

Noções de Mecânica Estatística

1 Princípios fundamentais

No tratamento da teoria cinética dos gases, as moléculas de um gás ideal não podem ser consideradas completamente independentes umas das outras, ou a distribuição de equilíbrio das velocidades não pode ser alcançada. Supomos então que ocorrem interações, mas apenas durante colisões entre as moléculas ou com as paredes. Essa forma limitada de interação é chamada de “interação fraca”. Dizemos que as moléculas são “fracamente interagentes”, ou “quase-independentes”. O tratamento de partículas fortemente interagentes não será feito aqui.

Há outra característica das moléculas de um gás ideal importante, além da sua quase-independência. Elas são “indistinguíveis”, pois não são localizadas no espaço. Não possuem nem uma localização preferencial nem uma velocidade preferencial. As partículas ocupando uma rede regular em um cristal são distinguíveis, pois estão limitadas a oscilar em torno de posições fixas. Assim uma partícula pode ser distinguida de outra pela sua posição. Adiante veremos o tratamento de um cristal ideal como um número de partículas distinguíveis, quase-independentes. Aqui vamos nos restringir a partículas indistinguíveis, quase-independentes, de um gás ideal.

Supomos um gás ideal monoatômico, consistindo de N partículas, com N sendo um número grande, da ordem de 10^{20} , por exemplo. Consideramos o gás em um recipiente cúbico de aresta L , e denotamos a energia de uma partícula por ϵ . Essa energia é completamente cinética. Na direção x ,

$$\epsilon_x = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{p_x^2}{2m}. \quad (1)$$

Se a partícula pode mover-se livremente entre dois planos distantes L , a mecânica quântica nos diz que, em um ciclo completo de distância $2L$,

$$p_x \cdot 2L = n_x h,$$

em que n_x é um inteiro e h é a constante de Planck. Portanto,

$$\epsilon_x = \frac{n_x^2 h^2}{8mL^2},$$

ou,

$$n_x = \frac{L}{h} \sqrt{8m\epsilon_x}.$$

Os valores permitidos da energia cinética ϵ_x são *discretos*, correspondendo a valores inteiros de n_x . Mas quando n_x varia de uma unidade, a mudança correspondente em ϵ_x é muito pequena, pois n_x é um número extremamente grande. Consideremos um valor típico de n_x , para hélio em um cubo de aresta 10 cm a 300 K. A energia média associada com cada grau de liberdade translacional é $kT/2$. A massa molecular é $M = 4$ g/mol, logo $m = M/N_a =$. Assim,

$$\epsilon_x = \frac{1}{2}kT = 2,07 \times 10^{-21} J = 0,013 eV,$$

e,

$$n_x = 1,58 \times 10^9.$$

Dessa forma, a variação na energia quando n_x varia de uma unidade é tão pequena que, para todos os fins práticos, podemos supor que a energia varia continuamente. Mais adiante isso será bastante útil, quando poderemos substituir somas por integrais. Por outro lado, se fazemos $n_x = 1$ nesse exemplo, isso corresponde a $L = 0,63 \text{ \AA}$.

Considerando as três componentes do momento, a energia cinética de uma partícula é,

$$\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (2)$$

A energia ϵ depende das dimensões do volume ocupado pela partícula. A especificação de um inteiro para cada n_x, n_y, n_z é a especificação de um *estado quântico* de uma partícula. Todos os estados com valores dos n 's tais que $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ é constante têm a mesma energia. Usando o exemplo de Guggenheim [?] no livro do Zemansky, a tabela abaixo mostra os valores de n_x, n_y, n_z com energia $\epsilon = 66h^2/8mL^2$. Há doze estados quânticos associados com o mesmo *nível de energia*, e nos referimos a esse nível de energia como tendo uma *degenerescência* de 12. Em qualquer caso, $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ é um número extremamente grande, e a degenerescência de um nível de energia real é muito grande. Vemos que a degenerescência aumenta com a energia ϵ .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n_x	8	1	1	7	1	4	7	4	1	5	5	4
n_y	1	8	1	4	7	1	1	7	4	5	4	5
n_z	1	1	8	1	4	7	4	1	7	4	5	5

Tabela 1. $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 66$. Degenerescência de um nível de energia para uma partícula. Para esse exemplo a degenerescência é 12.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	A					B						C			
	A					C						B			
	B					A						C			
	B					C						A			
	C					A						B			
	C					B						A			

Figura 1. Há seis maneiras de três partículas distinguíveis A , B , C ocuparem três estados quânticos dados, por exemplo, os estados 2, 7 e 13. Cada coluna representa um microestado de uma partícula individualmente (16 estados individuais nesse exemplo), e cada linha representa um macroestado do sistema (6 estados do sistema).

Mesmo que os níveis de energia estejam muito próximos entre si, há um número discreto deles para um gás ideal. É o problema fundamental da mecânica estatística determinar, no equilíbrio, a *ocupação* desses níveis de energia, isto é, o número de partículas N_1 com energia ϵ_1 , o número N_2 com energia ϵ_2 , e assim por diante. Veremos adiante que o número g_i de estados quânticos correspondentes a um nível de energia i (a degenerescência do nível), é muito maior do que o número de partículas ocupando o nível. Portanto,

$$g_i \gg N_i. \quad (3)$$

É bastante improvável, então, que mais de uma partícula ocupe o mesmo estado quântico ao mesmo tempo.

O postulado fundamental da mecânica estatística é que *todos os estados quânticos possuem a mesma probabilidade de estarem ocupados*. A probabilidade que um partícula esteja em um dado estado quântico é a mesma para todos os estados.

Consideremos agora N_i partículas em qualquer um dos g_i estados quânticos associados com a energia ϵ_i . Qualquer uma das partículas possui g_i possibilidades de ocupar g_i diferentes estados quânticos. Uma segunda partícula terá as mesmas g_i possibilidades, e assim por diante. O número total de maneiras de distribuir N_i partículas *distinguíveis* em g_i estados quânticos é assim $g_i^{N_i}$. Essa quantidade é muito grande, e é válida para partículas distinguíveis como A , B , C na figura 1. Essa figura mostra seis diferentes maneiras de três partículas distinguíveis ocuparem os estados quânticos 2, 7 e 13, por exemplo. Se as

partículas não fossem distinguíveis, haveria apenas uma maneira de ocupar esses estados quânticos. Isto é, deveríamos dividir por $6=3!$. O número de permutações de N_i partículas distinguíveis é $N_i!$. Se a quantidade $g_i^{N_i}$ é dividida por esse fator, a expressão resultante será válida para partículas indistinguíveis. Portanto, o número de maneiras de distribuir N_i partículas *indistinguíveis* em g_i estados quânticos é,

$$\Omega_i = \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (4)$$

Notemos que todos os g_i estados quânticos acima correspondem ao mesmo nível de energia ϵ_i .

2 A distribuição de equilíbrio

Vimos que, no caso de um gás ideal, há muitos estados quânticos correspondentes ao mesmo nível de energia, e que a degenerescência de cada nível é muito maior do que o número de partículas que ocupa qualquer um dos níveis em um dado instante. A especificação de que, em um dado instante, existem,

$$\begin{aligned} N_1 \text{ partículas no nível de energia } \epsilon_1 \text{ com degenerescência } g_1 \\ N_2 \text{ partículas no nível de energia } \epsilon_2 \text{ com degenerescência } g_2 \\ \dots \\ N_i \text{ partículas no nível de energia } \epsilon_i \text{ com degenerescência } g_i \\ \dots \end{aligned}$$

em um volume V , quando o gás possui N partículas e energia U , é a descrição de um *macroestado* do gás. O número de maneiras Ω de obtermos esse macroestado é dado pelo produto de termos do tipo ...,

$$\Omega = \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \dots \quad (5)$$

A quantidade Ω é chamada *probabilidade termodinâmica* para esse macroestado em particular. Outros nomes para essa quantidade são *número de microestados* ou *número de complexions*. Quanto maior Ω , maior a probabilidade de encontrarmos o sistema de N partículas nesse estado. A mecânica estatística postula que, se V , N e U são mantidos constantes, *o estado de equilíbrio do gás corresponde ao macroestado em que Ω é máximo*. Para encontrar a ocupação de equilíbrio dos níveis de energia, procuramos os valores dos N 's individuais que tornam Ω um máximo, ou mais simplesmente $\ln \Omega$.

Como $\ln \Omega$ contém fatoriais de números grandes é conveniente usar a aproximação de Stirling,

$$\ln n! \approx n \ln n - n, \quad (6)$$

para n suficientemente grande. Portanto,

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \sum_i [N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i], \\ \ln \Omega &= \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N. \end{aligned} \quad (7)$$

Precisamos agora encontrar o máximo de $\ln \Omega$, com as condições,

$$\sum_i N_i = N = \text{const.}, \quad (8)$$

$$\sum_i N_i \epsilon_i = U = \text{const.} \quad (9)$$

Vamos utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange. É importante lembrarmos que as únicas variáveis são os números de ocupação N_i . Calculando $d \ln \Omega$,

$$d \ln \Omega = \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i.$$

Fazendo $d \ln \Omega = 0$, e usando $dN = 0$, $dU = 0$,

$$\begin{aligned} \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i &= 0, \\ \sum_i dN_i &= 0, \\ \sum_i \epsilon_i dN_i &= 0. \end{aligned}$$

Multiplicando a segunda equação por $\ln A$ e a terceira por $-\beta$, que denotam os multiplicadores de Lagrange, obtemos,

$$\begin{aligned} \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i &= 0, \\ \sum_i \ln A dN_i &= 0, \\ - \sum_i \beta \epsilon_i dN_i &= 0. \end{aligned}$$

Somando essas equações, e igualando o coeficiente de cada dN_i a zero, obtemos,

$$\begin{aligned}
\ln \frac{g_i}{N_i} + \ln A - \beta \epsilon_i &= 0, \\
\ln \frac{N_i}{g_i} - \ln A &= -\beta \epsilon_i, \\
N_i &= A g_i e^{-\beta \epsilon_i}.
\end{aligned} \tag{10}$$

O número de ocupação de um nível de energia no equilíbrio é então proporcional à degenerescência do nível, e varia exponencialmente com a energia no nível. Lembramos que as partículas são consideradas *indistinguíveis*.

3 Significado de A e β

Obtivemos a ocupação do nível i como,

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i}.$$

Somando sobre todos os níveis,

$$\sum_i N_i = A \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i},$$

logo,

$$A = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}}. \tag{11}$$

A soma no denominador foi introduzida primeiro por Boltzmann. é a *Zustandsumme*, ou “soma sobre estados”. É a *função de partição*, que representa um papel fundamental em mecânica estatística. Usamos a letra Z para representá-la,

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}. \tag{12}$$

Assim,

$$A = \frac{N}{Z}. \tag{13}$$

Substituindo em (10) temos,

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}. \tag{14}$$

Veremos adiante que Z é proporcional ao volume ocupado pelo sistema. Como as propriedades de um gás dependem também da temperatura, esperamos uma relação entre β e a temperatura. Para introduzirmos o conceito de temperatura em mecânica estatística, voltamos à ideia fundamental de equilíbrio térmico entre dois sistemas, como fizemos anteriormente. Consideremos um sistema isolado, composto por duas amostras de gás ideal separadas por uma parede diatérmica, como mostra a figura 2. A probabilidade termodinâmica do sistema composto é o produto das probabilidades termodinâmicas das duas partes,

$$\begin{aligned}\Omega &= \Omega_1 \times \Omega_2, \\ \ln \Omega &= \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2, \\ \ln \Omega &= \sum_i N_{1i} \ln \frac{g_{1i}}{N_{1i}} + N_1 + \sum_j N_{2j} \ln \frac{g_{2j}}{N_{2j}} + N_2.\end{aligned}$$

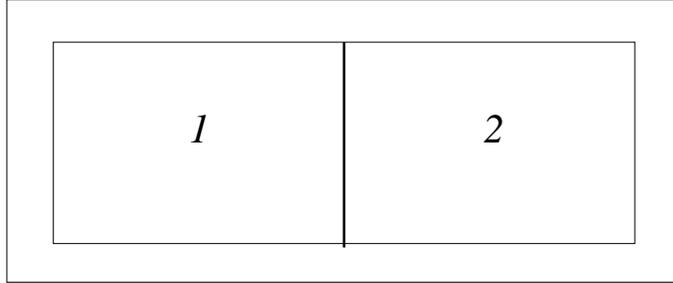


Fig. 2. Um sistema isolado composto de duas amostras de gás ideal separadas por uma parede diatérmica. A energia total é constante. Cada gás tem seu número de partículas fixo,

$$\begin{aligned}\sum_i N_{1i} &= N_1 = \text{const.}, \\ \sum_j N_{2j} &= N_2 = \text{const.},\end{aligned}$$

mas a energia de cada amostra *não é constante*. Apenas a energia total do sistema composto é constante,

$$\sum_i N_{1i} \epsilon_{1i} + \sum_j N_{2j} \epsilon_{2j} = U = \text{const.}$$

Para encontrar a configuração de equilíbrio, procedemos como antes, obtendo,

$$\begin{aligned}
\sum_i \ln \frac{g_{1i}}{N_{1i}} dN_{1i} + \sum_j \ln \frac{g_{2j}}{N_{2j}} dN_{2j} &= 0, \\
\ln A_1 \sum_i dN_{1i} &= 0, \\
\ln A_2 \sum_j dN_{2j} &= 0, \\
-\beta \sum_i \epsilon_{1i} dN_{1i} - \beta \sum_j \epsilon_{2j} dN_{2j} &= 0.
\end{aligned}$$

Somando as expressões acima e igualando os coeficientes de cada dN a zero, obtemos *dois* conjuntos de equações,

$$\begin{aligned}
N_{1i} &= A_1 g_{1i} e^{-\beta \epsilon_{1i}}, \\
N_{2j} &= A_2 g_{2j} e^{-\beta \epsilon_{2j}}.
\end{aligned}$$

Todas as quantidades acima são diferentes, *exceto* β . Quando dois sistemas separados por uma parede diatérmica atingem o equilíbrio, a temperatura é a mesma e β é o mesmo. Logo β deve estar relacionado com a temperatura de alguma forma.

Vimos anteriormente que a entropia de um sistema isolado aumenta quando o sistema sofre uma transformação espontânea, irreversível. Ao final do processo, quando o equilíbrio é alcançado, a entropia possui o valor máximo consistente com a energia e o volume do sistema. A probabilidade termodinâmica também aumenta e atinge um valor máximo no equilíbrio. Procuramos então uma relação entre S e Ω . Consideremos dois sistemas semelhantes A e B em contato térmico, com entropias e probabilidades termodinâmicas respectivamente iguais a S_A , Ω_A , e S_B , Ω_B . Como a entropia é uma variável extensiva, a entropia total é a soma das entropias de cada sistema,

$$S = S_A + S_B.$$

A probabilidade termodinâmica é um produto,

$$\Omega = \Omega_A \times \Omega_B.$$

Escrevendo,

$$S = f(\Omega),$$

temos,

$$f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B).$$

Portanto a função f deve ser o logaritmo, e escrevemos,

$$S = k' \ln \Omega, \quad (15)$$

com k' uma constante ainda indeterminada.

A primeira lei da termodinâmica para um sistema hidrostático é,

$$\delta Q = dU + pdV.$$

Para um processo reversível, $\delta Q = TdS$, logo,

$$dU = TdS - pdV.$$

A equação acima nos dá a importante *relação entre termodinâmica e mecânica estatística*,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V. \quad (16)$$

Como S e U podem se calculadas em mecânica estatística, a derivada $(\partial S/\partial U)_V$ nos dá o recíproco da temperatura na escala Kelvin. Essa é a forma em que o conceito macroscópico de temperatura aparece em mecânica estatística.

Ao empregarmos o método dos multiplicadores de Lagrange para encontrar os valores de equilíbrio dos níveis de energia, obtivemos,

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i, \\ \ln(g_i/N_i) &= \beta \epsilon_i - \ln A. \end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \sum_i (\beta \epsilon_i - \ln A) dN_i, \\ d \ln \Omega &= \beta d \sum_i \epsilon_i N_i - \ln A d \sum_i N_i, \\ d \ln \Omega &= \beta d \sum_i \epsilon_i N_i, \\ d \ln \Omega &= \beta dU. \end{aligned}$$

Portanto,

$$\beta = \frac{d \ln \Omega}{dU} = \frac{1}{k'} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V .$$

Assim obtemos,

$$\beta = \frac{1}{k'T} . \quad (17)$$

Veremos adiante que, usando os valores apropriados de ϵ_i para um gás ideal, a constante k' será identificada com a constante de Boltzmann k .

4 A função de partição

Vimos que o número de ocupação do nível i de energia é,

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i} .$$

Substituindo $\beta = 1/k'T$ e $A = N/Z$,

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i/k'T} , \quad (18)$$

com

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k'T} . \quad (19)$$

A função de partição Z contém toda a informação estatística sobre as partículas do sistema, assim vamos expressar U , S e p em termos de Z . Derivando Z com respeito a T , mantendo V constante,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V &= \sum_i g_i \frac{\epsilon_i}{k'T^2} e^{-\epsilon_i/k'T} = \frac{1}{k'T^2} \sum_i g_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/k'T} , \\ \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V &= \frac{Z}{Nk'T^2} \sum_i N_i \epsilon_i = \frac{ZU}{Nk'T^2} . \end{aligned}$$

Portanto,

$$U = Nk'T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V . \quad (20)$$

Para a entropia temos,

$$\begin{aligned}
S &= k' \ln \Omega = -k' \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i} + k' N, \\
S &= -k' \sum_i N_i \ln \left(\frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i/k'T} \right) + k' N, \\
S &= -k' \sum_i N_i \left(\ln \frac{N}{Z} - \frac{\epsilon_i}{k'T} \right) + k' N, \\
S &= Nk' \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk'. \tag{21}
\end{aligned}$$

A energia livre de Helmholtz é,

$$\begin{aligned}
F &= U - TS = U - T \left(Nk' \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk' \right), \\
F &= -Nk'T \ln \frac{Z}{N} - Nk'T, \\
F &= -Nk'T \ln Z + Nk'T \ln N - Nk'T, \\
F &= -Nk'T \ln Z + k'T(N \ln N - N), \\
F &= -Nk'T \ln Z + k'T \ln N!.
\end{aligned}$$

A pressão em função de Z é então,

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = Nk'T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T. \tag{22}$$

Podemos resumir as vantagens e o programa básico da mecânica estatística, em obter as propriedades de um sistema:

1. Encontrar os valores da energia ϵ dos estados quânticos.
2. Calcular a função de partição Z em termos de T e V .
3. Calcular a energia U derivando $\ln Z$ em relação a T .
4. Calcular a pressão p derivando $\ln Z$ em relação a V .
5. Calcular a entropia S de Z e U .

Notemos que Z depende de T e V , mas não está claro se depende de N . Uma vez definidos os níveis de energia e sua degenerescência, podemos calcular Z , independentemente de sabermos ou não o número total de partículas N do sistema.

5 Função de partição para um gás ideal monoatômico

A função de partição é definida por,

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k'T} , \quad (23)$$

em que a soma é sobre os níveis de energia ϵ_i , cada um com degenerescência g_i . Cada nível de energia contribui com apenas um termo na soma acima. Lembremos que ϵ_i é a energia de *uma* partícula. A soma sobre os níveis de energia pode ser substituída por uma soma sobre os estados,

$$Z = \sum_e e^{-\epsilon_i/k'T} , \quad (24)$$

em que e indica uma soma sobre estados. Portanto, cada nível de energia ϵ_i contribui com g_i termos iguais para essa soma.

Consideramos primeiro apenas a energia cinética das partículas do gás em uma caixa de lados a, b, c nas direções x, y, z , respectivamente. A energia de um estado quântico j é dada por,

$$\epsilon_j = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) ,$$

em que n_x, n_y, n_z são os números quânticos especificando os estados da partícula. A função de partição é então,

$$Z = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mk'T} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \right] ,$$

ou,

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mk'T} \left(\frac{n_x^2}{a^2} \right) \right] \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mk'T} \left(\frac{n_y^2}{b^2} \right) \right] \\ &\times \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mk'T} \left(\frac{n_z^2}{c^2} \right) \right] . \end{aligned}$$

Como os valores de n_x, n_y, n_z que dão origem a valores apreciáveis da energia são muito grandes, podemos substituir as somas acima por integrais,

$$Z = \int_0^\infty \exp \left[-\frac{h^2}{8mk'T} \left(\frac{n_x^2}{a^2} \right) \right] dn_x \int_0^\infty \exp \left[-\frac{h^2}{8mk'T} \left(\frac{n_y^2}{b^2} \right) \right] dn_y \\ \times \int_0^\infty \exp \left[-\frac{h^2}{8mk'T} \left(\frac{n_z^2}{c^2} \right) \right] dn_z.$$

Cada integral é do tipo,

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

logo,

$$Z = \left[\frac{a}{2} \sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^2}} \right] \left[\frac{b}{2} \sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^2}} \right] \left[\frac{c}{2} \sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^2}} \right].$$

Como $abc = V$,

$$Z = V \left(\frac{2\pi mk'T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (25)$$

Notemos que Z depende de T e V , mas não de N . Portanto,

$$\ln Z = \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk'}{h^2} \right). \quad (26)$$

Da expressão acima podemos calcular todas as expressões de interesse para um gás ideal. A pressão é,

$$p = Nk'T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk'T}{V}. \quad (27)$$

Da teoria cinética dos gases vemos então que,

$$k' = k = \frac{R}{N_a}. \quad (28)$$

A energia interna é, já usando $k' = k$,

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} NkT. \quad (29)$$

Esse é exatamente o mesmo resultado obtido da teoria cinética dos gases para um gás monoatômico ideal, e mostra que, quando as partículas têm cada uma

três graus de liberdade translacionais, no equilíbrio a energia por partícula é $3kT/2$.

A entropia é,

$$\begin{aligned}
 S &= Nk \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk, \\
 S &= Nk \ln Z - Nk \ln N + \frac{U}{T} + Nk, \\
 S &= Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \\
 &\quad - Nk \ln N + \frac{1}{T} \left[\frac{3}{2} NkT \right] + Nk, \\
 S &= Nk \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right].
 \end{aligned}$$

Para um mol de gás, $N = N_a$, e temos, usando $R = kN_a$,

$$s = c_V \ln T + R \ln v + R \ln \frac{(2\pi mk/h^2)^{3/2}}{N_a} + \frac{5}{2}R. \quad (30)$$

Essa equação foi primeiro obtida por Sackur e Tetrode. Comparando com a expressão geral,

$$s = c_V \ln T + R \ln v + s_0,$$

vemos que não apenas obtivemos a mesma expressão com os métodos da mecânica estatística, mas também calculamos a constante s_0 .

6 A equipartição da energia

Tanto a teoria cinética quanto a mecânica estatística, aplicadas a um gás ideal com três graus de liberdade translacionais, obtém como resultado que, no equilíbrio, a energia por partícula associada com cada grau de liberdade é $kT/2$. Com a teoria cinética não podemos tratar os graus de liberdade rotacionais e vibracionais, mas os métodos estatísticos que vimos podem tratar todos os tipos de energia, não apenas a energia cinética translacional.

A propriedade da função de partição que a faz tão útil é que, sempre que a energia da molécula é expressa como uma soma de termos independentes, cada um se referindo-se a um grau de liberdade diferente,

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon'' + \epsilon''' + \dots,$$

então,

$$\begin{aligned} Z &= \sum e^{-\epsilon/kT} = \sum e^{-(\epsilon'+\epsilon''+\epsilon'''+\dots)/kT}, \\ Z &= \sum e^{-\epsilon'/kT} \sum e^{-\epsilon''/kT} \sum e^{-\epsilon'''/kT} \dots, \\ Z &= Z' Z'' Z''' \dots \end{aligned} \quad (31)$$

Se os vários tipos de energia são calculados com a física clássica, podemos obter o princípio *clássico* da equipartição da energia. A energia interna é,

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V,$$

que reescrevemos na forma,

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (32)$$

Supomos agora que ϵ consiste de termos representando a energia cinética translacional $mv^2/2$, a energia cinética rotacional $I\omega^2/2$, a energia vibracional $m\dot{\xi}^2/2 + k\xi^2/2$, etc. Todos esses termos são expressos como quadrados do tipo $b_i p_i^2$. Seja f o número desses termos,

$$\epsilon = b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 + \dots + b_f p_f^2.$$

Como a função de partição é o produto das funções de partição separadas,

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta b_1 p_1^2} dp_1 \int_0^\infty e^{-\beta b_2 p_2^2} dp_2 \dots \int_0^\infty e^{-\beta b_f p_f^2} dp_f.$$

Definindo $y_i = \beta^{1/2} p_i$ e $dy_i = \beta^{1/2} dp_i$,

$$\int_0^\infty e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i = \beta^{-1/2} \int_0^\infty e^{-b_i y_i^2} dy_i = \beta^{-1/2} K_i,$$

em que K_i não contém β . A função de partição fica então,

$$Z = \beta^{-1/2} K_1 \cdot \beta^{-1/2} K_2 \dots \beta^{-1/2} K_f = \beta^{-f/2} K_1 K_2 \dots K_f,$$

em que *nenhum dos K 's contém β* . Usando (32),

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{f}{2} \ln \beta + \ln K_1 + \ln K_2 + \cdots + \ln K_f \right),$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{f}{2\beta},$$

portanto,

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{f}{2} kT. \quad (33)$$

Assim, quando um número grande de partículas indistinguíveis, quase-independentes, com energia expressa como uma soma de f termos quadrados atinge o equilíbrio, a energia média por partícula é f vezes $kT/2$.

Esse é o princípio da equipartição da energia. Ele não é válido para moléculas poliatômicas com muitos graus de liberdade vibracionais. No entanto, é possível introduzir expressões quânticas para as energias de rotação e de vibração para moléculas poliatômicas, na função de partição, e calcular as propriedades termodinâmicas resultantes.

7 Interpretação estatística do trabalho e da energia

Consideramos até agora o equilíbrio estatístico de um número grande de N partículas *indistinguíveis*, quase-independentes, em um volume cúbico V . Os níveis de energia ϵ_i das partículas individuais realizando movimento translacional são

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Como $L^3 = V$, então $L^2 = V^{2/3}$. Denotando por B_i a soma dos quadrados dos números quânticos apropriados, temos,

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8m} B_i V^{-2/3}.$$

Dados os números quânticos que determinam B_i , a energia correspondente ϵ_i depende apenas do volume. Temos,

$$\ln \epsilon_i = \ln \frac{h^2}{8m} + \ln B_i - \frac{2}{3} \ln V.$$

O efeito sobre ϵ devido a uma pequena variação no volume é,

$$\frac{d\epsilon_i}{\epsilon_i} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V}.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} d\epsilon_i &= -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V} dV, \\ N_i d\epsilon_i &= -\frac{2}{3} \frac{N_i \epsilon_i}{V} dV, \\ \sum N_i d\epsilon_i &= -\frac{2}{3} \frac{U}{V} dV. \end{aligned} \tag{34}$$

Lembramos agora que, tanto na teoria cinética quanto em mecânica estatística, vimos que a pressão de um gás ideal é,

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

A energia para partículas apenas com graus de liberdade de translação é,

$$U = \frac{3}{2} NkT.$$

Portanto,

$$p = \frac{2U}{3V},$$

e temos,

$$\sum N_i d\epsilon_i = -pdV = -\bar{d}W. \tag{35}$$

Uma variação no volume, assim, causa variações nos valores dos níveis de energia, sem alterar os números de ocupação dos níveis. Substituindo $\bar{d}W = -\sum N_i d\epsilon_i$ e $U = \sum N_i \epsilon_i$ na primeira lei,

$$\begin{aligned} dU &= \bar{d}Q - \bar{d}W, \\ \sum N_i d\epsilon_i + \sum \epsilon_i dN_i &= \bar{d}Q + \sum N_i d\epsilon_i, \\ \sum \epsilon_i dN_i &= \bar{d}Q. \end{aligned}$$

Vemos assim que uma transferência de calor altera os números de ocupação dos níveis de energia,

$$\bar{d}Q = \sum \epsilon_i dN_i. \tag{36}$$

Assim a equação $dU = \sum N_i d\epsilon_i + \sum \epsilon_i dN_i$ expressa a primeira lei da termodinâmica, com,

$$\vec{d}Q = \sum \epsilon_i dN_i,$$

$$\vec{d}W = - \sum N_i d\epsilon_i.$$