



4302401 – Mecânica Estatística

Conexão com a Termodinâmica: Trabalho e Primeira Lei

Referência: Reif, Secs. 3.8 a 3.11 (definição de Trabalho:
Secs. 2.9 e 2.10)

Conexão com a Termodinâmica

- Até aqui, os seguintes conceitos termodinâmicos foram obtidos por argumentos estatísticos:
- **Equilíbrio Térmico, Temperatura e Lei Zero da Termodinâmica**
- **Entropia, Irreversibilidade e Segunda Lei da Termodinâmica**
- **Terceira Lei da Termodinâmica**
- **Temperatura e Entropia:** $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$
- Para prosseguir, será importante abordar **Equilíbrio Mecânico e Trabalho**.

Conceitos Preliminares

– **Parâmetros Externos do Sistema:** Descrevem interações mecânicas (variações de volume), eletromagnéticas (campos aplicados), etc.

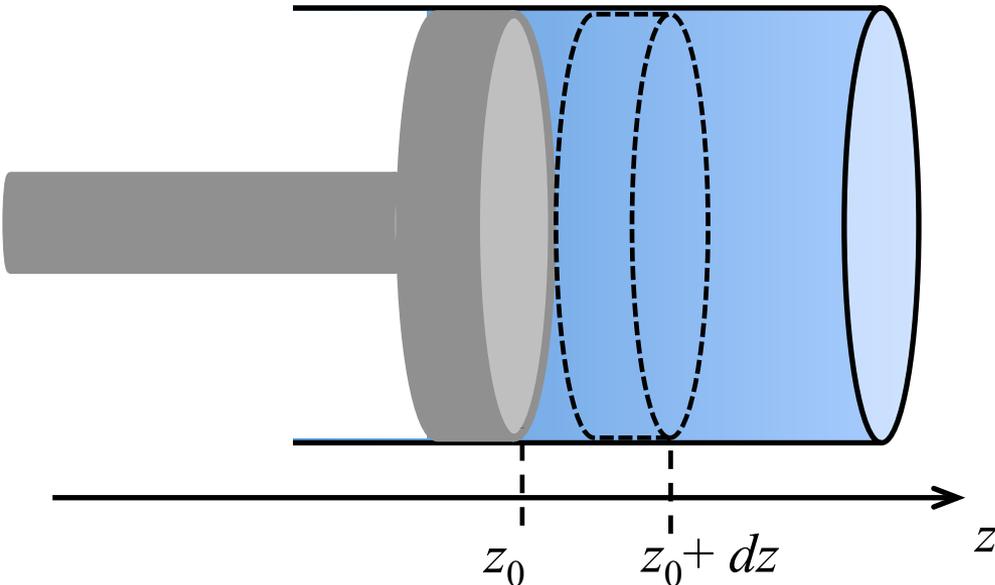
$$\{x\} = x_1, \dots, x_\alpha \dots, x_n$$

(conjunto dos parâmetros externos relevantes à descrição das interações do sistema de interesse)

– **Processo infinitesimal:** Pequena variação de um ou mais parâmetros externos:

$$x_\alpha \longrightarrow x_\alpha + dx_\alpha$$

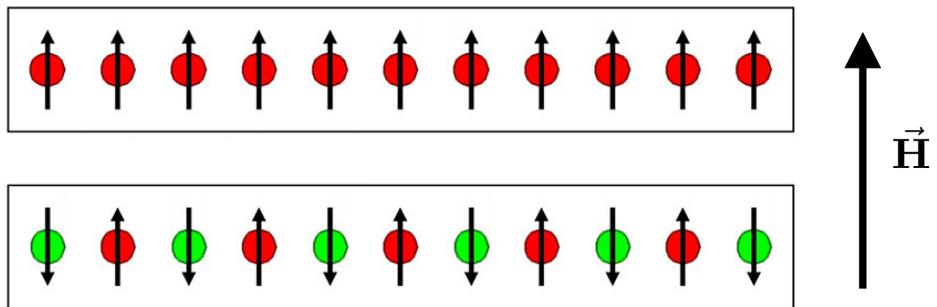
– **Processo Quase-estático:** Variação *idealmente lenta* (na escala de tempo da resposta do sistema), que permite considerar o sistema arbitrariamente próximo à condição de equilíbrio.



– **Exemplo:** A posição do êmbolo (z) controla o volume do gás. Processo infinitesimal:

$$x_\alpha \equiv z$$

$$z \longrightarrow z + dz$$



– **Exemplo:** Magnitude do campo magnético aplicado ($B \propto H$) com direção fixa. Processo infinitesimal:

$$x_\alpha \equiv H$$

$$H \longrightarrow H + dH$$

Trabalho

– **Interação mecânica (generalizada):** Variação quase-estática dos parâmetros externos, *sem trânsito de calor* (sistema termicamente isolado), por simplicidade.

– Em um *ensemble* de sistemas com energias entre E e $E + \delta E$, a energia (E_r) de um dado microestado ($E \leq E_r < E + \delta E$) em geral será função dos parâmetros externos:

$$E_r = E_r(x_1, \dots, x_\alpha, \dots, x_n)$$

– Variação da energia do microestado em um processo infinitesimal:

$$dE_r = \sum_{\alpha=1}^n \underbrace{\left(\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} \right)}_{\substack{x_{\alpha'} = \text{const.} \\ \forall \alpha' \neq \alpha}} dx_\alpha$$

– Média sobre o ensemble (microestados):

$$\begin{aligned} d\bar{E} &\equiv \langle dE_r \rangle = \left\langle \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} dx_\alpha \right\rangle = \sum_{\alpha=1}^n \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} \right\rangle dx_\alpha \\ &\equiv \sum_{\alpha=1}^n \frac{\overline{\partial E}}{\partial x_\alpha} dx_\alpha \end{aligned}$$

– **Força Generalizada** (X_α) conjugada ao parâmetro externo α :

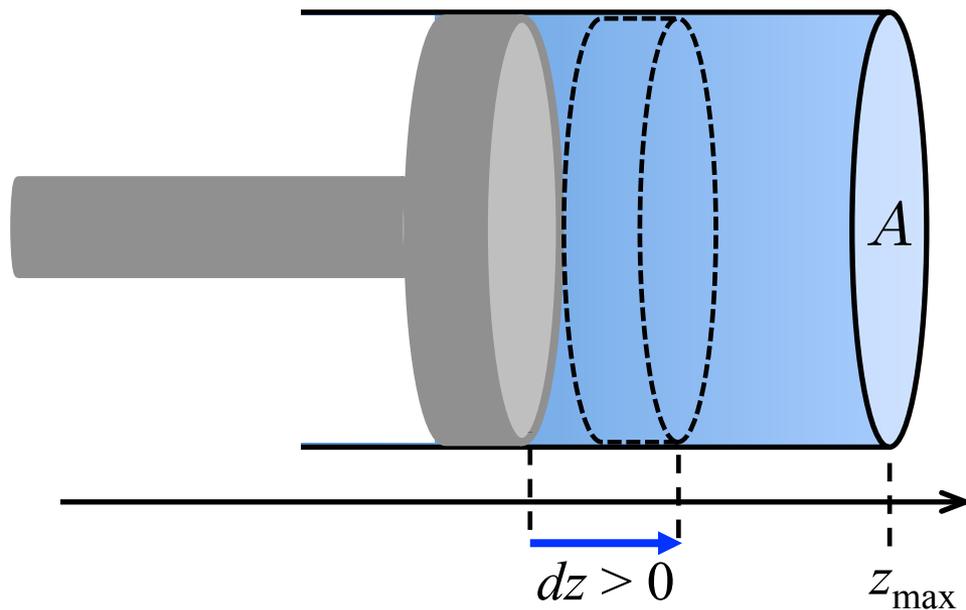
$$d\bar{E} = \sum_{\alpha=1}^n -\bar{X}_\alpha dx_\alpha$$

$$\bar{X}_\alpha \equiv -\frac{\overline{\partial E}}{\partial x_\alpha}$$

– **Trabalho (generalizado):** Em um sistema *termicamente isolado*, a variação de energia em função de variações infinitesimais dos parâmetros externos corresponde ao negativo do trabalho realizado *pelo* sistema:

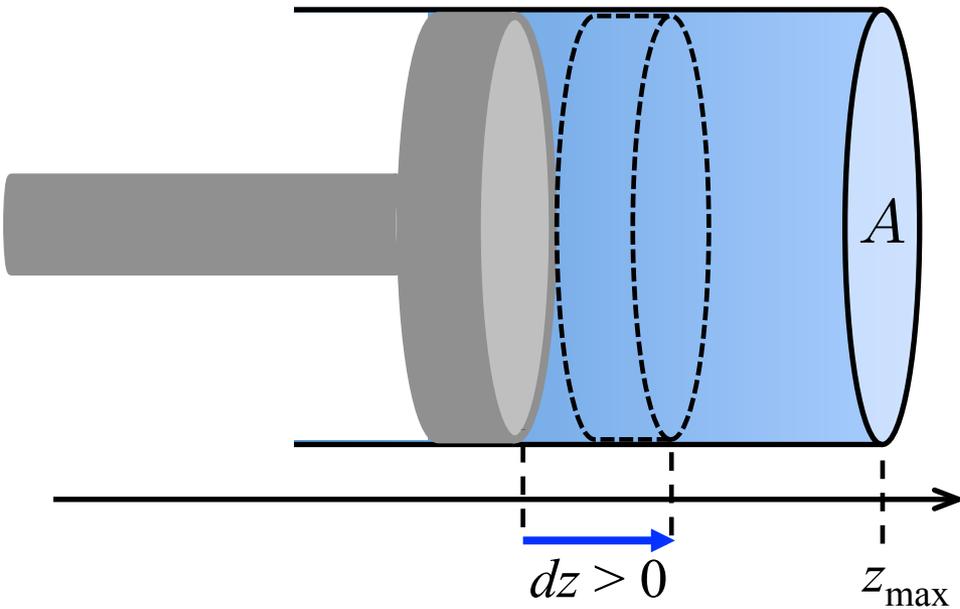
$$d\bar{E} = \sum_{\alpha=1}^n -\bar{X}_{\alpha} dx_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \bar{E}}{\partial x_{\alpha}} dx_{\alpha} \equiv -d\bar{W}$$

– **Exemplo:** Compressão adiabática do gás ($x_{\alpha} = z$)



$$V = A(z_{\max} - z)$$

$$dV = -Adz$$



$$V = A(z_{\max} - z)$$

$$dV = -Adz$$

$$dW = -\frac{\overline{\partial E}}{\partial z} dz = -\frac{\overline{\partial E}}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial z} dz = -\frac{\overline{\partial E}}{\partial V} (-Adz) = -\frac{\overline{\partial E}}{\partial V} dV$$

$$\bar{p} = \bar{X} = -\frac{\overline{\partial E}}{\partial V}$$

(pressão: força generalizada conjugada ao volume)

Variação do Número de Microestados

– **Interação mecânica (generalizada):** Ainda na condição de isolamento térmico, com apenas um parâmetro (x), por simplicidade:

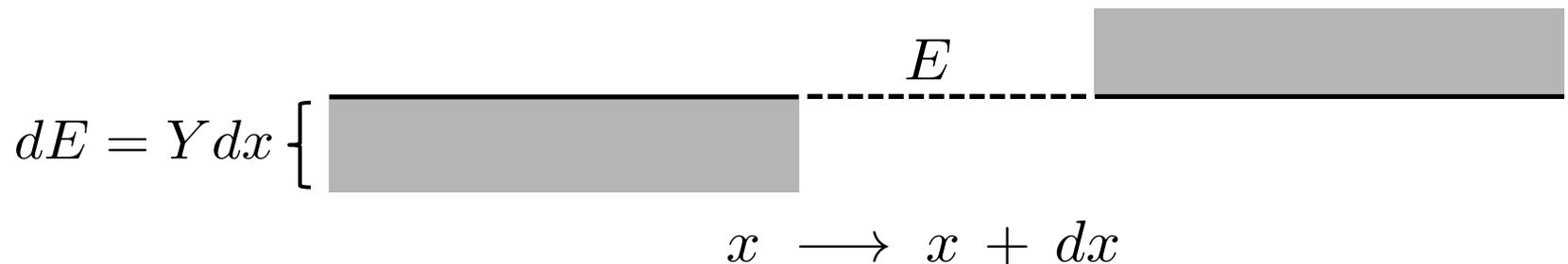
$$\underbrace{\Omega(E, x)} = \sum_Y \underbrace{\Omega_Y(E, x)} \qquad Y = \frac{\partial E_r}{\partial x}$$

no. de microestados com energia em $(E, E+\delta E)$

no. de microestados com energia em $(E, E+\delta E)$ e derivada em $(Y, Y+\delta Y)$

$$= -X$$

– Vamos escolher Y tal que o número de microestados $\sigma_Y(E)$ cuja energia passa de um valor menor que E para outro maior que E quando o parâmetro varia de x para $x + dx$:



– Admitindo $\Omega_Y \propto \delta E$, e $\sigma_Y \propto dE$ teremos:

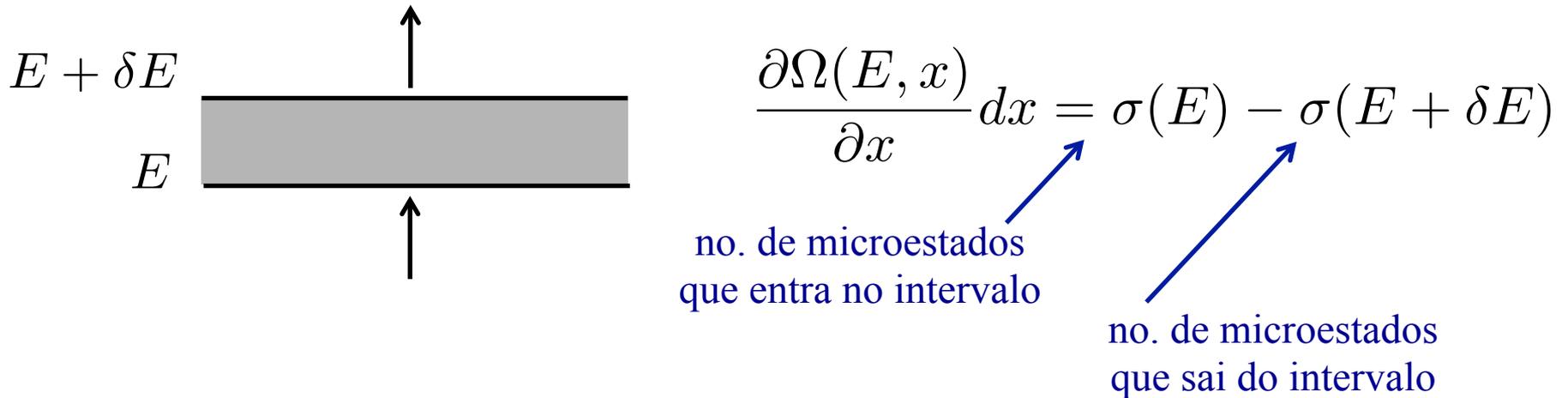
$$\sigma_Y(E) = \Omega_Y(E, x) \frac{dE}{\delta E} = \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx$$

– Número total de estados cuja energia muda de um valor menor do que E para um valor maior do que E :

$$\begin{aligned} \sigma(E) &= \sum_Y \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx = \\ &= \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \left[\frac{1}{\Omega(E, x)} \sum_Y \Omega_Y(E, x) Y \right] dx = \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \bar{Y} dx \end{aligned}$$

$$\sigma(E) = \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \bar{Y} dx$$

– Variação do número de microestados no intervalo $(E, E+\delta E)$:



$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} &= -\frac{\partial \sigma}{\partial E} \delta E \\ &= -\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial E} \bar{Y} - \Omega(E, x) \frac{\partial \bar{Y}}{\partial E} \end{aligned}$$

– Finalmente (multiplicando a expressão anterior por Ω^{-1}):

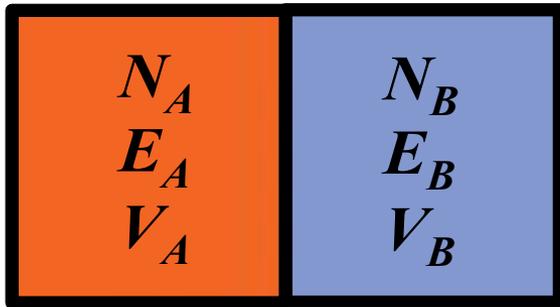
$$\frac{\partial \ln[\Omega(E, x)]}{\partial x} = - \underbrace{\frac{\partial \ln[\Omega(E, x)]}{\partial E} \bar{Y}}_{\sim (f/E)Y} - \underbrace{\frac{\partial \bar{Y}}{\partial E}}_{\sim (Y/E)}$$

– Em excelente aproximação:

$$\frac{\partial \ln[\Omega(E, x)]}{\partial x} = - \frac{\partial \ln[\Omega(E, x)]}{\partial E} \bar{Y} = \underbrace{\frac{\partial \ln[\Omega(E, x)]}{\partial E}}_{\beta} \underbrace{\left(- \frac{\partial \bar{E}}{\partial x} \right)}_{\bar{X}}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \ln[\Omega(E, x_1, \dots, x_n)] = \beta \bar{X}_\alpha$$

Sistemas Macroscópicos: Interação Geral



Vamos admitir que a retirada do vínculo implique interação térmica e mecânica entre os objetos macroscópicos A e B , que permanecem isolados da vizinhança (N , V , E constantes):

parede rígida e adiabática \longrightarrow parede móvel e diatérmica

Exercício: Antes de prosseguir, vamos estimar, grosseiramente, a variação do número de microestados em função do volume. Explore o modelo do gás de rede de baixa densidade, $\rho = (N/M) \ll 1$ (compatível com um gás ideal), e utilize a aproximação de Stirling para demonstrar que

$$\Omega(V) \propto V^N$$

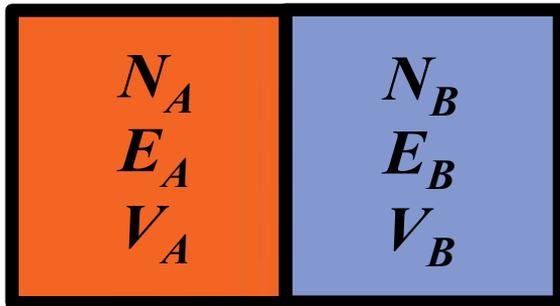
Sendo o número de partículas $N \sim 10^{23}$ e o número de células $M \gg N$ (baixa densidade, $\rho \ll 1$), teremos:

$$\begin{aligned}\ln[\Omega(N, \rho)] &= M \ln(M) - (M - N) \ln(M - N) - N \ln(N) \\ &= M \ln(M) - M(1 - \rho) \ln[M(1 - \rho)] - N \ln(N) \\ &= N \ln\left(\frac{1}{\rho}\right) - M(1 - \rho) \underbrace{\ln(1 - \rho)}_{\approx -\rho} \\ &\approx N \left[\ln\left(\frac{1}{\rho}\right) - 1 \right] \approx N \ln\left(\frac{1}{\rho}\right) = \ln \left[\left(\frac{M}{N}\right)^N \right]\end{aligned}$$

Lembrando que $V = v_0 M$, onde v_0 é o volume de uma célula:

$$\Omega \propto V^N$$

– Retomando o problema da interação térmica e mecânica, é claro que o número de microestados cresce **MUITO** rapidamente em função da energia e do volume. A probabilidade de um macroestado dado pelas partições de energia e volume, $(E_A, V_A; E_B, V_B)$, será



$$P(E_A, V_A) = \frac{\Omega_A(E_A, V_A) \Omega_B(E_B, V_B)}{\Omega(E, V)}$$

– Uma vez que $P(E_A, V_A)$ deve ter um pico **MUITO** estreito em \tilde{V}_A e \tilde{E}_A , vamos impor as condições (equivalente a maximizar a entropia):

$$\frac{\partial \ln[P(E_A, V_A)]}{\partial E_A} = 0 \implies \left. \frac{\partial \ln(\Omega_A)}{\partial E_A} \right|_{\tilde{E}_A} = \left. \frac{\partial \ln(\Omega_B)}{\partial E_B} \right|_{\tilde{E}_B}$$

$$\implies T_A = T_B$$

$$\frac{\partial \ln[P(E_A, V_A)]}{\partial V_A} = 0 \implies \left. \frac{\partial \ln(\Omega_A)}{\partial V_A} \right|_{\tilde{V}_A} + \left. \frac{\partial \ln(\Omega_B)}{\partial V_A} \right|_{\tilde{V}_A} = 0$$

$$\implies \left. \frac{\partial \ln(\Omega_A)}{\partial V_A} \right|_{\tilde{V}_A} - \left. \frac{\partial \ln(\Omega_B)}{\partial V_B} \right|_{\tilde{V}_B} = 0$$

$$\implies \left. \frac{\partial \ln(\Omega_A)}{\partial V_A} \right|_{\tilde{V}_A} = \left. \frac{\partial \ln(\Omega_B)}{\partial V_B} \right|_{\tilde{V}_B}$$

$$\implies \beta_A(\tilde{E}_A)p_A = \beta_B(\tilde{E}_B)p_B$$

$$\implies p_A = p_B$$

– A condição de máxima entropia (coincide com a de máxima probabilidade) leva às condições de equilíbrio termodinâmico, $T_A = T_B$ e $p_A = p_B$.

– A variação de entropia de qualquer dos subsistemas, A ou B , será dada por (dS igual dS_A ou dS_B):

$$dS = k_B d[\ln(\Omega)] = k_B \left[\left(\frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial V} \right)_E dV \right]$$

$$= k_B (\beta dE + \beta p dV) = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

$$T dS = dE + \bar{d}W$$

– Em geral:

$$dS = k_B \left[\frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} dE + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial x_{\alpha}} dx_{\alpha}}_{\beta \bar{X}_{\alpha} d\alpha} \right]$$

$$T dS = dE + \bar{d}W$$

Primeira Lei da Termodinâmica

– A variação de energia (TdS) corresponde ao calor absorvido (+) ou cedido (–) pelo sistema:

$$T dS \equiv \delta Q$$

$$dE = \delta Q - \delta W$$

– A energia interna e a entropia são *Funções de Estado* (matematicamente, funções das variáveis de estado do sistema), de forma que os diferenciais dE e dS são ditos *exatos*.

– Calor e trabalho não são funções de estado do sistema (descrevem o trânsito de energia entre o sistema e sua vizinhança), e matematicamente não são, em geral, funções das variáveis de estado. Os diferenciais são ditos *inexatos* (indicados por traços).