

Física estatística

Mecânica estatística clássica

MEFT, IST

“Satan delights equally in statistics and in quoting scripture....”

H. G. Wells, The Undying Fire

Objectivo: obter as *propriedades de equilíbrio* (equilíbrio no sentido empírico da termodinâmica) de um sistema molecular macroscópico a partir das leis da mecânica.

- Queremos não só derivar as leis da termodinâmica, mas também as funções termodinâmicas do sistema em estudo.
- Não descrevemos a evolução para o equilíbrio; só a situação de equilíbrio (se existir 😊)

Na teoria cinética descrevemos a evolução para o equilíbrio.

- Essa evolução é bastante complicada...
- Mas a distribuição de equilíbrio – Maxwell-Boltzmann – é simples!

- Ideia de base: tentar generalizar o método que usamos para os gases rarefeitos (distribuição mais provável) para qualquer sistema macroscópico!
- Tipicamente vamos estar interessados em conseguir definir uma função termodinâmica e conseguir calcular uma capacidade calorífica (muitas vezes C_V), pois essa é uma quantidade que caracteriza as transferências de energia para o sistema... e que podemos medir!

- Sistema clássico composto por um grande número N moléculas ocupando grande volume V .
- Limite termodinâmico:

$$N \rightarrow \infty \quad ; \quad V \rightarrow \infty \quad ; \quad \frac{N}{V} = n \text{ finito e constante}$$

Sistema isolado, *i.e.*, $E = \text{constante}$, e as paredes são perfeitamente reflectoras.

- O estado do sistema é completamente especificado pelas $3N$ coordenadas canónicas q_1, \dots, q_N e pelos $3N$ momentos canónicos p_1, \dots, p_N , abreviadamente (p, q) .

Equações do movimento

- A dinâmica do sistema é descrita pelo hamiltoniano $\mathcal{H}(p, q)$ e pelas equações do movimento

$$\frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad ; \quad \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$$

- Espaço de fase Γ : espaço $6N$: um ponto representa o estado do sistema, e vice-versa.
- Superfície de energia E : conjunto de todos os pontos de Γ satisfazendo $\mathcal{H}(p, q) = E$.
- Não temos possibilidade nem queremos saber o estado exacto do sistema: só nos interessam as propriedades macroscópicas: N partículas, volume V , e energia entre E e $E + \Delta E$.

Ensembles

- *Ensemble*: não pensamos num sistema individual, mas num conjunto de cópias mentais do sistema, existindo em todos os estados possíveis satisfazendo as condições macroscópicas dadas (Gibbs).
- O *ensemble* é representado por uma distribuição de pontos no espaço de fase, caracterizada por uma função densidade $\rho(p, q, t)$ definida de modo que

$$\rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q$$

é o número de pontos representativos no elemento de volume $d^{3N} p d^{3N} q$ em torno de (p, q) no instante t .

Teorema de Liouville

- A evolução de ρ no espaço de fase é dada pelo teorema de Liouville,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, \mathcal{H}] = 0 \quad ; \quad [\rho, \mathcal{H}] \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) ,$$

que diz que uma distribuição de pontos no espaço de fase se move como um fluido incompressível.

- Interessam-nos as condições de equilíbrio \Rightarrow consideramos apenas casos em que ρ não depende explicitamente do tempo e depende de (p, q) apenas através do hamiltoneano:

$$\rho(p, q) = \rho[\mathcal{H}(p, q)]$$

Nestas condições,

$$\frac{\partial \rho(p, q)}{\partial t} = 0$$

Princípio da equiprobabilidade *a priori*

- É igualmente provável encontrar um sistema em equilíbrio em qualquer estado compatível com as condições do sistema.
- Isto significa que, em equilíbrio termodinâmico, o sistema em estudo pertence ao conjunto estatístico *microcanónico*,

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{const.}, & \text{se } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta E \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}$$

- Note-se que podemos normalizar ρ de modo a ter integral 1:

$$\rho(p, q) = \frac{1}{\Gamma} \times \begin{cases} 1 & \text{se } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta E \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}$$

com Γ definido de modo óbvio [como está daqui a 4 slides 😊].

Valores médios e valores observáveis

- Seja $O(p, q)$ uma propriedade mensurável do sistema.
- Em equilíbrio, o valor observado de O deve poder obter-se a partir do conjunto microcanónico.
- Utilizam-se frequentemente dois valores:
 - o *valor mais provável*: valor de $O(p, q)$ correspondendo ao maior número de sistemas no ensemble;
 - o *valor médio no ensemble*,

$$\langle O \rangle = \frac{\int d^{3N}p d^{3N}q O(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q)}$$

- Os dois valores devem ser praticamente iguais se as flutuações forem pequenas, *i.e.*, se

$$\frac{\langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2}{\langle O \rangle^2} \ll 1$$

Breve nota sobre a mecânica quântica

- Em rigor, a natureza não obedece às leis da mecânica clássica, mas sim as da mecânica quântica 😊
 - Com muitas partículas os níveis de energia estão muito próximos e podem efectivamente ser tratados como um contínuo (ΔE é muito pequeno comparado com a precisão das nossas medidas mas muito maior que o espaçamento entre os níveis de energia)
 - A mecânica clássica está contida com um caso limite da mecânica quântica.
- ⇒ Podemos começar com as estatísticas quânticas e chegar à estatística clássica como um caso limite.
- Seria “desconfortável” se houvesse um postulado independente para a mecânica clássica

Conjunto microcanónico

Cada elemento do conjunto tem N moléculas, ocupa um volume V , e energia entre E e $E + \Delta E$. Sem mais restrições o momento linear médio do sistema é nulo.

- A entropia é a quantidade fundamental que estabelece a ponte entre o conjunto microcanónico e a termodinâmica
- ⇒ Vamos definir a entropia e verificar que possui as propriedades que se lhe atribuem na termodinâmica.

- $\Gamma(E)$: volume do espaço de fase ocupado pelo conjunto microcanónico,

$$\Gamma(E) = \int_{E < \mathcal{H}(p,q) < E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p$$

Depende de N , V e ΔE .

- $\Sigma(E)$: volume do espaço de fase limitado pela superfície de energia E ,

$$\Sigma(E) = \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} d^{3N}p d^{3N}q$$

Temos

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E)$$

Entropia (cont.)

- $\omega(E)$: densidade de estados à energia E .
- Se $\Delta E \ll E$,

$$\Gamma(E) = \omega(E)\Delta E \quad ; \quad \omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$$

⇒ Entropia:

$$S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E)$$

Para justificar esta definição temos que mostrar que S tem as propriedades da função entropia da termodinâmica, em particular:

- S é uma quantidade extensiva.
- S verifica as propriedades termodinâmicas definidas pela segunda lei da termodinâmica.

Entropia (cont.)



Entropia como quantidade extensiva

- Consideremos 2 subsistemas, de volumes V_1 e V_2 e contendo N_1 e N_2 partículas, respectivamente.
- Consideramos primeiro que os dois subsistemas estão isolados um do outro \Rightarrow cada um deles é representado por um conjunto microcanónico como se o outro subsistema não existisse!

Entropia como quantidade extensiva (cont.)

- Como os dois subsistemas estão isolados

$$\mathcal{H}(p, q) = \mathcal{H}_1(p_1, q_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2)$$

- Cada um dos subsistemas ter energia entre E_i e $E_i + \Delta E$.
- A entropia de cada um dos subsistemas é

$$S_i(E_i, V_i) = k \log \Gamma_i(E_i)$$

onde $\Gamma_i(E_i)$ é o volume ocupado pelo subsistema i no *seu* respectivo espaço de fase.

Entropia como quantidade extensiva (cont.)

- Tomamos o conjunto microcanónico do sistema global (formado pelos dois subsistemas): a sua energia está entre E e $E + 2\Delta E$.
 - o sistema global contém apenas elementos em que as N_i partículas com momentos e coordenadas (p_i, q_i) estão contidas no volume V_i ($i = 1, 2$)
 - O volume do espaço de fase Γ do sistema total é simplesmente $\Gamma(E) = \Gamma_1(E_1) \times \Gamma_2(E_2)$
- ⇒ A entropia é aditiva:
- $$S = k \log(\Gamma) = k \log(\Gamma_1) + k \log(\Gamma_2) = S_1 + S_2$$

Entropia como quantidade extensiva (cont.)

- Os dois subsistemas, inicialmente em equilíbrio interno e isolados entre si, puderem agora trocar energia até atingirem o equilíbrio termodinâmico.
- Assumimos que a energia de interacção entre os dois subsistemas é negligenciável quando comparada com a energia de cada subsistema:

$$\mathcal{H}(p, q) \simeq \mathcal{H}_1(p_1, q_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2)$$

- Tomamos novamente o conjunto microcanónico do sistema isolado global formado pelos dois subsistemas: a sua energia está entre E e $E + 2\Delta E$.

Entropia como quantidade extensiva (cont.)

- É claro que este *ensemble* tem todas as cópias do sistema global para as quais:
 - i) as N_i partículas com momentos e coordenadas (p_i, q_i) estão contidas no volume V_i ($i = 1, 2$);
 - ii) as energias E_i de cada um dos subsistemas satisfazem a condição $E < E_1 + E_2 < E + 2\Delta E$.
- O volume do espaço de fase Γ correspondendo às condições *i)* e *ii)* é $\Gamma_1(E_1) \times \Gamma_2(E_2)$
- Para obter o volume total do ensemble representando o sistema global temos que fazer a soma sobre todos os valores de E_1 e E_2 satisfazendo a condição *ii)*

Entropia como quantidade extensiva (cont.)

ou seja,

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta E} \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)$$

onde dividimos a gama de energia em intervalos de tamanho ΔE , $\Delta E \ll E$.

- A entropia do sistema composto é dada por

$$S(E, V) = k \log \sum_{i=1}^{E/\Delta E} \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)$$

- Vamos agora mostrar que quando N_1 e N_2 são muito grandes, há um único termo que domina a soma (porquê? 😊)

Entropia como quantidade extensiva (cont.)

- Temos uma soma de $E/\Delta E$ termos. Se o maior termo da soma for $\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$, com $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$, então

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta E} \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$$

$$k \log [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S(E, V) \leq k \log [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] + k \log \frac{E}{\Delta E}$$

- No limite $N_1 \rightarrow \infty$ e $N_2 \rightarrow \infty$ (relembrar $\Omega\{n_i\} \propto N!$),

$$\log \Gamma_1 \propto N_1 \quad ; \quad \log \Gamma_2 \propto N_2 \quad ; \quad E \propto N_1 + N_2$$

pelo que podemos negligenciar o termo em $E/\Delta E!$

⇒ S corresponde a uma quantidade extensiva, pois

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\log N)$$

Entropia como quantidade extensiva (cont.)

- Temos uma soma de $E/\Delta E$ termos. Se o maior termo da soma for $\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$, com $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$, então

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta E} \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$$

$$k \log [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S(E, V) \leq k \log [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] + k \log \frac{E}{\Delta E}$$

- No limite $N_1 \rightarrow \infty$ e $N_2 \rightarrow \infty$ (relembrar $\Omega\{n_i\} \propto N!$),

$$\log \Gamma_1 \propto N_1 \quad ; \quad \log \Gamma_2 \propto N_2 \quad ; \quad E \propto N_1 + N_2$$

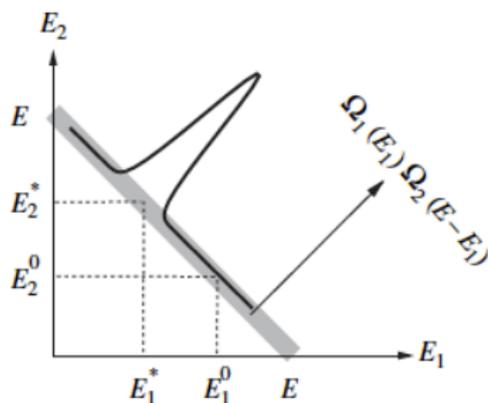
pelo que podemos negligenciar o termo em $E/\Delta E!$

⇒ S corresponde a uma quantidade extensiva, pois

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\log N)$$

Entropia

- A demonstração mostrou também que os subsistemas têm energias bem definidas, \bar{E}_1 e \bar{E}_2 .
- \bar{E}_1 e \bar{E}_2 são os valores de E_1 e E_2 que maximizam $f(E_1, E_2) = \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ com a restrição $g(E_1, E_2) = E_1 + E_2 - E$



Entropia e temperatura

- Usando o método dos multiplicadores de Lagrange (ver aula 7), os máximos de f correspondem a

$$\vec{\nabla} f = \alpha \vec{\nabla} g$$

$$\frac{\partial f}{\partial E_1} = \frac{\partial \Gamma_1}{\partial E_1} \Gamma_2 = \alpha \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial E_2} = \Gamma_1 \frac{\partial \Gamma_2}{\partial E_2} = \alpha$$

$$\frac{1}{\Gamma_1} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial E_1} = \frac{1}{\Gamma_2} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial E_2}$$

Entropia e temperatura: lei zero

$$\left[\frac{\partial}{\partial E_1} \log \Gamma_1(E_1) \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial}{\partial E_2} \log \Gamma_2(E_2) \right]_{E_2=\bar{E}_2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1) \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_2) \right]_{E_2=\bar{E}_2}$$

- $\partial S(E, V)/\partial E$ deve estar relacionada com a condição de equilíbrio dos dois subsistemas...

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \equiv \frac{1}{T} \quad (1)$$

⇒ \bar{E}_1 e \bar{E}_2 são tais que os dois subsistemas têm a mesma temperatura! ($T_1 = T_2$)

Entropia e temperatura (cont.)

- Além disso, (1) corresponde a uma das relações de Maxwell!
 - T é precisamente a temperatura absoluta da termodinâmica!
 - Escolher o intervalo de temperatura convencional (1°C) define a constante k como sendo a constante de Boltzmann.
- ⇒ Para um sistema isolado, a temperatura é o parâmetro que rege o equilíbrio entre uma parte do sistema e outra!
- Quando N é muito grande, quase todos os membros do conjunto microcanônico têm os valores (\bar{E}_1, \bar{E}_2) .

Entropia e temperatura (cont.)

- Além disso, (1) corresponde a uma das relações de Maxwell!
 - T é precisamente a temperatura absoluta da termodinâmica!
 - Escolher o intervalo de temperatura convencional (1°C) define a constante k como sendo a constante de Boltzmann.
- ⇒ Para um sistema isolado, a temperatura é o parâmetro que rege o equilíbrio entre uma parte do sistema e outra!
- Quando N é muito grande, quase todos os membros do conjunto microcanônico têm os valores (\bar{E}_1, \bar{E}_2) .

Sobre a definição de entropia

Há várias definições de entropia equivalentes (a menos de uma constante aditiva da ordem de $\log N$):

$$S = k \log \Gamma(E)$$

$$S = k \log \omega(E)$$

$$S = k \log \Sigma(E)$$

Entropia e a segunda lei da termodinâmica

Falta-nos mostrar que a definição de S tem as propriedades expectáveis resultantes da segunda lei da termodinâmica.

- Tal como na termodinâmica, só definimos S para situações de equilíbrio.
- Segunda lei: numa transformação termodinâmica num sistema isolado, em que os estados inicial e final sejam de equilíbrio, $\Delta S \geq 0$.
- No exemplo anterior (lei zero) é claro que $\Delta S \geq 0$, pois os microestados que descrevem os subsistemas na situação inicial (E_1, E_2) são um subconjunto do número total de microestados da situação final (\bar{E}_1, \bar{E}_2) .

Entropia e a segunda lei da termodinâmica

Falta-nos mostrar que a definição de S tem as propriedades expectáveis resultantes da segunda lei da termodinâmica.

- Tal como na termodinâmica, só definimos S para situações de equilíbrio.
- Segunda lei: numa transformação termodinâmica num sistema isolado, em que os estados inicial e final sejam de equilíbrio, $\Delta S \geq 0$.
- No exemplo anterior (lei zero) é claro que $\Delta S \geq 0$, pois os microestados que descrevem os subsistemas na situação inicial (E_1, E_2) são um subconjunto do número total de microestados da situação final (\bar{E}_1, \bar{E}_2) .

Concretizando:

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \geq \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$$

$$S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2)$$

$$\Delta S \geq 0$$

$$\begin{aligned} dS(E_1) &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} dE_1 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{dE_2}{dE_1} dE_1 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 \geq 0 \end{aligned}$$

⇒ A energia (“calor”) flui do corpo mais quente para o mais frio!

Entropia e a segunda lei da termodinâmica (cont.)

Para um sistema isolado em equilíbrio:

- As variáveis macroscópicas do sistema são N , V e E ...
 - ... mas N e E estão fixos, pois o sistema está isolado!
 - E o volume V apenas pode aumentar!
- ⇒ Para o sistema em estudo, a segunda lei corresponde a dizer que a entropia é uma função não decrescente de V
- Usemos a definição $S(E, V) = k \log \Sigma(E)$.
 - $\Sigma(E)$ é uma função não decrescente de V , pois, se $V_1 > V_2$, o integral que permite calcular $\Sigma(E)$ para $V = V_1$ faz-se num domínio de integração que inclui V_2 .

Entropia e a segunda lei da termodinâmica (cont.)

A função $S(V, E)$ como definida de uma das três formas equivalentes é a entropia do sistema de volume V e energia interna E !

Está feita a ponte entre o conjunto microcanônico e a termodinâmica!

Antecipando os sistemas quânticos

Se tratarmos dum sistema com níveis de energia discretos:

- chamamos *estado puro* a um estado próprio do hamiltoniano \equiv microestado;
- consideramos que todos os microestados são equiprováveis;
- o que podemos interpretar dizendo que o sistema está num *estado misto*;
- $\Gamma(E)$ é o número de microestados com energia entre E e $E + \Delta E \dots$
- ... e procedemos como anteriormente 😊

Entropia como média no *ensemble*

Ver exercício 3.c. do exame de 11/6/2014:

- Utilizando a função densidade normalizada a 1, *i.e.*,

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} & \text{se } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta E \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}$$

- podemos verificar que a definição de S corresponde à expressão (geral!)

$$S = \langle -k \log(\rho) \rangle ,$$

semelhante à definição da função H de Boltzmann!