico é dada pelo chamado fator de Boltzmann  $e^{-\beta H}$ .

Para um *ensemble* canônico, a chamada entropia (S) de Gibbs é definida como

$$S = -k \ \langle \ln \rho \rangle = -k \ \int \rho(q,p) \ \ln \rho(q,p) \ \mathrm{d}\Omega$$

Para um ensemble estacionário de sistemas isolados, denominado ensemble microcanônico [4, 12, 14, 17, 19, 20, 23, 29, 43]<sup>3</sup>, a região ocupada pelo ensemble, definida pelos limites impostos às variáveis canônicas pela hamiltoniana e por outros vínculos externos, é uma hipersuperfície de dimensão  $(2\eta - 1)$ , na qual a energia é constante (superfície iso-energética  $\Sigma_E$ ), definida por

$$H(q,p) = E$$

Nesse caso, Gibbs assume que a densidade de probabilidade do *ensemble* é dada pela chamada distribuição microcanônica.

## $\rho(H) \propto \delta(H-E)$

A teoria dos *ensembles* expressa, de maneira refinada, a idéia de que o comportamento de um sistema macroscópico não depende das condições iniciais. Uma vez que Boltzmann desenvolveu a sua teoria dos *ensembles* para fundamentação da Teoria Cinética dos Gases, sua teoria estava ligada também a um modelo de interação entre as moléculas de uma gás. Gibbs, por outro lado, desenvolve a teoria abandonando qualquer modelo de interação e, desse modo, obtém uma formulação capaz de ser utilizada com qualquer modelo de interação ou teoria Mecânica (Clássica ou Quântica) que descreva o comportamento individual dos constituintes de um sistema em equilíbrio.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> O ensemble, originalmente, criado por Boltzmann (1871) e utilizado por Maxwell (1878).

# 6.1. A distribuição microcanônica

Por causa de seu argumento complicado, a utilização da distribuição microcanônica na forma de uma função delta torna-se difícil. Entretanto, de acordo com a chamada "hipótese ergódica", no decorrer do tempo, um sistema isolado ocuparia cada um de seus possíveis microestados<sup>4</sup> com igual probabilidade, ou seja, um ensemble microcanônico, apresentar-se-ia com uma distribuição uniforme na superfície iso-energética  $\Sigma_E$ , de tal modo que a probabilidade  $P_i$  associada a cada microestado i seria inversamente proporcional ao número total de estados G(E) acessíveis na superfície iso-energética  $\Sigma_E$ .

$$P_i = \frac{1}{G(E)}$$

Utilizando-se a definição da entropia de Gibbs, a entropia do ensemble microcanônico é dada por,

$$S = -k \sum_{i=1}^{G(E)} P_i \log P_i = k \log G(E)$$

ou seja, para um *ensemble* microcanônico, a definição de entropia de Gibbs coincide com a definição de Planck. <sup>5</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> A hipótese ergódica não é estritamente necessária, basta admitir-se como válida a chamada "hipótese quase-ergódica", que tem como premissa que, no decorrer do tempo, um sistema isolado passaria por pontos muito próximos a cada um de seus possíveis microestados.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Nesse sentido, a definição de entropia de Planck considera que os microestados associados a um dado macroestado são igualmente prováveis, o que só ocorreria para gases ideais isolados.

Desde que o número total de estados G(E) é proporcional a área  $S_E$  da superfície iso-energética  $\Sigma_E$ , e o volume  $\Delta V_E$  da área limitada pelas superfícies  $\Sigma_E$  e  $\Sigma_{E+\Delta E}$  pode ser expresso por

$$\Delta V_E = S_E \ \Delta E = \left(\frac{\partial V_E}{\partial E}\right) \Delta E$$

de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg, o número total de estados em um *ensemble* microcanônico, com  $\eta$  graus de liberdade, poderá ser calculado por

$$G(E) = \frac{1}{h^{\eta}} \left( \frac{\partial V_E}{\partial E} \right)$$

onde  $V_E$  é o volume da região limitada pela superfície iso-energética  $\Sigma_E$ .

### 6.1.1. O gás ideal clássico

Por exemplo, para um gás ideal clássico, constituído por N partículas idênticas, de massa m, e, portanto, energia total dada por

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

onde  $\{p_i\}$  são os momenta das partículas, de acordo com o princípio de Heisenberg, o número total de microestados é dado por

$$G(E) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{\partial}{\partial E} \underbrace{\int_{0}^{E} \Delta^{3N} q \ \Delta^{3N} p}_{V_{E}}$$

Como a energia não depende das coordenadas espaciais, a parte espacial da integração resulta em

$$\int \Delta^{3N} q = V^N$$

e, a parte dos momenta é igual ao volume da região limitada pela hipersuperfície de raio  $R = \sqrt{2mE}$ , ou seja,

$$\int \Delta^{3N} p \sim R^{3N} = (2mE)^{\frac{3}{2}N}$$

Assim,

 $V_E \sim V^N \ (2mE)^{\frac{3}{2}N}$ 

е,

$$G(E) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{\partial V_E}{\partial E} \sim \frac{N}{h^{3N}} V^N \ (2m)^{\frac{3}{2}N} E^{\frac{3}{2}N-1}$$

Desde que  $N \gg 1$ ,

$$G(E) \sim N V^N \left(\frac{2mE}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N}$$

Desse modo, a entropia  $S = k \log G$  é dada por

$$S = Nk \log V + \frac{3}{2}Nk \log E + \mathsf{cte}$$

e, da definição de pressão,

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

resulta a equação de Clapeyron,

$$PV = NkT$$

Da definição de temperatura,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{3}{2}\frac{Nk}{E}$$

resulta a expressão para a energia total

$$E = \frac{3}{2}NkT$$

de modo que a capacidade térmica a volume constante,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

é dada por

$$C_{\scriptscriptstyle V} = \frac{3}{2}Nk$$

Ou seja, segundo a distribuição microcanônica, um gás ideal comporta-se como um gás não-degenerado.

Operacionalmente, no *ensemble* microcanônico as grandezas termodinâmicas são calculadas a partir da entropia e, no *ensemble* canônico, a partir da chamada função de partição ou da própria expressão para a probabilidade.

# 6.1.2. O gás de spins

# 6.2. Aplicações da distribuição canônica

Pode-se utilizar de vários argumentos, clássicos ou quânticos, para estabelecer a plausibilidade de uma determinada distribuição de probabilidades. Entretanto, em qualquer teoria física, um argumento fundamental (necessário, mas não suficiente) é o da concordância de suas predições com os experimentos realizados nos laboratórios.

De um modo pragmático, Feynman [11] admite como principal hipótese da Mecânica Estatística que:

A probabilidade de ocorrência de um estado com energia E para um sistema macroscópico com número (N) fixo de constituintes, em equilíbrio térmico com sua vizinhança, à temperatura T, é proporcional a

$$e^{-\frac{E}{kT}}$$

onde  $k = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K é a constante de Boltzmann.

Ou seja, sistemas em equilíbrio térmico obedecem à distribuição canônica.

A plausibilidade da distribuição canônica pode ser estabelecida a partir de duas hipóteses relativas ao equilíbrio térmico entre dois sistemas.

Sejam dois sistemas (1 e 2) com número fixo de partículas, energias  $E_1$  e  $E_2$ , e em equilíbrio térmico à temperatura T.

A energia total E dos dois sistemas é

$$E = E_1 + E_2 + V_{\text{int}}$$

onde  $V_{int}$  é a energia potencial de interação entre os dois sistemas.

Considerando que, em equilíbrio térmico, as interações entre os sistemas são pequenas comparadas às suas energias,

 $V_{\rm int} \ll E_1, E_2$ 

ou seja, os sistemas são praticamente independentes,

$$E \simeq E_1 + E_2$$

A energia de um sistema macroscópico é uma grandeza aditiva.

• hipótese 1: a probabilidade de um sistema encontrar-se em um estado  $\psi$  só depende da energia E, ou seja,

 $\mathcal{P}_{\psi}(E) \longrightarrow$  probabilidade de ocorrência de um estado  $\psi_E$ .

Uma vez que os sistemas estão em equilíbrio térmico,

$$\mathcal{P}(E) \simeq \mathcal{P}(E_1 + E_2) = \mathcal{P}(E_1).\mathcal{P}(E_2)$$
$$\ln \mathcal{P}(E) = \ln \mathcal{P}(E_1) + \ln \mathcal{P}(E_2)$$

Derivando-se os logaritmos, obtém-se

$$\int \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \mathcal{P}(E) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \ln \mathcal{P}(E) \underbrace{\frac{\partial E}{\partial E_1}}_{1} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1} \ln \mathcal{P}(E_1)$$
$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial E_2}}_{1} \ln \mathcal{P}(E) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \ln \mathcal{P}(E) \underbrace{\frac{\partial E}{\partial E_2}}_{1} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_2} \ln \mathcal{P}(E_2)$$

Desse modo,

 $\frac{\mathsf{d}}{\mathsf{d}E}\ln\mathcal{P}(E)$ 

é uma constante que caracteriza o equilíbrio térmico.

• hipótese 2: a probabilidade de ocorrência de estados com menor energia é maior do que a de estados mais energéticos, ou seja,

$$\frac{\mathsf{d}}{\mathsf{d}E}\ln\mathcal{P}(E) = -\beta$$

onde  $\beta$  é uma constante positiva.

Integrando-se, resulta na distribuição canônica.

$$\mathcal{P}(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$$

onde Z é uma constante, denominada função de partição canônica, que é determinada a partir da condição de normalização,



ou seja,

$Z = \sum e^{-\beta E}$
estados

### 6.2.1. Propriedades da função de partição canônica

A grande vantagem e principal característica operacional da distribuição canônica é a possibilidade de se expressar a função de partição de um sistema macroscópico como um produto de funções de partições de subsistemas quase-independentes.

Por exemplo, ao se dividir um sistema em equilíbrio térmico com sua vizinhança, à temperatura T, em dois subsistemas  $S_1$  e  $S_2$ , com energias  $E_1$  e  $E_2$ , a probabilidade de ocorrência de um estado com energia  $E \simeq E_1 + E_2$  é dada por

$$P(E) \simeq P(E_1) P(E_2)$$

Assim,

$$\frac{1}{Z} e^{-\beta (E_1 + E_2)} = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E_1} \frac{1}{Z_2} e^{-\beta E_2}$$

onde 
$$Z_i = \sum_{estados} e^{-\beta E_i}$$

obtém-se

$$Z = Z_1 \ Z_2$$

ou seja,

A função de partição de um sistema macroscópico, em equilíbrio térmico, pode ser fatorada em funções de partições de subsistemas quase-independentes.

Do ponto de vista quântico, sistemas fechados ou estáveis possuem um espectro de energia discreto,  $\{E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots\}$ , onde cada nível de energia  $E_n$  está associado a um grau de degenerescência  $g_n$ , ou seja, corresponde a  $g_n$  estados. Desse modo, a função de partição deve ser calculada por uma soma do fator exponencial da distribuição canônica, ponderado pelos graus de degenerescência de cada nível.

$$Z = \sum_{n} g_n e^{-\beta E_n}$$

Para a maioria dos sistemas macroscópicos, o número de estados associados a um dado nível é tão grande que a degenerescência associada a cada nível é substituída por uma densidade g(E) de estados definida por

$$g(E) = \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}E}$$

onde dG é o número de estados no intervalo de energia dE e, como o usual, as somas são substituídas por integrais, e calcula-se a função de partição por

$$Z = \int g(E) \ e^{-\beta E} \, \mathrm{d}E$$

## 6.2.2. A aproximação clássica

Expressando-se a função de partição como

$$Z = \int e^{-\beta E} \, \mathrm{d} G$$

o número de estados para um sistema com  $\eta$  graus de liberdade, em um pequeno intervalo de energia, na formulação de Hamilton, seria proporcional ao volume no espaço de fases de dimensão  $2\eta$ , associado ao sistema,

$$d\Omega = \prod_{i=1}^{\eta} \mathrm{d}q_i \, \mathrm{d}p_i$$

onde  $\{q_i\} = \{q_1, q_2, \ \dots \ q_\eta\}$  e  $\{p_i\} = \{p_1, p_2, \ \dots \ p_\eta\}$ 

são as coordenadas generalizadas do sistema e seus respectivos momenta.

De acordo com o princípio de Heisenberg, os limites para as incertezas,  $\sigma q_i$  e  $\sigma p_j$ , associadas a cada par de variáveis conjugadas,  $\{q_i, p_j\}$ , é da ordem de

$$\sigma_{q_i}\sigma_{p_j}\sim\delta_{ij}h$$

onde  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s é a constante de Planck. Assim,

O volume mínimo acessível a um sistema, com  $\eta$  graus de liberdade, em seu espaço de fases é da ordem de  $h^{\eta}$ .

Desse modo, o número de estados é fixado por

$$\mathrm{d}G=rac{\mathrm{d}\Omega}{h^\eta}$$

e, pode-se definir a função de partição clássica por <sup>6</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Em cálculos práticos, a inclusão da constante de Planck, ou de qualquer constante, não altera as previsões dos valores de variáveis como a energia média, a pressão ou calores específicos, que dependem de expressões que envolvem derivadas da função de partição com relação a outras variáveis. Apenas para se determinar um valor absoluto para a entropia, torna-se necessário o conhecimento completo das constantes na expressão da função de partição.

$$Z_{\mathsf{C}} = rac{1}{h^{\eta}} \int e^{-eta E} \, \mathrm{d}\Omega$$

Se a energia não depende de algumas coordenadas, por exemplo, em um sistema no qual a energia só depende da configuração espacial, ou seja, a energia só contém a parcela de energia potencial, a função de partição pode ser expressa por

$$Z_{\mathsf{C}} = \underbrace{\int \prod_{j=1}^{\eta} \mathrm{d}p_j}_{Z_{\{p_i\}} = \text{ cte.}} \underbrace{\frac{1}{\mu^{\eta}} \int e^{-\beta E(q)} \prod_{i=1}^{\eta} \mathrm{d}q_i}_{Z_{\{q_i\}}}$$

Do ponto de vista prático, basta se calcular o fator relevante e representar a função de partição por

$$Z_{\mathsf{C}} = \frac{1}{h^{\eta}} \int e^{-\beta E(q)} \prod_{i=1}^{\eta} \mathrm{d}q_i$$

#### 6.2.3. A analogia Termodinâmica de Gibbs

Seja E(V, X) a energia de um estado particular de um sistema em equilíbrio térmico à temperatura T, onde V é o volume do sistema e X representa qualquer outro parâmetro extensivo do sistema.

Nesse caso, a energia média total do sistema  $\langle E \rangle = U$  pode ser calculada por

$$U = \sum E(V, X) \mathcal{P}(E) \qquad \Longrightarrow \qquad \mathrm{d}U = \sum E \,\mathrm{d}\mathcal{P} + \sum \mathcal{P} \,\mathrm{d}E$$

Uma vez que,  $\ln \mathcal{P} = -\beta E - \ln Z \implies E = -\beta^{-1}(\ln \mathcal{P} + \ln Z)$  e  $dE = \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial X} dX$ 

a variação de energia pode ser expressa por

$$dU = -\beta^{-1} \Big( \sum \ln \mathcal{P} \, d\mathcal{P} + \ln Z \, \underbrace{\sum \mathcal{P} \, d \ln \mathcal{P}}_{\sum \mathcal{P} \, d \ln \mathcal{P}} \Big) + \underbrace{\sum \frac{\partial E}{\partial V} \, \mathcal{P}}_{\langle \frac{\partial E}{\partial V} \rangle} \, dV + \underbrace{\sum \frac{\partial E}{\partial X} \, \mathcal{P}}_{\langle \frac{\partial E}{\partial X} \rangle} \, dX$$

Da condição de normalização,

$$\sum \mathcal{P}(E) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \sum \mathrm{d}\mathcal{P} = 0$$

segue-se que

$$\underbrace{d \Big( \sum (\ln \mathcal{P}) \mathcal{P} \Big)}_{d \langle \ln \mathcal{P} \rangle} = \sum (\ln \mathcal{P}) \, d\mathcal{P} + \underbrace{\sum \mathcal{P} \, d \ln \mathcal{P}}_{\sum d\mathcal{P} = 0}$$

Assim,

$$\mathrm{d}U = \frac{\mathrm{d}\langle -\ln \mathcal{P} \rangle}{\beta} + \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle \,\mathrm{d}V + \left\langle \frac{\partial E}{\partial X} \right\rangle \,\mathrm{d}X$$

De acordo com Gibbs [12], comparando-se a expressão anterior com a expressão da 1ª e a 2ª lei da Termodinâmica para processos reversíveis,

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + Y\,\mathrm{d}X$$

onde S é a entropia do sistema, P a pressão e Y a variável intensiva conjugada à X, pode-se estabelecer as correspondências <sup>7</sup>

$$\beta = \frac{1}{kT} \qquad S = -k \left\langle \ln \mathcal{P} \right\rangle$$
$$P = -\left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle \qquad Y = \left\langle \frac{\partial E}{\partial X} \right\rangle$$

onde  $k = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K é a constante de Boltzmann.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> A rigor, a identificação da entropia, a partir da analogia de Gibbs, só é definida a menos de uma constante.

## 6.2.4. Funções termodinâmicas

Estabelecida a correspondência entre a Mecânica Estatística e a Termodinâmica do equilíbrio, todas as funções de estado podem ser obtidas a partir da função de partição.

Uma vez que

$$Z = \sum e^{-\beta E} \implies \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum E e^{-\beta E}$$

a energia média pode ser obtida por

$$U = \frac{\sum E(V, X) \ e^{-\beta E}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

De acordo com a expressão

$$\ln \mathcal{P} = -\beta E - \ln Z$$

a entropia pode ser calculada por

$$S = rac{U}{T} + k \ln Z + \mathsf{cte}$$

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Z$$

e a função de Helmholtz (F = U - TS) por

$$F = -kT\ln Z$$

Alternativamente, a entropia pode ser calculada por

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,X} = \left.\frac{\partial}{\partial T} \left(kT \ln Z\right)\right|_{V,X}$$

a pressão por

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,X} = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,X}$$

e, em geral, qualquer variável intensiva $\boldsymbol{Y}$  por

$$Y = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,V} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X}\right)_{T,V}$$

Uma vez estabelecidas as relações que identificam ou definem as variáveis de estado de um sistema macroscópico, pode-se conjugá-las com outras relações termodinâmicas para a determinação ou interpretação de outras grandezas, não tão usuais, associadas a um dado sistema. Esse procedimento foi e tem sido frutífero na descoberta, investigação e explicação de diversos fenômenos, principalmente, com os trabalhos de Planck, Einstein e Landau.

Assim, se a entropia ou a energia de um sistema em equilíbrio térmico, à temperatura T, foi previamente determinada (experimental ou teoricamente), a relação

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

permite a determinação outras equações de estado. Essa relação foi amplamente utilizada por Planck e Einstein, em seus estudos sobre a radiação do corpo negro.

Por exemplo, Einstein, em 1905, com argumentos probabilísticos, calculou uma expressão para entropia de um gás ideal não-degenerado, que permite analisar a sua variação com respeito ao volume e, de imediato determinar a equação de estado do gás ideal.

Segundo Einstein, se o volume V ocupado por um gás ideal não-degenerado, com N partículas e energia U, for dividido em regiões de volume  $V_{\circ}$ , o número de estados associado a cada uma das partículas do gás é proporcional à  $V/V_{\circ}$ . Assim, para N partículas independentes, o número de estados G é proporcional à

 $\left(\frac{V}{V}\right)^N$ 



um dos G estados é dada por

$$p = \frac{1}{G}$$

a entropia é dada por <sup>8</sup>

$$S = k \ln G = Nk \ln V + \text{cte}$$

Assim, a equação de estado de um gás ideal não-degenerado é dada por <sup>9</sup>

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \implies PV = NkT$$

Cabe notar que a arbitrariedade da divisão do volume V, ou seja, a escolha de um volume  $V_{\circ}$ , a menos do valor absoluto para a entropia, não acarreta nenhum problema, uma vez que apenas variações de entropia são relevantes para a determinação de qualquer propriedade macroscópica do gás. Entretanto, do ponto de vista quântico, uma vez que existe um volume mínimo permitido pelo princípio da incerteza, é possível assinalar uma escala absoluta para a entropia que justifica a chamada  $3^{a}$  lei da Termodinâmica.

<sup>8</sup>Uma vez que

$$\frac{S}{k} = -\sum_{i=1}^{G} p_i \ln p_i = -\sum_{i=1}^{G} \frac{1}{G} \ln \frac{1}{G} = \ln G$$

<sup>9</sup>Para outras funções é necessário determinar além do volume, a dependência do número de estados com outros parâmetros como a energia, temperatura ou campos externos.

### 6.2.5. Gases ideais

Para sistemas nos quais seus subsistemas ou constituintes quase-independentes são distinguíveis por suas localizações espaciais, direções de propagação ou qualquer outra propriedade, a fatoração da função de partição canônica pode ser levada ao nível de seus constituintes (átomos, moléculas, osciladores, spins, etc). Ou seja,

$$\boxed{Z = \prod_{i=1}^{N} z_i}$$

onde N é o número de constituintes do sistema e  $z_i$  é a função de partição de cada constituinte<sup>10</sup>.

No caso de constituintes idênticos,

$$Z = z_i^N$$

Para gases degenerados, onde a natureza fermiônica ou bosônica das partículas constituintes deve ser levada em conta, a não distinguibilidade das partículas, ainda que idênticas,<sup>11</sup> não permite a fatoração ao nível de cada constituinte. O problema da distinguibilidade ou indistinguibilidade das partículas pode ser esclarecido ao representar a função de partição em termos dos chamados números de ocupação, ou seja, os números de partículas associados aos diversos níveis de energia de um gás.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Nesse sentido, nos referimos ao equilíbrio térmico de um átomo ou de uma molécula com o restante do gás. E, de maneira mais relaxada, à temperatura de um átomo, uma molécula ou qualquer dos constituintes de um gás.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Partículas idênticas fermiônicas ou bosônicas são indistinguíveis.

Utilizando-se o espectro de energia de cada uma das partículas, a energia (E) de um gás, num dado instante, com número (N) fixo de partículas pode-se escrever

$$\begin{cases} E = \sum_{i} n_i \epsilon_i \\ N = \sum_{i} n_i \end{cases}$$

onde os  $n_i$  são os números de ocupação ou populações dos níveis.

Esses dois vínculos podem ser satisfeitos por uma infinidade de combinações do tipo  $\{n_1, n_2, \dots, \}$ , denominadas partições e, representando-se o número possível de realizações (multiplicidade) de cada partição por  $W(n_1, n_2, \dots)$ , a função de partição canônica pode ser expressa por

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} W(n_1, n_2, \dots) e^{-\sum_i \beta n_i \epsilon_i}$$
$$= \sum_{n_1, n_2, \dots} W(n_1, n_2, \dots) e^{-n_1 \beta \epsilon_1} e^{-n_2 \beta \epsilon_2} \dots$$

A determinação da multiplicidade de uma partição depende, essencialmente, do vínculo associado ao número de constituintes e do modo de contagem desses constituintes.

Se as partículas idênticas de uma gás fossem distinguíveis, a multiplicidade de cada partição seria dada pela fórmula multinomial

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

e, portanto,

$$Z_{dist} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \left( e^{-\beta \epsilon_1} \right)^{n_1} \left( e^{-\beta \epsilon_2} \right)^{n_2} \dots$$
$$= \left( \underbrace{e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} \dots}_{z_i} \right)^N = z_i^N$$
$$z_i = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n}$$

onde  $z_i$  é a função de partição de cada constituinte.

Para gases não-degenerados, onde o número médio  $\langle n_i \rangle$  de ocupação em cada nível de energia  $\epsilon_i$  é quase nulo, de certo modo, o problema da indistinguibilidade não se manifesta e, a função de partição do gás é igual a  $Z_{dist}^{12}$ . Assim,

A função de partição canônica para gases não-degenerados pode ser fatorada até o nível de seus constituintes.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Essa hipótese será analisada de modo mais detalhado, na subseção <mark>8.0.4</mark> sobre o gás ideal.

No caso de gases degenerados, onde a hipótese sobre a distinguibilidade não se aplica, as partículas constituintes são indistinguíveis e, só existe uma realização para cada partição, ou seja, a multiplicidade de cada partição é

$$W(n_1, n_2, \dots) = 1$$

e, portanto,

$$Z_{ind} = \sum_{n_1} \left( e^{-\beta \epsilon_1} \right)^{n_1} \cdot \sum_{n_2} \left( e^{-\beta \epsilon_2} \right)^{n_2} \dots$$

onde os índices  $n_i$  não são independentes.

Somente para um gás de bósons com infinitos graus de liberdade  $(N \to \infty)$  ou número indefinido de constituintes, os termos da soma da função de partição canônica são independentes  $(0 < n_i < \infty)$  e, portanto, pode ser expressa por

$$Z = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_1}}\right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_2}}\right) \dots = \prod_i z_i$$
  
onde  $z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\epsilon_i}\right)^{n_i} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_i}}$ 

No caso de um gás com um número (N) finito e definido de constituintes, a realização das somas, em  $Z_{dist}$ , satisfazendo o vínculo associado ao número de constituintes, torna-se praticamente impossível.

Uma alternativa para se contornar esse problema, que permite a determinação da população média em cada nível de energia de um gás degenerado, é através do método (Seção 7.2) estabelecido por Darwin e Fowler (1922) [15, 23, 29, 17, 9].

De outro modo, pode-se utilizar o método de Gibbs para se definir outros tipos de distribuições. Uma distribuição que descreve sistemas em equilíbrio térmico e difusivo <sup>13</sup> é a denominada distribuição grancanônica [12, 48] <sup>14</sup>, estabelecida também por Gibbs, em 1901.

### 6.2.6. A distribuição de Planck (1901)

A energia média U, no caso de gases de bósons com infinitos graus de liberdade ou número indefinido de constituintes, onde a função de partição é dada por

e,

$$Z = \prod_i z_i$$

$$z_i = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_i}}$$

pode ser calculada por

$$U = -\sum_{i} \frac{\partial \log z_{i}}{\partial \beta}$$

<sup>13</sup>Equilíbrio relativo a troca de partículas.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>A distribuição gran-canônica (Apêndice 6.3) descreve sistemas com número de partículas variáveis e, a partir dela pode-se realizar a partição de um gás degenerado ao nível das partículas que o constituem.

ou seja,

$$U = \sum_{i} -\frac{\partial}{\partial\beta} \log \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_i}} = \sum_{i} \left(\frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{1 - e^{-\beta\epsilon_i}}\right)\epsilon_i$$

Comparando-se com a expressão

$$E\rangle = U = \sum_{i} \langle n_i \rangle \epsilon_i$$

Pode-se estabelecer que

O número médio de ocupação, para um gás de bósons com infinito graus de liberdade ou número de constituintes indefinidos, em equilíbrio térmico à temperatura T é dado pela Distribuição de Planck.

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_i} - 1}$$

Na prática, além de gases de fótons, para os quais  $T_c \approx 10^7 \text{K}$ , a distribuição de Planck [34, 32] descreve também outros sistemas degenerados de bósons não-massivos, com número indefinido de constituintes, como um gás degenerado de fónons em uma rede cristalina.

## 6.2.7. A distribuição de Maxwell-Boltzmann (1860-1871)

Para sistemas constituídos por N subsistemas idênticos, distinguíveis e independentes ou gases não-degenerados, em equilíbrio térmico à temperatura T, a energia média por constituinte (U/N) do gás pode ser calculada por

$$\frac{U}{N} = \langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log z$$

onde  $z = \sum e^{-\beta \epsilon}$  é somada ou integrada sobre o espectro de energia dos subsistemas ou partículas constituintes.

Expressando-se a energia média por

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum \epsilon e^{-\beta \epsilon}}{z}$$

pode-se identificar o fator  $e^{-\beta\epsilon}/z$  como a probabilidade de ocorrência de um estado com energia  $\epsilon$ , para os subsistemas idênticos, distinguíveis e independentes de um sistema macroscópico ou para as partículas de um gás não-degenerado.

No caso de gases não-degenerados, essa probabilidade pode ser expressa também por

 $\frac{\langle n_i \rangle}{N}$ 

O número médio de ocupação para um gás não-degenerado, com N partículas, em equilíbrio térmico à temperatura Té dado pela distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$\langle n_i \rangle = \lambda e^{-\beta \epsilon_i}$$

onde

$$\lambda = \frac{N}{\sum_{i} e^{-\beta \epsilon_i}}$$

é a atividade do gás.

Esse resultado nada mais é que a generalização da abordagem do estudo dos gases iniciada por Clausius, Maxwell e Boltzmann e, pode ser aplicada a vários sistemas e processos físicos, nos quais a função de partição canônica pode ser fatorada até seus constituintes como gases dielétricos, constituídos por moléculas polares.

## 6.2.8. Flutuações e conexão entre as distribuições canônica e microcanônica

Representar a função de partição por uma soma sobre os valores de energia, em vez dos estados, equivale a afirmação de que a probabilidade associada a um dado nível é dada por

$$\mathcal{P}(E) \sim g(E) e^{-\beta E}$$

ou seja, pelo produto de dois fatores antagônicos, um fator exponencial que decresce com a energia e outro, a densidade de estados, que cresce com a energia.

Desse modo, a probabilidade apresenta um máximo para algum valor U, determinado por

$$\begin{array}{c} \displaystyle \frac{\partial}{\partial E} \left[ g(E) \; e^{-\beta E} \right]_{E=U} = 0 \\ \\ \displaystyle \downarrow \\ \displaystyle \frac{1}{g} \; \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=U} = \frac{\partial \log g}{\partial E} \right|_{E=U} = \beta = 1/kT \end{array}$$

Uma vez que o número de estados G, num pequeno intervalo de energia  $\Delta E$ , em torno de U, que independe de E, é dado por  $G = g\Delta E$ , a relação <sup>15</sup>

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V} = \left. k \frac{\partial \log G}{\partial E} \right|_{U} = k \frac{\partial \log g}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

permite identificar U com a energia média.

<sup>15</sup>Uma vez que

$$G(E) \sim E^{N}$$

$$\downarrow$$

$$\frac{\partial \log G(E)}{\partial E}\Big|_{E=U} = \frac{\partial \log G(U)}{\partial U}$$

Expandindo-se  $\log \mathcal{P}(E)$  em torno de U,

$$\log \mathcal{P}(E) = \log \mathcal{P}(U) - \frac{1}{2} \left| \frac{\partial^2}{\partial E^2} \log \mathcal{P}(E) \right|_{E=U} (E-U)^2 + \dots$$
$$\sim -\frac{1}{2} \left| \frac{\partial^2}{\partial U^2} \log \mathcal{P}(U) \right| (E-U)^2$$

e, uma vez que,

$$\log \mathcal{P}(E) = \log g(E) - \beta E$$

a derivada segunda  $\left|\frac{\partial^2}{\partial E^2}\log \mathcal{P}(E)\right|_{E=U}$ 

pode se expressa por

$$\left| \frac{\partial}{\partial E} \underbrace{\left( \frac{\partial \log g}{\partial E} \right)}_{1/kT} \right|_{U} = \frac{1}{k} \underbrace{\left| \frac{\partial 1/T}{\partial T} \right|}_{1/T^{2}} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V}$$

Assim,

$$\log \mathcal{P}(E) \sim \frac{-1}{2kT^2} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} (E-U)^2$$

$$\mathcal{P}(E) \sim e^{-rac{(E-U)^2}{2kT^2C_V}}$$

Expressando-se em termos da variação relativa da energia  $\frac{(E-U)}{U}$ 

$$\mathcal{P}(E) \sim e^{-\left(E/U-1\right)^2/2\Delta^2}$$

evidencia que a distribuição resultante para sistemas com muitos graus de liberdade, por exemplo, um gás molecular não degenerado, é extremamente centrada em torno da energia média U, com largura

$$\Delta = \sqrt{\frac{kT^2C_v}{U^2}}$$

quase nula, uma vez que

$$\begin{array}{c} C_{_{V}}\sim Nk\\ \\ U\sim NkT \end{array} \implies \Delta\approx \frac{1}{\sqrt{N}} \end{array}$$

<sup>16</sup>Essa forma foi utilizada por Gibbs para representar a distribuição microcanônica.

Nesse sentido, as predições da Mecânica Estatística para sistemas com muitos graus de liberdade, em equilíbrio térmico, são praticamente isentas de incertezas, ou seja, são praticamente exatas.

Esse comportamento pode ser evidenciado também através do cálculo da flutuação da energia em torno da energia média,

$$(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

Uma vez que

$$\langle E \rangle \ Z = \sum_{\substack{\downarrow}} E \ e^{-\beta E}$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \ Z - \langle E \rangle \ \underbrace{\sum_{\langle E \rangle} E \ e^{-\beta E}}_{\langle E \rangle \ Z} = -\underbrace{\sum_{\langle E^2 \rangle} E^2 \ e^{-\beta E}}_{\langle E^2 \rangle \ Z}$$

∜

(

$$(\Delta E)^2 = -\frac{\partial \overleftarrow{\langle E \rangle}}{\partial \beta} = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = kT^2 C_V$$

chega-se a flutuação relativa

$$\frac{\Delta E}{U} = \frac{\sqrt{kT^2C_V}}{U}$$

que para gases não degenerados é da ordem de  $1/\sqrt{N}$ .

Esses resultados explicam o porquê das distribuições canônica e microcanônica levarem as mesmas conclusões, quando aplicadas aos sistemas macroscópicos.

# 6.3. A distribuição gran-canônica

A chamada distribuição gran-canônica descreve o comportamento de sistemas em interação com sua vizinhança, mas em equilíbrio térmico ou difusivo, ou seja, sistemas abertos que trocam energia e partículas com sua vizinhança.

Sua forma funcional pode ser estabelecida de modo análogo ao procedimento canônico.

Sejam dois sistemas abertos<sup>17</sup>(1 e 2), com energias e números de constituintes,  $(E_1, \mathcal{N}_1)$  e  $(E_2, \mathcal{N}_2)$ , respectivamente.

Em equilíbrio térmico (à temperatura T) e difusivo, a energia e o número de constituintes totais são dados por

$$E = E_1 + E_2$$
$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2$$

• Hipótese 1 : A probabilidade de um sistema aberto encontrar-se em um estado  $\psi$  só depende da energia E e do número de constituintes N, ou seja,

 $\mathcal{P}_{\psi}(E,\mathcal{N})$ 

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Que trocam apenas um tipo de partícula.

Para os dois sistemas em equilíbrio,

$$\begin{cases} \mathcal{P}(E, \mathcal{N}) = \mathcal{P}(E_1, \mathcal{N}_1).\mathcal{P}(E_2, \mathcal{N}_2) \\ \log \mathcal{P}(E, \mathcal{N}) = \log \mathcal{P}(E_1, \mathcal{N}_1) + \log \mathcal{P}(E_2, \mathcal{N}_2) \end{cases}$$

Derivando-se os logaritmos, obtém-se

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial E_1} \log \mathcal{P} = \frac{d}{dE} \log \mathcal{P} \underbrace{\frac{\partial E}{\partial E_1}}_{1} = \frac{d}{dE_1} \log \mathcal{P}_1 \\\\ \frac{\partial}{\partial E_2} \log \mathcal{P} = \frac{d}{dE} \log \mathcal{P} \underbrace{\frac{\partial E}{\partial E_2}}_{1} = \frac{d}{dE_2} \log \mathcal{P}_2 \\\\ \frac{\partial}{\partial \mathcal{N}_1} \log \mathcal{P} = \frac{d}{d\mathcal{N}} \log \mathcal{P} \underbrace{\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mathcal{N}_1}}_{1} = \frac{d}{d\mathcal{N}_1} \log \mathcal{P}_1 \\\\\\ \frac{\partial}{\partial \mathcal{N}_2} \log \mathcal{P} = \frac{d}{d\mathcal{N}} \log \mathcal{P} \underbrace{\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mathcal{N}_2}}_{1} = \frac{d}{d\mathcal{N}_2} \log \mathcal{P}_2 \end{cases}$$

е
Desse modo,

$$\frac{\partial}{\partial E} \log \mathcal{P} = -\beta$$
$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{N}} \log \mathcal{P} = \gamma$$

• Hipótese 2 : A probabilidade de ocorrência de estados com menor energia é maior do que a de estados mais energéticos, ou seja, a constante  $\beta = 1/kT$ , que caracteriza o equilíbrio térmico é positiva. Entretanto, a constante  $\gamma = \mu/kT$ , que caracteriza o equilíbrio difusivo. pode ser positiva ou negativa.

Tais relações são satisfeitas por

$$\mathcal{P}(E,\mathcal{N}) = \frac{1}{Z_G} e^{\gamma \mathcal{N} - \beta E}$$

onde  $Z_G$  é uma constante, denominada função de partição gran-canônica, que é determinada a partir da condição de normalização,

$$\sum_{\mathcal{N}, estados} \mathcal{P}(E, \mathcal{N}) = 1$$

ou seja,

$$Z_G = \sum_{\mathcal{N}, estados} e^{\gamma \mathcal{N} - \beta E}$$

que, usualmente, é expressa por

$$Z_G = \sum_{\mathcal{N}} \left( \sum_n e^{-\beta E_n} \right) e^{\gamma \mathcal{N}}$$

Assim, de modo análogo ao procedimento canônico, a energia, a pressão e o número de constituintes médios são dados por

$$U = -\frac{\partial \log Z_G}{\partial \beta}$$
$$P = kT \frac{\partial \log Z_G}{\partial V}$$
$$N = -\frac{\partial \log Z_G}{\partial \gamma}$$

Do mesmo modo que para a distribuição canônica, as flutuações relativas de energia e do número de partículas são desprezíveis para sistemas macroscópicos, ou seja,

$$(\Delta \mathcal{N})^2 = \langle \mathcal{N}^2 \rangle - \langle \mathcal{N} \rangle^2$$

Uma vez que

Para gases não-degenerados, onde

$$\mu \sim kT \log N$$

 $\frac{\Delta \mathcal{N}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$ 

chega-se a flutuação relativa

Esses resultados explicam o porquê das distribuições gran-canônica, canônica e microcanônica levarem as mesmas conclusões, quando aplicadas aos sistemas macroscópicos.

### 6.3.1. As distribuições de Fermi-Dirac e Bose-Einstein

Ao utilizar-se a função de partição gran-canônica no estudo de um gás, sujeito aos vínculos

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{N} = \sum_{i} n_{i} \\ E = \sum_{i} n_{i} \epsilon_{i} \end{array} \right.$$

onde os  $n_i$  são os números de ocupação dos níveis de energia  $\epsilon_i$  das partículas constituintes, pode-se escrever

$$Z_G = \sum_{\mathcal{N}} \sum_{n_i} e^{-i} \sum_{i} (\gamma - \beta \epsilon_i) n_i$$

Como a soma sobre todos os valores de  $\mathcal{N}$  é equivalente a somar sobre todos os  $n_i$ ,

$$Z_G = \prod_i \sum_{n_i} \left[ e^{(\gamma - \beta \epsilon_i)} \right]^{n_i}$$

Expandindo-se para férmions e bósons, obtém-se

$$Z_G = \prod_i \left[ 1 \pm e^{(\gamma - \beta \epsilon_i)} 
ight]^{\pm 1} \left\{ egin{array}{c} + ext{ férmions} \\ - ext{ bósons} \end{array} 
ight.$$

e, uma vez que

$$\log Z_G = \pm \sum_i \log \left[ 1 \pm e^{(\gamma - \beta \epsilon_i)} \right] \left\{ egin{array}{c} + & ext{férmions} \\ & & \\ - & ext{bósons} \end{array} 
ight\}$$

a energia média é dada por

$$U = -\frac{\partial \log Z_G}{\partial \beta} = \sum_{i} \underbrace{\frac{1}{e^{(\beta \epsilon_i - \gamma)} \pm 1}}_{\langle n_i \rangle} \epsilon_i \quad \begin{cases} + \text{ férmions} \\ - \text{ bósons} \end{cases}$$

onde

$$\label{eq:ni} \boxed{\langle n_i \rangle = \frac{1}{\lambda^{-1} \ e^{\beta \epsilon_i} \pm 1}} \quad \left\{ \begin{array}{c} + \ \text{férmions} \\ - \ \text{bósons} \end{array} \right.$$

são os números médios de ocupação, denominados de distribuição de Fermi-Dirac , no caso de férmions, e distribuição de Bose-Einstein, no caso de bósons.

Fazendo-se  $f^{\pm}(\beta \epsilon_i) = \log h^{\pm}(\beta \epsilon_i)$ , a energia média e a pressão podem ser expressas como

$$U = -\frac{\partial \log Z_G}{\partial \beta} = \mp \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i f^{\pm}(\beta \epsilon_i)$$
$$P = kT \frac{\partial \log Z_G}{\partial V} = \pm \frac{\partial}{\partial V} \sum_i f^{\pm}(\beta \epsilon_i)$$

Levando-se em conta as densidades de estados

$$g(\epsilon) \sim \left\{ egin{array}{ll} V\epsilon^{1/2} & ({
m part. n ~ao-relat.}) \\ V\epsilon^2 & \left( egin{array}{c} {
m bosons n ~ao massivos} \\ {
m ou ~part. ultra-relat.} \end{array} 
ight) 
ight.$$

pode-se escrever

$$\left\{ egin{array}{ll} U=\mp {
m cte.} \; V \; rac{\partial}{\partialeta} I(eta) \ P=\pm \; rac{1}{eta} \; {
m cte.} \; I(eta) \end{array} 
ight.$$

onde 
$$I(\beta) = \int \left( \begin{array}{c} \epsilon^{1/2} \\ \epsilon^2 \end{array} \right) f^{\pm}(\beta \epsilon) \ d\epsilon$$

Fazendo-se  $x=\beta\epsilon\implies dx=\beta d\epsilon$  ,

$$I(\beta) = \begin{pmatrix} \beta^{-3/2} \\ \beta^{-3} \end{pmatrix} \underbrace{\int \begin{pmatrix} x^{1/2} \\ x^2 \end{pmatrix} f^{\pm}(x) dx}_{\text{cte.}}$$

Assim,

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \pm \; {\rm cte.} \; V \; \left( \begin{array}{c} \frac{3}{2} \; \beta^{-5/2} \\ 3 \; \beta^{-4} \end{array} \right) \\ \\ P = \pm \; {\rm cte.} \; \left( \begin{array}{c} \beta^{-5/2} \\ \beta^{-4} \end{array} \right) \end{array} \right.$$

Implica que a relação entre a pressão e a energia média para gases são dadas por

$$P = \begin{cases} \frac{2}{3} \frac{U}{V} & (\text{part. não-relat.}) \\ \\ \frac{1}{3} \frac{U}{V} & (\text{bósons não massivos} \\ \text{ou part. ultra-relat.} \end{cases}$$

Assim, a distribuição gran-canônica mostra que, essas relações, estabelecidas no apêndice ?? para gases não-degenerados, valem também para gases degenerados. Ou seja, independem da natureza fermiônica ou bosônica das partículas de um gás ideal, só dependem de suas relações de dispersão.

O limite clássico, descrito pela distribuição de Maxwell-Boltzmann (1860-1871), é estabelecido impondose a condição de não-degenerescência de uma gás,

 $\langle n_i \rangle \ll 1$ 

Desde que

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\beta \epsilon_i} \pm 1} = \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_i}}{1 \pm \lambda e^{\beta \epsilon}}$$

$$\downarrow$$

$$1 \mp \langle n_i \rangle = \frac{1}{1 \pm \lambda e^{\beta \epsilon_i}}$$

$$\downarrow$$

$$\frac{\langle n_i \rangle}{1 \mp \langle n_i \rangle} = \lambda e^{-\beta \epsilon_i}$$

a condição de não-degenerescência implica

$$\langle n_i 
angle = \lambda \ e^{-eta \epsilon_i} ~~ \left( egin{array}{c} {
m gases} \ {
m n ilde a o-degenerados} \end{array} 
ight)$$

Em geral, o parâmetro  $\lambda$ , denominado atividade, é escrito como

$$\lambda = e^{\mu/kT}$$

onde  $\mu(T)$  é o potencial químico<sup>18</sup>.

<sup>18</sup>Para gases não-degenerados ( $\lambda \ll 1$ ), o potencial químico é negativo ( $\mu < 0$ ).

Desse modo, as distribuições usuais, que descrevem o comportamento dos gases ideias podem ser resumidas como:

Os fótons e os fónons podem ser encarados como bósons cujo número é indefinido, tal que  $\mu = 0$ .

### 6.3.2. O potencial químico de gases degenerados de férmions não-relativísticos

A distribuição de Fermi-Dirac para gases completamente degenerados (T = 0K),

$$\langle n_i \rangle_{T=0} = \begin{cases} 1 & \epsilon_i \le \mu(0) \\ 0 & \epsilon_i > \mu(0) \end{cases}$$

mostra que o nível de Fermi ( $\epsilon_{\scriptscriptstyle F}$ ) é o potencial químico para  $T=0{\rm K},$  ou seja,

$$\epsilon_F = \mu(0) = kT_F$$

Para um gás fortemente degenerado, onde

$$0 \mathrm{K} < T \ll T_F$$

a distribuição  $\langle n(\epsilon) \rangle = f(\epsilon)$  ainda é tal que

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \simeq -\delta(\epsilon - \mu)$$

ou seja,  $\frac{\partial f}{\partial \epsilon}$  é uma função par cujo valor só é apreciável em torno de  $\epsilon = \mu$ .

Nesse caso, as expressões que determinam o número N de partículas e a energia U do gás,

$$\begin{cases} N = \int_0^\infty g(\epsilon) \ f(\epsilon) \ d\epsilon \\ \\ U = \int_0^\infty \epsilon \ g(\epsilon) \ f(\epsilon) \ d\epsilon \end{cases}$$

onde  $g(\epsilon)=rac{3}{2}\;rac{N}{\epsilon_{F}^{3/2}}\;\epsilon^{1/2}$ , envolvem integrais do tipo

$$M_{\nu} = \int_{0}^{\infty} \epsilon^{\nu} f(\epsilon) d\epsilon$$
$$= \underbrace{f(\epsilon) \ G(\epsilon)|_{0}^{\infty}}_{0} - \int_{0}^{\infty} G(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon$$

onde 
$$G(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} \epsilon^{\nu} d\epsilon = \frac{\epsilon^{\nu+1}}{\nu+1}$$

de tal modo que

$$\begin{cases} N = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F^{3/2}} \epsilon^{1/2} M_{1/2} \\ U = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F^{3/2}} \epsilon^{1/2} M_{3/2} \end{cases}$$

Fazendo-se  $x = \frac{\epsilon - \mu}{kT} \implies kT dx = d\epsilon$ ,

$$M_{\nu} = \int_{-\mu/kT \to -\infty}^{\infty} G(\mu + kTx) \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx$$

desde que  $kTx \rightarrow 0$ ,

$$\begin{cases} G(\mu + kTx) = G(\mu) + G'(\mu)kTx + \frac{1}{2}G''(\mu)(kTx)^2 + \dots \\ G(\mu) = \frac{\mu^{\nu+1}}{\nu+1}, \quad G'(\mu) = \mu^{\nu}, \quad G''(\mu) = \nu\mu^{\nu-1} \end{cases}$$

e,

$$M_{\nu} = G(\mu) + kTG'(\mu) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \overline{x \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right)}_{0} dx}_{0} - \frac{1}{2}(kT)^{2} G''(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \overline{x^{2} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)} dx$$

Escrevendo-se

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx = 2 \int_{0}^{\infty} x^2 \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx = 2 \left\{ x^2 f(x) \Big|_{0}^{\infty} - 2 \int_{0}^{\infty} x f(x) dx \right\}$$

$$= -4 \int_0^\infty x \ f(x) \ dx$$

resulta

$$M_{\nu} = G(\mu) + 2G''(\mu)(kTx)^2 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x}{(e^x + 1) \, dx}}_{\pi^2/12}$$

ou seja,

$$M_{\nu} = \frac{\mu^{\nu+1}}{\nu+1} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \nu(\nu+1) \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right]$$

Uma vez que  $\mu(T)\approx \mu(0)=\epsilon_{\scriptscriptstyle F},$  pode-se escrever

$$\frac{kT}{\mu} = \frac{T}{T_F}$$

Desse modo, o potencial químico é determinado por

$$\begin{cases} N = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F^{3/2}} M_{1/2} \\ \\ M_{1/2} = \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \end{cases}$$

∜

$$\mu = \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

e a energia por

$$U = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F^{3/2}} M_{3/2}$$

$$M_{3/2} = \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

$$\downarrow$$

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

$$\downarrow$$

$$I$$

$$\downarrow$$

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

# Capítulo 7

# Outros métodos

## 7.1. Entropia, desordem e informação

No campo da teoria da informação, a desordem e a incerteza (na previsão de eventos aleatórios) relativas a sistemas nos quais a ocorrência de cada estado  $\Psi_i$  está associada a uma probabilidade  $p_i$ , são conceitos equivalentes.

Essa conexão foi estabelecida por Claude Shannon [39, 18], em 1948, e pode ser entendida a partir do

clássico exemplo do lançamento de dados.

O conjunto de resultados possíveis é

$$\{i = 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

Seja um dado "não-viciado" A tal que as probabilidades de ocorrência associadas a cada um dos resultados sejam idênticas e iguais a  $p_i = 1/6$ .

Se para um dado B, a probabilidade de ocorrência do resultado 5 é  $p_5 = 3/8$ , e a dos outros resultados é  $p_{i\neq 5} = 1/8$ , naturalmente diz-se que as previsões sobre as ocorrências dos resultados para o dado B são menos incertas que as relativas ao dado A. Ou, de um outro ponto de vista, que os resultados relativos ao dado A apresentar-se-ão mais desordenados que para o dado B, no sentido que estarão mais uniformemente distribuídos.

Se um dado C é completamente tendencioso quanto a um resultado, por exemplo,  $p_3 = 1$  e  $p_{i\neq 3} = 0$ , diz-se que a incerteza I associada as ocorrências dos resultados é nula, ou seja, que o sistema é completamente ordenado.

Para estabelecer uma medida da incerteza ou da desordem, é necessário que as incertezas associadas a eventos independentes, como as previsões relativas aos dados  $B \in C$ , sejam aditivas,

$$I(B \ e \ C) = I(B) + I(C) = I(B)$$

pois, uma vez que o dado C é completamente viciado, a incerteza associada a ele é nula e, portanto a incerteza combinada é simplesmente a associada ao dado B.

Uma medida com tais propriedades já havia sido definida, na Teoria Cinética dos Gases em 1877 [4], por

Boltzmann e, generalizada em 1901, por Gibbs [12]. Tal medida nada mais é que o número positivo,

$$I = -\sum_{i} \log p_i \ p_i = \langle -\log p_i \rangle$$

denominado constante  $H^1$  de Boltzmann ou entropia de Gibbs, na Mecânica Estatística.

No caso do lançamento dos dados A,  $B \in C$ ,

$$\begin{split} I(A) &= -\sum_{i=1}^{6} \frac{1}{6} \log \frac{1}{6} = \log 6 = 1.79 \\ I(B) &= -5 \frac{1}{8} \log \frac{1}{8} - \frac{3}{8} \log \frac{3}{8} = 1.67 \\ I(C) &= 0 \\ I(B \ e \ C) &= -\sum_{i,j}^{6} p_{ij} \log p_{ij} = -\sum_{i,j}^{6} p_i(B) p_j(C) \log[p_i(B) p_j(C)] \\ &= \underbrace{\sum_{j=1}^{i} p_j(C) - \sum_{i=1}^{i} p_i(B) \log p_i(B)}_{I(B)} + \underbrace{\sum_{i=1}^{i} p_i(B) - \sum_{j=1}^{i} p_j(C) \log p_j(C)}_{I(C)} \\ &= I(B) + I(C) = I(B) = 1.67 \end{split}$$

Baseado nos trabalhos de Boltzmann, Gibbs e Shannon, e na hipótese de que o estado de equilíbrio de um sistema é aquele em que a entropia é máxima, Jaynes [25, 18], em 1957, propoẽ que a probabilidade de

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Leia-se *eta*, pois é a letra grega  $\eta$  em sua forma maiúscula.

um sistema encontrar-se num estado de energia E é dada pela maximização da entropia de Gibbs,

$$S = -k \sum_{E} P(E) \log P(E)$$

compatíveis com outros vínculos macroscópicos e com a condição de normalização

$$\sum_{E} P(E) = 1$$

Por exemplo, para um sistema em equilíbrio térmico há o vínculo adicional,

$$\sum_{E} E \ P(E) = \langle E \rangle = U$$

Utilizando-se o método dos multiplicadores de Lagrange para maximizar a expressão <sup>2</sup>

$$\Phi = S - \frac{1}{T} \sum_{E} E P(E) - \alpha \sum_{E} E P(E)$$

ou seja,

$$\sum_{E} \underbrace{\left(-k \log P(E) - k - \alpha - \frac{E}{T}\right)}_{0} dP(E) = 0$$

implica

 $<sup>^2</sup>$ Os chamados multiplicadores de Lagrange são tais que, apesar dos coeficientes dos termos da variação de  $\Phi$  não serem independentes, anulam alguns termos da variação de modo que os restantes sejam independentes.

$$P(E) \sim e^{-\frac{E}{kT}}$$

### 7.2. O método de Darwin-Fowler

No caso de gases degenerados, com N constituintes contidos num volume V, em equilíbrio térmico à temperatura T, a função de partição canônica,

$$Z(T, V, N) = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\sum_i n_i \beta \epsilon_i}$$
$$= \sum_{n_1} \left( e^{-n_1 \beta \epsilon_1} \right) \cdot \sum_{n_2} \left( e^{-n_2 \beta \epsilon_2} \right) \dots$$
$$= \prod_i \sum_{n_i} \left( e^{-\beta \epsilon_i} \right)^{n_i}$$

devido ao vínculo  $\sum n_i = N$  (fixo), não pode ser fatorada em termos independentes e, por isso, a soma torna-se praticamente impossível de ser calculada.

O procedimento elaborado por Fowler [15, 29, 17], em 1922, define uma função analítica auxiliar,

$$g(x) = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} \sum_{n_1 n_2 \dots} x^{\mathcal{N}} e^{-\sum_i n_i \beta \epsilon_i}$$

onde  $\mathcal{N} = \sum n_i$  é variável e os coeficientes das potências de x são funções do tipo da partição canônica, ou seja,

$$g(x) = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} x^{\mathcal{N}} Z(T, V, \mathcal{N})$$

O efeito da soma sobre todos os valores de N é equivalente a somar sobre os  $n_i$  sem restrição, ou seja, tratando-os como independentes.

g

$$(x) = \left(\sum_{n_1} x^{n_1} e^{-n_1 \beta \epsilon_1}\right) \cdot \left(\sum_{n_2} x^{n_2} e^{-n_2 \beta \epsilon_2}\right) \dots$$
$$= \sum_{n_1} \left(x e^{-\beta \epsilon_1}\right)^{n_1} \cdot \sum_{n_2} \left(x e^{-\beta \epsilon_2}\right)^{n_2} \dots$$
$$= \prod_i \sum_{n_i} \left(x e^{-\beta \epsilon_i}\right)^{n_i}$$

Expandindo-se para férmions e bósons, obtem-se

$$g(x) = \prod_{i} \left( 1 \pm x e^{-\beta \epsilon_{i}} \right)^{\pm 1} \begin{cases} + \text{ férmions} \\ \\ - \text{ bósons} \end{cases}$$

Por outro lado, os coeficientes de uma série de Taylor, em torno da origem, são dados por

$$Z = \frac{1}{\mathcal{N}!} \left. \frac{d^{\mathcal{N}}g}{dx^{\mathcal{N}}} \right|_{0}$$

ou, segundo a fórmula de Cauchy, podem ser expressos também por

$$Z = \frac{1}{2\pi i} \underbrace{\int \frac{g(x)}{x^{\mathcal{N}+1}} \, dx}_{I_{\mathcal{N}}}$$

Escolhendo-se  $\mathcal{N} = N = \sum \langle n_i \rangle$ , onde os  $\langle n_i \rangle$  são os números médios de constituintes do gás associados aos níveis  $\epsilon_i$  e, escrevendo-se a integral  $I_N$  como

$$I_N = \int_0^\infty e^{f(N,x)} \, dx$$

onde

$$f(N,x) = \log g(x) - (N+1)\log x$$

$$= \log g(x) - N \log x \quad (N \gg 1)$$

possui um máximo em  $x = \lambda$ , determinado por

$$\frac{d}{dx}f(N,x)\Big|_{\lambda} = \frac{d}{dx}\log g(x) - \frac{N}{x}\Big|_{\lambda} = 0$$

$$\downarrow$$

$$\frac{N}{\lambda} = \frac{d}{dx}\log g(x)\Big|_{\lambda}$$

Assim, para que N seja igual ao número médio de constituintes de um gás,  $\lambda$  deve ser tal que satisfaça a relação,

$$N = \lambda \sum_{i} \left. \frac{d}{dx} \log \left( 1 \pm x e^{-\beta \epsilon_{i}} \right)^{\pm 1} \right|_{\lambda}$$

$$=\sum_{i} \lambda \ e^{-\beta\epsilon_{i}} \left\{ \begin{array}{l} \displaystyle \frac{1}{1+\lambda \ e^{-\beta\epsilon_{i}}} & ({\rm férmions}) \\ \\ \displaystyle \frac{1}{1-\lambda \ e^{-\beta\epsilon_{i}}} & ({\rm bósons}) \end{array} \right.$$

$$N = \sum_{i} rac{1}{\lambda^{-1} \ e^{\beta \epsilon_i} \pm 1} \quad \left\{ egin{array}{c} + \ \mbox{férmions} \\ - \ \mbox{bósons} \end{array} 
ight.$$

que permite identificar a população média de cada nível de energia de um gás degenerado como

$$\langle n_i 
angle = rac{1}{\lambda^{-1} \ e^{\beta \epsilon_i} \pm 1} \quad \left\{ egin{array}{c} + \ {
m férmions} \\ - \ {
m bósons} \end{array} 
ight.$$

denominadas distribuição de Fermi-Dirac (1926), no caso de férmions, e distribuição de Bose-Einstein (1924), no caso de bósons.

### 7.3. A formulação de Von Neumann-Landau

Do ponto de vista quântico, a conexão com o método de Gibbs pode ser realizada a partir da definição de uma grandeza, denominada operador densidade (1927), que obedece a uma equação similar à de Liouville [48].

Encarando-se a *Mecânica Quântica* como uma teoria probabilística, tanto os problemas que envolvem sistemas microscópicos, com poucos graus de liberdade, quanto aqueles envolvendo sistemas macroscópicos podem ser abordados num mesmo esquema.

Inicialmente, para um sistema no qual é possível associar um estado representado por uma função de onda

 $\psi$ , expressando-se esse estado em termos dos autovalores de A,

$$\begin{cases} A\phi_i = a_i\phi_i \\ \\ (\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij} \end{cases} \implies \psi = \sum_i (\phi_i, \psi)\phi_i$$

a probabilidade de ocorrência de um autovalor  $a_i$  é dada por

$$p_i(a_i) = |(\phi_i, \psi)|^2$$

e o valor médio de uma grandeza  ${\cal A}$  pode ser expresso por

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{i} p_{i}(a_{i})a_{i} = \sum_{i} (\phi_{i}, \psi)^{*}(\phi_{i}, \psi)a \\ &= \sum_{i,j} (\phi_{i}, \psi)^{*} \underbrace{(A\phi_{i}, \psi)}_{(\phi_{i}, A\psi)} \\ &= \Big(\sum_{i} (\phi_{i}, \psi)\phi_{i}, A\psi\Big) = (\psi, A\psi) \end{aligned}$$

 $\langle A \rangle = \sum_{i,j} \underbrace{(\phi_i, \psi)(\psi, \phi_i)}_{\alpha_i = \alpha_i (\alpha_i)} a_i$ 

ou por

 $\langle A \rangle = \operatorname{tr} (\rho A)$ 

onde  $\rho$  é o operador densidade, cujos elementos de sua representação matricial, na base dos autovetores de A, são dados por  $\rho_{ij} = (\phi_i, \rho \phi_j)$ .

Na linguagem da Mecância Quântica, os estados de sistemas associados a uma dada função de onda são ditos estados puros<sup>3</sup> e aqueles que não podem são ditos estados de mistura.

<sup>3</sup>A definição do operador densidade a partir da notação de Dirac é mais direta.

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

Pois, em termos dos autovetores de A,

$$\sum_{i} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = 1$$

o valor médio pode ser expresso por

$$\begin{array}{l} \langle A \rangle &= \langle \psi | A \underbrace{\sum_{i} |\phi_{i}\rangle\langle\phi_{i}| \psi\rangle}_{1} \\ &= \underbrace{\sum_{i} \langle\phi_{i}|\psi\rangle\langle\psi|}_{\rho} A |\phi_{i}\rangle \end{array}$$

 $= tr (\rho A)$ 

Ou seja, o operador densidade para um estado puro é simplesmente o projetor sobre esse estado.

A definição para um sistema numa mistura de auto estados de uma grandeza B,

$$B\psi_k = b_k \psi_k$$

$$(\psi_k, \psi_l) = \delta_{kl}$$

pode ser realizada associando-se, a cada auto estado  $\psi_k$ , um peso estatístico  $w_k$ , tal que  $\sum w_k = 1$ . Nesse

caso, a probabilidade de ocorrência de um autovalor  $a_i$  de A é dada por

$$p_i(a_i) = \sum_k w_k |(\phi_i, \psi_k)|^2$$

e o valor médio por

$$\langle A \rangle = \sum_{i,j} \left\{ \underbrace{\sum_{k} (\phi_i, \psi_k) w_k(\psi_k, \phi_j)}_{\rho_{ij}} \right\} a_i \ \delta_{ij}$$

$$=\sum_i \rho_{ii} a_i = \operatorname{tr} (\rho A)$$

Para um ensemble em equilíbrio térmico<sup>4</sup>, o peso  $w_k$  de cada auto estado de energia do sistema, de hamiltoniana H, é dado por

$$w_k = \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Ou seja, um conjunto hipotético de sistemas similares associados aos autoestados de energia do sistema em foco.

Assim,

$$\rho_{ij} = \sum_{k} (\phi_i, \psi_k) \frac{e^{-\beta E_k}}{Z} (\psi_k, \phi_j)$$

$$= \sum_{k,k'} \underbrace{(\phi_i, \psi_k')}_{(\psi_k', \phi_i)^*} (\psi_k, \phi_j) \frac{e^{-\beta E_k}}{Z} \underbrace{(\psi_k', \psi_k)}_{\delta_{k'k}}$$

$$= \left( \underbrace{\sum_{k'} (\phi_i, \psi_k') \psi_k'}_{\phi_i}, \frac{e^{-\beta H}}{Z} \underbrace{\sum_{k} (\psi_k, \phi_j) \psi_k}_{\phi_j} \right)$$

$$= \left(\phi_i, \frac{e^{-\beta H}}{Z}\phi_j\right)$$

Ou seja, sistemas em equilíbrio térmico podem ser descritos por um operador densidade canônico, dado por<sup>5</sup>

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$$

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Enquanto os operadores densidades para estados puros são projetores, os estados de misturas são descritos por combinações lineares de projetores, que não são projetores.

Analogamente ao caso clássico, a extensão aos sistemas fora do equilíbrio pode ser realizada a partir de uma equação de evolução para o operador densidade.

Se  $\rho^o$  é o operador densidade associado, inicialmente, aos auto estados de B,

$$\rho_{ij}^o = \sum_k (\phi_i, \psi_k) w_k(\psi_k, \phi_j)$$

devido a evolução temporal de cada auto estado seus elementos de matriz serão dados por

$$\rho_{ij}(t) = \sum_{k} (\phi_i, e^{-iHt/\hbar} \psi_k) w_k(e^{-iHt/\hbar} \psi_k, \phi_j)$$

Se os  $\phi_i$  são auto estados de energia,

$$\rho_{ij}(t) = \sum_{k} \left( e^{iHt/\hbar} \phi_i, \psi_k \right) w_k \left( \psi_k, e^{iHt/\hbar} \phi_j \right)$$
$$= e^{-i(E_i - E_j)t/\hbar} \underbrace{\sum_{k} (\phi_i, \psi_k) w_k(\psi_k, \phi_j)}_{\rho_{ij}^o}$$

implica

$$i\hbar \frac{d\rho_{ij}(t)}{dt} = (E_i - E_j)e^{-i(E_i - E_j)t/\hbar}\rho_{ij}^o$$

$$= E_i \underbrace{e^{-i(E_i - E_j)t/\hbar}\rho_{ij}^o}_{\rho_{ij}} - E_j \underbrace{e^{-i(E_i - E_j)t/\hbar}\rho_{ij}^o}_{\rho_{ij}}$$

$$= E_i(\phi_i, \rho\phi_j) - E_j(\phi_i, \rho\phi_j)$$

$$= \underbrace{(H\phi_i, \rho\phi_j)}_{(\phi_i, H\rho\phi_j)} - \underbrace{(\rho\phi_i, H\phi_j)}_{(\phi_i, \rho H\phi_j)}$$

$$= (H\rho)_{ij} - (\rho H)_{ij}$$

ou seja,

$$i\hbar\frac{d\rho}{dt} = [H,\rho]$$

Como em qualquer problema que envolve uma equação de 1ørdem, a solução depende do conhecimento de um valor inicial para a densidade (problema de valor inicial).

Para sistemas em equilíbrio o operador densidade deve satisfazer

 $[H,\rho]=0$ 

Final!

# Capítulo 8

# Sistemas em equilíbrio térmico

A princípio, tudo o que é necessário para aplicar a Física Estatística ao estudo do comportamento e previsão de parâmetros dos sistemas macroscópicos, em equilíbrio térmico à uma dada temperatura T, é a determinação prévia do espectro de energia  $\{E_1, E_2, \ldots\}$  do sistema em foco. Em seguida, efetuar o cálculo da função de partição

$$Z = \sum_{estados} e^{-\beta E(V,X)}$$

e, finalmente, expressando-a como função explícita de (T, V, N, X), utilizar-se das relações obtidas por Gibbs,

$$U = -\left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right)_{V,N,X}$$

$$S = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left( kT \log Z \right) \right|_{V,N,X}$$

$$P = kT \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_{T,N,X}$$

$$Y = -kT \left(\frac{\partial \log Z}{\partial X}\right)_{T,V,N}$$

para a determinação da energia média, da entropia e das equações de estado do sistema.

O cálculo da função de partição envolve expressões complicadas da energia E(V, X) de tal modo que, em geral, as somas ou integrais não podem ser analiticamente determinadas. Por outro lado, devido, ao grande número de graus de liberdade, mesmo numericamente, o cálculo torna-se impossível.

Desse modo, a construção de modelos simples é fundamental. E, numa primeira abordagem, os mais simples são aqueles que conseguem representar um sistema macroscópico como um gás, ou seja, como constituído por subsistemas que interagem apenas o suficiente para estabelecerem e manterem-se em equilíbrio térmico entre si. Assim, um conceito fundamental, que resultou das tentativas de elaboração e construção desses modelos, é o de quase-partícula, ou seja, uma entidade elementar que representa os constituintes quase-independentes de um sistema, tal que a energia média do sistema possa ser expressa pela soma das energias a elas associadas<sup>1</sup>.

### 8.0.1. O conceito de quase-partícula

O comportamento dinâmico ou estatístico e as propriedades de uma partícula ou quase-partícula, são definidos pela relação de dispersão, ou seja, a relação entre a energia e o momentum<sup>2</sup>

### $\epsilon(ec{p})$

<sup>1</sup>Em geral, a designação quase-partícula é utilizada apenas no processo de definição do conceito. Após estabelecido o conceito, apenas a designação partícula é utilizada e, o contexto indica sobre o que se é referido. A grande distinção é que, ao contrário das partículas, as quase-partículas não possuem existência individual, só são definidas em grupos (coletivos), ou seja, com relação a um dado sistema.

<sup>2</sup>Para sistemas oscilantes, a energia ( $\epsilon$ ) e o momentum ( $\vec{p}$ ) estão associados às frequência ( $\omega$ ) e ao vetor de onda ( $\vec{k}$ ) por

$$\epsilon = \hbar \omega$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

de modo que a relação de dispersão, usualmente, é dada também como

 $\omega(\vec{k})$ 

Do ponto de vista estatístico, a relação de dispersão de uma partícula determina a densidade de estados por<sup>3</sup>

$$g(\epsilon) = \frac{2V}{h^3} \int \frac{dS_p}{|\nabla_p \epsilon(\vec{p})|}$$

onde  $S_p$  é a área e  $abla_p$  o gradiente no espaço dos momenta, determina também as relações entre a pressão e a

<sup>3</sup>O número de estados é dado por

$$G = \frac{2V}{h^3} \int d^3 \vec{p}$$

e a densidade de estados  $g(\epsilon)$  é determinada por

$$\int g(\epsilon) \ d\epsilon = \frac{2V}{h^3} \int dS_p \ dp$$

desde que

implica

$$g(\epsilon) = \frac{2V}{h^3} \int \frac{dS_p}{|\nabla_p \epsilon(p)|}$$

 $d\epsilon = |\nabla_p \epsilon(p)| dp$ 

energia média para os gases ideais (Apêndice 6.3),

$$P = \begin{cases} \frac{2}{3} \frac{U}{V} & (\text{part. não-relat.}) \\ \\ \frac{1}{3} \frac{U}{V} & (\text{bósons não massivos} \\ \text{ou part. ultra-relat.}) \end{cases}$$

e possibilita a definição de conceitos, fundamentais para para o estudo de sistemas de partículas fermiônicas, como o nível de Fermi, a superfície de Fermi e a definição de quase-partícula.

O nível de Fermi, no caso de gases ideais de férmions não-relativísticos, onde a relação de dispersão é dada por

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

é igual ao raio ( $\epsilon_F$ ) da superfície esférica no espaço dos momenta, denominada superfície de Fermi, em cujo interior para T = 0K, encontram-se todos os valores de energia dos constituintes fermiônicos de um gás ideal não-relativístico.

No caso de gases de elétrons em uma rede cristalina, a relação de dispersão  $\epsilon(\vec{p})$ , em geral, possui uma dependência mais complexa que reflete o efeito de todos os elétrons e íons da rede sobre um elétron qualquer. Assim, o nível de Fermi ( $\epsilon_F$ ) ainda é o valor limite para as energias dos elétrons mas, a superfície de Fermi definida por

$$\epsilon(\vec{p}) = \epsilon_F$$

pode ter uma forma complicada.

Entretanto, para certos tipos de metais (alcalinos), a relação de dispersão pode ser aproximada por

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{p^2}{2m_{ef}}$$

onde  $m_{ef} = \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial p^2}\right)^{-1}$  é a massa efetiva de uma quase-partícula. Ou seja, as propriedades térmicas dos elétrons dos metais alcalinos, podem ser derivadas a partir de um gás ideal fermiônico de quase-partículas de massas  $m_{ef}^4$ .

Um exemplo de partícula com características bosônicas, que surgiu como hipótese de Einstein (1905) para explicar o problema da radiação do corpo negro e, cuja relação de dispersão é dada por

#### $\epsilon = pc$

é o fóton, que é uma partícula de massa nula, cujo comportamento estatístico é descrito pela distribuição de Planck.

Um outro exemplo, de quase-partícula bosônica não-relativística, que também obedece à distribuição de Planck, surgiu do fato de que a energia média total de vibração de um sólido cristalino não é a soma das energias de vibração de seus átomos individuais mas, a soma de energias associadas aos modos normais de

$$m_{ij}^{-1} = \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial p_i \partial p_j}\right)^-$$

que reflete a anisotropia do cristal.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Para outros tipos de metais ou outros sólidos cristalinos, como os semicondutores, a massa efetiva torna-se um tensor simétrico de 2ørdem definido por
vibração do cristal ou das ondas estacionárias estabelecidas em seu interior. Desse modo, define-se a energia e o momentum de uma outra quase-partícula, o fónon.

# 8.0.2. Os sólidos cristalinos

A diferença marcante entre os sólidos cristalinos e os amorfos é a existência nos primeiros de correlações de longo alcance, devido a ordem, a periodicidade e as simetrias no arranjo de seus constituintes.

Um sólido cristalino é constituído pela repetição de uma unidade básica de padrão geométrico regular, na qual seus átomos ou moléculas se distribuem. Essa unidade básica é denominada célula unitária e o arranjo resultante de rede cristalina.

#### 8.0.2.1. O problema do calor específico

A lei empírica de Dulong e Petit (1819), de que o valor do calor específico de um sólido seria uma constante independente da temperatura, começa a declinar quando, no início do século XX, através de misturas refrigerantes, alcançaram-se temperaturas tão baixas que evidenciaram a sua dependência com a temperatura. Experimentalmente, a capacidade térmica  $C_V$ , em baixas temperaturas, a volume constante, de um sólido dielétrico varia com a temperatura, segundo

$$C_V \sim T^3$$

A solução desse problema resultou do pioneirismo dos trabalhos de Einstein (1907) e, marcou o coroamento e a afirmação da hipótese quântica de Planck e da utilização da Mecânica Estatística, na abordagem de quaisquer problemas associados ao comportamento de sistemas macroscópicos.

#### 8.0.2.2. O átomo como um oscilador

Adotando-se o ponto de vista<sup>5</sup> de que a energia de um átomo, de massa m momento  $\vec{p}$ , localizado em uma posição  $\vec{r}$ , no interior de um cristal pode ser expressa por

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \phi(r)$$

onde  $\phi$  é a energia potencial efetiva de sua interação com todos os outros átomos.

Para um sistema estável, pode-se escrever, para pequenas oscilações, em torno de  $r_0 = 0$ ,

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^2\phi}{dr^2}}_{k>0} r^2$$

ou seja, cada átomo do sólido pode ser representado por um oscilador isotrópico tridimensional, ou 3 osciladores unidimensionais independentes,

$$\epsilon = \phi_0 + \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x^2 + y^2 + z^2)$$

onde  $\omega = \sqrt{k/m}$  é a frequência de oscilação.

Assim, um cristal com N átomos, pode ser representado por um conjunto de 3N osciladores e, admitindose que esses osciladores são idênticos, independentes e obedecem as leis de Newton da Mecânica Clássica,

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Enfoque das chamadas teorias de campo médio.

aplicando-se o teorema da equipartição da energia (Apêndice ??) a esses 3N osciladores, que equivalem a 6N termos quadráticos independentes, a energia média do cristal, em equilíbrio térmico à temperatura T, seria dada por

$$U = U_0 + 3NkT$$

o que concorda com o comportamento em temperaturas ambientes, para a capacidade térmica,

 $C_V = 3Nk$ 

Entretanto, segundo a Mecânica Quântica, o espectro de energia de cada oscilador i é dado por

$$\epsilon_i = (n+1/2)\hbar\omega_i + \phi_0^i = \epsilon_0^i + n\hbar\omega_i$$

de modo que, a função de partição de um átomo é dada por

$$z_{i} = e^{-\beta\epsilon_{0}^{i}} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega_{i}}\right)^{n}}_{1 \over 1 - e^{-\beta\hbar\omega_{i}}}$$

que implica

$$-\log z_i = \beta \epsilon_0^i + \log \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}\right)$$

e, portanto, a energia média do cristal, em equilíbrio térmico à temperatura T, seria dada por

$$U = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \log z_i}{\partial \beta}$$

ou seja,

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}\right) \hbar \omega_i$$

ou

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \langle n_i \rangle \ \hbar \omega_i$$

onde  $\langle n_i \rangle$  é a distribuição de Planck.

Para altas temperaturas,

$$\langle n_i \rangle_{\frac{\hbar\omega_i}{kT} < <1} \rightarrow \frac{kT}{\hbar\omega_i} \implies U = U_0 + 3NkT$$

obtém-se o resultado do modelo clássico.

Do ponto de vista clássico, não importa que os osciladores sejam idênticos<sup>6</sup> ou não pois, quaisquer que sejam as frequências, a dependência quadrática da energia de cada átomo, nas variáveis cinemáticas, é que determina a energia média do cristal.

Entretanto, esses osciladores são distintos, ou seja, suas frequências são de fato distintas, pois são as frequências próprias de vibrações do cristal<sup>7</sup> e, do ponto de vista quântico, a realização da soma na expressão da energia depende dos valores das frequências.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Só importa que sejam independentes.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Frequências dos chamados modos próprios ou normais de vibração do cristal.

O resultado mostra que uma parte da energia média do cristal é dada pela soma de parcelas associadas a cada modo normal, de tal maneira, que a cada oscilador quântico de frequência  $\omega_i$ , pode-se associar um conjunto de  $n_i$  quanta, denominados fónons, cada um com energia  $\hbar\omega_i$ , que em equilíbrio térmico estão distribuídos segundo a distribuição de Planck,  $\langle n_i \rangle$ .

Desse modo, a energia total do sistema é a soma das energias dos fónons mais a energia do estado fundamental e, uma vez que  $\langle n_i \rangle_{T \to 0} \to 0$ , os fónons são chamados também de excitações coletivas ou quase-partículas da rede cristalina, responsáveis pelo comportamento térmico de um cristal<sup>8</sup>.

Assim, do mesmo modo que os estados correspondentes aos níveis de energia de uma partícula de um gás molecular acham-se associados a um certo número médio de partículas, que depende da temperatura, pode-se dizer que os  $\langle n_i \rangle$  descrevem as populações médias de cada um dos modos de vibração de um cristal, ou seja, a população média de quase-partículas, denominadas fónons, em cada um dos níveis  $\hbar\omega_i$  de um gás degenerado.

Como de costume, devido ao grande número de partículas (ou estados), na determinação da energia média, a soma sobre as frequências pode ser substituída por uma integral sobre as frequências, uma vez conhecido a densidade g(w) de modos normais,

$$U = U_0 + \int g(\omega) \langle n(\omega) \rangle \ \hbar \omega \ d\omega$$

A determinação da densidade de modos normais ou de estados livres de fónons, requer um conhecimento da relação de dispersão  $\omega(\vec{k})$  dos modos normais que, em geral, é obtida experimentalmente<sup>9</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Ao introduzir-se o conceito de quase-partícula, o cristal deixa de ser encarado como um gás não-degenerado de átomos osciladores, para ser encarado como um gás degenerado de fónons.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Teoricamente, além da energia  $\hbar\omega$ , os fónons estão associados também a um quase-momentum  $p = \hbar\omega/c$ .

Entretanto, em primeira aproximação, Einstein  $(1907)^{10}$  admite que todos os átomos do cristal oscilariam, independentemente, com a mesma frequência  $\omega_E$ , ou seja, que a densidade de estados seria dada por

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$

Assim,

$$U = U_0 + 3N\hbar\omega_E \left(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1\right)^{-1}$$

 $C_{V} = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega_{E}}{kT}\right)^{2} e^{\beta\hbar\omega_{E}} \left(e^{\beta\hbar\omega_{E}} - 1\right)^{-2}$ 

cujos limites são:

$$C_V(T \to 0) \to 3Nk \left(\frac{\hbar\omega_E}{kT}\right)^2 e^{-\beta\hbar\omega_E}$$
  
 $C_V(T \to \infty) \to 3Nk$ 

Esse modelo apesar de descrever o limite clássico de altas temperaturas, e prever que no limite de baixas temperaturas o calor específico tende a zero, não obtém a sua dependência correta.

Um segundo modelo, devido a Debye (1912), identifica os modos de baixas frequências com a propagação do som num meio contínuo. Assim, a densidade desses chamados modos acústicos seria a mesma que a de

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Historicamente, a abordagem quântica do problema, deve-se à Einstein (1907) que, admitindo a hipótese de quantização de Planck para quaisquer sistemas oscilantes, deduz a lei de Planck, através da distribuição canônica e, apresenta a primeira explicação quântica e estatística dos desvios da lei de Dulong-Petit.

uma onda num meio homogêneo, isotrópico e não dispersivo,

 $g(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2$ 

ou seja, a mesma relação que a densidade de estados acessíveis aos fótons de uma onda eletromagnética.

Como para baixas temperaturas os modos de altas frequências, os chamados modos óticos, pouco contribuem para a energia média, pois,  $\langle n_i \rangle_{\frac{\hbar\omega}{kT} >>1} \to 0$ 

a energia média é dada por

Ou seja,

е

Em baixas temperaturas, os fónons comportam-se como um gás degenerado de bósons não massivos.

Essa analogia vai mais longe a medida que não há limite para a população  $(n_i)$  de cada nível, exceto o número total de modos (3N).

Para temperaturas maiores, há de se levar em conta que um sólido não pode vibrar com qualquer frequência, ou seja, existe uma frequência limite  $\omega_D$ , tal que, assumindo a hipótese de Debye, a densidade de estados

$$C_V \sim T^3$$

 $U - U_0 \sim T^4$ 

varia quadraticamente com a frequência até esse valor limite, denominado frequência de Debye,

$$g(\omega) = \begin{cases} A\omega^2 & (\omega \le \omega_{\scriptscriptstyle D}) \\ \\ 0 & (\omega > \omega_{\scriptscriptstyle D}) \end{cases}$$

sujeita a condição que limita o número total de modos,

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \ d\omega$$

de tal modo que

$$3N = A \int_0^{\omega_D} \omega^2 \, d\omega \implies A = \frac{9N}{\omega_D^3}$$

Assim,

$$U = U_0 + \frac{9N}{\omega_D^3} \hbar \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \ d\omega$$

fazendo-se  $x = \beta \hbar \omega \implies dx = \beta \hbar d\omega$ ,

$$U = U_0 + 9N \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{x_D = \frac{\hbar\omega_D}{kT}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

e, definindo-se a temperatura Debye por

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k} \implies x_D = \frac{T_D}{T}$$

a energia média pode ser expressa por

$$U = U_0 + 9NkT \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} \ dx$$

cujos limites para altas temperaturas ( $T >> T_D$ ), uma vez que

$$\int_0^{\frac{T_D}{T}} x^2 \ dx = \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T}\right)^3$$

implica

$$U = U_0 + 3NkT \implies C_\infty = 3Nk$$

e, para baixas temperaturas ( $T << T_D$ ), uma vez que

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx = \frac{\pi^4}{15}$$

implica

$$U = U_0 + \frac{3}{5} \pi^4 N k \frac{T^4}{T_D^3} \implies C_0 = \frac{12}{5} \pi^4 N k \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

Experimentalmente, a temperatura Debye pode ser determinada a partir da relação entre os calores específicos em altas e baixas temperaturas,

$$\frac{C_{\infty}}{C_0} = \frac{3Nk}{\frac{12}{5}\pi^4 Nk} \left(\frac{T_D}{T}\right)^3$$

ou seja,

$$T_{_{D}} = \pi \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/3} \ \left(\frac{C_{_{\infty}}}{C_{_{0}}}\right)^{1/3} \ T$$

Desse modo obtém-se uma das fórmulas de interpolação mais utilizadas para se descrever o comportamento do calor específico de um dielétrico sólido com a temperatura.

Originalmente, o método de Debye tem por hipótese que os modos de baixas frequências, os chamados modos acústicos, são vibrações associadas à propagação de ondas acústicas num meio sólido elástico e isotrópico. E, nas palavras de Blackman [3], devido ao seu enorme êxito inicial, na comparação com diversos dados experimentais, tornou-se um exemplo daquilo que se pode chamar *canonização a priori* de uma teoria.

Entretanto, a concordância não é tão perfeita para vários cristais e, quando aplicada ao único cristal cúbico (tungstênio) para o qual a condição de isotropia é satisfeita, não se ajusta aos dados.

Por outro lado, à mesma época de Debye, Born e von Kármán (1912), em vez de considerarem o sólido como um meio elástico contínuo, atacaram esse problema de modo dinâmico. Impondo condições de contorno apropriadas, obtiveram algumas relações de dispersões para as vibrações estabelecidas numa rede cristalina.

#### 8.0.2.3. O calor específico dos metais

Os metais constituem uma classe especial de sólidos cristalinos, que além dos íons que constituem a rede e vibram em torno de suas posições de equilíbrio, possuem também um número de elétrons que se deslocam como um gás degenerado pela rede. A idéia de que algumas das propriedades de um metal pudessem ser obtidas a partir do modelo do gás de elétrons livres vem desde a época de Drude e Lorentz (1882). Essa idéia surgiu do fato de que em uma rede cristalina, os íons positivos de um metal gerariam um ambiente que anularia a ação dos outros elétrons sobre um determinado elétron. Entretanto, ao considera esse gás como não-degenerado, os resultados obtidos não foram compatíveis com o comportamento térmico observado. Apenas quando Sommerfeld (1928) considerouos como um gás degenerado, que obedecia a distribuição de Fermi-Dirac, os resultados teóricos tornaram-se compatíveis com os experimentos.

Desse modo, a capacidade térmica de um metal possui uma componente devido as vibrações da rede, ou um gás degenerado de fónons, e uma outra devido a um gás degenerado de elétrons.

$$C_{metal} = C_{fonons} + C_{eletrons}$$

Para baixas temperaturas ( $T \ll T_F$ ), desde que o calor específico de um gás degenerado de férmions é proporcional a temperatura,

$$C_{metal} = \alpha T^3 + \gamma T$$

Quantitativamente, a definição de um gás de quase-partículas fermiônica para um metal, depende das aproximações realizadas na abordagem do problema. Um dos métodos, análogo ao modelo dos átomos de um cristal como osciladores, deriva também de um enfoque de campo médio, que reduz o problema à determinação do movimento de uma única quase-partícula num campo médio cristalino. Desse modo, os elétrons dos metais (alcalinos) são substituídos por um sistema de quase-partículas fermiônicas que quase não interagem, ou seja, por um gás ideal fermiônico degenerados<sup>11</sup>.

 $<sup>^{11}{\</sup>rm A}$  temperatura ambiente é muito maior que a temperatura de Fermi,  $T_{_F}\approx 10^5{\rm K},$  de um metal.

Experimentalmente, o parâmetro  $\gamma$  é determinado, por extrapolação, a partir do gráfico de

$$\frac{C_{metal}}{T} = \gamma + \alpha \ T^2$$

e, como

 $\gamma_e \sim m_e$  (ideal)

onde  $m_e$  é a massa do elétron, a massa efetiva das quase-partículas que constituem o gás ideal fermiônico em um metal alcalino pode ser determinada por

$$m_{ef} = m_e \frac{\gamma}{\gamma_e}$$

#### 8.0.3. A radiação de corpo negro

Enquanto o problema do calor específico dos sólidos surgiu com a obtenção de baixas temperaturas, ao contrário, o problema da radiação do corpo negro surgiu com a obtenção de altas temperaturas nos altos fornos das indústrias siderúrgicas alemães, ao final do século XIX.

Como não se podia utilizar os termômetros convencionais de contato, as temperaturas eram estimadas a partir das cores dos corpos incandescentes (comprimento de onda ou frequência da luz emitida).

O problema da radiação do corpo negro, além de ter sido um dos principais germes para a criação e construção da Mecânica Quântica Moderna, foi também o principal modelo sobre o qual se deu a afirmação da própria Mecânica Estatística.

O desenvolvimento paralelo dessas teorias, no início de século XX, deve-se, não só aos aspectos probabilísticos de ambas as teorias mas, também ao fato de que o comportamento dos sistemas estudados devem estar sujeito, em última análise, às leis da Mecânica Quântica.

Nesse contexto, o trabalho original de Gibbs<sup>12</sup> (1901), de fundamentação, generalização e refinamento da Mecânica Estatística, a partir dos trabalhos de Boltzmann, por estar apoiado na Mecânica Clássica, só foi divulgado, entendido e valorizado, no período de refinamento da Mecânica Quântica (1926), quando realmente constatou-se o caráter geral de sua abordagem da Mecânica Estatística, para o estudo e determinação do comportamento de sistemas macroscópicos.

Assim, a extensão da Mecânica Estatística aos sistemas que, de alguma forma, possuem um comportamento análogo aos gases, tanto do lado teórico quanto experimental, foi desenvolvida e elaborada principalmente por físicos alemães, como se constata pelos trabalhos concatenados dos principais nomes envolvidos como: Stefan (1879), Boltzmann (1884), Wien (1893), Lummer (1900), Pringsheim (1900), Rubens (1900), Kurlbaum (1900), Planck (1900) e Einstein (1905-1907). Trabalhos como os de Rayleigh (1900) e Gibbs (1901) só foram descobertos e, efetivamente, utilizados alguns anos após suas publicações.

O mesmo se deu, já de modo menos concentrado, com o desenvolvimento inicial da Mecânica Quântica, pelos físicos teóricos e experimentais de então (1925) como Heisenberg, Pauli, Schrödinger, Jordan, Born, Sommerfeld e colaboradores de outros países europeus como Bohr, Fermi e Dirac.

A determinação do espectro da radiação emitida por corpos aquecidos já tinha sido objeto de intensivos estudos por Kirchoff e Bunsen (1854 - 1859), que obtiveram os seguintes resultados fundamentais:

▷ a intensidade da radiação, de dada frequência, emitida (poder emissivo) por um corpo, em equilíbrio térmico, só depende da temperatura;

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Publicado em 1902. Gibbs foi talvez o primeiro grande físico teórico das Américas.

▷ a relação entre o poder emissivo e a fração da radiação incidente, de dada frequência  $\nu$ , que é absorvida (poder absorvente -  $a_{\nu}$ ) por um corpo, em equilíbrio térmico, não depende de sua natureza e, é igual ao poder emissivo de um corpo negro<sup>13</sup>.

O problema, assim, é reduzido ao estudo da radiação do corpo negro, cujo protótipo é obtido por uma cavidade que possui um pequeno orifício, de modo que qualquer radiação que penetra em seu interior, pelo orifício, sofrerá tantas reflexões em sua paredes que não conseguirá escapar, ou seja, o poder absorvente dessa cavidade é unitário. Por outro lado, mantendo-se as paredes da cavidade a uma dada temperatura, a radiação emitida pelo orifício possuirá uma composição análoga à de um corpo negro à mesma temperatura.

Apesar do empreendimento de alguns pesquisadores, Planck (1900-1901) e Einstein(1905-1907) chegaram a resultados que tornaram-se verdadeiros estopins para a grande revolução de idéias e concepções ocorrida na Física, no início do séc. XX, que culminou, não só com a generalização e afirmação da Mecânica Estatística mas, com a criação, um pouco mais tarde, da Mecânica Quântica, a partir de então, a teoria sobre a qual viria se apoiar qualquer teoria interpretativa elaborada.

## 8.0.3.1. A quantização da energia

Abordando o problema a partir da Termodinâmica, Planck (1900) (Apêndice ??) foi capaz de obter a sua fórmula de interpolação para os dados de Rubens e Kurlbaum (1900)<sup>14</sup>, de modo que a densidade espectral

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Para um corpo negro,  $a_{\nu} = 1$  para qualquer frequência e, para um espelho,  $a_{\nu} = 0$ .

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Os resultados de Lumen e Pringsheim (1900) já tinham mostrado que a parte do espectro de ondas curtas (altas frequências) era descrita pela Lei de Wien (1893). Apesar de não citar diretamente o trabalho de Rayleigh (1900), Planck utilizou o resultado, pelo menos, como dado experimental de Rubens e Kurlbaum (1900), para sua interpolação, na parte do espectro de ondas longas (baixas freqüências).

de energia  $u_{\nu}^{15}$ irradiada por um corpo negro, à temperatura T, pode ser descrita pela chamada fórmula de Planck [33],

$$u_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

onde h é uma outra constante universal, além da velocidade da luz c e da constante de Boltzmann k, cuja dimensão é de momento angular, denominada constante de Planck, cujo valor de referência é da ordem de  $6.624 \times 10^{-34}$  Js<sup>16</sup>.

Após o sucesso no ajuste de sua fórmula de interpolação, Planck (1901) procurou dar um conteúdo físico para o seu resultado e, para isso, utilizou e desenvolveu os métodos estatísticos combinatoriais desenvolvidos por Boltzmann, para o estudo dos gases moleculares.

Inicialmente, baseado no modelo de Lorentz-Drude (1884), Planck encarou um corpo negro como um conjunto de osciladores elétricos independentes, em equilíbrio térmico à temperatura T com a radiação eletromagnética emitida.

Assim, para uma determinada frequência  $\nu$ , a densidade espectral de energia  $u_{\nu}$  da radiação está relacio-

$$u = \int_0^\infty u_\nu \ d\nu$$

<sup>16</sup> A própria constante de Boltzmann só foi introduzida e determinada com os trabalhos de Planck.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Se u é a densidade de energia, ou seja, a energia por unidade de volume (U/V), de uma onda eletromagnética, a densidade espectral de energia  $u_{\nu}$  é definida por

nada à energia média  $\langle \epsilon \rangle$  de cada oscilador por<sup>17</sup>

$$u_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \langle \epsilon \rangle$$

Planck obteve essa expressão, a partir do equilíbrio entre um conjunto de osciladores e a radiação eletromagnética, igualando as energias absorvidas e irradiadas pelos osciladores excitados por um campo eletromagnético. Ou seja, deslocando a ênfase do problema, do campo para um sistema mecânico.

Considerando-se o problema do ponto de vista da Mecânica Clássica Newtoniana, onde a energia de um oscilador pode assumir qualquer valor, ou seja, variar continuamente, e da Mecânica Estatística de Boltzmann

<sup>17</sup>Se utilizarmos o argumento de Bose (Seção ??) para o número de estados,

$$G = 2\frac{1}{h^3} \left(\frac{4}{3}\pi p^3\right) V$$

uma vez que para uma onda eletromagnética  $p = \epsilon/c = h\nu/c$ , a densidade de estados pode ser escrita como

$$g(\nu)\frac{8\pi}{c^3}\nu^2 V$$

Escrevendo a densidade de energia como

$$\int u_{\nu}d\nu = \frac{g(\nu)}{V}d\nu \langle \epsilon \rangle$$

onde  $\langle \epsilon \rangle$  é a energia média de cada oscilador resulta

$$u_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \langle \epsilon \rangle$$

para gases não-degenerados, a energia média por oscilador  $\langle \epsilon \rangle$  seria dada por<sup>18</sup>

$$\langle \epsilon \rangle = kT$$

<sup>18</sup>Como mostrado por Einstein (1907), em seu artigo sobre o calor específico dos sólidos, esse valor, para a energia média, pode ser encontrado supondo que a ocorrência de um valor  $\epsilon$  para a energia de um oscilador, em equilíbrio térmico à temperatura T, é proporcional a  $e^{-\beta\epsilon}$ , onde  $\beta = 1/kT$ .

Nesse caso, a energia média por oscilador é obtida a partir da expressão estatística, para um gás não-degenerado

$$\left|\epsilon\right\rangle = \frac{\displaystyle\int_{0}^{\infty}\epsilon\;e^{-\epsilon/kT}d\epsilon}{\displaystyle\int_{0}^{\infty}e^{-\epsilon/kT}d\epsilon}$$

onde  $\epsilon$  pode assumir qualquer valor no intervalo  $(0,\infty),$ ou seja, varia continuamente. Notando-se que

$$-\frac{d}{d\beta}(\log\underbrace{\int_{0}^{\infty}e^{-\beta\epsilon}d\epsilon}_{1/\beta}) = \frac{\int_{0}^{\infty}\epsilon e^{-\beta\epsilon}d\epsilon}{\int_{0}^{\infty}e^{-\beta\epsilon}d\epsilon} = \langle\epsilon\rangle$$

 $\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{\beta} = kT$ 

resulta

o que resulta na chamada fórmula de Rayleigh (Apêndice ??)

$$u_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \ kT$$

a qual é compatível com os dados de Rubens e Kurlbaum apenas na região de baixas frequências.

Entretanto, a partir da definição estatística de Boltzmann para a entropia de um gás ideal não-degenerado, Planck foi capaz de mostrar que, para a obtenção de sua fórmula, era necessário que a energia de cada oscilador fosse um múltiplo de uma quantidade mínima dada por  $h\nu$ , onde  $\nu$  era a frequência da radiação e h era uma nova constante universal, a partir de então, chamada constante de Planck. Ou seja, era preciso que a energia de um oscilador não fosse dada pela Mecânica Clássica.

Comparando-se a fórmula de Planck com a expressão de Rayleigh, pode-se atribuir a diferença à energia média por oscilador. E, se a hipótese de Planck for válida, para chegar-se à sua fórmula, basta que se restrinja os valores possíveis da energia dos osciladores à um conjunto discreto de valores, de tal modo que a energia média seja calculada por<sup>19</sup>

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_{\epsilon_n=0}^{\infty} \epsilon_n \ e^{-\epsilon_n/kT}}{\sum_{\epsilon_n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/kT}}$$

onde os valores discretos para a energia de cada oscilador são dados por,

$$\epsilon_n = nh\nu \qquad \{n = 0, 1, 2\ldots\}$$

<sup>19</sup>Tal procedimento foi utilizado por Einstein (1907), em sua teoria do calor específico de um sólido.

Assim,

$$\langle \epsilon \rangle = h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}}$$

onde  $\alpha = h\nu/kT$ .

Notando-se que,

$$\begin{cases} -\frac{d}{d\alpha} \left( \log \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} \right) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}} = \frac{\langle \epsilon \rangle}{h\nu} \\ \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \implies \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} = \frac{1}{1-e^{-\alpha}} \end{cases}$$

a energia média resulta em,

$$\langle \epsilon \rangle = -h\nu \frac{d}{d\alpha} \log\left(\frac{1}{1-e^{-\alpha}}\right) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

que combinada à expressão da densidade espectral de energia, resulta na fórmula de Planck. Assim, a hipótese fundamental de Planck é a quantização da energia de um sistema mecânico oscilante, em equilíbrio com a radiação.

Para baixas frequências,  $h\nu/kT \ll 1$ , expandindo-se o denominador da energia média, obtém-se a expressão

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu}{(1+h\nu/kT+\ldots)-1} = kT+\ldots$$

tal que o primeiro termo corresponde ao calculado por Rayleigh.

Para altas frequências,  $h\nu/kT \gg 1$ , o termo da exponencial domina e, obtém-se a lei de Wien (1893),

$$u_{\nu} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT}$$

#### 8.0.3.2. A quantização da radiação

Ainda que a abordagem estatística, baseada na distribuição canônica, tenha sido utilizada por Einstein (1907), a hipótese de quantização de Planck tinha sido criticada pelo próprio Einstein (1905-1906), por ele ter partido de uma expressão clássica do Eletromagnetismo de Maxwell que, a priori, supunha que a troca de energia com o campo fosse um processo contínuo.

Ao contrário de Planck, Einstein, como Rayleigh, desde o início, concentrou-se na própria radiação, ou seja, no campo eletromagnético.

A partir da lei de Wien, o limite da fórmula de Planck para altas frequências e baixa densidade espectral de energia, utilizando-se da Termodinâmica e da definição probabilística da entropia de Boltzmann, Einstein (1905) mostra que a entropia de uma radiação monocromática, de frequência  $\nu$ , em equilíbrio térmico à temperatura T, era a mesma que a de um gás ideal não-degenerado cuja energia de suas partículas fosse igual à  $h\nu$ , estabelecendo pela primeira vez a chamada quantização da radiação do campo eletromagnético (Apêndice ??).

Admitindo que o próprio campo fosse constituído por quanta de energia  $h\nu$ , ele explica o fenômeno do efeito fotoelétrico, o que dá origem a idéia de uma dualidade onda-partícula no comportamento dos sistemas microscópicos.

Apesar de ter quantizado a radiação, Einstein de princípio (1905)<sup>20</sup> não admitia a quantização da energia. A energia de um oscilador só era quantizada quando ele interagia com o campo da radiação, ou seja, a quantização da energia era uma característica do processo de emissão ou absorção de uma onda eletromagnética por um sistema de partículas.

Entretanto, já a partir da teoria de Rayleigh, a expansão do campo eletromagnético em componentes de Fourier permite mostrar que a própria energia de uma onda eletromagnética pode ser expressa pela soma de quantidades discretas de energia<sup>21</sup>, ou seja, pela soma das energias dos *quanta* (*fótons*) da radiação.

O significado da restrição de valores para a energia de um sistema oscilante, denominada quantização da

 $\phi_{\alpha} = A_{\alpha} \sin k_l x \sin k_m x \sin k_n x e^{-iw_{\alpha}t}$ 

onde os valores de  $k_{\beta}$  são discretos e dados por  $k_{\beta} = \beta \frac{\pi}{a}$   $(\beta = 0, 1, ...)$  e  $w_{\alpha} = 2\pi\nu_{\alpha} = \sqrt{l^2 + m^2 + n^2} \frac{\pi}{a} c \frac{\pi}{a}$  é a frequência do modo  $\phi_{\alpha}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>Só em seu artigo de 1907, sobre o calor específico dos sólidos Einstein utiliza a idéia de quantização da energia de Planck.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>De acordo com Rayleigh (Apêndice ??), o campo eletromagnético no interior de uma cavidade pode ser escrito pela superposição de modos normais do tipo

*energia*, constituiu-se num enigma para todos, no início do século XX e, só foi, satisfatoriamente, esclarecido com o desenvolvimento e surgimento da *Mecânica Quântica*, que substitui as leis de Newton por uma equação diferencial parcial, a equação de Schrödinger.

Calculando-se a energia de um modo

$$\epsilon_{\alpha} = \frac{1}{4\pi} \int |\phi_{\alpha}|^2 \ dV = \frac{A_{\alpha}^2}{4\pi} \left[ \underbrace{\int_0^a \sin^2 k_{\beta_{\xi}} \xi \ d\xi}_{a/2} \right]^3 = \frac{V}{32\pi} A_{\alpha}^2$$

e, escolhendo-se a constante de integração tal que

$$A_{\alpha}^2 = \frac{32\pi}{V} \ h\nu_{\alpha}$$

a energia de cada modo é dada por

 $\epsilon_{\alpha} = h\nu_{\alpha}$ 

Uma vez que o número desses modos independentes é infinito, de acordo com a Mecânica Estatística de Gibbs, a função de partição canônica do campo  $Z_{campo}$  é dada por

$$Z_{campo} = \prod_{\alpha} \frac{1}{1 - e^{\beta \epsilon_{\alpha}}}$$

e, portanto, a energia média do campo é dada por

$$U = \sum_{\alpha} \underbrace{\left(\frac{1}{e^{\beta\epsilon_{\alpha}} - 1}\right)}_{\langle n_{\alpha} \rangle} \epsilon_{c}$$

Dessa maneira, o campo da radiação o corpo negro pode ser encarado como um gás degenerado de fótons de energia  $\epsilon_{lpha}=h
u_{lpha}.$ 

Por tratar-se de uma equação diferencial, onde deve-se impor condições subsidiárias (condições iniciais ou de contorno) para determinar-se uma solução única para um problema, o aparecimento de um conjunto discreto de parâmetros pode ser obtido, simplesmente, como na abordagem de Rayleigh de um problema clássico análogo ao das cordas vibrantes.

Foi, principalmente, a partir da lei de Wien, ou seja, focalizando a parte do espectro que se afasta do comportamento clássico descrito pela teoria de Rayleigh, que Planck e Einstein chegaram aos seus resultados e, nenhum dos dois levou em conta o trabalho de Rayleigh (1900), apesar de Rubens e Kurlbaum terem feito menção ao resultado de Rayleigh na divulgação de seus experimentos. Esse trabalho só foi considerado a partir de 1905 com os trabalhos de Jeans, Lorentz e do próprio Rayleigh.

As conclusões e resultados corretos obtidos por Planck e Einstein, a partir de argumentos termodinâmicos e estatísticos, à parte o trabalho criativo, a intuição, o conhecimento e a maestria na aplicação dessas áreas da Física, verificaram-se porque, trabalhando no limite de Wien o gás de *quanta* pode ser considerado um gás ideal não-degenerado<sup>22</sup>.

Deve-se acentuar que, férmions e bósons são atributos quânticos que evidenciam a indistiguibilidade das partículas e, portanto, determinam os seus comportamentos coletivos. A rigor, nenhum sistema é constituído por férmions ou bósons, os sistemas macroscópicos são constituídos por moléculas, átomos, núcleos e outras partículas (prótons, nêutrons, elétrons, quarks, glúons,...).

Um mesmo sistema pode ser considerado como um gás não-degenerado de constituintes idênticos e distinguíveis ou, num outro contexto, como um gás degenerado de outros tipos de constituintes com características fermiônicas ou bosônicas.

O problema da radiação do corpo negro é um desses exemplos, pois pode ser abordado como se a radiação fosse um gás degenerado de fótons, ou como devida a um sistema de osciladores independentes, em equilíbrio

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>Utilizar o método combinatorial de Boltzmann, implicitamente, equivale a assumir o sistema como um gás.

térmico.

Assim, para um gás de fótons, em equilíbrio térmico à temperatura T, onde a energia de cada fóton é dada por  $\epsilon_i = \hbar \omega_i$ , a energia média do gás é dada por

$$U = \sum_{i} \underbrace{\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{i}} - 1}}_{\langle n_{i} \rangle} \hbar \omega_{i}$$

onde  $\langle n_i \rangle$  é a distribuição de Planck.

Para um conjunto de osciladores independentes, em equilíbrio térmico à temperatura T, cujo espectro é dado por  $\epsilon_i^n = n\hbar\omega_i$  (n = 0, 1, 2, ...), a função de partição de cada oscilador é

$$z_i = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i^n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}}$$

e, portanto, a energia média do conjunto é dada por

$$U = -\sum_{i} \frac{\partial \log z_i}{\partial \beta} = -\sum_{i} \frac{1}{z_i} \frac{\partial z_i}{\partial \beta} = \sum_{i} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}$$

Ou seja, chega-se as mesma expressões e conclusões por ambos os métodos<sup>23</sup>.

 $<sup>^{23}</sup>$ Mesmo que o espectro de energia de cada oscilador seja dado, de acordo com a Mecânica Quântica, por  $\epsilon_i^n=(n+1/2)\hbar\omega_i$ , a

Introduzindo-se a densidade de estados de cada modo, ou de cada fóton,

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

pode-se substituir a soma pela integral

$$U = \int_0^\infty \frac{g(\omega) \ \hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \ d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \ d\omega$$

Assim, a densidade de energia u é dada por pela lei de Stefan-Boltzmann (1884)<sup>24</sup>

$$u = \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} T^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}}_{cte.} = aT^4$$

e a pressão da radiação por

$$P = \frac{1}{3}aT^4$$

energia média do conjunto é dada por

$$U = \underbrace{U_0}_{cte.} + \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$$

a qual leva aos mesmas conclusões que os osciladores de Planck.

<sup>24</sup>Estabelecida por Stefan e, a partir da Termodinâmica, justificada por Boltzmann.

## 8.0.4. O gás ideal molecular

A fatoração da função de partição de um sistema macroscópico, também pode ser realizada em função dos termos que compõem a energia de seus subsistemas, por exemplo, como função de termos relativos a translações, rotações, vibrações, spins, etc.

No caso de um gás molecular, com N moléculas contidas num volume V, em equilíbrio térmico à temperatura T, a energia de uma molécula pode ser expressa por

$$\epsilon_{mol} = \epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib}$$

assim,

$$Z_{g\acute{a}s} = z_{mol}^N$$

onde

$$z_{mol} = \underbrace{\left(\sum_{\epsilon_{tr}} e^{-\beta\epsilon_{tr}}\right)}_{z_{tr}} \cdot \underbrace{\left(\sum_{\epsilon_{rot}} e^{-\beta\epsilon_{rot}}\right)}_{z_{rot}} \cdot \underbrace{\left(\sum_{\epsilon_{vib}} e^{-\beta\epsilon_{vib}}\right)}_{z_{vib}}$$

ou seja,

$$\begin{cases} Z_{g\acute{a}s} = z_{tr}^N \ z_{rot}^N \ z_{vib}^N \\ \log Z_{g\acute{a}s} = N \left( \log z_{tr} + \log z_{rot} + \log z_{vib} \right) \end{cases}$$

Dependendo da temperatura e da natureza das moléculas<sup>25</sup>, o termo dominante é o de translação,  $Z_{q\acute{a}s} \approx$ 

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup>Gases monoatômicos em altas temperaturas.

 $z_{tr}^N$  e, do ponto de vista quântico, o espectro de translação de uma molécula de massa m, confinada numa caixa de lado a, tal que  $a^3 = V$ , é dado por

$$\epsilon_{tr}^{n} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_x, n_y, n_z = 0, 1, \dots)$$

Como  $h^2/8ma^2kT \ll 1$ , pode-se substituir a soma por integrais em  $dn_x, dn_y, dn_z$ , resultando em

$$z_{tr} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$$

O mesmo resultado é obtido pela abordagem clássica, onde o espectro de energia de uma molécula é contínuo e dado por

$$\varepsilon_{tr}(p) = \frac{p^2}{2m}$$

Desse modo, a energia média por partícula de uma gás ideal, onde o termo dominante é o de translação, é dada por

$$\frac{U}{N} = \langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \log z_{tr}}{\partial \beta} = \frac{3}{2}kT$$

e, a capacidade térmica à volume constante, por

$$C_{V} = \frac{3}{2}Nk$$

Ao calcular-se a entropia do gás,

$$S = Nk \left(\frac{\partial T \log z_{tr}}{\partial T}\right)_V = Nk \left(\log V + \frac{3}{2}\log T + \frac{3}{2}\right)$$

resulta que S não é extensiva, a não ser que o termo de volume fosse do tipo  $Nk \log \left(\frac{V}{N}\right)$ . Essa forma seria obtida se a função de partição fosse do tipo

$$Z_{g\acute{a}s} = \frac{z_{tr}^N}{N^N}$$

Uma vez que  $\log N! \approx N \log N$  ( $N \gg 1$ ), esse fator foi introduzido por Gibbs, para resolver o chamado paradoxo das misturas de Gibbs, como

$$Z_{g\acute{a}s} = \frac{1}{N!} z_{tr}^N = \frac{Z_{dist}}{N!}$$

Nessas condições o gás molecular assemelha-se a um gás não-degenerado no qual de alguma forma a indistinguibilidade foi levada em conta. Entretanto, num nível mais fundamental partículas idênticas são indistinguíveis e, a função de partição teria que ser

$$Z_{g\acute{a}s} = Z_{ind}$$

A hipótese híbrida de Gibbs equivale a adotar

$$\frac{1}{n_1!n_2!n_3!\dots}$$

como fator de multiplicidade de cada partição, em vez do valor 1.

Esse fator só se aproxima da unidade quanto mais números de ocupação forem nulos ou unitários, ou seja, quando o número médio de ocupação de cada nível de energia  $\epsilon_i$  satisfazer

 $\langle n_i \rangle \ll 1$ 

Essa relação, satisfeita em altas temperaturas, define o limite clássico e a validade da hipótese híbrida de Gibbs.

# .1. O teorema de Carnot e a desigualdade de Clausius

Os motores térmicos proporcionam a realização contínua de trabalho, a partir da energia recebida como calor de uma fonte externa, como a fornalha de uma máquina a vapor, ou interna, como um combustível em explosão. Nesse processo, a energia recebida como calor não pode ser integralmente convertida em trabalho, pois uma parte é sempre cedida como calor à vizinhança do motor.

Segundo Carnot, o processo de funcionamento de um motor pode ser concebido como a evolução cíclica de um sistema intermediário – um gás – entre dois sistemas vizinhos a temperaturas definidas  $T_1 \in T_2$ , denominados, respectivamente, fontes térmicas 1 e 2. Considerando que  $T_2 > T_1$ , Carnot concebe o protótipo do ciclo de um gás que, a partir do calor absorvido da fonte à temperatura mais alta  $T_2$ , permitiria que um motor térmico alcançasse a máxima eficiência possível.

Desse modo, a partir de um estado inicial à pressão  $P_o$  e volume  $V_o$ , o gás receberia calor  $(Q_2)$  da fonte de temperatura mais alta  $T_2$ , expandindo-se isotermicamente; em seguida, continuaria a expandir-se adiabaticamente, até que fosse comprimido isotermicamente, quando cederia calor  $(Q_1)$  à fonte de temperatura mais baixa  $T_1$ ; finalmente, completaria o ciclo, comprimindo-se adiabaticamente e retornando ao estado inicial. Esse é o chamado ciclo de Carnot. Uma vez que em um ciclo a variação de energia interna é nula  $(\Delta U = 0)$ , <sup>26</sup> segundo a 1<sup>a</sup> lei da Termodinâmica, o trabalho efetivo (W) realizado pelo gás sobre o meio externo é igual ao calor total trocado entre o gás e as fontes térmicas 1 e 2, ou seja,

$$W = Q_2 - Q_1 > 0$$

Como apenas uma parte do calor absorvido pelo gás é transformado em trabalho, sendo o restante sempre cedido ao ambiente externo, o rendimento ( $\eta$ ) de uma máquina térmica que realiza um ciclo de Carnot é dado

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Diz-se que o processo no qual um sistema participa é um ciclo, quando as variáveis de estado do sistema retornam a seus valores iniciais após a sua evolução.

por<sup>27</sup>

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

O fato de que o rendimento de qualquer máquina térmica reversível, operando entre as fontes térmicas 1 e 2, seja igual ao da máquina de Carnot, significa que o rendimento de uma máquina reversível só depende das temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ .

Baseando-se nos trabalhos de Carnot e Regnault, Kelvin, em 1824, propôs a definição da chamada escala termodinâmica de temperatura, por

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \qquad \Longleftrightarrow \qquad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Logo, pode-se expressar o rendimento de uma máquina térmica reversível que opera entre duas fontes térmicas a temperaturas  $T_1$  e  $T_2 > T_1$ , por

$$\eta_{\rm rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Como o rendimento  $(\eta_{irrev})$  de uma máquina térmica irreversível é sempre menor que o rendimento  $(\eta_{rev})$  de uma máquina térmica reversível, ou seja,  $\eta_{irrev} < \eta_{rev}$ , obtém-se

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \implies \frac{Q_1}{T_1} > \frac{Q_2}{T_2}$$

<sup>27</sup> Essa fórmula é válida para o rendimento de qualquer máquina térmica, independentemente de ser reversível ou não.

Considerando o calor absorvido como positivo  $(Q_2 > 0)$  e o calor cedido negativo  $(Q_1 < 0)$ , a relação entre as temperaturas e as quantidades de calor envolvidas, em processos reversíveis, deve ser escrita como

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

e, em processos irreversíveis, como

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Assim, se um sistema realiza transformações cíclicas entre N fontes térmicas,  $T_1, T_2, \ldots, T_N$ , obtém-se o chamado teorema de Carnot,

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

onde  $Q_1, Q_2, \ldots, Q_N$ , representam, respectivamente, as quantidades de calor trocadas entre o sistema e as fontes térmicas, e são positivos quando representam calor recebido das fontes, e negativos quando representam calor cedido as fontes. A igualdade só se verifica quando os processos são todos reversíveis.

De modo análogo, para um processo no qual um sistema troca calor com uma fonte cuja temperatura (T) varia continuamente, obtém-se a desigualdade de Clausius<sup>28</sup>

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0$$

 $<sup>^{28}</sup>$  é importante notar que T representa a temperatura da fonte, somente se o processo for quase-estático ou reversível T é igual também à temperatura do sistema que evolui.

A partir dessa desigualdade, Clausius, em 1854, define uma nova variável de estado de um sistema, denominada entropia (S), cuja variação em uma evolução reversível do sistema entre dois estados A e B é dada por

$$\left|S_{\scriptscriptstyle B}-S_{\scriptscriptstyle A}=\int_{\scriptscriptstyle A}^{\scriptscriptstyle B} \frac{\mathrm{d}Q}{T}\right|_{\rm rev}$$

Para um ciclo irreversível de A até B, e reversível de B até A, pode-se escrever

$$\int_{A}^{B} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \bigg|_{\mathrm{irrev}} + \underbrace{\int_{B}^{A} \frac{\mathrm{d}Q}{T}}_{S_{A} - S_{B}} < 0 \qquad \Longrightarrow \qquad S_{B} - S_{A} > \int_{A}^{B} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \bigg|_{\mathrm{irrev}}$$

Uma vez que a quantidade de calor dQ é a soma de uma parcela devido ao calor  $(dQ_{ext})$  trocado entre o sistema e sua vizinhança (meio externo), e várias parcelas devido às interações internas entre as partes do sistema  $(dQ_{i}^{int})$ , para um sistema isolado, obtém-se

$$S_{_B} - S_{_A} \ge \sum_i \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q_{i}^{_{\mathrm{int}}}}{T}$$
 (sistema isolado)

Para cada interação entre duas partes (1 e 2) do sistema a temperaturas distintas ( $T_1$  e  $T_2$ ), tal que  $T_2 > T_1$ , a quantidade

$$\frac{Q_{2\rightarrow1}^{\text{absorvido}}}{T_1} \ + \ \frac{Q_{2\rightarrow1}^{\text{cedido}}}{T_2} \ > \ 0$$

é positiva, pois  $Q_{2 \to 1}^{\text{absorvido}}$  é positivo e  $Q_{2 \to 1}^{\text{cedido}} = -Q_{2 \to 1}^{\text{absorvido}}$  é negativo.

Assim, para qualquer evolução de um sistema isolado, a entropia do estado final  $(S_{\text{final}})$  nunca pode ser menor que a entropia do estado inicial  $(S_{\text{inicial}})$ , isto é

 $S_{\text{final}} \geq S_{\text{inicial}}$ 

(sistema isolado)

Para todas as mudanças em um sistema macroscópico isolado a entropia deve aumentar ou, se o processo for reversível, permanecer constante.

Quando um sistema participa de um processo irreversível, entre um estado de equilíbrio inicial i e um estado equilíbrio final f, a variação total da entropia do sistema e da vizinhança, igual a soma da variação da entropia do sistema ( $\Delta S_{\text{sist}}$ ) e da variação da entropia da vizinhança ( $\Delta S_{\text{viz}}$ ), é positiva,

$$\Delta S_{\rm sist} + \Delta S_{\rm viz} \ge 0$$

No entanto, uma vez que a entropia é uma variável de estado, a variação da entropia do sistema pode ser calculada como

$$\Delta S_{\text{sist}} = (S_f - S_i)_{\text{sist}} = \int_i^f \frac{\mathrm{d}Q}{T} \Big|_{\text{rev}}$$

onde dQ representa o calor recebido ou cedido pelo sistema em uma possível evolução reversível.

Se um sistema gasoso com número fixo de moléculas evolui em um processo quase-estático infinitesimal, a variação (dS) da entropia (S) no processo pode ser calculada por

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V$$

Assim, para um gás ideal molecular, que evolui de um estado de equilíbrio 1, com pressão  $P_1$ , volume  $V_1$  e temperatura  $T_1$ , para um estado de equilíbrio 2, com pressão  $P_2$ , volume  $V_2$  e temperatura  $T_2$ , em processos reversíveis ou irreversíveis, variação ( $\Delta S$ ) da entropia é dada por

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0$$

Desse modo, para processos reversíveis adiabáticos, para os quais  $\Delta S = 0$ , resulta que

ou seja, é possível resfriar um gás por uma expansão adiabática, após comprimi-lo isotermicamente.

Em processos irreversíveis ( $\Delta S > 0$ ), a diminuição da temperatura em uma expansão adiabática é menor do que a obtida em processos reversíveis.

# Referências Bibliográficas

- [1] Berkeley Physics Laboratory, 12 volumes, Editorial Reverté S.A., 1974.
- P. R. Bevington, D. K. Robinson, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, 2nd. edition, MacGraw-Hill, Inc., 1992.
- [3] M. Blackman, The Theory of the Specific Heat of Solids, Reports Progress in Phys. Vol. VIII, 1941.
- [4] L. Boltzmann, Lectures on Gas Theory, University of California Press, Berkeley & Los Angeles, 1964.
- [5] R. Bowley, M. Sánchez, Introductory Statistical Mechanics 1996, Oxford University Press, 1999.
- [6] H.B. Callen, Thermodynamics, John Wiley, 1960.
- [7] F. Caruso, V. Oguri, FÍSICA MODERNA Origens Clássicas e Fundamentos Quânticos, Elsevier Ed. Ltda., 2006.
- [8] H. Cramér, Elementos da Teoria da Probabildade (e algumas de suas aplicações -1949), Editora Mestre Jou, 1973.
- [9] P. Dennery, An Introduction to Statistical Mechanics, George Allen & Unwin Ltd., 1972.
- [10] P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1958.
- [11] R. P. Feynman, Statistical Mechanics, W.A. Benjamin, 1972.
- [12] J.W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics 1904, Ox Bow Press, 1981.
- [13] D.L. Goodstein, State of Matter, Dover Publications, Inc., 1975.
- [14] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Springer, 1997.
- [15] E.A. Guggenheim, Thermodynamics, Classical and Statistical, Handbuch der Physik, Vol. III/2, Springer Verlag, 1959.
- [16] T.L. Hill, An Introduction to Statistical Thermodynamics 1960, Dover Publications, Inc., 1986.
- [17] K. Huang, Statistical Mechanics, John Wiley, 1963.
- [18] E.T. Jaynes, Information Theory and Statistical Mechanics, Phys. Rev. Vol. 103 (4), 1957.
- [19] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Statistical Physics 1957, Elsevier, 2007.
- [20] R.B. Lindsay & H. Margenau, Foundations of Physics, Ox Bow Press, 1981.
- [21] L. Lyons, Statistical for Nuclear and Particle Physics, 3rd. Edition, Cambridge University Press, 1986.
- [22] J. Mandel. The Statistical Analysis of Experimental Data, Dover Publications, Inc., 1964.
- [23] F. Mandl, Statistical Physics 1971, Butterworth-Heinemann, 2nd. ed., 1988.
- [24] R. von Mises, Probability, Statistics and Truth, 2nd. edition, Dover Publications, Inc., 1981.
- [25] P.M. Morse, *Termofisica*, Seleciones Cientificas, 1971.
- [26] V. Oguri, Experimentos em Física e Estatística, notas não publicadas, 1996.

- [27] J. Orear, Notes on Statistics for Physicists, Revised, Laboratory for Nuclear Studies, Cornell University, Ithaca, NY 14853, 1982.
- [28] A. Papoulis, The Meaning of Probability, IEEE Transactions on Education, June- September, 19xx.
- [29] R.K. Pathria, Statistical Mechanics 1972, Butterworth-Heinemann, 2nd. ed., 1996.
- [30] L. Pilla, Termodinâmica química e equilíbrio químico 1979, 2ª ed. (J. Schifino), UFRGS ed., 2006.
- [31] A.B. Pippard, The Elements of Classical Thermodynamics 1957, Cambridge University Press, 1974.
- [32] M. Planck, The Theory of Heat Radiation 1913, Dover Publications, Inc., 1991.
- [33] M. Planck, Treatise on Thermodynamics 1926, Dover Publications, Inc., 1990.
- [34] M. Planck, *Theory of Heat*, MacMillan and Co., 1932.
- [35] F. Reif, Statistical and Thermal 1965, McGraw-Hill, 1987.
- [36] C. Ruhla, The Physics of Chance from Blaise Pascal to Niels Bohr, Oxford University Press, 1992.
- [37] Y.B. Rumer, M.S. Ryvkin, Thermodynamics, Statistical Physics and Kinetics, Mir Publishers, 1980.
- [38] S.R.A. Salinas, Introdução à Física Estatística, Editora da Universidade do Estado de São Paulo (ed<sup>usp</sup>), 1997.
- [39] C.E. Shannon, Bell System Tech. J., 27, 379, 623 (1948). Reprinted in C. E. Shannon and W. Weaver, The Mathematical Theory of Communication, Univ. Illinois Press, 1963.
- [40] D.E. Smith. An Source Book in Mathematics . (1959), Dover Publications, Inc.
- [41] A. Sommerfeld, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Lectures on Theoretical Physics, Vol. V, Academic Press, 1955.
- [42] G.L. Squires, *Practical Physics*, 3rd. Edition, Cambridge University Press, 1985.

- [43] R. Tolmann. The Principles of Statistical Mechanics 1938, Dover Publications, Inc., 1979.
- [44] V.R. Vanin & P. Gouffon. Tópicos Avançados em Tratamento Estatístico de Dados en Física Experimental, LAL - IFUSP., 1996.
- [45] J.H. Vuolo, Fundamentos da Teoria de Erros, Editora Egdard Blücher Ltda, 1992.
- [46] W. Yourgrau, A. van der Merwe, G. Raw, Treatise on Irreversible and Statistical Thermophysics -1966, Dover Publications, Inc., 1982.
- [47] M.W. Zemansky, Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill, 5 ed., 1968.
- [48] D.N. Zubarev, Nonequilibrium Statistical Thermodynamics, Studies in Soviet Science, Consultant Bureau, New York, 1974.