

GÁS IDEAL QUÂNTICO

Um sistema quântico de N partículas idênticas pode ser representado pela função de onda

$$\Psi = \Psi(q_1, \dots, q_N), \quad (1)$$

onde q_j designa todas as coordenadas da partícula j (posição e spin, por exemplo). No entanto, nem todas as funções de onda desse tipo, que satisfazem a equação de Schrodinger independente do tempo, são representações aceitáveis de um sistema quântico. Exige-se também a propriedade de simetria,

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N), \quad (2)$$

indicando que o estado quântico do sistema não se altera quando se trocam as coordenadas de duas partículas. As funções de onda *simétricas* estão associadas a partículas de *spin inteiro* (fótons, fônons, mágnons, átomos de He^4). Essas partículas são denominadas *bósons* e obedecem a chamada *estatística de Bose-Einstein*. As funções de onda *anti-simétricas* estão associadas a partículas de *spin semi-inteiro* (elétrons, prótons, nêutrons, átomos de He^3). Essas partículas são denominadas *férmions* e obedecem a *estatística de Fermi-Dirac*.

Vamos, por exemplo, considerar um sistema de apenas duas partículas idênticas e independentes (ou seja, praticamente não-interagentes), dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad , \quad (3)$$

onde

$$\mathcal{H}_j = \frac{1}{2m} \vec{p}_j^2 + V(\vec{r}_j) \quad , \quad (4)$$

para $j = 1$ ou $j = 2$. As autofunções do hamiltoniano \mathcal{H} , correspondentes a uma dada energia E , podem ser escritas na forma de um produto, $\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2)$, tal que

$$\mathcal{H}_1 \psi_{n_1}(\vec{r}_1) = \varepsilon_{n_1} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \quad (5)$$

e

$$\mathcal{H}_2 \psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \varepsilon_{n_2} \psi_{n_2}(\vec{r}_2) \quad , \quad (6)$$

com

$$E = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} \quad . \quad (7)$$

Os estados quânticos aceitáveis do sistema, no entanto, são representados pelas combinações lineares simétrica e anti-simétrica desse produto,

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) \right] \quad (8)$$

e

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) \right] \quad (9)$$

Vamos chamar $\psi_n(\vec{r})$ de *orbital* ou *estado de partícula única*. Note que $\Psi_A = 0$ quando $n_1 = n_2$. Portanto, no caso de férmions não pode haver duas partículas no mesmo orbital (ou seja, com o mesmo conjunto de números quânticos), de acordo com o *princípio de exclusão de Pauli*. Todas as evidências experimentais apóiam essa grande classificação das partículas em bósons (funções de onda simétricas) ou férmions (funções anti-simétricas). Tem havido esforços para a consideração de estatísticas intermediárias, que permanecem, no entanto, como simples especulações matemáticas.

A título de ilustração, vamos agora construir explicitamente os estados quânticos de um sistema de *duas* partículas idênticas e independentes supondo que os números quânticos dos orbitais (n_1 e n_2) possam assumir apenas *três* valores distintos (que vamos chamar 1, 2 e 3). Temos então as seguintes possibilidades:

- (i) se as partículas forem bósons, há seis estados quânticos do sistema, relacionados na tabela abaixo (onde as letras A e B designam as partículas).

1	2	3	
A, B	–	–	$\psi_1(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)$
–	A, B	–	$\psi_2(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)$
–	–	A, B	$\psi_3(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2)$
A	B	–	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)]$
–	A	B	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_2(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_1)]$
A	–	B	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_1)]$

Nesse caso, embora as letras A e B tenham sido usadas para indicar as partículas, a troca de A por B não leva a um novo estado do sistema (isto é, as partículas são indistinguíveis). Há, portanto, apenas esses seis estados disponíveis para o sistema;

- (ii) se as partículas forem férmions, vamos ter apenas três estados quânticos acessíveis ao sistema, devidamente indicados na tabela abaixo.

1	2	3	
A	B	–	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)]$
–	A	B	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_2(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_1)]$
A	–	B	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_1)]$

Poderíamos ainda introduzir, como ilustração, um caso semiclassico, em que não se exigem propriedades de simetria das funções de onda. Nesse caso, as partículas são distinguíveis e teríamos a chamada *estatística de Maxwell-Boltzmann*.

Vamos ver mais adiante que essa estatística corresponde, de fato, ao limite clássico das estatísticas de Bose-Einstein e Fermi-Dirac. A tabela abaixo representa esquematicamente os nove estados desse gás de duas partículas distinguíveis.

1	2	3
A, B	-	-
-	A, B	-
-	-	A, B
A	B	-
B	A	-
-	A	B
-	B	A
A	-	B
B	-	A

8.1 ORBITAIS DE UMA PARTÍCULA LIVRE

Vamos, inicialmente, considerar uma partícula de massa m , em uma dimensão, numa região de comprimento L (isto é, com a coordenada x entre 0 e L). Levando em conta apenas as coordenadas de posição, o orbital $\psi_n(x)$ é dado pela solução da equação de Schroedinger,

$$\mathcal{H}\psi_n(x) = \epsilon_n \psi_n(x), \quad (10)$$

onde

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (11)$$

Temos, portanto, soluções da forma

$$\psi_n(x) = C e^{ikhx} \quad \text{com} \quad \epsilon_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (12)$$

A quantização da energia é introduzida por meio das condições de contorno. Por pura conveniência, vamos adotar condições periódicas de contorno (como estamos interessados na conexão com a termodinâmica, que se verifica apenas no

limite termodinâmico, as condições de contorno não devem ter qualquer influência sobre os resultados físicos finais). Então, vamos supor que

$$\psi_n(x) = \psi_n(x + L). \quad (13)$$

Portanto, $\exp(ikL) = 1$, de onde $kL = 2\pi n$, ou seja,

$$k = \frac{2\pi}{L}n, \quad \text{com} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (14)$$

Para L muito grande, o intervalo entre dois valores consecutivos de k é muito pequeno (igual a $2\pi/L$). Podemos, então, substituir uma soma em k por uma integral em dk ,

$$\sum_k f(k) \rightarrow \int \frac{dk}{\frac{2\pi}{L}} f(k) = \frac{L}{2\pi} \int dk f(k). \quad (15)$$

Mais adiante vamos utilizar esse resultado. Apenas precisamos tomar cuidado quando a função $f(k)$ tiver algum tipo de singularidade.

Todos esses resultados podem ser facilmente generalizados para três dimensões. Nesse caso, temos

$$\psi(\vec{r}) = C \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (16)$$

com

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L_1} m_1 \vec{e}_x + \frac{2\pi}{L_2} m_2 \vec{e}_y + \frac{2\pi}{L_3} m_3 \vec{e}_z, \quad (17)$$

onde m_1, m_2 e m_3 são inteiros, \vec{e}_x, \vec{e}_y e \vec{e}_z são vetores unitários ao longo das direções cartesianas e a partícula está dentro de uma caixa de lados L_1, L_2 e L_3 . A energia do orbital será dada por

$$\mathcal{E}_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (18)$$

A transformação de uma soma em uma integral se faz de maneira análoga, mediante relação

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} f(\vec{k}). \quad (19)$$

Até agora construímos os orbitais com base apenas nas coordenadas de posição. Pode haver, no entanto, outros graus de liberdade: spin, isospin etc. Para levar em conta o spin, podemos caracterizar um orbital por meio do símbolo $j \equiv (\vec{k}, \sigma)$, que inclui o vetor de onda \vec{k} , associado aos graus de liberdade de translação, e o número quântico de spin σ . Para partículas livres, na ausência de termos de spin no operador hamiltoniano, o espectro de energia continua sendo dado por

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{\vec{k}, \sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (20)$$

Na presença de um campo magnético H , levando em conta a interação entre o spin e o campo, o espectro de energia de uma partícula livre de spin 1/2 será dado por

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{\vec{k}, \sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B H \sigma, \quad (21)$$

onde a constante μ_B é o magneton de Bohr e a variável de spin σ pode assumir os valores ± 1 .

A linguagem dos orbitais é muito interessante para tratar situações em que as partículas têm uma estrutura interna complexa, como no caso de um gás diluído de moléculas diatômicas. Os modelos clássicos para um gás de moléculas diatômicas (um rotor rígido em três dimensões ou um rotor com eixo vibrante, que já foram propostos nos exercícios) são incapazes de explicar o comportamento de certas grandezas termodinâmicas, como a dependência do calor específico a volume constante com a temperatura. O hamiltoniano de uma molécula diatômica pode ser escrito na forma de uma soma de vários termos, representando diferentes graus de liberdade, que não se acoplam em primeira aproximação,

$$\mathcal{H}_{mol} = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{vib} + \dots \quad (22)$$

O primeiro termo representa a translação do centro de massa, caracterizada pelo vetor de onda \vec{k} . O segundo termo se refere aos estados eletrônicos, que podem ser calculados supondo que os núcleos estejam fixos (na chamada aproximação de Born-Oppenheimer). Os estados eletrônicos excitados estão, em geral, muito acima do nível fundamental e praticamente não contribuem para a energia livre

termodinâmica. O termo seguinte, \mathcal{H}_{rot} , corresponde às rotações em torno de um eixo normal ao eixo da molécula, com momento de inércia I (as funções de onda são harmônicos esféricos, caracterizados pelo número quântico de momento angular J e pela sua projeção m_J , com degenerescência $2J + 1$). O termo \mathcal{H}_{vib} representa as vibrações ao longo do eixo da molécula, com uma frequência fundamental ω associada à forma do mínimo do potencial molecular. Levando em conta apenas esses termos, temos

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{k,J,n} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (23)$$

onde n e J percorrem os números inteiros, a partir de zero. Mais adiante vamos ver algumas conseqüências desse resultado.

8.2 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA ESTATÍSTICO

Devido às propriedades de simetria da função de onda, um estado quântico do gás ideal fica inteiramente caracterizado pelo conjunto de números

$$\{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\} \equiv \{n_j\}, \quad (24)$$

onde j designa o estado quântico de um orbital e n_j é o número de partículas no orbital j . No caso de férmions, é claro que $n_j = 0$ ou 1 , para qualquer j . No caso de bósons, no entanto, n_j pode variar de 0 a N , onde N é o número total de partículas. A energia do sistema correspondente ao estado quântico $\{n_j\}$ é dada por

$$E\{n_j\} = \sum_j \varepsilon_j n_j, \quad (25)$$

onde ε_j é a energia do orbital j . O número total de partículas é dado por

$$N = N\{n_j\} = \sum_j n_j. \quad (26)$$

É importante notar que no tratamento estatístico quântico do gás ideal estamos preocupados em saber apenas *quantas* partículas estão em cada orbital. No caso clássico, representado pelo modelo do gás de Boltzmann, em que as partículas são distinguíveis, precisaríamos saber *quais* partículas estão em cada orbital.

No *ensemble canônico*, podemos escrever a função de partição do gás ideal quântico na forma

$$Z = Z(T, V, N) = \sum_{\substack{\{n_j\} \\ (\sum_j n_j = N)}} \exp\left[-\beta \sum_j \varepsilon_j n_j\right], \quad (27)$$

onde o problema reside em calcular a soma (que agora não se fatoriza) sobre os números de ocupação com a restrição imposta pelo número fixo de partículas. Essa situação vai ficar consideravelmente mais simples no ensemble grande canônico devido à ausência de restrições sobre a conservação do número total de partículas.

No *ensemble grande canônico*, temos

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) Z(T, V, N) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \sum_{\substack{\{n_j\} \\ (\sum_j n_j = N)}} \exp[-\beta\varepsilon_1 n_1 - \beta\varepsilon_2 n_2 - \dots] = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_j\} \\ (\sum_j n_j = N)}} \exp[-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2 - \dots]. \end{aligned} \quad (28)$$

Como a soma é inicialmente feita sobre o conjunto de números de ocupação n_1, n_2, \dots , com a restrição de que $N = n_1 + n_2 + \dots$ esteja fixo, mas depois há uma outra soma sobre todos os valores de N , podemos simplesmente fazer uma soma múltipla sobre todos os números de ocupação, sem qualquer tipo de restrição (o que corresponde a um mero rearranjo dos termos dessa soma!). Então, temos

$$\Xi = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp[-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2 - \dots], \quad (29)$$

que agora se fatoriza, podendo ser escrita na forma

$$\Xi = \left\{ \sum_{n_1} \exp[-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1] \right\} \left\{ \sum_{n_2} \exp[-\beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2] \right\} \dots, \quad (30)$$

ou seja,

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu) = \prod_j \left\{ \sum_n \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)n] \right\}. \quad (31)$$

A partir de Ξ , usando o formalismo do ensemble grande canônico, podemos obter expressões para os valores esperados da energia e do número de partículas e escrever uma equação para o grande potencial termodinâmico. O valor esperado $\langle n_j \rangle$ do número de ocupação do orbital j pode ser obtido por meio da relação

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \Xi. \quad (32)$$

Cabe agora distinguir entre os dois tipos possíveis de estatísticas.

Estatística de Bose-Einstein

Nesse caso, a soma em n na equação (31) varia de 0 a ∞ . Então, temos

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)n] = \left\{ 1 - \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}^{-1}. \quad (33)$$

Note que essa soma só pode existir desde que $\exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] < 1$ para qualquer j . Levando em conta que o menor valor de ε_j é 0, temos $\exp(\beta\mu) < 1$, ou seja, o potencial químico μ deve sempre ser negativo. A situação em que $\mu \rightarrow 0^-$ é muito interessante, dando origem ao fenômeno da condensação de Bose-Einstein, que será estudado mais adiante. Temos, então,

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = -\sum_j \ln \left\{ 1 - \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}. \quad (34)$$

A partir da equação (32), obtemos o número médio de ocupação do orbital j ,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] - 1}. \quad (35)$$

A condição $\exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] < 1$ está, portanto, relacionada à exigência física de que $\langle n_j \rangle \geq 0$ para qualquer orbital j .

Estatística de Fermi-Dirac

Nesse caso, n só pode assumir os valores 0 ou 1. Então, temos

$$\sum_{n=0,1} \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)n] = 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)], \quad (36)$$

de onde vem que

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = \sum_j \ln \left\{ 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}. \quad (37)$$

Então,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] + 1},$$

podendo-se notar que $0 \leq \langle n_j \rangle \leq 1$, em concordância com as exigências do princípio de exclusão de Pauli.

As fórmulas no ensemble grande canônico para os dois tipos de partículas (férmions ou bósons) podem ser resumidas pelas seguintes equações:

$$\ln \Xi_{FD, BE} = \pm \sum_j \ln \left\{ 1 \pm \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\} \quad (38)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{FD, BE} = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] \pm 1}, \quad (39)$$

onde FD e BE indicam as estatísticas de Fermi-Dirac e Bose-Einstein, respectivamente, com o sinal $+$ para férmions e o sinal $-$ para bósons. É importante notar que tanto Ξ quanto $\langle n_j \rangle$ estão expressos em termos das variáveis independentes T , V e μ (que, muitas vezes, nem são as variáveis mais adequadas para o problema físico sob consideração). Também é importante lembrar que a conexão entre o ensemble grande canônico e a termodinâmica se faz por meio da correspondência

$$\Xi(T, V, \mu) \rightarrow \exp[-\beta \Phi(T, V, \mu)], \quad (40)$$

no limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$), e que o grande potencial termodinâmico pode ser escrito na forma

$$\Phi(T, V, \mu) = -Vp(T, \mu). \quad (41)$$

8.3 LIMITE CLÁSSICO

Observando a expressão de $\langle n_j \rangle$ para temperaturas baixas (β grande) vemos que: (i) no caso de férmions, $\langle n_j \rangle \approx 1$ para $\varepsilon_j < \mu$, isto é, para os orbitais com energias mais baixas, e $\langle n_j \rangle \approx 0$ para $\varepsilon_j > \mu$ e (ii) no caso dos bósons, $\langle n_j \rangle \approx 0$ para a grande maioria dos orbitais, exceto para as energias mais baixas, quando $\langle n_j \rangle \gg 1$.

Na situação clássica não devemos distinguir entre bósons e férmions (isto é, esperamos obter $\langle n_j \rangle \ll 1$ para qualquer j). Portanto, o caso clássico deve corresponder a um regime em que

$$\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] \gg 1, \quad (42)$$

para qualquer j , ou seja,

$$z = \exp(\beta\mu) \ll 1. \quad (43)$$

Expandindo as equações (38) e (39) para $\exp(\beta\mu)$ pequeno, temos

$$\ln \Xi_{FD, BE} = \sum_j \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \mp \frac{1}{2} \sum_j \exp[-2\beta(\varepsilon_j - \mu)] + \dots \quad (44)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{FD, BE} = \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \left\{ 1 \mp \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] + \dots \right\}. \quad (45)$$

Portanto, o limite clássico fica inteiramente definido pelo termo dominante dessas expressões,

$$\ln \Xi_{cl} = \sum_j \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)], \quad (46)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{cl} = \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)]. \quad (47)$$

Considerando um espectro de energia dado pela equação (20),

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{\vec{k},\sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (48)$$

temos

$$\ln \Xi_{cl} = \sum_{\vec{k},\sigma} \exp\left[-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right]. \quad (49)$$

No limite termodinâmico, a soma nos graus de liberdade de translação pode ser substituída por uma integral. Então, temos

$$\begin{aligned} \ln \Xi_{cl} &= \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \exp\left[-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right] = \\ &= \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \exp(\beta\mu) \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2}\right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (50)$$

onde $\gamma = 2S + 1$ é a degenerescência dos estados de spin. O grande potencial termodinâmico é dado pela expressão

$$\Phi_{cl} = -\gamma V \left(\frac{2\pi m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad (51)$$

que deve ser comparada com o resultado obtido no capítulo 7 (item 7.2.C), no contexto da mecânica estatística clássica, justificando a normalização do volume do espaço de fase clássico pela constante de Planck h e a inclusão do fator de contagem correta de Boltzmann (o fator adicional γ não tem realmente um análogo clássico).

Escrevendo a equação (50) na forma

$$\ln \Xi_{cl} = \gamma V z \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2}\right)^{3/2}, \quad (52)$$

obtemos o número médio de partículas

$$\left\langle \sum_j n_j \right\rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_d = \gamma V z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \rightarrow N, \quad (53)$$

que deve ser identificado com o número termodinâmico N . Portanto, podemos escrever

$$\exp(\beta\mu) = \frac{N}{V} \frac{h^3}{\gamma (2\pi m k_B T)^{3/2}}. \quad (54)$$

Então, o limite clássico deve corresponder a

$$\frac{N}{V} \frac{h^3}{\gamma (2\pi m k_B T)^{3/2}} \ll 1. \quad (55)$$

Para entender o significado dessa última desigualdade, basta observar que

$$\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} = a \quad (56)$$

representa uma distância intermolecular típica e que

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (57)$$

pode ser associado ao “comprimento de onda térmico” de de Broglie. De fato, considerando partículas com uma energia típica $(3/2)k_B T$ e uma velocidade típica $v = \sqrt{3k_B T/m}$, temos a frequência de de Broglie,

$$v = \frac{3k_B T}{2h}, \quad (58)$$

de onde se obtém o comprimento de onda térmico

$$\lambda_T = \frac{v}{\nu} = \frac{2h}{\sqrt{3k_B T m}}, \quad (59)$$

que tem a mesma ordem de grandeza do comprimento λ dado pela equação (57). Então, no limite clássico devemos ter

$$a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda_T = \frac{2h}{\sqrt{3k_B T m}}, \quad (60)$$

de acordo com as expectativas usuais da mecânica quântica. As expressões clássicas devem ser usadas num regime diluído (baixas densidades) e a temperaturas suficientemente altas.

(A) DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

Utilizando a equação (46), podemos eliminar o potencial químico na equação (47) para o valor esperado do número de ocupação $\langle n_j \rangle$ do orbital j . Vamos escrever a equação (46) na forma

$$\ln \Xi_{cl} = z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j). \quad (61)$$

Portanto, o número termodinâmico de partículas deve ser dado por

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_{cl}(\beta, z, V) = z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j). \quad (62)$$

Então, a partir da equação (47) temos

$$\langle n_j \rangle_{cl} = z \exp(-\beta \epsilon_j) = \frac{N \exp(-\beta \epsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \epsilon_j)}. \quad (63)$$

Portanto,

$$\frac{\langle n_j \rangle_{cl}}{N} = \frac{\exp(-\beta \epsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \epsilon_j)}, \quad (64)$$

que é a forma discreta da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann. Uma expressão desse mesmo tipo já foi obtida anteriormente, no contexto do modelo de Boltzmann para um gás ideal clássico com energias discretizadas (sem que, no

entanto, fosse apresentada qualquer justificativa para a discretização das energias). No limite termodinâmico, temos

$$\frac{\langle n_j \rangle_d}{N} \rightarrow p_0(v) dv = \frac{\frac{V}{(2\pi)^3} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3 \bar{k}}{\frac{V}{(2\pi)^3} \int \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3 \bar{k}}. \quad (65)$$

Fazendo $p = mv = \hbar k$, podemos escrever

$$p_0(v) = 4\pi \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \quad (66)$$

como também já foi obtido anteriormente por meio do ensemble canônico clássico.

(B) LIMITE CLÁSSICO NO FORMALISMO DE HELMHOLTZ

A energia livre de Helmholtz deve ser dada pela transformada de Legendre

$$F = \Phi + \mu N, \quad (67)$$

onde o potencial químico é eliminado por meio da equação

$$N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad (68)$$

Utilizando a expressão do grande potencial termodinâmico, dada pela equação (51), temos

$$F = -k_B T N \left\{ 1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T - \ln \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (69)$$

Com $\gamma = 1$ (ou seja, spin nulo), esta é a expressão da energia livre de Helmholtz que se obtém no contexto do ensemble *canônico clássico com as correções que foram introduzidas de forma ad-hoc* (o fator de contagem correta $N!$ e a divisão do elemento $dq dp$ do espaço de fase clássico pela constante de Planck h).

A entropia, como função da temperatura, do volume e do número de partículas, é dada por

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} k_B N \ln T + Ns_0, \quad (70)$$

onde

$$s_0 = \frac{5}{2} k_B - k_B \ln \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{h^2}{2\pi mk_B} \right)^{3/2} \right]. \quad (71)$$

Utilizando a equação de estado $pV = Nk_B T$, podemos escrever a entropia em termos da temperatura, da pressão e do número de partículas, estabelecendo uma fórmula particularmente útil para comparações com dados experimentais. A expressão (70), com a constante correta dada pela equação (71), é conhecida na literatura como equação de Sackur-Tetrode, em consideração aos trabalhos pioneiros da década de 30 que contribuíram para a aceitação definitiva do formalismo canônico da mecânica estatística. Nessa época, já era possível calcular a função de partição canônica de gases diluídos a partir de dados obtidos mediante experiências de espectroscopia. Todas as constantes na expressão da entropia são importantes para as comparações entre a entropia espectroscópica e a entropia termodinâmica, obtida por meio de medidas calorimétricas.

(C) LIMITE CLÁSSICO DA FUNÇÃO CANÔNICA DE PARTIÇÃO

A partir da equação (61) podemos escrever

$$\Xi_{cl} = \exp \left[z \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j) \right] = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{cl}(\beta, V, N), \quad (72)$$

onde $Z_{cl}(\beta, V, N)$ é a função canônica de partição clássica em termos de β , do volume e do número de partículas. Utilizando a definição

$$Z_1 = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j), \quad (73)$$

temos

$$\exp[zZ_1] = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{cl}(\beta, V, N). \quad (74)$$

Portanto, o limite clássico da função canônica de partição deve ser dado por

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left[\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j) \right]^N, \quad (75)$$

que tem exatamente a mesma forma da função canônica de partição do modelo do gás de Boltzmann (incluindo a correção devido ao fator de contagem correta!).

Numa situação em que as partículas tenham uma determinada estrutura interna (como no caso das moléculas poliatômicas), a energia do orbital j pode ser decomposta na forma

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{\bar{k}} + \varepsilon_{\text{int}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_{\text{int}}, \quad (76)$$

onde o segundo termo depende dos graus internos de liberdade. Então, temos

$$Z_1 = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j) = Z_{\text{int}} \sum_{\bar{k}} \exp(-\beta \varepsilon_{\bar{k}}). \quad (77)$$

Portanto,

$$Z_1 = Z_{\text{int}} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \bar{k} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) = Z_{\text{int}} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (78)$$

Para partículas sem nenhuma estrutura interna (ou seja, com $Z_{\text{int}} = 1$), recuperamos o resultado para o gás ideal monoatômico clássico,

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2}, \quad (79)$$

incluindo todas as correções introduzidas anteriormente.

8.4 GÁS DILUÍDO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Desprezando as interações entre os diversos graus de liberdade, a função canônica de partição de um gás *diluído* de moléculas diatômicas pode ser escrita na forma

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3N/2} Z_{\text{int}}^N, \quad (80)$$

onde $m = m_1 + m_2$ é a massa total da molécula. Para a grande maioria das moléculas heteronucleares (isto é, constituídas por dois núcleos distintos), a função de partição interna é dada por

$$Z_{\text{int}} = \gamma_1 \gamma_2 g_e Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}, \quad (81)$$

onde $\gamma_i = (2S_i + 1)$, S_i é o spin do núcleo i ($i = 1, 2$), g_e é a degenerescência do estado fundamental eletrônico e as funções canônicas de rotação e de vibração são dadas pelas expressões

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\beta \hbar^2}{2I} J(J+1)\right] \quad (82)$$

e

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)\right] = \left[2 \operatorname{senh}\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)\right]^{-1}, \quad (83)$$

onde o momento de inércia I e a frequência fundamental ω estão relacionados com os parâmetros moleculares (podendo, em princípio, ser obtidos através de dados espectroscópicos). Observando estas expressões, podemos definir as temperaturas características de rotação e de vibração,

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2k_B I} \quad \text{e} \quad \Theta_v = \frac{\hbar \omega}{k_B}. \quad (84)$$

A equação (83), para o termo vibracional, é idêntica à função canônica de partição do modelo de Einstein, produzindo uma contribuição para o calor específico a volume constante da forma

$$c_{vib} = k_B \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_v/T)}{[\exp(\Theta_v/T) - 1]^2}. \quad (85)$$

Para baixas temperaturas ($T \ll \Theta_v$), o calor específico se anula exponencialmente. Para altas temperaturas ($T \gg \Theta_v$), recuperamos o resultado clássico dado pelo teorema da equipartição, $c_{vib} = k_B$. Na grande maioria das moléculas diatômicas a temperatura característica Θ_v é muito grande, exigindo a utilização dos resultados quânticos para explicar o comportamento experimental (ver tabela seguinte).

No limite de baixas temperaturas ($T \ll \Theta_r$), a função de partição rotacional pode ser desenvolvida em série,

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)\right] = 1 + 3 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right) + \dots \quad (86)$$

Temos então uma contribuição para a energia livre da forma

$$f_{rot} = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{rot} = -3k_B T \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right) + \dots \quad (87)$$

Nesse limite de baixas temperaturas, o calor específico rotacional a volume constante também se anula exponencialmente com a temperatura, de acordo com a expressão assintótica

$$c_{rot} = 12k_B \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right). \quad (88)$$

No limite clássico de altas temperaturas ($T \gg \Theta_r$), o espaçamento entre os níveis rotacionais de energia é muito pequeno. Portanto, substituindo a soma por uma integral na equação (82), recuperamos o resultado clássico, $c_{rot} = k_B$, em concordância com o teorema da equipartição da energia. Nesse regime, no entanto, vamos fazer um cálculo um pouco mais cuidadoso. Dada uma função $\varphi(x)$ bem-comportada, podemos escrever a expansão de Euler-MacLaurin (ver, por exemplo, o capítulo 13 de J. Mathews e R. L. Walker, *Mathematical Methods of Physics*, Amsterdam, W. A. Benjamin, 1965),

$$\sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(x) = \int_0^{\infty} \varphi(x) dx + \frac{1}{2} \varphi(0) - \frac{1}{12} \varphi'(0) + \frac{1}{720} \varphi'''(0) + \dots, \quad (89)$$

que estabelece as condições assintóticas para a transformação de uma soma em uma integral. Utilizando essa expansão, podemos escrever a equação (82) na forma

$$Z_{rot} = \frac{T}{\Theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (90)$$

Portanto, a contribuição rotacional para o calor específico a volume constante é dada por

$$c_{rot} = k_B \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (91)$$

É interessante observar que o calor específico tende ao valor clássico k_B a partir de valores maiores do que k_B . De fato, no caso geral das moléculas diatômicas, o gráfico experimental da contribuição rotacional para o calor específico em função da temperatura exibe um calombo característico antes de atingir o valor clássico (na figura 8.1 esboçamos o calor específico rotacional a volume constante contra a temperatura).

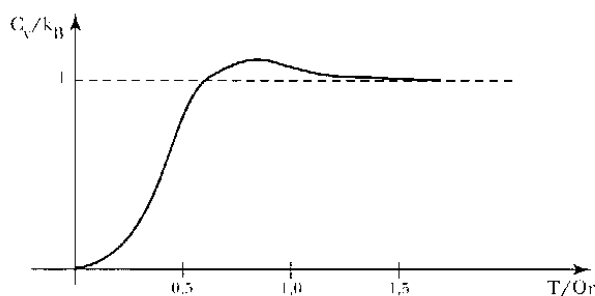


Figura 8.1 Dependência do calor específico rotacional com a temperatura.

Na tabela abaixo indicamos os valores de Θ_r , e de Θ_v para algumas moléculas diatômicas.

Gás	Θ_r (K)	Θ_v ($K \times 10^3$)
H_2	85,4	6,10
N_2	2,86	3,34
O_2	2,07	2,23
CO	2,77	3,07
NO	2,42	2,69
HCl	15,2	4,14

Exceto no caso das moléculas com hidrogênio, a temperatura característica Θ_v é pequena, permitindo a utilização das fórmulas clássicas. Em geral, Θ_v é grande, indicando o congelamento dos graus vibracionais de liberdade. No caso de moléculas homonucleares (como H_2 ou D_2), a análise é um pouco mais complicada, pois temos de levar em conta os requisitos de simetrização dos estados quânticos de partículas idênticas (há um problema famoso envolvendo os isótopos do hidrogênio).

EXERCÍCIOS

1. Obtenha de forma explícita o estado fundamental e o primeiro estado excitado de um sistema de dois bósons livres, de spin nulo, em uma dimensão, dentro de uma região de comprimento L . Repita o problema com dois férmions de spin $1/2$.
2. Mostre que a entropia de um gás ideal quântico pode ser escrita na forma

$$S = -k_B \sum_j \left\{ f_j \ln f_j \pm (1 \mp f_j) \ln(1 \mp f_j) \right\},$$

onde o sinal superior (inferior) se refere a férmions (bósons) e

$$f_j = \langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] \pm 1}$$

é a distribuição de Fermi-Dirac (Bose-Einstein). Mostre que esse resultado também é válido no limite clássico.

3. Mostre que a equação de estado

$$pV = \frac{2}{3} U$$

é válida tanto para bósons quanto para férmions livres (e também no caso clássico) e que um gás ideal ultra-relativístico, com espectro de energia $\varepsilon = c\hbar k$, obedece uma equação de estado semelhante.

4. Considere um gás quântico ideal dentro de um cubo de lado L e suponha que os orbitais das partículas sejam dados por funções de onda que se anulam nas

superfícies desse cubo. Encontre a densidade de estados no espaço \vec{k} . No limite termodinâmico, mostre que se obtêm as mesmas expressões termodinâmicas calculadas com condições periódicas de contorno.

5. Um gás ideal de N átomos de massa m está contido dentro de um recipiente de volume V , a uma dada temperatura T . Calcule o potencial químico desse gás no limite clássico.

Considere agora um “gás bidimensional”, constituído por N_A partículas livres adsorvidas sobre uma superfície de área A . A energia de uma partícula adsorvida é dada por

$$\varepsilon_A = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \varepsilon_0,$$

onde \vec{p} é o momento (bidimensional) e $\varepsilon_0 > 0$ é a energia de ligação que mantém a partícula presa à superfície. No limite clássico, calcule o potencial químico μ_A do gás adsorvido.

A condição de equilíbrio entre as partículas adsorvidas na superfície e as partículas do gás tridimensional pode ser expressa em termos dos respectivos potenciais químicos. Utilize essa condição para encontrar a densidade superficial de partículas adsorvidas em termos da temperatura e da pressão p exercida pelo gás envolvente.

6. Obtenha uma expressão para a entropia por partícula, em termos da temperatura e da densidade, para um gás ideal monoatômico clássico de N partículas de spin S adsorvidas sobre uma superfície de área A . Obtenha os valores esperados de \mathcal{H} , \mathcal{H}^2 e \mathcal{H}^3 , onde \mathcal{H} é o hamiltoniano do sistema. Quais as expressões do segundo e do terceiro momentos do hamiltoniano em relação ao seu valor médio?
7. Considere uma mistura homogênea de dois gases ideais monoatômicos, a temperatura T , dentro de um recipiente de volume V . Suponha que existam N_A partículas do gás A e N_B partículas do gás B . Escreva inicialmente uma expressão para a grande função de partição desse sistema (que deve depender de T , V e dos potenciais químicos μ_A e μ_B). No limite clássico, obtenha expressões para a função canônica de partição, a energia livre de Helmholtz F e a pressão p do gás. Mostre que $p = p_A + p_B$ (Lei de Dalton), onde p_A (p_B) é a pressão (parcial) que teria o gás A (B) se ocupasse sozinho todo o volume do recipiente.
8. Em determinadas condições, as amplitudes das vibrações de uma molécula diatômica podem-se tornar muito grandes, exibindo certo grau de anarmoni-

cidade. Nesse caso, os níveis vibracionais de energia podem ser dados aproximadamente pela expressão

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - x \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega,$$

onde x é o parâmetro de anarmonicidade. Obtenha uma expansão, até a primeira ordem em x , para o calor específico vibracional desse sistema.

9. A energia potencial entre os átomos de uma molécula de hidrogênio pode ser representada pelo potencial de Morse,

$$V(r) = V_0 \left\{ \exp\left[-\frac{2(r-r_0)}{a}\right] - 2 \exp\left[-\frac{r-r_0}{a}\right] \right\},$$

onde $V_0 = 7 \times 10^{-19} \text{ J}$, $r_0 = 8 \times 10^{-11} \text{ m}$ e $a = 5 \times 10^{-11} \text{ m}$. Calcule as temperaturas características de vibração e de rotação e compare com os dados da tabela da seção 8.4.