

EVOLUÇÃO DO CONCEITO DE ENERGIA DA LEI DA EQUIPARTIÇÃO À QUANTIZAÇÃO¹

Santoro, A.² Albanese, A. C. G.³

RESUMO: Existe um problema físico que é comum a muitos campos, que é muito antigo e que não tem sido resolvido. É o da análise da emissão e absorção de energia. Para obter uma fórmula para a energia em movimento, vamos examinar algumas maneiras de comprovar a teoria dos calores específicos dos gases.

Primeiro, para um gás monoatômico, em seguida para um gás diatômico. Dos valores medidos, vemos que para a molécula do hidrogênio, γ varia de 1,6 a -185°C para 1,3 a 2000°C . Isto leva ao fracasso da física clássica. Esta era a primeira vez que realmente se deduzia por comparação com o experimento, que havia algo de errado na física clássica e foi-se buscar uma solução para a dificuldade na mecânica quântica.

ABSTRACT: There is a physical problem that is common to many fields, that is very old, and that has not been solved. It is the analysis of emission and absorption of energy. For to get along a formula for energy of motion, we shall look at some ways to test the theory of the specific heats of gases.

First, for a monoatomic gas, follow for a diatomic gas. From the measured values, we see that for H_2 γ varies from about 1.6 at -185°C to 1.3 at 2000°C . This to carry through the failure of classical physics. This is the first time that we have really deduced by comparison with experiment, that there was something wrong with classical physics, and we have looked for a resolution of the difficulty in quantum mechanics.

INTRODUÇÃO

O curso de Pós-Graduação em Materiais contempla o estudo dos Metais, Cerâmicos e Polímeros. O conceito de energia aparece a todo instante quando analisamos os mais diversos materiais, como exemplos: efeito da temperatura na velocidade de recristalização dos metais, cálculo do coeficiente de temperatura no estudo de sensores cerâmicos e efeito da temperatura como uma das variáveis que influenciam a síntese de materiais poliméricos. Neste trabalho pretendemos mostrar a evolução do conceito de energia, a partir do fenômeno que provocou a contestação da Lei da Equipartição da Energia, ou seja, o estudo dos calores específico dos gases monoatômicos e diatômicos. Uma vez verificada esta forma de distribuir energia e constatado o fracasso da teoria clássica, passamos ao estudo da teoria quântica, a partir da energia irradiada por um corpo negro.

¹ Artigo extraído da Dissertação de Mestrado.

² Mestre em Engenharia dos Materiais e Professor da Universidade Mackenzie e da F.E.I.

³ Doutora em Ciências, Professora da Universidade Mackenzie e Orientadora

1. Breve Histórico

Em 1819, dois cientistas franceses, Pierre Louis Dulong e Alexis Thérèse Petit, durante investigações em termometria, descobriram que c , calor específico à pressão atmosférica, tinha praticamente o mesmo valor, aproximadamente 6 cal/mol.grau, para vários sólidos, e enunciaram a seguinte lei: “os átomos de todos os corpos simples (elementos) têm exatamente a mesma capacidade calorífica”. Não restringiram esta afirmação a elementos na forma sólida, acreditando inicialmente que experiências melhoradas podiam mostrar a validade da lei também para os gases e em 1830 já era evidente que a regra poderia aplicar-se, na melhor das hipóteses, somente a sólidos.

A interpretação teórica da regra de Dulong-Petit deve-se a Ludwig Boltzmann (1824 - 1906), que em 1866 percebeu que ela pode ser compreendida com a ajuda do teorema da equipartição, da mecânica estatística clássica. A versão mais simples deste teorema era conhecida desde 1860 e deve-se John James Waterston (1846 - 1892) e a James Clerk Maxwell (1831 - 1879) e diz: “a energia cinética média por grau de liberdade é igual a $kT/2$ ”.

Sabia-se que o teorema da equipartição encontrava dificuldades quando aplicado ao calor específico dos gases e as razões foram claramente enunciadas por Maxwell numa conferência em 1875: “O espectroscópio nos diz que algumas moléculas podem executar diferentes tipos de vibrações. Devem ser, portanto, sistemas dotados de considerável grau de complexidade, tendo muito mais de seis variáveis [número característico para um corpo rígido] [...]. Toda variável adicional aumenta o calor específico [...]. Todo grau adicional de complexidade que atribuímos à molécula só pode aumentar a dificuldade de reconciliar os valores observados e os valores calculados do calor específico. Acabo de colocar perante vós o que considero ser a maior dificuldade jamais encontrada pela teoria molecular.”

Em 1906, Albert Einstein (1879 - 1955), imaginou corretamente as principais propriedades de um oscilador material quântico e seu comportamento em transições radiantes e aceitando a equação de Max Planck (1858 - 1947) sobre a distribuição espectral de energia do corpo negro, ainda que como hipótese, desenvolveu a teoria quântica dos calores específicos.¹

2

2. Energia Interna de um Gás Perfeito

Para o estudo de um gás perfeito ou monoatômico, é necessário lançar mão de dois conceitos: 1º) capacidade calorífica molar, ou seja, a variação da quantidade de calor absorvido pelo gás por grau de temperatura: $C = dQ/dT$; 2º) calor específico, ou seja, capacidade calorífica molar por número de mols η : $c = C/\eta$, portanto, temos: $dQ = \eta \cdot c \cdot dT$.

Usando a expressão da energia cinética podemos calcular o calor específico de um gás, levando em conta que não são admitidas, neste gás, forças intermoleculares. Pela 1ª Lei da Termodinâmica temos:

$$dQ = dU + d\tau$$

Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica para o caso de volume constante, temos:

$$dU = \eta \cdot c_v \cdot dT \quad (1)$$

Se fizermos a variação da energia cinética do gás igual a sua variação de energia interna; $dU = dE_{cin}$

vamos obter: $c_v = (3/2) \cdot R$ (2) Relação de Mayer

Vamos utilizar novamente a 1ª Lei da Termodinâmica, porém, mantendo agora a pressão constante.²

$$dQ = dU + d\tau$$

sendo $dQ = \eta \cdot c_p \cdot dT$; $dU = \eta \cdot c_v \cdot dT$; $d\tau = \eta \cdot R \cdot dT$; temos: $c_p - c_v = R$ (3)

substituindo na equação (3) o valor obtido na equação (2), temos: $c_p = (5/2) \cdot R$ (4)

Portanto, para gases monoatômicos temos: $\gamma = c_p / c_v = 1,67$ (5)

onde γ é o expoente da equação de Poisson PV^γ

O valor teórico obtido na equação (5) é muito próximo dos valores experimentais à temperatura ambiente, conforme dados da tabela 1.

Tabela 1: calor específico de gases monoatômicos

	Gás	$\gamma = c_p/c_v$
Hélio	1,659	
Neônio	1,64	
	Argônio	1,67
	Criptônio	1,68

2.1 Relação entre os calores específicos

No estudo dos calores específicos dos gases monoatômicos, obtivemos: $\gamma = c_p/c_v = 1,67$, porém, para gases diatômicos foi obtido $\gamma = 1,40$ (6), para a relação entre calores específicos.

Para explicar a discrepância entre os dois resultados, devemos lançar mão do conceito de grau de liberdade que a partícula possui, tanto a molécula monoatômica quanto a diatômica.

Quando um gás é composto por moléculas formadas por um átomo, a sua energia cinética é devida somente a translação, portanto, temos 3 graus de liberdade, ou seja:

$$E_{\text{cin.}} = (1/2) \cdot m \cdot v^2 \quad \text{onde } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

portanto, temos 3 parcelas:

$$E_{\text{cin.}} = (1/2) \cdot m \cdot v_x^2 + (1/2) \cdot m \cdot v_y^2 + (1/2) \cdot m \cdot v_z^2$$

ou seja, 3 graus de liberdade.

Quando um gás é composto por moléculas de mais de um átomo, devemos levar em conta a energia de outros possíveis movimentos das moléculas, além do movimento de translação. Supondo que a molécula diatômica seja composta por dois átomos esféricos, e que estes estejam separados por uma distância d , e seja G o centro de gravidade da molécula, temos:

$$E_{\text{cin.}} = E_{\text{transl.}} + E_{\text{rot.}}$$

$$E_{\text{transl.}} = (1/2) \cdot M \cdot v_G^2 = (1/2) \cdot M v_x^2 + (1/2) \cdot M v_y^2 + (1/2) \cdot M v_z^2 \quad (3 \text{ graus de liberdade})$$

$$E_{\text{rot.}} = (1/2) \cdot I_1 \cdot \omega_1^2 + (1/2) \cdot I_2 \cdot \omega_2^2 \quad (2 \text{ graus de liberdade})$$

Portanto, para gases diatômicos temos 5 graus de liberdade, onde I_1 é o momento de inércia em relação ao eixo-x e I_2 é o momento de inércia em relação ao eixo-z e ω_1 e ω_2 são velocidades angulares em relação aos respectivos eixos x e z.

3. Lei da Equipartição da Energia

A fim de estudar a energia média de um gás diatômico, a análise feita por diversos cientistas³ conduziu ao enunciado de uma lei de caráter geral; essa lei é hoje conhecida como Lei da Equipartição da Energia.

“Seja, de um modo geral, f o número de graus de liberdade de um sistema molecular, isto é, o número de variáveis independentes necessárias para descrever completamente a configuração do sistema em cada instante. A expressão da energia cinética de cada molécula do sistema conterá f termos proporcionais aos quadrados das velocidades respectivas, ou seja, das derivadas dessas variáveis de configuração em relação ao tempo.”

Segundo a Lei da Equipartição da Energia, a energia média das moléculas do sistema dividido por f fornece uma constante independente da natureza da variável correspondente, e função apenas da temperatura; em outras palavras, as contribuições de todos os graus de liberdade para a energia média são iguais.

Para gases monoatômicos temos 3 graus de liberdade, portanto; $f = 3$.

$$\overline{E}_{\text{cin.}} = (3/2) \cdot kT \quad \text{donde } \overline{E}_{\text{cin.}} / 3 = (1/2) \cdot kT \quad (\text{energia cinética média por grau de liberdade})^3$$

$$c_v = (3/2) \cdot R \quad \text{donde } c_v / 3 = (1/2) \cdot R \quad (\text{calor específico a volume cte por grau de liberdade})$$

Para gases diatômicos temos 5 graus de liberdade, portanto; $f = 5$.

$$\overline{E}_{\text{cin.}} = f (1/2) \cdot kT = (5/2) \cdot kT$$

$$c_v = f(1/2) \cdot R = (5/2) \cdot R, \quad \text{sendo } c_p - c_v = R$$

temos $c_p = (7/2) \cdot R$, portanto, para gases diatômicos: $\gamma = c_p/c_v = 1,40$

Porém, para determinados elementos químicos, as moléculas diatômicas, que deveriam obedecer a Lei da Equipartição, não o fazem.

Para certas moléculas parecia que alguns graus de liberdade estavam inoperantes, quando a observação era feita a uma determinada faixa de temperatura.⁴ Isto sugeria um estudo mais aprofundado do conceito de distribuição de energia e do conceito de temperatura, uma vez que a quantidade de energia que o corpo recebe ou emite, reflete-se na variação de temperatura desse corpo.

Para fins de estudos mais aprofundados, vamos considerar a molécula diatômica como dois átomos conectados por uma mola e analisaremos qual deve ser a energia total dessa molécula.

Como anteriormente verificado, temos energia cinética de translação igual $(3/2) \cdot kT$, energia cinética de rotação igual a $(2/2) \cdot kT$ e temos agora energia cinética de vibração igual a $(1/2) \cdot kT$ porque só existe um grau de liberdade para a vibração, ou seja, uma única direção de movimento. Mas, como estamos associando a molécula

diatômica a um oscilador harmônico, onde a energia cinética média é igual a energia potencial média, podemos considerar que a energia potencial média de vibração é também igual a $(1/2).kT$.^{5, 6, 7} Portanto, a energia média será dada por $(7/2).kT$ onde, $c_v = (7/2).R$ e vamos obter para $c_p = (9/2).R$, fazendo o quociente entre c_p e c_v temos $\gamma = 1,286$.

Tabela 2. Valores de γ para gases diatômicos e poliatômicos a temperatura ambiente.⁵

Hidrogênio (H ₂)	1,41	
Oxigênio (O ₂)	1,401	
Nitrogênio (N ₂)	1,404	
Cloridreto (HCl)	1,40	
Óxido de Carbono (CO)	1,404	
Óxido de Nitrogênio (NO)	1,4	
Cloro (Cl ₂)	1,36	
Água (Vapor, H ₂ O)	1,32	
Metano (CH ₄)	1,31	
Amoníaco (NH ₃)		1,31
Anidrido Carbônico (CO ₂)	1,3	
Etileno (C ₂ H ₄)	1,25	

A Tabela 1 mostra que, para gases monoatômicos os resultados teóricos concordam, dentro da precisão com os valores experimentais, porém, a Tabela 2 mostra que para gases diatômicos, como o hidrogênio ($\gamma = 1,41$), oxigênio ($\gamma = 1,401$), cloridreto, Cl_2 , etc, os resultados experimentais não concordam com o resultado teórico onde temos $\gamma = 1,286$ o que nos dá a falsa idéia que $\gamma = 1,40$ é o valor correto, porém, quando continuamos a analisar os dados da Tabela 2 verificamos que o cloro ($\gamma = 1,36$) e o anidrido carbônico ($\gamma = 1,30$) estão mais próximo de $\gamma = 1,286$, o mesmo ocorre para moléculas mais complicadas como amoníaco (NH₃) e etileno (C₂H₄).

Como o número de átomos que compõe a molécula também tem influência na obtenção dos graus de liberdade, vamos chamar de A o número de átomos que compõem as moléculas em estudo; se cada átomo contribuir com 3 graus de liberdade (translação) temos um total de 3A graus de liberdade. Se a molécula apresenta átomos alinhados, como no caso de CO₂ ou N₂O, são possíveis somente dois movimentos de rotação em torno de dois eixos mutuamente perpendiculares ao eixo da molécula, uma vez que as massas atômicas se concentram em núcleos quase pontuais e que estão sobre o eixo molecular. Portanto, moléculas lineares apresentam 2 graus de liberdade de rotação. Em moléculas não lineares, como por exemplo H₂O, SO₂, etileno, etc. são possíveis movimentos de rotação em torno de três eixos mutuamente perpendiculares, portanto, apresentam 3 graus de liberdade de rotação. Os graus de liberdade restantes são usualmente de carácter vibracional. Para moléculas lineares existem 3A - 5 modos de vibração e para moléculas não lineares existem 3A - 6 modos de vibração.⁸

Exemplos: Moléculas diatômicas como H₂, A = 2; como ela deve ser linear, temos: 3A - 5 = 3x2 - 5 = 1 grau de liberdade de vibração.

Moléculas triatômicas como CO₂, A = 3, linear, temos:

$$3A - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4 \text{ graus de liberdade de vibração.}$$

Moléculas triatômicas como H₂O, A = 3, não linear, temos:

$$3A - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3 \text{ graus de liberdade de vibração.}$$

Como a Lei da Equipartição da Energia prevê que cada grau de liberdade de translação e rotação contribui com $(1/2).kT$ e cada grau de liberdade de vibração com kT para o cálculo da energia média, temos o equivalente para o calor específico a volume constante $(1/2).R$ e R , portanto: para gases monoatômicos A = 1, temos $c_v = 3A(1/2).R = (3/2).R$ Para gases poliatômicos lineares temos:

$$\gamma = \frac{3A - 3/2}{3A - 5/2}$$

portanto, para molécula diatômica A = 2 e portanto, linear, temos: $\gamma = 1,286$

para moléculas triatômicas lineares, A = 3, temos: $\gamma = 1,153$

Para gases poliatômicos não lineares temos:

$$\gamma = \frac{3A - 2}{3A - 3}$$

portanto, para moléculas triatômicas não lineares, A = 3, temos $\gamma = 1,167$

Comparando com os valores obtidos na Tabela 2, como por exemplo, molécula linear CO₂ ($\gamma = 1,3$) e molécula não linear H₂O ($\gamma = 1,32$) vemos que a Lei da Equipartição da Energia fracassa no caso dos calores

específicos. Ainda analisando a Tabela 2, para moléculas diatômicas, vemos que se pudermos imaginar uma rigidez absoluta inibindo toda vibração, para eliminar uma variável vamos ter $\gamma = 1,40$, o que parece concordar com H_2 e O_2 , porém, quando analisamos os dados experimentais da Figura 1 verificamos que tanto o hidrogênio como o oxigênio apresentam γ variando com a temperatura.

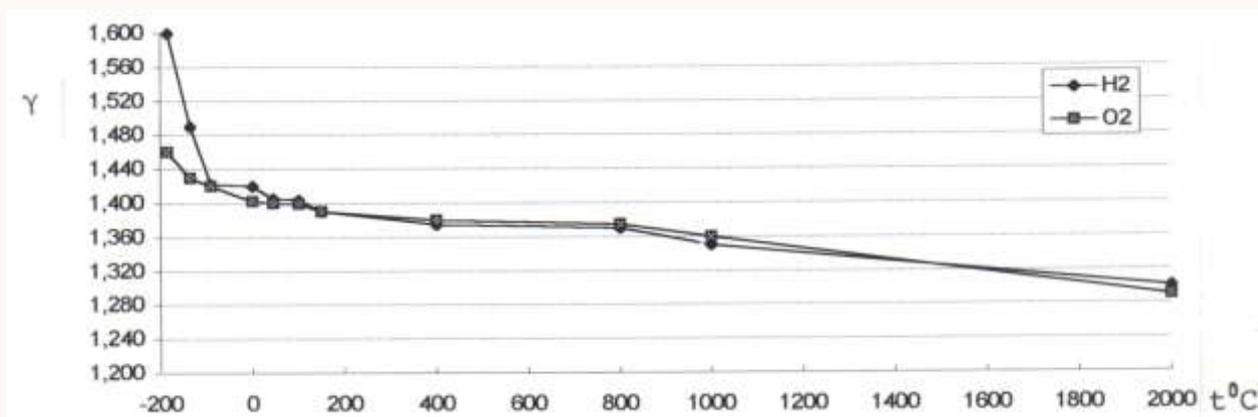


Figura 1. Gráfico dos valores experimentais de γ em função da temperatura para H_2 e O_2 , adaptado de ⁴

Pela Lei da Equipartição da Energia, todos os graus de liberdade, incluindo translação, rotação e vibração, deveriam contribuir igualmente, a qualquer temperatura.

A contradição se torna mais evidente quando levamos em conta que os átomos constituintes das moléculas não são pontos materiais, mas são formados por núcleo atômico e por elétrons. Cada elétron é uma partícula que também deveria contribuir ao calor específico pelo teorema da equipartição da energia, no entanto, essa contribuição não aparece. ⁹

As discrepâncias entre os calores específicos teóricos e os experimentais em gases diatômicos e poliatômicos cresceram gradualmente em um ambiente de intensa inquietude intelectual. Em 1901, o físico inglês William Thompson Kelvin, lord Kelvin (1824-1907) publicou uma crítica detalhada com o título "Nineteenth Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light" relacionada amplamente com os problemas que surgiram do fracasso da Lei da Equipartição. Em 1910 concluiu-se claramente que a dificuldade era devido a conceito fundamental, e os físicos tinham que considerar a possibilidade de que as leis da mecânica clássica não eram válidas para os sistemas moleculares. A mecânica clássica a nível molecular começou a ser preterida por uma nova forma de mecânica que Max Planck havia começado em 1901. ⁸

Uma vez constatado o fracasso da física clássica para o estudo da distribuição de energia, iniciamos o estudo da física quântica a partir da irradiação do corpo negro, estudando a densidade de energia no interior de uma cavidade, tendo como item inicial a Lei de Kirchhoff, que propõe um desafio: encontrar uma equação para a função distribuição da densidade de energia ρ em termos de frequência (ou comprimento de onda) e temperatura.

Acompanhando a evolução histórica, que passa pelas Leis de Stefan-Boltzmann, Wien e Rayleigh-Jeans, encontramos a equação da referida distribuição quando estudamos a Lei de Planck, que propõe a quantização da energia.

A física quântica passa a ser a "ferramenta" utilizada para o estudo da distribuição de energia nos sistemas moleculares

4. Estudo da Energia no interior de uma cavidade

A irradiação é um processo de troca de calor entre os corpos, ocasionado por ondas eletromagnéticas. O que distingue este processo dos demais (condução e convecção) é que, nele não é necessária a existência de um meio de propagação.

Vamos considerar uma cavidade isotérmica na qual a radiação atingiu sua intensidade de equilíbrio e estudar a radiação existente no interior dessa cavidade.

Além da energia radiante total contida em um certo volume, é de grande interesse no estudo da Física, conhecer como se distribui essa energia entre as diversas frequências.

No caso da irradiação térmica, a energia distribuída se faz por todas as frequências possíveis. Por outro lado, não se pode falar de energia em uma dada frequência, mas sim, em energia compreendida numa faixa ou “banda” de frequências.

Em outubro de 1859, Gustav Kirchhoff (1824-1887), de Heidelberg, publicou sua observação de que as raias escuras D do espectro solar escurecem ainda mais com a interposição de uma chama de sódio. Na sequência, algumas semanas mais tarde, demonstrou um teorema e lançou um desafio. A resposta ao desafio de Kirchhoff levaria à descoberta da teoria quântica.¹

5. Lei de Kirchhoff

Consideremos um corpo em equilíbrio com a radiação térmica. Suponhamos que a energia da radiação que o corpo absorve se converte em energia térmica e não em qualquer outra forma de energia.⁶ A Lei de Kirchhoff nos diz que a densidade da energia é proporcional à frequência ν e à temperatura T . A energia irradiada numa certa direção é proporcional a ρ .

$$\rho = \frac{4 \cdot \pi \cdot K}{c} \quad (7) \quad \text{Lei de Kirchhoff, onde } K = K(\rho, T)$$

Como a fonte irradia em todas as direções, diz-se então que ela irradia segundo a lei de Lambert (1760). Uma fonte plana de dimensões limitadas que obedece a lei de Lambert tem, numa direção dada, uma intensidade energética proporcional ao cosseno do ângulo formado pela direção da emissão com a direção normal à superfície emissora, donde o nome de Lei do Cosseno freqüentemente é dada à lei de Lambert.¹⁰ sendo $\rho = K$

Lei de Lambert (radiância ou potência por unidade de área) temos: $\rho = \frac{4 \cdot R_T}{c}$ (8) ou também $\rho =$

$\frac{4 \cdot I}{c}$ onde $I = R_T$ sendo que I é conhecido como intensidade de feixe no semi-espaço. O desafio feito por

Kirchhoff aos teóricos e experimentalistas foi publicado no Annalen der Physik Chem., **109**, 275, 1860 e diz: “É uma tarefa de primordial importância descobrir esta função [ρ]. Surgem grandes dificuldades no caminho de sua determinação experimental. Todavia há fundada esperança de que ela tenha uma forma simples, como todas as funções que não dependem das propriedades dos corpos individuais e com as quais já travamos conhecimento no passado”.

6. Estudo da densidade de Energia Total em um campo de radiação

Lei de Stefan - Boltzmann

Em 1879, com base em fundamentos experimentais, Josef Stefan (1835 - 1893) fez a conjectura de que a energia total irradiada por um corpo aquecido varia com a quarta potência da temperatura absoluta. A formulação mais precisa foi dada em 1884 por Boltzmann¹

O estudo da densidade de energia total em um campo de radiação é conhecido como Lei de Stefan-Boltzmann e pode ser enunciada como uma relação entre a densidade de energia total em um campo de radiação e a temperatura T do corpo emissor (T suposta igual para todos os pontos do corpo emissor).

Quando Maxwell estudou a teoria do campo eletromagnético, concluiu que as ondas eletromagnéticas tinham, entre suas propriedades, a de possuírem quantidade de movimento. Como na troca de energia entre o campo de radiação e os corpos, essa quantidade de movimento varia, essa variação corresponde a uma força aplicada pelo corpo ao campo de radiação, de modo totalmente análogo ao que acontece com as moléculas de um gás contidas em um recipiente. Então, a reação da radiação corresponde a uma força que atua sobre as paredes do corpo. A pressão exercida sobre os corpos desse modo já foi medida experimentalmente e seu valor é $(1/3) \cdot \rho$. Aplicando o primeiro e segundo Princípios da Termodinâmica e desenvolvendo temos:

$$\rho = aT^4 \quad (9) \quad \text{Lei de Stefan-Boltzmann}$$

comparando com a equação (8) temos:

$$\frac{4R_T}{c} = aT^4 \quad \text{donde} \quad R_T = \frac{ac}{4}T^4$$

(a.c/4) = σ (constante de Stefan) $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

Portanto: $R_T = \sigma.T^4$ ou $R_T = e.\sigma.T^4$ (10)

onde R_T é o poder de emissão total emitida por segundo em todas as frequências, através de 1 m^2 de uma superfície à temperatura absoluta T ; e é uma constante com valores de 0 a 1, e recebe o nome de poder de emissão total e depende da superfície emissora.^{2, 6, 11, 12}

7. Estudo da densidade de energia para as altas frequências

Lei de Wien

Encorajados pelo êxito de Boltzmann, muitos tentaram explicar não só o fluxo total, mas também os espectros da cavidade, baseados na teoria clássica.¹³ Em 1893, Wilhelm Wien (1864-1928), a fim de estudar a distribuição de energia, sabendo que, por Kirchhoff $\rho = \rho(\lambda, T)$, se propôs a determinar ρ como função de λ/T ou λ/T puramente termodinâmica.¹⁴

Wien imaginou a radiação (em equilíbrio com a cavidade) como constituída por ondas de comprimento de onda determinado. Era plausível que o crescimento da dimensão linear ℓ da cavidade fosse acompanhada de um "estiramento" no comprimento de onda λ da radiação de modo que o comprimento de onda dentro da cavidade permanecesse constante. Isto seria verdadeiro se:

$$\frac{d\lambda_1}{d\lambda_2} = \frac{\ell_1}{\ell_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

Dessa forma foi possível estudar a expansão de ondas como um processo termodinâmico

reversível. Consideremos uma cavidade que esteja sujeita às temperaturas T_1 e T_2 , a expressão da radiação total a essas temperaturas é dada pela lei de Stefan-Boltzmann, onde em lugar da densidade ρ vamos utilizar ora $\rho(\lambda_1)d\lambda_1$, ora $\rho(\lambda_2)d\lambda_2$, portanto: $T_2^4 \rho(\lambda_1)d\lambda_1 = T_1^4 \rho(\lambda_2)d\lambda_2$ (11) aplicando as condições iniciais.

$$\frac{d\lambda_1}{d\lambda_2} = \frac{\ell_1}{\ell_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

$$\rho(\lambda_1) \cdot \lambda_1^5 = \rho(\lambda_2) \cdot \lambda_2^5 \quad (12)$$

Aplicando o 1º Princípio da Termodinâmica para um processo adiabático e desenvolvendo temos: $\rho_1.T_1 = \rho_2.T_2$ (13)

As equações (12) e (13) devem ser satisfeitas simultaneamente, e se isto é possível, podemos fazer:

$$\frac{\rho_1 \cdot \lambda_1^5}{\rho_1 \cdot T_1} = \frac{\rho_2 \cdot \lambda_2^5}{\rho_2 \cdot T_2} = A \quad (\text{constante})$$

onde $\Psi(\lambda.T)$ é uma função específica de $\lambda.T$. Portanto, de modo geral, temos:

$$\rho(\lambda) = \frac{A}{\lambda^5} \cdot \Psi(\lambda.T) \quad (14) \quad \text{Lei de Wien}$$

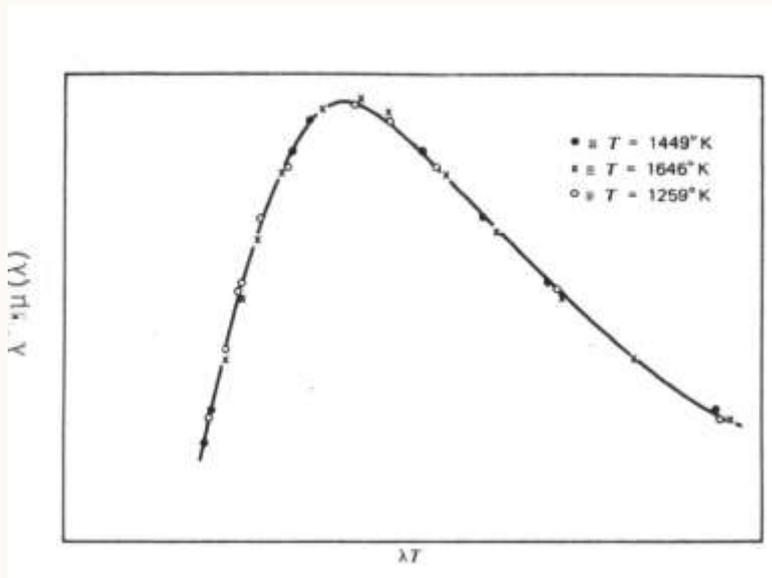


Figura 2. Verificação experimental da equação (14) na forma $\lambda^{-5} \cdot \mu(\lambda)$ como função universal de $\lambda \cdot T$.¹⁵

onde $\Psi(\lambda, T)$ denota uma função cuja variável é o produto do comprimento de onda pela temperatura absoluta, não sendo a sua forma especificada pela Lei. Essa equação está em excelente acordo com a experiência, como se pode ver na Figura 2. Esta mostra λ^{-5} vezes $\mu(\lambda)$ como função de $\lambda \cdot T$, para os dados obtidos por Otto Lummer e Ernest Pringshein para $I(\lambda)$ [que é proporcional a $\mu(\lambda)$], às temperaturas 1259 K, 1449 K e 1646 K. Vemos que todos os grupos de dados caem na mesma curva, o que confirma a predição da equação (14), segundo qual o produto $\lambda^{-5} \cdot \mu(\lambda)$ é uma função universal da variável $\lambda \cdot T$.¹⁶

A Lei de Wien, equação (14), pode também ser expressa em função da frequência ν e da temperatura T , para isto basta compararmos as faixas: $\mu(\lambda)d\lambda = \mu(\nu)d\nu$

$$\mu(\nu, T) = B \nu^3 \phi\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (15) \text{ Lei de Wien}$$

As técnicas experimentais já tinham avançado a ponto de ser possível submeter esta fórmula a testes, o que foi realizado por Friedrich Paschen, cujas medidas foram realizadas no infravermelho próximo, $\lambda = 1 - 8 \mu\text{m}$ (e $T = 400 - 1600 \text{ K}$). Seus resultados foram publicados em janeiro de 1897, com a seguinte conclusão: *“Parece muito difícil encontrar outra função [de λ e T , equação (25a)] que represente os dados com tão poucas constantes.”*

Por um curto período de tempo, a lei de Wien parecia ser a resposta final ao desafio de Kirchhoff.¹ A lei de Wien apresenta boa concordância com a curva experimental somente para as altas frequências.^{11, 12}

8. Estudo da densidade de energia para as baixas frequências

Lei de Rayleigh-Jeans

Em junho de 1900, John William Strutt - Lord Rayleigh (1842-1919) publicou um curto artigo que continha, pela primeira vez, a sugestão de aplicar à radiação “a doutrina de Maxwell-Boltzmann da partição de energia” (isto é, teorema da equipartição). A partir dela Rayleigh passa a deduzir a relação $\mu(\nu, T) = c_1 \cdot \nu^2 \cdot T$, mas não calcula a constante c_1 .

Em junho de 1905, Einstein apresentou a dedução da equação da densidade de energia $\mu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{R}{N} T$, no mesmo mês, Sir James Hopwood Jeans (1877-1946), anexa a um

artigo pronto pós-escrito a correção do erro de Rayleigh. A publicação aparece um mês depois e Rayleigh agradece a contribuição de Jeans.

Desta cronologia segue-se (embora não seja significativo), que a lei de Rayleigh-Jeans devia, com maior propriedade, chamar-se lei de Rayleigh-Einstein-Jeans.¹

O estudo termodinâmico da radiação térmica do corpo negro forneceu resultados interessantes, porém, não ultrapassou a lei de Wien no que diz respeito à distribuição espectral de energia. Tornou-se então necessário a introdução de alguma hipótese estatística que permitisse determinar a forma da função arbitrária φ , do ponto de vista termodinâmico, porém fisicamente bem determinada.

A importância desse fenômeno para a física moderna, está no fato de que a estatística clássica quando aplicada ao seu estudo, leva a uma expressão não apenas em desacordo com a experiência porém, “desastrosa”, no sentido de que leva a concluir a divergência da energia total irradiada, o que é absurdo. Este impasse foi denominado “catástrofe ultravioleta”, pois a discrepância ocorre para as altas frequências (ondas ultra curtas), havendo concordância assintótica para frequências muito baixas.

Para o estudo da distribuição da energia no espectro do corpo negro, vamos utilizar duas etapas:

- 1ª) contagem dos “tons normais” ou “modos normais” de vibração.
- 2ª) utilização da estatística clássica.

8.1 Contagem dos tons normais ou modos normais de vibração

Para proceder a contagem do número de tons normais de vibração imaginemos um recinto (por simplicidade), um cubo metálico de aresta a percorrido por ondas planas (provenientes de osciladores harmônicos) que correspondem a valores iguais para pontos do cubo situados em faces opostas e na mesma perpendicular (condição periódica de contorno). O fenômeno se assemelha ao estabelecimento de ondas estacionárias sobre uma corda vibrante.

O número de vibrações no intervalo ν e $\nu + d\nu$ é dado por:

$$dN_{\nu} = \frac{4 \cdot \pi \cdot a^3}{c^3} \cdot \nu^2 \cdot d\nu \quad (16)$$

Se agora imaginarmos que a radiação do corpo negro distribuída no cubo de volume a^3 seja assimilável a um sistema de osciladores harmônicos, teremos que, associando a cada direção dois graus de liberdade devido às duas direções independentes de polarização, a energia total no volume a^3 , e banda $d\nu$ será dada por:

$$\mu_{\nu} \cdot d\nu \cdot a^3 = 2 \frac{4 \cdot \pi \cdot a^3}{c^3} \cdot \nu^2 \cdot d\nu \cdot \bar{\epsilon}$$

onde $\bar{\epsilon}$ é a energia média por modo de vibração.

Portando:
$$\mu_{\nu} = \frac{8 \cdot \pi \cdot \nu^2}{c^3} \cdot \bar{\epsilon} \quad (17)$$

8.2 Utilização da Estatística Clássica

Para cada onda estacionária que oscila senoidalmente temos, em cada instante, energia total igual à soma da energia cinética com a energia potencial. Como estamos trabalhando com um grande número de entes de mesmo tipo, podemos aplicar o conceito de que a energia média total $\bar{\epsilon}$ é igual ao dobro da energia cinética média $(1/2) \cdot kT$.^{12, 17} Na Estatística Clássica a energia média é dada por: $\bar{\epsilon} = kT$. Portanto:

$$\mu_{\nu} = \frac{8 \cdot \pi \cdot \nu^2}{c^3} \cdot kT \quad (18) \quad \text{Lei de Rayleigh-Jeans}$$

9. QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA . LEI DE PLANCK

9.1. - Estatística de Boltzmann e Hipótese de Planck

Em outubro de 1900, Heinrich Rubens e Ferdinand Kurlbaum, apresentaram à Academia Prussiana um trabalho que comparava seus resultados experimentais com os obtidos das curvas teóricas propostas por Wien e Rayleigh-Jeans, e, verificaram que estas curvas não satisfaziam a resposta experimental. Dois meses mais tarde Planck descobriu a sua Lei. Cometeríamos grave injustiça com Planck se induzíssemos que a sua descoberta

decorreu de interpolação de resultados experimentais. Durante a década de 1890, antes de chegar à sua lei da radiação, Planck cometeu vários erros de raciocínio, mas nenhum tão surpreendente e de tamanho significado histórico como o afortunado fracasso que o impediu de ser o primeiro a deduzir a equação (18). Planck tinha

obtido em 1897, uma equação semelhante à equação (18), ou seja, $\mu_{\nu, T} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U_{\nu, T}$, porém sem

determinar a função $U(\nu, T)$. Sem dúvida, esta omissão está relacionada com a atitude negativa de Planck, antes de 1900, em relação às ideias de Boltzmann sobre a mecânica estatística.¹ A expressão da Lei de Rayleigh-Jeans, equação (18), apresenta discrepância quando comparada com os resultados experimentais. Para obter acordo com o resultado experimental, Planck aventou então a hipótese de que havia uma quantidade mínima indivisível ϵ_0 de energia, de tal modo que as trocas de energia radiante entre corpos se processassem através de múltiplos inteiros de ϵ_0 ; ¹⁸ isto porque, o único ponto vulnerável da dedução estava na lei da equipartição de energia, uma vez que, ela decorre diretamente da Estatística Clássica e de um modo tão geral que a sua aplicação se torna independente de um modelo físico para a radiação. A energia mínima ϵ_0 recebeu o nome de “dose elementar” ou “quantum” de energia. Planck, para obter a expressão na energia média, fez uma analogia entre a radiação emitida pelos osciladores harmônicos no corpo negro e o gás molecular contido em um recipiente, donde:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_0}{e^{\beta\epsilon_0} - 1} \quad (19)$$

A equação (19) deverá substituir a energia média $\bar{\epsilon} = kT$ na equação (18)

Portanto:
$$\mu_{\nu, T} = \frac{8 \cdot \pi \cdot \nu^2}{c^3} \cdot \frac{\epsilon_0}{e^{\beta\epsilon_0} - 1} \quad (20)$$

Esta equação deve também obedecer a Lei de Wien:

$$\mu_{\nu, T} = B \cdot \nu^3 \cdot \varphi\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

10

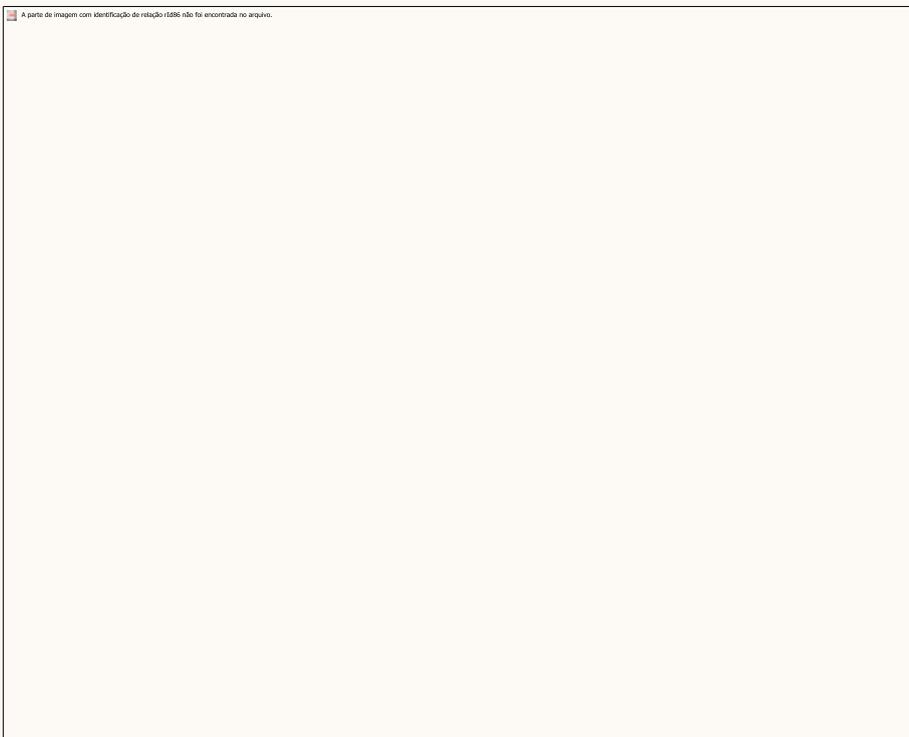


Figura 3. Curva espectral da distribuição de energia experimental das Leis de Rayleigh-Jeans, Wien e Planck.

Lembrando que $\beta = 1/kT$, o expoente $\beta\epsilon_0$ deverá ser uma função de ν/T , para isso é necessário que o quantum ϵ_0 seja proporcional a ν , isto é:

$\epsilon_0 = h \cdot \nu$ (21) Hipótese de Planck

Onde h é a constante de Planck, e vale $h = 6,625 \times 10^{-34}$ J.s
 donde: ^{4, 11, 12}

$$\mu \nu = \frac{8 \cdot \pi \cdot \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h \cdot \nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (22) \quad \text{Lei de Planck}$$

10. EFEITO FOTOELÉTRICO

Embora a noção original de pacotes (ou quantum) de energia radiante de Planck (1900) fosse muito vaga, servindo apenas de base para a distribuição estatística de energia entre diferentes comprimentos de onda do espectro, tomou forma mais definitiva nas mãos de Einstein cinco anos depois. ¹⁹ Em 1905, Einstein influenciado pela experiência de Lenard, propôs uma explicação ousada e simples para o efeito fotoelétrico concentrando-se no aspecto energia.

Enquanto Planck propusera que a radiação era composta de pacotes somente nas imediações do emissor (restringiu seu conceito de quantização de energia aos elétrons nas paredes do corpo negro), Einstein sugeriu que estes pacotes de energia $h\nu$ conservavam a identidade mesmo longe da fonte. Para ele, a frequência da luz não era tanto uma medida da pulsação do campo eletromagnético, mas sim, uma medida da energia contida em um pacote de luz chamado foton. A hipótese do quantum de luz para Einstein tinha a seguinte formulação: *A radiação monocromática de baixa densidade comporta-se, sob o ponto de vista termodinâmico, como se fosse constituída por quanta de energia, mutuamente independentes, de magnitude $h\nu$* ¹

O efeito fotoelétrico ocorre quando a energia do foton é baixa. Baseado no *princípio heurístico* (o dicionário Webster tem a seguinte definição para o termo heurístico: “fornece auxílio e direção na solução de um problema, não sendo justificado, ou passível de justificação, de outro modo”), Einstein propôs que a colisão inelástica do foton com o elétron do átomo resulta numa completa ejeção do elétron.

A energia cinética do elétron ejetado, quando a perda de energia por choques antes de ele atingir a superfície é nula, é dada pela equação:

$$E_{max} = \frac{1}{2} \cdot mv^2 = h\nu - e\phi \quad (23)$$

onde $e\phi$ é a função trabalho ou energia de ligação do elétron ao átomo.

Muitas foram as reações à hipótese do quantum de luz, e para se ter uma idéia vamos lembrar que, quando Nernst, Rubens e Warburg propuseram Einstein para membro da Academia Prussiana em 1913, sua recomendação terminava da seguinte maneira: *Em suma, pode-se dizer que dificilmente haverá um entre os grandes problemas em que a física moderna é tão rica para o qual Einstein não tenha dado uma contribuição notável. O fato de, por vezes, ter errado o alvo em suas especulações, como, por exemplo, na sua hipótese dos quanta de luz, não pode ser esgrimido demais contra ele, pois não é possível introduzir idéias realmente novas, mesmo nas ciências exatas, sem algumas vezes correr riscos.* ¹

10.1 Leis do Efeito Fotoelétrico

Em 1914, Robert Andrews Millikan (1868-1953) efetuou cuidadosas experiências e estabeleceu com exatidão a equação (23). O que as experiências de Millikan provaram foi que, por vezes, a luz se comporta como uma coleção de partículas e que essas partículas podem atuar individualmente, de modo que é possível imaginar a existência de um único foton e perguntar quais são as suas propriedades. ¹⁵

Em 1916, referindo-se ao quanta de luz Millikan escreveu: *Apesar do êxito [...] aparentemente completo da equação de Einstein [para o efeito fotoelétrico], a teoria física de que estava destinada a ser sua expressão simbólica mostrou-se tão insustentável que o próprio Einstein, creio, não a defende mais.* ¹

O árduo trabalho de Millikan no efeito fotoelétrico valeu-lhe o prêmio Nobel de física de 1923. Do seu trabalho infere-se:

1ª Lei do Efeito Fotoelétrico: “Existe para cada substância uma frequência ν_0 , (limiar fotoelétrico ou limiar de frequências) tal que só se dá emissão fotoelétrica quando a luz incidente tem frequência $\nu \geq \nu_0$ ”.

Einstein teve que esperar uma década antes de ver confirmada uma das suas previsões, a relação linear $W - \nu_0$.

2ª Lei do Efeito Fotoelétrico: “Para cada luz monocromática constata-se que W é proporcional a $\nu - \nu_0$ ”.

$W = h(\nu - \nu_0)$ ou $W = h\nu - h\nu_0$. (24) Equação de Einstein

comparando as equações (23) e (24) temos: $e\nu = h\nu_0$. (25)

No artigo de 1905 sobre o efeito fotoelétrico, Einstein tinha mostrado que a energia do elétron W é constante para uma frequência fixa ν da luz, o que explicava os resultados de Lenard, donde temos:

3ª Lei do Efeito Fotoelétrico: “Para cada frequência, a corrente fotoelétrica é proporcional à intensidade luminosa”.

$$i(\nu) = k(\nu) \cdot \nu(\nu)$$

onde: $i(\nu)$ é a corrente acusada no microamperímetro para cada frequência ν ; $\nu(\nu)$ é a intensidade luminosa para cada frequência ν ; $k(\nu)$ é a constante de proporcionalidade que pode variar para cada frequência, é responsável pela resposta espectral.

Em 1922 Einstein recebeu o prêmio Nobel de física de 1921 por seus serviços à física teórica e especialmente por sua descoberta da Lei do Efeito Fotoelétrico. A enorme resistência aos quanta de luz encontrou suas raízes nos paradoxos partícula-onda.

Satyendra Nath Bose, um jovem indiano, em 1924, envia a Einstein uma carta em inglês cujo conteúdo era o artigo recusado pela revista Philosophical Magazine, o qual tratava de uma nova dedução da Lei de Planck. Bose pedia a Einstein que a critério dele, se entendesse que o trabalho merecia, conseguisse a publicação do referido artigo na revista alemã Zeitschrift für Physik. Einstein pessoalmente traduziu o texto para o alemão e apresentou-o à revista com o seguinte comentário:

“Em minha opinião, a dedução de Bose da fórmula de Planck constitui um avanço importante. O método aqui utilizado, é também útil à teoria quântica do gás ideal...” O próprio Bose mais tarde, recordaria que não percebera a extensão do desafio que seu artigo lançava à lógica clássica: *“Eu não tinha idéia que fizera alguma coisa realmente inovadora...”*¹

Desse intercâmbio entre Bose e Einstein, surgiu a estatística de Bose-Einstein e, para um gás, quando a temperatura tende a zero, acontece uma aplicação interessante conhecida como condensação de Bose-Einstein.

Sobre a condensação de Bose-Einstein, em dezembro de 1924, Einstein escreveu a Ehrenfest o seguinte: *“A partir de uma certa temperatura, as moléculas `condensam-se’ sem forças atrativas, isto é, acumulam-se com velocidade nula. A teoria é atraente, mas haverá nela algo de verdade?”*¹

Recentemente, cientistas da Universidade do Colorado (EUA), utilizando um gás de rubídio, conseguiram criar em laboratório um condensado de Bose-Einstein, sendo o experimento publicado na edição de julho de 1995 na revista científica “Science” (269, 198). O novo estado da matéria apresenta alta densidade e foi obtido a uma temperatura baixíssima, da ordem de 170 nanoKelvin. Mike Anderson, um dos cientistas que participaram da descoberta, afirma que a esta temperatura os elétrons de um átomo se “reorganizam” ocupando um mesmo estado quântico, o que altera de tal forma suas propriedades que o novo estado se configura. Diversos átomos se aproximam e passam a se comportar como uma única partícula.

12

11. APLICAÇÕES

11.1. Estudo do calor específico de um gás ideal utilizando-se a mecânica estatística

Para o cálculo do calor específico, vamos considerar o gás ideal como um conjunto de sistemas compostos por um número muito grande de entidades microscópicas (moléculas). O método para especificar o estado de cada conjunto pode ser representado de um modo simples por um ponto a seis dimensões no espaço de fase (cada célula de um espaço de fase é composto por seis dimensões: três devido a volume do espaço físico e três devido às componentes cartesianas do momento linear). Porém, desde que a tarefa da mecânica estatística seja descrever a ação de átomos e moléculas para observar propriedades macroscópicas importantes da matéria, vamos fazer a distinção entre os micro estados e os macro estados de cada sistema.

É razoável assumir que cada micro estado de um sistema corresponda a um particular macro estado, nos casos de sistemas térmicos em equilíbrio para um grupo de variáveis termodinâmicas.

A primeira lei da termodinâmica é em parte uma generalização do princípio da conservação da energia ligado à energia interna de um macro sistema.²⁰

$$dQ = dU + d\tau$$

Quando um sistema em equilíbrio térmico à temperatura absoluta T absorve uma quantidade infinitesimal de energia dQ enquanto permanece a essa temperatura, sua variação de entropia dS é definida por: $dS = dQ/T$

Se o volume do sistema permanece constante enquanto absorve a energia, temos $dQ = dU$ e portanto

$$dS = dU/T, \quad V = \text{constante}, \quad \text{o que permite a relação } T = (dU/dS)_V \quad (26)$$

Fazendo com que M micro estados correspondam a um dado macro estado e, sendo a probabilidade de encontrar o sistema no j -ésimo desses micro estados P_j . O teorema de Boltzmann afirma que a entropia do macro estado é:

$$S = k \ln M = Nk \ln \left[V \left(\frac{4\pi \cdot m U e}{3N h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (27)$$

A expressão da energia total U como função de S é obtida da equação (27)

$$U = \left(\frac{3N h^2}{4\pi m e} \right) V^{-2/3} \exp\left(\frac{2S}{3Nk} \right) \quad (28)$$

Sendo T dada por: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ temos: $T = \left(\frac{h^2}{2\pi m e k} \right) V^{-2/3} \exp\left(\frac{2S}{3Nk} \right) \quad (29)$

Dividindo a equação (28) pela equação (29) temos: $U/T = 3Nk/2$ ou $U = (3/2) \cdot NkT \quad (30)$

A equação (30) fornece a energia interna do gás como uma função da temperatura absoluta T . A energia média é dada por $\bar{E} = (3/2) \cdot kT \quad (31)$ que é a energia cinética média da molécula monoatômica, portanto, energia de translação; donde $c_v = (3/2) \cdot R \quad (32)$ sendo $c_p - c_v = R$, temos $c_p = (5/2) \cdot R$, donde $\gamma = c_p / c_v = 5/3$

11. Estudo do calor específico de um gás diatômico utilizando-se a mecânica quântica

Além do movimento de translação, a molécula diatômica apresenta movimentos de rotação e vibração. Para o estudo da energia ligada a esses movimentos, vamos utilizar a mecânica quântica, a qual introduz duas modificações fundamentais.

Na primeira, qualquer sistema de níveis de energia é restrito a um conjunto discreto de valores. O formalismo geral da estatística deve assumir que os estados de energia de um sistema são discretos, portanto, a função partição para M estados é dada por:

$$Z = \sum_{j=1}^M e^{-E_j/kT}$$

A seguinte modificação introduzida pela mecânica quântica é mais básica e envolve a forma de contagem do número de micro estados de um conjunto.

O caso mais comum de séries de estados de energias discretas uniformemente espaçadas é o representado pelos estados do tipo vibracional de uma molécula diatômica como o caso do hidrogênio.

Em 1900 Planck postulou que a energia de um oscilador harmônico de frequência ν é limitado a um conjunto de valores discretos:

$$E = nh\nu \quad \text{onde } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Um tratamento mais correto da mecânica quântica autoriza o resultado

$$E = (n + 1/2) h\nu \quad \text{onde } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

onde $(1/2) \cdot h\nu$ é a energia do ponto zero, ou seja, $n = 0 \Rightarrow E = E_0 = (1/2) \cdot h\nu$

Então, a função partição para modos do tipo vibracional de uma molécula diatômica com frequência característica ν é

$$Z_{vib} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\left(j+1/2\right) \frac{h\nu}{kT}} \quad (33)$$

Para o hidrogênio, um valor característico de ν é da ordem 10^{14} HZ, deste modo $h\nu \cong 0,4\text{eV}$, pode ser contrastado com kT o qual à temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$) é cerca de $1/40$ eV. Portanto, à temperaturas na faixa normal, o espaçamento entre os estados do tipo vibracional no hidrogênio é grande comparado com kT e a somatória da função partição não pode ser aproximada por integração. Porém a sua série é facilmente calculável.

$$Z_{vib} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (34)$$

e o número de moléculas N_j com energia vibracional $E_j = (j + 1/2) \cdot h\nu$ é

$$N_j = \frac{N}{Z} \exp\left[-\frac{\left(j + \frac{1}{2}\right) h\nu}{kT}\right]$$

$$\text{donde, } N_j = N \exp\left(-\frac{j h\nu}{kT}\right) \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (35)$$

Portanto, da equação (35) vemos que o número de moléculas diatômicas nos vários estados é uma função exponencial decrescente do número inteiro j .

Para as baixas temperaturas ($kT \ll h\nu$), virtualmente todas as moléculas estão no estado mais baixo, com energia $E_0 = (1/2) \cdot h\nu$.

A energia vibracional de N moléculas diatômicas à temperatura T é dada pela expressão:

$$U = Nh\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \quad (36)$$

Para baixas temperaturas ($kT \ll h\nu$), o denominador do segundo termo é muito grande e temos: $U \cong Nh\nu/2$ (37)

Portanto, a energia vibracional de um gás diatômico ideal não é zero para $T = 0$, enquanto que a energia de translação $(3/2).NkT$ é zero para $T = 0$.

Para o limite de altas temperaturas ($h\nu \gg kT$), o denominador do segundo termo pode ser expresso até o primeiro termo de sua expansão em série que não tende a desaparecer:

$$e^{h\nu/kT} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \dots \quad \text{Portanto}$$

$$\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \cong \frac{1}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = \frac{kT}{h\nu} \quad \text{Substituindo em (36)}$$

$$\text{temos: } U \cong \frac{Nh\nu}{2} + NkT \cong NkT \quad (38)$$

donde, a energia média de vibração será: $\bar{E} = U/N = kT$ e o calor específico a volume constante: $(c_v)_{\text{vib}} = R$ (39)

Vamos agora considerar uma função distribuição para a energia rotacional de um sistema de N moléculas diatômica. O módulo do momento angular total \vec{J} para um sistema isolado na mecânica quântica pode somente assumir um conjunto de valores discretos $J = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}$ onde $j =$ número inteiro.

A energia cinética rotacional de um sistema em torno de um eixo associado com o momento de inércia I é: $E = J^2/2I$.

Para a molécula diatômica, o momento de inércia em torno de qualquer eixo de simetria perpendicular de ligação entre os átomos, são iguais, enquanto que o momento de inércia em relação ao eixo de ligação é zero. Portanto, sua energia rotacional é dada por:

$$E_j = \frac{j(j+1)\hbar^2}{8\pi^2 I} \quad (40)$$

Para cada valor de j existem $(2j + 1)$ estados, cada um correspondendo a diferentes orientações do eixo de rotação e que, na ausência de campo externo tem a mesma energia. Portanto, sua função partição rotacional para cada molécula é:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right] \quad (41)$$

onde $\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$ é chamado de temperatura rotacional característica da molécula e tem, por exemplo, o

valor de 84,8 K para H_2 e 2 K para O_2 . Para $T \gg \theta_r$, a somatória em relação a j pode ser substituída por uma integral:

$$Z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} (2j+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right] dj$$

$$Z_{\text{rot}} = \frac{T}{\theta_r} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \quad \text{tal que, para } N \text{ moléculas temos:}$$

$$Z_{\text{rot}} = \left(\frac{T}{\theta_r}\right)^N \quad (42)$$

Para o limite de altas temperaturas ($T \gg \theta_r$), a energia rotacional interna de um gás é mais simples de ser obtida calculando primeiro sua entropia por meio da sua energia livre (F), ou seja:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{e} \quad F = -kT \ln Z$$

$$\text{portanto: } S = k \frac{\partial (T \ln Z)}{\partial T} = Nk \left[\ln \left(\frac{T}{\theta_r} \right) + 1 \right]$$

sendo $F = -kT \ln Z = -NkT \ln(T/\theta_r)$, logo:

$$U = F + TS = NkT \left[-\ln \left(\frac{T}{\theta_r} \right) + \ln \left(\frac{T}{\theta_r} \right) + 1 \right] = NkT \quad (43)$$

donde, a energia rotacional média será: $\bar{E} = U/N = kT$ e $(c_v)_{rot} = R$ (44)

Com um procedimento análogo podemos encontrar a energia rotacional total para baixas temperaturas, porém, é mais interessante expressar U diretamente em termos da função distribuição rotacional:

$$U = \frac{N}{Z_{rot}} \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) \frac{2j+1}{2} k\theta_r e^{-j(j+1)\theta_r/T}$$

Como $T \rightarrow 0$, virtualmente todas as moléculas estão no estado mais baixo ($j = 0$), deste modo:

$$U \cong \left(\frac{Nk\theta_r}{Z_{rot}} \right) = Nk\theta_r \quad (45) \quad , \quad \text{desde que, } Z_{rot} \cong 1 \quad \text{com } T \rightarrow 0$$

Portanto, como no caso vibracional, a energia do sistema, a baixa temperatura é independente da temperatura e permanece finito para $T = 0$. 16

É interessante que, para limite de altas temperaturas, as contribuições translacional, rotacional e vibracional para a energia interna de um gás diatômico ideal são proporcionais a NkT .

O termo limite de alta temperatura significa que $kT \gg \epsilon$, onde ϵ é a separação entre estados de energia para cada caso. Para H_2 o limite de altas temperaturas para estados translacionais é poucos centésimos de graus Kelvin e portanto, bem abaixo da temperatura de liquefação. Para estados do tipo rotacional o limite de altas temperaturas é em torno da temperatura ambiente, no entanto, para estados do tipo vibracional é alguns milhares de graus Kelvin.

O calor específico de um gás diatômico pode ser avaliado como função da temperatura usando-se: $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$.

Para baixas temperaturas, onde somente os modos do tipo translacional são dependentes da temperatura, temos:

$$c_v = \left(\frac{\partial U_{trans}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R \quad (Nk = R)$$

$c_p - c_v = R$, portanto, $c_p = (5/2)R$ e $\gamma = 1,67$

Para temperaturas moderadas temos:

$$c_v = \left(\frac{\partial (U_{trans} + U_{rot})}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} Nk = \frac{5}{2} R, \quad \text{donde } c_p = (7/2)R \quad \text{e} \quad \gamma = 1,40.$$

Para altas temperaturas temos:

$$c_v = \left(\frac{\partial (U_{tran} + U_{rot} + U_{vib})}{\partial T} \right)_V = \frac{7}{2} Nk = \frac{7}{2} R, \quad \text{donde } c_p = (9/2)R \quad \gamma = 1,286.$$

Os níveis eletrônicos só contribuem para energias extremamente elevadas.

12. CONCLUSÃO

A princípio se pensava que o calor específico era igual para todos os gases, porém, verificada a discrepância entre os calores específicos de gases monoatômicos e diatômicos, lançou-se mão da Lei da Equipartição da Energia. Para gases monoatômicos a Lei da Equipartição da Energia respondia bem, porém, para gases diatômicos e poliatômicos, a distribuição de energia se apresentou mais complexa, porque devemos levar em conta todos os movimentos possíveis da molécula: translação, rotação e vibração. O número de átomos que compõem a molécula e o tipo de molécula (linear ou não), também deve ser levado em conta. O calor específico varia também com a temperatura, assinalando que o comportamento em relação à translação, rotação e vibração, não é tão simples. As moléculas são constituídas de átomos. Os átomos são formados por núcleo atômico e por elétrons. Cada elétron é uma partícula que também deveria contribuir ao calor específico pelo teorema da equipartição, no entanto, essa contribuição não aparece.

A aplicação da estatística de Boltzmann por Planck ao estudo da distribuição de energia introduziu na solução do problema um caminho novo: a **quantização da energia**. Essa distribuição considerou a radiação formada por N partículas “distinguíveis” com energia total E . Uma outra distribuição, a estatística de Bose-Einstein se aplica a partículas “indistinguíveis” que não obedecem ao Princípio da Exclusão, com N variável. Como no interior da cavidade, os ftons podem sofrer interação mútua construtiva ou destrutiva, a radiação estudada funciona como um gás de ftons, portanto, a estatística de Bose-Einstein é a mais correta no estudo da distribuição espectral de energia.

13. - BIBLIOGRAFIA

- [1] PAIS, Abraham. “Sutil é o Senhor...” A Ciência e a Vida de Albert Einstein. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1995.
- [2] KITAIGORODSKY, A. Introduction to Physics. Moscow: Foreign Languages Publishing House, 1964.
- [3] HUANG, Kerson. Statistical Mechanics. Singapore: John Wiley & Sons, 1987.
- [4] FEYNMAN, Richard P. et alii. The Feynman. Lectures on Physics. V-I, III. 2.ed., Massachussts: Addison-Wesley, 1966.
- [5] KIKOIN, I & KIKOIN, A. Física Molecular. Moscow: Editorial Mir Moscu, 1971.
- [6] TIPLER, Paul A. Física Moderna. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.
- [7] SCHIFF, Leonard I. Quantum Mechanics. 2.ed. México: McGraw-Hill-Editorial Novaro-México, 1965.
- [8] KAUZMANN, Walter. Teoria Cinética de los Gases. V-I, Barcelona: Reverté, 1970.
- [9] NUSSENZVEIG, H. M. Curso de Física Básica. V-II, 2.ed., São Paulo: Edgar Blücher, 1987.
- [10] FOUILLÉ, A. Física das Vibrações. V-III, Porto Alegre: Globo, 1970.
- [11] PLANCK, Max. The Theory of Heat Radiation. 3.ed., New York: Dover, 1959.
- [12] RICHARD, James A. Jr. & WHER, M. Russel. Física do Átomo. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1965.
- [13] OSADA, Jun'ichi. Evolução das idéias da Física. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.
- [14] CHRISTY, Robert W. & PYTTE, Agnar. Estructura de la Matéria. Barcelona: Reverté, 1971
- [15] GASIOROWICZ, Stephen. Física Quântica. Rio de Janeiro: Guanabara, 1979.
- [16] EISBERG, Robert Martin. Fundamentos da Física Moderna. Rio de Janeiro: Guanabara, 1979.
- [17] EINSBERG, Robert & RESNICK, Robert. Física Quântica. Rio de Janeiro: Guanabara, 1979.
- [18] ACOSTA, Virgilio et alii. Essentials of Modern Physics. New York: Harper, 1973.
- [19] GAMOW, George. Biografia da Física. Rio de Janeiro: Zahar

1963.

[20] BLANPIED, William A. Modern Physics. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1971.



REVISTA PRIMUS VITAM