4300259 – Termoestatística

Distribuição de Boltzmann

Sistema em Contato com Reservatório a Temperatura Constante

– Como discutido anteriormente na Disciplina, a Física Estatística usualmente considera *ensembles* (grande coleções) de sistemas idênticos.

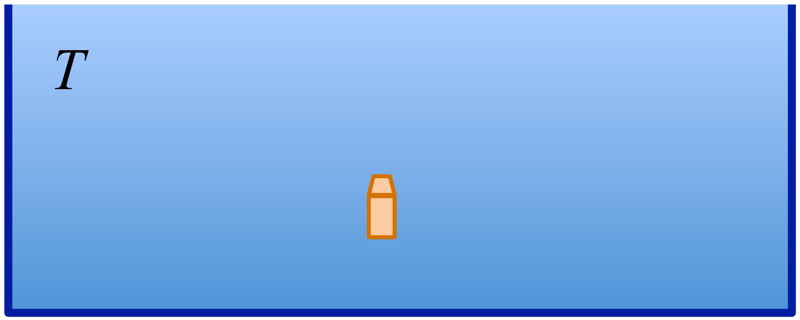
– A grande coleção de sistemas isolados que consideramos até aqui é referida como *Ensemble Microcanônico*.

– A partir da aula de hoje, iremos estudar outra construção importante, constituída por um *sistema* (em geral macroscópico) mantido a temperatura constante pelo contato térmico com outro sistema, muito maior, denominado *reservatório*.

– A coleção de sistemas em contato térmico com reservatórios a temperatura constante é denominada *Ensemble Canônico*.

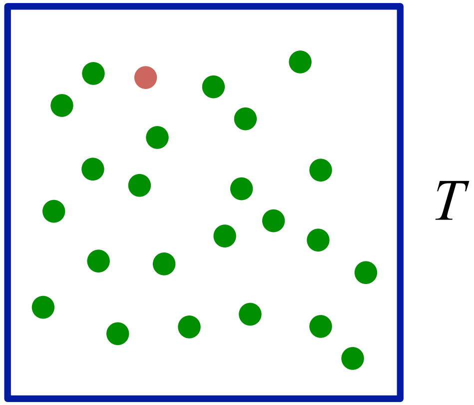
Sistema em Contato com Reservatório a Temperatura Constante

O sistema "pequeno" pode ser macroscópico – por exemplo, uma garrafa ("sistema") no interior de uma piscina ("reservatório")



Em outro exemplo, o "sistema" poderia ser definido por uma pequena porção da água da piscina (sem a garrafa).

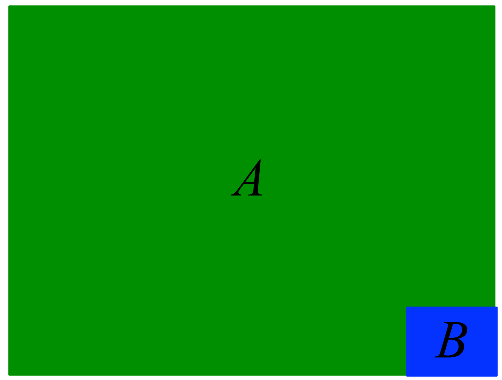
O sistema pode também ser microscópico – por exemplo, uma porção das moléculas em um gás.



O ponto fundamental é que o reservatório é suficientemente grande para que a troca de energia com o sistema não altere sua temperatura.

Sistema + Reservatório: Sólido de Einstein

Considere dois objetos em contato térmico (isolados da vizinhança), sendo um deles é muito maior que o outro em número de átomos, $N_A >> N_B$.



Seja $U_{tot} = (U_A + U_B) \equiv (U_{res} + U)$ a energia (constante) do sistema total formado pelo "reservatório" (A) e pelo "sistema de interesse" (B). A probabilidade de encontrar o sistema (B) com energia U será:

(no. de microestados compatíveis com o macroestado definido por U e U_{res})

$$P(U) = \frac{\overbrace{\Omega_{res}(U_{res}) \times \Omega_B(U)}}{\underbrace{\Omega_{tot}(U_{tot})}}$$

(no. total de microestados do sistema A+B)

Sistema + Reservatório: Sólido de Einstein

$$P(U) = \frac{\Omega_{\text{res}}(U_{\text{res}}) \times \Omega_B(U)}{\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})}$$

Iremos tomar o logaritmo da expressão acima, e observar que, embora possamos ter diferentes partições de energia entre o sistema e o reservatório (diferentes macroestados), a energia total será constante, $U_{\text{tot}} = U + U_{\text{res}}$. Dessa forma, o número *total* de microestados do sistema A+B, $\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})$, também será constante:

$$\ln[P(U)] = \ln[\Omega_{\text{res}}(U_{\text{res}})] + \ln[\Omega_B(U)] - \underbrace{\ln[\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})]}_{\text{constante}}$$

Sistema (B)

No limite $N_B/N_A \to 0$, essencialmente toda a energia estará no reservatório ($U_{res} \to U_{tot}$). Para $N_B << N_A$, a energia U será uma pequena fração de U_{res} ($U/U_{res} << 1$). Escrevendo a energia do reservatório na forma $U_{res} = U_{tot} - U$, teremos, em primeira ordem:

$$\begin{aligned}\ln[\Omega_{\rm res}(U_{\rm res})] &= \ln[\Omega_{\rm res}(U_{\rm tot})] + \left.\frac{d\ln[\Omega_{\rm res}(U_{\rm res})]}{dU_{\rm res}}\right|_{U_{\rm res}=U_{\rm tot}}(-U)\\ &= \ln[\Omega_{\rm res}(U_{\rm tot})] - \tfrac{U}{k_B T}\end{aligned}$$

Portanto:

$$\begin{aligned}\ln[P(U)] &= \ln[\Omega_{\rm res}(U_{\rm tot})] - \frac{U}{k_B T} + \ln[\Omega_B(U)] - \ln[\Omega_{\rm tot}(U_{\rm tot})]\\ &= -\frac{U}{k_B T} + \ln[\Omega_B(U)] + \underbrace{\ln[\frac{\Omega_{\rm res}(U_{\rm tot})}{\Omega_{\rm tot}(U_{\rm tot})}]}_{\text{constante}}\end{aligned}$$

Distribuição de Boltzmann

$$\ln[P(U)] = -\frac{U}{k_B T} + \ln[\Omega_B(U)] + \ln[\frac{\Omega_{\rm res}(U_{\rm tot})}{\Omega_{\rm tot}(U_{\rm tot})}]$$

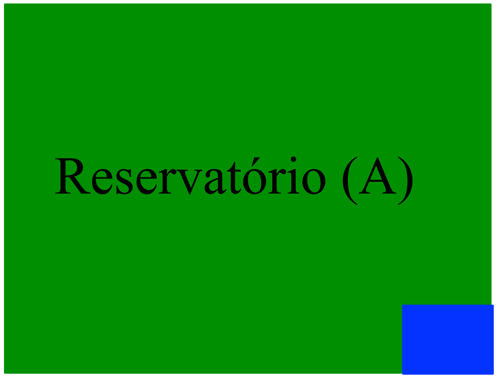
Escrevendo o termo constante na forma ln[const], e tomando a exponencial dos dois lados da igualdade:

$$\begin{aligned} P(U) &= \exp\left\{-\frac{U}{k_B T} + \ln[\Omega_B(U)] + \ln[\mathrm{const}]\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{U}{k_B T}\right\} \exp\{\ln[\Omega_B(U)]\} \exp\{\ln[\mathrm{const}]\} \\ &= \mathrm{const} \times \Omega_B(U) \times \exp\left(-\tfrac{U}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Dessa forma, a probabilidade de encontrar o sistema com energia U (temperatura T) será:

$$P(U) \propto \Omega_B(U) \times \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$

Entendendo a Distribuição de Boltzmann



Sistema (B)

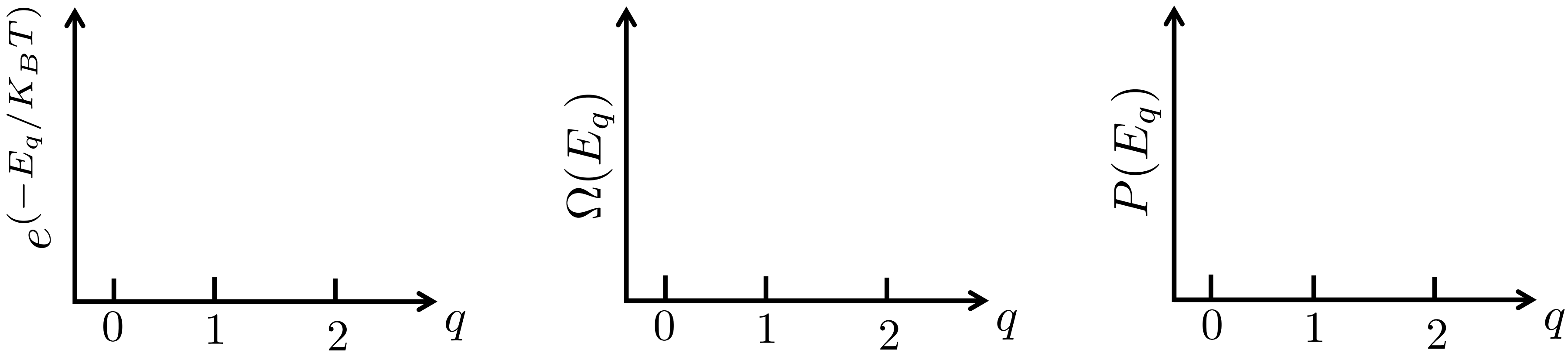
$$P(U) \propto \underbrace{\Omega_B(U)}_{\substack{\text{número de} \\ \text{microestados} \\ \text{com energia } E}} \times \underbrace{\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)}_{\substack{\text{fator que} \\ \text{dependente} \\ \text{da energia}}}$$

– A exponencial é denominada *fator de Boltzmann*, e indica que a probabilidade depende da razão $U/k_{\mathrm{B}}T$.

– A probabilidade de encontrar o sistema com energia U é proporcional ao número de microestados (do sistema) compatíveis com sua energia U.

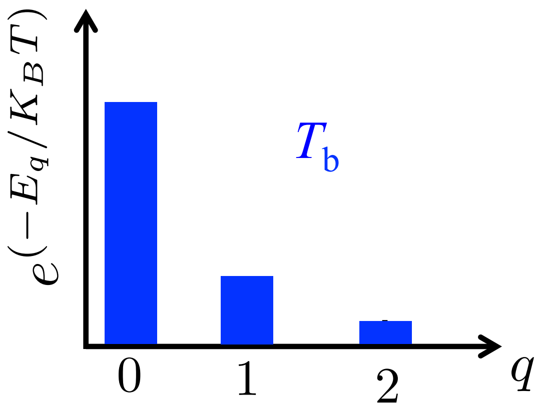
– A constante de proporcionalidade (implícita na expressão acima) depende do número de microestados do banho.

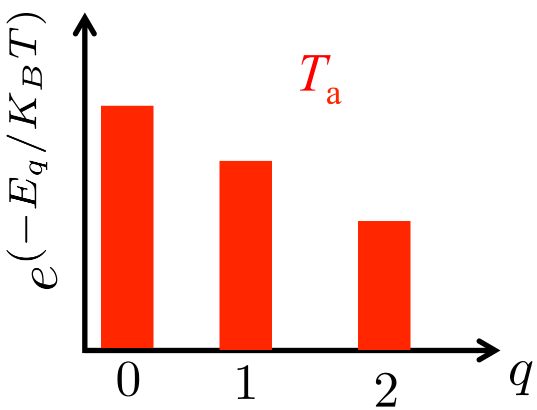
Exercício: (a) Considere um sistema de três osciladores em contato com um "banho térmico" (reservatório) com temperatura T. Construa gráficos qualitativos para as três quantidades indicadas abaixo: fator de Boltzmann, número de microestados do sistema e probabilidade de encontrar o sistema.



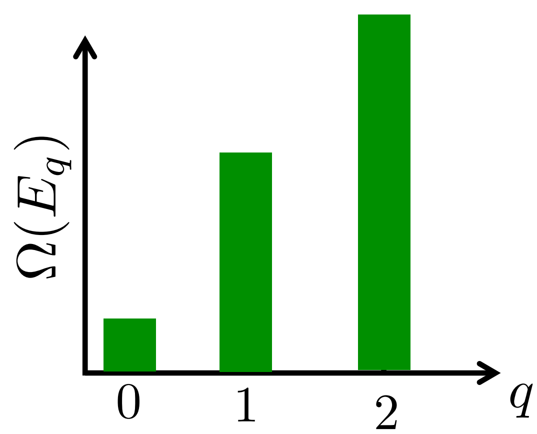
(b) Considere duas temperaturas diferentes para o banho térmico (reservatório), $T_b > T_a$. Discuta, qualitativamente, o comportamento da probabilidade $P(E_q)$ em ambos os casos.

$$P(E_q) = \text{const} \times \underbrace{\Omega(E_q)}_{\neq 1,\ \text{mais de 1 oscilador}} \exp\left(-\frac{E_q}{k_B T}\right)$$

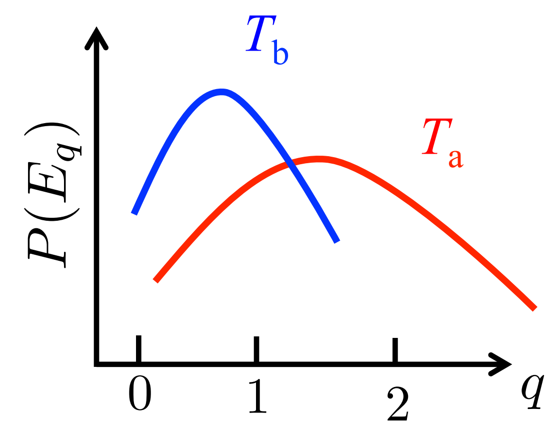




Função decrescente da energia. Derivada mais acentuada em temperaturas baixas.



Função crescente da energia. Não depende da temperatura.



Produto de funções crescente e decrescente. Picos mais estreitos e deslocados para a esquerda para menores temperaturas.

Distribuição de Boltzmann: Normalização

$$P(U) = C(T)\,\Omega_B(U) \times \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$

– Na expressão acima, a constante de normalização $C(T)$ foi acrescentada, tendo sido explicitado o fato de que tal “constante” pode na verdade depender da temperatura T do reservatório.

Exercício: Determine a constante $C(T)$ para um sistema formado por apenas 1 oscilador em contato com um reservatório à temperatura T.

Dicas: (i) Lembre-se que a energia do oscilador depende do número de quanta, $U_q = q\hbar\omega_0$.

(ii) Lembre-se que a soma sobre as probabilidades de todos os macroestados, definidos por U_q, seve ser 1.

Distribuição de Boltzmann: Normalização

– Probabilidade de um dado macroestado:

$$P(U_q) \;=\; C(T)\underbrace{\Omega_B(U)}_{=1,\text{ apenas 1 oscilador}} \times \exp\left(-\frac{U_q}{k_B T}\right) \;=\; C(T)\,\exp\left(-\frac{q\hbar\omega_0}{k_B T}\right)$$

– Soma das probabilidades dos macroestados igual a 1:

$$\sum_{q=0}^{\infty} P(U_q) \;=\; C(T)\underbrace{\sum_{q=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}q\right)} \;=\; 1$$

soma de PG infinita, com razão $r = \exp(-\hbar\omega_0\,/k_\mathrm{B}T)$ e primeiro termo $a_0 = 1$, cujo resultado é $a_0/(1-r)$

$$\boxed{C(T) \;=\; \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}\right]}$$