

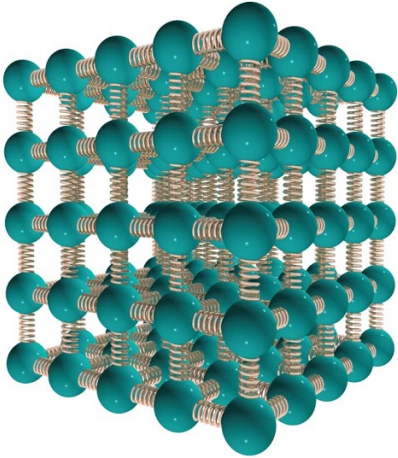


# 4302401 – Mecânica Estatística

## Contato Térmico

Referências: Reif, Secs. 3.1 a 3.7  
Salinas: 4.1 e 4.3

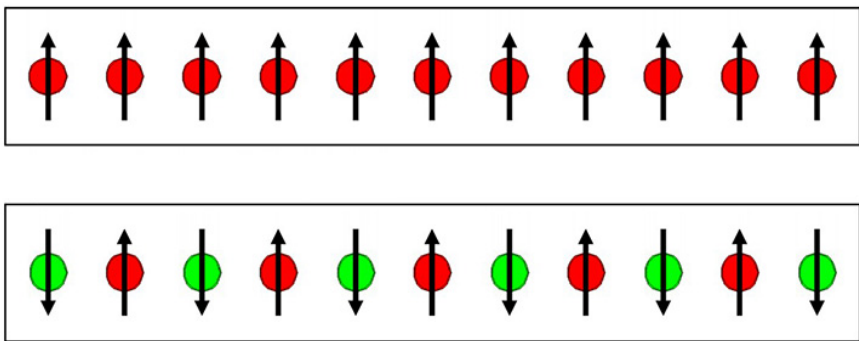
– **Exemplo:** Sistema de Osciladores (Sólido de Einstein):



$$E = \hbar\omega\left(M + \frac{N}{2}\right)$$

$$\Omega(E, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!}$$

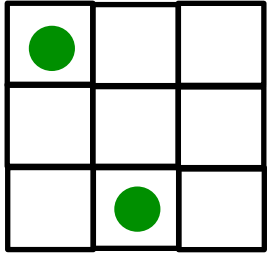
– **Exemplo:** Rede de Spins (paramagneto ideal)



$$E = -(N_1 - N_2)\mu_0 H$$

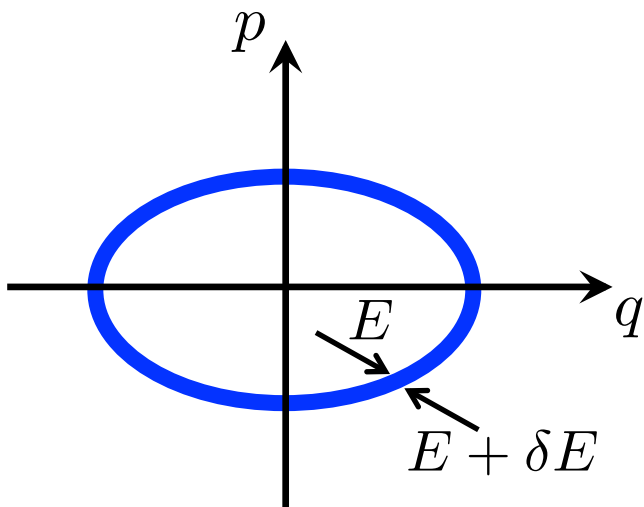
$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

– **Exemplo:** Gás de rede não interagente.



$$\Omega(\rho, N) = \frac{M!}{N! (M - N)!}$$

– **Oscilador Harmônico Clássico:**



$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

$$\Omega(E) = \rho(E) \delta E$$

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{2\pi}{\omega h_0} \delta E$$

– **Aumento do Número de Microestados** (estimativa *grosseira*)

Um grau de liberdade:  $\Phi_1(\epsilon) = \sum_{\epsilon'=0}^{\epsilon} \Omega(\epsilon') ; \quad \Phi_1(\epsilon) \propto \epsilon^\alpha \approx \epsilon$

Sistema macroscópico: estados descritos por  $f \sim 10^{23}$  números quânticos (graus de liberdade). Sendo  $\epsilon = E/f$  a energia média por grau de liberdade:

$$\Phi(E) = \prod_{i=1}^f \Phi_i(\epsilon_i) \approx [\Phi_1(\epsilon)]^f$$

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E = \frac{\partial [\Phi_1(\epsilon)]^f}{\partial E} \delta E$$

– **Exercício:** demonstre o resultado abaixo. Note que apesar de se tratar de uma estimativa grosseira, mostra que o número de microestados cresce *muito* rapidamente com a energia (volume e número de partículas constantes).

$$\Omega(E) \propto E^f$$

$$\begin{aligned}
\Omega(E) &\approx \frac{\partial[\Phi_1(\epsilon)]^f}{\partial\epsilon} \frac{d\epsilon}{dE} \delta E = f [\Phi_1(\epsilon)]^{f-1} \frac{\partial\Phi_1(\epsilon)}{\partial\epsilon} \frac{1}{f} \delta E \\
&= [\Phi_1(\epsilon)]^{f-1} \frac{\partial\Phi_1(\epsilon)}{\partial\epsilon} \delta E \implies \\
&\implies \ln[\Omega(E)] \approx (f-1) \ln[\Phi_1(\epsilon)] + \ln \left[ \frac{\partial\Phi_1}{\partial\epsilon} \delta E \right]
\end{aligned}$$

– Sendo  $f \sim 10^{23}$ , o segundo termo é largamente desprezível frente ao primeiro. Assim:

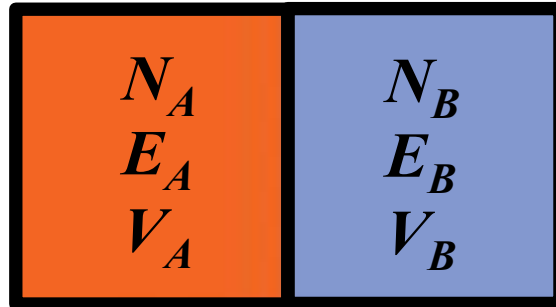
$$\ln[\Omega(E)] \approx f \ln[\Phi_1(\epsilon)] \implies \Omega(E) \approx [\Phi_1(\epsilon)]^f \propto \epsilon^f$$

– Uma vez que  $\epsilon = E/f$ :

$$\Omega(E) \propto E^f$$

# Postulado Fundamental da Mecânica Estatística

– Em um sistema **isolado em equilíbrio**, os microestados acessíveis são **equiprováveis**.



$$N = N_A + N_B = \text{const}$$

$$E = E_A + E_B = \text{const}$$

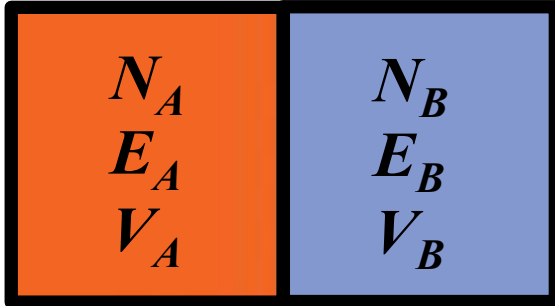
$$V = V_A + V_B = \text{const}$$

– **Vínculos:** paredes ideais adiabáticas/diatérmicas, rígidas/móveis, permeáveis/impermeáveis.

$$\begin{aligned}\Omega(E_A; E_B) &= \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_B) \\ &= \Omega_A(E_A) \Omega_B(E - E_A)\end{aligned}$$

$\Omega$   $\longrightarrow$  máximo  
(remoção de vínculos)

# Contato Térmico



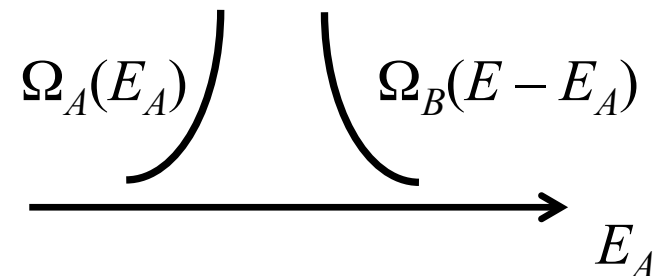
– Vamos admitir que a retirada do vínculo permita o trânsito de energia (sem trânsito de partículas ou variação de  $V_A$  ou  $V_B$ ).

– A probabilidade de um dado macroestado  $(E_A; E_B)$  após a retirada do vínculo será:

$$P(E_A) = \frac{1}{\underbrace{\Omega(E)}} \Omega(E_A; E_B) = \frac{1}{\Omega(E)} \Omega_A(E_A) \Omega_B(E - E_A)$$

$$\Omega(E) = \sum_{E_A} \Omega(E_A; E_B) = \text{const}$$

– Uma vez que,  $\Omega(E) \sim E^f$ ,  $P(E_A)$  deve apresentar um pico **MUITO** estreito



– **Ilustração:**

Sólidos de Einstein  
em **contato térmico:**

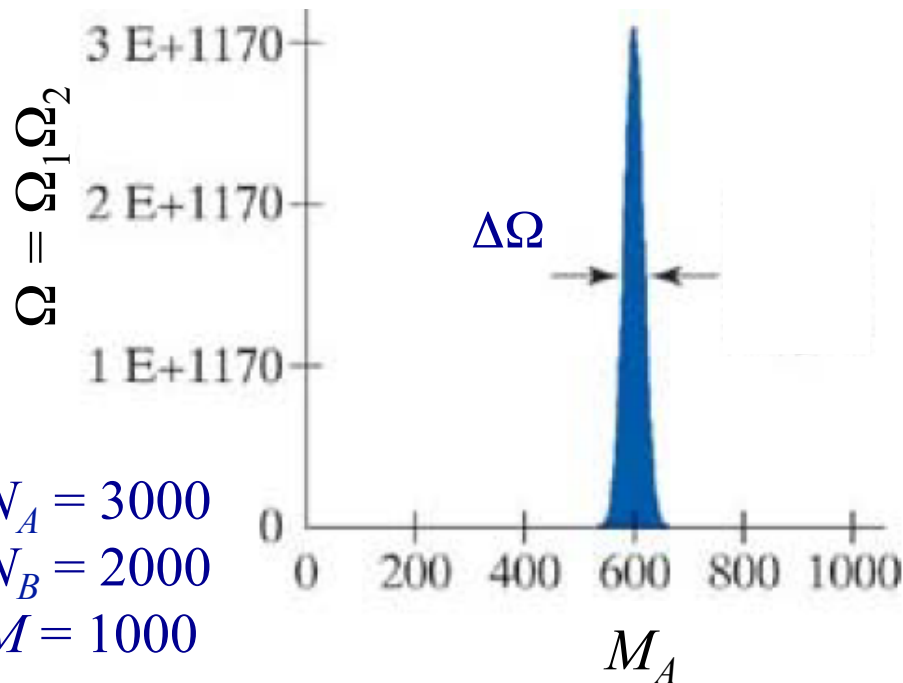
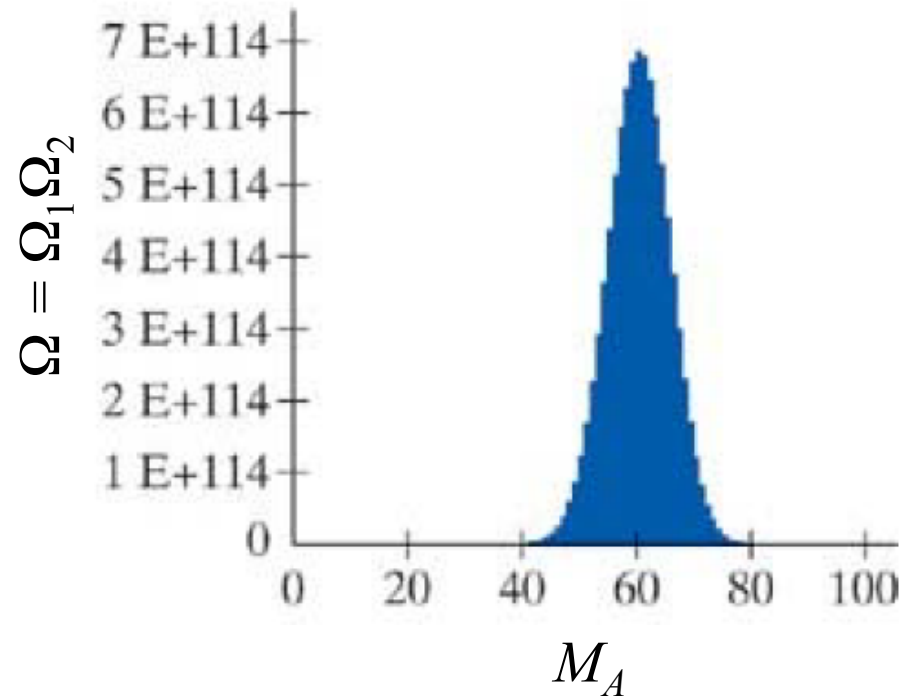
$$N_A = 300$$

$$N_B = 200$$

$$M = 100$$

$$E_A = \hbar\omega\left(\frac{N_A}{2} + M_A\right)$$

$$E_B = \hbar\omega\left[\frac{(N - N_A)}{2} + (M - M_A)\right]$$



$$N_A = 3000$$

$$N_B = 2000$$

$$M = 1000$$

$$\Omega = \Omega_A(E_A)\Omega_B(E_B)$$

$$= \frac{(M_A + N_A - 1)!}{M_A! (N_A - 1)!} \times$$

$$\times \frac{[(M - M_A) + N_B - 1]!}{(M - M_A)! (N_B - 1)!}$$



– **Sistema macroscópico:** expansão em torno do máximo,  $\tilde{E} = \tilde{E}_A + \tilde{E}_B$ .  
 Definindo  $\eta = E_A - \tilde{E}_A$ :

$$\ln[\Omega_A(E_A)] \approx \ln[\Omega_A(\tilde{E}_A)] + \beta_A(\tilde{E}_A)\eta - \frac{1}{2}\lambda_A(E_A)\eta^2$$

$$\beta_A(E_A) = \frac{\partial \ln[\Omega_A(E_A)]}{\partial E_A} \quad \lambda_A = -\frac{\partial^2 \ln[\Omega_A(E_A)]}{\partial E_A^2} = -\frac{\partial \beta_A}{\partial E_A}$$

– Uma vez que  $E_B - \tilde{E}_B = (E - E_A) - (E - \tilde{E}_A) = -\eta$ :

$$\ln[\Omega_B(E_B)] \approx \ln[\Omega_B(\tilde{E}_B)] - \beta_B(\tilde{E}_B)\eta - \frac{1}{2}\lambda_B(E_B)\eta^2$$

– Portanto:

$$\begin{aligned} \ln[\Omega(E_A; E_B)] &\approx \ln[\Omega(\tilde{E}_A)\Omega(\tilde{E}_B)] + [\beta_A(\tilde{E}_A) - \beta_B(\tilde{E}_B)]\eta - \\ &\quad - \frac{1}{2}[\lambda_A(\tilde{E}_A) + \lambda_B(\tilde{E}_B)]\eta^2 \end{aligned}$$

– No ponto de máximo:

$$\beta_A(\tilde{E}_A) = \beta_B(\tilde{E}_B) \quad \lambda_0 = \lambda_A(\tilde{E}_A) + \lambda_B(\tilde{E}_B) > 0$$

– Assim:  $P(E_A) = P(\tilde{E}_A) \exp\left[-\frac{\lambda_0}{2}(E_A - \tilde{E}_A)^2\right]$

– **Largura da Distribuição:** Lembrando que  $\Omega(E) \sim E^f$ , vamos supor, por simplicidade, que  $\lambda \approx \lambda_A$  e  $f \approx f_A$ :

$$\lambda_0 \approx \lambda_A = - \left. \frac{\partial^2 \ln[\Omega_A]}{\partial E_A^2} \right|_{\tilde{E}_A} \sim \frac{f_A}{\tilde{E}_A^2} \quad \frac{\sigma_{E_A}}{\tilde{E}_A} \sim \frac{1}{\sqrt{f_A}}$$

– Após o contato térmico, o estado mais provável será o **ÚNICO** efetivamente observável (mensurável), correspondendo ao estado de equilíbrio do sistema. Para  $f \sim 10^{24}$ , as flutuações (largura) são  $\sim 10^{-12}$ .

## Propriedades do parâmetro $\beta^{-1}$ :

1) Não negativo (lembre-se,  $\Omega$  é função crescente da energia):

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln[\Omega(E)] > 0 \implies \frac{1}{\beta} > 0$$

2) Função crescente da energia:

$$\lambda > 0 \implies \frac{\partial \beta}{\partial E} < 0 \implies \frac{\partial(\beta^{-1})}{\partial E} = -\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} > 0$$

3) Igual para sistemas em equilíbrio:

$$\beta_A(\tilde{E}_A) = \beta_B(\tilde{E}_B) \implies \frac{1}{\beta_A(\tilde{E}_A)} = \frac{1}{\beta_B(\tilde{E}_B)}$$

4) Caso os sistemas  $A$  e  $B$  não estejam inicialmente ( $i$ ) no macroestado mais provável (estado de equilíbrio final ( $f$ )):

$$\begin{aligned} \bar{E}_{Ai} &\equiv \langle E_A \rangle_i = \tilde{E}_{Ai} & \bar{E}_{Af} &\equiv \langle E_A \rangle_f = \tilde{E}_{Af} \\ \bar{E}_{Bi} &\equiv \langle E_B \rangle_i = \tilde{E}_{Bi} & \bar{E}_{Bf} &\equiv \langle E_B \rangle_f = \tilde{E}_{Bf} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{(sistemas} \\ \text{macroscópicos} \\ \text{em equilíbrio)} \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{E}_A + \Delta \bar{E}_B &\equiv Q_A + Q_B = 0 \\ (\bar{E}_{Af} - \bar{E}_{Ai}) + (\bar{E}_{Bf} - \bar{E}_{Bi}) &= 0 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{(conservação da} \\ \text{energia e definição} \\ \text{de calor, } Q) \end{array}$$

$$P(\bar{E}_{Af}) > P(\bar{E}_{Ai}) \implies \overbrace{\ln[P(\bar{E}_{Af})]}^{P_f \propto \Omega_{Af} \Omega_{Bf}} > \overbrace{\ln[P(\bar{E}_{Ai})]}^{P_i \propto \Omega_{Ai} \Omega_{Bi}} \implies$$

$$\implies \ln[\Omega_A(\bar{E}_{Af})] - \ln[\Omega_A(\bar{E}_{Ai})] + \ln[\Omega_B(\bar{E}_{Bf})] - \ln[\Omega_B(\bar{E}_{Bi})] > 0$$

Pequenas variações  $\Delta E_A$  e  $\Delta E_B$  após o contato térmico:

$$\left. \frac{\partial \ln[\Omega_A(E_A)]}{\partial E_A} \right|_{\bar{E}_{Ai}} \Delta \bar{E}_A + \left. \frac{\partial \ln[\Omega_B(E_B)]}{\partial E_B} \right|_{\bar{E}_{Bi}} \Delta \bar{E}_B > 0$$

$$\beta_A(\bar{E}_{Ai})Q_A + \beta_B(\bar{E}_{Bi})Q_B > 0 \implies Q_A[\beta_A(\bar{E}_{Ai}) - \beta_B(\bar{E}_{Bi})] > 0$$

Caso calor seja absorvido por A ( $Q_A > 0$ ):

$$\beta_A(\bar{E}_{Ai}) > \beta_B(\bar{E}_{Bi}) \implies \frac{1}{\beta_A(\bar{E}_{Ai})} < \frac{1}{\beta_B(\bar{E}_{Bi})}$$

Caso calor seja cedido por A ( $Q_A < 0$ ):

$$\beta_A(\bar{E}_{Ai}) < \beta_B(\bar{E}_{Bi}) \implies \frac{1}{\beta_A(\bar{E}_{Ai})} > \frac{1}{\beta_B(\bar{E}_{Bi})}$$

5) Caso os sistemas  $A$  e  $B$  estejam inicialmente no macroestado mais provável (o estado não muda após a remoção do vínculo):

$$\beta_A(\bar{E}_{Ai}) = \beta_B(\bar{E}_{Bi}) = \beta_A(\bar{E}_{Af}) = \beta_B(\bar{E}_{Bi}) \implies$$
$$\implies \frac{1}{\beta_A(\bar{E}_{Ai})} = \frac{1}{\beta_B(\bar{E}_{Bi})} = \frac{1}{\beta_A(\bar{E}_{Af})} = \frac{1}{\beta_B(\bar{E}_{Bi})}$$

6) Para três sistemas,  $A$ ,  $B$  e  $C$ :

$$\beta_A = \beta_B \quad \text{e} \quad \beta_A = \beta_C \quad \implies \quad \beta_B = \beta_C$$
$$\frac{1}{\beta_A} = \frac{1}{\beta_B} \quad \text{e} \quad \frac{1}{\beta_A} = \frac{1}{\beta_C} \quad \implies \quad \frac{1}{\beta_B} = \frac{1}{\beta_C}$$

As propriedades 1) a 6) são características da *temperatura* (absoluta), tal como definida na Termodinâmica (propriedade 6 é a Lei Zero).

# Temperatura

– A *temperatura termodinâmica* ( $T'$ ) é uma grandeza *adimensional* definida por meio de um parâmetro  $k$  com dimensão de energia:

$$(kT') \equiv \frac{1}{\beta}$$

– Para que a temperatura termodinâmica coincida com a definição usual, medida em Kelvin (K), podemos definir a constante arbitrária de forma que a temperatura ( $T$ ) assuma o valor 273.16K no ponto triplo da água:

$$(k_B T) \equiv \frac{1}{\beta}$$

*Constante de Boltzmann:*  $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23}$  J/K

– Admitindo  $\Omega \sim E^f$ :

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{\bar{E}}$$

$$k_B T = \frac{1}{\beta} \sim \frac{\bar{E}}{f}$$

– A temperatura ( $k_B T$ ) corresponde, grosseiramente, à energia média por graus de liberdade. Para *sistemas clássicos*, o Teorema de Equipartição da Energia afirma que a energia média por graus de liberdade é  $\frac{1}{2}k_B T$ . Voltaremos ao assunto adiante...