



4302401 – Mecânica Estatística

Ensemble Canônico: Gás Ideal Monoatômico Teorema de Equipartição

Referências: Reif, Secs. 6.2 a 6.6
Salinas: Cap. 5

– **Ensemble Canônico:** energia interna e calor específico:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \quad c_V = \frac{k_B}{N} \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}$$

– Trabalho e pressão:

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

– Entropia e energia livre (Helmholtz):

$$S = k_B [\ln(Z) + \beta \bar{E}] \quad F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z)$$

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

Gás Ideal Monoatômico

– Como discutido anteriormente, a energia do gás ideal (sem interação) monoatômico corresponde à soma das energias cinéticas de translação dos N átomos:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{1}{2m} p_{i\alpha}^2$$

– A seguir, discutiremos a função de partição desse sistema, tratado *classicamente em nível microscópico* (ver aulas anteriores sobre o gás monoatômico). A discussão sobre o Paradoxo de Gibbs pode ser conduzida no ensemble canônico, assim como foi no microcanônico. Não repetiremos essa discussão aqui, apenas aplicaremos os fatores de contagem, $(N!)^{-1}$, à função de partição.

Função de Partição

– Levando em consideração os fatores de contagem, a função de partição do gás ideal monoatômico, em contato com um reservatório com temperatura T , é dada por:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h_0^{3N}} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 \right) \\ &= \frac{V^N}{N! h_0^{3N}} \int d^3 \mathbf{p}_1 \exp \left(-\beta \frac{1}{2m} \mathbf{p}_1^2 \right) \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N \exp \left(-\beta \frac{1}{2m} \mathbf{p}_N^2 \right) \\ &= \frac{V^N}{N! h_0^{3N}} \left[\int d^3 \mathbf{p} \exp \left(-\beta \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 \right) \right]^N \quad (p_\alpha \text{ denota componentes} \\ &\quad \text{Cartesianas, } \mathbf{p}=(p_x, p_y, p_z)) \\ &= \frac{V^N}{N! h_0^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha \exp \left(-\beta \frac{1}{2m} p_\alpha^2 \right) \right]^{3N} = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h_0^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N \end{aligned}$$

$$\frac{1}{N} \ln(Z) = \left[1 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2m\pi}{h_0^2} \right) \right] + \ln(v) - \frac{3}{2} \ln(\beta)$$

– Podemos obter os resultados conhecidos para o gás ideal utilizando a função de partição. Como a expressão acima independe de N , é trivial obter os limites termodinâmicos:

$$u = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\beta p = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial v} = \frac{1}{v} \implies pv = k_B T$$

$$s = \frac{k_B}{N} [\ln(Z) + \beta \bar{E}] = k_B \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h_0^2} \right) \right] + \\ + k_B \left[\ln(v) + \frac{3}{2} \ln(u) \right]$$

Distribuição de Maxwell

– Admitindo o gás isolado e em equilíbrio, iremos entender que um átomo é o “sistema” em contato com o reservatório (demais átomos do gás). Para $N = 1$:

$$Z_1 = \frac{V}{h_0^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

– A probabilidade (dP) de que a α -ésima componente de momento linear esteja no intervalo entre p_α e $p_\alpha + dp_\alpha$ é dada por:

$$dP = \frac{1}{Z_1} \frac{1}{h_0^3} \int d^3 \mathbf{r} \underbrace{\int d^2 \mathbf{p}} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} dp_\alpha$$

(integral sobre 2 componentes)

$$= \frac{h_0^3}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{h_0^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) e^{-\beta p_\alpha^2 / 2m} dp_\alpha$$

$$dP = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta \frac{1}{2m} p_\alpha^2} dp_\alpha = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta \frac{1}{2} m v_\alpha^2} dv_\alpha = f(v_\alpha) dv_\alpha$$

– A densidade de probabilidade $f(v_\alpha)$ é válida para as três componentes Cartesianas, $\alpha = x, y, z$. Considerando a probabilidade de ocorrência das três componentes nos intervalos $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$ e $(v_z, v_z + dv_z)$:

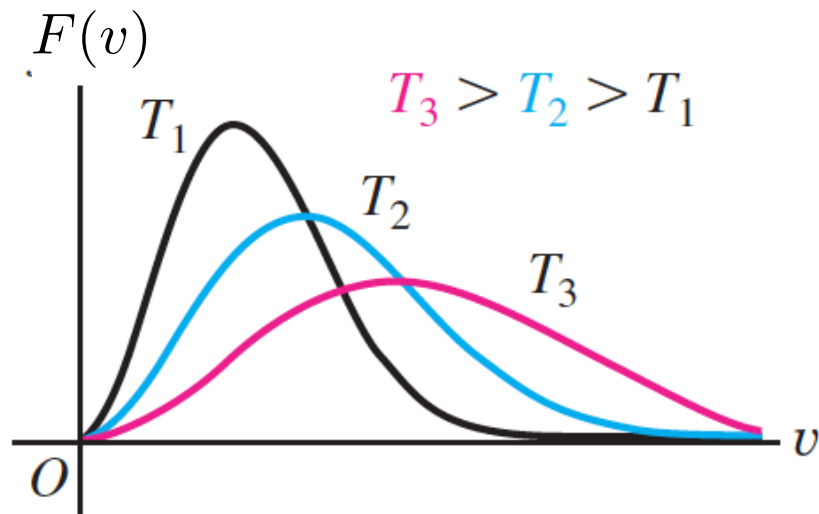
$$\begin{aligned} f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z &= \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

– A probabilidade $dP(v)$ associada ao módulo da velocidade será (basta integrar angularmente):

$$dP(v) = 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} v^2 dv$$

$$dP(v) = 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} v^2 dv = F(v) dv$$

– A densidade de probabilidade $F(v)$ é denominada *Distribuição de Maxwell*.



– Energia média do átomo coincide com a densidade de energia interna anteriormente obtida para o gás isolado:

$$\bar{\epsilon} = \langle \epsilon \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{m}{2} 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} v^4 dv = \frac{3}{2} k_B T$$

Teorema de Equipartição

– Vamos considerar um sistema de N partículas clássicas ($f = 6N$ graus de liberdade), cuja energia possa ser escrita na forma :

$$E(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = bp_i^2 + E'(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_{3N})$$

– Na expressão acima, $\mathbf{q}=(q_1, \dots, q_f)$ e $\mathbf{p}=(p_1, \dots, p_f)$ são as coordenadas e momentos generalizados. O termo E' , não depende de p_i , e b é uma constante. A função de partição será:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h_0^{3N}} \int d^3\mathbf{q}_1 \cdots \int d^3\mathbf{q}_N \int d^3\mathbf{p}_1 \cdots \int d^3\mathbf{p}_N \exp [-\beta(bp_i^2 + E')] \\ &\equiv \frac{1}{N! h_0^{3N}} \zeta \quad (\text{simplificaremos as contas, separando o fator } N!h_0^{3N}) \end{aligned}$$

Portanto:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial \beta}$$

$$\bar{E} = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial \beta} = \frac{\int d^{3N} \mathbf{q} \int d^{3N} \mathbf{p} (bp_i^2 + E') \exp[-\beta(bp_i^2 + E')]}{\int d^{3N} \mathbf{q} \int d^{3N} \mathbf{p} \exp[-\beta(bp_i^2 + E')]}$$

Na expressão acima, $d^{3N} \mathbf{q}$ e $d^{3N} \mathbf{p}$ denotam integrais sobre todas as coordenadas e momentos. Assim:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int d^{3N} \mathbf{q} \int d^{3N} \mathbf{p} bp_i^2 \exp[-\beta(bp_i^2 + E')]}{\int d^{3N} \mathbf{q} \int d^{3N} \mathbf{p} \exp[-\beta(bp_i^2 + E')]} + \\ &\quad + \frac{\int d^{3N} \mathbf{q} \int d^{3N} \mathbf{p} E' \exp[-\beta(bp_i^2 + E')]}{\int d^{3N} \mathbf{q} \int d^{3N} \mathbf{p} \exp[-\beta(bp_i^2 + E')]} = \\ &= \frac{\int dp_i bp_i^2 \exp(-\beta bp_i^2)}{\int dp_i \exp(-\beta bp_i^2)} + \frac{\int d^{3N-1} \mathbf{p} E' \exp(-\beta E')}{\int d^{3N-1} \mathbf{p} \exp(-\beta E')} \\ &= b \overline{p_i^2} + \overline{E'} \end{aligned}$$

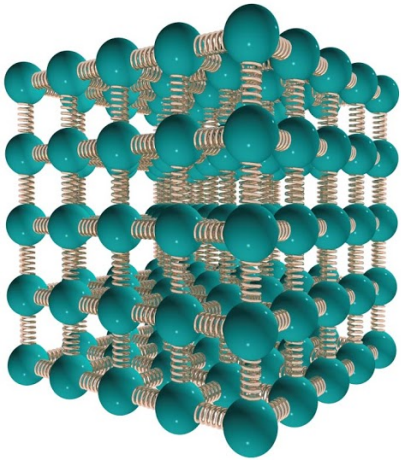
$$\overline{bp_i^2} = b \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp_i p_i^2 \exp(-\beta b p_i^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} dp_i \exp(-\beta b p_i^2)} = \frac{1}{2} k_B T$$

O resultado acima seria o mesmo para um termo do tipo bq_i^2 (é deixado como exercício verificar). Isso significa que *cada termo quadrático (p^2 ou q^2) na energia contribui com $\frac{1}{2}k_B T$ para a energia interna do sistema.*

Por exemplo, retomemos o gás ideal monoatômico:

$$E = \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{1}{2m} p_{i\alpha}^2}_{3N \text{ termos}}$$

$$\bar{E} = \frac{3N}{2} k_B T$$



– **Sistema de Osciladores Clássicos:** Vamos considerar um análogo clássico do sólido de Einstein, com $N = 3N_{\text{at}}$ osciladores.

Para ilustrar o Teorema de Equipartição, vamos considerar 1 oscilador em contato térmico com os demais:

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

$$Z_1 = \frac{1}{h_0} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{1}{2m}p^2} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta \frac{1}{2}m\omega^2q^2} = \frac{1}{h_0} \frac{2\pi}{\omega\beta}$$

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad \bar{E} = N\bar{\epsilon} = Nk_B T$$