

Capítulo 4

Mecânica Estatística

O objetivo principal da mecânica estatística é relacionar as propriedades microscópicas de sistemas físicos (seus estados quânticos) com suas propriedades macroscópicas ou termodinâmicas (temperatura, pressão, etc.). Neste capítulo fazemos um estudo destes conceitos e conexões, derivamos a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann e consideramos o problema da radiação térmica de corpo negro do ponto de vista clássico.

4.1 Estados de Energia

- Considere um sistema qualquer de partículas (átomos, moléculas, gás, osciladores harmônicos, etc.) com energia total E_r .
- Suponha que existam várias maneiras de as partículas do sistema terem essa energia total E_r . Chamamos cada uma dessas maneiras de um *estado* do sistema. Podemos enumerar esses vários estados $r = 1, 2, 3, \dots$
- Os estados microscópicos são ultimamente descritos pelas leis da mecânica quântica (Eq. de Schrödinger) que rege o sistema.

Exemplo: 3 elétrons, cada um com spin na direção z para cima ou para baixo e respectivo momento magnético $+\mu$ ou $-\mu$. Na presença de um campo magnético B , cada elétron tem energia $E = \mu B$ ou $-\mu B$. Se soubermos, por hipótese, que a energia E total do sistema é $+\mu B$, isso significa que dois elétrons tem spin $+$ e um deles $-$. Supondo que os elétrons são *distinguíveis*, os estados possíveis são $(++-)$, $(+-+)$, $(-++)$. Qualquer um desses 3 estados tem a mesma energia $+\mu B$.

- Classicamente, o estado de uma partícula é descrito por sua posição e seu momento linear. De acordo com as leis da mecânica clássica (leis de Newton), uma vez especificado este estado, sabemos como ele evolui no tempo.

Exemplo: Um oscilador harmônico simples:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (4.1)$$

Para uma energia fixa, todos os valores de x e p definidos na equação acima (formando uma elipse no plano $x - p$) são possíveis estados do oscilador com energia E .

- Seja $\Omega(E)$ o número total de estados de um sistema com energia E .
- **Postulado Estatístico Básico:** Em um sistema *isolado*, em *equilíbrio* e com energia E , todos os estados acessíveis, i.e. consistentes com a energia E , são igualmente prováveis.
- Como consequência, a probabilidade $P(E)$ de o sistema ter energia E é proporcional ao número de estados $\Omega(E)$ com essa energia:

$$P(E) = C\Omega(E) \quad (4.2)$$

- Uma definição importante é a *entropia* S de um sistema:

$$S = k_B \ln \Omega(E) \quad (4.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. A entropia é uma medida do número de estados acessíveis de um sistema.

4.2 Temperatura, Pressão, Trabalho e Calor

- Acima, o número de estados pode depender do volume V e do número de partículas N , de forma que $S = S(E, V, N)$. Podemos então tomar E como função de S , V e N :

$$E = E(S, V, N) \quad (4.4)$$

- Uma maneira de alterar a energia de um sistema (e.g. no caso em que $E = E(V)$) é realizando trabalho dW sobre ele. Em termos da pressão P feita pelo sistema quando ele vai de um volume V a outro $V + dV$ temos que o trabalho realizado *pelo* sistema é

$$dW = Fds = (P A)ds = P(A dS) = PdV \quad (4.5)$$

- Ao fazer esse trabalho, a energia do sistema varia de $dE = -dW = -PdV$, e temos

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad (4.6)$$

- No caso em que não há mudança no número de partículas de um sistema ($dN = 0$), a única outra forma de alterar a energia do sistema é quando ele absorve/dá calor dQ do/ao meio. O calor dQ é então definido como a variação na energia que não seja devida ao trabalho:

$$dE = -dW + dQ \quad \rightarrow \quad dQ = dE + dW \quad (4.7)$$

- Por outro lado, o elemento diferencial dE é dado por

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial N} dN \quad (4.8)$$

- Definimos

$$T \equiv \frac{\partial E}{\partial S} : \text{ Temperatura} \quad (4.9)$$

$$P \equiv -\frac{\partial E}{\partial V} : \text{ Pressão} \quad (4.10)$$

$$\mu \equiv \frac{\partial E}{\partial N} : \text{ Potencial Químico} \quad (4.11)$$

em termos dos quais o elemento dE fica

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (4.12)$$

- No caso em que $dN = 0$, temos então

$$dE = TdS - dW \quad (4.13)$$

e comparando com a Eq. 4.7, temos que o calor é dado por

$$dQ = TdS \quad (4.14)$$

- Note que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \quad (4.15)$$

e podemos definir a grandeza β , que aparecerá em cálculos posteriores

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \equiv \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \quad (4.16)$$

- Como $E = E(S, V, N)$, podemos inverter essa relação em termos da entropia $S = S(E, V, N)$. Para essa função temos

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN \quad (4.17)$$

- E definimos

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} : \text{ Temperatura} \quad (4.18)$$

$$\frac{P}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial V} : \text{ Pressão} \quad (4.19)$$

$$\frac{\mu}{T} \equiv -\frac{\partial S}{\partial N} : \text{ Potencial Químico} \quad (4.20)$$

que, usando $S = k_B \ln \Omega(E, V, N)$ e $\beta = (k_B T)^{-1}$, são equivalentes a

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \quad (4.21)$$

$$\beta P = \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial V} \quad (4.22)$$

$$\beta \mu = -\frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial N} \quad (4.23)$$

- Em termos destas, o elemento dS fica

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (4.24)$$

ou equivalentemente, como antes,

$$TdS = dE + PdV - \mu dN \quad (4.25)$$

4.3 Equilíbrio Termodinâmico

- No equilíbrio, as propriedades macroscópicas de um sistema não mudam. Isso quer dizer que, embora possam haver transições nos estados microscópicos, estes não alteram o estado macroscópico do sistema. Este estado é atingido quando a probabilidade $P(E, V, N)$ atinge seu *máximo*.
- Considere um sistema A com energia E , volume V e N partículas em contato térmico com outro sistema A' com energia E' , volume V' e N' partículas. O sistema combinado $A^0 = A + A'$ tem energia E^0 , volume V^0 e número de partículas N^0 conservados:

$$E^0 = E + E' = \text{constante} \quad (4.26)$$

$$V^0 = V + V' = \text{constante} \quad (4.27)$$

$$N^0 = N + N' = \text{constante} \quad (4.28)$$

- Se A tem energia E , a energia de A' está determinada a ser $E' = E^0 - E$. Similarmente para o volume e número de partículas.
- Denote por $\Omega^0(E, V, N)$ o número de estados do sistema combinado A^0 quando A tem energia E , volume V e N partículas.
- A probabilidade de ter A^0 tal que A tem essas características é

$$P(E, V, N) = C\Omega^0(E, V, N) \quad (4.29)$$

- Seja $\Omega(E, V, N)$ o número de estados de A com energia E , e similarmente $\Omega'(E', V', N') = \Omega'(E^0 - E, V^0 - V, N^0 - N)$ o número de estados de A' com energia E' . Temos então que

$$\Omega^0(E, V, N) = \Omega(E, V, N)\Omega'(E', V', N') \quad (4.30)$$

e, portanto,

$$P(E, V, N) = C\Omega(E, V, N)\Omega'(E', V', N') \quad (4.31)$$

- No equilíbrio, $P(E, V, N)$ é máxima, bem como seu logaritmo:

$$\ln P(E, V, N) = \ln C + \ln \Omega(E, V, N) + \ln \Omega'(E', V', N') \quad (4.32)$$

Portanto,

$$d \ln P = \frac{\partial \ln P}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln P}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln P}{\partial N} dN = 0 \quad (4.33)$$

- Como as variações dE , dV e dN são independentes, cada derivada parcial deve ser nula separadamente:

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \frac{\partial E'}{\partial E} = \beta - \beta' = 0 \rightarrow \beta = \beta' \rightarrow \boxed{T = T'} \quad (4.34)$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial V} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} + \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial V'} \frac{\partial V'}{\partial V} = \beta p - \beta' p' = 0 \rightarrow \boxed{p = p'} \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial N} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} + \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \frac{\partial N'}{\partial N} = -\beta \mu + \beta' \mu' = 0 \rightarrow \boxed{\mu = \mu'} \quad (4.36)$$

ou seja, os dois sistemas tem a mesma temperatura, pressão e potencial químico no equilíbrio.

- Note que

$$k_B \ln P(E) = k_B \ln C + k_B \ln \Omega^0(E) = k_B \ln C + S^0 \quad (4.37)$$

ou seja, maximizar $P(E)$ é equivalente a maximizar a entropia total S^0 , que satisfaz :

$$S^0 = k_B \ln \Omega^0(E) = k_B \ln[\Omega(E)\Omega'(E')] = k_B \ln \Omega(E) + k_B \ln \Omega'(E') = S + S' \quad (4.38)$$

- Portanto, no equilíbrio, $P(E)$ é máxima $\rightarrow S^0 = S + S'$ é máxima $\rightarrow T = T'$, $p = p'$ e $\mu = \mu'$.

4.4 Distribuição de Boltzmann e Função de Partição

- Considere agora um sistema A com energia E e N partículas, em contato com um sistema e A' muito maior do que A , i.e. um *reservatório térmico* com energia $E' \gg E$ e $N' \gg N$ partículas. Desta forma $E^0 = E + E' \gg E$ e $N^0 = N + N' \gg N$.
- Vamos assumir que os volumes V e V' são fixos, e o sistema A troca apenas calor e possivelmente partículas com o reservatório A' . Temos

$$P(E, N) = C' \Omega(E, N) \Omega'(E', N') \quad (4.39)$$

- Vamos agora considerar um estado específico r do sistema A em que ele tem energia E_r e N_r partículas. A probabilidade de obter esse estado fica

$$\begin{aligned} P(E_r, N_r) &= C' \Omega(E_r, N_r) \Omega'(E', N') = C' \Omega'(E^0 - E_r, N^0 - N_r) \\ &= C' \exp[\ln \Omega'(E^0 - E_r, N^0 - N_r)] \end{aligned} \quad (4.40)$$

onde $\Omega(E_r, N_r) = 1$, já que o estado está especificado.

- Expandindo em torno de E^0, N^0 , temos

$$\ln \Omega'(E^0 - E_r, N^0 - N_r) = \ln \Omega'(E^0, N^0) - \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} E_r - \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} N_r + \dots \quad (4.41)$$

e como $E_r \ll E^0$ e $N_r \ll N^0$, podemos desprezar os demais termos da expansão. Usando as definições de β e $\beta\mu$, temos

$$\ln \Omega'(E^0 - E_r, N^0 - N_r) = \ln \Omega'(E^0, N^0) - \beta E_r + \beta \mu N_r + \dots \quad (4.42)$$

Portanto

$$\begin{aligned} P(E_r, N_r) &= C' \exp [\ln \Omega'(E^0, N^0) - \beta E_r + \beta \mu N_r] \\ &= C' \Omega'(E^0, N^0) e^{(-\beta E_r + \beta \mu N_r)} \end{aligned}$$

ou finalmente

$$\boxed{P(E_r, N_r) = C e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}} \quad (\text{Distribuição Grand-Canônica}) \quad (4.43)$$

- O termo $e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$ chama-se *fator de Gibbs*.
- No caso em que não há troca de partículas entre A e o reservatório, o número de estados não depende do número de partículas, e temos apenas

$$\boxed{P(E_r) = C e^{-\beta E_r}} \quad (\text{Distribuição Canônica}) \quad (4.44)$$

- O termo $e^{-\beta E_r}$ chama-se *fator de Boltzmann*.
- Para determinar a constante C , impomos a normalização de $P(E_r)$:

$$\sum_r P(E_r) = C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1 \rightarrow C = \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right)^{-1} \quad (4.45)$$

- Portanto a probabilidade, normalizada fica

$$\boxed{P(E_r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}} \quad (4.46)$$

- Essa distribuição também é conhecida como **Distribuição de Maxwell-Boltzmann**. Ela diz que valores de $E_r \gg k_B T$ são exponencialmente suprimidos/improváveis.
- A somatória nos estados do fator de Boltzmann é chamada função de partição Z :

$$\boxed{Z = \sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (\text{Função de Partição}) \quad (4.47)$$

ou seja

$$P(E_r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (4.48)$$

- O fator de Boltzmann dá a probabilidade de um estado específico r . Se quisermos saber a probabilidade de termos uma energia qualquer entre E e $E + \delta E$, devemos considerar todos os estados entre esses limites:

$$P(E) = \sum_r P(E_r), \quad r \text{ tal que } E < E_r < E + \delta E \quad (4.49)$$

Para δE pequeno, todos os estados tem basicamente a mesma exponencial $e^{-\beta E_r} \sim e^{-\beta E}$, e essa soma dá simplesmente o número de estados $\Omega(E)$ que satisfazem a condição acima vezes a exponencial:

$$P(E) = \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (4.50)$$

4.5 Médias e Vínculos

- As distribuições canônica e grand-canônica podem facilitar o cálculo de médias termodinâmicas, quando temos vínculos na energia e/ou número de partículas do sistema. Por exemplo, se sabemos que a energia total e/ou o número total de partículas é constante.
- Essas distribuições podem ser usadas mesmo em sistemas isolados, que não estão em contato com um reservatório térmico, pois ao retirarmos o sistema em equilíbrio do contato com o reservatório, ele permanecerá em equilíbrio e com os mesmos valores médios das grandezas macroscópicas.
- Por exemplo, suponha que saibamos que a energia do sistema está entre E e $E + \delta E$ e o número de partículas do sistema está entre N e $N + \delta N$, e que existem $\Omega(E, N)$ estados nessas condições. O valor médio de uma grandeza y pode ser calculado usando a **distribuição microcanônica**:

$$\bar{y} = \frac{\sum_r y_r}{\Omega(E, N)} \quad r \text{ tal que } E < E_r < E + \delta E \text{ e } N < N_r < N + \delta N \quad (4.51)$$

Note que temos que impor ambas as condições de energia e no número de partículas na contagem de estados, o que pode ser complicado.

- Similarmente, o valor médio pode ser obtido com a **distribuição canônica**:

$$\bar{y} = \frac{\sum_r y_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad r \text{ tal que } N < N_r < N + \delta N \quad (4.52)$$

Nesse caso só existe a restrição no número de partículas. Caso partículas possam ser criadas e destruídas e não sejam conservadas, não há vínculo no número de partículas. Esse é o caso e.g. da radiação de corpo negro, já que fótons podem ser absorvidos e re-emitidos sem ter seu número conservado.

- Finalmente, o valor médio pode ser obtido com a **distribuição grand-canônica**:

$$\bar{y} = \frac{\sum_r y_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}} \quad (4.53)$$

Nesse caso não há nenhuma restrição nos somatórios. Novamente, caso não haja restrição no número de partículas, tomamos $\mu = 0$ e retornamos à distribuição canônica.

- No caso da distribuição canônica, temos para a energia

$$\bar{E} = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

e como

$$\sum_r E_r e^{-\beta E_r} = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} \left(e^{-\beta E_r} \right) = - \frac{\partial}{\partial \beta} Z$$

temos

$$\bar{E} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (4.54)$$

- Temos também para a pressão:

$$\bar{p} = \frac{\sum_r p_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{\sum_r \left(-\frac{\partial E_r}{\partial V}\right) e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

e como

$$\sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} Z$$

temos

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (4.55)$$

- Por fim, usando a distribuição grand-canônica, temos o número médio:

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{\sum_r N_r e^{-\beta E_r + \alpha N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r + \alpha N_r}}, & \alpha &= \beta \mu \\ &= \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_r e^{-\beta E_r + \alpha N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r + \alpha N_r}}, \\ &= \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha}, & Z_g &= \sum_r e^{-\beta E_r + \alpha N_r}, & \alpha &= \beta \mu \end{aligned} \quad (4.56)$$

4.6 Gas Ideal e Limite Clássico

- Classicamente, os níveis de energia são contínuos e dados pela energia cinética $p^2/2m$ e potencial $U(x)$. No caso unidimensional

$$E(x, p) = \frac{p^2}{2m} + U(x) \quad (4.57)$$

- Os níveis de energia são determinados pela posição x e o momento p , que determinam um plano xp , chamado *espaço de fase*.
- Podemos dividir o espaço de fase em células de tamanho $\delta x \delta p = h$, cada uma definindo um estado r . Classicamente h pode ser arbitrariamente pequeno. Quânticamente, veremos que, devido ao princípio de incerteza, h é uma constante finita, a constante de Planck. Note que h tem unidade de momento angular.
- Para uma energia no intervalo E e $E + dE$, onde dE está associada a intervalos $dxdp$ no espaço de fase, temos

$$\Omega(E) = \Omega(x, p) = \frac{dxdp}{\delta x \delta p} = \frac{dxdp}{h} \quad (4.58)$$

- No caso tridimensional

$$E(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + U(\vec{x}) \quad (4.59)$$

e

$$\Omega(E) = \Omega(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{d^3x d^3p}{h^3} \quad (4.60)$$

- Para um sistema de N partículas

$$E(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \frac{|\vec{p}_1|^2 + \dots + |\vec{p}_N|^2}{2m} + U(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (4.61)$$

e

$$\Omega(E) = \Omega(\vec{x}_i, \vec{p}_i) = \frac{d^3x_1 d^3p_1 \dots d^3x_N d^3p_N}{h^{3N}} \quad (4.62)$$

- Vamos considerar uma partícula do gás, sendo todas as outras o reservatório térmico. E vamos considerar um gás diluído, de modo que podemos tomar a interação nula, i.e. $U = 0$. Para essa partícula, a probabilidade de ter energia em $[E, E + dE]$, ou equivalentemente de ter posição e momento em $[\vec{x}, \vec{x} + d^3x]$ e $[\vec{p}, \vec{p} + d^3p]$ é

$$P(E) = C\Omega(E)e^{-\beta E}$$

$$\rightarrow \boxed{P(\vec{x}, \vec{p})d^3x d^3p = C \frac{d^3x d^3p}{h^3} e^{-\beta(p^2/2m)}} \quad (\text{Gas Ideal}) \quad (4.63)$$

e a constante C é tal que

$$\int d^3x \int d^3p P(\vec{x}, \vec{p}) = 1 \quad (4.64)$$

- A função de distribuição $f(\vec{x}, \vec{p}) = NP(\vec{x}, \vec{p})$ é tal que:

$$f(\vec{x}, \vec{p})d^3x d^3p = \text{número de partículas com posição e momento em } [\vec{x}, \vec{x} + d^3x] \text{ e } [\vec{p}, \vec{p} + d^3p]$$

e é normalizada como

$$\int d^3x \int d^3p f(\vec{x}, \vec{p}) = N \quad (4.65)$$

- A função de partição para 1 partícula fica

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \\ &= \int \frac{d^3x d^3p}{h^3} e^{-\beta(p^2/2m)} \end{aligned} \quad (4.66)$$

- Para o sistema de N partículas

$$\begin{aligned} Z &= \int \frac{d^3x_1 d^3p_1 \dots d^3x_N d^3p_N}{h^{3N}} \exp[-\beta(p_1^2 + \dots + p_N^2)/2m] \\ &= \int \frac{d^3x_1 d^3p_1}{h^3} e^{-\beta(p_1^2/2m)} \dots \int \frac{d^3x_N d^3p_N}{h^3} e^{-\beta(p_N^2/2m)} \\ &= (Z_1)^N \end{aligned} \quad (4.67)$$

Para Z_1 , temos

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int \frac{d^3x d^3p}{h^3} e^{-\beta(p^2/2m)} \\ &= \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta(p^2/2m)} \end{aligned}$$

e como

$$\begin{aligned} \int d^3p e^{-\beta(p^2/2m)} &= \int dp_x e^{-\beta(p_x^2/2m)} \int dp_y e^{-\beta(p_y^2/2m)} \int dp_z e^{-\beta(p_z^2/2m)} \\ &= \left(\int dp_x e^{-\beta(p_x^2/2m)} \right)^3 = \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta/2m}} \right)^3 = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (4.68)$$

temos

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (4.69)$$

Portanto

$$\ln Z = N \ln Z_1 = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] \quad (4.70)$$

- Assim, temos as grandezas termodinâmicas:

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} \quad \rightarrow \quad \boxed{\bar{E} = \frac{3}{2} N k_B T} \quad (4.71)$$

e

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} = \frac{N k_B T}{V} \quad \rightarrow \quad \boxed{\bar{p} V = N k_B T} \quad (4.72)$$

Expressando $N = \nu N_a$, onde ν é o número de mols de partículas e $N_a = 6.02 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro, podemos escrever

$$\bar{p} V = \nu (N_a k_B) T \quad \rightarrow \quad \boxed{\bar{p} V = \nu R T} \quad (4.73)$$

onde $R = N_a k_B = 6.02 \times 10^{23} \cdot 1.38 \times 10^{-23} = 8.31$ J/K é a constante dos gases.

- Note que $N k_B T = (2/3) \bar{E}$ e portanto $\bar{p} = (2/3) \bar{E}/V$. Denotando a densidade de energia $u = \bar{E}/V$, temos

$$\bar{p} = \frac{2}{3} u \quad (4.74)$$

- Posteriormente, consideraremos o gás ideal quântico, tanto para a estatística de Boltzmann, quanto para gases de bósons (e.g. fótons) e férmions (e.g. elétrons).

4.7 Teorema da Equipartição de Energia

- Usando o formalismo desenvolvido até agora, podemos demonstrar um resultado muito importante da termodinâmica, o teorema de equipartição de energia.
- Vamos supor que a energia total E do sistema, que é função das f coordenadas x_1, \dots, x_f e momentos p_1, \dots, p_f , possa ser separada em dois termos:

$$E(x_1, \dots, x_f, p_1, \dots, p_f) = \epsilon_i + E'(x_1, \dots, x_f, p_1, \dots, p_f) \quad (4.75)$$

e que o termo ϵ_i seja da forma

$$\epsilon_i = \epsilon_i(p_i) = bp_i^2, \quad \text{onde } b = \text{constante} \quad (4.76)$$

- Poderíamos também tomar $\epsilon_i = bx_i^2$, e o resultado seria o mesmo. Ou seja, ϵ_i é um termo quadrado de uma das coordenadas ou dos momentos (graus de liberdade) na energia total do sistema.
- O valor médio de ϵ_i fica

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_i &= \frac{\int \epsilon_i e^{-\beta E} dx_1 \dots dp_f dp_i / h^{f+1}}{\int e^{-\beta E} dx_1 \dots dp_f dp_i / h^{f+1}} = \frac{\int \epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i + E')} dx_1 \dots dp_f dp_i}{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} dx_1 \dots dp_f dp_i} \\ &= \frac{\int \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \int e^{-\beta E'} dx_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \int e^{-\beta E'} dx_1 \dots dp_f} = \frac{\int \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} \\ &= \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} (\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i)}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int e^{-\beta b p_i^2} dp_i \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta b}} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta b}} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} \end{aligned}$$

Portanto

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.77)$$

- Obviamente o mesmo teria acontecido com $\epsilon_i = bx_i^2$, pois faríamos a integral em dx_i^2 .
- Equipartição: O valor médio de cada termo (grau de liberdade) na energia, quadrático nas coordenadas ou nos momentos, é igual a $k_B T/2$.

4.8 Distribuição de Velocidades de Maxwell

- Definimos a função de probabilidade de um gás ideal no limite clássico:

$P(\vec{x}, \vec{p}) d^3 x d^3 p$: Probabilidade de uma partícula ter posição e momento em $d^3 x$ e $d^3 p$ ao redor de \vec{x} e \vec{p}

e obtivemos essa probabilidade:

$$P(\vec{x}, \vec{p}) d^3 x d^3 p = C' \frac{d^3 x d^3 p}{h^3} e^{-\beta(p^2/2m)} \quad (4.78)$$

- Similarmente definimos a função de distribuição como:

$f(\vec{x}, \vec{v})d^3x d^3v$: Número médio partículas com posição e velocidade em d^3x e d^3v ao redor de \vec{x} e \vec{v}

que é dada por $f(\vec{x}, \vec{p}) = NP(\vec{x}, \vec{v}/m)$:

$$f(\vec{x}, \vec{v})d^3x d^3v = C d^3x d^3v e^{-\beta(mv^2/2)} \quad (4.79)$$

com C sendo determinada pela normalização

$$\int f(\vec{x}, \vec{v})d^3x d^3v = N \quad (4.80)$$

$$(4.81)$$

Fazendo a integral no volume $V = \int d^3x$, temos

$$\begin{aligned} N &= \int d^3x \int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}) \\ &= CV \int d^3v e^{-\beta(mv^2/2)} \\ &= CV \left(\int dv_x e^{-(\beta m/2)v_x^2} \right)^3 \\ &= CV \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} \\ \rightarrow C &= n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}, \quad \text{onde } n = \frac{N}{V} \end{aligned} \quad (4.82)$$

Portanto a distribuição fica

$$\boxed{f(\vec{v})d^3x d^3v = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta(mv^2/2)} d^3x d^3v} \quad (\text{Distribuição de Maxwell}) \quad (4.83)$$

- Temos também

$f(\vec{x}, \vec{v})d^3v$: Número médio de partículas por unidade de volume com velocidade em d^3v ao redor de \vec{v} .

- Usando $\int d^3v = 4\pi \int v^2 dv$, podemos definir $F(v)dv = 4\pi v^2 f(v)dv$

$F(v)dv$: Número médio de partículas por unidade de volume com velocidade em dv ao redor de $v = |\vec{v}|$.

e temos

$$\boxed{F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} v^2 e^{-\beta(mv^2/2)} dv} \quad (\text{Distribuição de Maxwell}) \quad (4.84)$$

- Na Fig. 4.1, mostramos a distribuição de velocidades $F(v)$, bem como alguns valores médios associados a ela.

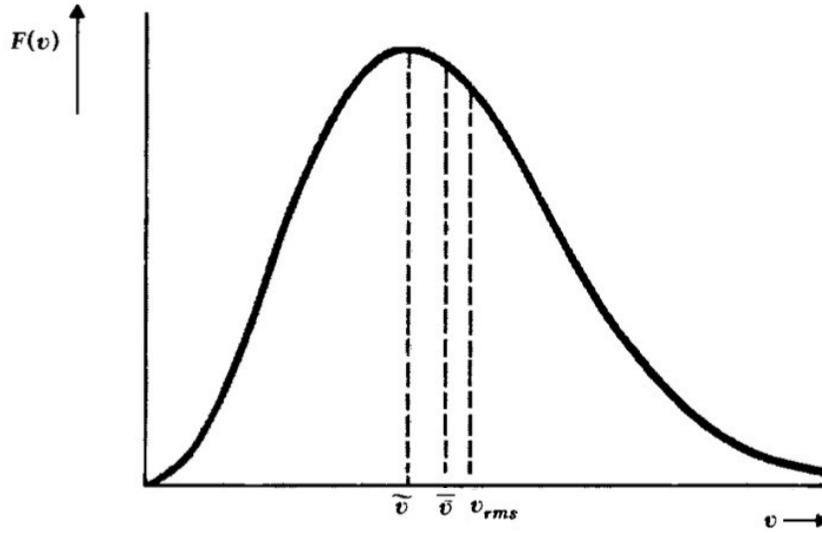


Figura 4.1: Distribuição de velocidades de Boltzmann $F(v)$. Também mostrados o valor médio da velocidade \bar{v} , o valor mais provável \tilde{v} e a raiz quadrada da velocidade quadrática média $v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2}$. (Reif)

4.8.1 Valores médios

- A velocidade média \bar{v} é dada por

$$\begin{aligned}
 \bar{v} &= \frac{\int v f(\vec{v}) d^3v}{\int f(\vec{v}) d^3v} \\
 &= \frac{1}{n} \int v f(\vec{v}) d^3v = \frac{1}{n} \int v F(v) dv \\
 &= \frac{1}{n} \int v 4\pi n \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} v^2 e^{-m\beta v^2/2} dv \\
 &= 4\pi \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} \int v^3 e^{-m\beta v^2/2} dv
 \end{aligned}$$

e como

$$\begin{aligned}
 \int x^3 e^{-ax^2} dx &= -\frac{\partial}{\partial a} \int x e^{-ax^2} dx = -\frac{\partial}{\partial a} \int e^{-ay} \frac{dy}{2} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{-e^{-ay}}{2a} \right) = \left(\frac{-ye^{-ay}}{2a} - \frac{e^{-ay}}{2a^2} \right)_0^\infty = \frac{1}{2a^2}
 \end{aligned} \tag{4.85}$$

temos, com $a = m\beta/2$:

$$\begin{aligned}
 \bar{v} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m\beta}{2}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2}{m\beta}\right)^2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{m\beta}\right)^{1/2} \\
 \rightarrow \quad &\boxed{\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \approx \sqrt{2.55} \frac{k_B T}{m}} \quad (\text{Velocidade média}) \tag{4.86}
 \end{aligned}$$

- Já o valor médio da velocidade ao quadrado fica

$$\begin{aligned}\bar{v}^2 &= \frac{1}{n} \int v^2 f(\vec{v}) d^3v = \frac{1}{n} \int v F(v) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} \int v^4 e^{-m\beta v^2/2} dv\end{aligned}$$

e como

$$\begin{aligned}\int x^4 e^{-ax^2} dx &= \left(-\frac{\partial}{\partial a}\right) \int x^2 e^{-ax^2} dx = \left(-\frac{\partial}{\partial a}\right) \left(-\frac{\partial}{\partial a}\right) \int e^{-ax^2} dx \\ &= \frac{\partial^2}{\partial a^2} \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{\partial^2}{\partial a^2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\partial}{\partial a} \left(-\frac{1}{2} a^{-3/2}\right) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{3}{4} a^{-5/2}\right) = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} a^{-5/2}\end{aligned}\quad (4.87)$$

temos, com $a = m\beta/2$:

$$\begin{aligned}\bar{v}^2 &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m\beta}{2}\right)^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2}{m\beta}\right)^{5/2} = \frac{3}{2} \left(\frac{2}{m\beta}\right) = \frac{3k_B T}{m} \\ \rightarrow &\boxed{v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}}\quad (\text{Raiz da Velocidade quadrática média})\quad (4.88)\end{aligned}$$

- Uma outra quantidade relevante é a velocidade mais provável \tilde{v} , onde $F(v)$ atinge seu pico e definida por

$$\begin{aligned}\frac{dF(v)}{dv} &= 0 \\ 2ve^{-\beta mv^2/2} + v^2(-\beta mv)e^{-\beta mv^2/2} &= 0 \\ v^2 &= \frac{2}{\beta m}\end{aligned}\quad (4.89)$$

ou

$$\boxed{\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}}\quad (\text{Velocidade mais provável})\quad (4.90)$$

Note que todas essas velocidades são da ordem de $\sqrt{k_B T/m}$.

4.9 Radiação Térmica Clássica e Espectro de Corpo Negro

- Estamos interessados em estudar o espectro da radiação térmica, i.e. o espectro da radiação de um ambiente ou corpo à temperatura T , e.g. uma estrela. Como veremos, a maneira como a energia se distribui nas várias frequências desta radiação depende de sua temperatura.
- Um corpo negro ideal absorve toda radiação que incide em sua superfície. Em equilíbrio com o ambiente, ele também emite radiação na mesma temperatura em cada comprimento de onda. Por exemplo, à temperatura ambiente, um corpo negro emite mais radiação no infra-vermelho. A temperaturas mais altas, a radiação predominante passa a ter frequências maiores.

- Podemos então estudar o problema da radiação térmica resultante de qualquer processo físico que leve a um equilíbrio térmico, considerando a radiação emitida por um corpo negro em contato com essa radiação.
- Considere um corpo negro como sendo uma caixa fechada de comprimento L e volume $V = L^3$, contendo radiação eletromagnética em seu interior. Podemos pensar que a radiação térmica ambiente entra por um pequeno buraco na caixa, sendo prontamente absorvida. No equilíbrio a radiação é re-emitida pelos átomos na parede da caixa.
- Sabemos que cargas oscilando (e.g. aceleradas) emitem radiação, portanto, como modelo clássico do corpo negro, tomaremos os átomos de suas paredes como osciladores harmônicos em equilíbrio com a radiação. Classicamente, a energia da radiação depende de sua amplitude E_0 e a energia média de cada oscilador ($E = mv^2/2 + m\omega x^2/2$), pela equipartição, é $k_B T$.
- Como sabemos, classicamente o campo eletromagnético no vácuo dentro da caixa satisfaz a equação de ondas:

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (4.91)$$

cuja solução é dada por

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}_0 e^{i(k \cdot \vec{r} - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{-i\omega t} \quad (4.92)$$

$$\text{onde } k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (4.93)$$

- Como o campo está dentro da caixa, seu valor deve se anular nas bordas superficiais, i.e. quando x ou y ou z forem iguais a 0 ou L .

Ou seja, a solução de ondas se propagando acima na verdade deve se reduzir a uma solução de onda estacionária. Como

$$e^{ik_x x} = \cos(k_x x) + i \sin(k_x x) \quad (4.94)$$

devemos tomar somente a parte $\sin(k_x x)$ que se anula apropriadamente quando $x = 0$. O mesmo vale para y e z . Portanto:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) e^{-i\omega t} \quad (4.95)$$

- Além disso, a solução deve se anular para e.g. $x = L$, o que implica

$$k_x L = n_x \pi \quad n_x = 1, 2, 3, \dots \quad (4.96)$$

e o mesmo para $y = L$ e $z = L$. Portanto é preciso que

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L}, \quad k_y = n_y \frac{\pi}{L}, \quad k_z = n_z \frac{\pi}{L} \quad (4.97)$$

e portanto o número de estados, i.e. o número de maneiras das ondas existirem é enumerado pelos inteiros n_x , n_y e n_z . Note que tomamos $n_x, n_y, n_z > 0$ e portanto $k_x, k_y, k_z > 0$, pois mudando de sinal $k_x \rightarrow -k_x$ temos $\sin k_x x \rightarrow -\sin k_x x$, que corresponde ao mesmo estado, já que basta fazer $\vec{E}_0 \rightarrow -\vec{E}_0$.

- A pergunta que gostaríamos de responder é: qual a energia média dessas ondas em um intervalo de frequência $d\nu$?

A ideia é contar o número de estados possíveis dentro de $d\nu$ e então multiplicar esse número pela energia média de cada estado.

- Precisamos saber então, qual o número de estados possíveis dentro do intervalo de frequência $d\nu$. E como $k = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c$, temos $dk = 2\pi d\nu/c$. Portanto, precisamos saber o número de estados em cada dk_x , etc.
- Como n_x , n_y e n_z contam os estados, quando variamos n_x de Δn_x , produzimos uma variação de k_x dada por $dk_x = \Delta n_x \pi/L$. Portanto, dentro de um intervalo dk_x , cabem

$$\Delta n_x = \frac{dk_x}{\pi} L \text{ estados} \quad (4.98)$$

e similarmente para y e z . Portanto, denotando o número total de estados no intervalo $d^3k = dk_x dk_y dk_z$ por $\Omega_{\vec{k}} d^3k$, temos

$$\Omega_{\vec{k}} d^3k = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{dk_x}{\pi} L \frac{dk_y}{\pi} L \frac{dk_z}{\pi} L = \frac{L^3}{\pi^3} d^3k = \frac{V}{\pi^3} d^3k \quad (4.99)$$

- Gostaríamos agora de saber o número de estados $\Omega_k dk$ em uma camada esférica dk . Lembramos que estamos restritos a valores de k_x, k_y e k_z que são > 0 , ou seja, se restringem ao primeiro octante. Como $d^3k = d\Omega k^2 dk$, podemos integrar no ângulo total e dividir por 8:

$$\Omega_k dk = \Omega_{\vec{k}} \frac{\int_{4\pi} d\Omega}{8} k^2 dk = \frac{V}{\pi^3} \frac{4\pi}{8} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (4.100)$$

ou equivalentemente, em termos de ν :

$$\Omega_\nu d\nu = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2\pi\nu}{c} \right)^2 \frac{2\pi d\nu}{c} = V \frac{4\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (4.101)$$

- Finalmente, notamos que para uma direção de propagação definida por \vec{E}_0 , temos 2 polarizações possíveis para os campos eletromagnéticos, que formam dois possíveis conjuntos de estados da radiação. Por exemplo se a radiação se propaga na direção z , podemos ter E na direção x e B na direção y , ou equivalentemente E na direção y e B na direção $-x$. Devemos então multiplicar o número de estados anteriores por 2 para considerar essas duas possibilidades de polarização, obtendo finalmente:

$$\boxed{\Omega_\nu d\nu = V \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu} \quad (\text{Número de estados em } d\nu) \quad (4.102)$$

ou em termos do comprimento de onda, usando $\nu = c/\lambda$ e $|d\nu| = c/\lambda^2 d\lambda$:

$$\boxed{\Omega_\lambda d\lambda = V \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda} \quad (\text{Número de estados em } d\lambda) \quad (4.103)$$

- Como todos esses estados são igualmente prováveis, a energia média para a radiação com frequência no intervalo $d\nu$ fica:

$$U(\nu)d\nu = \epsilon \Omega_\nu d\nu = \epsilon V \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (4.104)$$

e portanto a densidade de energia $u = U/V$ no intervalo $d\nu$ fica

$$u(\nu)d\nu = \epsilon \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (4.105)$$

e

$$u(\lambda)d\lambda = \epsilon \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda \quad (4.106)$$

onde ϵ é a energia média de cada oscilador com frequência ν (assumindo que a onda emitida pelo corpo negro tem mesma frequência que o átomo oscilante). Classicamente, a energia de cada estado da radiação não depende de sua frequência, mas sim de sua amplitude de onda, que é determinada pelos átomos osciladores das paredes do corpo negro. Da mesma forma, classicamente a energia média de cada oscilador é simplesmente $\epsilon = k_B T$. Portanto, classicamente, temos

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (\text{Radiação Térmica Clássica}) \quad (4.107)$$

$$u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} d\lambda \quad (4.108)$$

- Esse resultado indica um grande problema, pois a densidade de energia vai a infinito em altas frequências, i.e. na parte ultra-violeta do espectro. Esse problema é conhecido como a **catástrofe do ultra-violeta**, já que a densidade de energia total em todas as frequências seria

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty u(\nu)d\nu \propto \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty ! \\ &= \int_0^\infty u(\lambda)d\lambda \propto \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\lambda^4} = \infty ! \end{aligned}$$

Obviamente a densidade de energia real não é infinita, e algo está errado no cálculo clássico. Ou erramos na contagem do número de estados, ou na energia média de cada oscilador.

- Veremos no próximo capítulo, que o erro está em assumir que a energia de cada oscilador é $k_B T$. Em 1900, Max Planck resolveu este problema, obtendo a densidade de energia correta do corpo negro e dando início à Física Quântica, um novo ramo da Física que revolucionou vários conceitos clássicos tidos como verdades absolutas até então.