Ensemble canônico - Notas de aula para uma disciplina de mecânica estatística

Silvio R. A. Salinas
IFUSP - 2016

June 13, 2016

1 Ensemble canônico

"We consider especially ensembles of systems in which the index (or logarithm) of probability of phase is a linear function of energy. The distribution, on account of its unique importance in the theory of statistical equilibrium, I have ventured to call canonical, and the divisor of the energy, the modulus of the distribution. The moduli of ensembles have properties analogous to temperature, in that equality of the moduli is a condition of equilibrium with respect to exchange of energy, when such exchange is made possible."

J. W. Gibbs, "Elementary Principles In Statistical Mechanics: Developed With Especial Reference To The Rational Foundation Of Thermodynamics", Scribner´s, New York, 1902.

"One of the crowning achievements of nineteenth century physics was the development of the statistical (microscopic) basis of thermodynamics. While much of the ideas of this development originated with Maxwell and Boltzmann, it was Gibbs´ work that more directly influenced our present formulation of equilibrium statistical mechanics",

C. N. Yang, em Phase Transitions and Critical Phenomena, volume 1, editado por C. Domb e M. S. Green, Academic Press, New York, 1972.

No ensemble microcanônico, o sistema sob consideração está isolado, com energia contante. No entanto, na maioria das situações de interesse físico o sistema está em contato com algum tipo de reservatório. Por exemplo,

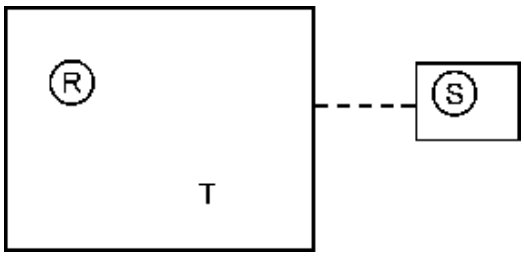

Figure 1: Sistema S em equilíbrio térmico com um reservatório R (a uma temperatura fixa T).

vamos considerar um sistema em contato com um reservatório térmico, que permite trocas de energia, mas mantém a temperatura constante. Essa é a situação do "ensemble canônico", contribuição original de Gibbs, que simplifica bastante os cálculos da mecânica estatística. No limite termodinâmico, é possível mostrar que os ensembles microcanônico e canônico, embora descrevendo situações físicas distintas, são equivalentes sob o ponto de vista termodinâmico.

Vamos considerar um sistema S acoplado a um reservatório térmico R através de uma parede diatérmica (pode haver troca de energia entre S e R, mas a parede é ideal; ver o esquema da figura abaixo). O sistema global, contendo S e R, está isolado, com energia total fixa. Portanto, supondo que o sistema S esteja no estado microscópico j, com energia E_j, temos

$$E_j + E_R = E_0 = \text{constante}, \tag{1}$$

em que E_R é a energia do reservatório térmico R, e E_0 é a energia (constante) do sistema total.

Como o sistema total tem energia fixa, podemos utilizar o postulado das probabilidades iguais a priori para escrever, pelo menos formalmente, a probabilidade P_j de encontrar o sistema sistema S no estado j,

$$P_j = C\Omega_R\left(E_0 - E_j\right), \tag{2}$$

em que C é uma constante e $\Omega_R\left(E_R\right)$ é o número de estados microscópicos do reservatório com energia $E_R = E_0 - E_j$. Note que estamos considerando um particular estado j do sistema S; estamos então acoplando este particular microestado j com todos os microestados compatíveis do reservatório. Vamos

agora tomar o logaritmo de P_j e escrever uma expansão de Taylor para E_j pequeno. Temos então

$$\ln P_j = \ln C + \ln \Omega_R \left(E_0 - E_j\right) =$$

$$= \ln C + \ln \Omega_R \left(E_0\right) + \left.\frac{\partial \ln \Omega_R \left(E\right)}{\partial E}\right|_{E=E_0} \left(-E_j\right) + ... \tag{3}$$

Levando em conta que $S_R = k_B \ln \Omega_R$ é a entropia do reservatório, a temperatura vai ser dada por $1/T = \partial S_R / \partial E$. Então podemos escrever

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{E_j}{k_B T} + ... \tag{4}$$

Os termos de ordem superior devem ser muito pequenos. Por exemplo, a derivada segunda de $\ln \Omega_R \left(E\right)$ é dada por

$$\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega_R \left(E\right) = \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{k_B T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial E}. \tag{5}$$

No limite de um reservatório suficientemente "parrudo", a temperatura é constante e $\partial T / \partial E \to 0$. Então, no limite desse reservatório ótimo, vamos escrever

$$P_j \propto \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right). \tag{6}$$

Normalizando esta distribuição de probabilidades, e introduzindo uma notação típica da física estatística,

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \tag{7}$$

temos a distribuição dos estados (canônicos) de Gibbs,

$$P_j = \frac{1}{Z} \exp\left(-\beta E_j\right), \tag{8}$$

em que

$$Z = \sum_k \exp\left(-\beta E_k\right) \tag{9}$$

é a função canônica de partição.

O "fator de Boltzmann" $\exp\left(-\beta E_j\right)$ é proporcional à probabilidade de ocorrência do microestado j, com energia E_j, do sistema S (em contato com

o reservatório térmico a temperatura T). Embora tenha a forma usual da distribuição de Maxwell-Boltzmann para um gás ideal, é importante notar que este fator refere-se agora a um microestado do sistema S. A função canônica de partição Z é dada por uma soma sobre microestados do sistema S (que não deve ser confundida com uma soma sobre valores da energia!).

O ensemble canônico de Gibbs é constituído pelo conjunto dos microestados j do sistema S associados às suas respectivas probabilidades P_j.

Utilizando a distribuição canônica, é simples escrever uma expressão para o valor esperado (valor médio) da energia,

$$\langle E_j \rangle = \sum_j E_j P_j = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \tag{10}$$

que, no limite termodinâmico, vai ser identificado com a energia interna do sistema S.

No ensemble canônico a energia varia, flutua, e não é difícil calcular as flutuações em torno do seu valor médio. Com um pouquinho de álgebra, pode-se mostrar que

$$\left\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle E_j^2 \right\rangle - \langle E_j \rangle^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle . \tag{11}$$

Utilizando estas duas relações, temos

$$\frac{\left\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \right\rangle}{\langle E_j \rangle^2} = -\frac{1}{\langle E_j \rangle^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle = \frac{k_B T^2 c_V}{N u^2}, \tag{12}$$

em que $\langle E_j \rangle = Nu$ é a energia interna do sistema (proporcional ao número de partículas N) e $c_V = \partial u / \partial T$ é o calor específico a volume constante. Portanto, o desvio relativo da energia comporta-se como $1/\sqrt{N}$, justificando a identificação do valor médio $\langle E_j \rangle$ com a energia interna $U = Nu$.

Esse último resultado é uma das expressões mais importantes da mecânica estatística. O ensemble canônico somente funciona porque esse desvio relativo se anula para N suficientemente grande, possibilitando a identificação do valor esperado $\langle E_j \rangle$ com a energia interna termodinâmica. Esse mesmo resultado, praticamente com a mesma notação, foi publicado independentemente pelo jovem Einstein, em artigo de 1904, anterior ao seu "annus mirabilis", e por Gibbs, com muito mais detalhe, no seu texto famoso de 1902. Nessa época Einstein não conhecia o texto e nem os métodos de Gibbs, que ele passou a apreciar muitos anos mais tarde.

1.1 Conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica

A conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica é feita através da função canônica de partição Z. A idéia consiste em transformar a soma sobre estados numa soma sobre valores da energia,

$$Z = \sum_k \exp\left(-\beta E_k\right) = \sum_E \Omega\left(E\right) \exp\left(-\beta E\right), \tag{13}$$

em que $\Omega\left(E\right)$ é o número de microestados do sistema S com energia E. Vamos agora escrever

$$Z = \sum_E \exp\left\{-\beta\left[E - k_B T \ln \Omega\left(E\right)\right]\right\} = \sum_E \exp\left\{-\beta\left[E - TS\left(E\right)\right]\right\}. \tag{14}$$

No limite termodinâmico, é possível "substituir a soma pelo seu termo máximo", que é uma técnica comum em física estatítica, justificada no limite termodinâmico, na mesma linha da expansão de Stirling. Temos então

$$Z \sim \exp\left\{-\beta \min_E \left[E - TS\left(E\right)\right]\right\} = \exp\left\{-\beta F\right\}, \tag{15}$$

em que

$$F = F\left(T\right) = \min_E \left[E - TS\left(E\right)\right] = U - TS \tag{16}$$

é a energia livre de Helmholtz associada ao sistema S. Portanto, a conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica se faz através da forma assintótica

$$F \sim -k_B T \ln Z, \tag{17}$$

que deve ser calculada no limite termodinâmico. O conhecimento da energia livre de Helmholtz permite o estabelecimento de todas as propriedades termodinâmicas do sistema sob consideração.

1.2 Exemplo: gás ideal monoatômico clássico

Como já vimos, o gás ideal monoatômico clássico de N partículas é caracterizado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} \overrightarrow{p_i}^2. \tag{18}$$

O símbolo discreto j corresponde a um ponto no espaço de fase clássico. A soma sobre o conjunto $\{j\}$ de microestados corresponde a uma integral (múltipla) no espaço de fase clássico. Portanto, a função canônica de partição desse gás clássico é dada por uma integral múltipla no espaço de fase,

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int ... \int d^3r_1 ... d^3r_N d^3p_1 ... d^3p_N \exp\left[-\sum_{i=1}^{N} \frac{\beta}{2m} \overrightarrow{p_i}^2\right], \qquad (19)$$

onde os prefatores $N!$ e h^{3N}, em que h é a constante de Planck, colocados de forma ad-hoc, são provenientes do limite clássico da formulação quântica (como se pode mostrar no contetxo dos gases quânticos). As integrais sobre as posições são restritas ao volume V do sistema, e as integrais sobre os momentos são totalmente irrestritas (isto é, reduzem-se a integrais gaussianas). Por simplicidade, estamos omitindo os símbolos de vetor nos elementos de integração. Essa enorme integral múltipla é "falsa", pois acaba se fatorizando em termos de todas as suas variáveis. Por exemplo, temos N integrais do tipo

$$\int d^3r_1 = V, \qquad (20)$$

pois as partículas estão dentro de um volume V. Temos também N integrais do tipo

$$\int d^3p_1 \exp\left[-\frac{\beta}{2m}\overrightarrow{p_1}^2\right] = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1x}dp_{1y}dp_{1z} \exp\left[-\frac{\beta}{2m}\left(p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2\right)\right] =$$

$$= \left\{\int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1x} \exp\left[-\frac{\beta}{2m}p_{1x}^2\right]\right\}^3 = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}. \qquad (21)$$

Obtemos assim a função de partição

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} V^N \left(2\pi m k_B T\right)^{3N/2}. \qquad (22)$$

A partir dessa última expressão, temos

$$\ln Z = N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \ln T + N\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m k_B}{h^2}\right) + 1\right] + O\left(\ln N\right). \qquad (23)$$

Portanto, no limite termodinâmico ($N, V \to \infty$, com a razão V/N fixa), temos a energia livre de Helmholtz,

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} N k_B T \ln T -$$

$$-N k_B T \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1 \right], \tag{24}$$

de onde é possível obter todas as propriedades termodinâmicas desse sistema.

A energia interna é dada por

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} N k_B T, \tag{25}$$

que é a expressão conhecida do gás ideal monoatômico clássico.

Levando em conta a definição da energia livre de Helmholtz, $F = U - TS$, escrevemos a forma diferencial

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN. \tag{26}$$

Portanto, F é de fato uma função de T, V e N, $F = F(T, V, N)$, com as derivadas

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = N k_B T \frac{1}{V}, \tag{27}$$

de onde recuperamos a famosa equação de estado do gás ideal, $pV = N k_B T$, e

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B \ln T + N k_B \ln \frac{V}{N} + N k_B c, \tag{28}$$

com a constante c dada por

$$c = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B}{h^2} + 1. \tag{29}$$

Temos então, de forma bem mais simples, os mesmos resultados que já haviam sido obtidos no contexto do ensemble microcanônico, com as constantes corretas que provêm de um cálculo quântico.

Nesse caso do gás ideal, é interessante notar que as integrais múltiplas na expressão de Z ficam totalmente fatorizadas. De fato, podemos escrever

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N, \tag{30}$$

com

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3r \int d^3p \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] \tag{31}$$

que pode ser interpretada como a função canônica de partição para uma única partícula! Este tipo de fatorização sempre ocorre no tratamento de sistemas não interagentes como esse exemplo do gás ideal. No entanto, na presença de interações entre as partículas as integrais múltiplas não se fatorizam e o problema pode ficar consideravelmente complicado! O fator de correção $N!$, que é inserido de foma "ad-hoc" nos cálculos envolvendo o espaço de fase clássico, tem uma longa história: pode ser justificado pela indistinguibilidade das partículas quânticas, e foi proposto por Gibbs, muitos anos antes da mecânica quântica, a fim de resolver defeitos associados à "entropia de mistura" dos gases ideais. A constante de Planck h foi colocada porque também surge naturalmente no limite clássico das expressões correspondentes para o gás ideal quântico.

1.3 Exemplo: paramagneto ideal de spin $1/2$

Vamos considerar novamente o problema de N íons localizados, de spin $1/2$, não interagentes, na presença de um campo externo H. Utilizando a notação desenvolvida anteriormente, cada configuração microscópica é dada pelo conjunto de "variáveis de spin" $\{\sigma_i\}$, em que $\sigma_i = +1$ quando $\mu_{iz} = +\mu_0$ e $\sigma_i = -1$ quando $\mu_{iz} = -\mu_0$. Dada uma configuração microscópica $\{\sigma_i\}$, temos o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}\left(\{\sigma_i\}\right) = -\mu_o H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i. \tag{32}$$

Podemos então escrever a função canônica de partição

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(\beta \mu_o H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i\right). \tag{33}$$

Como no caso da integral múltipla no espaço de fase clássico, que aparece no problema do gás ideal, essa soma se fatoriza, pois não há acoplamentos entre variáveis de spin distintas, e o cálculo de Z se torna trivial (por exemplo, verifique de maneira explícita o caso de apenas dois ou três íons magnéticos).

Então temos

$$Z = \left[\sum_{\sigma_1=\pm 1} \exp\left(\beta\mu_o H\sigma_1\right)\right]\left[\sum_{\sigma_2=\pm 1} \exp\left(\beta\mu_o H\sigma_2\right)\right]\cdots\left[\sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(\beta\mu_o H\sigma_N\right)\right] =$$

$$= \left[\sum_{\sigma=\pm 1} \exp\left(\beta\mu_o H\sigma\right)\right]^N = Z_1^N, \tag{34}$$

com

$$Z_1 = \sum_{\sigma=\pm 1} \exp\left(\beta\mu_o H\sigma\right) = 2\cosh\left(\beta\mu_o H\right). \tag{35}$$

Essa fatorização é a marca registrada dos probelmas não interagentes. Tudo se passa como se pudéssemos considerar a "função de partição de uma única partícula", facilitando muito os cálculos e o próprio raciocínio físico. Note que

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln Z = \ln Z_1 = \ln\left[2\cosh\left(\beta\mu_o H\right)\right], \tag{36}$$

de onde se torna simples obter as propriedades termodinâmicas desse sistema.

O valor esperado do hamiltoniano, correpondente à energia (média) de interação com o campo externo, é dado por

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -\mu_0 HN \tanh\left(\beta\mu_0 H\right), \tag{37}$$

de onde temos o valor médio do momento magnético por íon,

$$m = \mu_0 \tanh\left(\beta\mu_0 H\right), \tag{38}$$

e a suscetibilidade magnética,

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H} = \frac{\mu_0^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2\left(\beta\mu_0 H\right)}. \tag{39}$$

A campo nulo, obtemos a famosa lei de Curie,

$$\chi_0 = \frac{\mu_0^2}{k_B T}, \tag{40}$$

que já tinha sido deduzida no contexto do ensemble microcanônico.

Também poderíamos ter obtido a função canônica de partição a partir da degenerescência

$$\Omega\left(N_1, N_2 = N - N_1\right) = \frac{N!}{N_1!\left(N - N_1\right)!} \tag{41}$$

dos estados microscópicos com o mesmo número de "spins para cima" N_1 (e de spins para baixo, $N_2 = N - N_1$). Esses estados têm energia

$$E\left(N_1, N_2 = N - N_1\right) = -\mu_0 N_1 H + \mu_0\left(N - N_1\right) H. \tag{42}$$

Portanto, a função canônica de partição também pode ser escrita como

$$Z = \sum_{N_1=0}^{N} \frac{N!}{N_1!\left(N - N_1\right)!} \exp\left[\beta\mu_0 N_1 H - \beta\mu_0\left(N - N_1\right) H\right], \tag{43}$$

que fornece o mesmo resultado obtido anteriormente.

Exercícios

1- Considere um sistema clássico de N osciladores harmônicos unidimensionais, localizados nos sítios de uma rede cristalina, caracterizado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k x_j^2\right),$$

em que m é a massa e k a constante elástica de cada oscilador. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição $Z = Z\left(\beta\right)$, com $k_B T = 1/\beta$. Qual a expressão da energia interna por oscilador, $u = u\left(T\right)$? Qual a expressão do calor específico, $c = c\left(T\right)$?

2- Vamos agora considerar a versão quântica do mesmo sistema de osciladores harmônicos não interagentes e localizados nos sítios de uma rede unidimensional. Esse problema foi resolvido por Einstein em 1906, baseando-se na proposta recente de Planck para a quantização da energia na análise da radiação do corpo negro. Os níveis de energia de cada oscilador são dados por

$$\epsilon_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right), \text{ com } n = 0, 1, 2, 3, \cdots,$$

em que $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π, e ω_0 é uma frequência fundamental. Note que estamos incluindo a energia de ponto zero, que não era conhecida na época do trabalho de Einstein.

(i) Levando em conta que a função canônica de partição se fatoriza, obtenha uma expressão para a energia interna u por oscilador em função da temperatura T. Esboce um gráfico de u contra T. Qual a expressão de u no limite clássico ($\hbar\omega_o << k_B T$)?

(ii) Obtenha uma expressão para a entropia por oscilador em função da temperatura. Esboce um gráfico da entropia contra a temperatura. Qual a expressão da entropia no limite clássico?

(iii) Esboce um gráfico do calor específico em função da temperatura. Qual a expressão do calor específico no limite clássico?

Numa abordagem mais sofisticada das vibrações da rede cristalina, levando em conta interações, a frequência fundamental deve depender de cada "modo normal de oscilação". Esse problema foi estudado por Peter Debye, que encontrou a forma geralmente observada, $c_V \sim T^3$, do comportamento do calor específico dos sólidos a baixas temperaturas.

3- Considere um modelo de N íons magnéticos localizados nos sítios de uma rede cristalina, definido pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H} = D \sum_{j=1}^{N} S_j^2,$$

em que $D > 0$ e as variáveis de spin S_j podem assumir os valores -1, 0, ou $+1$, para qualquer sítio j da rede.

(i) Obtenha a função de partição canônica $Z(\beta)$ associada a este sistema.

(ii) Obtenha expressões para o valor médio $u = u(T) = \langle \mathcal{H} \rangle / N$, a entropia por spin, $s = s(T)$, e o calor específico desse sistema. Compare com os resultados obtidos no contexto do ensemble microcanônico.

(iii) Esboce gráficos da energia e da entropia em função da temperatura. Indique claramente o comportamento dessas grandezas nos limites $T \to 0$ e $T \to \infty$.

4- Um sistema de N partículas clássicas ultra-relativísticas, dentro de um recipiente de volume V, a uma dada temperatura T, é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} c \left| \overrightarrow{p_i} \right|,$$

onde a constante c é positiva. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição desse sistema. Calcule a entropia por partícula como função da

temperatura e do volume específico. Qual a expressão do calor específico a volume constante.

5- Utilize o formalismo canônico para mostrar que a entropia pode ser escrita em termos do conjunto de probabilidades $\{P_j\}$ dos estados de Gibss,

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

que é uma expressão análoga à entropia de Shannon ou entropia de informção (normalmente escrita sem a constante e Boltzmann e com o logaritmo na base 2).

Mostre também que essa expressão continua válida no ensemble microcanônico. Neste caso, $P_j = 1/\Omega$, há Ω estados acessíveis ao sistema, e a entropia se reduz à forma conhecida, $S = k_B \ln \Omega$.

6- Poderíamos agora introduzir um postulado de maximização da entropia, dada pela equação obtida no exercício anterior,

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

para uma distribuição arbitrária de probabilidades, $\{P_j\}$, sujeita a determinados vínculos. No caso do ensemble canônico, temos os vínculos de normalização e o valor médio da energia (energia interna termodinâmica),

$$\sum_j P_j = 1, \qquad \sum_j E_j P_j = U.$$

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

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

Mostre que

$$P_j = \frac{\exp\left(-\lambda_2 E_j / k_B\right)}{\sum_j \exp\left(-\lambda_2 E_j / k_B\right)}.$$

O multiplicador de Lagrange λ_2 pode ser então dentificado com o inverso da temperatura absoluta, reproduzindo a distribuição de probabilidades característica do ensemble canônico.

1.4 Teorema da equipartição da energia

O "teorema" da equipartição da energia é um resultado clássico, que pode ser demonstrado no contexto do ensemble canônico, e que já apareceu algumas vezes no decorrer desse texto, desde o tratamento do modelo de Krönig-Clausius. De forma imprecisa, costuma-se dizer que cada grau de liberdade de um sistema clássico contribui para a energia interna com um termo da forma $k_B T/2$.

Ao invés de graus de liberdade, vamos nos referir ao número de termos quadráticos no hamiltoniano do sistema clássico. Vamos ainda supor que os coeficientes desses termos quadráticos sejam positivos, e que eles estejam associados a coordenadas generalizadas que podem assumir qualquer valor sobre o eixo real.

Por exemplo, vamos considerar um oscilador hamônico unidimensional, dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} k x^2, \tag{44}$$

em que a massa m e a constante elástica k são parâmetros positivos, e as variáveis canônicas x e p_x são definidas sobre valores reais. As médias canônicas devem ser calculadas com a distribuição normalizada,

$$p\left(\mathcal{H}\right) = \frac{1}{Z_1} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_x^2 - \frac{\beta k}{2} x^2\right), \tag{45}$$

com

$$Z_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_x^2 - \frac{\beta k}{2} x^2\right) =$$

$$= \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_x^2\right)\right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{\beta k}{2} x^2\right)\right] = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta k}\right)^{1/2}, \tag{46}$$

em que demos ênfase à fatorização da integral dupla.

Vamos agora calcular o valor esperado de um dos termos quadráticos do hamiltoniano. Por exemplo, temos

$$\left\langle \frac{1}{2} k x^2 \right\rangle = \frac{1}{Z_1} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{1}{2} k x^2 \, \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_x^2 - \frac{\beta k}{2} x^2\right). \tag{47}$$

De novo, a integral dupla pode ser fatorizada. Então

$$\left\langle \frac{1}{2}kx^2 \right\rangle = \frac{1}{Z_1}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \exp\left(-\frac{\beta}{2m}p_x^2\right)\right]\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{1}{2}kx^2\, \exp\left(-\frac{\beta k}{2}x^2\right)\right] =$$

$$= \frac{\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}\right]\frac{1}{2}k\left[\frac{1}{2}\frac{2}{\beta k}\left(\frac{2\pi}{\beta k}\right)^{1/2}\right]}{\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}\right]\left[\left(\frac{2\pi}{\beta k}\right)^{1/2}\right]} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_BT, \tag{48}$$

que é o resultado usual do teorema da equipartição. Da mesma forma, podemos mostar que

$$\left\langle \frac{1}{2m}p_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_BT \tag{49}$$

ou que

$$\left\langle \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}kx^2 \right\rangle = k_BT. \tag{50}$$

Na presença de diversas variáveis, a demonstração é análoga, mesmo que os coeficientes dos termos quadráticos contenham outras variáveis canônicas, distintas da variável de integração, mas desde que esses coeficientes sejam sempre positivos e que as integrais se realizem sobre todo o eixo real.

1.5 Gás de moléculas diatômicas

"...the analogy between billiard balls and molecules fails as soon as we begin to consider questions of internal vibrations and the transfer of their energy to the surrounding space. The analogy that has served us for a long time, breaks down at last. For the motion of billiard balls, as of all objects of this scale of size, is governed by the well-known Newtonian laws, whereas the internal motion of molecules, and their transfer of energy to the surrounding space in the form of radiation, are now believed to be governed by an entirely different system of laws."

Sir James Jeans, An introduction to the kinetic theory of Gases, Cambridge U. P., 1940

O hamiltoniano de uma molécula diatômica pode ser escrito como a soma de um termo translacional, devido ao movimento do centro de massa, e de "termos internos", de rotação e de vibração,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{transl} + \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{vib}. \tag{51}$$

Considerando um gás de N moléculas diatômicas não interagentes, a função canônica de partição tem a forma

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N, \tag{52}$$

em que a função Z_1, associada a uma única molécula, deve levar em conta os estados de translação, rotação e vibração.

Para ir adiante nos cálculos, precisamos propor um modelo de molécula que possa ser tratado matematicamente sob o ponto de vista clássico ou quântico. Vamos fazer uma simplificação, deprezando o movimento de vibração, e considerando o modelo de um rotor rígido para representar uma molécula de dois átomos iguais. O hamiltoniano desse rotor é dado pela soma de dois termos: (i) a energia cinética (de translação) do centro de massa, dada por

$$\mathcal{H}_{transl} = \frac{1}{2M} \overrightarrow{P}^2, \tag{53}$$

em que $M = 2m$ é a massa total da molécula e $\overrightarrow{P}$ é o momento do centro de massa; e (ii) a energia cinética de rotação, bem mais complicada, dada por

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{p_\theta^2}{ma^2} + \frac{p_\varphi^2}{ma^2 \sin^2\theta}, \tag{54}$$

em que p_θ e p_φ são os momentos canonicamente conjugados às coordenadas generalizadas de posição θ e φ (ou seja, as coordenadas esféricas que localizam o rotor rígido de raio a). No final do século XIX a mecânica newtoniana já tinha passado por aperfeiçoamentos matemáticos notáveis, dando origem em particular às formulações lagrangiana e hamiltoniana, que devem ser usadas para construir o espaço de fase clássico. É provável que parte dos alunos não te ham sido expostos a essas formulações mais sofisticadas da mecânica. Nesse caso é impirtante que o instrutor faça um esforço para se explicar, lembrando inclusive que os pequisadores do final do século XIX já trabalhavam com modelos mecânicos muito mais elaborados do que esse rotorzinho. Dados $\mathcal{H}_{transl}$ e $\mathcal{H}_{rot}$, temos

$$Z_1 = Z_{1trans} \cdot Z_{1rot}, \tag{55}$$

com

$$Z_{1trans} = \int d^3\overrightarrow{R} \int d^3\overrightarrow{P} \exp\left(-\frac{\beta \overrightarrow{P}^2}{2M}\right) = V \left(\frac{2\pi M}{\beta}\right)^{3/2}, \tag{56}$$

que é um resultado simples e conhecido, e

$$Z_{1trans} = \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \exp\left[-\frac{\beta p_\theta^2}{ma^2} - \frac{\beta p_\varphi^2}{ma^2 \sin^2\theta}\right] = \frac{8\pi^2 ma^2}{\beta}. \tag{57}$$

Portanto, levando em conta os dois fatores de Z_1, temos

$$\ln Z_1 = -\frac{5}{2}\ln\beta + ..., \tag{58}$$

em que só escrevemos o termo dependende de β (da temperatura). A partir dessa expressão, calculamos a energia interna por molécula,

$$u = \frac{5}{2}k_B T, \tag{59}$$

que leva ao resultado famoso,

$$c_V = \frac{5}{2}k_B, \tag{60}$$

para o calor específico a volume constante do gás diluído de moléculas diatômicas.

Valores constantes para o calor específico eram a tônica dos modelos clássicos, garantidos pelo "teorema da equipartição da energia". A grosso modo, já vimos que a energia interna por partícula é dada pelo produto de $k_B T/2$ pelo número de termos quadráticos (graus de liberdade) no hamiltoniano da molécula. No entanto, a partir de meados do século XIX todos os resultados experimentais já indicavam a variação com a temperatura do calor específico dos gases, embora aparecessem patamares de valor constante. Esse foi um enorme problema, que os modelos clássicos, apesar de toda a sua sofisticação, jamais conseguiram resolver. Nós já nos referimos à quantização introduzida por Einstein para explicar o calor específico (de vibração) dos sistemas sólidos. O mesmo tipo de quantização pode ser introduzido para tratar separadamente os graus vibracionais ou rotacionais da molécula diatômica.

Numa abordagem quântica muito simples, a função de partição de molécula única associada aos graus vibracionais de liberdade é dada pela expressão usual do oscilador harmônico,

$$Z_{1vib} = \sum_{n=0,1,2,...} \exp\left[-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right] = \left[2\,\mathrm{senh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]^{-1}, \tag{61}$$

em que $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π e ω é uma frequência angular fundamental. A partir dessa expressão de Z_{1vib}, podemos calcular a energia interna e o calor específico associados à quantização dos graus vibracionais de liberdade. Costuma-se definir uma temperatura vibracional típica, $k_B T_{vib} = \hbar\omega$, tal que

$$Z_{1vib} \sim \frac{T}{T_{vib}} \tag{62}$$

para $T >> T_{vib}$, situação em que se recuperam todos os resultados clássicos (favor verificar). No outro extremo de temperaturas, $T << T_{vib}$, é possível mostrar que o calor específico se anula exponencialmente com a temperatura (verificar!).

A quantização do movimento rotacional (do momento angular associado ao rotor) é um pouco mais envolvida. Nas disciplinas introdutórias de mecânica quântica aprende-se que

$$Z_{1rot} = \sum_{J=0,1,2,\ldots} (2J+1) \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I} J\,(J+1)\right], \tag{63}$$

em que $I = 2ma^2$ é o momento de inércia do rotor e o número quântico J está associado ao momento angular. Essa soma é mais complicada, mas também dá origem a uma temperatura característica, $k_B T_{rot} = \hbar^2/2I$, que deve ser comparada com T_{vib} para dar uma ideia da relevância de cada conjunto de graus de liberdade. Numericamente não é difícil esboçar o perfil do calor específio rotacional com a temperatura (ver gráfico abaixo). No limite de baixas temperaturas ($T << T_{rot}$) o calor específico rotacional vai a zero exponencialmente com a temperatura (mostre esse resultado).

2 Gás real - equação de van der Waals

A lei dos gases perfeitos, ou lei de Boyle, $pV = Nk_B T$, exemplo paradigmático de resultado fenomenológico, conhecida desde o século XVII, pode ser obtida no formalismo canônico a partir de um hamiltoniano clássico de partículas não interagentes, levando em conta apenas os termos de energia cinética. Na presença de interações, o problema dos gás clássico fica complicado.

Vamos considerar, por exemplo, o hamiltoniano de um sistema de N

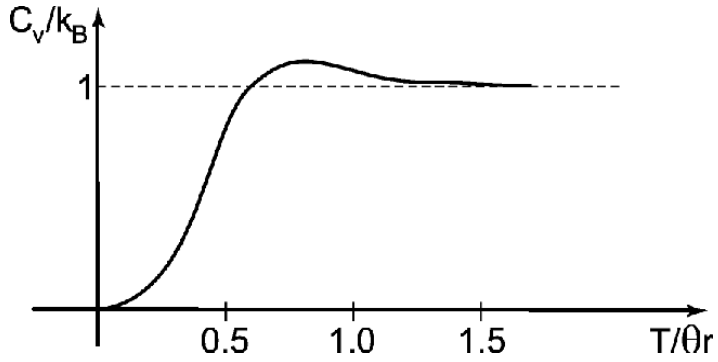

Figure 2: Calor específico rotacional em função da temperatura.

partículas clássicas interagentes,

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} \overrightarrow{p_i}^2 + V\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, ..., \overrightarrow{r_N}\right). \tag{64}$$

Em geral, o potencial V é restrito a interações entre pares, dependendo apenas da distância entre as partículas,

$$V\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, ..., \overrightarrow{r_N}\right) = \sum_{i<j} \varphi\left(|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|\right). \tag{65}$$

A função canônica de partição é dada por

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \left(\int_V d^3\overrightarrow{r_i} \int d^3\overrightarrow{p_i} \right) \exp\left[-\sum_{i=1}^{N} \frac{\beta}{2m} \overrightarrow{p_i}^2 - \sum_{i<j} \beta\varphi\left(|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|\right) \right]. \tag{66}$$

Esse problema é intratável analiticamente, mesmo com formas muito simples do potencial interatômico $\varphi(r)$. As integrais sobre os momentos se fatorizam, dão os resultados conhecidos para os gases ideais, para qualquer forma de potencial. Mas as integrais sobre as posições, restritas ao volume V, é que se tornam o grande problema. Vamos então escrever

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} Q_N, \tag{67}$$

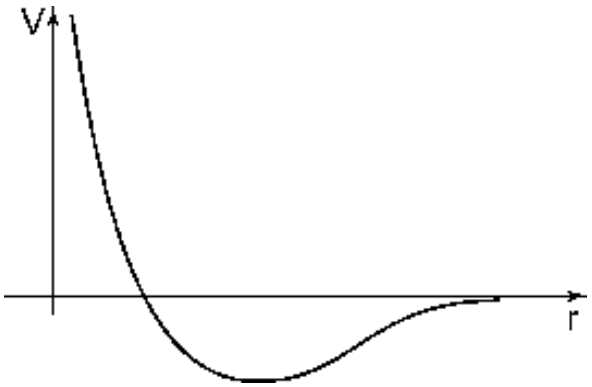

Figure 3: Potencial intermolecular típico (contra a distância entre as duas moléculas)

com

$$Q_N = \prod_{i=1}^{N} \left(\int_V d^3 \overrightarrow{r_i} \right) \exp \left[- \sum_{i<j} \beta \varphi \left(| \overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j} | \right) \right]. \tag{68}$$

Na figura abaixo desenhamos um potencial intermolecular típico, com uma parte altamente repulsiva, a curtas distâncias, representando a impenetrabilidade da matéria, e uma pequena parte atrativa, com um mínimo, que tende a zero de forma suficientemente rápida com o aumento da distância intermolecular. O potencial $r^6 - r^{12}$, de Lennard-Jones,

$$\varphi (r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right], \tag{69}$$

com os parâmetros ε e r_0 positivos, é uma forma muito utilizada em física atômica. Note que para distâncias grandes o potencial de Lennard-Jones é atrativo, e se comporta com $1/r^6$, de acordo com teoria para a atração eletrostática entre partículas neutras. Outra possibilidade frequentemente utilizada é um poço de potencial infinito a curtas distâncias, com uma pequena parte atrativa, e que depois se anula, dado pela forma

$$\varphi (r) = \begin{cases} \infty, & r < r_1 \\ -\varepsilon, & r_1 < r < r_2 \\ 0, & r > r_2. \end{cases} \tag{70}$$

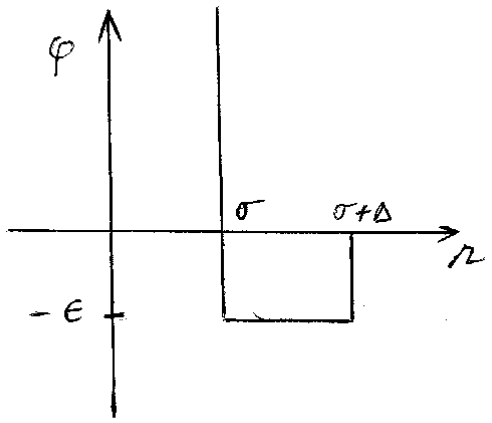

Figure 4: Potencial intermolecular de "caroço duro" (potencial φ contra a distância intermolecular r). Note a parte atrativa para $\sigma < r < \sigma + \Delta$.

Em todos esses casos, mesmo com $\epsilon = 0$ nessa última forma de potencial, não é possível obter uma expressão analítica para Q_N.

Embora não haja soluções analíticas, é claro que foram desenvolvidos muitos métodos para abordar esse problema. Com o potencial nulo, $\varphi = 0$, para um gás ideal, temos $Q_N = V^N$, de onde é possível obter a expressão usual da função de partição canônica Z do gás ideal monoatômico e a lei de Boyle, que pode ser escrita na forma $p/\left(k_B T\right) = N/V = \rho$. Na presença de interações, a lei de Boyle seria apenas o primeiro termo, para densidades pequenas, de uma expansão bem mais geral em série de potências de ρ. Costuma-se então escrever a "expansão do virial" para um gás real,

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B\rho^2 + C\rho^3 + ..., \tag{71}$$

em que o primeiro termo, para $\rho << 1$, que é a lei de Boyle, corresponde a uma situação muito diluída. Ajustes experimentais indicam que os "coeficientes de virial" podem inclusive depender da temperatura (ver tabelas de dados das propriedades dos gases).

2.1 Equação de van der Waals

essa seção ainda precia ser escrita!

2.2 Modelo do gás de rede

Por enquanto, ainda não temos poder de fogo matemático para introduzir certas aproximações na função de partição de um gás real, com um potencial intermolecular minimamente realista, a fim de calcular coeficientes de virial como B ou C. Vamos então recorrer a uma enorme simplificação, que nos permite ir um pouco adiante nos cálculos estatísticos. Ao invés de enfrentar o problema no espaço de fase clássico, de caráter contínuo, a ideia consiste em introduzir o modelo de um "gás de rede". Vamos dividir o volume de um recipiente em V células iguais, que podem ser ocupadas por um conjunto de N partículas de um gás, de tal forma que não haja mais do que uma única partícula em cada célula, simulando dessa forma o "caroço duro" do potencial intermolecular a curtas distâncias. Nesse "gás de rede", com $N \leqslant V$, as V células podem ser caracterizadas pelo conjunto de variáveis de ocupação $\{t_i = 0, 1;\ i = 1, ...V\}$. Cada célula pode estar vazia ($t_i = 0$) ou ocupada por uma única partícula ($t_i = 1$). As configurações microscópicas acessíveis ao sistema estão submetidas ao vínculo do número fixo de partículas,

$$N = \sum_{i=1}^{V} t_i. \tag{72}$$

Até esse ponto, as partículas estão submetidas apenas a um potencial intermolecular de caroço duro, que impede a ocupação múltipla das células. Poderíamos, no entanto, introduzir uma pequena parte atrativa, entre células vizinhas mais próximas, a fim de simular as interações atrativas, de curto alcance, dos potenciais intermoleculares. Escreve-se então um termo de energia

$$\mathcal{H}\left(\{t_i\}\right) = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j, \tag{73}$$

com $\epsilon > 0$, em que a notação (i, j) indica que a soma deve ser feita sobre pares de células vizinhas mais próximas.

No ensemble canônico, a uma temperatura T, na presença de N partículas, com $N \leq V$, a função de partição é dada por uma soma sobre configu-

rações, com a restrição do número fixo de partículas,

$$Z_N = Z\left(T,V,N\right) = \sum_{\{t_i\},N=\sum_{i=1}^{V} t_i} \exp\left[\beta\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j\right]. \tag{74}$$

O cálculo dessa soma restrita, no entanto, é um problema difícil, quase tão difícil quanto o cálculo da função de partição do gás real no espaço de fase clássico, mas que pode ser feito em algumas circunstâncias. Em termos gerais, esse problema está relacionado com o famoso modelo de Ising do ferromagnetismo. Embora não seja tão interessante sob o ponto de vista físico, é possível obter uma solução exata no caso de uma rede unidimensional, que apresenta certo interesse matemático. Em duas dimensões, há uma famosa solução exata, considerada um verdadeiro "tour de force" matemático da mecânica estatística, produzindo uma forma de calor específico que diverge logaritmicamente em determinada temperatura crítica.

Esse problema pode ser facilmente resolvido para $\epsilon = 0$, na ausência de interações atrativas. Nesse caso, temos

$$Z_N = Z\left(T,V,N\right) = \sum_{\{t_i\},N=\sum_{i=1}^{V} t_i} 1 = \frac{V!}{N!\left(V-N\right)!}, \tag{75}$$

pois a soma restrita se reduz trivialmente à contagem do número de combinações de V objetos (células) em N situações (partículas). Portanto,

$$\frac{1}{N}\ln Z_N \sim v\ln v - \left(v-1\right)\ln\left(v-1\right), \tag{76}$$

com $v = V/N$, no limite termodinâmico (para $N, V \to \infty$, com $v = V/N$ fixo). A partir dessa expressão, temos a energia livre de Helmholtz por partícula,

$$f = -k_B T\left[v\ln v - \left(v-1\right)\ln\left(v-1\right)\right], \tag{77}$$

de onde vem a equação de estado

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v} = k_B T \ln\frac{v}{v-1}, \tag{78}$$

que também pode ser escrita na forma

$$\frac{p}{k_B T} = -\ln\left(1-\rho\right), \tag{79}$$

com $\rho = 1/v = N/V$. Essa é a lei de Boyle para um "gás de rede ideal", sem a parte atrativa do potencial intermolecular.

Exercício

A partir da equação (79), esboce um gráfico de p/k_BT contra a densidade ρ. Mostre que p em função de ρ é uma curva lisa, que não poderia explicar nenhum tipo de coexistência entre duas fases, como é explicado pela equação fenomenológica de van der Waals. Obtenha um desenvolvimento de p/k_BT em termos de potências da densidade ρ. Mostre que o primeiro termo desse desenvolvimento corresponde à forma usual da lei de Boyle. Obtenha os coeficientes de viral desse modelo.

Vamos agora considerar uma deformação do modelo de gás de rede, seguindo ideais que foram utilizadas por J. D. van der Waals na sua tese famosa de 1873 para tratar um sistema de partículas interagentes. Vamos fazer uma tentativa de obter uma equação do mesmo tipo da celebrada equação de van der Waals, capaz de prever um ponto crítico, abaixo do qual se torna possível a coexistência do fluido em duas fases distintas, líquida e gasosa. A ideia consiste em supor que as interações atrativas sejam de longuíssimo alcance, mas muito fracas, envolvendo de forma absolutamente igual todos os pares de partículas. Dessa forma escrevemos o "hamiltoniano de van der Waals",

$$\mathcal{H}\left(\{t_i\}\right) \Longrightarrow \mathcal{H}_{vdw} = -\frac{\epsilon}{2V}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} t_i t_j, \tag{80}$$

em que a soma sobre pares vizinhos foi substituída por uma soma dupla, sobre todos as células, a fim de incluir todos os pares possíveis. Note que a interação foi dividida pelo fator 2, para não contar os pares duas vezes, e pelo fator V, para que a energia seja extensiva, isto é, para que exista uma energia por partícula no limite termodinâmico. A soma dupla irrestrita se escreve como o quadrado de uma soma simples. Portanto,

$$\mathcal{H}_{vdw} = -\frac{\epsilon}{2V}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} t_i t_j = -\frac{\epsilon}{2V}\left(\sum_{j=1}^{N} t_i\right)^2 = -\frac{\epsilon}{2}V\left(\frac{N}{V}\right)^2, \tag{81}$$

em que se percebe que a energia por célula é proporcional ao quadrado da densidade (de acordo com o raciocínio do trabalho original de van der Waals). Costuma-se dizer que essa forma de energia corresponde a uma aproximação

de “campo médio", em que as partículas perdem a sua individualidade, ficando sujeitas apenas a um efeito médio da presença das outras partículas.

Levando em conta a forma do hamiltoniano (81), que depende apenas de N e V, fica muito simples obter a função canônica de partição desse “gás de rede de van der Waals”,

$$Z_{vdw} = \sum_{\{t_i\}, N=\sum_{i=1}^{V} t_i} \exp\left[\frac{\beta\epsilon}{2V}\left(\sum_{i=1}^{V} t_i\right)^2\right] =$$

$$= \frac{V!}{N!\,(V-N)!} \exp\left[\frac{\beta\epsilon}{2} V \left(\frac{N}{V}\right)^2\right]. \tag{82}$$

Portanto, no limite termodinâmico, temos

$$\frac{1}{N} \ln Z_{vdw} = [v \ln v - (v-1)\ln(v-1)] + \frac{1}{2}\beta\epsilon\left(\frac{N}{V}\right), \tag{83}$$

de onde obtemos a energia livre de Helmholtz e uma equação de estado,

$$p = k_B T \ln \frac{v}{v-1} + \frac{1}{2}\epsilon\frac{1}{v^2}, \tag{84}$$

que é o análogo da equação de van der Waals para esse gás de rede. É interessante analisar essa equação, que também leva a um ponto crítico e separação de fases. Essa é uma equação um pouco mais complicada, mas que tem as mesmas qualidades - e os mesmos defeitos - da celebrada equação fenomenológica de van der Waals. Tente, por exemplo, esboçar alguns gráficos de p contra ρ para valores característicos da temperatura.