



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA
AFRO-BRASILEIRA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM LICENCIATURA EM FÍSICA**

ROGELANDIO FRANCISCO DA COSTA

**DEDUÇÃO DA LEI DOS GASES IDEAIS PARTINDO DA EQUAÇÃO DE
SCHRÖDINGER**

ACARAPE

2019

ROGELANDIO FRANCISCO DA COSTA

DEDUÇÃO DA LEI DOS GASES IDEAIS PARTINDO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Licenciatura em Física do INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA da UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA AFRO-BRASILEIRA, como requisito parcial à obtenção do grau de Graduação em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Levi Rodrigues Leite

ACARAPE

2019

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Costa, Rogelandio Francisco da.

C87d

Dedução da Lei dos Gases Ideais Partindo da Equação de Schrödinger / Rogelandio Francisco da Costa. - Redenção, 2019.
39f: il.

Monografia - Curso de Física, Instituto De Ciências Exatas E Da Natureza, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2019.

Orientador: Prof. Levi Rodrigues Leite.

1. Física. 2. Gás ideal. 3. Demonstração. 4. Mecânica Quântica. 5. Termodinâmica. I. Leite, Levi Rodrigues. II. Título.

CE/UF/BSCA

CDD 530

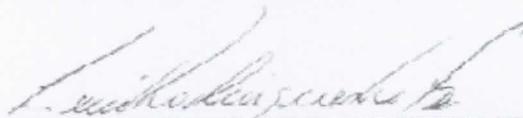
ROGELANDIO FRANCISCO DA COSTA

DEDUÇÃO DA LEI DOS GASES IDEAIS PARTINDO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

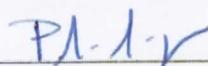
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Licenciatura em Física do INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA da UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA AFRO-BRASILEIRA, como requisito parcial à obtenção do grau de Graduação em Licenciatura em Física.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Levi Rodrigues Leite (Orientador)
Universidade da Integração Internacional da
Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)



Prof. Dr. João Philipe Macedo Braga
Universidade da Integração Internacional da
Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)



Prof. Dr. Aristeu Rosendo Pontes Lima
Universidade da Integração Internacional da
Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Este trabalho é dedicado a Deus e às crianças adultas, que quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.

AGRADECIMENTOS

Primeiro começo agradecendo a Deus que é soberano em tudo o que fazemos, ele guia a todos para um caminho melhor, pois ele nos ama. Agradeço a todos os professores da Física, da Matemática, da Biologia, da Química e da área de Humanas pela contribuição na minha formação acadêmica, sem esses profissionais nada disso teria sido possível, lembro também da importância da profissão de professor para o desenvolvimento do nosso futuro.

Desejo fazer também agradecimentos específicos, principalmente aos professores de Física que foram fundamentais na minha formação, a minha família e aos meus amigos de graduação. Começo pelo Prof. Dr. Philippe que esteve presente desde o começo da minha graduação sendo o primeiro professor de Física que tive contato, já na disciplina de Lógica, Conjuntos e Funções.

A Profa. Dra. Sílvia que foi muito importante em disciplinas que considero fundamentais para um bom desenvolvimento de Física teórica, considero a disciplina de Mecânica Quântica muito importante para uma compreensão melhor da natureza e a professora Sílvia foi paciente em mostrar essa notabilidade.

A minha ex-orientadora de iniciação científica Profa. Dra Cinthia agradeço pela oportunidade e confiança de mostrar um mundo novo que foi a Física Médica, as várias histórias que tenho agora é graças a senhora, reavivo também de meus companheiros de bolsa Carlos Havila, Ejakson Vasconcelos, Prof. Dr. Walmir Belinato e o Prof. Dr. Alexandre Paschoal marido da professora Cinthia. Finalizo essa parte agradecendo aos demais professores de Física, Prof. Dr. Aristeu pela colaboração no meu aprendizado, Prof. Dr. Levi pela orientação de TCC, Prof. Dr. Michel pela ajuda em entender o universo lá fora e Profa. Dra. Mylene pela colaboração nas aulas experimentais.

Lembro também da minha família pela contribuição na minha formação, agradeço a meus pais por acreditar em mim. Foram participantes muitos importantes também meus 5 irmãos nessa caminhada. Agradeço aos meus amigos Roberto, Mateus, Ismael, Bianca, Fernandes e Joel pela participação em minha história na graduação, espero encontra-los novamente um dia, foram momentos muito importantes com todos e com toda certeza seram grandes profissionais.

“A imaginação é mais importante que o conhecimento.”

(Albert Einstein)

RESUMO

A Mecânica Quântica e a Termodinâmica são áreas de grande importância para a Física. Nas tradicionais abordagens em sala de aula destas duas áreas, nota-se uma mínima ou até nula conexão entre ambas, o que leva o discente a se perguntar se são áreas independentes entre si e, não sendo, aonde podem se encontrar. Partiremos da mais famosa equação da mecânica quântica, a equação de Schrödinger, e deduziremos a partir dela a lei dos gases ideais, equação clássica da termodinâmica. Desta forma, partindo de uma análise inicialmente microscópica para velocidades não relativísticas obteremos uma equação em termos de grandezas macroscópicas. Desta forma, este trabalho de conclusão de curso tem como objetivo mostrar, a nível de graduação, um exemplo simples que pode ser abordado em sala de aula para ilustrar uma conexão entre estas duas áreas da física.

Palavras-chave: Mecânica Quântica. Termodinâmica. gás ideal. demonstração. Lei

ABSTRACT

Quantum Mechanics and Thermodynamics are areas of great importance in physics. In the traditional classroom approaches of these two areas, there is a minimal or even no connection between the two, which leads the student to ask themselves if these areas are independent one each other and, if not, where they can merge. We will start from the most famous equation of quantum mechanics, Schrödinger's equation, and deduce from it the law of ideal gases, classical equation of thermodynamics. Thus, starting from an initially microscopic analysis for non-relativistic velocities we will obtain an equation in terms of macroscopic quantities. In this way, this monography aims to show, at undergraduate level, a simple example that can be shown in classroom to illustrate a connection between these two areas of physics.

Keywords: Quantum Mechanics. Thermodynamics. gas ideal. demonstration. Law

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Exemplo de estados com o mesmo valor de energia para $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 66$.
Figura extraída da referência (ZEMANSKY; DITTMAN, 1978). 14
- Figura 2 – Total de modos segundos os quais partículas distinguíveis podem ser agrupadas. Figura extraída da referência (ZEMANSKY; DITTMAN, 1978). 14
- Figura 3 – Sistema isolado composto por dois subsistemas. Figura extraída da referência (ZEMANSKY; DITTMAN, 1978). 18

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	Introdução a Física Estatística	13
2.1.1	<i>Distribuição de equilíbrio</i>	15
2.1.2	<i>Significado físico de A e β</i>	17
2.1.3	<i>Função de partição</i>	21
3	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER E A LEI DO GÁS IDEAL	24
3.1	Modelo semi-clássico	24
3.1.1	<i>Função de partição de um gás ideal</i>	26
4	CONCLUSÃO	28
	REFERÊNCIAS	29
	APÊNDICES	30
	APÊNDICE A – Multiplicadores de Lagrange	30
A.1	Introdução	30
	APÊNDICE B – Integrais Gaussianas	32
B.1	Calculando a integral gaussiana	32

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do pensamento científico começou na Grécia antiga. Um dos primeiros filósofos pré-socráticos foi Tales de Mileto (624 - 546 a.C), que considerava a água o elemento primordial para a formação de todas as coisas e assim explicações místicas começam a ser substituídas por modelos físicos, Aristotéles (384 - 322 a.C), Anaxímenes (588-524 a.C.), Empédocles (490 - 430 a.C) e tantos outros que podemos citar também contribuíram nesta mesma linha de abordagem da natureza, isto é, utilizaram elementos naturais para explicar o mundo que os cercavam (PIRES, 2008).

Os atomistas Leucipo e Demócrito imaginaram a matéria como sendo constituída por átomos que são partículas indivisíveis. Após quase dois milênios sem grandes avanços neste assunto, no século XX a idéia apresentada pelos gregos foi dada continuidade, podemos citar como exemplos os seguintes pesquisadores, Dalton que propôs um modelo de átomo assim como os gregos imaginaram, esse modelo ficou conhecido como o "modelo das bolas de bilhar" e explicava perfeitamente a lei das proporções das massas de Proust, porém o mesmo foi sofrendo modificações para satisfazer as observações experimentais e conseqüentemente surgiu um novo modelo que foi o de Thomson que ficou conhecido como "modelo do pudim de passas". Poucos anos depois chegamos a um dos modelos atômicos mais conhecido o modelo de Rutherford-Bohr que é constituído por elétrons que orbitam um núcleo composto de prótons e nêutrons e consolidando a teoria atomística da matéria Einstein torna público seu trabalho de 1905 sobre o movimento Browniano (PIRES, 2008).

Todos eles contribuíram para a descrição da natureza imaginando um conjunto de átomos. No entanto, certos problemas são muito complexos quando abordados pelo formalismo atomístico e desta forma uma nova mecânica surgiu para conseguir abordar problemas com um alto número de partículas: a mecânica estatística.

Assim imagine um corpo macroscópico com uma certa temperatura, quando fazemos essa medição da temperatura na verdade estamos medindo o grau de agitação térmico de várias partículas que constituem o corpo, então chegamos a conclusão que essa medição é em uma linguagem simples uma medida média da temperatura.

As ferramentas necessárias para o desenvolvimento dessa ideia foram ao longo do tempo sendo expostas para solucionar problemas como esse que acabamos de analisar, com o desenvolvimento da Física Estatística e da Mecânica Analítica foi possível compreender essa questão mais a fundo.

A mecânica analítica tem como vantagem resolver problemas que a mecânica newtoniana demonstra grande dificuldade para solucionar. Com a imposição de vínculos que podem depender da posição, da velocidade e a utilização de coordenadas generalizadas pela mesma, foi possível desenvolver uma abordagem diferente da mecânica newtoniana que chegava as mesmas soluções com maior simplicidade em muitos casos.

Já a Mecânica Estatística, foi originada pelo Físico Ludwig Boltzmann (1844 - 1906) para resolver problemas que envolviam uma grande quantidade de partículas da ordem do número de Avogadro.

O nosso objetivo é com essas ferramentas estudar um conjunto N de partículas não interagentes em uma caixa, então partir da equação de Schrödinger e deduzir a lei do gás ideal.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Introdução a Física Estatística

No zero absoluto, um sistema físico ocupa sua configuração de energia permitida mais baixa. Conforme aumentamos a temperatura, a atividade térmica começará a preencher os estados excitados, e isso levanta a seguinte questão: se temos um amplo número de partículas N em equilíbrio térmico à temperatura T , qual é a probabilidade de que uma partícula, selecionada ao acaso, tenha energia específica E_j ? (GRIFFITHS, 2011)

Primeiro como N é da ordem do número de Avogadro fica fisicamente inviável determinar a energia de cada partícula do sistema, embora pela ótica da mecânica clássica estes níveis de energia estejam muito próximos e aparentem ser iguais. Além disso, em um gás real as partículas estão constantemente mudando sua energia o que torna o ato de medir ainda mais complicado.

Para um gás perfeito, ou seja, que respeita a equação do gás ideal, existe um número discreto de energias possíveis para esse gás, mesmo eles sendo muito próximos. O problema fundamental da mecânica estatística no equilíbrio¹ é determinar unicamente as populações desses níveis de energia, ou seja, das populações N_1 que tem energia ε_1 , das populações N_2 que tem energia ε_2 e assim sucessivamente.

Considere o exemplo de um gás em uma caixa de aresta L onde a energia é dada por,

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (2.1)$$

e utilizando a relação,

$$p_x \cdot 2L = n_x \cdot h \quad (2.2)$$

Substituindo a eq. (2.41) na eq. (2.40) e generalizando para mais dimensões, temos

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.3)$$

Desta forma um estado quântico é caracterizado totalmente pelos números $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, um exemplo dado por Guggenheim² com energia $\varepsilon = \frac{66\hbar^2}{8mL^2}$, podemos entender pela figura 1:

¹ O equilíbrio é caracterizado pela temperatura uniformemente distribuída no sistema.

² E.A. Guggenheim, Boltzmann's Distribution Law, Interscience Publishers, Inc. Nova York, 1955.

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

Figura 1 – Exemplo de estados com o mesmo valor de energia para $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 66$. Figura extraída da referência (ZEMANSKY; DITTMAN, 1978).

Portanto este nível de energia possui degenerescência igual a 12, isso significa dizer que existem 12 estados quânticos diferentes com a mesma energia. Denominaremos g_i o número de estados quânticos com a mesma energia e algo interessante de analisar é que g_i é muito maior que o número de partículas N_i que ocupam o referido nível.

$$g_i \gg N_i \quad (2.4)$$

Portanto, é muito improvável encontrar duas partículas em um mesmo estado quântico. A hipótese fundamental da mecânica estatística, é que no equilíbrio todos os estados quânticos possuem a mesma probabilidade de serem acessados. (ZEMANSKY; DITTMAN, 1978; SALINAS, 1997)

Considere N_i partículas distribuídas em qualquer g_i estados quânticos associados a energia ϵ_i . Uma determinada partícula teria g_i opções de estados; uma segunda também teria os mesmos g_i . Desta forma o número total de modos segundo os quais N_i partículas distinguíveis poderiam ser distribuídas seria $g_i^{N_i}$. Por exemplo a figura 2 mostra 6 modos segundo os quais podemos agrupar as partículas:

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

Figura 2 – Total de modos segundo os quais partículas distinguíveis podem ser agrupadas. Figura extraída da referência (ZEMANSKY; DITTMAN, 1978).

No entanto se as partículas fossem todas iguais, ou seja, indistinguíveis³, então haveria apenas um modo de esses estados quânticos serem ocupados, logo dividiríamos por 6 ou 3!. Concluímos que para partículas indistinguíveis os modos segundo os quais as partículas podem ser colocadas é:

$$\frac{g_i^{N_i}}{N_i} \quad (2.5)$$

Foi suposto que as partículas estavam no interior de uma caixa.

2.1.1 Distribuição de equilíbrio

Para um gás ideal existem muitos estados quânticos para um mesmo valor de energia. Então a especificação em um instante de que existe:

N_1 partículas no nível de energia ϵ_1 com degenerência g_1

N_2 partículas no nível de energia ϵ_2 com degenerência g_2

⋮

N_i partículas no nível de energia ϵ_i com degenerência g_i

⋮

Em uma caixa de aresta L e volume V , com um número de partículas N fixo e energia U . Essas informações descrevem o macroestado do gás. A quantidade de modos, Ω , que pode ser acessado este macroestado é definido da seguinte forma:

$$\Omega = \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \dots \quad (2.6)$$

Essa grandeza recebe o nome de número de microestados do sistema. Se admitirmos que V, N e U são constantes, então o estado de equilíbrio do sistema corresponde a um valor

³ No sentido que possuem carga, massa e spin iguais.

de máximo para Ω . Para encontrarmos um máximo para Ω , utilizamos a aproximação de Stirling (ZEMANSKY; DITTMAN, 1978) dado por:

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x \quad (2.7)$$

Calculemos o logaritmo de Ω ,

$$\ln \Omega = \ln \left(\frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2}}{N_1! N_2! \dots} \right) \quad (2.8)$$

Utilizando a aproximação de Stirling, temos:

$$\sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i = \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N$$

tal que $N = \sum_i N_i$. Como o número de partículas N e a energia U são fixos, então:

$$\sum_i N_i = N = \text{constante} \quad (2.9)$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U = \text{constante} \quad (2.10)$$

Como o problema é encontrar um máximo de uma função sujeita as restrições, devemos utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange. Fazendo a diferencial de $\ln \Omega$;

$$d \ln \Omega = d \left(\sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} \right) = \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum_i \frac{N_i^2}{g_i} \left(-\frac{g_i}{N_i^2} \right) dN_i$$

$$d \ln \Omega = \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i \quad (2.11)$$

Lembrando que $d \sum_i N_i = dN = 0$. Igualando a zero a eq. (2.50) e diferenciando as equações (2.48) e (2.49), temos;

$$\ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \dots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \dots = 0$$

$$dN_1 + dN_2 + \dots + dN_i + \dots = 0$$

$$\varepsilon_1 dN_1 + \varepsilon_2 dN_2 + \dots + \varepsilon_i dN_i + \dots = 0$$

Multiplicando por $\ln A$ a segunda equação e a terceira por $-\beta$, temos;

$$\ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \dots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \dots = 0$$

$$\ln A dN_1 + \ln A dN_2 + \dots + \ln A dN_i + \dots = 0$$

$$-\beta \varepsilon_1 dN_1 - \beta \varepsilon_2 dN_2 - \dots - \beta \varepsilon_i dN_i - \dots = 0$$

Somando as três equações e igualando a zero,

$$\left(\ln \frac{g_1}{N_1} + \ln A \beta \varepsilon_1 \right) dN_1 + \dots + \left(\ln \frac{g_i}{N_i} + \ln A - \beta \varepsilon_i \right) dN_i + \dots = 0$$

Como dN_i não são zero separadamente, então o argumento que multiplica dN_i deve ser zero, logo;

$$\ln \frac{g_i}{N_i} + \ln A - \beta \varepsilon_i \quad (2.12)$$

$$N_i = A g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (2.13)$$

Desta forma o número de partículas N_i depende da degeneração do nível e decai exponencialmente com a energia ε_i .

2.1.2 Significado físico de A e β

A população N_i é dado por

$$N_i = A g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (2.14)$$

Somando todos os níveis temos

$$\sum_i N_i = \sum_i A g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2.15)$$

$$N = AZ,$$

onde

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

Z é conhecido como o somatório dos estados quânticos ou a forma como ficou mais conhecida a função de partição. Qual a interpretação física de β ? Veremos que podemos relacionar β com a temperatura do sistema. Para isso considere um sistema fechado formado por dois subsistemas tal que existe uma parede diatérmica separando os mesmos, como ilustra a figura 3.

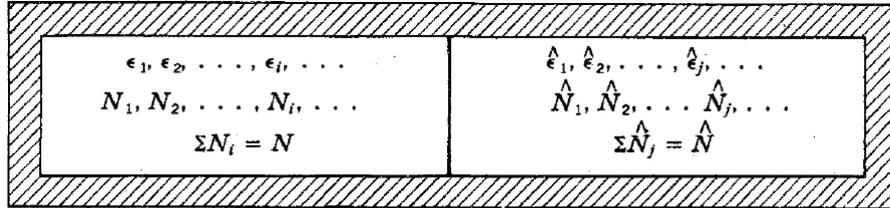


Figura 3 – Sistema isolado composto por dois subsistemas. Figura extraída da referência (ZEMANSKY; DITTMAN, 1978).

O número de microestados do sistema é:

$$\ln \Omega = \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N + \sum_j \hat{N}_j \ln \frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} + \hat{N} \quad (2.16)$$

Como cada amostra é constante o número de moléculas;

$$\sum_i N_i = N = \text{constante} \quad (2.17)$$

$$\sum_j \hat{N}_j = \hat{N} = \text{constante} \quad (2.18)$$

Mas a energia dos subsistemas não é constante. No entanto a energia total do sistema isolado é uma constante.

$$\sum_i \varepsilon_i N_i + \sum_j \hat{\varepsilon}_j \hat{N}_j = U = \text{constante} \quad (2.19)$$

Procedendo como anteriormente, encontramos que:

$$\sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum_j \ln \frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} d\hat{N}_j = 0$$

$$\ln A \sum_i dN_i = 0$$

$$\ln \hat{A} \sum_j d\hat{N}_j = 0$$

$$-\beta \sum_i \varepsilon_i dN_i - \beta \sum_j \hat{\varepsilon}_j d\hat{N}_j = 0$$

Somando todas as equações acima e igualando a zero, temos;

$$\sum_i \left(\ln \frac{g_i}{N_i} + \ln A - \beta \varepsilon_i \right) dN_i + \sum_j \left(\ln \frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} + \ln \hat{A} - \beta \hat{\varepsilon}_j \right) d\hat{N}_j = 0$$

Então chegamos ao resultado,

$$\ln \frac{g_i}{N_i} + \ln A - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (2.20)$$

$$\ln \frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} + \ln \hat{A} - \beta \hat{\varepsilon}_j = 0 \quad (2.21)$$

$$N_i = A g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (2.22)$$

$$\hat{N}_j = \hat{A} \hat{g}_j e^{-\beta \hat{\varepsilon}_j} \quad (2.23)$$

Percebemos que todas as grandezas são diferentes exceto β . Como o sistema tem um fluxo de calor concluímos que β está intimamente relacionado com a temperatura. Sabemos que a entropia de um sistema isolado fechado aumenta quando o mesmo sofre um processo irreversível. Tanto a entropia como o número de microestados tendem a um máximo quando o sistema alcança o equilíbrio. Então deve existir uma relação da entropia com o número de microestados.

Considere dois sistemas termodinâmicos A e B em contato térmico, tal que a entropia e o número de microestados são S_A, Ω_A e S_B, Ω_B . Como a entropia é aditiva, temos;

$$S = S_A + S_B \quad (2.24)$$

No entanto o número de microestados resultante é o resultados da multiplicação dos mesmos,

$$\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B \quad (2.25)$$

Como a entropia e a probabilidade termodinâmica estão relacionados, então deve existir uma função tal que,

$$f(\Omega_A \cdot \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B) \quad (2.26)$$

Uma função que satisfaz a eq. (2.65) é a função logaritmo, logo;

$$S = k \ln \Omega \quad (2.27)$$

Onde k é a constante de Boltzmann. Se utilizarmos a primeira lei da termodinâmica para um processo infinitesimal

$$dQ = dU + PdV \quad (2.28)$$

Sendo um processo estático a relação é verdadeira $dQ = TdS$, tal que o volume é constante, então:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (2.29)$$

Desta forma introduzimos na mecânica estatística o conceito macroscópico de temperatura. Lembrando que,

$$d \ln \Omega = \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i \quad (2.30)$$

$$\ln \frac{g_i}{N_i} = \beta \varepsilon_i - \ln A \quad (2.31)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \sum_i \beta \varepsilon_i dN_i - \ln A \sum_i dN_i \\ &= \beta d \sum_i \varepsilon_i N_i - \ln A \sum_i dN_i = \beta dU \end{aligned}$$

U é a energia total do sistema, então:

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

Concluimos que,

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (2.32)$$

Desta forma nossa suspeita que β dependia da temperatura é confirmada.

2.1.3 Função de partição

Vimos que as populações são dadas,

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

Como encontramos quem é A e β , então;

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (2.33)$$

tal que

$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (2.34)$$

Como a função de partição contém o essencial de informação estatística sobre o sistema, torna-se de grande importância colocar U , S e P em função da mesma. Derivando Z em relação a T , temos;

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V &= \sum_i g_i \left(\frac{\varepsilon_i}{kT^2}\right) e^{-\varepsilon_i/kT} \\ &= \frac{1}{kT} \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \\ &= \frac{Z}{NkT} \sum_i \varepsilon_i N_i \\ &= \frac{ZU}{NkT^2} \end{aligned}$$

Desta forma,

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \quad (2.35)$$

Também sabemos que a entropia é dada por:

$$S = k \ln \Omega$$

de acordo com a equação, temos;

$$\ln \Omega = \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N$$

Logo,

$$S = -k \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i} kN$$

Chegamos a conclusão que,

$$S = Nk \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk \quad (2.36)$$

Nossa última variável é a pressão, utilizando a primeira lei da termodinâmica, temos;

$$TdS = dU + PdV$$

$$P = -\frac{dU}{dV} + T \frac{dS}{dV}$$

Utilizando a relação dada acima da entropia encontramos que a pressão em termos da função de partição.

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (2.37)$$

3 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER E A LEI DO GÁS IDEAL

No limite de baixa densidade de partículas e alta temperatura, o modelo do gás ideal descreve com sucesso o comportamento termodinâmico, em particular a equação de estado é válida. (WASSERMAN, 2012)

$$PV = NkT, \quad (3.1)$$

onde P é a pressão, N é um número fixo de partículas, V é o volume e T a temperatura e k é a constante de Boltzmann.

3.1 Modelo semi-clássico

Resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi = \varepsilon\psi, \quad (3.2)$$

onde o potencial é zero no interior de uma caixa de lados (l_x, l_y e l_z).

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{se } 0 < x < l_x, 0 < y < l_y \text{ e } 0 < z < l_z \\ \infty, & \text{Caso contrário} \end{cases}$$

Utilizando separação de variáveis em coordenadas cartesianas: $\psi(x, y, z) = A(x)B(y)C(z)$,

com

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 A}{dx^2} = \varepsilon_A A; \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 B}{dy^2} = \varepsilon_B B; \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 C}{dz^2} = \varepsilon_C C$$

tal que $\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_C$. Chamando,

$$k_x = \sqrt{\frac{2m\varepsilon_A}{\hbar}}, \quad k_y = \sqrt{\frac{2m\varepsilon_B}{\hbar}}, \quad k_z = \sqrt{\frac{2m\varepsilon_C}{\hbar}}$$

Encontramos que as soluções separáveis podem ser escrita da seguinte forma;

$$A(x) = L_x \text{sen}(k_x x) + G_x \text{cos}(k_x x) \quad (3.3)$$

$$B(y) = L_y \text{sen}(k_y y) + G_y \text{cos}(k_y y) \quad (3.4)$$

$$C(z) = L_z \text{sen}(k_z z) + G_z \text{cos}(k_z z) \quad (3.5)$$

Aplicando as condições de contorno $A(0) = B(0) = C(0) = 0$, então $G_x = G_y = G_z = 0$, e $A(l_x) = B(l_y) = C(l_z) = 0$, conclui-se

$$k_x l_x = n_x \pi, \quad k_y l_y = n_y \pi, \quad k_z l_z = n_z \pi$$

onde os n são números inteiros positivos:

$$n_x = 1, 2, 3, \dots, \quad n_y = 1, 2, 3, \dots, \quad n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Desta forma a solução geral normalizada é:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{l_x l_y l_z}} \text{sen}(k_x x) \text{sen}(k_y y) \text{sen}(k_z z) \quad (3.6)$$

e as energias permitidas são

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right) \quad (3.7)$$

onde (k_x, k_y, k_z) são conhecidos.

Considere agora um sistema com baixa densidade de partículas consistindo de N partículas independentes cada uma com massa m confinada em um volume V . Cada partícula pode ocupar qualquer dos valores microscópicos de energia $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$, com a energia macroscópica dada por,

$$U = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + N_3 \varepsilon_3 + \dots \quad (3.8)$$

onde N_1 é a quantidade de partículas com energia ε_1 e assim sucessivamente, tal que N é a quantidade de partículas total, ou seja,

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N \quad (3.9)$$

3.1.1 Função de partição de um gás ideal

Para aplicarmos a um gás ideal, calculemos primeiro a função de partição,

$$Z = \sum_{\text{níveis}} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (3.10)$$

se somarmos a expressão sobre todos os estados teremos a mesma informação contida na equação acima, ou seja, escrevendo;

$$Z = \sum_{\text{estados}} e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (3.11)$$

Levando em conta somente a energia cinética de translação do sistema dentro de uma caixa fechada de lados l_x, l_y e l_z . A energia de um determinado estado quântico j é dado pela eq. (3.7);

$$\varepsilon_j = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right) \quad (3.12)$$

Então a função de partição transforma-se;

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z=1} e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right)} \quad (3.13)$$

Separando os somatórios, temos;

$$Z = \sum_{n_x=1} e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x^2}{l_x^2} \right)} \sum_{n_y=1} e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_y^2}{l_y^2} \right)} \sum_{n_z=1} e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_z^2}{l_z^2} \right)} \quad (3.14)$$

Podemos substituir a somatória por uma integral, pois uma variação nos valores de n_x, n_y e n_z , produz uma variação no valor da energia que pode ser desprezado, então:

$$Z = \left[\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x^2}{l_x^2}\right)} dn_x \right] \left[\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_y^2}{l_y^2}\right)} dn_y \right] \left[\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_z^2}{l_z^2}\right)} dn_z \right] \quad (3.15)$$

Cada uma das integrais é do tipo:

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (3.16)$$

Logo a função de partição torna-se,

$$Z = \left[\frac{l_x}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \right] \left[\frac{l_y}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \right] \left[\frac{l_z}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \right] \quad (3.17)$$

$$Z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)$$

onde $V = l_x l_y l_z$. Aplicando o logaritmo na função de partição, temos;

$$\ln Z = \ln V + \ln T + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \quad (3.18)$$

Sabemos que a pressão pode ser escrita segundo a eq. (2.76);

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

Fazendo a derivada do logaritmo natural da função de partição chegamos ao seguinte resultado.

$$P = NkT \left(\frac{1}{V} \right)$$

$$PV = NkT \quad (3.19)$$

Que é a equação geral dos gases ideais.

4 CONCLUSÃO

A termodinâmica é uma teoria empírica, foi construída a base de experimentação descrevendo as leis para corpos macroscópicos. O grande objetivo da física estatística é explicar as leis da termodinâmica a partir de considerações do comportamento do imenso número de partículas, bem como a troca de energia entre sistemas. O mundo microscópico é governado pelas leis da mecânica quântica, porém quando tratamos de um número muito grande de partículas da ordem do número de Avogadro o formalismo torna-se inaplicável. Desta forma a física estatística é a chave para sair de uma explicação microscópica de um sistema e chegar aos resultados observados macroscopicamente.

Utilizamos a equação de Schrödinger para encontrar os valores permitidos de energia para um sistema de partículas não interagentes confinadas em uma caixa. Depois precisamos da função de partição, pois ela contém toda a informação estatística do sistema e muitas propriedades do sistema podem estar em função da mesma, como a pressão, energia e a entropia. Assim, foi possível chegar a equação do gás ideal.

Em um curso de graduação essas duas áreas da física parecem esta totalmente desconexas, sem a menor relação de uma com a outra. No entanto, como acabamos de demonstrar existe um caminho possível de sair da mecânica quântica e chegar na termodinâmica. Essa é uma demonstração que pode ser utilizada em um curso de graduação para mostrar que essas duas áreas estão conectadas.

REFERÊNCIAS

- GRIFFITHS, D. **Mecânica Quântica**. 2a. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011. ISBN 978-85-7605-927-1.
- JAILSON. **Integral Gaussiana**. 2016. <<http://www.jailson.mat.br/calculo2/integralgaussiana.pdf>>. Acessado: 13-07-2019.
- LEITHOLD, L. **O cálculo com geometria analítica**. [S.l.]: editora HARBRA Ltda, 1994.
- PIRES, A. **Evolução das ideias da Física**. [S.l.]: Livraria da Física, 2008. ISBN 9788588325968.
- SALINAS, S. **Introdução a Física Estatística Vol. 09**. [S.l.]: EDUSP, 1997. ISBN 9788531403866.
- WASSERMAN, A. L. **Thermal physics : concepts and practice**. New York: Cambridge University Press, 2012. ISBN 978-1-107-00649-2.
- ZEMANSKY, M. W.; DITTMAN, R. H. c. **Calor e termodinâmica**. 5a. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A, 1978.

APÊNDICE A – MULTIPLICADORES DE LAGRANGE

A.1 Introdução

Suponha uma função f das três variáveis x , y e z , sujeitas ao vínculo $g(x, y, z) = 0$. Introduzimos uma nova variável λ , chamada de **multiplicador de Lagrange** e formamos a função auxiliar F para a qual. (LEITHOLD, 1994)

$$F(x, y, z) = f(x, y, z) + \lambda g(x, y, z) \quad (\text{A.1})$$

O problema torna-se em encontrar os pontos críticos da função F de quatro variáveis x , y , z e λ . Os números x , y , z que possibilitam a existência dos extremos relativos de f estão entre esses pontos críticos. Os pontos críticos de F são os números de x , y , z e λ os quais fazem se anularem as quatro derivadas parciais primeiras de F :

$$F_x = 0 \quad F_y = 0 \quad F_z = 0 \quad F_\lambda = 0$$

O método dos multiplicadores de Lagrange mostra-se se considerarmos o problema geral de extremo vinculado. Suponha que queiramos encontrar os extremos relativos de uma função f de três variáveis x , y e z , sujeitos ao vínculo

$$g(x, y, z) = 0 \quad (\text{A.2})$$

Suponha que (A.2) possa ser resolvida para z , para obtermos

$$z = h(x, y)$$

onde h está definida em um disco aberto $B((x_0, y_0); r)$ e $f(x, y, h(x, y))$ tem um extremo relativo em $(x_0, y_0, h(x_0, y_0))$. Suponha também que as derivadas parciais primeiras de f , g e h existam em B e $g_3(x, y, h(x, y))$, as derivadas parciais primeiras f tem um extremo relativo em $(x_0, y_0, h(x_0, y_0))$, as derivadas parciais primeiras de f se anulam nesse ponto. Calculamos essas derivadas parciais pela regra da cadeia (LEITHOLD, 1994),

$$\text{em } (x_0, y_0, h(x_0, y_0)) \quad f_1 + f_3 \frac{\partial h}{\partial x} = 0 \quad \text{e} \quad f_2 + f_3 \frac{\partial h}{\partial y} = 0$$

Se em (A.2) derivarmos implicitamente em relação a x e depois em relação a y e considerarmos z como a função derivável h de x e y , então no ponto (x, y) , no disco aberto B

$$g_1 + g_3 \frac{\partial h}{\partial x} = 0 \quad \text{e} \quad g_2 + g_3 \frac{\partial h}{\partial y} = 0$$

ou, equivalentemente, pois $g_3 \neq 0$ no disco aberto B ,

$$\text{em } (x, y) \text{ de } B \quad \frac{\partial h}{\partial x} = -\frac{g_1}{g_3} \quad \text{e} \quad \frac{\partial h}{\partial y} = -\frac{g_2}{g_3}$$

onde os valores funcionais de g_1, g_2 e g_3 estão em $(x, y, h(x, y))$. Se os valores $\frac{\partial h}{\partial x}$ e $\frac{\partial h}{\partial y}$ forem substituídos nas relações apresentadas acima, então, no ponto $(x_0, y_0, h(x_0, y_0))$

$$f_1 + f_3 \left(-\frac{g_1}{g_3} \right) = 0 \quad \text{e} \quad f_2 + f_3 \left(-\frac{g_2}{g_3} \right) = 0$$

Além disso,

$$f_3 - g_3 \left(\frac{f_3}{g_3} \right) = 0$$

em qualquer ponto onde $g_3 \neq 0$. Assim, em $(x_0, y_0, h(x_0, y_0))$,

$$f_1 + g_1 \left(-\frac{f_3}{g_3} \right) = 0 \quad f_2 + g_2 \left(-\frac{f_3}{g_3} \right) = 0 \quad f_3 + g_3 \left(-\frac{f_3}{g_3} \right) = 0$$

Se $\lambda = -\frac{f_3}{g_3}$, então essas equações podem ser escritas como

$$f_1 + \lambda g_1 = 0 \quad f_2 + \lambda g_2 = 0 \quad f_3 + \lambda g_3 = 0$$

Além disso, como f tem um extremo relativo em $(x_0, y_0, h(x_0, y_0))$ e esse extremo está sujeito ao vínculo $g(x, y, z) = 0$, então

$$g(x_0, y_0, h(x_0, y_0)) = 0$$

Se

$$F(x, y, z) = f(x, y, z) + \lambda g(x, y, z) \tag{A.3}$$

e se $z_0 = h(x_0, y_0)$, então as equações acima retorna equivalentemente

$$F_x = 0 \quad F_y = 0 \quad F_z = 0 \quad F_\lambda = 0$$

Podemos concluir que um ponto (x_0, y_0, z_0) no qual a função f tem um extremo relativo está entre os pontos críticos da função F , definida pela equação de F anterior. (LEITHOLD, 1994)

APÊNDICE B – INTEGRAIS GAUSSIANAS

B.1 Calculando a integral gaussiana

Suponha a seguinte integral;

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \quad (\text{B.1})$$

A integral em y é igual a integral em x , logo;

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy \quad (\text{B.2})$$

Fazendo a multiplicação, ou seja, I^2

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy \quad (\text{B.3})$$

Agora temos uma integração sobre todo o plano Oxy, desta forma podemos fazer uma mudança de coordenadas. Assim saindo da coordenada cartesiana para coordenadas polares obtemos a seguinte relação (JAILSON, 2016);

$$x = r \cos \theta; y = r \sin \theta; r^2 = x^2 + y^2$$

Fazendo essas substituições na eq. (B.3), temos;

$$I^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} r dr d\theta \quad (\text{B.4})$$

Resolvendo a integral

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} r dr.$$

Fazendo uma mudança de variável, ou seja, $u = r^2$ tal que a diferencial de u é $du = 2r dr$, logo;

$$\frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha u} du = \frac{1}{2\alpha}$$

Desta forma,

$$I^2 = \frac{1}{2\alpha} \int_0^{2\pi} d\theta = \frac{\pi}{\alpha} \quad (\text{B.5})$$

Concluimos que I é;

$$I = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{B.6})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{B.7})$$