

7 - Aplicações simples da mecânica estatística (Reif [1])

A discussão do capítulo anterior tratou com alguns aspectos microscópicos detalhados da teoria geral do capítulo 3. Como resultado adquirimos algumas ferramentas muito poderosas para calcular as propriedades macroscópicas de qualquer sistema em equilíbrio, a partir do conhecimento de seus constituintes microscópicos. O domínio de aplicação dessas ferramentas conceituais é bastante amplo. Neste capítulo vamos ilustrar sua utilidade discutindo algumas situações físicas simples, mas muito importantes. Seguimos como antes o excelente livro de Reif [1].

1 Funções de partição e suas propriedades

O procedimento para calcular propriedades macroscópicas com a mecânica estatística é, em princípio, muito simples. Se o sistema em consideração está a uma temperatura especificada T , isto é, está em contato térmico com algum reservatório de calor a esta temperatura, então temos apenas que calcular a função de partição $Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r}$. Outras quantidades físicas como \bar{E} , \bar{p} , S , ou mesmo as dispersões como $\overline{(\Delta E)^2}$, podem então ser imediatamente obtidas das relações do capítulo anterior, simplesmente calculando derivadas convenientes de $\ln Z$. A situação não é significativamente diferente se o sistema não está em contato com um reservatório térmico. Mesmo se o sistema está isolado e tem energia fixa, os valores médios dos parâmetros macroscópicos do sistema são ainda relacionados à sua temperatura T , como se estivesse em contato térmico com um reservatório térmico a esta temperatura. Portanto o cálculo é novamente reduzido ao cálculo da função de partição Z .

Chegamos portanto à prescrição quase universal para o cálculo de propriedades macroscópicas com a mecânica estatística: calculamos a função de partição

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r}. \quad (1)$$

Esta é uma soma sem restrições sobre todos os estados do sistema. Se conhecemos as partículas que constituem o sistema e as interações entre elas, é possível encontrar os estados quânticos do sistema e calcular a soma acima. O problema da mecânica estatística está então resolvido. Em princípio não há dificuldade em formular o problema, não importa o quanto o sistema possa ser complexo. As dificuldades são reduzidas aos aspectos matemáticos de seguir o procedimento indicado. Assim, é muito fácil encontrar os estados quânticos

e a função de partição para um gás ideal de átomos não-interagentes; mas é um problema formidável fazer o mesmo para um líquido onde todas as moléculas interagem fortemente umas com as outras.

Se podemos tratar o sistema na aproximação clássica, sua energia $E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ depende de f coordenadas generalizadas e f momentos. Se o espaço de fase é subdividido em células de volume h_0^f , a função de partição (1) pode ser calculada primeiro somando sobre o número $(dq_1, \dots, dq_f, dp_1, \dots, dp_f)/h_0^f$ de células do espaço de fase que se encontram no elemento de volume $(dq_1, \dots, dq_f, dp_1, \dots, dp_f)$ no ponto $\{q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f\}$, e que têm aproximadamente a mesma energia $E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$; então somamos (ou integramos) sobre todos estes elementos de volume. Obtemos assim na aproximação clássica,

$$Z = \int \dots \int e^{-\beta E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} \frac{dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{h_0^f}. \quad (2)$$

É importante fazermos algumas observações sobre a função de partição. Primeiro no que se refere à escala de energia usada para calcular Z . A energia de um sistema é definida com uma constante arbitrária aditiva. Se mudamos por um valor constante ϵ_0 o estado de referência com respeito ao qual a energia é medida, a energia de cada estado r fica $E_r^* = E_r + \epsilon_0$. Assim a função de partição fica

$$Z^* = \sum_r e^{-\beta(E_r + \epsilon_0)} = e^{-\beta\epsilon_0} \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta\epsilon_0} Z, \quad (3)$$

ou

$$\ln Z^* = \ln Z - \beta\epsilon_0.$$

Assim a função de partição também é alterada. A nova energia média é dada por

$$\bar{E}^* = -\frac{\partial \ln Z^*}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \epsilon_0 = \bar{E} + \epsilon_0,$$

e é propriamente alterada pelo valor ϵ_0 . Já a entropia permanece inalterada, pois

$$S^* = k(\ln Z^* + \beta\bar{E}^*) = k(\ln Z + \beta\bar{E}) = S.$$

Da mesma forma, todas as expressões para as forças generalizadas (todas as equações de estado) permanecem inalteradas, pois envolvem apenas derivadas de $\ln Z$ com respeito a um parâmetro externo.

A segunda observação diz respeito à decomposição da função de partição para um sistema A que consiste de duas partes A' e A'' que interagem apenas

fracamente um com o outro. Denominando os estados de A' e A'' por r e s respectivamente, então um estado de A pode ser especificado pelo par de números r, s , e sua energia correspondente E_{rs} é simplesmente aditiva,

$$E_{rs} = E'_r + E''_s. \quad (4)$$

Aqui A' e A'' podem se referir a dois grupos diferentes distinguíveis de partículas que interagem fracamente um com o outro (por exemplo, moléculas de He e Ne em uma mistura de gases ideais). Também podem se referir a dois conjuntos diferentes de graus de liberdade do *mesmo* grupo de partículas. Em um gás diatômico, por exemplo, podem se referir aos graus de liberdade descrevendo o movimento de translação do centro de massa das moléculas, e os graus de liberdade descrevendo a rotação destas moléculas sobre seus respectivos centros de massa.

O ponto importante é apenas a aditividade das energias em (4); neste caso a função de partição Z para o sistema completo A é uma soma sobre todos os estados rs ,

$$Z = \sum_{r,s} e^{-\beta(E'_r + E''_s)} = \sum_{r,s} e^{-\beta E'_r} e^{-\beta E''_s} = \left(\sum_r e^{-\beta E'_r} \right) \left(\sum_s e^{-\beta E''_s} \right).$$

Portanto,

$$Z = Z' Z'', \quad (5)$$

e

$$\ln Z = \ln Z' + \ln Z'', \quad (6)$$

em que Z' e Z'' são as funções de partição de A' e A'' , respectivamente. Portanto vimos que se um sistema consiste de partes não-interagentes distintas, a função de partição fatora em um produto simples. Este é um resultado bastante útil, e também é válido quando consideramos mais de duas partes fracamente interagentes.

2 Cálculo de quantidades termodinâmicas

Consideremos um gás de N moléculas monoatômicas idênticas de massa m , em um volume V . O vetor posição da molécula i é \mathbf{r}_i , e o momento é \mathbf{p}_i . Então a energia total do gás é dada por,

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (7)$$

O primeiro termo do lado direito representa a energia cinética total de todas as moléculas. O termo U representa a energia potencial de interação entre as moléculas. Se o gás é suficientemente diluto a interação entre as moléculas é desprezível, $U \rightarrow 0$ e obtemos o caso simples de um gás ideal. Na expressão acima todos os vetores posição \mathbf{r}_i estão dentro do volume V .

Consideremos o problema classicamente. A validade dessa aproximação será examinada adiante. Então podemos usar (2) imediatamente para escrever a função de partição *clássica*, denotada por Z' ,

$$Z' = \int \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2) + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \right\} \times \\ \times \frac{d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N d^3 \mathbf{p}_1 \dots d^3 \mathbf{p}_N}{h_0^{3N}},$$

ou,

$$Z' = \frac{1}{h_0^{3N}} \int e^{-(\beta/2m)p_1^2} d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int e^{-(\beta/2m)p_N^2} d^3 \mathbf{p}_N \times \\ \times \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N. \quad (8)$$

Como a energia cinética é uma soma de termos, um para cada molécula, a parte correspondente da função de partição torna-se um produto de N integrais, cada uma idêntica e igual a,

$$\int e^{-(\beta/2m)p^2} d^3 \mathbf{p}.$$

Como U não é da forma de uma soma simples de termos para moléculas individuais, a integral sobre as coordenadas $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ é muito difícil de fazer. Por isso o tratamento de gases não ideais é complicado. Mas se o gás é suficientemente diluído para ser ideal, então $U = 0$ e a integral fica trivial, isto é,

$$\int d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N = \int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r}_2 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N = V^N,$$

pois cada integral se estende sobre o volume total. Então Z' fica um produto simples,

$$Z' = \zeta^N, \quad (9)$$

ou,

$$\ln Z' = N \ln \zeta, \quad (10)$$

com,

$$\zeta \equiv \frac{V}{h_0^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} d^3\mathbf{p}, \quad (11)$$

sendo a função de partição para uma única molécula.

Observação. É possível formular esse problema em uma forma ligeiramente diferente, sem impor a condição de que o vetor posição \mathbf{r} de cada molécula esteja dentro do recipiente. Nesse caso, para escrever uma expressão para a energia total válida em todo o espaço, temos que adicionar a (7) um termo,

$$U' = \sum_i u(\mathbf{r}_i),$$

em que $u(\mathbf{r}_i)$ representa a energia potencial de uma molécula devido ao recipiente, isto é,

$$u(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \text{ dentro do recipiente,} \\ \infty, & \mathbf{r} \text{ fora do recipiente.} \end{cases}$$

Nesse caso a função de partição (8) contém um fator $e^{-\beta U'}$ que será igual a um sempre que todas as moléculas estão dentro do volume do recipiente e zero sempre que qualquer molécula esteja fora do recipiente. Assim a integral sobre todas as coordenadas sem restrição reduz-se a (8) de integração sobre o volume do recipiente apenas.

A integral em (11) é,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} d^3\mathbf{p} &= \int \int \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z, \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p_z^2} dp_z, \\ &= \left(\sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \right)^3. \end{aligned} \quad (12)$$

Portanto,

$$\zeta = V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2}, \quad (13)$$

e,

$$\ln Z' = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h_0^2} \right) \right]. \quad (14)$$

Dessa função de partição podemos calcular imediatamente várias quantidades físicas. A pressão média do gás é,

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V}.$$

Portanto,

$$\bar{p}V = NkT, \quad (15)$$

e obtemos novamente a equação de estado obtida no capítulo 3 sob condições mais gerais (gás não necessariamente monoatômico).

A energia total média do gás é,

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z' = \frac{3N}{2\beta} = N\bar{\epsilon}, \quad (16)$$

com,

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT, \quad (17)$$

sendo a energia média por molécula. A capacidade térmica a volume constante do gás é então dada por,

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}\nu N_a k, \quad (18)$$

em que ν é o número de moles e N_a é o número de Avogadro. Portanto o calor específico *molar* a volume constante de um gás monoatômico é,

$$c_V = \frac{3}{2}R, \quad (19)$$

com $R = N_a k$ sendo a constante dos gases ideais. Esses resultados concordam com os obtidos no capítulo 5.

Observação sobre flutuações. A flutuação na energia total do gás em contato com um reservatório térmico a temperatura T pode também ser calculado. Como vimos no capítulo 6 a dispersão na energia é,

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}.$$

O volume V é mantido constante no cálculo da derivada. Substituindo $\beta = (kT)^{-1}$ temos,

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V,$$

ou,

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_V. \quad (20)$$

Portanto a flutuação na energia de *qualquer* sistema é em geral relacionada a sua capacidade térmica a volume constante. No caso particular de um gás ideal monoatômico de N moléculas obtemos, por (18),

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{3}{2} Nk^2 T^2. \quad (21)$$

A flutuação quadrática média na energia $\Delta^* E = [\overline{(\Delta E)^2}]^{1/2}$ pode ser comparada com a energia média \bar{E} do gás. Assim,

$$\frac{\Delta^* E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} Nk^2 T^2}}{\frac{3}{2} NkT} = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (22)$$

Essa quantidade é bastante pequena quando N é da ordem do número de Avogadro.

Calculando a entropia (capítulo 6) temos, usando (14) e (16),

$$S = k(\ln Z' + \beta \bar{E}) = Nk \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right],$$

ou,

$$S = Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right], \quad (23)$$

com,

$$\sigma \equiv \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2}, \quad (24)$$

sendo uma constante independente de T , V e N . Essa expressão para a entropia, contudo, *não* é correta.

3 O paradoxo de Gibbs

A afirmação questionadora acima sugere que a expressão (23) para a entropia merece uma discussão. Primeiro, notemos que nosso cálculo foi feito dentro da estrutura da mecânica clássica, que certamente não é válida a temperaturas muito baixas, onde o sistema está nos relativamente poucos estados de baixa energia próximos do estado fundamental da mecânica quântica, e onde uma descrição quântica é certamente necessária. Portanto a circunstância que (23) nos dá $S \rightarrow -\infty$ se $T \rightarrow 0$, em aparente contradição com a terceira lei da termodinâmica, não é motivo para alarme. De acordo com sua derivação clássica, (23) não deve ser válida nessas temperaturas muito baixas.

Apesar disso, a expressão (23) para S é claramente errada, pois implica que a entropia não é uma quantidade extensiva. De maneira bastante geral, devemos requerer que todas as relações termodinâmicas permaneçam válidas se o tamanho do sistema é simplesmente aumentado por um fator de escala α , isto é, se todos os parâmetros extensivos são multiplicados pelo mesmo fator α . No nosso caso, se os parâmetros extensivos independentes V e N são multiplicados por α , a energia média \bar{E} em (16) aumenta propriamente pelo mesmo valor, mas a entropia em (23) *não* aumenta por α devido ao termo $N \ln V$.

De fato, (23) afirma que a entropia S de um volume fixo V do gás é simplesmente proporcional ao número N de moléculas. Mas essa dependência com N *não* é correta, como podemos ver da seguinte forma. Imaginemos que uma partição é introduzida dividindo o volume em duas partes. Este é um processo reversível que não altera a distribuição de sistemas sobre os estados acessíveis. Portanto a entropia total deve ser a mesma com ou sem a partição,

$$S = S' + S'', \quad (25)$$

com S e S' sendo as entropias das duas partes. Mas a expressão (23) *não* nos dá uma expressão aditiva como (25). Isso é facilmente verificado. Supomos, por exemplo, que a partição divide o gás em duas partes *iguais*, cada uma contendo N' moléculas de gás em um volume V' . Então a entropia de cada parte é dada por (23) como,

$$S' = S'' = N'k \left[\ln V' + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right],$$

enquanto a entropia do gás todo sem partição é,

$$S = 2N'k \left[\ln(2V') + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right].$$

Portanto,

$$\begin{aligned} S - 2S' &= 2N'k \left[\ln(2V') + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] - 2N'k \left[\ln V' + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right], \\ &= 2N'k \ln 2, \end{aligned} \quad (26)$$

e *não* é igual a zero como requerido por (25).

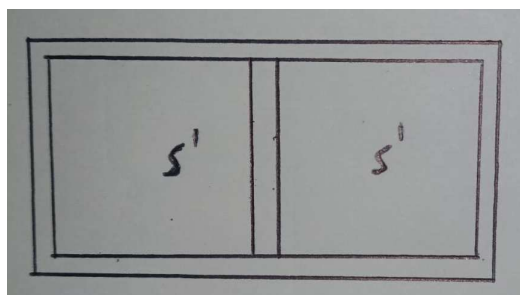


Fig. 1. Um recipiente com gás dividido em duas partes iguais por uma partição.

Esse paradoxo foi primeiramente discutido por Gibbs, e é comumente chamado de “paradoxo de Gibbs”. Algo está obviamente errado na nossa discussão, a questão é o quê. Não mostramos de forma bastante geral no capítulo 6 que as entropias de dois sistemas fracamente interagentes são aditivas? Como não conseguimos satisfazer a condição (25)? A resposta é bastante simples. Nosso argumento geral do capítulo 6 foi baseado na premissa de que os parâmetros externos de cada subsistema permanecem os *mesmos*. Se colocamos os dois gases no nosso exemplo juntos e os deixamos separados por uma partição, então o volume V' de cada subsistema permanece o mesmo e suas entropias satisfazem a condição de aditividade (25). Mas fizemos mais do que isso, removemos a partição. Nesse caso a relação,

$$E_{rs}^{(0)} = E'_r + E''_s,$$

não é válida porque as energias E'_r e E''_s são ambas calculadas com o volume V' como o parâmetro externo, enquanto para o sistema combinado, com a partição removida, os estados possíveis de energia E_{rs} devem ser calculados com o volume total $2V'$ como o parâmetro externo.

O ato de remover a partição possui portanto consequências físicas muito definidas. Enquanto antes de removermos a partição uma molécula de cada subsistema pode apenas estar em um volume V' , após a partição ser removida ela pode estar em qualquer local dentro do volume $V = 2V'$. Se os

dois subsistemas consistem de gases diferentes, o ato de remover a partição leva à difusão das moléculas através de todo o volume $2V'$, e conseqüentemente à mistura das diferentes moléculas. Esse é claramente um processo irreversível. Simplesmente recolocando a partição não desfazemos a mistura dos gases. Nesse caso o aumento da entropia em (26) faria sentido como sendo simplesmente uma medida do aumento irreversível de desordem resultando da mistura de gases *diferentes*.

Mas se os gases nos subsistemas são idênticos, um tal aumento de entropia *não* faz sentido físico. A raiz da dificuldade no paradoxo de Gibbs é que tratamos as moléculas de gases como individualmente distinguíveis, como se trocando as posições de duas moléculas levasse a um estado fisicamente distinto do gás. Esse não é o caso. De fato, se tratamos o gás com a mecânica quântica, como veremos no capítulo 9, as moléculas devem ser consideradas como completamente indistinguíveis. Um cálculo da função de partição leva então automaticamente ao resultado correto, e o paradoxo de Gibbs não aparece. Nosso erro foi tomar o ponto de vista clássico muito seriamente. Mesmo que tenhamos uma temperatura e densidade em que o movimento das moléculas pode ser tratado com boa aproximação pela mecânica clássica, não podemos ir tão longe e desconsiderar a indistinguibilidade essencial das moléculas. Não podemos observar e nomear partículas atômicas individuais como se fossem esferas macroscópicas. Se queremos usar a aproximação clássica, então a indistinguibilidade das moléculas deve ser considerada explicitamente no cálculo da função de partição (8). Isso pode ser feito notando as $N!$ possíveis permutações das moléculas entre elas não leva a situações fisicamente distinguíveis, de modo que o número de estados distintos sobre o qual somamos em (8) é bastante grande por um fator de $N!$. A função de partição correta Z , que considera a indistinguibilidade essencial das moléculas e não leva às dificuldades do paradoxo de Gibbs, é dada então dividindo (9) por esse fator, isto é,

$$Z = \frac{Z'}{N!} = \frac{\zeta^N}{N!}. \quad (27)$$

Notemos que em uma descrição *estritamente* clássica seria permitido considerar cada partícula como distinguível. Se concordamos em considerar moléculas idênticas como essencialmente indistinguíveis para evitarmos o paradoxo de Gibbs, então surge a seguinte questão: o quanto diferentes devem ser as moléculas para elas deverem ser consideradas distinguíveis (isto é, antes de sua mistura levar a um aumento finito da entropia, em vez de nenhum)? Em uma visão clássica da natureza duas moléculas podem, é claro, diferir por quantidades infinitesimais (por exemplo, os núcleos de dois átomos podem ter massas infinitesimalmente diferentes). Em uma descrição

quântica essa questão não surge devido à quantização discreta da natureza (por exemplo, os núcleos de dois isótopos diferem pelo menos pela massa de um núcleon). Portanto a distinção entre moléculas idênticas e não idênticas é completamente não ambígua em uma descrição pela mecânica quântica. O paradoxo de Gibbs assim trouxe no último século dificuldades conceituais que foram resolvidas satisfatoriamente apenas pela chegada da mecânica quântica.

Por (27) obtemos então,

$$\ln Z = N \ln \zeta - \ln N!,$$

ou,

$$\ln Z = N \ln \zeta - N \ln N + N, \quad (28)$$

em que usamos a fórmula de Stirling. A equação (28) difere da expressão correspondente (10) apenas pelo termo aditivo $(-N \ln N + N)$. Como a pressão \bar{p} e a energia \bar{E} dependem apenas das *derivadas* de $\ln Z$ em relação a V ou β , os resultados prévios (15) e (16) para essas quantidades permanecem inalterados. Mas a expressão para S , que envolve $\ln Z$ em vez de suas derivadas, é mudada por um termo aditivo. Então (28) nos dá, em vez de (23), o resultado,

$$S = Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] + k(-N \ln N + N),$$

ou,

$$S = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right], \quad (29)$$

com,

$$\sigma_0 \equiv \sigma + 1 = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) + \frac{5}{2}. \quad (30)$$

Podemos ver que o termo extra envolvendo $\ln N$ evita as dificuldades do paradoxo de Gibbs. A entropia S em (29) comporta-se propriamente como uma quantidade extensiva, isto é, fica multiplicada por α se V e N são multiplicados por N .

Como h_0 é uma constante arbitrária no presente cálculo clássico, σ_0 é alguma constante aditiva arbitrária na entropia. Notemos que (29) concorda exatamente com a expressão para a entropia obtida na abordagem macroscópica no capítulo 5. Apenas é necessário fazer $N = \nu N_a$, em que ν é o número de moles do gás, e usar (19), de acordo com a qual $c_V = (3/2)N_a k$ para um gás monoatômico ideal.

4 Validade da aproximação clássica

Vimos que a indistinguibilidade essencial de moléculas idênticas não pode ser desconsiderada, mesmo se o movimento das moléculas pode ser tratado pela mecânica clássica. Mas até onde esse procedimento é válido? Isto é, até onde é permitido calcular a função de partição (8) em termos de coordenadas \mathbf{r}_i e momentos \mathbf{p}_i que podem ser especificados simultaneamente?

Um critério aproximado para a validade dessa descrição clássica pode ser obtido a partir do princípio de incerteza de Heisenberg,

$$\Delta q \Delta p \gtrsim \hbar. \quad (31)$$

Essa expressão relaciona as incertezas Δq e Δp introduzidas por efeitos quânticos em qualquer tentativa de especificação simultânea da posição q e momento correspondente p de uma partícula. Supomos que queremos descrever o movimento das moléculas do gás com a mecânica clássica. Denotamos a magnitude do momento médio de uma molécula por \bar{p} , e a separação média entre moléculas por \bar{R} . Esperamos então uma descrição clássica ser aplicável se,

$$\bar{R}\bar{p} \gg \hbar, \quad (32)$$

quando (31) implica que efeitos de mecânica quântica não são importantes. Equivalentemente, (32) expressa a condição que,

$$\bar{R} \gg \bar{\lambda}, \quad (33)$$

isto é, a separação média entre partículas é muito maior do que seu comprimento de onda de de Broglie médio,

$$\bar{\lambda} = 2\pi \frac{\hbar}{\bar{p}} = \frac{h}{\bar{p}}. \quad (34)$$

Quando (33) é satisfeita, de modo que $\bar{R} \gg \bar{\lambda}$, a descrição quântica deve ser equivalente ao movimento de pacotes de onda descrevendo partículas individuais que se movem independentemente em uma maneira quase-clássica. No limite oposto, quando $\bar{R} \ll \bar{\lambda}$, um estado do gás completo será descrito por uma função de onda única, que não pode ser decomposta em qualquer forma simples, como veremos no capítulo 9. Isso resulta em correlações entre o movimento das partículas mesmo se nenhuma força existe entre elas.

A separação intermolecular média \bar{R} pode ser estimada imaginando cada molécula no centro de um cubo de lado \bar{R} , esses cubos preenchendo o volume disponível V . Então,

$$\bar{R}^3 N = V,$$

ou,

$$\bar{R} = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (35)$$

O momento médio \bar{p} pode ser estimado da energia média conhecida $\bar{\varepsilon}$ de uma molécula no gás na temperatura T . Por (17),

$$\frac{1}{2m} \approx \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT.$$

Portanto,

$$\bar{p} \approx \sqrt{3mkT},$$

e,

$$\bar{\lambda} \approx \frac{h}{\sqrt{3mkT}}. \quad (36)$$

Assim a condição (33) fica,

$$\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{3mkT}}. \quad (37)$$

Essa relação mostra que a aproximação clássica deve ser aplicável se a concentração N/V de moléculas no gás é suficientemente pequena, se a temperatura T é suficientemente alta, e se a massa das moléculas não é muito pequena.

Estimativas numéricas. Consideremos, por exemplo, gás de hélio (He) na temperatura e pressão ambiente. Temos então,

pressão média $\bar{P} = 760 \text{ mmHg} \approx 10^5 \text{ Pa}$,

temperatura $T \approx 300 \text{ K}$; então $kT \approx 4,14 \times 10^{-21} \text{ J}$,

massa molecular $m = \frac{4}{6,02 \times 10^{23}} \approx 6,64 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

A equação de estado nos dá,

$$\frac{N}{V} = \frac{\bar{P}}{kT} = 2,45 \times 10^{25} \text{ moléculas/m}^3 = 2,45 \times 10^{19} \text{ moléculas/cm}^3.$$

Portanto,

$$\bar{R} \approx 3,44 \times 10^{-9} \text{ m} = 3,44 \times 10^{-7} \text{ cm}, \quad (38)$$

e,

$$\bar{\lambda} = 7,3 \times 10^{-11} m = 7,3 \times 10^{-9} cm. \quad (39)$$

Aqui o critério (33) é bastante bem satisfeito, e o cálculo clássico da função de partição deve ser uma aproximação muito boa, se a indistinguibilidade das partículas é considerada. A maioria dos gases possui altas massas moleculares e portanto pequenos comprimentos de onda de de Broglie; o critério (33) é então bastante bem satisfeito.

Por outro lado, consideremos os elétrons de condução em um metal típico. Em uma primeira aproximação, interações entre esses elétrons podem ser desprezadas, de modo que eles podem ser tratados como um gás ideal. Mas os valores numéricos dos parâmetros significantes são bastante diferentes. Primeiro, a massa do elétron é muito pequena, $9,11 \times 10^{-31}$ kg, ou 7291 vezes menor do que a massa de um átomo de hélio. Isso faz o comprimento de onda de de Broglie do elétron muito maior,

$$\bar{\lambda} \approx 6,23 \times 10^{-9} m.$$

Temos aproximadamente um elétron de condução por átomo no metal. Consideremos o cobre por exemplo. Temos um átomo em um cubo de aresta,

$$\bar{R} \approx 2,27 \times 10^{-10} m.$$

Esse valor é muito menor do que para o caso do gás hélio. Os elétrons em um metal formam portanto um gás muito denso. O critério (33) então não é satisfeito. Assim não há justificativa para discutir elétrons em um metal com a mecânica estatística clássica. De fato, um tratamento completamente com mecânica quântica é essencial.

5 O teorema da equipartição

Em mecânica estatística *clássica* há um resultado geral muito útil que veremos agora. Como é usual, a energia do sistema é uma função de f coordenadas generalizadas q_k e f correspondentes momentos generalizados p_k , isto é,

$$E = E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f). \quad (40)$$

A situação seguinte é de ocorrência frequente:

(a) A energia total é aditiva na forma,

$$E = \varepsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, p_f), \quad (41)$$

em que ε_i envolve apenas a variável p_i e a parte restante E' não depende de p_i .

(b) A função ε_i é quadrática em p_i , isto é, é da forma,

$$\varepsilon_i(p_i) = bp_i^2, \quad (42)$$

em que b é uma constante.

A situação mais comum é com p_i sendo um momento. A razão é que a energia cinética é usualmente uma função quadrática de cada momento, enquanto a energia potencial não envolve os momentos.

Se nas hipóteses (a) e (b) a variável não é um momento p_i mas uma coordenada q_i , satisfazendo as mesmas duas condições, o teorema que veremos é exatamente o mesmo.

Formulamos a questão: qual é o valor médio de ε_i no equilíbrio térmico se as condições (a) e (b) são satisfeitas?

Se o sistema está em equilíbrio na temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$, obedece a distribuição canônica. O valor médio $\bar{\varepsilon}_i$ é então, por definição, expresso em termos de integrais sobre todo o espaço de fase,

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f}. \quad (43)$$

Pela condição (a) temos,

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_i &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i + E')} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_f}, \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}, \end{aligned}$$

em que usamos a propriedade multiplicativa da função exponencial, e as últimas integrais no numerador e no denominador são sobre todos os termos q e p exceto p_i . Essas integrais são iguais e se cancelam. Portanto apenas a integral unidimensional permanece,

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i}. \quad (44)$$

Essa expressão pode ser simplificada mais ainda escrevendo,

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i},$$

ou,

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \right). \quad (45)$$

Até agora usamos apenas a hipótese (41). Vamos usar agora a segunda hipótese, eq. (42). Então a integral em (45) fica,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy,$$

em que definimos $y \equiv \beta^{1/2} p_i$. Então,

$$\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy.$$

A integral acima no lado direito *não* envolve β . Portanto (45) fica simplesmente,

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta},$$

ou,

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2} kT. \quad (46)$$

Notemos a grande generalidade desse resultado, e que o obtivemos *sem* calcular uma única integral.

A equação (46) é chamada “teorema da equipartição” da mecânica estatística clássica. Em palavras temos que o valor médio de cada termo quadrático independente na energia é igual a $kT/2$.

Devemos enfatizar que o teorema da equipartição é válido apenas em mecânica estatística clássica. Na descrição quanto-mecânica um sistema possui um conjunto de possíveis níveis de energia, como indicado na figura 2, em que E_0 é a energia do estado fundamental, e os níveis para energia maior tornam-se, em geral, mais próximos. Quando a temperatura absoluta é suficientemente alta, e portanto a energia média do sistema é suficientemente alta, o espaçamento ΔE entre os níveis em torno da energia média \bar{E} é pequeno comparado com a energia térmica kT , isto é, $\Delta \ll kT$. Nesse caso o fato de haverem níveis de energia discretos não é particularmente importante, e a descrição clássica, com o teorema da equipartição onde aplicável, é uma boa aproximação. Por outro lado, quando a temperatura é suficientemente baixa de modo que $kT \lesssim \Delta E$, a descrição clássica certamente não é aplicável.

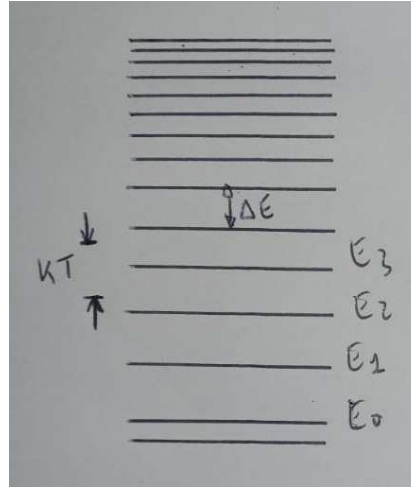


Fig. 2. Diagrama esquemático dos níveis de energia de um sistema.

6 Aplicações simples

Energia cinética média de uma molécula em um gás. Consideremos uma molécula em um gás, não necessariamente ideal, na temperatura T . Se essa molécula possui massa m e momento do centro de massa $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, sua energia cinética de translação é,

$$K = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (47)$$

A energia cinética das outras moléculas não envolve o momento \mathbf{p} dessa molécula particular. A energia potencial de interação entre moléculas depende apenas das coordenadas de posição, e certamente não envolve \mathbf{p} . Portanto as condições essenciais do teorema da equipartição são satisfeitas. Como (47) contém apenas três termos quadráticos, o teorema da equipartição nos permite concluir imediatamente que,

$$\bar{K} = \frac{3}{2}kT, \quad (48)$$

se o movimento do centro de massa pode ser tratado classicamente.

Para um gás ideal monoatômico a energia *inteira* é cinética, de modo que a energia média por mol do gás é simplesmente,

$$\bar{E} = N_a \left(\frac{3}{2}kT \right) = \frac{3}{2}RT.$$

O calor específico molar a volume constante é então,

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R. \quad (49)$$

Movimento Browniano. Consideremos uma partícula macroscópica de massa m em um líquido a temperatura T . Escolhemos o eixo z na direção do campo gravitacional, e consideremos v_x , a componente x da velocidade do centro de massa da partícula. O valor médio de v_x deve se anular por simetria,

$$\bar{v}_x = 0.$$

Mas é óbvio que v_x não se anula sempre; *ocorrem* flutuações na velocidade. De fato, o teorema da equipartição pode ser aplicado aos termos da energia do centro de massa como no exemplo precedente. Concluimos portanto que,

$$\overline{\frac{1}{2}mv_x^2} = \frac{1}{2}kT, \quad \text{ou} \quad \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}.$$

A dispersão $\overline{v_x^2}$ nessa componente da velocidade é portanto desprezível quando m é grande. Por exemplo, quando a partícula é do tamanho de uma bola de golfe, flutuações na velocidade são essencialmente não observáveis, e a partícula parece estar em repouso. Mas quando m é pequena, por exemplo, quando a partícula possui um diâmetro de cerca de um micron, $\overline{v_x^2}$ se torna apreciável e flutuações na velocidade podem facilmente ser observadas em um microscópio. O fato de pequenas partículas desse tipo se moverem perpetuamente de forma aleatória, foi observado primeiro por Brown, um botânico, no último século. O fenômeno é, portanto, chamado “movimento Browniano”. Foi explicado teoricamente por Einstein em 1905 com base nas flutuações térmicas intrínsecas resultantes da interação da partícula pequena com o banho térmico, isto é, das colisões aleatórias da partícula com as moléculas do líquido. O fenômeno foi historicamente importante na aceitação da teoria atômica de toda a matéria e da sua descrição estatística.

Oscilador harmônico. Consideremos um oscilador harmônico unidimensional em equilíbrio com um reservatório térmico na temperatura absoluta T . A energia de um tal oscilador é dada por,

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\kappa_0 x^2, \quad (50)$$

em que o primeiro termo do lado direito é a energia cinética envolvendo o momento p e a massa m , e o segundo termo é a energia potencial envolvendo a coordenada da posição x e a constante da mola κ_0 . Cada um desses termos

é quadrático na respectiva variável. Portanto o teorema da equipartição leva imediatamente às seguintes conclusões, válidas na aproximação clássica:

$$\begin{aligned} \text{energia cinética média} &= \frac{1}{2m} \overline{p^2} = \frac{1}{2} kT, \\ \text{energia potencial média} &= \frac{1}{2} \kappa_0 \overline{x^2} = \frac{1}{2} kT. \end{aligned}$$

Assim a energia total média é,

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT. \quad (51)$$

É instrutivo tratar esse exemplo por mecânica quântica como uma ilustração dos limites de validade da descrição clássica. De acordo com a mecânica quântica os possíveis níveis de energia do oscilador harmônico são dados por,

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega, \quad (52)$$

em que os possíveis estados do oscilador são nomeados pelo número quântico n , que pode assumir todos os valores inteiros,

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Aqui \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e,

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa_0}{m}}, \quad (53)$$

é a frequência angular clássica de oscilação. A energia média do oscilador é então dada por,

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (54)$$

com,

$$Z \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta \hbar \omega}, \quad (55)$$

ou,

$$Z = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} (1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots).$$

Essa soma é uma série geométrica infinita, em que cada termo é obtido do precedente como resultado da multiplicação por $e^{-\beta\hbar\omega}$. A soma pode ser portanto calculada imediatamente,

$$Z = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad (56)$$

ou,

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}). \quad (57)$$

Obtemos portanto,

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -\left(-\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{e^{-\beta\hbar\omega}\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right),$$

ou,

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right). \quad (58)$$

Vamos investigar alguns casos limites. Quando,

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1, \quad (59)$$

a temperatura é tão alta que a energia térmica kT é grande comparada com a separação $\hbar\omega$ entre níveis de energia. Esperamos então que a descrição clássica seja uma boa aproximação. De fato, se (59) é uma válida, a exponencial pode ser expandida em uma série de Taylor, de modo que (58) fica,

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{(1 + \beta\hbar\omega + \dots) - 1} \right] \approx \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right], \\ &\approx \hbar\omega \left[\frac{1}{\beta\hbar\omega} \right], \end{aligned}$$

ou,

$$\bar{E} = \frac{1}{\beta} = kT, \quad (60)$$

de acordo com o resultado clássico (51).

Por outro lado, em baixas temperaturas,

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1, \quad (61)$$

e temos $e^{\beta\hbar\omega} \gg 1$, de modo que (58) fica,

$$\bar{E} = \hbar\omega(1/2 + e^{-\beta\hbar\omega}). \quad (62)$$

Essa expressão é muito diferente do resultado da equipartição (51), e se aproxima propriamente da energia de “ponto zero” $\hbar\omega/2$ do estado fundamental quanto $T \rightarrow 0$.

7 Calores específicos dos sólidos

Consideremos qualquer sólido simples, como cobre, ouro, alumínio ou diamante. Seus átomos são livres para vibrar em torno de suas posições de equilíbrio. Essas vibrações são chamadas “vibrações da rede”. Cada átomo é especificado por três coordenadas de posição e três coordenadas de momento. Como supomos vibrações pequenas, a energia potencial de interação entre átomos pode ser expandida em torno das suas posições de equilíbrio, e é portanto quadrática nos deslocamentos atômicos das suas posições de equilíbrio. O resultado é que a energia total das vibrações da rede pode ser escrita, quando expressa em termos de “coordenadas de modos normais” apropriadas, na forma simples,

$$E = \sum_{i=1}^{3N_a} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\kappa_i q_i^2 \right), \quad (63)$$

em que consideramos um mol de substância, com N_a sendo o número de Avogadro. O primeiro termo é a energia cinética total envolvendo os $3N_a$ momentos dos modos normais dos átomos, enquanto o segundo termo é a energia potencial total envolvendo as $3N_a$ coordenadas dos modos normais. Os coeficientes κ_i são constantes positivas. Portanto a energia total é a mesma de $3N_a$ osciladores harmônicos unidimensionais independentes. Se a temperatura T é alta o bastante para que a mecânica clássica seja aplicável, e a temperatura ambiente é em geral suficientemente alta para isso, a aplicação do teorema da equipartição nos permite concluir imediatamente que a energia total média por mol é,

$$\bar{E} = 3N_a[(kT/2) \times 2],$$

ou,

$$\bar{E} = 3N_a kT = 3RT. \quad (64)$$

Portanto o calor específico molar a volume constante é,

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3R. \quad (65)$$

Esse resultado afirma que a temperaturas suficientemente altas todos os sólidos simples possuem o mesmo calor específico molar, igual a $3R$ (25 J/mol.K). Historicamente, a validade desse resultado foi primeiro descoberta empiricamente e é conhecido como lei de Dulong e Petit. A tabela 1 mostra valores medidos diretamente do calor específico molar a *pressão* constante c_p , para alguns sólidos a temperatura ambiente. O calor específico molar a volume constante c_V é um pouco menor, cerca de 5%, como calculado no exemplo numérico do capítulo 5.

Sólido	c_p	Sólido	c_p
Cobre	24,5	Alumínio	24,4
Prata	25,5	Estanho (branco)	26,4
Chumbo	26,4	Enxofre (rômbico)	22,4
Zinco	25,4	Carbono (diamante)	6,1

Tabela 1. Valores de c_p , em J/mol.K, para alguns sólidos a $T = 298$ K.

Os argumentos acima não são, é claro, válidos para sólidos a temperaturas apreciavelmente baixas. De fato, a terceira lei leva ao resultado geral (cap. 5),

$$C_V \rightarrow 0, \quad C_p \rightarrow 0,$$

quando $T \rightarrow 0$. Podemos obter uma ideia aproximada do comportamento de c_V em todas as temperaturas fazendo a suposição, primeiro introduzida por Einstein, de que todos os átomos no sólido vibram com a *mesma* frequência angular ω . Então $\kappa_i = m\omega^2$ para todos os termos em (63), e um mol do sólido é equivalente a um conjunto de $3N_a$ osciladores harmônicos unidimensionais independentes. Esses podem ser tratados pela mecânica quântica, de modo que sua energia total média é $3N_a$ vezes a de um único oscilador, eq. (58),

$$\bar{E} = 3N_a \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right). \quad (66)$$

Portanto, o calor específico molar do sólido com base nesse modelo simples de Einstein é dado por,

$$\begin{aligned}
c_V &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V, \\
&= -\frac{3N_a \hbar \omega}{kT^2} \left[-\frac{e^{\beta \hbar \omega} \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right],
\end{aligned}$$

ou,

$$c_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}, \quad (67)$$

com $R \equiv N_a k$ e escrevemos,

$$\beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} \equiv \frac{\Theta_E}{T},$$

introduzindo a “temperatura de Einstein” característica,

$$\Theta_E \equiv \frac{\hbar \omega}{k}. \quad (68)$$

Se a temperatura é tão alta que temos $kT \gg \hbar \omega$ ou $T \gg \Theta_E$, então $\Theta_E/T \ll 1$ e a expansão das exponenciais em (67) nos dá novamente o resultado clássico para $T \gg \Theta_E$,

$$c_V \rightarrow 3R. \quad (69)$$

Por outro lado, se a temperatura é tão baixa que temos $kT \ll \hbar \omega$ ou $T \ll \Theta_E$, então $\Theta_E/T \gg 1$ e o fator exponencial se torna muito grande comparado com a unidade. O calor específico se torna então bastante pequeno. Mais precisamente, para $T \ll \Theta_E$,

$$c_V \rightarrow 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}. \quad (70)$$

Portanto o calor específico deve se aproximar de zero exponencialmente quanto $T \rightarrow 0$. Experimentalmente o calor específico se aproxima de zero mais lentamente do que isso, de fato $c_V \propto T^3$ quanto $T \rightarrow 0$. A razão para essa discrepância é a aproximação drástica de que todos os átomos vibram com a mesma frequência característica. Na realidade esse não é o caso, mesmo se todos os átomos são idênticos. A razão é que cada átomo não vibra separadamente como se experimentasse uma força devido aos átomos vizinhos estacionários. Em vez disso, existem muitos modos diferentes de movimento nos quais vários *grupos* de átomos oscilam em fase na mesma frequência. É portanto necessário conhecer as várias possíveis diferentes frequências desses

modos de oscilação, isto é, os valores de todos os coeficientes κ_i em (63). Esse problema será considerado em grande detalhe no capítulo 10. Mas é qualitativamente claro que, embora T possa ser muito pequena, existem sempre muitos modos de oscilação, aqueles correspondentes a grupos de átomos suficientemente grandes movendo-se juntos, com uma frequência ω tão pequena que $\hbar\omega \ll kT$. Esses modos ainda contribuem apreciavelmente para o calor específico e assim impedem c_V de diminuir tão rapidamente como indicado em (70).

Apesar disso, a bastante simples aproximação de Einstein nos dá uma descrição razoavelmente boa do calor específico dos sólidos. Ela também torna clara a existência de um parâmetro característico Θ_E , que depende das propriedades do sólido em consideração. Por exemplo, se um sólido possui átomos de pequena massa molecular e é relativamente incompressível, isso implica que cada oscilador possui uma massa pequena m e uma constante elástica κ_0 grande, isto é, a mola é dura. Então (53) mostra que a frequência angular de vibração ω dos átomos é grande, ou que Θ_E definido por (68) é grande. Devemos então ter temperaturas altas antes de o limite clássico $c_V = 3R$ ser alcançado. Isso explica porque um sólido como diamante, que consiste de átomos de carbono relativamente leves e é bastante duro, possui a temperatura ambiente um calor específico c_V que ainda é consideravelmente menor do que o valor clássico $3R$ (tabela 1). Portanto, para o diamante um ajuste razoavelmente bom o experimento pode ser obtido escolhendo $\Theta_E = 1320$ K (figura 3).

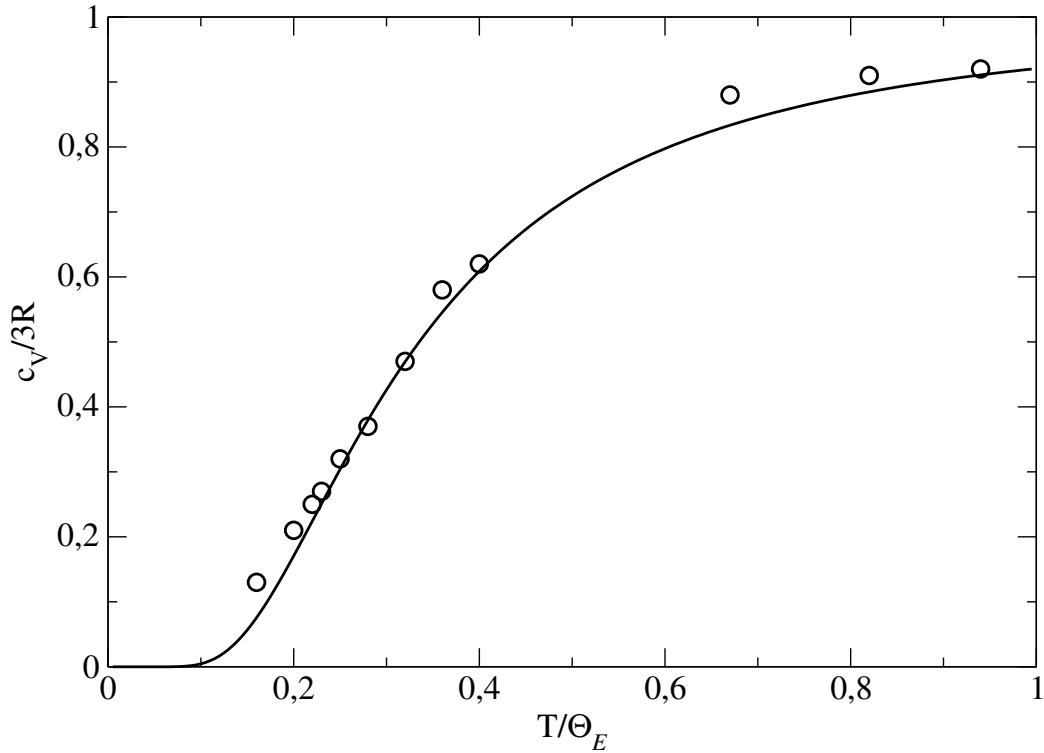


Fig. 3. Dependência de c_V com a temperatura de acordo com o modelo de Einstein. Os pontos são valores experimentais de c_V para o diamante, o ajuste com a curva sendo obtido para $\Theta_E = 1320$ K. Para a maioria dos outros sólidos Θ_E é próximo de $\Theta_E \approx 300$ K. Isso corresponde a uma frequência de vibração $\omega/2\pi \approx k\Theta_E/(2\pi\hbar)$ de cerca de $6,24 \times 10^{12}$ ciclos/s, isto é, a uma frequência da região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Antes da introdução das ideias quânticas não era possível entender porque os calores específicos molares dos sólidos ficam abaixo do valor da equipartição clássica $3R$ em baixas temperaturas. Em 1907 a teoria de Einstein explicou o mistério e ajudou a ganhar aceitação para os novos conceitos quânticos.

8 Cálculo geral da magnetização

Vimos um exemplo simples de paramagnetismo no capítulo 6. Aqui vamos discutir o caso geral de spin arbitrário.

Consideremos um sistema de N átomos não interagentes em uma substância a temperatura T , e colocado em um campo magnético externo \mathbf{H} na direção z . Então a energia magnética de um átomo pode ser escrita como,

$$\varepsilon = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}. \quad (71)$$

Aqui \mathbf{m} é o momento magnético do átomo. Ele é proporcional ao momento angular total $\hbar\mathbf{J}$ do átomo, e é convencionalmente escrito na forma,

$$\mathbf{m} = g\mu_b\mathbf{J}, \quad (72)$$

em que μ_b é uma unidade padrão de momento magnético, usualmente o magnéton de Bohr, $\mu_b = e\hbar/2m = 9,27 \times 10^{-24}$ J/T, m sendo a massa do elétron, e onde g é um número da ordem de um, o chamado fator g do átomo.

Observação. Estritamente falando, o campo magnético \mathbf{H} em (71) é o campo magnético local agindo sobre o átomo. Não é o mesmo que o campo magnético externo, pois inclui também o campo magnético produzido por todos os outros átomos. Correções convenientes para a diferença podem ser feitas por argumentos usuais da teoria eletromagnética. A distinção entre campo externo e local torna-se menos importante quando a concentração dos átomos magnéticos é pequena.

Combinando (71) e (72) obtemos,

$$\varepsilon = -g\mu_0\mu_b\mathbf{J} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_0\mu_b H J_z, \quad (73)$$

pois \mathbf{H} aponta na direção z . Em uma descrição mecânico-quântica os valores que J_z pode assumir são discretos, e dados por,

$$J_z = m,$$

com m podendo ter os valores entre $-J$ e $+J$, variando em números inteiros, isto é,

$$m = -J, -J + 1, -J + 2, \dots, J - 1, J. \quad (74)$$

Portanto existem $2J + 1$ valores possíveis de m correspondentes àquelas muitas possíveis projeções do vetor momento angular ao longo do eixo z . Devido a (73), as possíveis energias magnéticas do átomo são então,

$$\varepsilon_m = -g\mu_0\mu_b H m. \quad (75)$$

Por exemplo, se $J = 1/2$, como seria o caso para um átomo com um único spin de elétron resultante, existem apenas duas possíveis energias correspondentes a $m = \pm 1/2$. Esse caso simples foi tratado no capítulo 6.

Fig. 4. Orientação relativa do momento angular \mathbf{J} em relação a \mathbf{H} .

A probabilidade P_m de que um átomo esteja no estado m é dada por,

$$P_m \propto e^{-\beta \varepsilon_m} = e^{\beta g \mu_0 \mu_b H m} .$$

A componente z do momento magnético nesse estado é, por (72), igual a,

$$\mu_z = g \mu_b m .$$

A componente z do momento magnético médio de um átomo é portanto,

$$\bar{\mu}_z = \frac{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 \mu_b H m} (g \mu_b m)}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 \mu_b H m}} . \quad (76)$$

Aqui o numerador pode convenientemente ser escrito como uma derivada em relação ao parâmetro externo H , isto é,

$$\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 \mu_b H m} (g \mu_b m) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_a}{\partial \mu_0 H} ,$$

com,

$$Z_a \equiv \sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 \mu_b H m} , \quad (77)$$

sendo a função de partição de um átomo. Portanto, (76) fica,

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{\beta Z_a} \frac{\partial Z_a}{\partial \mu_0 H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial \mu_0 H} . \quad (78)$$

Para calcularmos Z_a introduzimos a abreviação,

$$\eta \equiv \beta g \mu_0 \mu_b H = \frac{g \mu_0 \mu_b H}{kT} , \quad (79)$$

que é um parâmetro adimensional que mede a razão da energia magnética $g \mu_0 \mu_b H$, que tende a alinhar o momento magnético, para a energia térmica kT , que tende a manter o momento alinhado aleatoriamente. Então (77) fica,

$$Z_a = \sum_{m=-J}^J e^{\eta m} = e^{-\eta J} + e^{-\eta(J-1)} + \dots + e^{\eta J} ,$$

que é simplesmente uma série geométrica finita, onde cada termo é obtido do precedente multiplicando por e^{η} . Isso pode ser imediatamente somado para nos dar,

$$Z_a = \frac{e^{-\eta J} - e^{\eta(J+1)}}{1 - e^\eta}.$$

Isso pode ser escrito de forma mais simétrica multiplicando o numerador e o denominador por $e^{-\eta/2}$. Então,

$$Z_a = \frac{e^{-\eta(J+1/2)} - e^{\eta(J+1/2)}}{e^{-\eta/2} - e^{\eta/2}},$$

ou,

$$Z_a = \frac{\sinh[\eta(J + 1/2)]}{\sinh[\eta/2]}, \quad (80)$$

onde usamos a definição de seno hiperbólico,

$$\sinh y \equiv \frac{e^y - e^{-y}}{2}. \quad (81)$$

Portanto,

$$\ln Z_a = \ln \sinh[\eta(J + 1/2)] - \ln \sinh[\eta/2]. \quad (82)$$

Por (78) e (79) obtemos então,

$$\bar{\mu}_z = \frac{\partial \ln Z_a}{\partial \mu_0 H} = g\mu_b \left\{ \frac{(J + 1/2) \cosh[\eta(J + 1/2)]}{\sinh[\eta(J + 1/2)]} - \frac{1}{2} \frac{\cosh[\eta/2]}{\sinh[\eta/2]} \right\},$$

ou,

$$\bar{\mu}_z = g\mu_b J B_J(\eta), \quad (83)$$

com,

$$B_J(\eta) \equiv \frac{1}{J} \left[(J + 1/2) \coth[\eta(J + 1/2)] - \frac{1}{2} \coth[\eta/2] \right]. \quad (84)$$

A função $B_J(\eta)$ é chamada “função de Brillouin”. Vamos investigar seus limites para grandes e pequenos valores do parâmetro η .

A cotangente hiperbólica é definida por,

$$\coth y \equiv \frac{\cosh y}{\sinh y} = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}}. \quad (85)$$

Para $y \gg 1$,

$$e^{-y} \ll e^y, \quad \text{e} \quad \coth y = 1. \quad (86)$$

Por outro lado, para $y \ll 1$, tanto e^y e e^{-y} podem ser expandidas em séries de potência. Retendo todos os termos quadráticos em y ,

$$\begin{aligned}
\coth y &= \frac{\cosh y}{\sinh y} = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}}, \\
&= \frac{(1 + y + \frac{1}{2}y^2 + \dots) + (1 - y + \frac{1}{2}y^2 + \dots)}{(1 + y + \frac{1}{2}y^2 + \dots) - (1 - y + \frac{1}{2}y^2 + \dots)}, \\
&= \frac{2 + y^2 + \dots}{2y + \frac{1}{3}y^3 + \dots} = \frac{1 + \frac{1}{2}y^2 + \dots}{y + \frac{1}{6}y^3 + \dots}, \\
&= \left(1 + \frac{1}{2}y^2 + \dots\right) \frac{1}{y} \left(1 + \frac{1}{6}y^2 + \dots\right)^{-1}, \\
&= \left(1 + \frac{1}{2}y^2 + \dots\right) \frac{1}{y} \left(1 - \frac{1}{6}y^2 + \dots\right), \\
&= \frac{1}{y} \left(1 + \frac{1}{3}y^2\right).
\end{aligned}$$

Assim, para $y \ll 1$,

$$\coth y = \frac{1}{y} + \frac{y}{3}. \quad (87)$$

Aplicando esses resultados à função $B_J(\eta)$,

$$\begin{aligned}
B_J(\eta) &= \frac{1}{J} \left[(J + 1/2) - \frac{1}{2} \right] = 1, \quad \eta \gg 1, \\
B_J(\eta) &= \frac{1}{J} \left[(J + 1/2) \left(\frac{1}{\eta(J + 1/2)} + \frac{\eta(J + 1/2)}{3} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\eta/2} + \frac{\eta/2}{3} \right) \right], \\
&= \frac{1}{J} \left[\left(\frac{1}{\eta} + \frac{\eta(J + 1/2)^2}{3} \right) - \left(\frac{1}{\eta} + \frac{\eta}{12} \right) \right], \\
&= \frac{1}{J} \left[\frac{\eta(J + 1/2)^2}{3} - \frac{\eta}{12} \right], \\
&= \frac{J + 1}{3} \eta, \quad \eta \ll 1,
\end{aligned} \quad (88)$$

A figura 5 mostra como $B_J(\eta)$ depende de η para vários valores de J .

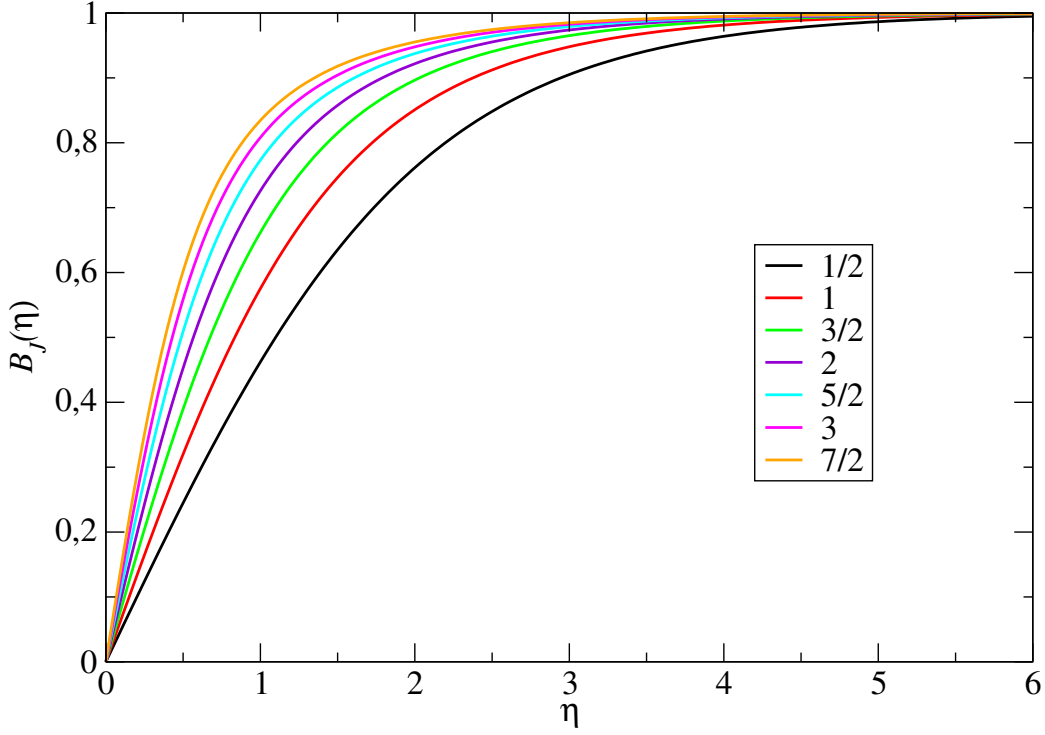


Fig. 5. Dependência da função de Brillouin $B_J(\eta)$ no argumento η para diversos valores de J .

Se há N_0 átomos por unidade de volume, o momento magnético médio por unidade de volume, ou magnetização, fica, por (83),

$$\bar{M}_z = N_0 \bar{\mu}_z = N_0 g \mu_b J B_J(\eta). \quad (89)$$

Se $\eta \ll 1$,

$$\bar{M}_z = \frac{1}{3} N_0 g \mu_b J(J+1) \eta = \frac{1}{3} N_0 J(J+1) \frac{(g \mu_b)^2 \mu_0 H}{kT}, \quad (90)$$

e temos $\bar{M}_z \propto \eta \propto H/T$. Podemos escrever essa relação na seguinte forma,

$$\bar{M}_z = \chi H, \quad \frac{g \mu_0 \mu_b H}{kT} \ll 1. \quad (91)$$

A constante de proporcionalidade, a susceptibilidade χ , é dada por,

$$\chi = \frac{1}{3} N_0 J(J+1) \frac{(g \mu_b)^2 \mu_0}{kT}. \quad (92)$$

Portanto, temos $\chi \propto T^{-1}$, um resultado conhecido como lei de Curie.

Por outro lado, se $\eta \gg 1$,

$$\bar{M}_z = N_0 g \mu_b J, \quad \frac{g \mu_0 \mu_b H}{kT} \gg 1. \quad (93)$$

Obtemos o comportamento de saturação, em que cada átomo possui o máximo valor possível da componente z do momento magnético, $g \mu_b J$.

Embora os resultados gerais (89) e (91) sejam muito importantes, todas as ideias físicas são exatamente as mesmas discutidas no capítulo 6 para o caso simples especial de $J = 1/2$. Notemos que nossa discussão é igualmente válida se o momento angular total \mathbf{J} e o momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ do átomo são devidos a elétrons não pareados do átomo, como no gadolínio e no ferro, ou se o átomo não possui elétron não pareado e \mathbf{J} e $\boldsymbol{\mu}$ são devidos unicamente ao núcleo do átomo, como em He^3 ou no íon F^- . A diferença é de magnitudes. No primeiro caso $\boldsymbol{\mu}$ é da ordem do magnéton de Bohr. Mas no segundo caso o momento magnético é menor aproximadamente pela razão das massas entre o elétron e o núcleon. Isto é, da ordem de um magnéton nuclear, cerca de 1000 vezes menor que o magnéton de Bohr. Nuclear paramagnetism é portanto cerca de 1000 vezes menor que o paramagnetismo eletrônico. Assim, ele requer uma temperatura absoluta cerca de 1000 vezes menor para obtermos o mesmo valor da orientação preferencial do spin nuclear, ao longo de um campo magnético aplicado, do que precisamos no caso do spin eletrônico.

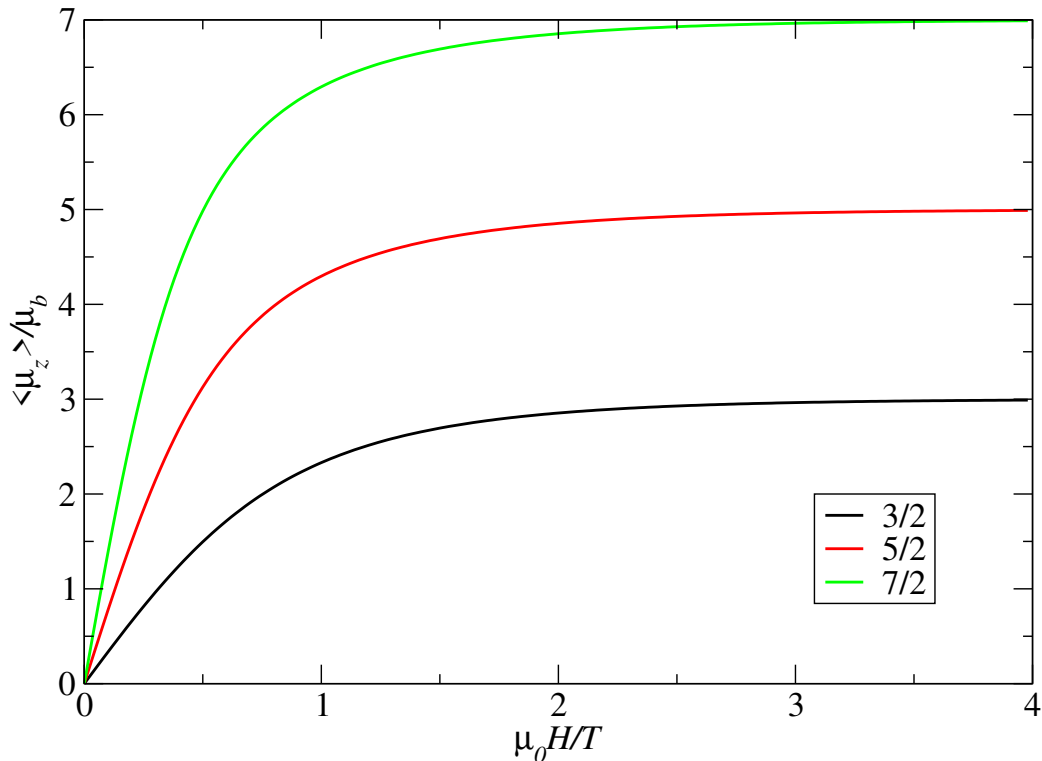


Fig. 6. Gráfico do momento magnético médio $\bar{\mu}_z$ de um íon, em unidades do magnéton de Bohr μ_b , em função de $\mu_0 H/T$ em Tesla/K. As curvas sólidas são funções de Brillouin. Em todos os casos, $J = S$, o spin eletrônico total do íon, e $g = 2$.

9 A distribuição de velocidades de Maxwell

Consideremos uma molécula de massa m em um gás diluído. O gás pode possivelmente consistir de vários tipos diferentes de moléculas. A molécula em consideração pode também ser poliatômica. Denotamos a posição do centro de massa da molécula por \mathbf{r} , e o momento do seu centro de massa por \mathbf{p} . Se forças externas, como a gravidade, podem ser desprezadas, a energia ε dessa molécula é igual a,

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon^{(int)}, \quad (94)$$

em que o primeiro termo no lado direito é a energia cinética do movimento do centro de massa. O segundo termo está presente apenas se a molécula não é monoatômica, e designa a energia interna de rotação e vibração dos átomos em relação ao centro de massa da molécula. Como o gás é suposto ser suficientemente diluído para ser considerado ideal, qualquer energia potencial de interação com outras moléculas é suposta ser desprezível. Portanto ε não depende de \mathbf{r} .

Os graus de liberdade translacionais podem ser tratados classicamente com excelente aproximação, se o gás é diluído e se as temperaturas não são muito baixas. Os graus internos de liberdade devem usualmente ser tratados por mecânica quântica. O estado da molécula pode ser descrito especificando que a posição do centro de massa da molécula está no intervalo entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, isto é, em um elemento de volume de magnitude $d^3\mathbf{r} = dx dy dz$ próximo da posição \mathbf{r} . Então o momento do seu centro de massa está no intervalo entre \mathbf{p} e $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, isto é, dentro do elemento de volume no espaço de momento $d^3\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z$ próximo do momento \mathbf{p} . O estado de movimento interno da molécula é denotado por um número quântico s que corresponde à energia interna $\varepsilon_s^{(int)}$. Essa molécula particular está em interação fraca com todas as outras moléculas que atuam, portanto, como um reservatório de calor na temperatura T do gás. Se o gás é suficientemente diluído, podemos também pensar em termos clássicos e focar nossa atenção sobre a molécula particular como uma entidade distinguível. Portanto a molécula satisfaz todas as condições de um sistema pequeno distinto em contato com um reservatório

térmico, e assim obedece a distribuição canônica. Obtemos então para a probabilidade $P_s(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ de encontrar a molécula com variáveis do centro de massa nos intervalos entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ e entre \mathbf{p} e $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, e com energia interna especificada por s ,

$$\begin{aligned} P_s(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} &\propto e^{-\beta[p^2/2m + \varepsilon_s^{(int)}]}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}, \\ &\propto e^{-\beta p^2/2m}e^{-\beta\varepsilon_s^{(int)}}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}. \end{aligned} \quad (95)$$

A probabilidade $P(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ de encontrar a molécula com variáveis do centro de massa nos intervalos entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ e entre \mathbf{p} e $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, independentemente do seu estado interno, é obtida somando (95) sobre todos os estados internos possíveis s . A soma sobre o fator $e^{-\beta\varepsilon_s^{(int)}}$ contribui então apenas com uma constante de proporcionalidade, de modo que o resultado de somar (95) é simplesmente,

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta p^2/2m}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}. \quad (96)$$

Isso é idêntico, é claro, ao resultado obtido no capítulo 6, sob condições menos gerais.

Se multiplicamos (96) pelo número total N de moléculas do tipo em consideração, obtemos o número médio de moléculas nesse intervalo de posição e momento. Vamos expressar o resultado em termos da velocidade $\mathbf{v} = b\mathbf{p}/m$ do centro de massa da molécula. Para o tipo de molécula em consideração definimos,

$f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} \equiv$ número médio de moléculas com posição do centro de massa entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, e velocidade entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$.

Então (96) nos dá,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = Ce^{-\beta(mv^2/2)}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}, \quad (97)$$

em que C é uma constante de proporcionalidade que pode ser determinada pela condição de normalização,

$$\int_{(r)} \int_{(v)} f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = N. \quad (98)$$

Assim, somando sobre as moléculas com todas as velocidades possíveis \mathbf{v} de $-\infty$ a ∞ , e com todas as possíveis posições \mathbf{r} no volume V do recipiente, devemos obter o número *total* de moléculas. Substituindo (97) em (98) obtemos então,

$$C \int_{(r)} \int_{(v)} e^{-\beta(mv^2/2)} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = N. \quad (99)$$

Como f não depende de \mathbf{r} , a integração sobre essa variável nos dá simplesmente o volume V . O resto da integração é semelhante a que leva à (13). Logo (99) nos dá,

$$CV \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(mv_x^2/2)} dv_x \right)^3 = CV \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} = N,$$

ou,

$$C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}, \quad n \equiv \frac{N}{V}, \quad (100)$$

em que n é o número total de moléculas desse tipo por unidade de volume. Portanto (97) fica,

$$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta(mv^2/2)} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}, \quad (101)$$

ou,

$$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}. \quad (102)$$

Omitimos a variável \mathbf{r} no argumento de f , pois f não depende de \mathbf{r} . Essa condição deve, é claro, ser verdadeira a partir de considerações de simetria, pois não há posição preferencial no espaço na ausência de forças externas. Além disso, vemos que f depende apenas da magnitude de \mathbf{v} , isto é,

$$f(\mathbf{v}) = f(v), \quad (103)$$

com $v = |\mathbf{v}|$. Novamente isso é óbvio por simetria, pois não há direção preferencial e em uma situação em que o recipiente, e portanto também o centro de massa do gás, é considerado estar em repouso.

Se (102) é dividido pelo elemento de volume $d^3\mathbf{r}$, obtemos,

$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ = número médio de moléculas *por unidade de volume*, com velocidade do centro de massa no intervalo entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$.

A equação (102) é a distribuição de velocidades de Maxwell para uma molécula de um gás diluído em equilíbrio térmico.

10 Distribuições de velocidade relacionadas e valores médios

Distribuição de uma componente da velocidade. Várias outras distribuições de interesse físico seguem imediatamente de (102). Por exemplo, podemos estar interessados na quantidade,

$g(v_x) = dv_x$ = número médio de moléculas por unidade de volume com componente x da velocidade no intervalo entre v_x e $v_x + dv_x$, independentemente dos valores das outras componentes da velocidade.

Claramente, obtemos isso somando todas as moléculas com componente x da velocidade nesse intervalo, isto é,

$$g(v_x)dv_x = \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}, \quad (104)$$

em que somamos sobre todas as possíveis componentes y e z da velocidade das moléculas. Por (102),

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} e^{-mv^2/2kT} d^3\mathbf{v}, \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z, \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} e^{-m(v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_y dv_z, \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \right)^2, \end{aligned}$$

ou,

$$g(v_x)dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x. \quad (105)$$

Obviamente, essa expressão é normalizada, logo,

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)dv_x = n. \quad (106)$$

A equação (105) mostra que cada componente da velocidade é distribuída com uma distribuição Gaussiana *simétrica* em torno do valor médio,

$$\bar{v}_x = 0. \quad (107)$$

É fisicamente claro que $\bar{v}_x = 0$ por simetria, pois a componente x da velocidade de uma molécula possui a mesma probabilidade de ser positiva ou negativa. Matematicamente esse resultado segue de,

$$\bar{v}_x = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x dv_x.$$

O integrando é uma função ímpar de v_x , isto é, muda de sinal quando v_x muda de sinal, porque $g(v_x)$ é uma função par de v_x , isto é, não muda de sinal sob essa operação, pois depende apenas de v_x^2 . Portanto, contribuições para a integral de $+v_x$ a $-v_x$ cancelam-se entre si. Um argumento semelhante mostra imediatamente que,

$$\overline{v_x^k} = 0, \quad k \text{ inteiro ímpar.} \quad (108)$$

Obviamente, $\overline{v_x^2}$ é intrinsecamente positivo e é, por (107), a dispersão de v_x . Por integração direta, usando (105), ou lembrando as propriedades da distribuição Gaussiana estudadas no capítulo 1, segue que,

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x^2 dv_x = \frac{kT}{m}. \quad (109)$$

O mesmo resultado segue, é claro, também imediatamente do teorema da equipartição, de acordo com,

$$\overline{\frac{1}{2} m v_x^2} = \frac{1}{2} kT.$$

Portanto a largura quadrática média da Gaussiana (105) é dada por $\Delta^* v_x = \sqrt{kT/m}$. Quanto menor a temperatura, mais estreita será a largura da função de distribuição $g(v_x)$.

Não é necessário dizer, mas exatamente o mesmo resultado segue para v_y e v_z , pois todas as componentes da velocidade são, pela simetria do problema, completamente equivalentes.

Notemos também que, como $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, a equação (102) pode ser escrita na forma,

$$\frac{1}{n} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = \left[\frac{g(v_x) dv_x}{n} \right] \left[\frac{g(v_y) dv_y}{n} \right] \left[\frac{g(v_z) dv_z}{n} \right].$$

Isso significa que a probabilidade de a velocidade estar no intervalo entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ é igual ao produto das probabilidades de as componentes da velocidade estarem nos respectivos intervalos. Portanto, as componentes individuais da velocidade comportam-se quantidades estatisticamente independentes.

Distribuição da velocidade. Outra quantidade de interesse físico é,

$F(v)dv$ = número médio de moléculas por unidade de volume com velocidade $v = |\mathbf{v}|$ no intervalo entre v e $v + dv$.

Claramente obtemos essa quantidade somando todas as moléculas com velocidade nesse intervalo, independentemente da *direção* da velocidade. Portanto,

$$F(v)dv = \int' f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v},$$

em que a integral é feita sobre todas as velocidades, satisfazendo a condição,

$$v < |\mathbf{v}| < v + dv,$$

isto é, sobre todos os vetores velocidade que terminam no espaço de velocidades dentro de uma casca esférica de raio interno v e raio externo $v + dv$. Como $f(\mathbf{v})$ depende apenas de $|\mathbf{v}|$, essa integração é igual a $f(v)$ multiplicada pelo volume $4\pi v^2 dv$ dessa casca esférica. Portanto,

$$F(v)dv = 4\pi f(v)v^2 dv. \quad (110)$$

Usando (102), essa expressão fica,

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv. \quad (111)$$

Esta é a distribuição de Maxwell das velocidades. Notemos que ela possui um máximo pela mesma razão responsável pelo máximo encontrado em nossa discussão geral de mecânica estatística. Se v aumenta, o fator exponencial *diminui*, mas o volume do espaço de fase disponível para a molécula é proporcional a v^2 e *aumenta*. O resultado é um máximo mais suave. A expressão (111) é, obviamente, normalizada,

$$\int_0^\infty F(v)dv = n. \quad (112)$$

Fig. 7. Distribuição de Maxwell de uma componente da velocidade molecular.

Fig. 8. Representação em duas dimensões da casca no espaço de velocidades, contendo todas as moléculas com velocidade \mathbf{v} no intervalo $v < |\mathbf{v}| < v + dv$.

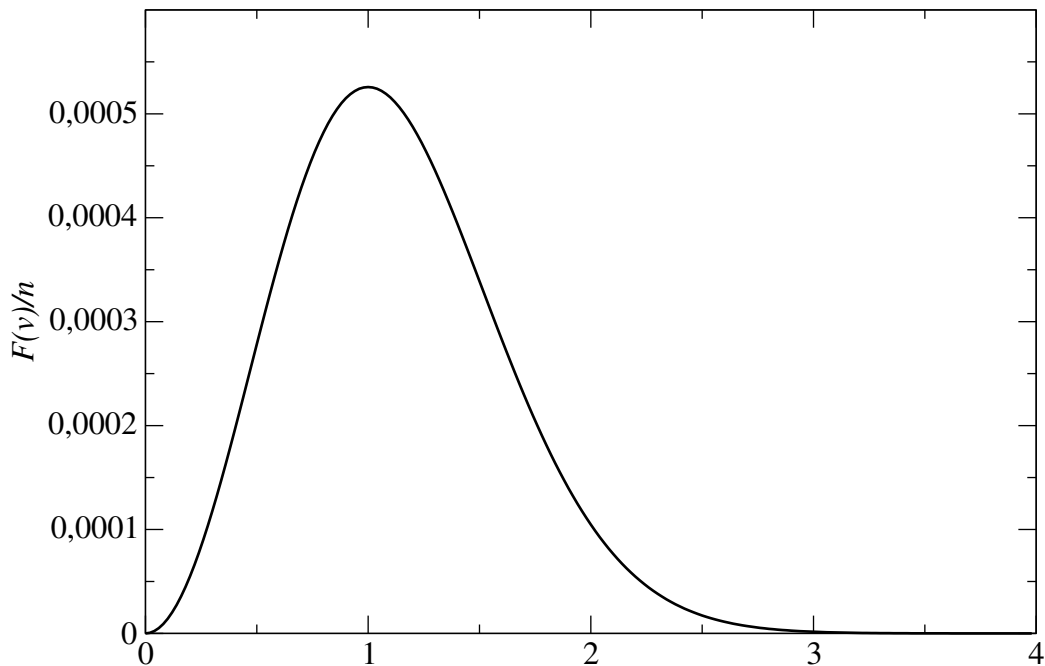


Fig. 9. Distribuição de Maxwell das velocidades moleculares, $F(v)/n$ em função de v/\tilde{v} . A velocidade v é expressa em termos da velocidade $\tilde{v} = (2kT/m)^{1/2}$ em que F é máximo. Consideramos o gás H_2 , com massa molecular 2 g/mol, e $T = 300$ K.

Valores médios. É novamente de interesse calcular alguns significantes valores médios. A velocidade média é claramente positiva, pois $v = |\mathbf{v}|$ é intrinsecamente positiva. É dada por,

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int \int \int f(\mathbf{v}) v d^3\mathbf{v}, \quad (113)$$

em que a integração é feita sobre todas as velocidades, ou equivalentemente por,

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^\infty F(v) v dv,$$

em que a integração é sobre todas as velocidades. Obtemos então,

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{1}{n} \int_0^\infty f(v) v 4\pi v^2 dv = \frac{4\pi}{n} \int_0^\infty f(v) v^3 dv, \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^3 dv, \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-2}. \end{aligned}$$

Portanto,

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (114)$$

Por outro lado, a velocidade quadrática média é,

$$\overline{v^2} = \frac{1}{n} \int f(v)v^2 d^3\mathbf{v} = \frac{4\pi}{n} \int_0^\infty f(v)v^4 dv. \quad (115)$$

Podemos novamente integrar usando os resultados do capítulo 1, mas uma forma mais rápida lembrando que,

$$\overline{\frac{1}{2}mv^2} = \overline{\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}.$$

Assim, pelo teorema da equipartição, ou usando o argumento de simetria $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$, de modo que $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$, uma quantidade já calculada em (109), temos,

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT,$$

ou,

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}. \quad (116)$$

A velocidade quadrática média é então,

$$v_{qm} \equiv \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (117)$$

Finalmente, podemos perguntar pela velocidade mais provável \tilde{v} da molécula, isto é, a velocidade para a qual $F(v)$ em (111) é um máximo. Esta é dada pela condição,

$$\frac{dF}{dv} = 0,$$

isto é,

$$2ve^{-mv^2/2kT} + v^2 \left(-\frac{m}{kT}v\right) e^{-mv^2/2kT} = 0,$$

ou,

$$v^2 = \frac{2kT}{m}.$$

Portanto \tilde{v} é dada por,

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (118)$$

Todas essas diversas velocidades são proporcionais a $(kT/m)^{1/2}$. Portanto a velocidade molecular aumenta com a temperatura. E para uma dada temperatura, uma molécula com massa maior possui velocidade menor. As várias velocidades que calculamos são tais que suas razões,

$$v_{qm} : \bar{v} : \tilde{v},$$

são proporcionais a,

$$\sqrt{3} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{2},$$

ou a,

$$1, 224 : 1, 128 : 1.$$

Para nitrogênio (N_2) a temperatura ambiente (300 K) encontramos por (117), usando $m = 28/(6 \times 10^{23})$ g,

$$v_{qm} \approx 5 \times 10^4 \text{ cm/s} \approx 500 \text{ m/s},$$

um número da ordem da velocidade do som no gás.

11 Número de moléculas atingindo uma superfície

É possível discutir um número de situações físicas interessantes considerando o movimento de moléculas individuais em detalhe. Argumentos detalhados desse tipo constituem o assunto do que usualmente chamamos “teoria cinética”. Como vamos por enquanto nos restringir a situações de equilíbrio, nossas considerações serão bem simples.

Vamos focar nossa atenção em um gás diluído em um recipiente e fazer a seguinte questão: Quantas moléculas por unidade de volume atingem uma unidade de área da parede desse recipiente? Essa questão está muito próxima de outra questão de interesse físico: Se há um pequeno orifício na parede do recipiente, quantas moléculas irão passar pelo orifício por unidade de tempo?

Cálculo aproximado. Para entendermos as características essenciais da situação, é adequado adotar um ponto de vista aproximado bastante simplificado. Imaginemos que o recipiente é uma caixa na forma de um paralelepípedo, com a área de uma das paredes sendo A . Quantas moléculas

por unidade de tempo atingem essa parede? Supomos que existem nesse gás n moléculas por unidade de volume. Como todas elas se movem em direções aleatórias, podemos dizer aproximadamente que um terço delas, ou $n/3$ moléculas por unidade de volume, possuem suas velocidades em uma direção predominantemente ao longo da direção z , escolhida como sendo normal à parede em consideração na figura 10. Metade dessas moléculas, isto é, $n/6$ moléculas por unidade de volume, possuem sua velocidade na direção $+z$, de modo que elas podem atingir a parede em consideração. Se a velocidade média das moléculas é \bar{v} , essas moléculas percorrem em um tempo infinitesimal dt uma distância média $\bar{v}dt$. Portanto todas as moléculas com velocidade \bar{v} na direção z que estão na distância $\bar{v}dt$ da parede, irão em um tempo dt atingir a parede. Aquelas que estão a uma distância maior do que $\bar{v}dt$ não irão. Obtemos portanto o resultado que [o número de moléculas que atingem a parede de área A no tempo dt] é igual a [o número de moléculas que possuem velocidade \bar{v} na direção z e estão contidas no cilindro de volume $A\bar{v}dt$], isto é, é dado por,

$$\left(\frac{n}{6}\right)(A\bar{v}dt). \quad (119)$$

O número total Φ_0 de moléculas que atingem uma unidade de área da parede por unidade de tempo, isto é, o “fluxo” molecular total, é então obtido dividindo (119) pela área A e pelo intervalo dt . Portanto,

$$\Phi_0 \approx \frac{1}{6}n\bar{v}. \quad (120)$$

Fig. 10. Moléculas colidindo com uma parede.

Enfatizamos que esse resultado foi obtido por um argumento muito aproximado, no qual não consideramos em qualquer detalhe a distribuição de velocidade das moléculas, nem em magnitude nem em direção. Apesar disso, argumentos desse tipo são muito úteis porque podem mostrar as características essenciais de um fenômeno, sem a necessidade de fazer cálculos exatos que provavelmente são muito mais trabalhosos. Portanto o fator $1/6$ em (120) não é para ser considerado muito seriamente. Deve haver algum fator numérico da ordem de $1/6$, mas seu valor exato certamente deve depender da forma particular em que as várias médias são calculadas. De fato, o cálculo exato nos dá um fator $1/4$ em vez de $1/6$. Por outro lado, a dependência essencial de Φ_0 com n e \bar{v} deve ser correta, isto é, $\Phi_0 \propto n\bar{v}$. Portanto (120) faz a afirmação bastante plausível de que Φ_0 aumenta proporcionalmente se a concentração de moléculas aumenta ou se sua velocidade aumenta.

A dependência de Φ_0 com a temperatura T e a pressão média \bar{p} do gás segue imediatamente de (120). A equação de estado nos dá,

$$\bar{p} = nkT, \text{ ou } n = \frac{\bar{p}}{kT}. \quad (121)$$

Além disso, pelo teorema da equipartição,

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT,$$

de modo que,

$$\bar{v} \propto \bar{v}_{qm} \propto \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (122)$$

Portanto (120) implica em,

$$\Phi_0 \propto \frac{\bar{p}}{\sqrt{mT}}. \quad (123)$$

Cálculo exato. Consideremos um elemento de área dA da parede do recipiente. Escolhemos o eixo z ao longo da normal a esse elemento de área (figura 11) Consideremos primeiro aquelas moléculas na vizinhança imediata da parede, cuja velocidade se encontra no intervalo entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Isto é, a velocidade é tal que sua magnitude está no intervalo entre v e $v + dv$, sua direção está especificada pelo ângulo polar θ em relação à normal, ou o eixo z , no intervalo entre θ e $\theta + d\theta$, e seu ângulo azimutal φ está no intervalo entre φ e $\varphi + d\varphi$.

Fig. 11. Moléculas com velocidade entre v e $v + dv$, colidindo com um elemento de área de uma parede. Notemos que a altura do cilindro vai a zero se $dt \rightarrow 0$.

Moléculas desse tipo sofrem um deslocamento vdt no intervalo de tempo infinitesimal dt . Portanto todas as moléculas desse tipo que estão em um cilindro infinitesimal de área transversal dA e de comprimento vdt , fazendo um ângulo θ com o eixo z , irão atingir a parede no intervalo dt . As moléculas fora desse cilindro não. O volume desse cilindro é $dAvdt \cos \theta$, enquanto o número de moléculas por unidade de volume nesse intervalo de velocidades é $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$. Portanto, [o número de moléculas desse tipo que atingem a área dA da parede no tempo dt] = $[f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}][dAvdt \cos \theta]$. Dividindo pela área dA e pelo intervalo dt obtemos para,

$\Phi(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \equiv$ número de moléculas com velocidade entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, que atingem uma unidade de área da parede por unidade de tempo, a expressão,

$$\Phi(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = d^3\mathbf{v}f(\mathbf{v})v \cos \theta . \quad (124)$$

Seja $\Phi_0 \equiv$ o número *total* de moléculas que atingem uma unidade de área da parede por unidade de tempo.

Isto é simplesmente dado pela soma de (124) sobre todas as possíveis velocidades que uma molécula pode ter e que podem fazer com que ela colida com o elemento de área. Isto significa que temos que somar sobre todas as possíveis velocidades $0 < v < \infty$, todos os ângulos azimutais $0 < \varphi < 2\pi$, e todos os ângulos θ no intervalo $0 < \theta < \pi/2$. As moléculas com $\pi/2 < \theta < \pi$ possuem velocidade dirigida para longe da parede e portanto *não* colidem com ela. Em outras palavras, temos que somar sobre todas as velocidades possíveis \mathbf{v} com a restrição de que a componente da velocidade $v_x = v \cos \theta > 0$, pois moléculas com $v_x < 0$ *não* colidem com o elemento de área. Temos portanto,

$$\Phi_0 = \int_{v_x > 0} d^3\mathbf{v}f(\mathbf{v})v \cos \theta . \quad (125)$$

Os resultados (124) e (125) são geralmente válidos mesmo se o gás não está em equilíbrio, embora f possa então também ser uma função de \mathbf{r} e t . Mas se consideramos um gás em equilíbrio térmico, $f(\mathbf{v}) = f(v)$ é uma função apenas de $|\mathbf{v}|$. O elemento de volume no espaço de velocidades pode ser expresso em coordenadas esféricas,

$$d^3\mathbf{v} = v^2 dv (\sin \theta d\theta d\varphi) ,$$

com $\sin \theta d\theta d\varphi = d\Omega$ sendo o elemento de ângulo sólido. Portanto (125) fica,

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \int_{v_x > 0} v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi f(v)v \cos \theta , \\ &= \int_0^\infty f(v)v^3 dv \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi . \end{aligned}$$

A integração em φ nos dá 2π , e a integração em θ nos dá $1/2$. Portanto,

$$\Phi_0 = \pi \int_0^\infty f(v)v^3 dv . \quad (126)$$

Isso pode ser expresso em termos da velocidade média já calculada em (113). Assim,

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int d^3\mathbf{v} f(v)v = \frac{1}{n} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi) f(v)v,$$

ou,

$$\bar{v} = \frac{4\pi}{n} \int_0^\infty f(v)v^3 dv, \quad (127)$$

pois a integração sobre θ e φ é igual ao ângulo sólido total 4π em torno do ponto. Portanto (126) pode também ser escrita como,

$$\Phi_0 = \frac{1}{4} n \bar{v}. \quad (128)$$

Esse resultado rigoroso pode ser comparado com nossa estimativa anterior bastante aproximada em (120). Vemos que essa difere apenas por um fator $2/3$.

A velocidade média já foi calculada da distribuição de Maxwell em (114). Combinando com a equação de estado (121) obtemos para (128),

$$\Phi_0 = \frac{\bar{p}}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (129)$$

12 Efunção

Se um orifício, ou fenda, suficientemente pequeno é feito na parede de um recipiente, o equilíbrio do gás dentro do recipiente é perturbado de uma forma desprezível. Nesse caso o número de moléculas que atravessa o orifício pequeno é o mesmo que o número de moléculas que atingiria a área ocupada pelo orifício se ele estivesse fechado. O processo em que moléculas atravessam um pequeno orifício é chamado “efusão”.

Podemos perguntar qual deve ser o valor do diâmetro D do orifício, ou da largura D da fenda, para que não haja efeito apreciável no estado de equilíbrio do gás. A dimensão típica com que devemos comparar D é o “livre caminho médio” l , isto é, a distância média que uma molécula no gás percorre antes de sofrer uma colisão com outra molécula. O conceito livre caminho médio será discutido em grande detalhe no capítulo 12. Aqui é suficiente fazer o comentário óbvio que, em uma dada temperatura, l é inversamente proporcional ao número de moléculas por unidade de volume. A temperatura ambiente e pressão atmosférica, $l \approx 10^{-5}$ cm em um gás típico. Se $D \ll l$, o orifício pode ser considerado como muito pequeno. Nesse caso, moléculas

irão atravessar o orifício se suas velocidades estão na direção correta. Quando poucas moléculas escapam pelo orifício, as moléculas restantes no recipiente são pouco afetadas, pois l é grande. Esse é o caso da “efusão”.

Por outro lado, se $D \gg l$, moléculas sofrem colisões *frequentes* umas com as outras dentro de distâncias da ordem da dimensão do orifício. Quando algumas moléculas atravessam o orifício (figura 12), as moléculas atrás delas estão em uma situação apreciavelmente diferente. Elas não continuam mais colidindo com as moléculas à direita, que atravessaram o orifício, mas continuam colidindo com as moléculas à esquerda. O resultado é que as moléculas próximo do orifício experimentam, em virtude desses impactos moleculares contínuos, uma força resultante para a direita que faz com que elas adquiram uma velocidade de deriva na direção do orifício. O movimento coletivo resultante de todas essas moléculas movendo-se juntas é análogo ao fluxo de água através do orifício em um tanque. Nesse caso não temos efusão, mas “fluxo hidrodinâmico”.

Vamos considerar a situação em que o orifício é suficientemente pequeno para que as moléculas atravessem o orifício por efusão. Se um vácuo é mantido fora do recipiente, as moléculas em efusão podem ser colimadas por fendas adicionais, de modo que obtemos um “feixe molecular” bem definido. Esses feixes moleculares têm sido extensivamente usados em investigações em física experimental, pois fornecem uma possibilidade de estudar moléculas individuais sob circunstâncias em que as interações entre elas são desprezíveis. O número de moléculas que possuem velocidade no intervalo entre v e $v+dv$, e que emergem por segundo de um pequeno orifício de área A , em um intervalo de ângulo sólido $d\Omega$ na direção $\theta \approx 0$ é dado por (124) como,

$$\begin{aligned} A\Phi(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} &\approx A[f(v)v \cos\theta](v^2 dv d\Omega), \\ &\approx f(v)v^3 dv d\Omega \approx e^{-mv^2/2kT}v^3 dv d\Omega. \end{aligned} \quad (130)$$

Notemos que essa expressão envolve o fator v^3 , em vez do fator v^2 que ocorre na distribuição de velocidades de Maxwell (111).

Experimentos com um feixe molecular desse tipo podem fornecer um teste direto da distribuição de velocidades de Maxwell, verificando a predição (130). A figura 13 mostra um arranjo experimental que tem sido usado. Átomos de prata são produzidos por evaporação em um forno, e emergem através de uma fenda estreita para formar um feixe molecular. Um tambor cilíndrico oco girando, com uma fenda, gira rapidamente em torno do seu eixo e é localizado na frente do feixe. Quando moléculas entram pela fenda no tambor, uma molécula rápida requer menos tempo que uma molécula lenta. Como o tambor está permanentemente girando, os átomos de prata depositados na superfície interior oposta do tambor, distribuem-se nessa superfície

de acordo com sua distribuição de velocidades. Portanto, uma medida da espessura do depósito de prata como uma função da distância ao longo da superfície do tambor, fornece uma medida da distribuição de velocidades moleculares.

Um método mais preciso para determinar a distribuição de velocidades envolve o uso de um seletor de velocidades semelhante em princípio de operação com os usados na espectroscopia de tempo de voo de nêutrons, ou pela determinação da velocidade da luz na roda de Fizeau. Nesse método o feixe molecular emerge de um orifício e é detectado por um equipamento conveniente na outra extremidade do aparelho. O seletor de velocidades é colocado entre a fonte e o detector, e consiste no caso mais simples, de um par de discos montados sobre um eixo comum, que pode ser girado com velocidade angular conhecida. Os discos são idênticos e possuem várias aberturas na sua periferia, de modo que os discos em rotação agem como duas venezianas que estão alternadamente abertas e fechadas. Quando os discos estão propriamente alinhados e não estão girando, todas as moléculas podem alcançar o detector passando pelas aberturas correspondentes nos discos. Mas quando os discos estão em rotação, moléculas que passam por uma abertura no primeiro disco podem atingir o detector apenas se sua velocidade é tal que [o tempo de voo necessário para alcançar o segundo disco] é igual a [o tempo necessário para a próxima abertura no disco girar até a localização da abertura original]. De outro modo elas atingem a parte sólida do segundo disco e são paradas. Portanto, diferentes velocidades angulares de rotação dos discos permitem moléculas de diferentes velocidades alcançar o detector. Medidas do número relativo de moléculas chegando por segundo permitem uma verificação direta da distribuição de velocidades moleculares. A validade da distribuição de Maxwell tem sido bem confirmada por esses experimentos.

Fig. 12. Formação de um feixe molecular por moléculas em efusão.

Fig. 13. Um equipamento de feixe molecular para estudar a distribuição de velocidades de átomos de prata (Ag). Os átomos de prata grudam na superfície após o impacto.

A equação (123) mostra que a taxa de efusão de uma molécula depende da massa da molécula, moléculas mais leves sofrendo mais efusão do que moléculas pesadas. Isso sugere a aplicação da efusão como método de separação de isótopos. Supomos que um recipiente é fechado por uma membrana

com muitos orifícios pequenos, através dos quais moléculas podem passar por efusão. Se esse recipiente é rodeado por vácuo no exterior e é preenchido com uma mistura de gases de dois isótopos em um valor inicial, então a concentração relativa do isótopo de maior massa molecular aumentará com o tempo no recipiente. Da mesma forma, o gás que sai será mais concentrado no isótopo leve. A separação em larga escala bem sucedida por esse método, de isótopos de urânio na forma de gás UF_6 , foi um passo fundamental no desenvolvimento de equipamentos de fissão nuclear, reatores e bombas.

Outro exemplo interessante é ilustrado na figura 15. Aqui um recipiente é dividido em duas partes por uma partição contendo um pequeno orifício. O recipiente é preenchido com gás, mas uma parte é mantida a temperatura T_1 , e a outra parte a temperatura T_2 . Podemos perguntar a seguinte questão. Qual é a relação entre as pressões médias dos gases \bar{p}_1 e \bar{p}_2 nas duas partes quando o sistema está em equilíbrio, isto é, quando é alcançada uma situação em que \bar{p}_1 e \bar{p}_2 , ou a quantidade de gás em cada parte, varia com o tempo? Se a dimensão linear D do orifício é grande ($D \gg l$), então a condição é simplesmente $\bar{p}_1 = \bar{p}_2$, pois de outro modo a diferença de pressão daria origem ao movimento do gás de um lado para outro até que a pressão nos dois lados fosse igual. Mas se $D \ll l$, temos efusão através do orifício em vez de fluxo hidrodinâmico. Nesse caso a condição de equilíbrio requer que a massa do gás de cada lado permaneça constante, isto é, que [o número de moléculas que passa por segundo através do orifício da esquerda para a direita] seja igual [ao número de moléculas que passa por segundo através do orifício da direita para a esquerda]. Por (128) isso leva à relação simples,

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2. \quad (131)$$

Por (123) essa condição fica,

$$\frac{\bar{p}_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{\bar{p}_2}{\sqrt{T_2}}. \quad (132)$$

Portanto as pressões não são iguais, mas a pressão maior ocorre na parte do recipiente a temperatura maior.

Fig. 14. Arranjo para estudar a distribuição de velocidades moleculares por um seletor de velocidades. Um seletor de velocidades mais efetivo é obtido se mais de dois discos semelhantes são montados no mesmo eixo.

Fig. 15. Um recipiente é dividido em duas partes por uma partição contendo um pequeno orifício. O gás nas duas partes está a diferentes temperaturas e pressões.

Essa discussão possui consequências práticas no trabalho experimental. Supomos, por exemplo, que desejamos medir a pressão de vapor \bar{p}_v , isto é, a pressão de vapor em equilíbrio com o líquido, do hélio líquido a 2 K. O arranjo experimental está ilustrado na figura 16, o manômetro de mercúrio a temperatura ambiente sendo usado para fazer a medida da pressão. Um tubo pequeno de diâmetro D conecta o manômetro com a pressão de vapor a ser medida, e a diferença nos níveis de mercúrio nos dois lados do manômetro mede a diferença de pressão \bar{p} . Mas em 2 K a pressão \bar{p}_v ainda é muito grande, isto é, a densidade de vapor de hélio é grande o bastante para que o caminho livre médio l das moléculas no vapor seja muito menor do que o diâmetro D do tubo conectando-os. Então a pressão \bar{p} lida no manômetro é de fato igual à pressão de vapor \bar{p}_v de interesse. Mas supomos que desejamos medir \bar{p}_v a temperaturas menores, como 0,5 K. Então \bar{p}_v é pequeno e a densidade de vapor de He é tão pequena que l é comparável com, ou maior em relação ao diâmetro D do tubo de conexão. Se supomos que a pressão \bar{p} que lemos no manômetro ainda é igual à pressão de vapor \bar{p}_v de interesse, estamos cometendo um erro. As chamadas “correções termomoleculares” são então necessárias para relacionar \bar{p}_v à pressão medida \bar{p} . No limite em que $D \ll l$, a equação (132) é novamente válida, de modo que,

$$\frac{\bar{p}_v}{\sqrt{0,5}} = \frac{\bar{p}}{\sqrt{300}},$$

se a temperatura ambiente é considerada ser 300 K. Então \bar{p} pode diferir de \bar{p}_v por um fator de $\sqrt{600} \approx 25$, que é um fator substancial de correção.

Fig. 16. Arranjo experimental para medir a pressão de vapor do hélio líquido.

13 Pressão e transferência de momento

É de interesse considerar de um ponto de vista cinético detalhado como um gás exerce pressão. O mecanismo básico é claro. A força média exercida sobre uma parede do recipiente é devida a muitas colisões de moléculas com a parede. Vamos examinar esse mecanismo em grande detalhe. Consideramos novamente uma forma grandemente simplificada antes de fazer o cálculo exato.

Cálculo aproximado. Podemos considerar um argumento semelhante ao usado no início da seção 11. Na figura 10 novamente imaginamos que aproximadamente um terço das moléculas movem-se na direção z . Quando uma tal molécula atinge a parede no lado direito, sua energia cinética permanece a mesma. Isso deve ser verdade, pelo menos em princípio na média. De outra forma não teríamos uma situação de equilíbrio. A *magnitude* do momento da molécula deve então permanecer a mesma, isto é, a molécula aproximando-se da parede do lado direito com momento mv na direção z , deve ter momento $-mv$ após colidir com a parede. A componente z do momento da molécula varia então por uma quantidade $\Delta p_z = -2mv$ como resultado da colisão com a parede. Correspondentemente, segue pela conservação do momento, que a parede ganha nessa colisão uma quantidade de momento $-\Delta p_z = 2mv$. Mas a força média exercida sobre a parede é, pela lei de Newton, igual à taxa média de variação do momento da parede. Portanto a força média sobre a parede pode ser obtida simplesmente multiplicando [o momento médio $2m\bar{v}$ ganho pela parede por colisão] pelo [número médio de colisões $(n\bar{v}A/6)$ por unidade de tempo com a parede]. A força média por unidade de área, ou pressão média \bar{p} sobre a parede, é então dada por,

$$\bar{p} = \frac{1}{A}(2m\bar{v}) \left(\frac{1}{6}n\bar{v}A \right) = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2. \quad (133)$$

Cálculo exato. Supomos que queremos calcular a força média $\bar{\mathbf{F}}$ do gás sobre um pequeno elemento de área dA da parede, como na figura 17, onde escolhemos o eixo z normal ao elemento de área. Devemos então calcular a taxa média de variação do momento desse elemento da parede, isto é, o momento médio fornecido ao elemento de área dessa parede por unidade de tempo pelas moléculas incidentes. Se focamos atenção sobre um elemento de área dA dentro do gás a uma distância infinitesimal da parede, então o cálculo acima é equivalente a encontrar o momento molecular médio que é transportado por unidade de tempo através da superfície, da esquerda para a direita enquanto as moléculas atravessam essa superfície de ambas as direções. Denotamos por $\mathbf{G}^{(+)}$ o momento molecular médio atravessando essa superfície dA por unidade de tempo, da esquerda para a direita, e por $\mathbf{G}^{(-)}$ o momento molecular médio atravessando essa superfície dA por unidade de tempo, da direita para a esquerda. Temos então simplesmente,

$$\bar{\mathbf{F}} = \mathbf{G}^{(+)} - \mathbf{G}^{(-)}. \quad (134)$$

Para calcularmos $\mathbf{G}^{(+)}$, consideramos o elemento de superfície dA no gás e focamos atenção nas moléculas com velocidade entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ (ver figura 18, que é semelhante à figura 11). O número médio dessas moléculas que

atravessam essa área em um tempo infinitesimal dt , é novamente o número médio dessas moléculas contidas no cilindro de volume $[dAvdt \cos \theta]$, isto é, igual a $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}[dAvdt \cos \theta]$. Multiplicando esse número pelo momento $m\mathbf{v}$ de cada molécula, e dividindo pelo tempo dt , obtemos o momento médio transportado através da área dA por unidade de tempo, por moléculas com velocidade no intervalo entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Somando sobre todas as moléculas que atravessam essa área da esquerda para a direita, isto é, sobre todas as velocidades moleculares com $v_z > 0$, obtemos então para o momento molecular total médio $\mathbf{G}^{(+)}$ transportado através dessa área da esquerda para a direita o resultado,

$$\mathbf{G}^{(+)} = \int_{v_z > 0} f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}dAv \cos \theta (m\mathbf{v}),$$

ou,

$$\mathbf{G}^{(+)} = dA \int_{v_z > 0} f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}|v_z|(m\mathbf{v}), \quad (135)$$

em que escrevemos $v_z = v \cos \theta$, e onde a integração é sobre todas as velocidades com $v_z > 0$. Uma expressão semelhante nos dá o momento molecular médio total $G^{(-)}$ transportado através dessa área da direita para a esquerda, exceto que a integração agora deve ser feita sobre todas as moléculas com $v_z < 0$. Portanto,

$$\mathbf{G}^{(-)} = dA \int_{v_z < 0} f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}|v_x|(m\mathbf{v}), \quad (136)$$

Fig. 17. Um elemento de área dA da parede do recipiente e uma superfície de área dA dentro do gás, próxima da parede.

Fig. 18. Moléculas atravessando uma superfície dA em um gás da esquerda para a direita (+) e da direita para a esquerda (-). Notemos que a altura dos cilindros tende a zero se $dt \rightarrow 0$.

A força (134) é então dada pelo momento médio *resultante* transportado através da superfície, isto é, subtraindo (136) de (135). Mas em (135), onde a integração é apenas sobre os valores positivos de v_z , podemos simplesmente colocar $|v_z| = v_z$ no integrando. Em (136), onde a integração é apenas sobre valores negativos de v_z , podemos colocar $|v_z| = -v_z$ no integrando. Portanto, (134) nos dá simplesmente,

$$\bar{\mathbf{F}} = \mathbf{G}^{(+)} - \mathbf{G}^{(-)} = dA \int_{v_z > 0} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} v_z (m\mathbf{v}) + dA \int_{v_z < 0} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} v_z (m\mathbf{v}),$$

ou,

$$\bar{\mathbf{F}} = dA \int f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} v_z (m\mathbf{v}), \quad (137)$$

em que as duas integrais são combinadas para fornecer uma única integral sobre *todas* as velocidades possíveis. A equação (137) é uma expressão bastante geral e é válida mesmo se o gás não está em equilíbrio, isto é, mesmo se f é completamente arbitrária.

Se o gás está em equilíbrio, então $f(\mathbf{v})$ é apenas uma função de $v \equiv |\mathbf{v}|$. Notemos primeiro que,

$$\bar{F}_x = dAm \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_z v_x = 0, \quad (138)$$

pois o integrando é ímpar, possuindo sinais opostos para $+v_z$ e $-v_z$. A equação acima expressa o fato óbvio que não pode haver força tangencial média sobre a parede em uma situação de equilíbrio. A força média normal, é claro, não se anula. Medida por unidade de área nos dá a pressão média, que é então por (137), igual a,

$$\bar{p} = \frac{\bar{F}_z}{dA} = \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) m v_z^2,$$

ou,

$$\bar{p} = nm \overline{v_z^2}. \quad (139)$$

Aqui usamos a definição,

$$\overline{v_z^2} \equiv \frac{1}{n} \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_z^2.$$

Por simetria, $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$, logo,

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = 3\overline{v_z^2}.$$

Portanto (139) pode ser escrita como,

$$\bar{p} = \frac{1}{3} nm \overline{v^2}. \quad (140)$$

Isso concorda substancialmente com nossa estimativa (133), exceto que a média agora é feita mais cuidadosamente, de modo que aparece $\overline{v^2}$ em vez de

\bar{v}^2 . Como \bar{v}^2 é relacionado com a energia cinética média K de uma molécula, (140) implica a relação geral,

$$\bar{p} = \frac{2}{3}n \left(\frac{1}{2}m\bar{v}^2 \right) = \frac{2}{3}n\bar{K}, \quad (141)$$

isto é, a pressão média é igual a 2/3 da energia cinética média por unidade de volume do gás.

Até agora ainda não fizemos uso do fato de a densidade em número média de moléculas $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ ser dada pela distribuição de Maxwell. As expressões (139) a (141) são portanto válidas mesmo se f é dada pelas distribuições de equilíbrio quanto-mecânicas de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein, que serão discutidas no capítulo 9. Essa informação nos permite calcular explicitamente \bar{v}^2 e é equivalente a usar o resultado do teorema da equipartição que $\bar{K} = 3kT/2$. Então (141) fica,

$$\bar{p} = nkT, \quad (142)$$

de modo que obtemos novamente a equação de estado de um gás ideal clássico.

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).