

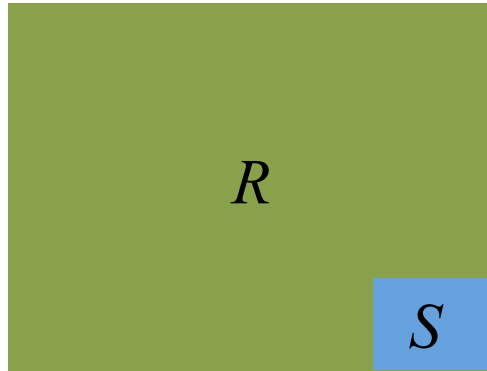


4302401 – Mecânica Estatística

Ensemble Canônico: Conexão com a Termodinâmica

Referências: Reif, Secs. 6.2 a 6.6

Salinas: Cap. 5



$$f_R \gg f_S$$

(O reseratório se caracteriza por um número de graus de liberdade, f_R , muito maior que o do sistema, f_S . Ver Lista 2.)

$$P_j = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j}$$

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

$$P(E) = \frac{1}{Z} \Omega(E) e^{-\beta E}$$

$$T_S = T$$

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

$$dW = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} dV$$

$$c_V = \frac{k_B}{N} \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}$$

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V}$$

– Na discussão sobre o ensemble microcanônico, foi obtida a expressão da Primeira Lei da Termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{1}{T}dW = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV$$

– Em geral, sendo $f(x,y)$ uma função diferenciável até segunda ordem, tem-se:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

– Assim:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V ; \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial E} = \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \implies \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \right)_E = \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{p}{T} \right)_V$$

Potenciais Termodinâmicos: Entalpia

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV$$

– Notando que $d(pV) = Vdp + pdV$, poderemos proceder à transformada de Legendre dada por:

$$\begin{aligned}dS &= \frac{1}{T}dE + \frac{1}{T}[d(pV) - Vdp] \implies \\ \implies dH &\equiv d(E + pV) = \underbrace{TdS}_{\dot{a}Q} + Vdp\end{aligned}$$

– O *potencial termodinâmico* $H = E + pV$ é denominado *entalpia*. Explorar as primeiras e segundas derivadas, tal como realizado para a entropia, é deixado como exercício. A entalpia é largamente empregada em Química, pois, em processos isobáricos ($dp = 0$) quase-estáticos, temos $\Delta H = Q$ (a variação de entropia corresponde ao calor absorvido/liberado pelo sistema).

Potenciais Termodinâmicos: Energia Livre de Helmholtz

$$dE = TdS - pdV$$

Partindo da energia interna, vamos explorar $d(TS) = SdT + TdS$:

$$\begin{aligned} dE &= d(TS) - SdT - pdV \implies \\ \implies dF &\equiv d(E - TS) = -SdT - \underbrace{pdV}_{dW} \end{aligned}$$

– O potencial termodinâmico $F = E - TS$ é denominado *energia livre de Helmholtz*, ou simplesmente *energia livre*. Além de conectar-se diretamente à função de partição (discutido adiante), a variação de energia livre corresponde ao trabalho realizado pelo sistema em um processo isotérmico ($dT = 0$) quase-estático, $\Delta F = W$. A energia é “livre” no sentido de “disponível” para realizar trabalho.

Potenciais Termodinâmicos: Energia Livre de Gibbs

$$dH = TdS + Vdp$$

Partindo da energia interna, vamos explorar $d(TS) = SdT + TdS$:

$$dH = d(TS) - SdT + Vdp \implies$$

$$\implies dG \equiv d(H - TS) = -SdT + Vdp$$

- O potencial termodinâmico $G = H - TS$ é denominado energia livre de Gibbs, ou entalpia livre.
- A energia livre de Helmholtz (Gibbs) é particularmente útil à descrição de reações químicas/bioquímicas que ocorrem em condições isotérmica-isocórica (isotérmica-isobárica), mas nesse momento não podemos discutir reações, pois não introduzimos o conceito de potencial químico.

Conexão termodinâmica

– Retomando o ensemble canônico, iremos admitir um sistema de interesse, em contato térmico com um reservatório com temperatura T , e sujeito ao parâmetro externo x (apenas um parâmetro, por simplicidade). A variação da função de partição $Z(\beta, x)$ em um processo quase-estático e infinitesimal será:

$$\begin{aligned}d[\ln(Z)] &= \underbrace{\frac{\partial \ln(Z)}{\partial x} dx}_{\beta dW} + \underbrace{\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} d\beta}_{-\bar{E}} \\ &= \beta dW - \bar{E} d\beta \\ &= \beta dW - \bar{E} d\beta = \beta dW - d(\bar{E}\beta) + \beta d\bar{E}\end{aligned}$$

$$d[\ln(Z) + \bar{E}\beta] = \beta dW + \beta d\bar{E} = \beta dQ$$

$$d[\ln(Z) + \bar{E}\beta] = \beta d\bar{W} + \beta d\bar{E} = \beta d\bar{Q}$$

– Sendo o processo quase-estático e infinitesimal:

$$\beta d\bar{Q} = \frac{d\bar{Q}}{k_B T} = \frac{1}{k_B} dS$$

Portanto:

$$d \left[k_B \ln(Z) + \frac{1}{T} \bar{E} \right] = dS \implies$$

$$\implies k_B T \ln(Z) = \underbrace{-\bar{E} + TS}_{-F}$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z)$$

Entropia de Gibbs (Shannon)

$$S = k_B [\ln(Z) + \beta \bar{E}] = k_B \ln(Z) + k_B \beta \sum_j p_j E_j$$

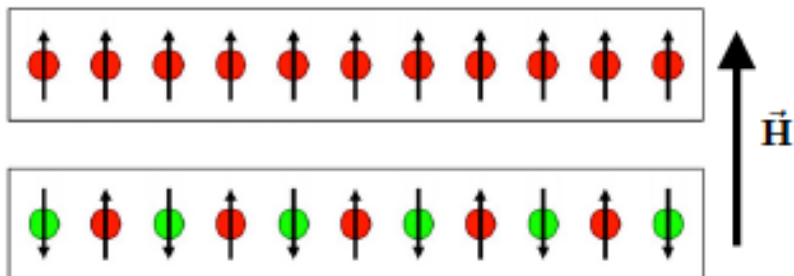
– Uma vez que a probabilidade dos microestados é $p_j = \exp(-\beta E_j)/Z$, utilizaremos $\beta E_j = -\ln(Z p_j)$:

$$S = k_B \ln(Z) - k_B \sum_j p_j \ln(Z p_j)$$

$$S = -k_B \sum_j p_j \ln(p_j)$$

– A expressão acima foi derivada no contexto de Teoria da Informação, sendo também conhecida como entropia de Shannon.

Paramagneto Ideal (em contato térmico com um reservatório)



Energia de 1 microestado:

$$E = \sum_{n=1}^N \sigma_n \mu_0 H, \quad \text{onde } \sigma_n = \pm 1$$

– Função de partição (soma sobre todos microestados de N sítios, s_n apenas assumem os valores -1 e $+1$):

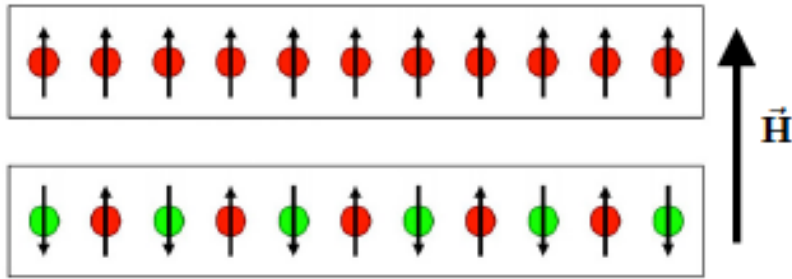
$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=-1}^1 \sum_{\sigma_2=-1}^1 \cdots \sum_{\sigma_N=-1}^1 \exp \left(- \sum_{j=1}^N \beta \mu_0 H \sigma_j \right) \\ &= \sum_{\sigma_1=-1}^1 \exp(-\beta \mu_0 H \sigma_1) \cdots \sum_{\sigma_N=-1}^1 \exp(-\beta \mu_0 H \sigma_N) \\ &= \left[\sum_{\sigma_1=-1}^1 \exp(-\beta \mu_0 H \sigma_1) \right]^N = [\exp(+\beta \mu_0 H) + \exp(-\beta \mu_0 H)]^N \end{aligned}$$

– Energia livre de Helmholtz:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z) = -\frac{N}{\beta} \ln [\exp(\beta\mu_0 H) + \exp(-\beta\mu_0 H)]$$

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = -\frac{1}{\beta} \ln [\exp(\beta\mu_0 H) + \exp(-\beta\mu_0 H)]$$

$$f(T) = -\frac{1}{\beta} \ln [2 \cosh(\beta\mu_0 H)] \quad \cosh(x) = \left[\frac{e^x + e^{-x}}{2} \right]$$



– Abordagem Alternativa: Iremos voltar ao sistema isolado (ensemble microcanônico), porém admitindo que 1 sítio (1 spin) é o “sistema”, e que os demais sítios constituem o reservatório.

– Função de partição (soma sobre os microestados de 1 sítio):

$$Z_1 = \exp(+\beta\mu_0 H) + \exp(-\beta\mu_0 H)$$

– A energia média do sítio será:

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln(Z_1)}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = -\mu_0 H \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right)$$

A energia média do sítio, obtida no ensemble canônico, corresponde à densidade de energia, $u = E/N$, obtida no ensemble microcanônico.

– Também podemos estimar o momento magnético médio do sítio:

$$\bar{m} = \frac{1}{Z_1} \left[-\mu_0 e^{\beta\mu_0 H} + \mu_0 e^{-\beta\mu_0 H} \right] = \mu_0 \tanh \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right)$$

Que também coincide com a densidade de magnetização obtida no ensemble microcanônico. Havendo N spins por unidade de volume, a magnetização do paramagneto será dada por:

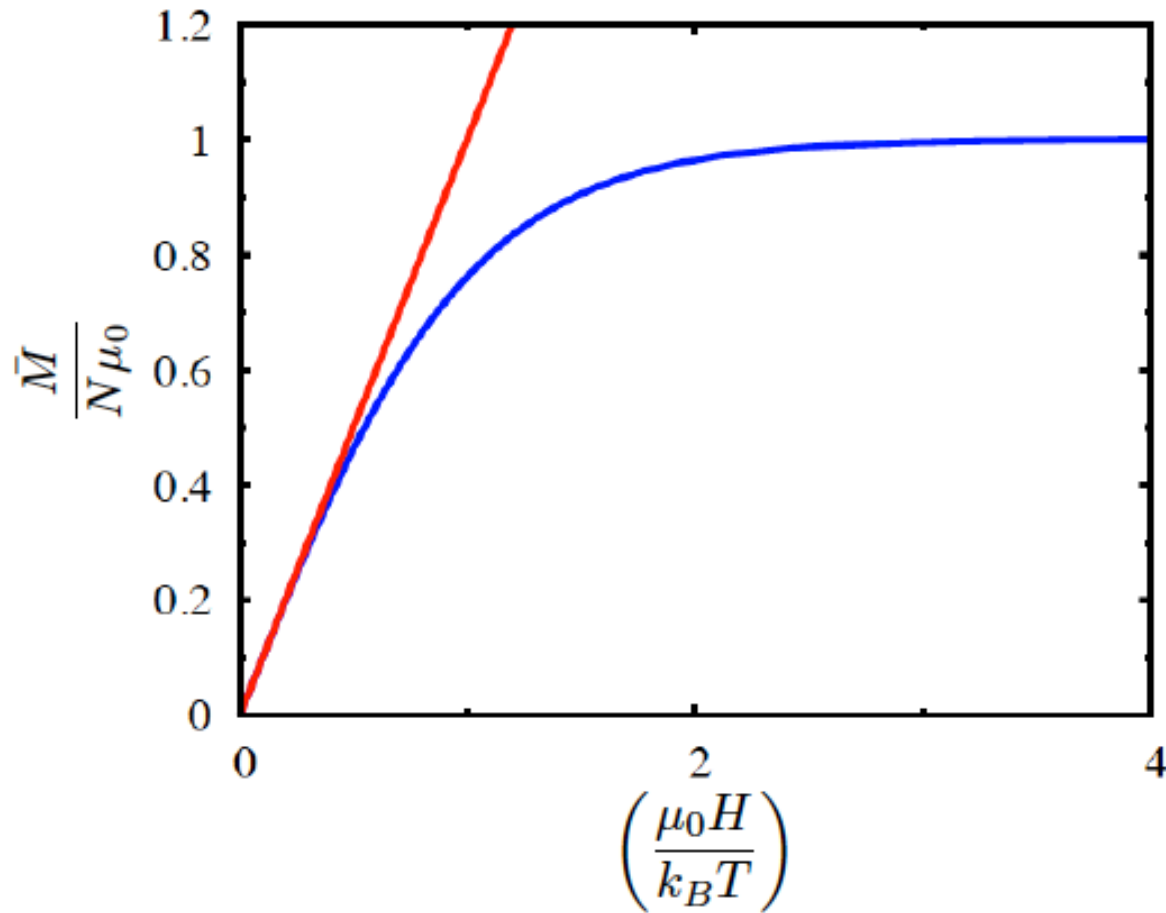
$$\bar{M} = N\bar{m} = N\mu_0 \tanh \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right)$$

$$\frac{\mu_0 H}{k_B T} \ll 1 \implies \bar{M} \approx N \frac{\mu_0^2 H}{k_B T}$$

Em altas temperaturas, a magnetização é proporcional a H/T .

$$\frac{\mu_0 H}{k_B T} \gg 1 \implies \bar{M} \approx N\mu_0$$

Em baixas temperaturas, a magnetização é constante (independente do campo).



O comportamento de altas energias (linha vermelha), foi descoberto empiricamente, sendo conhecido como Lei de Curie, $M = C(H/T)$. O comportamento de baixas temperaturas é denominado saturação.