

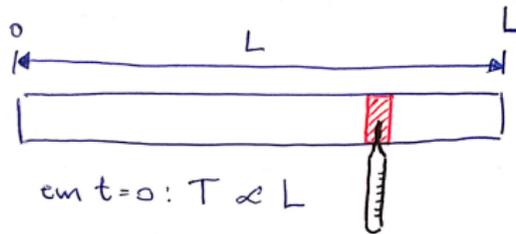
7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

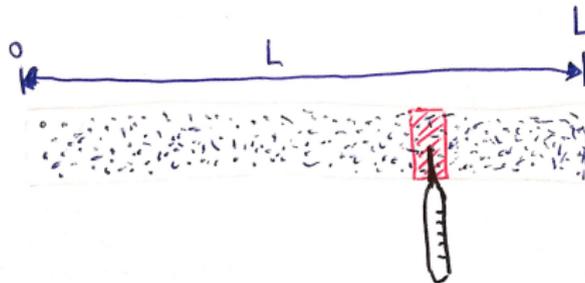
dosp@ifsc.usp.br

Ensembles estatísticos



↳ medição da temperatura ao longo do tempo

Digitizado com CamScanner



- Fenômeno observado na escala macroscópica é insesível as diferenças na escala microscópica: **Todas as condições iniciais mecânicas são, de certo modo, equivalentes e devem ser tratadas em pé de igualdade.**
- Matematicamente: associar um certo peso aos estados possíveis no instante inicial. **As quantidades *macroscópicas* ficam definidas como a média da quantidade *microscópica* sobre **todos os estados do sistema dinâmico, devidamente ponderado.** ⇒ Descrição estatística do sistema.**
- O objeto matemático que representa o sistema não é mais um ponto no espaço de fase, mas uma coleção de pontos neste espaço, em que cada ponto está ponderado por um certo número. **Tal conjunto de pontos ponderados será denominado um **ensemble**.**
- O valor do observável de uma função dinâmica será identificado com a média de ensemble da função microscópica. O valor obtido segundo essa prescrição será interpretado como o resultado médio de um grande número de experimentos idênticos.

- Mecânica Estatística: Propriedades da matéria em equilíbrio no sentido empírico usado pela Termodinâmica. Seu objetivo é derivar todas as propriedades de equilíbrio de um sistema molecular macroscópico a partir de leis da dinâmica molecular.
- Sistema clássico composto de um grande número N de moléculas que ocupam um grande volume V :
 - $N \sim 10^{23}$ moléculas.
 - $V \sim 10^{23}$ Volumes moleculares
- Como esses valores são enormes, é conveniente considerar o caso limite
 - $N \rightarrow \infty$
 - $V \rightarrow \infty$
 - $\frac{V}{N} = v$ volume específico v é um número finito fixo.
- Vamos considerar o sistema isolado (energia como constante de movimento): medidas feitas sobre o sistema \Rightarrow interação do sistema com o mundo externo \Rightarrow se as interações forem suficientemente fracas, então a energia fica aproximadamente constante \Rightarrow Sistema isolado.

- Estado do sistema $\Rightarrow 3N$ coordenadas canônicas (q_1, q_2, \dots, q_{3N}) mais $3N$ momentos canônicos (p_1, p_2, \dots, p_{3N}) $\Rightarrow 6N$ variáveis (p, q) \rightarrow Espaço de Fase Γ , $6N$ -dimensional (cada ponto representa um estado do sistema).
- Dinâmica determinada pelo Hamiltoniano $H(p, q) = E \rightarrow$ **Superfície de energia E** (lugar de todos os pontos em Γ que satisfazem essa condição).
- Equações de movimento canônicas

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$$

Quando o estado do sistema evolui segundo essas equações, fica fixado um caminho no espaço de fase Γ . **Esse caminho fica sempre na mesma superfície de energia porque, por definição, a energia é conservada.**

Sistemas Macroscópicos

- Não é interessante determinar o estado a cada instante. Estamos interessados somente em algumas propriedades macroscópicas do sistema.
- Vamos exigir que o sistema tenha N partículas, volume V e que sua energia esteja entre E e $E + \Delta E$. Um número infinito de estados satisfazem essas condições.
- Vamos considerar não só um único sistema, mas um número infinito de cópias (mentais) do mesmo sistema, existindo em todos os possíveis estados que satisfazem as condições.
- Essa ideia é representada por uma distribuição de pontos no espaço Γ caracterizada pela função densidade $\rho(p, q, t)$ definida como

$$\rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q$$

que é o número de pontos contidos no volume $d^{3N} p d^{3N} q$ localizado em (p, q) no espaço Γ no instante t .

OBS:

- Lembrando o teorema de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0$$

distribuição de pontos no espaço Γ se move como um fluido incompressível.

- Estamos interessados na situação de equilíbrio $\Rightarrow \rho(p, q) = \rho'(H(p, q)) \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$. Note que

$$\frac{\partial \rho'}{\partial p_i} = \frac{d\rho'}{dH} \frac{\partial H}{\partial p_i} \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho'}{\partial p_i} = \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{d\rho'}{dH} \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial \rho'}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

- O ensemble descrito por $\rho(p, q)$ é o mesmo para qualquer instante de tempo.

Postulado de probabilidade igual a priori

- Quando um sistema macroscópico está em equilíbrio termodinâmico, seu estado é equiprovável a qualquer estado que satisfaz as condições macroscópicas do sistema.
- O estado de equilíbrio termodinâmico do sistema é um elemento de um ensemble, o ensemble microcanônico, cuja função densidade é

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{constante,} & \text{se } E < H(p, q) < E + \Delta E \\ 0, & \text{qualquer outro caso} \end{cases}$$

Fica subentendido que todos os elementos do ensemble têm mesmo número de partículas N e mesmo volume V .

- Vamos considerar

$$f(p, q) = \text{propriedade mensurável do sistema}$$

- Quando o sistema está em equilíbrio, o valor observado deve ser resultado de uma média de $f(p, q)$ sobre o ensemble microcanônico, $\langle f(p, q) \rangle$, independente do tipo de média. Se o postulado de probabilidade igual a priori for útil, então todas as formas de calcular a média levarão ao mesmo resultado.
- Duas formas de calcular a média:
 - **Valor mais provável:** Valor de $f(p, q)$ mais comumente encontrado no maior número de sistemas do ensemble
 - **Média de ensemble:**

$$\langle f \rangle \equiv \frac{\int d^{3N}q d^{3N}p f(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(p, q)}$$

- Essas duas formas são aproximadamente iguais se a flutuação quadrática média for pequena:

$$\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \ll 1$$

- Para todos os sistemas físicos $\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \sim 1/N$, portanto, no limite $N \rightarrow \infty$ a média de ensemble e o valor mais provável tornam-se idênticos.

Ensemble microcanônico

- **Primeiro Postulado - Postulado fundamental da Mecânica Estatística**

Todos os estados microscópicos acessíveis a um sistema fechado em equilíbrio são igualmente prováveis.

- Número de estados microscópicos de um sistema termodinâmico com energia E , volume V e número de partículas N , na presença de um conjunto de vínculos $\{X_i\}$:

$$\Omega = \Omega(E, V, N; \{X_i\})$$

- Probabilidade de encontrar o sistema sujeito ao conjunto de vínculos $\{X_i\}$ deve ser proporcional a Ω , ou seja,

$$P(\{X_i\}) \propto \Omega(E, V, N; \{X_i\})$$

- Num dado instante: parede adiabática \rightarrow parede diatérmica
- $E_0 = E_1 + E_2$. Note que E_1 e E_2 podem flutuar à vontade desde que E_0 se mantenha constante.
- Outros parâmetros macroscópicos do dois sistemas (V_1, V_2, N_1, N_2) permanecem constantes.
- Sistema (1) tem energia E_1 e sistema (2) tem energia $E_2 = E_0 - E_1$. Logo

$$\Omega(E_1; E_0) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)$$

Os parâmetros constantes foram omitidos para simplificar a notação.

- Probabilidade de encontrar o sistema composto num estado microscópico em que a energia do subsistema (1) seja E_1 é

$$P(E_1) = c \Omega(E_1; E_0) = c \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)$$

- o inverso da constante c é o número total de estados microscópicos acessíveis ao sistema composto global

$$\frac{1}{c} = \Omega_c = \sum_{E_1=0}^{E_0} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)$$

- Em geral $\Omega(E)$ cresce com o aumento da energia E (mais estados microscópicos disponíveis a medida que a energia aumenta) $\Rightarrow \Omega_1(E_1)$ cresce, $\Omega_2(E_0 - E_1)$ decresce com $E_1 \Rightarrow P(E_1)$ deve apresentar um máximo.
- Definindo

$$f(E_1) = \ln P(E_1) = \ln c + \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_0 - E_1)$$

- Probabilidade máxima

$$\frac{\partial \ln P(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = 0$$

- Definição de entropia: $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$
- Lembrando que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

- Então, da condição de probabilidade máxima encontramos que

$$T_1 = T_2$$

Condição de equilíbrio térmico.

- **A maximização da probabilidade correspondente diretamente à maximização da entropia termodinâmica.**