A Equação de Euler (Extraído do Livro do Callen)

A energia interna qdo expressa em termos das variáveis extensivas (i.e., qdo a mesma é geradora de toda a termodinâmica), é aditiva, ou matematicamente falando é homogênea de 1ª ordem. Isto é:

$$\mathcal{U}(\lambda S, \lambda X_1, \lambda X_2, \cdots \lambda X_n) = \lambda\, \mathcal{U}(S, X_1, X_2, \cdots X_n);$$

sendo X_i $(i=1\ldots,n)$ os parâmetros extensivos gerais do sistema

Derivando-se a expressão acima com respeito à λ tem-se

$$\frac{\partial \mathcal{U}(\lambda S, \lambda X_1, \ldots)}{\partial \lambda S} \cdot \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial \mathcal{U}(\lambda S, \lambda X_1, \ldots)}{\partial \lambda X_1} \frac{\partial(\lambda X_1)}{\partial \lambda} + \cdots = \mathcal{U}(S, X_1, \ldots X_n)$$

ou seja

$$S\,\frac{\partial \mathcal{U}(\lambda S, \lambda X_1, \ldots)}{\partial \lambda S} + \sum_{j=1}^{n} X_k \frac{\partial \mathcal{U}(\lambda S, \lambda X_1, \ldots)}{\partial \lambda X_k} = \mathcal{U}(S, X_1, \ldots, X_n)$$

Esta expressão é válida para todo λ, em particular p/ $\lambda = 1$

$$S\,\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial S}(\lambda, X_1, \ldots) + \sum_{j=1}^{n} X_k \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial X_k}(S, X_1, \ldots) = \mathcal{U}(S, X_1, \ldots, X_n)$$

mas

$$\left.\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial S}\right)_{V, N_1, \ldots} = T, \quad \left.\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}\right)_{S, N_1, \ldots} = -p, \quad \left.\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial N_1}\right)_{S, V, N_2, \ldots} = \mu_1, \cdots$$

e temos

$$\mathcal{U} = TS - pV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \mu_3 N_3 + \cdots + \mu_N N_N$$

o que nos dá a

Equação de Euler:

$$\boxed{U - TS + pV - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 - \cdots - \mu_N N_N = 0}$$

Analogamente

$$\boxed{S = \frac{U}{T} + \frac{p}{T}V - \sum_{n=1}^{N} \frac{\mu_n N_n}{T}}$$

Relação de Gibbs-Duhem

Da relação de Euler temos:

$$U = TS - pV + \sum_{j=1}^{n} \mu_j N_j$$

então $dU = \underbrace{Tds - pdV + \sum_{j=1}^{N} \mu_j dN_j}_{dU} + \{SdT - Vdp + \sum_{j=1}^{N} N_j d\mu_j\}$

Mas das 1ª e 2ª lei dU e então

$$\boxed{SdT - Vdp + \sum_{j=1}^{N} N_j d\mu_j = 0}$$ esta é a relação de Gibbs-Duhem.

e da relação de Euler para S temos

$$\boxed{U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_j N_j d\left(\frac{\mu_j}{T}\right) = 0}$$

Aplicação: A entropia de um gás ideal simples com número de moles n variável

Tinhamos calculado para o gás ideal com n fixo e $C_v = cte$

$$S = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + S_0 , \quad (C_v \equiv \text{Cpac. calorífica a } V \text{ cont.})$$

A "TdS" correspondente seria

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn$$

Precisamos calcular $\mu = \mu(u, v)$.

Para isto usamos a relação Gibbs-Duhem

$$U\, d\left(\frac{1}{T}\right) + V\, d\left(\frac{P}{T}\right) - n\, d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$$

então $$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{U}{n} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{V}{n} d\left(\frac{P}{T}\right) = u\, d\left(\frac{1}{T}\right) + v\, d\left(\frac{P}{T}\right), \quad (*)$$

onde $u = \frac{U}{n}$, $v = \frac{V}{n}$, as energias e volume por mol.

Mas das Eq. de estado $u = c_v T$ $\left(c_v = \frac{C_v}{n}, \text{ calor específico a } V \text{ cont.}\right)$

$$\frac{1}{T} = \frac{c_v}{u} \Rightarrow d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{c_v}{u^2} du$$

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \frac{R}{v} \Rightarrow d\left(\frac{P}{T}\right) = -\frac{R}{v^2} dv$$

Assim substituindo-se em (*) temos

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -c_v \frac{du}{u} - R\frac{dv}{v} \quad , = -c_v\, d(\ln u) - R\, d(\ln v)$$

que é facilmente integrável

ou seja $\boxed{\frac{\mu}{T} = -c_v \ln \frac{u}{u_0} - R \ln \frac{v}{v_0} + \left(\frac{\mu}{T}\right)_0}$

ou $$\frac{\mu}{T} = -c_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) + \left(\frac{\mu}{T}\right)_0$$

Podemos agora calcular a entropia $S = S(U, V, n)$

Da relação de Euler

$$S = \frac{U}{T} + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N \qquad \left\{ \begin{array}{l} \text{usando } \frac{1}{T} = \frac{c_v}{u} \\ \frac{P}{T} = \frac{R}{v} \end{array} \right.$$

$$S = \underbrace{\frac{U c_v}{u}}_{n c_v} + \underbrace{\frac{RV}{v}}_{nR} + n c_v \underbrace{\ln\frac{u}{u_0}}_{\ln \frac{U n_0}{n U_0}} + \underbrace{nR \ln\frac{v}{v_0}}_{nR \ln \frac{V n_0}{n V_0}} + n\left(\frac{\mu}{T}\right)_0$$

ou seja

$$S = n\overbrace{(c_v + R)}^{c_p} + n c_v \left[\ln\frac{U}{U_0} + \ln\frac{n_0}{n}\right] + nR\ln\frac{V}{V_0}$$

$$+ nR\ln\frac{n_0}{n} - n\left(\frac{\mu}{T}\right)_0$$

isto é: $S = nC_p + nR\left\{ \ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{C_v/R} \frac{V}{V_0} \left(\frac{n_0}{n}\right)^{1+C_v/R}\right]\right\} - n\left(\frac{\mu}{T}\right)_0$

se introduzirmos $S_0 = S(U_0, V_0, n_0) = n_0 c_p - n_0\left(\frac{\mu}{T}\right)_0$

temos finalmente

$$\boxed{S = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{C_v/R}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{n_0}{n}\right)^{1+C_v/R}\right]}$$

ou também

$$S = \frac{n}{n_0} S_0 + nC_v \ln\left[\frac{U}{U_0}\cdot\left(\frac{V}{V_0}\right)^{R/c_v}\left(\frac{n_0}{n}\right)^{\left(R/c_v+1\right)}\right]$$

Como $\frac{R}{c_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \gamma - 1 \Rightarrow \frac{R}{c_v} + 1 = \gamma$

$$\boxed{S = \frac{n}{n_0} S_0 + n c_v \ln\left[\frac{U}{U_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}\left(\frac{n_0}{n}\right)^{\gamma}\right]}$$

Para o gás ideal

Introdução à Mecânica Estatística - 2017 (Curso Termodinâmica)

Livro básico: F. Reif: Fundamental of statistical and Thermal Physics

Complementares: S. R. Salinas - Introdução à Mecânica Estatística
Kittel: Elementary statistical Physics
R. Kubo: Statistical Physics

Cap. I: Introdução:

- Objeto da ME são os sistemas macroscópicos (Físicos, Químicos ou Biológicos) - $N_a \sim 10^{23}$ → Novos Métodos

O número elevado de graus de liberdade requerem novos métodos ~~[illegible]~~ em relação àqueles com poucos graus de liberdade.

Por exemplo: Como entender-se transições de fases, Organismos biológicos (crescimento), congestionamento de carros em gdes cidades?, série temporal de eventos (por exemplo a bolsa de valores).

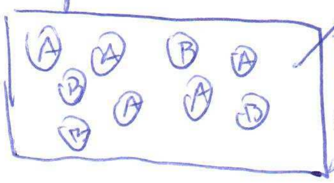
- A partir da física definida na escala de Å (átomos e moléculas) a ME (ignorando detalhes) descreverá propriedades interessantes como aquelas tratadas pela termodinâmica de forma fenomenológica.

- Mecânica Estatística do equilíbrio ⇒ Termodinâmica
- " " fora do equilíbrio ⇒ Fenomenolog mais complicada. Não existe forma geral

Termodinâmica irreversível } Não tem uma generalidade, diferentemente da Termodinâmica do equilíbrio.

Noção de Probabilidade

É obtida no limite $N \to \infty$: Se jogamos N eventos que podem assumir duas possibilidades A e B



→ n_A definimos: lim $N \to \infty$

N

$$p_A = \lim_{N\to\infty} n_A/N, \quad p_B = \lim_{N\to\infty} \frac{n_B}{N}, \quad p_A + p_B = 1$$

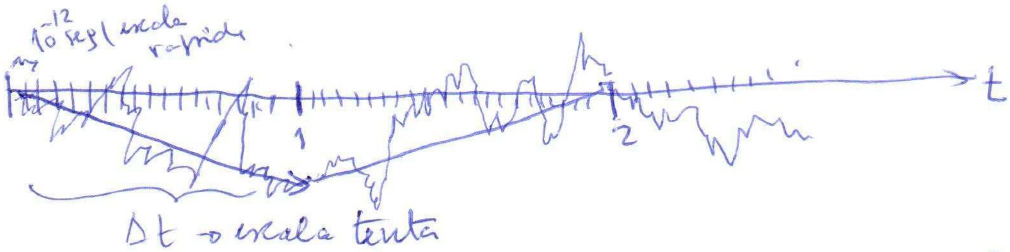
Problema estatístico:

Consideremos uma dada sequência de eventos ordenados temporalmente:

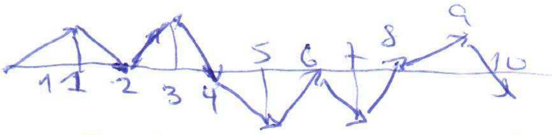
$$e_1, e_2, \ldots, e_N$$

- Cada evento ocorre num certo tempo t e com distribuição de probabilidades $P(t)$
- Uma classe interessante de problemas, e de grande aplicação, é aquela em que a probabilidade de ocorrência dos eventos é a mesma para qualquer tempo, $P_e \equiv$ independe do tempo. Neste caso não há memória dos eventos anteriores. Tais sequências são chamadas de Markovianas e os processos de Markov.
- Um problema representativo dos processos Markovianos é o problema do viajante aleatório:

É uma situação típica que ocorre em muitos fenômenos naturais, como no movimento Browniano. Existe neste caso uma escala rápida de choques individuais das moléculas com as partículas em suspensão, sendo o número de choques, em cada unidade de tempo razoável, bastante elevado de forma que o movimento na escala macroscópica, em cada intervalo de tempo (escala lenta) é independente do particular tempo t.



Na escala lenta vem



- O ingrediente físico fundamental é o fato de que a nova escolha da variável $\vec{v}$ (na escala macroscópica) independe da velocidade no tempo anterior (na escala macroscópica). O problema do viajante aleatório possui os ingredientes fundamentais (básicos) do movimento Browniano (bêbado sem memória).

Problema simplificado

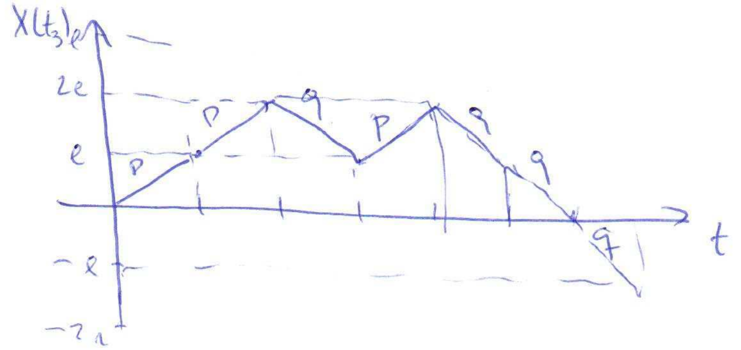
Bêbado dá passos de tamanho l fixo com probabilidade do passo ser à direita p e do passo sair à esquerda q $(p+q=1)$. Se o bêbado inicia seu passeio na origem $x=0$, qual a probabilidade de encontrarmos o bêbado na posição $x=ml$? $(m=0,1,2,\dots,$ ou $\dots,-2,-1)$. Isto é

$$P_N(x), \quad x=ml \qquad -N \le m \le N.$$

Denotemos por: $n_1 = \#$ passos à direita, $n_2 = \#$ passos à esquerda $\Big\} \; n_1+n_2=N$

$$N = n_1+n_2, \quad x=(n_1-n_2)l = (2n_1-N)l$$

Assim basta termos duas informações (por ex. N, n_1) que temos a outra variável



Uma dada configuração $e_1 e_2 \dots e_N$ com n_1 passos à direita e $n_2 = N-n_1$ passos à esquerda ocorrerá com probabilidade

$$\underbrace{p\cdot p \cdots p}_{n_1}\,\underbrace{q\,q\,q \cdots}_{n_2} = p^{n_1} q^{n_2}$$

Quantas configurações existem p/ dado n_1 com N? (n_1, N)?

$n_1=0 \rightarrow$ 1 configuração $p^0 q^N = q^N$

$n_1=1 \rightarrow$ $\left.\begin{matrix} pqq\dots q \\ qpq\dots q \\ \vdots \\ p\dots pq \end{matrix}\right\}$ N config. com prob. $p^1 q^{N-1} = Npq^{N-1}$

$n_1=2 \rightarrow$ $\left.\begin{matrix} ppq\dots q \\ pqpq\dots q \\ \vdots \\ qq\dots pp \end{matrix}\right\}$ 1º passo N possibilidades, 2º passo $(N-1)$ possibilidades (mas repetidos) $\rightarrow$ $\dfrac{N(N-1)}{2} = \dfrac{N!}{(N-2)!\,2!}$

$n_1=3$ $\quad$ $\left.\begin{matrix} 1^{\text{o}} \text{ passo} & N \text{ possib.} \\ 2^{\text{o}} \text{ passo} & (N-1) \\ 3^{\text{o}} \text{ ''} & (N-2) \end{matrix}\right\}$ repet. $\quad \dfrac{N(N-1)(N-2)}{3} = \dfrac{N!}{3!\,(N-3)!}$

$n_1 \forall \longrightarrow \dfrac{N!}{n_1!\,(N-n_1)!} = \dfrac{N!}{n_1!\,n_2!} = \dbinom{N}{n_1}$

Probabilidade de ter-se n_1 passos à direita em N passos é

$$\boxed{W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!\,n_2!}\, p^{n_1} q^{n_2}}$$

A probabilidade de estar na posição x será então:

$$m = n_1 - n_2 \qquad n_1 = \frac{N+m}{2}, \quad n_2 = \frac{N-m}{2}$$
$$N = n_1 + n_2$$

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!}\, p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}},$$

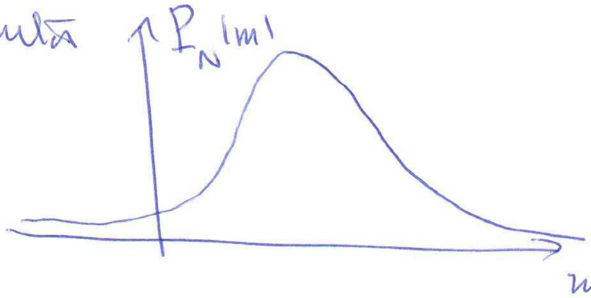
é claro que $$\sum_{n_1=0}^{N} W_N(n_1) = 1 = \sum_{n_1=0}^{N} \frac{N!}{n_1!\,n_2!} p^{n_1} q^{n_2} = \underbrace{(p+q)^N}_{\text{distr. binomial}}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{N} \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1}$$

repare que:

$$\underbrace{(p+q)(p+q)\cdots(p+q)}_{N\text{ passos}} = (p+q)^N = \sum_{n_1=0}^{N} \frac{N!}{n_1!\,n_2!} p^{n_1} q^{n_2}\Bigg|_{n_2=N-n_1}$$

Temos então



Outra forma de se deduzir o resultado é:

$$(p+q)^N = \underbrace{(p+q)(p+q)\cdots(p+q)}_{N\text{ fatores}} = \sum_{n_1=0}^{N} W_N(n_1)$$
$$= \sum_{n_1=0}^{N} C_N(n_1)\, p^{n_1} q^{N-n_1}$$

Fazemos a expansão de $(p+q)^N$ em torno de $p=0$ $q=1$

$$\frac{\partial^{n_1}}{\partial p^{n_1}}(p+q)^N\Bigg|_{p=0,\,q=1} = n_1!\, C_N(n_1) = N(N-1)\cdots(N-(n_1-1))(p+q)^{N-n_1}\Bigg|_{\substack{p=0\\q=1}} = \frac{N!}{(N-n_1)!}$$

logo $$C_N(n_1) = \frac{N!}{(N-n_1)!\,n_1!} \Rightarrow \boxed{W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!\,(N-n_1)!}}$$

Cálculo de valores médios

$$\langle n_1\rangle = \sum_{n_1=0}^{N} n_1 W_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^{N} n_1 \frac{N!}{n_1!\,(N-n_1)!}\, p^{n_1} q^{N-n_1} = p\frac{\partial}{\partial p}\sum_{n_1=0}^{N}\frac{N!}{n_1!\,(N-n_1)!}\,p^{n_1}q^{N-n_1}$$

$$\langle n_1\rangle = p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N\Big|_{p+q=1} = pN(p+q)^{N-1} = Np \Rightarrow \boxed{\langle n_1\rangle = Np}$$

$$\langle n_2\rangle = \langle N-n_1\rangle = N - Np = N(1-p) = Nq \Rightarrow \boxed{\langle n_2\rangle = Nq}$$

$$\langle m\rangle = \langle n_1 - n_2\rangle = \boxed{N(p-q) = \langle m\rangle}$$

p/ $p = q = 1/2 \Rightarrow \langle m\rangle = 0$

$$\langle n_1^2\rangle = \sum_{n_1=0}^{N} n_1^2 \frac{N!}{n_1!\,(N-n_1)!}\,p^{n_1}q^{N-n_1} = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)\left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)\sum_{n_1=0}^{N}\frac{N!}{n_1!\,(N-n_1)!}\,p^{n_1}q^{N-n_1}$$

$$\langle n_1^2\rangle = p\frac{\partial}{\partial p}\,p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N = p\frac{\partial}{\partial p}\left[pN(p+q)^{N-1}\right]\Big|_{p+q=1} =$$

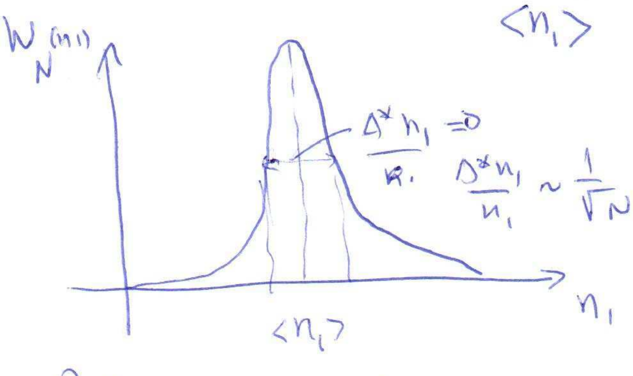
$$= pN(p+q)^{N-1} + p^2N(N-1)(p+q)^{N-2}\Big|_{p+q=1} = Np + p^2N(N-1)$$

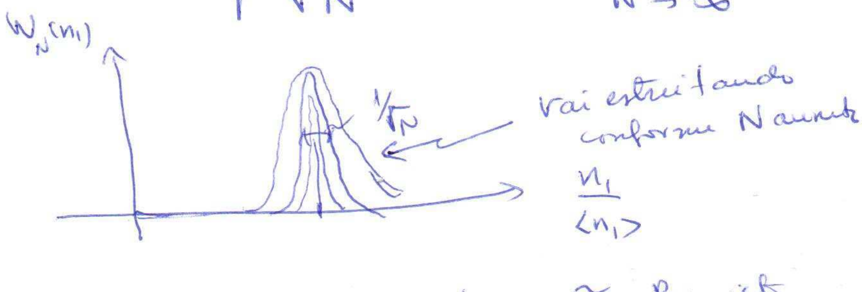
mas $\langle n_1\rangle^2 = N^2p^2 \Rightarrow \langle \Delta n_1^2\rangle = \langle n_1^2\rangle - \langle n_1\rangle^2 = Np + \cancel{N^2p^2} - Np^2 - \cancel{N^2p^2}$

$= Np(1-p) = Npq$

$$\langle \Delta n_1^2\rangle = Npq \Rightarrow \Delta^* n_1 = \sqrt{\langle \Delta n_1^2\rangle} = \sqrt{Npq}$$

Largura relativa $\dfrac{\Delta^* n_1}{\langle n_1\rangle} = \dfrac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\dfrac{q}{p}}\,\dfrac{1}{\sqrt{N}}$ distribuição estreitando $N \to \infty$





Podemos expandir $W_N(n_1)$ em torno do ponto de máximo $\tilde{n}_1$. Para isto fazemos $n_1 = \tilde{n}_1 + \eta$ e expandimos $\ln W_N(n_1)$ em série de Taylor

$$\ln W_N(n_1) = \ln W_N(\tilde{n}_1) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial n_1^2}\ln W_N(n_1)\Big|_{n_1=\tilde{n}_1}\eta^2 + \frac{1}{6}\frac{\partial^3}{\partial n_1^3}\ln W_N(n_1)\Big|_{n_1=\tilde{n}_1}\eta^3 + \dots$$