7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

dosp@ifsc.usp.br

Ensemble canônico

- Vamos considerar um sistema termodinâmico simples em contato com um reservatório térmico por meio de uma parede diatérmica, mas fixa e impermeável.
- O reservatório R é muito maior do que o sistema de interesse S: R **possui muito mais graus de liberdade que** S**.**
- Quando $S + R$ estiver isolado, com energia total E_0, valem os postulados fundamentais da Mecânica Estatística.
- Portanto, a probabilidade de encontrar S num particular microestado j será dada por

$$P_j = c\,\Omega_R(E_0 - E_j)$$

em que c é uma constante de normalização, E_j é a energia do sistema no $j-$ésimo estado e $\Omega_R(E)$ é o número de microestados acessíveis ao reservatório com energia E.

- Como R é sempre muito grande, então $E_j \ll E_0 \quad \forall j$. Assim, podemos fazer a expansão:

$$\begin{aligned} \ln P_j &= \ln c + \ln \Omega_R(E_0) + \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_R(E)\right]_{E=E_0} (-E_j) \\ &+ \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega_R(E)\right]_{E=E_0} (-E_j)^2 + \ldots \end{aligned}$$

- Como

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_R(E) = \frac{1}{k_B T}$$

em que T é a temperatura do reservatório.

- Consequentemente, temos que

$$\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega_R(E) = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T}\right) \to 0$$

pois no limite de um verdadeiro reservatório, a temperatura está fixa.

- Portanto,

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{E_j}{k_B T}$$

$$\Rightarrow P_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{\sum_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}$$

- O ensemble canônico é constituído pelo conjunto de micro-estados $\{j\}$, associados à distribuição de probabilidades dada acima, acessíveis a um sistema S, em contato com um reservatório térmico à temperatura T.
- **Conexão com a Termodinâmica**
  Função de partição: soma sobre os estados microscópicos $\rightarrow$ Podemos ter vários termos iguais para um dado valor da energia, correspondentes a todos os estados microscópicos com esse particular valor de energia.

$$Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}$$

- Portanto, podemos escrever

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

em que $\Omega(E)$ é o número de estados microscópicos do sistema S com energia E.

- Assim

$$Z = \sum_E e^{[\ln \Omega(E) - \beta E]} \sim e^{-\beta \min_E [E - TS(E)]}$$

em que $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$ e a minimização da energia corresponde a uma transformação de Legendre, sugerindo a conexão com a Termodinâmica. Para um sistema grande (no limite termodinâmico) podemos substituir a soma por ser termo máximo que os resultados são equivalentes. Portanto,

$$\Rightarrow Z \to e^{-\beta F}$$

em que F é a energia livre de Helmholtz.

- Os níveis de energia E_j devem ser funções do volume e do número de partículas, portanto $Z = Z(T, V, N)$. Assim,

$$F = F(T, V, N) \to -\frac{1}{\beta} \ln Z(T, V, N)$$

conexão com a Termodinâmica vem do limite

$$-\beta f(T, v) = \lim \frac{1}{N} \ln Z(T, V, N)$$

tomado quando $V, N \to \infty$ com $\frac{V}{N} = v$.

- **Flutuações de Energia**

Valor médio da energia do sistema S

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

no limite termodinâmico $F \to -k_B T \ln Z \Rightarrow U \to \langle E_j \rangle$

- Desvio quadrático médio

$$
\begin{aligned}
\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle &= \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 \\
&= \frac{1}{Z} \sum_j E_j^2 e^{-\beta E_j} - \left[\frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} \right]^2 \\
&= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle
\end{aligned}
$$

- No limite termodinâmico

$$
\begin{aligned}
\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} U \\
&= k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \\
&= N k_B T^2 c_v \geq 0
\end{aligned}
$$

OBS: Positividade do calor específico à volume constante.

- Desvio relativo

$$\frac{\sqrt{\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle}}{\langle E_j \rangle} = \frac{\sqrt{N k_B T^2 c_v}}{N u} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

No limite $N \to \infty$ temos que $\frac{1}{\sqrt{N}} \to 0$ garantindo a conexão com a Termodinâmica!

- **Dedução alternativa da distribuição canônica**

Energia livre de Helmholtz

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_j e^{-\beta E_j} \right)$$

- Entropia

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = k_B \ln Z + \frac{k_B \beta}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j}$$

- A partir da expressão de P_j:

$$P_j = \frac{e^{\beta E_j}}{Z} \Rightarrow -\beta E_j = \ln\left(Z\, P_j\right)$$

- Reescrevemos a entropia como

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j$$

Entropia de Shannon.

- Quando $P_j = \frac{1}{\Omega}$, então

$$S = -k_B \ln \Omega$$

Postulado da Mecânica Estatística.

- **Postulado:** Maximização da entropia sujeita a determinados vínculos para uma distribuição arbitrária de probabilidades.
- Vínculos no ensemble canônico

$$\sum_j P_j = 1 \text{ e } \sum_j E_j P_j = U$$

- Usando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, devemos maximizar a função

$$\begin{aligned} f\left(\{P_j\}, \lambda_1, \lambda_2\right) &= -k_B \sum_j P_j \ln P_j \\ &- \lambda_1 \left(\sum_j P_j - 1 \right) \\ &- \lambda_2 \left(\sum_j E_j P_j - U \right) \end{aligned}$$

- Maximização

$$\begin{aligned}\delta f &= -k_B \sum_j \left(\delta P_j \ln P_j - \delta P_j\right) \\ &- \lambda_1 \sum_j \delta P_j \\ &- \lambda_2 \sum_j E_j \delta P_j = 0\end{aligned}$$

- Que pode ser reescrito como

$$\sum_j \left\{\delta P_j \left[-k_B \left(\ln P_j - 1\right)\right] - \lambda_1 - \lambda_2 E_j\right\} = 0$$

- Portanto

$$\ln P_j = -1 - \frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2 E_j}{k_B} \Rightarrow P_j = e^{-1-\frac{\lambda_1}{k_B}-\frac{\lambda_2 E_j}{k_B}}$$

- Substituindo na condição de normalização, encontramos que

$$\sum_j P_j = \sum_j e^{-1-\frac{\lambda_1}{k_B}-\frac{\lambda_2 E_j}{k_B}} = 1$$

$$\Rightarrow e^{-1-\frac{\lambda_1}{k_B}} \sum_j e^{-\frac{\lambda_2 E_j}{k_B}} = 1$$

$$\Rightarrow e^{-1-\frac{\lambda_1}{k_B}} = \frac{1}{\sum_j e^{-\frac{\lambda_2 E_j}{k_B}}}$$

- ou seja,

$$P_j = \frac{e^{-\frac{\lambda_2 E_j}{k_B}}}{\sum_k e^{-\frac{\lambda_2 E_k}{k_B}}}$$

Para a condição de equilíbrio termodinâmico, devemos associar $\lambda_2 = \frac{1}{T}$, em que T é a temperatura absoluta.