4.2 - Especificação do estado microscópico de um sistema: caso clássico

Para ir um pouco além do exemplo esquemático da seção anterior, temos que estabelecer formas de especificar o estado microscópico de um sistema mecânico.

A evolução temporal de um sistema de partículas clássicas somente fica determinada quando conhecemos as posições e as velocidades iniciais de todas as partículas. Na formulação hamiltoniana da mecânica clássica, que se adapta melhor à mecânica estatística e à própria conexão com a mecânica quântica, usamos o momento (quantidade de movimento) ao invés da velocidade. Portanto, considerando um sistema de N partículas, em geral precisamos conhecer $6N$ coordenadas ($3N$ coordenadas de posição e $3N$ coordenadas de momento) para caracterizar um estado microscópico (mecânico) do sistema. Cada ponto desse espaço de $6N$ coordenadas, que é conhecido como "espaço de fase", ou espaço Γ, representa um estado microscópico do sistema mecânico.

Vamos inicialmente discutir alguns exemplos simples.

Exemplo: partícula livre, de massa m, em uma dimensão.

O nosso primeiro exemplo é um sistema de uma única partícula livre, em uma dimensão, contida dentro de uma "caixa" de comprimento L e com energia fixa E. Nesse caso o espaço de fase é bidimensional (definido em termos das coordenadas de posição x e de momento p). Dados o comprimento L e a energia E, a região do espaço de fase acessível a essa partícula, ou seja, em que essa partícula possa ser encontrada, compreende os dois segmentos de reta assinalados na figura abaixo. Note que $-L/2 \leq x \leq +L/2$ e que $E = p^2/2m$, ou seja, $p = \pm\sqrt{2mE}$.

Nesse exemplo muito simples, o espaço de fase é bidimensional, mas a região acessivel é unidimensional (constituída pelos dois segmentos de reta indicados na figura). Isso não é conveniente na maioria dos cálculos mais simples. Vamos então recorrer a um artifício que não afeta os sistemas suficientemente grandes. Vamos considerar que a energia não esteja exatamente fixa, mas que possa variar em torno do valor E dentro de um intervalo δE. Mais adiante vamos ver que a constante δE é irrelevante, pois desaparece no limite termodinâmico (isto é, para $N \to \infty$), que é um requisito essencial dos sistemas de interesse físico. No caso particular de uma única partícula,

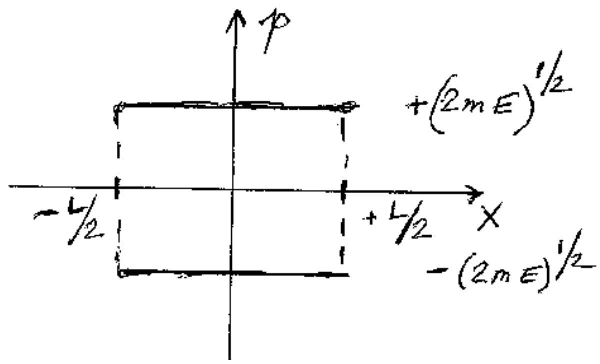

Figure 1: Os dois segmentos de reta representam a região do espaço de fase que é acessível a uma partícula livre, em uma dimensão, contida dentro de uma "caixa" de comprimento L e com energia fixa E.

dentro da caixa de largura L, quando a energia estiver entre E e $E + \delta E$, a região acessível do espaço de fase é constituída pelas duas áreas hachuradas da figura.

Um elemento de área nesse espaço de fase é dado por

$$d\Gamma_2 = dx\, dp. \tag{1}$$

Portanto, a área da região acessível a esse sistema pode ser escrita na forma de uma integral dupla,

$$\Omega_2 = \int_{-L/2}^{+L/2} dx \left[\int_{-\sqrt{2mE}}^{-\sqrt{2mE}+\delta p} dp + \int_{+\sqrt{2mE}}^{+\sqrt{2mE}+\delta p} dp \right] = L\ [2\,\delta p]\,. \tag{2}$$

Levando em conta que

$$p = (2mE)^{1/2}\,, \tag{3}$$

de onde vem

$$\delta p = \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2} \delta E, \tag{4}$$

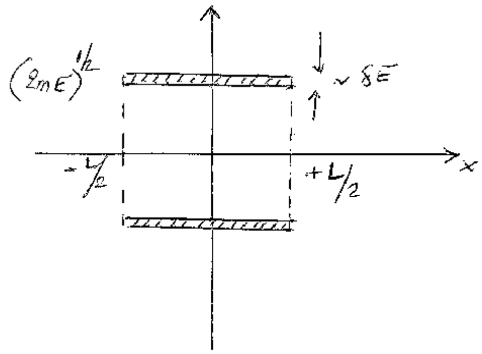

Figure 2: A região hachurada representa o espaço de fase acessível a uma partícula livre, em uma dimensão, contida dentro de uma “caixa” de comprimento L e com energia entre E e $E + \delta E$.

podemos finalmente escrever o "volume" do espaço de fase (nesse caso uma área) acessível ao sistema,

$$\Omega_2 = L \left(\frac{2m}{E} \right)^{1/2} \delta E. \tag{5}$$

Mais adiante vamos ver que Ω_2 tem uma relação direta com a entropia do sistema (para sistemas suficientemente grandes, é claro).

Exemplo: Duas partículas livres, de mesma massa m, em uma dimensão.

Nesse caso o espaço de fase é quadridimensional, pois precisamos especificar as duas coordenadas de posição das partículas, x_1 e x_2, e as duas coordenadas de momento ("canonicamente conjugadas", como se costuma dizer), p_1 e p_2. Na grande maioria dos problemas de interesse físico, o hamiltoniano desse sistema, isto é, a energia em termos de posições e momentos, é dado por

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + V(x_1, x_2), \tag{6}$$

em que $V(x_1, x_2)$ é a energia (potencial) de interação entre as partículas. Por enquanto vamos considerar apenas um gás ideal, em que as partículas não interagem, ou seja, vamos fazer $V(x_1, x_2) = 0$. Vamos considerar que a energia esteja entre E e $E+\delta E$, ou seja, que os momentos estejam submetidos à restrição

$$2mE \leq p_1^2 + p_2^2 \leq 2m(E + \delta E). \tag{7}$$

Além disso, vamos supor que as partículas estejam dentro de uma caixa de tamanho L, ou seja, que

$$0 \leq x_1 \leq L; \qquad 0 \leq x_2 \leq L. \tag{8}$$

Agora estamos preparados para calcular o volume do espaço de fase (nesse caso é um hipervolume em quatro dimensões) acessível ao sistema. Um elemento de volume nesse espaço é dado por

$$d\Gamma_4 = dx_1\, dx_2\, dp_1\, dp_2. \tag{9}$$

Portanto, o volume da região acessível ao sistema é escrito na forma de uma integral quádrupla,

$$\Omega_4 = \int_0^L dx_1 \int_0^L dx_2 \underset{\{2mE\leq p_1^2+p_2^2\leq 2m(E+\delta E)\}}{\iint_{-\infty}^{+\infty}} dp_1 dp_2. \tag{10}$$

As integrais de posição são triviais, mas as integrais de momento são um pouquinho mais complicadas,

$$\Omega_4 = L^2 \underset{\{2mE\leq p_1^2+p_2^2\leq 2m(E+\delta E)\}}{\iint_{-\infty}^{+\infty}} dp_1 dp_2. \tag{11}$$

Essa integral dupla no espaço dos dois momentos não é senão a área de uma coroa circular, de raio $R = (2mE)^{1/2}$ e espessura

$$\delta R = \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2} \delta E. \tag{12}$$

Levando em conta que essa área é dada por $(2\pi R)\,\delta R$, temos

$$\Omega_4 = L^2 (2\pi R)\,\delta R = L^2\, 2\pi m\, \delta E, \tag{13}$$

que é o nosso "volume acessível" no espaço de fase.

Exercício:

Utilize técnicas de cálculo diferencial e integral para obter a expressão famosa, $S = \pi R^2$, da área de um círculo de raio R. Notar que a área da coroa circular de raio R e espessura δR é dada por $\delta S = 2\pi R \delta R$.

Exemplo: Três partículas livres, de mesma massa m, em uma dimensão.

Nesse caso o espaço de fase tem seis dimensões, pois precisamos especificar as três coordenadas de posição, x_1, x_2 e x_3, e as três coordenadas de momento das partículas, p_1, p_2 e p_3. Vamos considerar partículas livres, com energia entre E e $E + \delta E$. Então os momentos estão submetidos à restrição

$$2mE \leq p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 \leq 2m\left(E + \delta E\right). \tag{14}$$

Além disso, vamos supor que as partículas estejam dentro de uma caixa de tamanho L, ou seja, que

$$0 \leq x_1 \leq L; \qquad 0 \leq x_2 \leq L; \qquad 0 \leq x_3 \leq L. \tag{15}$$

Um elemento de hipervolume no espaço Γ seis-dimensional é dado por

$$d\Gamma_6 = dx_1\, dx_2\, dx_3\, dp_1\, dp_2\, dp_3. \tag{16}$$

Portanto, o hipervolume volume da região acessível ao sistema é escrito na forma de uma integral sêxtupla,

$$\Omega_6 = \int_0^L dx_1 \int_0^L dx_2 \int_0^L dx_3 \underset{\{2mE \leq p_1^2+p_2^2+p_3^2 \leq 2m(E+\delta E)\}}{\iiint_{-\infty}^{+\infty}} dp_1 dp_2 dp_3. \tag{17}$$

As integrais de posição são triviais. Então

$$\Omega_6 = L^3 \underset{\{2mE \leq p_1^2+p_2^2+p_3^2 \leq 2m(E+\delta E)\}}{\iiint_{-\infty}^{+\infty}} dp_1 dp_2 dp_3. \tag{18}$$

Essa última integral tripla no espaço dos momentos é o volume de uma coroa esférica de raio $R=(2mE)^{1/2}$ e espessura

$$\delta R=\frac{1}{2}\left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2}\delta E. \tag{19}$$

Levando em conta que esse volume é dado por $(4\pi R^2)\,\delta R$, temos

$$\Omega_6=L^3\left(4\pi R^2\right)\delta R=L^3\,4\pi\,(2m)^{1/2}\,E^{1/2}\,\delta E, \tag{20}$$

que é o "hipervolume acessível" no espaço de fase.

Exercício:

Utilize técnicas de cálculo diferencial e integral para obter a expressão famosa, $V=(4\pi/3)\,R^3$, do volume de uma esfera de raios R. Note que o volume da coroa esférica de raio R e espessura δR é dado por $\delta V=4\pi R^2\,\delta R$.

Exemplo: Quatro partículas livres, de mesma massa m, em uma dimensão.

Nesse caso o espaço de fase tem oito dimensões, pois precisamos especificar as quatro coordenadas de posição e as quatro coordenadas de momento das partículas. Vamos considerar partículas livres, com energia entre E e $E+\delta E$. Os momentos estão submetidos ao vínculo

$$2mE\leq p_1^2+p_2^2+p_3^2+p_4^2\leq 2m\,(E+\delta E)\,. \tag{21}$$

As partículas estão dentro de uma caixa de tamanho L, d onde temos

$$0\leq x_1\leq L;\qquad 0\leq x_2\leq L;\qquad 0\leq x_3\leq L\qquad 0\leq x_4\leq L. \tag{22}$$

Um elemento de hipervolume no espaço Γ oito-dimensional é dado por

$$d\Gamma_8=dx_1\,dx_2\,dx_3\,dx_4\,dp_1\,dp_2\,dp_3\,dp_4. \tag{23}$$

Portanto, o hipervolume volume da região acessível ao sistema é escrito na forma da integral

$$\Omega_8=\int_0^L dx_1\int_0^L dx_2\int_0^L dx_3\int_0^L dx_4\underset{\{2mE\leq p_1^2+p_2^2+p_3^2+p_4^2\leq 2m(E+\delta E)\}}{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int}dp_1dp_2dp_3dp_4. \tag{24}$$

As integrais de posição são triviais,

$$\Omega_8 = L^4 \int_{\{2mE \leq p_1^2+p_2^2+p_3^2+p_4^2 \leq 2m(E+\delta E)\}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int dp_1 dp_2 dp_3 dp_4, \tag{25}$$

mas a integral no espaço dos momentos é mais complicada. Essa última integral quádrupla no espaço dos momentos é o hipervolume, num espaço quadrimensional, de uma hipercoroa de raio $R = (2mE)^{1/2}$ e espessura

$$\delta R = \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2} \delta E. \tag{26}$$

Embora os gregos talvez não soubessem, não é difícil lançar mão de técnicas de cálculo para mostar que o hipervolume de uma hiperesfera de raio R num espaço quadrimensional é dado por

$$V_4 = C_4 R^4, \tag{27}$$

de onde vem o hipervolume da hipercoroa de espesssura δR,

$$\delta V_4 = 4C_4 R^3 \delta R. \tag{28}$$

Usando esses resultados, temos o hipervolume acessível ao sistema,

$$\Omega_8 = L^4 \left(4C_4 R^3 \delta R\right) = L^4 2C_4 \left(2m\right)^2 E\, \delta E, \tag{29}$$

em que C_4 é uma constante a ser calculada.

Exercício:

Considere agora um oscilador harmônico unidimensional, dado pela energia (hamiltoniano)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kx^2, \tag{30}$$

em que a massa m e a constante elástica k são grandezas positivas. O espaço de fase é definido pelas coordenadas x e p. Dada a energia E, a região acessível do espaço de fase é uma elipse (com semi-eixos $\sqrt{2mE}$ e $\sqrt{2E/k}$). Se a energia estiver entre E e $E+\delta E$, a região acessível é uma coroa elíptica.

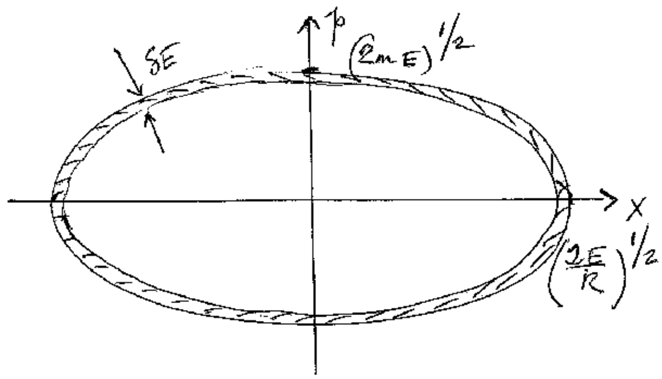

Figure 3: A região hachurada representa o espaço de fase acessível a um oscilador harmônico unidimensional com energia entre E e $E + \delta E$.

Obtenha o volume do espaço de fase acessívl a esse sistema (isto é, a área da coroa elíptica da figura).

Depois dessa cleção de exemplos, estamos preparados para lidar com a situação mais geral e interessante de um gás de partículas clássicas em três dimensões. O hamiltoniano é uma função das coordenadas de posição e de momento, sendo conveniente escrever a forma abreviada

$$\mathcal{H}(q,p) = \mathcal{H}(q_1, q_2, ..., q_{3N}, p_1, p_2, ..., p_{3N}), \tag{31}$$

em que se costuma usar a letra q para representar as $3N$ coordenadas de posição e a letra p para representar as $3N$ coordenadas de momento. Quando a energia estiver entre E e $E + \delta E$, a região do espaço de fase acessível ao sistema será um hipervolume limitado pelas hipersuperfícies $\mathcal{H}(q,p) = E$ e $\mathcal{H}(q,p) = E + \delta E$.

Estamos agora em condições de introduzir a nossa **hipótese estatística fundamental**:

"**qualquer ponto do (hiper)volume acessível ao sistema no espaço de fase é igualmente provável**", sendo nula a probabilidade de encontrar o sistema fora da região acessível do espaço de fase.

Vamos considerar, por exemplo, o caso relativamente simples de N partículas clássicas monoatômicas e livres, constituindo um gás ideal clássico, dentro de um recipiente de volume V, com energia entre E e $E+\delta E$. O hamiltoniano desse sistema é dado pela soma das energias cinéticas das partículas,

$$\mathcal{H}(q,p) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} \left(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2 \right) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} \overrightarrow{p_i}^2. \tag{32}$$

O elemento infinitesimal de volume nesse espaço de $6N$ dimensões é dado por

$$d\Gamma_{6N} = d^3 r_1 ... d^3 r_N d^3 p_1 ... d^3 p_N, \tag{33}$$

em que estamos usando a notação abreviada, $d^3 r_i = dx_i dy_i dz_i$ e $d^3 p_i = dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}$. Então, o hipervolume do espaço de fase acessível ao sistema é dado pela integral múltipla

$$\Omega_{6N} = \Omega(E,V,N;\delta E) = \int_V \cdots \int_V d^3 r_1 ... d^3 r_N \int \cdots \int_{E \leq \mathcal{H}(q,p) \leq E+\delta E} d^3 p_1 ... d^3 p_N, \tag{34}$$

que depende de E, V, N e do valor fixo δE.

Em analogia com exemplos anteriores, as integrais de posição fatorizam-se completamente e contribuem para Ω com um fator V^N (cada partícula está dentro de uma caixa de volume V). Portanto, se estivermos preocupados apenas com a dependência de Ω com o volume, temos

$$\Omega \sim V^N. \tag{35}$$

Também é fácil calcular a dependência com a energia E, no limite de um número N muito grande partículas. Levando em conta a forma do hamiltoniano, a integração deve ser feita num região do espaço dos momentos em que

$$2mE \leq \sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{p_i}^2 \leq 2m(E+\delta E), \tag{36}$$

ou seja, numa hipercoroa esférica, de raio $R = (2mE)^{1/2}$ e espessura

$$\delta R = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{E} \right)^{1/2} \delta E, \tag{37}$$

num espaço $3N$-dimensional. Em duas dimensões, o "volume da hipercoroa esférica" de raio R e espessura δR é uma "área usual", dada por $2\pi R\delta R$. Em três dimensões, o "volume da hipercoroa esférica" de raio R e espessura δR é dado por $4\pi R^2\,\delta R$. Então, levando em conta que o volume de uma hiperesfera de raio R num espaço d-dimensional pode ser escrio na forma

$$V_d = C_d\,R^d, \tag{38}$$

em que prefator C_d depende da dimnensão d, a área da hipercoroa de raio R e espessura δR é dada por

$$\delta V_d = d\,C_d\,R^{d-1}\delta R. \tag{39}$$

Portanto, fazendo $d = 3N$, podemos escrever

$$\Omega_{6N} = V^N\left[3NC_{3N}R^{3n-1}\delta R\right], \tag{40}$$

de onde obtemos a dependência de Ω com o volume e a energia,

$$\Omega_{6N} = \Omega\left(E, V, N; \delta E\right) = V^N 3NC_{3N}\,\left(2mE\right)^{\frac{1}{2}(3N-1)}\,\frac{1}{2}\left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2}\,\delta E. \tag{41}$$

Mesmo sem o conhecer a forma de C_{3N}, que depende apenas de N, essa expressão pode ser utilizada para extrair pelo menos a dependência de Ω em relação a E e a V, no limite termodinâmico de um sistema muito grande $(E, V \to \infty)$. Nesse caso, sem fazer nenhum cálculo, é fácil perceber que

$$\Omega\left(E, V, N; \delta E\right) \sim E^{\frac{3N}{2}}V^N. \tag{42}$$

O fator δE foi descartado, pois não tem nenhuma relevância no limite de N muito grande. De fato, com δE fixo, temos o limite

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\ln\delta E = 0. \tag{43}$$

No momento, portanto, nem vale a pena se preocupar com o cálculo exato do volume de uma hipercoroa num espaço hiperdimensional (que depende de alguns truques elementares de cáculo !!). Logo adiante vamos explorar algumas conseqüências desses resultados (inclusive a conexão com a forma da entropia de um gás ideal clássico).