

2 - Descrição estatística de sistemas de partículas (Reif [1])

Nosso principal objetivo é discutir sistemas com muitas partículas, combinando algumas ideias estatísticas com nosso conhecimento das leis da mecânica. Essa é a base da “mecânica estatística”, e é semelhante à abordagem usada para discutir um jogo de azar. Consideremos como exemplo, nessa analogia, um sistema de 10 dados, jogados com um copo sobre uma mesa. A análise dessa situação é formada pelas seguintes etapas:

1. *Especificação do estado do sistema:* neste caso é a face que está virada para cima, de cada um dos 10 dados.

2. *‘Ensemble’ estatístico:* o problema é determinístico no seguinte sentido: se soubéssemos as posições iniciais e orientações bem como as velocidades de todos os dados no copo, no início do experimento, e se soubéssemos como o copo é manipulado ao jogar os dados, então poderíamos prever o resultado do experimento aplicando as leis da mecânica e resolvendo as equações diferenciais resultantes. Mas essa informação detalhada não está disponível. Então descrevemos o experimento em termos de probabilidades. Em vez de considerarmos um único experimento, imaginamos um ‘ensemble’ de muitos experimentos semelhantes, em que os 10 dados são jogados do copo. O resultado de cada experimento será, em geral, diferente. Mas podemos perguntar pela *probabilidade* de ocorrência de um determinado resultado, isto é, podemos determinar a fração de casos (nessa série de experimentos semelhantes) caracterizados por um estado final particular dos dados. Este procedimento determina a probabilidade experimentalmente. Nosso objetivo teórico é determinar essa probabilidade com base em alguns postulados fundamentais.

3. *Postulado básico sobre probabilidades a priori:* Em princípio não há nada nas leis da mecânica que, para dados regulares de densidade uniforme, resultaria em uma face preferencial dos dados voltada para cima. Introduzimos então o postulado de que *a priori* (isto é, baseada em nossas noções ainda não verificadas experimentalmente) as probabilidades são iguais, de que cada uma das seis faces de um dado fique voltada para cima. Este postulado é claramente razoável e não contradiz nenhuma lei da mecânica. A validade do postulado, no entanto, só pode ser assegurada fazendo previsões teóricas e verificando experimentalmente essas previsões.

4. *Cálculo de probabilidades:* Uma vez adotado o postulado básico, a teoria de probabilidades permite o cálculo teórico da probabilidade de um resultado para qualquer experimento com esses dados.

Ao estudarmos sistemas consistindo de um grande número de partículas, nossas considerações serão semelhantes a essas para o problema de vários dados.

FORMULAÇÃO ESTATÍSTICA DO PROBLEMA MECÂNICO

1 Especificação do estado de um sistema

Consideremos qualquer sistema de partículas. Sabemos que as partículas de qualquer sistema (elétrons, átomos, ou moléculas) podem ser descritas em termos das leis da mecânica quântica. Especificamente, o sistema pode ser descrito por uma função de onda $\psi(q_1, \dots, q_f)$ que é função de algum conjunto de f coordenadas (incluindo possivelmente variáveis de ‘spin’) necessárias para caracterizar o sistema. O número f é o “número de graus de liberdade” do sistema. Um estado quântico particular do sistema é especificado atribuindo valores ao conjunto de f números quânticos. Essa descrição é completa, pois se ψ é especificada em qualquer instante de tempo t , as equações de movimento da mecânica quântica permitem prever ψ em qualquer outro instante de tempo.

Exemplo 1 Consideremos um sistema de uma única partícula, fixa em posição, com ‘spin’ $1/2$ (momento angular intrínseco $\hbar/2$). Em uma descrição quântica o estado desta partícula é especificado pela projeção m do seu ‘spin’ ao longo de um eixo fixo (que escolhemos chamar eixo z). O número quântico m pode assim ter os dois valores $m = 1/2$ ou $m = -1/2$; dizemos que o ‘spin’ pode apontar “para cima” ou “para baixo” com respeito ao eixo z .

Exemplo 2 Considere um sistema de N partículas fixas em posição, cada uma com ‘spin’ $1/2$. O número N pode ser muito grande, da ordem do número de Avogadro $N_a = 6 \times 10^{23}$. O número quântico m de cada partícula pode então assumir os dois valores $1/2$ ou $-1/2$. O estado do sistema completo é especificado atribuindo valores aos N números quânticos m_1, \dots, m_N , que especificam a orientação do ‘spin’ de cada partícula.

Exemplo 3 Considere um sistema consistindo de um oscilador harmônico simples uni-dimensional cuja posição é x . Os estados quânticos possíveis deste oscilador podem ser especificados por um número quântico n tal que a energia do oscilador pode ser expressa como

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega,$$

em que ω é a frequência angular clássica de oscilação. O número quântico n pode assumir qualquer valor inteiro $n = 0, 1, 2, \dots$

Exemplo 4 Considere um sistema de N osciladores harmônicos simples uni-dimensionais fracamente interagentes. O estado quântico do sistema pode ser

especificado pelo conjunto de números n_1, \dots, n_N , em que o número quântico n_i refere-se ao oscilador i e pode assumir qualquer valor $0, 1, 2, \dots$.

Exemplo 5 Considere um sistema de uma única partícula (sem ‘spin’) em uma caixa retangular (as coordenadas da partícula estão nos domínios $0 \leq x \leq L_x$, $0 \leq y \leq L_y$, $0 \leq z \leq L_z$), mas sem nenhuma outra força atuando. A função de onda ψ da partícula (de massa m) satisfaz à equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi, \quad (1)$$

e, para garantir que a partícula esteja na caixa, ψ deve se anular nas paredes. A função de onda com essas propriedades tem a forma

$$\psi = \text{sen} \left(\pi \frac{n_x x}{L_x} \right) \text{sen} \left(\pi \frac{n_y y}{L_y} \right) \text{sen} \left(\pi \frac{n_z z}{L_z} \right). \quad (2)$$

Esta função satisfaz a equação (1), desde que a energia E da partícula seja dada por

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (3)$$

Também temos $\psi = 0$ em $x = 0$ ou $x = L_x$, em $y = 0$ ou $y = L_y$, e em $z = 0$ ou $z = L_z$, desde que os três números quânticos n_x, n_y, n_z tenham qualquer valor inteiro. O estado da partícula é então especificado pelos três números quânticos n_x, n_y, n_z , enquanto a equação (3) dá o valor da energia quantizada correspondente.

Comentários sobre a descrição clássica Átomos e moléculas são descritos pela mecânica quântica. Contudo, uma descrição em termos da mecânica clássica pode ser às vezes uma aproximação útil.

Consideremos um exemplo simples, uma partícula em uma dimensão. O sistema pode ser descrito completamente em termos da posição q e do momento correspondente p . Geometricamente a situação pode ser representada em um sistema de eixos cartesianos q e p , como mostra a figura 2.1. O espaço bidimensional determinado por q e p é chamado “espaço de fase”. Especificar q e p é equivalente portanto a especificar um ponto no espaço de fase. À medida que a coordenada e o momento da partícula mudam com o tempo, esse ponto move-se pelo espaço de fase.

Para tornar os estados possíveis da partícula contáveis, é conveniente subdividir os domínios das variáveis q e p em intervalos discretos arbitrariamente pequenos. Por exemplo, podemos escolher intervalos fixos de dimensão δq para

a subdivisão em q , e intervalos fixos de dimensão δp para a subdivisão em p . O espaço de fase é então subdividido em pequenas células de mesma dimensão e volume bidimensional (áreas)

$$\delta q \delta p = h_0 ,$$

em que h_0 é uma constante pequena com as dimensões de momento angular (fig. 2.2). O estado do sistema pode então ser especificado dizendo que sua coordenada está em um intervalo entre q e $q + \delta q$ e seu momento em um intervalo entre p e $p + \delta p$, isto é, dizendo que o ponto representativo (q, p) está em uma célula particular do espaço de fase. A especificação do estado do sistema fica mais precisa se diminuirmos a dimensão para as células em que o espaço de fase foi dividido. Nessa descrição clássica, h_0 pode ser escolhida arbitrariamente pequena.

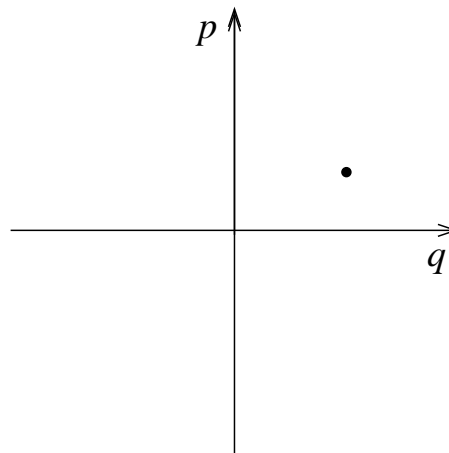


Figura 2.1. Espaço de fase clássico para uma única partícula em uma dimensão.

Devemos observar a teoria quântica impõe uma limitação na precisão com podemos especificar simultaneamente a coordenada q e o momento p correspondente. Essa limitação é expressa pelo princípio da incerteza de Heisenberg, que afirma que as incertezas δq e δp nessas duas quantidades são tais que $\delta q \delta p \gtrsim \hbar$, em que \hbar é a constante de Planck (dividida por 2π). Assim, a subdivisão do espaço de fase em células de volume menor do que \hbar não tem sentido físico, isto é, uma escolha $h_0 < \hbar$ leva a uma especificação do sistema mais precisa do que permitido pela teoria quântica.

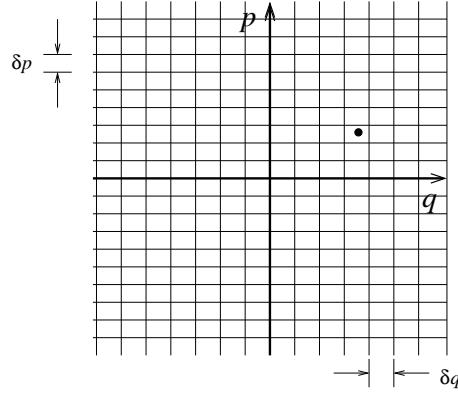


Figura 2.2. O espaço da figura 2.1 é aqui mostrado subdividido em células de volume $\delta q \delta p = h_0$.

A generalização das afirmações acima para um sistema arbitrariamente complexo é imediata. Um sistema desses pode ser descrito por um conjunto de f coordenadas q_1, q_2, \dots, q_f e f momentos correspondentes p_1, p_2, \dots, p_f , ou seja, por um total de $2f$ parâmetros. O número f de coordenadas independentes necessárias para a descrição do sistema é chamado o “número de graus de liberdade” do sistema. Por exemplo, para um sistema de N partículas puntiformes, cada partícula é caracterizada por três coordenadas de posição, logo $f = 3N$. O conjunto de números $\{q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f\}$ pode ser considerado como um “ponto” em um “espaço de fase” de $2f$ dimensões no qual cada eixo cartesiano corresponde a uma das coordenadas ou momentos. Podemos novamente subdividir este espaço em pequenas células de volume $\delta q_1, \dots, \delta q_f, \delta p_1, \dots, \delta p_f = h_0^f$, se escolhermos os intervalos da subdivisão tais que $\delta q_k \delta p_k = h_0$. O estado do sistema pode, como vimos antes, ser novamente especificado afirmando em que domínio particular, ou célula no espaço de fase, as coordenadas $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$ do sistema se localizam.

Sumário O estado microscópico, ou “microestado”, de um sistema de partículas pode ser especificado simplesmente da seguinte maneira:

Enumeramos em alguma ordem conveniente, e atribuímos algum índice r ($r = 1, 2, 3, \dots$), todos os estados quânticos possíveis do sistema. O estado do sistema é então especificado através do particular estado r no qual o sistema se encontra.

Se usamos a aproximação clássica, a situação é análoga. Após o espaço de fase do sistema ter sido subdividido em células de mesmo volume, podemos enumerar estas células em alguma ordem conveniente e atribuir a elas algum índice r ($r = 1, 2, 3, \dots$). O estado do sistema é então descrito especificando a célula particular r na qual o ponto representativo do sistema está localizado.

As descrições quântica e clássica são portanto muito semelhantes, uma célula no espaço de fase na descrição clássica sendo análoga a um estado quântico na descrição quântica.

2 ‘Ensemble’ estatístico

Em princípio o problema de um sistema consistindo de muitas partículas é completamente determinístico, no sentido de que uma especificação completa do estado quântico ψ do sistema em um instante de tempo qualquer permite o cálculo de todas as quantidades físicas, bem como a predição do estado ψ do sistema em qualquer outro instante de tempo. Da mesma forma, em mecânica clássica, a especificação completa do estado do sistema por todas suas coordenadas q e momentos p em um instante de tempo qualquer permite o cálculo de todas as quantidades físicas, bem como a predição das coordenadas e momentos em qualquer outro instante de tempo. Mas em geral não temos uma descrição completa do sistema disponível, nem estamos interessados em ter. Assim procedemos a uma discussão do sistema em termos de conceitos de probabilidades. Consideramos *não* um sistema isolado, mas imaginamos um ‘ensemble’ consistindo de um número muito grande de sistemas idênticos, todos preparados de acordo com condições especificadas conhecidas. Em geral, os sistemas neste ‘ensemble’ estarão em estados diferentes e poderão, portanto, ser caracterizados por diferentes parâmetros macroscópicos (por exemplo, valores diferentes de pressão e momento magnético). Podemos, no entanto, perguntar pela probabilidade de ocorrência de um valor particular de um parâmetro, isto é, podemos determinar a fração de casos no ‘ensemble’ em que o parâmetro assume este valor particular. O objetivo da teoria é predizer a probabilidade de ocorrência no ‘ensemble’ de diversos valores de um parâmetro com base em alguns postulados básicos.

Exemplo Consideremos um sistema de três partículas fixas, cada um com ‘spin’ $1/2$, de modo que cada ‘spin’ pode apontar para cima ou para baixo (isto é, em uma direção escolhida como o eixo z). Cada partícula tem um momento magnético μ ao longo do eixo z quando aponta para cima, e $-\mu$ quando aponta para baixo. O sistema é colocado em um campo magnético externo H na direção z .

O estado da partícula i pode ser especificado pelo seu número quântico m_i , que pode assumir dois valores, $m_i \pm 1/2$. O estado do sistema inteiro é especificado atribuindo valores aos três números quânticos m_1, m_2, m_3 . Uma partícula tem energia $-\mu H$ quando seu ‘spin’ aponta para cima, e energia μH quando seu ‘spin’ aponta para baixo.

A tabela abaixo mostra todos os estados possíveis do sistema. Os parâmetros momento magnético total e energia total caracterizam o sistema como um todo ($m = 1/2 = +$, $m = -1/2 = -$).

| Índice de estado r | Números quânticos m_1, m_2, m_3 | Momento magnético total | Energia total |
|----------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------|
| 1 | + + + | 3μ | $-3\mu H$ |
| 2 | + + - | μ | $-\mu H$ |
| 3 | + - + | μ | $-\mu H$ |
| 4 | - + + | μ | $-\mu H$ |
| 5 | + - - | $-\mu$ | μH |
| 6 | - + - | $-\mu$ | μH |
| 7 | - - + | $-\mu$ | μH |
| 8 | - - - | -3μ | $3\mu H$ |

Geralmente temos um conhecimento parcial do sistema em estudo. Por exemplo, podemos conhecer a energia total e o volume de um gás. O sistema pode então estar em qualquer um de seus estados compatível com a informação disponível. Estes estados são chamados “estados acessíveis do sistema”. Em uma descrição estatística o ‘ensemble’ representativo contém apenas sistemas consistentes com o conhecimento especificado disponível sobre o sistema; isto é, os sistemas no ‘ensemble’ devem ser todos distribuídos sobre os vários estados acessíveis.

Exemplo Suponhamos que no exemplo anterior de um sistema de três ‘spins’ a energia total do sistema é conhecida ter o valor $-\mu H$. Se esta é a única informação disponível, o sistema pode estar em apenas um dos seguintes três estados:

$$(+ + -) (+ - +) (- + +)$$

Obviamente, não sabemos em qual destes estados o sistema pode realmente estar, nem sabemos necessariamente a probabilidade relativa de encontrar o sistema em qualquer um desses estados.

3 Postulados básicos

É necessário agora introduzir um postulado sobre a probabilidade relativa de encontrar um sistema em qualquer um de seus estados acessíveis. Suponhamos que o sistema em estudo está *isolado* e portanto não pode trocar energia com sua vizinhança. As leis da mecânica implicam então em que a energia total do sistema é conservada. O sistema será sempre caracterizado por este valor de energia e os estados acessíveis ao sistema devem todos ter essa energia. Mas em geral há um grande número de estados desse tipo, e o sistema pode estar em qualquer um deles. O que podemos dizer sobre a probabilidade relativa de encontrar o sistema em qualquer desses estados?

Esperamos fazer algumas afirmações gerais no caso simples em que o sistema isolado está em *equilíbrio*. Um estado de equilíbrio é caracterizado pelo fato de que a probabilidade de encontrar o sistema em qualquer estado é independente do tempo (o ‘ensemble’ representativo é o mesmo em qualquer tempo). Todos os parâmetros macroscópicos descrevendo o sistema isolado são portanto também independentes do tempo. Quando observamos um tal sistema isolado em equilíbrio, a única informação disponível sobre o sistema é que ele deve estar em um dos seus estados acessíveis consistentes com o valor constante da sua energia. *Por outro lado, não há nada nas leis da mecânica que nos leve a esperar que o sistema deva ser encontrado mais frequentemente em um de seus estados acessíveis do que em outro. Parece portanto bastante razoável supor que o sistema possui a mesma probabilidade de ser encontrado em qualquer um de seus estados acessíveis.* De fato, podemos mostrar explicitamente das leis da mecânica que se consideramos um ‘ensemble’ representativo de tais sistemas isolados, onde estes sistemas estão distribuídos uniformemente (ou seja, com mesma probabilidade) sobre todos seus estados acessíveis em *qualquer instante de tempo*, então eles permanecerão distribuídos uniformemente sobre estes estados *para sempre*¹. Isto mostra que uma tal distribuição uniforme de sistemas no ‘ensemble’ sobre seus estados acessíveis corresponde de fato a uma possível situação de equilíbrio que não muda com o tempo. Também sugere que não há nada intrínseco nas leis da mecânica que favoreça alguns estados em detrimento de outros, por quê não há nenhuma tendência a destruir a distribuição uniforme pela ocupação de alguns estados preferencialmente, enquanto outros se tornam menos ocupados.

A discussão acima sugere que todos os estados acessíveis de um sistema isolado têm intrinsecamente a mesma probabilidade de serem ocupados pelo sistema. Somos assim levados a introduzir o seguinte *postulado* fundamental das probabilidades iguais a priori:

¹ Isto é uma consequência do “teorema de Liouville”, discutido no capítulo 1.

Um sistema isolado em equilíbrio possui a mesma probabilidade de estar em qualquer um de seus estados acessíveis.

O mesmo postulado é feito em mecânica clássica, onde estado se refere a uma célula no espaço de fase. Isto é, se o espaço de fase é subdividido em pequenas células de mesmo tamanho, então um sistema isolado em equilíbrio tem a mesma probabilidade de estar em qualquer um de seus estados acessíveis.

Este postulado é sem dúvida razoável e certamente não contradiz nenhuma lei da mecânica. Se o postulado é realmente válido, obviamente, só pode ser decidido fazendo previsões teóricas baseando-se nele e comparando essas previsões com observações experimentais. Um conjunto enorme de cálculos baseados nesse postulado tem produzido resultados em excelente concordância com as observações. A validade desse postulado pode portanto ser aceita com grande confiança como a base da nossa teoria.

Vamos agora ilustrar esse postulado com alguns exemplos simples.

Exemplo 1 No exemplo anterior de um sistema de três ‘spins’, supomos que o sistema é isolado. Sua energia total deve portanto ser constante; supomos que seu valor seja $-\mu H$. Como já vimos, o sistema pode estar em qualquer um dos seguintes três estados,

$$(+ + -) (+ - +) (- + +)$$

O postulado afirma que, se o sistema está em equilíbrio, pode estar com a mesma probabilidade em qualquer um desses três estados. Observemos que *não* é verdade que um dado ‘spin’ tem a mesma probabilidade de apontar para cima ou para baixo, isto é, de estar em um de seus dois estados possíveis. Isto não é um paradoxo, pois um único ‘spin’ não é um sistema isolado, interagindo com os outros dois ‘spins’. De fato, vemos que no presente exemplo é duas vezes mais provável que um dado ‘spin’ aponte para cima (em um estado de menor energia) do que para baixo (em um estado de maior energia).

Exemplo 2 Consideremos um sistema macroscópico de N átomos magnéticos, em que N é da ordem do número de Avogadro. Se esses átomos têm ‘spin’ $1/2$ e são colocados em um campo magnético externo, a situação é completamente análoga ao caso precedente de apenas três ‘spins’. Mas agora há, em geral, um número extremamente grande de estados possíveis do sistema para cada valor especificado da sua energia total.

Exemplo 3 Consideremos um oscilador harmônico unidimensional de massa

m e constante elástica k , e vamos discuti-lo em termos de mecânica clássica. Denotamos a posição por x e o momentum linear por p . Assim o espaço de fase é bidimensional. A energia do oscilador é dada por

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2, \quad (4)$$

em que o primeiro termo é a energia cinética e o segundo termo é a energia potencial. Para um valor constante da energia, E , a equação acima descreve uma elipse no plano px . Suponhamos que sabemos que a energia do oscilador se encontra em um pequeno intervalo, entre E e $E + \delta E$. Então existem muitas células no espaço de fase entre as duas elipses, correspondendo às duas energias E e $E + \delta E$. Assim muitos conjuntos diferentes de valores de x e p são possíveis para os osciladores em um ensemble representativo. Se a única informação que dispomos sobre o oscilador é que ele está em equilíbrio com uma energia no domínio especificado, então nosso postulado estatístico afirma que é igualmente provável que o oscilador tenha valores de x e p dentro de qualquer uma dessas células.

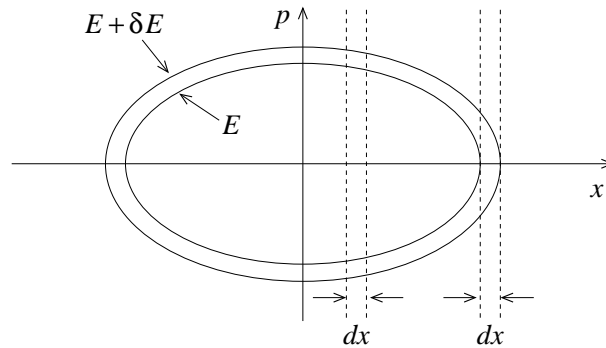


Figura 2.3. O espaço de fase clássico para um oscilador harmônico unidimensional, com energia entre E e $E + \delta E$. A região acessível do espaço de fase consiste da área entre as duas elipses.

Outra forma de abordar o problema é a seguinte. A dependência de x e p com o tempo para o oscilador é

$$\begin{aligned} x &= A \cos(\omega t + \varphi), \\ p &= m\dot{x} = -mA\omega \sin(\omega t + \varphi), \end{aligned}$$

com $\omega = \sqrt{k/m}$, enquanto A e φ são constantes. A energia total é então

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sin^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2}kA^2 \cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2.$$

A energia é de fato uma constante, e essa relação determina a amplitude A em termos de E . Mas a constante de fase φ continua arbitrária.

A aproximação do equilíbrio Consideremos uma situação em que sabemos que um sistema isolado *não* tem a mesma probabilidade de ser encontrado em qualquer um de seus estados acessíveis. Nosso postulado fundamental afirma que essa situação não pode ser de equilíbrio. Esperamos portanto que a situação mude com o tempo. Isto significa que no ‘ensemble’ estatístico representativo a distribuição de sistemas sobre os estados acessíveis irá mudar com o tempo; da mesma forma, os valores médios dos diversos parâmetros macroscópicos descrevendo o sistema também mudarão.

Antes de discutirmos esta situação de não-equilíbrio em grande detalhe, é interessante fazer alguns comentários sobre a natureza dos estados usados em nossa teoria para descrever um sistema isolado de muitas partículas. Esses estados *não* são rigorosamente estados quânticos do sistema perfeitamente isolado com todas as interações entre as partículas levadas em consideração. De fato, se o sistema estivesse em um auto-estado exato em um instante de tempo, permaneceria neste estado para sempre. Seria proibitivamente complicado tentar qualquer descrição com tal precisão.; também não temos disponível informação suficientemente detalhada sobre um sistema macroscópico, para fazermos uma descrição tão precisa que seja de interesse experimental. Ao invés disso descrevemos o sistema em termos de algum conjunto completo de estados quânticos aproximados, que consideram substancialmente todas suas características dinâmicas predominantes, sem serem rigorosamente exatos. Quando um sistema está em um tal estado em um instante de tempo, ele não permanecerá neste estado indefinidamente. Em vez disso, existe uma probabilidade finita de que o sistema será encontrado em um instante de tempo posterior em outros de seus estados aproximados acessíveis, sendo as transições para esses outros estados causadas pela presença de pequenas interações residuais entre as partículas, interações não consideradas na definição dos estados quânticos aproximados do sistema.

Suponhamos que em algum instante de tempo inicial t o sistema está em algum *subconjunto* dos estados de fato acessíveis a ele. Não há nenhuma restrição que impeça o sistema de ser encontrado em *qualquer* de seus estados acessíveis em um instante de tempo posterior, pois todos esses estados satisfazem a conservação de energia e são consistentes com outros vínculos aos quais o sistema está sujeito; também não há nada nas leis da mecânica que torne qualquer destes estados intrinsecamente preferível em relação a qualquer outro. É portanto extremamente improvável que o sistema permaneça indefinidamente no subconjunto restrito de estados no qual se encontra no instante inicial t . De fato, o sistema sempre fará ao longo do tempo transições entre seus vários estados acessíveis como resultado de pequenas interações entre suas partículas

constituintes. Qual é então a probabilidade de encontrar o sistema em qualquer um de seus estados em um instante de tempo posterior?

Precisamos apenas considerar um ‘ensemble’ estatístico de sistemas. Suponhamos que estes sistemas estão inicialmente distribuídos sobre seus estados acessíveis de alguma forma arbitrária; isto é, eles estão em algum particular subconjunto desses estados acessíveis. Os sistemas no ‘ensemble’ irão continuamente fazer transições entre os vários estados acessíveis, cada sistema passando praticamente por todos os estados nos quais pode ser encontrado. Esperamos que os sistemas acabarão por se distribuir aleatoriamente (uniformemente) sobre todos seus estados acessíveis. A distribuição de sistemas sobre esses estados permanecerá então uniforme, correspondendo a uma situação final de equilíbrio independente do tempo. Esperamos portanto que, não importa qual seja a situação inicial, um sistema isolado alcançará uma situação final de equilíbrio na qual pode ser encontrado com a mesma probabilidade em qualquer um de seus estados acessíveis. Essa discussão pode ser considerada como uma hipótese fundamental bastante razoável, confirmada pela experiência. De um ponto de vista mais fundamental essa hipótese pode ser considerada como uma consequência do “teorema H”, que pode ser estabelecido com base nas leis da mecânica e certas aproximações inerentes em uma descrição estatística.

Exemplo 1 Consideremos novamente o exemplo simples de um sistema isolado de três ‘spins’ $1/2$ em um campo magnético externo H . Os estados quânticos aproximados do sistema podem ser designados pela orientação de cada ‘spin’ com respeito ao campo (para cima ou para baixo). Suponhamos que o sistema foi preparado de forma que sabemos que seu estado é $(++-)$ em algum instante inicial; então abandonamos o sistema. Pequenas interações existem entre os ‘spins’ devido ao momento magnético de um ‘spin’, o qual produz um pequeno campo H_m ($H_m \ll H$) com o qual o momento de outros ‘spins’ pode interagir. Essas interações causam transições nas quais um ‘spin’ muda de direção, enquanto algum outro ‘spin’ faz a mudança contrária; esta mudança mútua deixa a energia do sistema inalterável. O resultado é que, após um tempo suficientemente longo, o sistema pode ser encontrado com igual probabilidade em qualquer de seus três estados acessíveis $(++-)$, $(+-+)$ e $(-++)$.

Exemplo 2 Outro exemplo é mostrado na figura 2.3, na qual um gás de moléculas está inicialmente confinado à metade esquerda da caixa, enquanto a metade direita está vazia. Suponhamos agora que a partição é removida em algum instante de tempo inicial t . Imediatamente após, as moléculas certamente não estão distribuídas com a mesma probabilidade sobre todos os estados acessíveis, pois estão localizadas na metade esquerda da caixa, enquanto a metade direita está vazia, embora perfeitamente acessível. Mas é claramente

fantasticamente improvável que esta situação prevalecerá por muito tempo. De fato, como resultado de colisões com as paredes e entre elas, as moléculas rapidamente se redistribuirão sobre o volume inteiro da caixa. A situação de equilíbrio final, em que a densidade de moléculas é uniforme através de toda a caixa, é alcançada rapidamente.

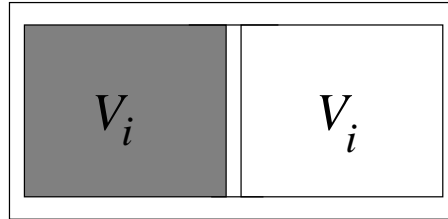


Figura 2.2. Um sistema consistindo de uma caixa dividida por uma partição em duas partes iguais de volume V_i . O lado esquerdo contém gás; o lado direito está vazio.

Notemos que a discussão precedente não diz nada sobre o tempo necessário para a situação de equilíbrio final ser atingida. Se um sistema não está inicialmente em equilíbrio, o tempo necessário para obter o equilíbrio (chamado “tempo de relaxação”) pode ser menor do que um microsegundo ou maior do que um século. Tudo depende da natureza detalhada das interações entre as partículas do sistema e da taxa resultante com a qual as transições realmente ocorrem entre os estados acessíveis do sistema. O problema de calcular a *taxa* de aproximação do equilíbrio é bastante difícil. Por outro lado, sabemos que sistemas isolados *tendem* a se aproximar do equilíbrio se esperamos o bastante. A tarefa de calcular as propriedades do sistema nessas situações *independentes do tempo* é então bastante fácil (em princípio), pois requer apenas argumentos baseados no postulado estatístico fundamental das probabilidades iguais a priori.

4 Cálculo de probabilidades

O postulado das probabilidades iguais a priori é fundamental a toda a mecânica estatística e permite uma discussão completa das propriedades de sistemas em equilíbrio. Em princípio, os cálculos são bastante simples. Consideremos por exemplo um sistema em equilíbrio isolado, com energia constante entre E e $E + \delta E$. Para fazermos previsões estatísticas, consideramos um ‘ensemble’ desses sistemas, todos satisfazendo a condição de que a energia total está nesse domínio. Seja $\Omega(E)$ o número *total* de estados do sistema nesse domínio. Suponhamos que entre esses estados existe um certo número $\Omega(E; y_k)$ de estados para os quais um certo parâmetro y do sistema assume o valor y_k . Pode

ser o momento magnético, a pressão, etc. Denotamos os valores possíveis de y com o índice k ; se os valores possíveis de y são contínuos, pensamos em valores sucessivos de k como correspondendo a valores de y que diferem por quantidades infinitesimais. Nosso postulado fundamental nos diz que entre os estados acessíveis do sistema, isto é, entre os $\Omega(E)$ estados que satisfazem a condição de que a energia do sistema se encontra no domínio especificado, todos os estados têm a mesma probabilidade de ocorrência no ‘ensemble’. Podemos portanto simplesmente escrever para a probabilidade $P(y_k)$ de que o parâmetro y do sistema assuma o valor y_k ,

$$P(y_k) = \frac{\Omega(E; y_k)}{\Omega(E)}. \quad (5)$$

Para calcular o valor *médio* do parâmetro y para este sistema, simplesmente tomamos a média sobre os sistemas no ‘ensemble’,

$$\bar{y} = \frac{\sum_k \Omega(E; y_k) y_k}{\Omega(E)}. \quad (6)$$

A soma sobre k denota uma soma sobre todos os possíveis valores que o parâmetro y pode tomar.

Cálculos desse tipo são em princípio muito simples. É verdade que dificuldades puramente matemáticas no cálculo podem ser encontradas, a menos que estejamos tratando com sistemas muito simples. A razão é que, embora seja muito fácil contar estados quando não há nenhuma restrição, pode ser um problema formidável contar apenas aqueles estados particulares $\Omega(E)$ que satisfazem a condição de que a energia esteja próxima de um valor especificado E . Essas complicações matemáticas contudo não são proibitivas, e existem métodos muito eficientes para superá-las.

Exemplo Consideremos o caso extremamente simples de um sistema com três ‘spins’ em equilíbrio em um campo magnético H . Se sabemos que a energia total do sistema é $-\mu H$, então o sistema tem a mesma probabilidade de estar em qualquer um dos três estados

$$(+ + -) (+ - +) (- + +)$$

Consideremos por exemplo o primeiro ‘spin’. Qual é a probabilidade P_+ de que este ‘spin’ aponte para cima? Vemos que

$$P_+ = \frac{2}{3},$$

pois há dois casos em que o primeiro ‘spin’ aponta para cima. Qual é o momento magnético médio $\bar{\mu}_z$ (na direção $+z$) deste ‘spin’? Como a probabilidade de ocorrência de cada estado sistema completo é $1/3$, temos simplesmente

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{3}\mu + \frac{1}{3}\mu + \frac{1}{3}(-\mu) = \frac{1}{3}\mu.$$

5 Comportamento da densidade de estados

Um sistema *macroscópico* possui muitos graus de liberdade, por exemplo um bloco de metal, um recipiente com líquido, etc. Denotamos a energia do sistema por E e subdividimos a escala de energia em pequenos intervalos iguais de magnitude δE , o que determina a precisão com que podemos medir a energia do sistema. Para um sistema macroscópico, mesmo um intervalo δE fisicamente muito pequeno contém muitos estados possíveis do sistema. Denotamos por $\Omega(E)$ o número de estados com energia entre E e $E + \delta E$.

O número de estados $\Omega(E)$ depende da magnitude δE escolhida como subdivisão do intervalo. Suponhamos que δE , embora grande comparada com o espaçamento entre os níveis de energia possíveis do sistema, é *macroscopicamente* suficientemente pequeno. Então $\Omega(E)$ deve ser proporcional do δE , e podemos escrever

$$\Omega(E) = \omega(E)\delta E, \tag{7}$$

em que $\omega(E)$ é independente do tamanho de δE . Portanto $\omega(E)$ é uma propriedade característica do sistema que mede o número de estados por unidade de intervalo de energia, isto é, a “densidade de estados”. Como todos os cálculos estatísticos envolvem a contagem de estados, é importante examinar quão sensivelmente $\Omega(E)$ (ou equivalentemente $\omega(E)$) depende da energia E de um sistema macroscópico.

Consideremos um sistema com f graus de liberdade, de modo que f números quânticos são necessários para especificar cada um dos estados possíveis. Seja E a energia do sistema medida a partir da menor energia possível, isto é, medida a partir da energia de seu estado quântico fundamental, e seja $\Phi(E)$ o número total de estados quânticos possíveis do sistema caracterizados por energias menores do que E . Claramente $\Phi(E)$ cresce à medida que a energia E cresce. Vamos examinar quão *rapidamente* $\Phi(E)$ cresce.

Consideremos primeiro *um* grau de liberdade típico do sistema. Denotamos por $\Phi_1(\epsilon)$ o número *total* de valores possíveis que podem ser assumidos pelo número quântico associado a este particular grau de liberdade, quando ele

contribui para o sistema uma quantidade de energia ϵ ou menos. Novamente, $\Phi_1(\epsilon)$ claramente deve crescer se ϵ cresce, o menor valor de Φ_1 sendo um, quando ϵ possui seu menor valor possível. Se ϵ não é muito pequeno, Φ_1 é da ordem de $\epsilon/\Delta\epsilon$ em que $\Delta\epsilon$ é o intervalo médio entre as possíveis energias quantizadas associadas com um grau de liberdade típico, e pode depender da magnitude de ϵ . Sem nos preocuparmos com detalhes insignificantes, podemos dizer que Φ_1 deve crescer de forma aproximadamente proporcional a ϵ ,

$$\Phi_1 \propto \epsilon^\alpha, \quad (\alpha \approx 1), \quad (8)$$

em que α é algum número da ordem de um.

Voltemos agora ao sistema completo com energia E , descrito por f números quânticos $\{s_1, s_2, \dots, s_f\}$. Então a energia ϵ por grau de liberdade é da ordem de

$$\epsilon \approx \frac{E}{f}, \quad (9)$$

e correspondendo a essa quantidade de energia ou menos, existem aproximadamente $\Phi_1(\epsilon)$ valores possíveis que podem ser assumidos pelo número quântico descrevendo esse grau de liberdade. Correspondendo a uma energia total E ou menos do sistema completo, existem então aproximadamente $\Phi_1(\epsilon)$ valores possíveis que podem ser assumidos pelo número quântico s_1 associado com o primeiro grau de liberdade, aproximadamente $\Phi_1(\epsilon)$ valores possíveis que podem ser assumidos por s_2 , aproximadamente $\Phi_1(\epsilon)$ valores possíveis que podem ser assumidos por s_3 , etc. Portanto o número total $\Phi(E)$ de conjuntos de valores possíveis dos f números quânticos é aproximadamente

$$\Phi(E) \approx [\Phi_1(\epsilon)]^f, \quad \text{em que } \epsilon = \frac{E}{f}. \quad (10)$$

Esta expressão nos dá o número total de estados do sistema quando sua energia é E ou menos. O número de estados $\Omega(E)$ no intervalo entre E e $E + \delta E$ é portanto

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{\partial \Phi}{\partial E} \delta E. \quad (11)$$

Portanto,

$$\Omega(E) \approx f \Phi_1^{f-1} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \epsilon} \frac{1}{f} \delta E = \Phi_1^{f-1} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \epsilon} \delta E. \quad (12)$$

Quando a energia E do sistema aumenta, o número de estados Φ_1 por grau de liberdade aumenta lentamente, e pela eq.(9) de forma aproximadamente

proporcional a $\epsilon = E/f$. Mas quando consideramos um sistema macroscópico, f é muito grande, da ordem do número de Avogadro, $f \approx 10^{24}$. Como o expoente em (12) é então muito grande, o número de estados possíveis $\Omega(E)$ acessíveis ao sistema completo é uma função que cresce de forma *extremamente* rápida com a energia E do sistema. Esta é uma característica geral do número de estados $\Omega(E)$, ou equivalentemente da densidade de estados $\omega = \Omega/\delta E$, de todos os sistemas macroscópicos comuns.

A expressão (12) permite fazer algumas afirmações sobre ordens de magnitude. Temos

$$\ln \Omega = (f - 1) \ln \Phi_1 + \ln \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \epsilon} \delta E \right). \quad (13)$$

O primeiro termo no lado direito da equação acima é da ordem de f , se a energia ϵ não é muito próxima da energia do estado fundamental, de forma que $\Phi_1 = 1$ para todos os graus de liberdade. Assim o primeiro termo é fantásticamente maior do que o segundo, que é da ordem de $\ln \epsilon$. É uma excelente aproximação escrever portanto,

$$\ln \Omega \approx f \ln \Phi_1, \quad (14)$$

e

$$\ln \Omega \approx O(f), \quad \text{se } E > 0. \quad (15)$$

Assim, $\ln \Omega$ é da ordem de f se a energia do sistema não é muito próxima da energia do estado fundamental. Das equações (8) e (14) segue que

$$\Omega \approx \Phi_1^f \propto E^f. \quad (16)$$

Esta última expressão é apenas uma estimativa, mostrando quão rapidamente $\Omega(E)$ cresce com a energia E do sistema. Assim colocamos $\alpha = 1$ por simplicidade.

Caso especial: gás ideal no limite clássico Consideremos o caso de um gás de N moléculas idênticas em uma caixa de volume V . A energia do sistema pode ser escrita como

$$E = K + U + E_{int}. \quad (17)$$

Aqui, K denota a energia cinética total de translação das moléculas. Se o momento do centro de massa da molécula i é denotado por \mathbf{p}_i , então K depende apenas desses momentos e é dada por

$$K = K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2. \quad (18)$$

A quantidade $U = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ representa a energia potencial de interação entre as moléculas, e depende da separação relativa entre as moléculas, isto é, das posições \mathbf{r}_i de seus centros de massa.

Se as moléculas não são monoatômicas, os átomos de cada molécula podem também girar e vibrar relativamente ao seu centro de massa. Denotamos por Q_1, Q_2, \dots, Q_M e P_1, P_2, \dots, P_M as coordenadas e momentos descrevendo esse movimento intramolecular. Então E_{int} representa a energia *total* do sistema devido a este movimento intramolecular; ela depende apenas das coordenadas internas Q_i e dos momentos internos P_i de todas as moléculas. Se as moléculas são monoatômicas, $E_{int} = 0$.

Um caso particularmente simples é quando a energia de interação mútua entre as moléculas é desprezível. Então $U \approx 0$ e as moléculas formam um “gás ideal”. Esta situação pode ser obtida fisicamente no limite em que a concentração N/V das moléculas é suficientemente pequena, pois neste caso a distância média entre as moléculas torna-se tão grande que a interação mútua torna-se desprezível.

Quanto vale $\Omega(E)$ para um gás ideal? Consideramos a situação no limite clássico, isto é, quanto a energia E do gás é muito maior do que a energia do estado fundamental, de modo que todos os número quânticos são grandes. Uma descrição em termos da mecânica clássica é então uma aproximação excelente. O número de estados $\Omega(E)$ quanto a energia está entre E e $E + \delta E$, é então igual ao número de células no espaço de fase contidas entre essas energias; isto é, é proporcional ao volume do espaço de fase contido nessa região,

$$\Omega(E) \propto \int_E^{E+\delta E} \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N dQ_1 \dots dQ_M dP_1 \dots dP_M. \quad (19)$$

O integrando é simplesmente o elemento de volume do espaço de fase, e usamos as abreviações

$$d\mathbf{r}_i \equiv dx_i dy_i dz_i, \quad d\mathbf{p}_i \equiv dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi},$$

para expressar os elementos de volume tridimensionais em termos das três componentes cartesianas dos vetores respectivos de posição e momento. A integração se estende sobre todas as coordenadas e momentos tais que a energia total, dada por (17), está no intervalo entre E e $E + \delta E$.

Como $U = 0$ para um gás ideal, a expressão E em (17) é independente das posições \mathbf{r}_i dos centros de massa das moléculas. Assim, a integração sobre os vetores posição \mathbf{r}_i pode ser feita imediatamente. Como cada integral sobre \mathbf{r}_i se estende sobre o volume V da caixa, $\int d\mathbf{r}_i = V$. Como existem N dessas integrais, a eq.(19) torna-se

$$\Omega(E) \propto V^N \chi(E), \quad (20)$$

onde

$$\chi(E) \propto \int_E^{E+\delta E} \dots \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N dQ_1 \dots dQ_M dP_1 \dots dP_M \quad (21)$$

é independente de V , pois nem K nem E_{int} em (17) depende das coordenadas \mathbf{r}_i , de modo que a integral (21) não depende do volume da caixa. A relação (20) expressa um resultado fisicamente razoável para moléculas não-interagentes. Ela faz a afirmação de que se a energia cinética de cada molécula é mantida fixa enquanto o volume da caixa é dobrado, o dobro de estados torna-se acessível a cada molécula; o número de estados acessíveis às N moléculas é simplesmente aumentado por um fator 2^N .

Consideremos agora o caso particularmente simples em que as moléculas são monoatômicas, de modo que $E_{int} = 0$ e as coordenadas Q_i e P_i não aparecem no problema. Então (17) reduz-se à energia cinética apenas e torna-se

$$2mE = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{\alpha i}^2. \quad (22)$$

A soma em (22) contém $3N = f$ termos quadráticos. Para $E = \text{constante}$, a eq.(22) descreve em um espaço de f dimensões das componentes do momento, uma esfera de raio $R(E) = (2mE)^{1/2}$. Portanto $\Omega(E)$, ou $\chi(E)$ em (21), é proporcional ao volume do espaço de fase contido em uma concha esférica entre uma esfera de raio $R(E)$ e uma esfera de raio ligeiramente maior $R(E + \delta E)$ (ver figura 2.4).

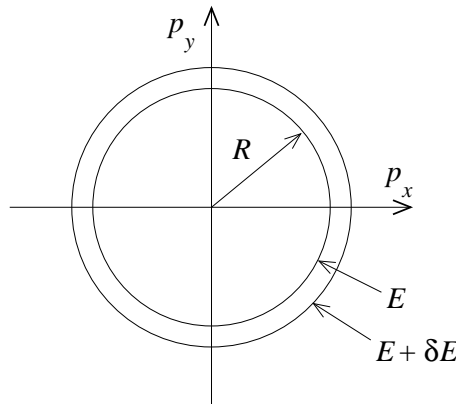


Figura 2.4. Representação em duas dimensões da ‘esfera’ no espaço de momento para uma única partícula, de massa m , movendo-se em duas dimensões. A energia da partícula é $E = (p_x^2 + p_y^2)/2m$. O raio da concha esférica é $R = (2mE)^{1/2}$.

Como o volume de uma esfera em f dimensões é proporcional a R^f , o número *total* de estados $\Phi(E)$ com energia *menor* do que E é proporcional a este volume,

$$\Phi(E) \propto R^f = (2mE)^{f/2}. \quad (23)$$

O número de estados $\Omega(E)$ na *concha* esférica entre as energias E e $E + \delta E$ é então dado por (11),

$$\Omega(E) \propto E^{(f/2)-1} \propto E^{(3N/2)-1}. \quad (24)$$

Combinando este resultado com (20) obtemos para o gás clássico ideal *monoatômico*,

$$\Omega(E) = BV^N E^{(3N/2)}, \quad (25)$$

em que B é uma constante independente de V e E , e desprezamos 1 comparado com N . Notemos novamente que, como N é da ordem do número de Avogadro, $\Omega(E)$ é uma função que cresce de forma extremamente rápida com a energia E do sistema.

Interação entre sistemas macroscópicos

6 Interação térmica

Ao descrevermos um sistema macroscópico é possível, em geral, especificar alguns parâmetros independentes macroscopicamente mensuráveis x_1, x_2, \dots, x_n , que afetam as equações do movimento do sistema (por exemplo, aparecem no hamiltoniano). Estes parâmetros são chamados “parâmetros externos” do sistema. Exemplos são campos elétricos ou magnéticos aplicados, ou o volume V (por exemplo, a equação (3) mostra claramente que os níveis de energia de uma partícula em uma caixa dependem das dimensões da caixa). Portanto, os níveis de energia do sistema dependem dos valores dos parâmetros externos. Se um estado quântico particular r do sistema é caracterizado pela energia E_r , podemos escrever

$$E_r = E_r(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (26)$$

O “estado macroscópico” ou “macroestado” do sistema é definido especificando os parâmetros externos do sistema e quaisquer outras condições às quais o sistema esteja sujeito. Por exemplo, se temos um sistema isolado, o *macroestado* do sistema pode ser especificado atribuindo valores aos parâmetros externos do sistema (como o volume, por exemplo) e o valor da energia total constante. O ‘ensemble’ representativo para o sistema é preparado de acordo com a especificação desse macroestado, isto é, todos os sistemas no ‘ensemble’ são caracterizados pelos valores dados dos parâmetros externos e da energia total. Correspondendo a este *macroestado*, o sistema pode estar em qualquer um de um número muito grande de possíveis *microestados* (isto é, estados quânticos).

Consideremos agora dois sistemas macroscópicos A e A' que podem interagir entre si e trocar energia. Sua energia total permanece constante, pois o sistema combinado $A^{(0)}$, consistindo de A e A' , é isolado. Em uma descrição macroscópica é útil distinguir entre dois tipos de interações possíveis entre sistemas. Em um caso todos os parâmetros externos permanecem fixos, de modo que os níveis de energia possíveis do sistema não mudam; no outro caso os parâmetros externos mudam e alguns dos níveis de energia são portanto mudados.

O primeiro tipo de interação é aquele em que os parâmetros externos do sistema permanecem fixos. Este caso é o de “interação térmica” pura. Como resultado de uma interação térmica pura, energia é transferida de um sistema para outro. Em uma descrição estatística, onde consideramos um ‘ensemble’ de sistemas semelhantes ($A + A'$) em interação (ver figura 2.5), a energia de todo sistema A (ou todo sistema A') não muda exatamente pela mesma quantidade. Podemos, contudo, descrever a situação em termos da variação na energia *média* de cada um dos sistemas. A energia média transferida de um sistema a outro como resultado de uma interação puramente térmica é chamada “calor”. Mais precisamente, a variação $\Delta\bar{E}$ da energia média do sistema A é chamada “calor Q absorvido” pelo sistema, isto é, $Q \equiv \Delta\bar{E}$. O calor pode ser positivo ou negativo; a quantidade $(-Q)$ é chamada “calor cedido” pelo sistema. Como a energia combinada de $A + A'$ é constante, temos

$$\Delta\bar{E} + \Delta\bar{E}' = 0, \quad (27)$$

em que $\Delta\bar{E}$ denota a variação da energia média de A e $\Delta\bar{E}'$ de A' . Em termos da definição de calor,

$$Q + Q' = 0, \quad \text{ou} \quad Q = -Q'. \quad (28)$$

Esta relação apenas expressa a conservação da energia, afirmando que o calor absorvido por um sistema deve ser igual ao calor cedido pelo outro sistema.

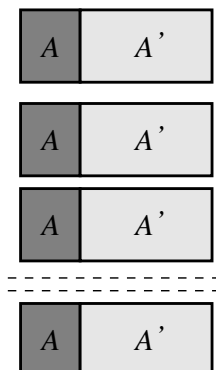


Figura 2.5. Diagrama ilustrando esquematicamente um ‘ensemble’ representativo de sistemas isolados semelhantes $A^{(0)}$, cada um consistindo de dois sistemas A e A' em interação um com o outro.

Como os parâmetros externos não mudam em uma interação puramente térmica, os níveis de energia dos dois sistemas não são afetados. A variação da energia média de um sistema ocorre porquê a interação resulta em uma mudança no número relativo de sistemas no ‘ensemble’ que estão distribuídos sobre os níveis de energia fixos.

7 Interação mecânica

Um sistema que não pode interagir com qualquer outro sistema é dito “termicamente isolado”. Podemos impedir interação térmica entre dois sistemas quaisquer mantendo-os suficientemente separados, ou utilizando “paredes isolantes” (chamadas “adiabáticas”). Paredes adiabáticas são definidas pela seguinte propriedade: se separam *quaisquer* dois sistemas A e A' cujos parâmetros externos são fixos, e cada um está inicialmente em equilíbrio térmico, então esses sistemas permanecerão nos seus respectivos macroestados de equilíbrio indefinidamente. Esta definição implica em que nenhuma transferência de energia é possível através das paredes.

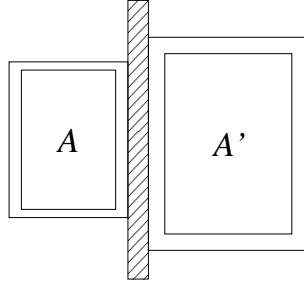


Figura 2.6. Dois sistemas A e A' , cada um consistindo de uma caixa com gás em um volume fixo, estão separados por uma partição. Se a partição é adiabática, cada sistema pode independentemente permanecer em equilíbrio para qualquer valor da pressão média. Se a partição não é adiabática, as pressões geralmente mudarão até atingirem valores compatíveis com a situação final de equilíbrio.

Quando dois sistemas estão termicamente isolados, eles ainda podem interagir um com o outro através de mudanças em seus respectivos parâmetros externos. Este caso representa o segundo caso de interação macroscópica simples, chamada “interação mecânica” pura. Dizemos que os sistemas trocam energia entre si através de “trabalho macroscópico” realizado de um sobre o outro.

Exemplo Consideremos a situação mostrada na figura 2.7, na qual um gás está em um cilindro vertical fechado por um pistão de peso w , o pistão estando termicamente isolado do gás. Inicialmente o pistão está em uma posição s_i . Quando o pistão é solto, ele oscila e finalmente atinge o repouso em uma posição mais alta s_f . Seja A o sistema consistindo do gás e do cilindro, e A' o sistema consistindo do pistão (incluindo o peso) e a terra. Aqui a interação envolve mudanças nos parâmetros externos do sistema, isto é, uma mudança no volume do gás e na altura do pistão. Neste processo o gás realiza uma quantidade de trabalho ao elevar o peso.

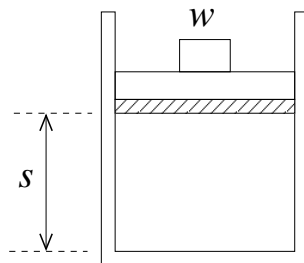


Figura 2.7. Um gás contido em um cilindro fechado por um pistão de peso w . Uma camada de material isolante (de peso desprezível) é presa ao fundo do pistão para separá-lo do gás.

Em uma descrição estatística consideramos um ‘ensemble’ de sistemas semelhantes ($A + A'$) em interação. Os sistemas no ‘ensemble’ não tem sua energia modificada exatamente pela mesma quantidade como resultado da mudança nos parâmetros externos, mas podemos descrever a situação em termos da mudança na energia *média* dos sistemas. Consideremos, por exemplo, o sistema A . Se a mudança na energia média devido à variação dos parâmetros externos é denotada por $\Delta_x \bar{E}$, então o “trabalho macroscópico” feito *sobre* o sistema é definido como

$$\mathcal{W} = \Delta_x \bar{E}. \quad (29)$$

O trabalho macroscópico W feito *pelo* sistema é o negativo deste e é portanto definido como

$$W \equiv -\mathcal{W} = -\Delta_x \bar{E}. \quad (30)$$

A conservação da energia (27) obviamente ainda vale, e pode ser escrita na forma

$$W + W' = 0 \quad \text{ou} \quad W = -W', \quad (31)$$

isto é, o trabalho feito por um sistema deve ser igual ao trabalho feito sobre o outro sistema.

A interação mecânica entre sistemas envolve mudanças nos parâmetros externos e portanto resulta em mudanças nos níveis de energia dos sistemas. Notemos que, mesmo se as energias E_r de diferentes estados quânticos são originalmente iguais, uma mudança nos parâmetros externos em geral muda esses níveis de energia por diferentes quantidades para diferentes estados r . Em geral, a mudança na energia média de um sistema depende de como os parâmetros externos mudam e com que velocidade mudam. Quando esses parâmetros mudam de uma forma arbitrária, os níveis de energia dos estados possíveis do sistema mudam; além disso, transições ocorrem entre vários estados do sistema. Assim, se o sistema está inicialmente em um estado particular, em geral ocorrerá uma distribuição sobre muitos dos seus estados após a mudança nos parâmetros. A situação pode ser bastante complexa enquanto os parâmetros mudam e imediatamente após, mesmo quando condições de equilíbrio ocorrem inicialmente e ao final.

| | | |
|--|--|---|
| $\begin{array}{c} 3\varepsilon \text{ --- } \text{---} \text{---} \\ 2\varepsilon \text{ --- } \text{---} \text{---} \\ \varepsilon \text{ --- } \frac{300}{\text{---}} \frac{300}{\text{---}} \\ 0 \text{ ---} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \frac{150}{\text{---}} \frac{150}{\text{---}} \\ \frac{300}{\text{---}} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \frac{20}{\text{---}} \\ \frac{30}{\text{---}} \quad \frac{30}{\text{---}} \quad \frac{30}{\text{---}} \\ \frac{70}{\text{---}} \quad \frac{70}{\text{---}} \quad \frac{70}{\text{---}} \\ \frac{140}{\text{---}} \quad \frac{140}{\text{---}} \end{array}$ |
| (a) | (b) | (c) |

Figura 2.8. Ilustração esquemática de trabalho e calor. O diagrama mostra os níveis de energia, separados por uma quantidade ϵ , de um sistema hipotético que pode estar em qualquer um de nove estados possíveis. Existem 600 sistemas no ‘ensemble’ estatístico e os números indicam o número de sistemas em cada estado. (a) Situação de equilíbrio inicial. (b) Situação de equilíbrio final após o sistema ter cedido $\epsilon/2$ na forma de calor para algum outro sistema. (c) Situação de equilíbrio final após o sistema em (a) ter feito trabalho $\epsilon/4$, de alguma forma arbitrária, sobre algum outro sistema. Os números muito pequenos não representam sistemas macroscópicos reais.

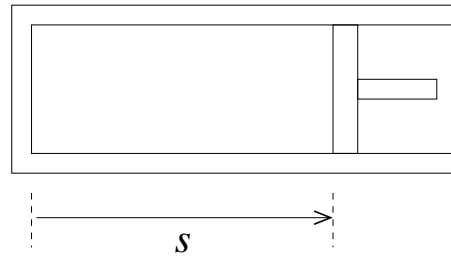


Figura 2.9. Um sistema consistindo de um fluido (gás ou líquido) em um cilindro fechado por um pistão móvel. O parâmetro externo é a distância s do pistão ao fundo do cilindro.

Exemplo As complicações podem ser ilustradas pelo exemplo anterior da figura 2.7, ou pelo exemplo da figura 2.9. Suponhamos que o sistema está inicialmente em equilíbrio, com o pistão fixo em uma posição s_i . O sistema tem então a mesma probabilidade de estar em qualquer um de seus estados possíveis compatíveis com o valor inicial $s = s_i$ e com a energia inicial E_i do sistema. Suponhamos que algum dispositivo externo move o pistão rapidamente para uma nova posição $s = s_f$, comprimindo o fluido. Neste processo o dispositivo externo realiza trabalho e a energia média do sistema aumenta por uma certa quantidade $\Delta_x \bar{E}$. Todos os tipos de inhomogeneidades de pressão e turbulência ocorrem no fluido; durante este tempo o sistema *não* tem a mesma probabilidade de estar em qualquer um de seus estados acessíveis. Mas se mantemos s no valor s_f e esperamos o suficiente, uma nova situação de equilíbrio será novamente atingida, em que é igual a probabilidade de que o sistema esteja em qualquer um de seus estados compatíveis com o novo valor $s = s_f$ e a nova energia média $E_i + \Delta_x \bar{E}$.

O trabalho mecânico é, no entanto, uma quantidade que pode ser prontamente medida experimentalmente. Suponhamos que na interação mecânica entre dois sistemas A e A' pelo menos um, digamos A' , é um sistema relativamente simples, cuja variação na energia média pode prontamente ser calculada de uma mudança nos seus parâmetros externos, usando considerações baseadas na

mecânica. Por exemplo, se sabemos que A' exerce uma força média mensurável sobre A , e que a mudança nos parâmetros externos corresponde simplesmente a um deslocamento definido do centro de massa de A' . Então o trabalho médio W' feito por A' sobre A é imediatamente obtido como o produto da força média multiplicada pelo deslocamento correspondente; por (31), o trabalho feito por A é então dado por $W = -W'$.

Exemplo 1 Considere a ilustração 2.7, em que o pistão está inicialmente em uma altura s_i e finalmente chega ao repouso em uma altura s_f . O centro de massa do pistão é simplesmente deslocado de uma distância $(s_f - s_i)$, e podemos desprezar qualquer variação na energia interna de movimento das moléculas no pistão relativamente ao centro de massa. Então a variação completa na energia do sistema A' , consistindo do pistão e da terra, é devida à mudança de energia potencial $w(s_f - s_i)$ do centro de massa do pistão no campo gravitacional da terra. Assim no processo estudado o sistema A , consistindo do gás e do cilindro, realiza um trabalho $W = w(s_f - s_i)$ sobre o sistema A' .

Exemplo 2 Na figura 2.10 um peso w é conectado por uma corda a uma roda dentada, que é então posta em rotação, agitando o líquido no qual está imersa. Suponhamos que o peso desce uma distância s com velocidade uniforme. Então a energia do sistema A' , consistindo do peso e da terra, diminui de uma quantidade ws ; este é então o trabalho feito sobre o sistema A , consistindo da roda dentada e do líquido.

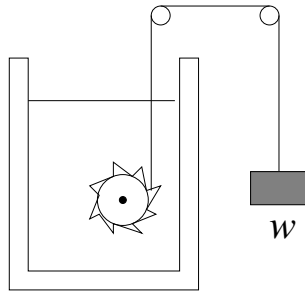


Figura 2.10. Um sistema consistindo de um recipiente com líquido e uma roda dentada. O peso pendurado pode realizar trabalho sobre o sistema através da rotação da roda dentada.

Exemplo 3 A figura 2.11 ilustra uma situação semelhante, em que uma bateria com f.e.m. V é conectada a um resistor imerso em um líquido. Quando uma carga q flui através do circuito, a energia armazenada na bateria diminui por uma quantidade qV . Assim, a bateria realiza um trabalho qW sobre o sistema

A, consistindo do resistor e do líquido.

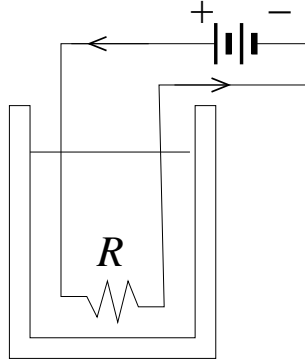


Figura 2.11. Um sistema consistindo de um resistor imerso em um líquido. A bateria pode realizar trabalho elétrico sobre o sistema através do resistor.

8 Interação geral

No caso mais geral de interação entre dois sistemas seus parâmetros externos *não* permanecem fixos, e os sistemas *não* estão termicamente isolados. Como resultado, a energia média do sistema muda por uma certa quantidade $\Delta\bar{E}$, mas nem toda essa variação é devida à mudança nos parâmetros externos. Seja $\Delta_x\bar{E} = \mathcal{W}$ o aumento na energia média, calculado a partir da mudança nos parâmetros externos, isto é, devido ao trabalho macroscópico \mathcal{W} feito *sobre* o sistema. Então a variação total na energia média do sistema pode ser escrita na forma

$$\Delta\bar{E} \equiv \Delta_x\bar{E} + Q = \mathcal{W} + Q, \quad (32)$$

em que a quantidade Q é introduzida simplesmente como uma medida da variação da energia média que *não* é devida à mudança dos parâmetros externos. Portanto, a eq.(32) *define* uma quantidade Q pela relação

$$Q \equiv \Delta\bar{E} - \mathcal{W} = \Delta\bar{E} + W, \quad (33)$$

em que $W \equiv -\mathcal{W}$ é o trabalho feito *pelo* sistema. A relação (33) constitui a *definição* geral do calor absorvido por um sistema. Quando os parâmetros externos são fixos, (33) reduz-se, é claro, à definição já introduzida na seção 2.6, no caso de interação puramente térmica.

A relação (32) simplesmente divide a variação da energia média total em uma parte \mathcal{W} devido à interação mecânica e uma parte Q devido à interação

térmica. Um de nossos principais objetivos é estudar a relação entre interações mecânica e térmica. Esta é a razão para o nome “termodinâmica” aplicado à disciplina clássica que trata dessas questões.

Notemos que, pela eq.(32), tanto calor quanto trabalho têm dimensões de energia e são portanto medidos em joules no sistema SI ou em ergs no sistema CGS.

Exemplo Consideremos a figura 2.12, em que dois gases A e A' estão contidos em uma caixa separados por um pistão móvel.

- a. Suponhamos primeiro que o pistão é fixo em uma determinada posição e é termicamente isolante. Os gases A e A' não interagem.
- b. Se o pistão *não* é termicamente isolante mas é fixo em posição, energia irá em geral fluir de um gás para outro, embora nenhum trabalho macroscópico seja realizado, e como resultado as pressões dos gases irá mudar. Este é um exemplo de interação puramente térmica.
- c. Se o pistão é isolante mas livre para se mover, então em geral ele se moverá até os volumes e as pressões dos gases mudem, um gás realizando trabalho sobre o outro. Este é um exemplo de interação puramente mecânica.
- d. Finalmente, se o pistão não é isolante e livre para se mover, tanto a interação térmica quanto mecânica podem ocorrer entre os gases A e A' .

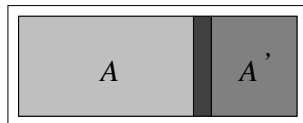


Figura 2.12. Dois gases A e A' separados por um pistão.

Se consideramos mudanças infinitesimais, o aumento pequeno da energia média resultante da interação pode ser escrito como o diferencial $d\bar{E}$. A quantidade infinitesimal de trabalho realizado pelo sistema no processo é denotada por $\bar{d}W$; da mesma forma, a quantidade infinitesimal de calor absorvida pelo sistema no processo é denotada por $\bar{d}Q$. Assim, para um processo infinitesimal a definição (33) pode ser escrita como

$$\bar{d}Q \equiv d\bar{E} + \bar{d}W. \quad (34)$$

Observação O símbolo especial $\bar{d}W$ é uma notação conveniente para enfati-

zar que o trabalho é infinitesimal. Ele *não* significa qualquer diferença entre trabalhos. Portanto não tem sentido falar do trabalho no sistema antes e após o processo, ou da diferença entre eles. Os mesmos comentários se aplicam a $\bar{d}Q$, que também denota apenas a quantidade infinitesimal de calor absorvido pelo sistema no processo, e *não* qualquer diferença entre calores, o que não faz sentido.

9 Processos quase-estáticos

Dizemos que um processo é “quase-estático” para o sistema A se ele interage com algum outro sistema de forma tão lenta que permanece arbitrariamente próximo do equilíbrio em todas as etapas do processo. O quanto lento é um processo para que seja considerado quase-estático depende do “tempo de relaxação” τ , que é o tempo necessário para que o sistema alcance o equilíbrio após ter sido perturbado. Para que um processo seja considerado quase-estático deve ocorrer lentamente comparado com o tempo τ . Por exemplo, se o gás na figura 2.9 retorna ao equilíbrio dentro de um tempo $\tau_{approx} 10^{-3}$ s após a distância s ter sido subitamente dividida por dois, então se o processo ocorre em 0.1 segundos pode ser considerado quase-estático com boa aproximação.

Se os parâmetros externos do sistema têm valores x_1, \dots, x_n então a energia do sistema em um estado quântico r definido tem um valor

$$E_r = E_r(x_1, \dots, x_n). \quad (35)$$

Quando os valores dos parâmetros externos mudam, a energia do estado r muda de acordo com a relação acima. Em particular, quando os parâmetros mudam por quantidades infinitesimais, de modo que $x_\alpha \rightarrow x_\alpha + dx_\alpha$ para cada α , então (35) dá para a correspondente variação na energia,

$$dE_r = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} dx_\alpha. \quad (36)$$

O trabalho $\bar{d}W$ feito *pelo* sistema quando ele permanece nesse estado particular r é então definido como

$$\bar{d}W_r \equiv -dE_r = \sum X_{\alpha,r} dx_\alpha, \quad (37)$$

em que introduzimos a definição

$$X_{\alpha,r} \equiv -\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha}. \quad (38)$$

Esta é a chamada “força generalizada”, conjugada ao parâmetro externo x_α , no estado r . Notemos que se x_α denota distância, então X_α é simplesmente uma força ordinária.

Consideremos agora a descrição estatística onde consideramos um ‘ensemble’ de sistemas semelhantes. Quando os parâmetros externos do sistema são mudados de forma quase-estática, então as forças generalizadas $X_{\alpha,r}$ possuem em qualquer instante de tempo valores médios bem definidos; estes são calculáveis da distribuição de sistemas no ‘ensemble’ correspondente à situação de equilíbrio consistente com os valores desses parâmetros externos naquele instante de tempo. Por exemplo, se o sistema é termicamente isolado, então os sistemas no ‘ensemble’ possuem em qualquer instante de tempo a mesma probabilidade de estar em qualquer um de seus estados acessíveis, compatíveis com os valores dos parâmetros externos naquele instante de tempo. O trabalho macroscópico $\bar{d}W$, resultante de uma mudança infinitesimal quase-estática dos parâmetros externos, é então obtido calculando a diminuição na energia média resultante da variação nos parâmetros. Calculando o valor médio de (37) sobre todos os estados acessíveis r temos

$$\bar{d}W_r = \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha dx_\alpha, \quad (39)$$

em que

$$\bar{X}_\alpha \equiv -\frac{\overline{\partial E_r}}{\partial x_\alpha} \quad (40)$$

é a força *média* generalizada conjugada a x_α . Aqui os valores médios devem ser calculados com a distribuição de equilíbrio dos sistemas no ‘ensemble’ correspondente aos valores x_α dos parâmetros externos. O trabalho macroscópico W resultante de uma mudança *finita* quase-estática dos parâmetros externos pode então ser obtida por integração.

Observação Se estamos considerando um sistema isolado em um estado r que é um estado quântico estacionário *exato* do hamiltoniano *completo* (incluindo *todas* as interações entre as partículas), então o sistema permanece nesse estado de energia E_r indefinidamente quando os parâmetros externos são mantidos fixos; ele também permanecerá nesse estado, com energia E_r variando de acordo com (35) enquanto os parâmetros externos mudam de maneira infinitamente lenta. Portanto nenhuma transição para outros estados ocorrerá com o transcorrer do tempo. Mas em uma descrição estatística não tratamos com situações definidas de forma tão precisa. Em vez disso, contemplamos um sistema que pode estar em qualquer um de um número muito grande de estados quânticos acessíveis, que não são exatamente estados quânticos estacionários *exatos* do hamiltoniano completo (incluindo *todas* as interações), de

modo que transições entre esses estados podem ocorrer. De fato, se esperamos o suficiente, essas transições levam à situação de equilíbrio final em que o sistema, se isolado, tem a mesma probabilidade de estar em qualquer um de seus estados acessíveis. Quando os parâmetros externos do sistema mudam de forma quase-estática, um dado sistema no ‘ensemble’ não permanece sempre no mesmo estado. Em vez disso, ocorre uma redistribuição contínua dos sistemas sobre seus estados acessíveis, de modo a manter sempre a distribuição consistente com uma situação de equilíbrio, isto é, uma distribuição uniforme sobre todos os estados acessíveis em um ‘ensemble’ de sistemas isolados (figura 2.13).

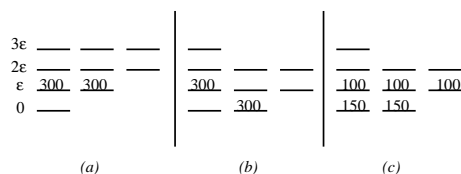


Figura 2.13. Ilustração esquemática do trabalho quase-estático feito pelo sistema termicamente isolado da figura 2.8, como resultado da mesma variação dos parâmetros externos mostrada na parte (c) daquela figura. O diagrama mostra novamente os níveis de energia do sistema, e os números indicam o número de sistemas presente em cada estado no ‘ensemble’. (a) Situação de equilíbrio inicial com $\bar{E} = \epsilon$. (b) Situação hipotética que iria prevalecer após a variação quase-estática de parâmetros externos se cada sistema permanecesse em seu estado original. (c) Situação de equilíbrio final resultante da mudança quase-estática nos parâmetros externos, tendo sido feito o trabalho $\epsilon/2$ sobre o sistema.

10 Trabalho quase-estático realizado pela pressão

Um exemplo importante de trabalho quase-estático é quando temos apenas um parâmetro externo, o volume V do sistema. Então o trabalho feito em mudar o volume de V para $V + dV$ pode ser calculado da mecânica elementar, como o produto de uma força multiplicada pelo deslocamento. Suponhamos que o sistema em consideração (como o da figura 2.9) está contido em um cilindro. Se o sistema está no estado r , denotemos a pressão sobre o pistão de área A por p_r . A força exercida pelo sistema sobre o pistão é então $p_r A$. O volume do sistema é especificado pela distância s do pistão da parede no fundo do cilindro, $V = As$. Se a distância s é agora mudada muito lentamente por uma quantidade ds , o sistema permanece no estado r e executa uma quantidade de trabalho

$$\vec{d}W_r = (p_r A) ds = p_r (Ads) = p_r dV . \quad (41)$$

Como $\vec{d}W_r = -dE_r$, temos

$$p_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V} . \quad (42)$$

Portanto p_r é a força generalizada conjugada ao volume V .

Se o volume do sistema muda de forma quase-estática, o sistema permanece sempre em equilíbrio interno, de modo que sua pressão tem um valor médio \bar{p} bem definido. O trabalho macroscópico feito pelo sistema em uma variação quase-estática de volume é então, por (41), relacionado à pressão média por

$$\vec{d}W = \bar{p}dV . \quad (43)$$

Observação A expressão (43) para o trabalho feito é muito mais geral do que a derivação baseada sobre um cilindro simples pode indicar. Consideremos uma expansão lenta arbitrária do sistema, do volume mostrado por uma linha cheia até o volume mostrado por uma linha tracejada na figura 2.14. Se a pressão média é \bar{p} , a força média sobre um elemento de área dA é $\bar{p}dA$ na direção da normal \mathbf{n} . Se o deslocamento deste elemento de área é de uma quantidade ds em uma direção que faz um ângulo θ com a normal, então o trabalho feito pela pressão sobre essa área é $(\bar{p}dA)ds\cos\theta = \bar{p}dv$, em que $dv \equiv (dA ds \cos\theta)$ é o volume do paralelepípedo descrito pelo elemento de área dA em seu movimento por ds . Somando sobre todos os elementos de área da superfície nos dá o trabalho total,

$$\vec{d}W = \sum \bar{p}dv = \bar{p} \sum dv = \bar{p}dV ,$$

em que $dV = \sum dv$ é a soma de todos os pequenos volumes descritos, isto é, o aumento no volume to sistema completo. Obtemos assim novamente (43).

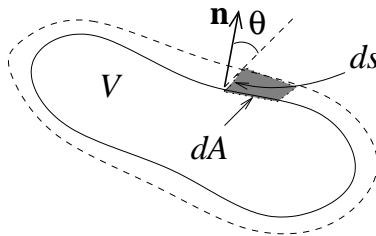


Figura 2.14. Expansão arbitrária de um sistema de volume V .

Suponhamos que um processo quase-estático ocorre em que o volume muda de V_i a V_f . Por exemplo, este processo pode ocorrer de modo que para todos os

volumes $V_i \leq V \leq V_f$ a pressão média $\bar{p} = \bar{p}(V)$ assume os valores indicados pela curva na figura 2.15. Neste processo o trabalho macroscópico feito pelo sistema é

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \bar{p} dV = \int_{V_i}^{V_f} \bar{p} dV. \quad (44)$$

Notemos que esta integral representa geometricamente a área abaixo da curva na figura 2.15.

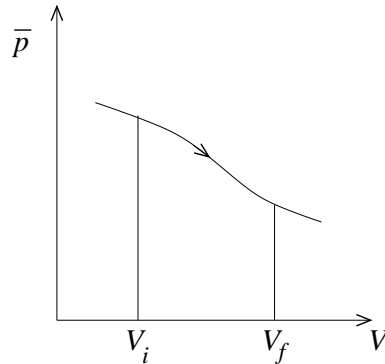


Figura 2.15. Dependência da pressão média \bar{p} com o volume V de um sistema. A área abaixo da curva representa o trabalho feito pelo sistema quando o volume muda de forma quase-estática de V_i até V_f .

11 Diferenciais exatas e ‘inexatas’

A expressão (34) relaciona a diferencial $d\bar{E}$ da energia às quantidades infinitesimais $\bar{d}W$ e $\bar{d}Q$. Vamos investigar estes infinitesimais mais detalhadamente.

Consideremos o problema puramente matemático em que $F(x, y)$ é uma função de duas variáveis independentes x e y . Se fazemos uma variação $x + dx$ e $y + dy$ nas variáveis independentes, a função F muda por uma quantidade

$$dF = F(x + dx, y + dy) - F(x, y). \quad (45)$$

Isto também pode ser escrito na forma

$$dF = A(x, y)dx + B(x, y)dy, \quad (46)$$

em que $A = \partial F/\partial x$ e $B = \partial F/\partial y$. A quantidade dF em (45) é simplesmente a diferença infinitesimal entre dois valores adjacentes da função F . É uma diferencial ordinária, chamada uma “diferencial exata” para distingui-la de

outros tipos quantidades infinitesimais, que discutiremos agora. Notemos que se partimos de um ponto inicial i correspondendo a (x_i, y_i) para um ponto final f correspondendo a (x_f, y_f) , a variação correspondente em F é simplesmente

$$\Delta F = F_f - F_i = \int_i^f dF = \int_i^f (A dx + B dy). \quad (47)$$

Como a diferença no lado esquerdo depende apenas dos pontos inicial e final, a integral na direita pode depender apenas destes pontos; ela *não pode*, portanto, depender da trajetória ao longo da qual é calculada quando vamos do ponto inicial i até o ponto final f .

Por outro lado, nem toda quantidade infinitesimal é uma diferencial exata. Consideremos, por exemplo, a quantidade infinitesimal

$$A'(x, y)dx + B'(x, y)dy \equiv \vec{d}G, \quad (48)$$

em que A' e B' são funções de x e y , e $\vec{d}G$ é simplesmente uma abreviação para a expressão do lado esquerdo. Embora $\vec{d}G$ seja certamente uma quantidade infinitesimal, *não é* necessariamente uma diferencial exata; isto é, em geral *não é* verdadeiro que existe uma função $G = G(x, y)$ cujo valor é determinado quando x e y são dados, e tal que $dG = G(x + dx, y + dy) - G(x, y)$ é igual à expressão (48). Equivalentemente, em geral *não é* verdadeiro que, se somamos (integramos) as quantidades infinitesimais $\vec{d}G$ desde o ponto i até o ponto f ao longo de uma certa trajetória, a integral

$$\int_i^f diG = \int_i^f (A' dx + B' dy), \quad (49)$$

é independente da trajetória particular utilizada. Quando uma quantidade infinitesimal não é uma diferencial exata é chamada uma “diferencial inexata”.

Exemplo Consideremos a quantidade infinitesimal

$$\vec{d}G = \alpha dx + \beta \frac{x}{y} dy = \alpha dx + \beta x d(\ln y),$$

em que α e β são constantes. Seja i o ponto inicial $(1, 1)$ e f o ponto final $(2, 2)$. Na figura (2.16) podemos, por exemplo, calcular a integral de $\vec{d}G$ ao longo da trajetória $i \rightarrow a \rightarrow f$ passando pelo ponto a com coordenadas $(2, 1)$; isto nos dá

$$\int_{iaf} \vec{d}G = \alpha + 2\beta \ln 2.$$

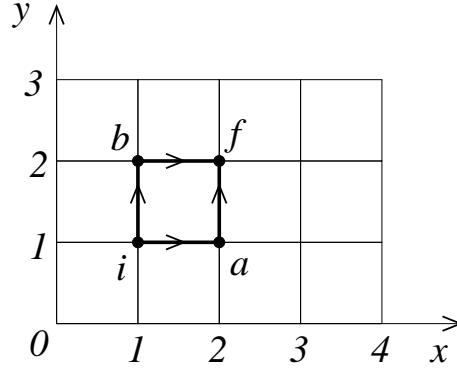


Figura 2.16. Trajetórias alternativas ligando os pontos i e f no plano xy .

Alternativamente, podemos calcular essa integral ao longo da trajetória $i \rightarrow b \rightarrow f$ passando pelo ponto b com coordenadas $(1, 2)$; isto nos dá

$$\int_{iaf} \vec{d}G = \beta \ln 2 + \alpha.$$

Portanto as integrais são diferentes e a quantidade $\vec{d}G$ não é uma diferencial exata.

Por outro lado, a quantidade infinitesimal

$$dF \equiv \frac{\vec{d}G}{x} = \frac{\alpha}{x} dx + \frac{\beta}{y} dy$$

é uma diferencial exata da função bem definida $F = \alpha \ln x + \beta \ln y$. A integral de dF de i até f é sempre igual a

$$\int_i^f dF = \int_i^f \frac{\vec{d}G}{x} = (\alpha + \beta) \ln 2$$

independente da trajetória que vai de i até f .

Após essa ilustração puramente matemática, retornemos à situação física de interesse. O macroestado de um sistema macroscópico pode ser especificado pelos valores de seus parâmetros externos (como o volume V) e de sua energia média \bar{E} ; outras quantidades, como a pressão média \bar{p} , são então determinadas. Alternativamente, podemos escolher os parâmetros externos e a pressão \bar{p} como as variáveis independentes descrevendo o macroestado; a energia média \bar{E} é então determinada. Quantidades como $d\bar{p}$ ou $d\bar{E}$ são portanto diferenças infinitesimais entre quantidades bem definidas, isto é, são diferenciais exatas. Por exemplo, $d\bar{E} = \bar{E}_f - \bar{E}_i$ é simplesmente a diferença entre a energia média bem definida \bar{E}_f do sistema em um macroestado final f e sua energia média bem definida \bar{E}_i em um macroestado inicial i quando estes dois estados são apenas infinitesimalmente diferentes. Também segue que, se o sistema passa de

qualquer macroestado inicial i para qualquer macroestado final f , sua variação da energia média é dada simplesmente por

$$\Delta \bar{E} = \bar{E}_f - \bar{E}_i = \int_i^f d\bar{E}. \quad (50)$$

Mas como uma quantidade como \bar{E} é uma função do macroestado em consideração, \bar{E}_i e \bar{E}_f dependem apenas dos macroestados particulares inicial e final; assim a integral $\int_i^f d\bar{E}$ sobre todos os incrementos de energia ganhos no processo depende *apenas* dos macroestados inicial e final. Em particular, a integral *não* depende do processo particular escolhido de i a f ao calcular a integral.

Por outro lado, considere o trabalho infinitesimal $\bar{d}W$ feito pelo sistema ao ir de um macroestado inicial i a um macroestado final f . Em geral $\bar{d}W = \sum \bar{X}_\alpha dx_\alpha$ *não* é a diferença entre dois números que se referem a dois macroestados, mas é apenas uma quantidade infinitesimal característica do *processo* de ir *do* estado i *para* o estado f . Não faz sentido falar do trabalho *em* um dado estado; podemos apenas falar do trabalho feito ao ir *de* um estado *para* outro estado. O trabalho $\bar{d}W$ é então em geral uma diferencial *inexata*. O trabalho total feito pelo sistema ao ir de qualquer macroestado i a um outro macroestado f pode ser escrito como

$$W_{if} = \int_i^f \bar{d}W, \quad (51)$$

em que a integral representa simplesmente a soma de quantidades infinitesimais de trabalho $\bar{d}W$ executados em cada etapa do processo. Mas, em geral, o valor da integral *depende* do processo particular usado ao ir do macroestado i para o macroestado f .

Exemplo Considere um sistema, como um gás, cujo volume V é o único parâmetro externo relevante (ver figura 2.9). Suponhamos que o sistema é levado de forma quase-estática de seu macroestado inicial de volume V_i para seu macroestado final de volume V_f . Durante este processo o sistema pode trocar calor com algum outro sistema. Podemos descrever o processo particular usado especificando a pressão média $\bar{p}(V)$ do sistema para todos os valores que o volume toma ao longo do processo. Esta relação funcional por ser representada pela curva da figura 2.17, e o trabalho correspondente é dado por (44), isto é, pela área abaixo da curva. Se dois processos diferentes são usados para ir de i a f , descritos respectivamente pela linha sólida e pela linha tracejada para \bar{p} versus V , então as área abaixo dessas duas curvas serão diferentes. Portanto o trabalho W_{if} feito pelo sistema certamente depende do processo particular usado para ir de i a f .

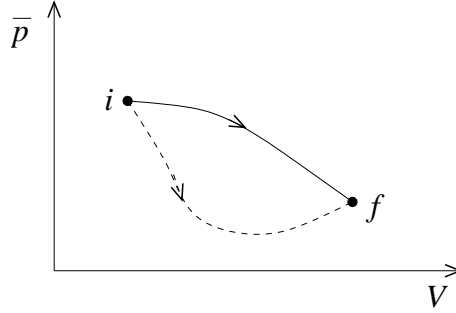


Figura 2.17. Relação entre a pressão média \bar{p} e o volume V para dois processos quase-estáticos diferentes.

Ao irmos do macroestado i para o macroestado f a variação $\Delta\bar{E}$ não depende do processo, enquanto o trabalho W em geral *depende*. Portanto segue de (33) que o calor Q em geral *depende* do processo seguido. Assim dQ denota apenas uma quantidade infinitesimal de calor absorvida durante um processo.; como dW não é, em geral, uma diferencial exata.

Se o sistema é termicamente isolado de modo que $Q = 0$, a equação (33) implica em

$$W_{if} = -\Delta\bar{E}. \quad (52)$$

Então o trabalho feito depende *apenas* da diferença de energia entre os macroestados inicial e final e é independente do processo. Portanto temos um resultado que é algumas vezes chamado de “primeira lei da termodinâmica”,

Se um sistema ‘termicamente isolado’ é levado de um macroestado inicial para um macroestado final, o trabalho feito pelo sistema é independente do processo seguido.

Exemplo Esta afirmação é uma expressão da conservação da energia e é sujeita à verificação experimental. Por exemplo, podemos imaginar o seguinte experimento. Um cilindro termicamente isolado é fechado por um pistão. O cilindro contém um sistema que consiste de um líquido no qual está imersa uma pequena roda dentada que pode girar devido a um peso pendurado. Trabalho pode ser feito sobre o sistema (a) movendo o pistão, ou (b) girando a roda dentada. As respectivas quantidades de trabalho podem ser medidas em termos de quantidades mecânicas conhecendo (a) a pressão média sobre o pistão e seu deslocamento, e (b) a distância que o peso percorre ao descer. Através dessa realização de trabalho o sistema pode ser levado de seu macroestado inicial de volume V_i e pressão \bar{p}_i , para um macroestado final de volume V_f e pressão \bar{p}_f . Mas isto pode ser feito de muitas formas: girando a roda den-

tada primeiro e então movendo o pistão a quantidade desejada; ou movendo o pistão primeiro e então girando a roda dentada através do número necessário de revoluções; ou executando esses dois tipos de trabalho alternativamente em pequenas quantidades. O enunciado acima afirma que se o trabalho *total* executado em cada procedimento é medido, o resultado é sempre o mesmo.

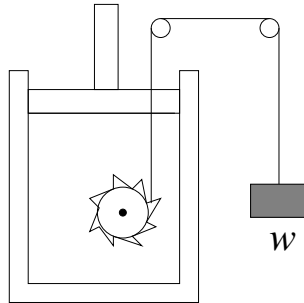


Figura 2.18. Um sistema termicamente isolado sobre o qual trabalho pode ser feito de várias formas.

De forma semelhante, segue que se os parâmetros externos de um sistema são mantidos fixos de modo que nenhum trabalho é feito, então $diW = 0$ e a equação (34) reduz-se a

$$\vec{d}Q = d\vec{E},$$

de modo que $\vec{d}Q$ torna-se uma diferencial exata. A quantidade de calor Q absorvida ao ir de um macroestado a outro é então independente do processo seguido, e depende somente da diferença de energia média entre eles.

References

- [1] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, Singapore (1965).
- [2] T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1986).
- [3] T. L. Hill, *Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications*, Dover, New York (1956).
- [4] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1968).
- [5] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, New York (1995).

- [6] A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York and London (1964).
- [7] E. Fermi, *Thermodynamics*, 2nd ed., Dover, New York (1952).
- [8] E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1952).
- [9] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1958).
- [10] R. Gautreau, W. Savin, *Schaum's Outline of Theory and Problems of Modern Physics*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1999).
- [11] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Singapore (1987).
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
- [13] W. J. Moore, *Físico-Química*, LTC e EDUSP, Rio de Janeiro (1968).
- [14] R. K. Wangsness, *Electromagnetic Fields*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- [15] A. Sommerfeld, *Partial Differential Equations in Physics*, Academic Press, New York and London (1964s).
- [16] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integral, Series, and Products*, 5th ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [17] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, *Schaum's Outline of Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (2009).
- [18] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Fourier Analysis with Applications to Boundary Value Problems*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [19] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Advanced Mathematics for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill, New York (1971).