

# Física estatística

## Dedução da termodinâmica no conjunto microcanónico

MEFT, IST

“ Are you really sure that a floor can't also be a ceiling?”

M. C. Escher

# Dedução da termodinâmica

Definimos a entropia no conjunto microcanónico e vimos que a segunda lei da termodinâmica era válida.

Podemos agora obter a termodinâmica do sistema!

- Consideramos o análogo a transformações termodinâmicas quase-estáticas: variações lentas de  $E$  e  $V$ , induzidas pelo acoplamento do sistema a agentes exteriores.
  - Durante a transformação o ensemble é representado por uma colecção de pontos representativos uniformemente distribuídos por uma região lentamente variável do espaço de fase.
- ⇒ Em cada instante o sistema é representado por um conjunto microcanónico.

# A primeira lei

- A variação de entropia numa transformação infinitesimal é

$$dS(E, V) = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

- Mas, se 3 variáveis  $(x, y, z)$  estão relacionadas por uma função  $f(x, y, z) = 0$ , temos

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

- Usando  $x = S$ ,  $y = V$ ,  $z = E$ , e as relações de Maxwell,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{P}{T}$$

## A primeira lei (cont.)

- Por outro lado,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}$$

$$dS = \frac{1}{T} (dE + PdV)$$

$$\boxed{dE = TdS - PdV}$$

Obtivémos uma forma de calcular a primeira e a segunda lei da termodinâmica a partir da descrição molecular, bem como de obter todas as funções termodinâmicas!!!

A terceira lei é um resultado quântico, pelo que não se pode obter a partir das estatísticas clássicas.

# Receita para a termodinâmica no conjunto microcanônico

Temos um sistema isolado de  $N$  partículas ocupando um volume  $V$  e com energia entre  $E$  e  $E + \Delta E$ , supondo que conhecemos o hamiltoniano.

- i) Calculamos a densidade de estados  $\omega(E)$  a partir do Hamiltoniano [ou  $\Gamma(E)$  ou  $\Sigma(E)$ ].
- ii) Calculamos a entropia (a menos de uma constante aditiva), por

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

- iii) Escrevemos  $E$  em função de  $S$  e  $V$ , que corresponde à energia interna do sistema,

$$U(S, V) \equiv E(S, V)$$

# Receita para a termodinâmica no conjunto microcanônico

- iv) Encontramos as restantes quantidades termodinâmicas das relações de Maxwell e das definições:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad ; \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$A = U - TS \quad ; \quad G = U + PV - TS$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- v) Estudamos o comportamento de equilíbrio do sistema usando a termodinâmica macroscópica!

# Termodinâmica de um gás ideal clássico

O hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2$$

i) Calculamos  $\Sigma(E)$



$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} < E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N d^3 q_1 \cdots d^3 q_N$$

- Note-se que introduzimos uma constante de normalização,  $1/h^{3N}$ , para tornar  $\Sigma(E)$  adimensional.
- $h$  tem dimensões de momento  $\times$  distância (!)
- Cada  $dp_i \times dq_i$  “contribui” com  $h$  para a constante de normalização 😊

# Cálculo de $\Sigma(E)$

- A integração nos  $q_i$  dá  $V^N$ .
- O integral nos  $p_i$  dá

$$\int_{\mathcal{H} < E} dp_1 \cdots dp_{3N} = \int_{p_1^2 + \cdots + p_{3N}^2 < 2mE} dp_1 \cdots dp_{3N}$$

que é o volume  $\Omega_{3N}$  de uma esfera  $3N$  dimensional de raio  $R = \sqrt{2mE}$ .

- Se  $C_n$  é o volume de uma esfera  $n$  dimensional de raio 1,  $\Omega_n(R) = C_n R^n$ .
- Mas  $C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2+1)}$
- Juntando os termos,

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left[ \frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]^N$$



## ii) Calculamos a entropia

- Usamos  $S(V, E) = k \log \Sigma(E)$ ,

$$S(V, E) = k \left[ \log C_{3N} + N \log \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \log(2mE) \right]$$

- Usando a aproximação de Stirling,

$$\log C_n \simeq \frac{n}{2} \log \pi - \frac{n}{2} \log \frac{n}{2} + \frac{n}{2}$$

$$S(V, E) = Nk \log \left[ V \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk$$

# Expressão para a energia interna e para a temperatura

iii) Escrevemos a energia interna em função de  $S$  e  $V$

- Invertendo a expressão anterior,

$$U(S, V) = \left( \frac{3Nh^2}{4\pi mV^{2/3}} \right) \exp \left( \frac{2S}{3Nk} - 1 \right)$$

iv) Calculamos a temperatura,  $C_V$  e a pressão

- Usamos as relaxões de Maxwell

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{2}{3NK} U$$

# Expressões para $C_V$ e para a pressão

- A capacidade calorífica sai directamente de

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

- E a equação de estado obtém-se de

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{NkT}{V}$$

Funciona!

Mas dá algum trabalho e há poucos sistemas em que o conjunto microcanónico é útil...

## Parentesis: cálculo de $C_n$

Faltou-nos calcular o factor  $C_n$  em  $\Omega_n(R) = C_n R^n$ , i.e, o volume de uma esfera  $n$ -dimensional de raio  $R = 1$ ...

- Consideremos o integral

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_n \exp [-(p_1^2 + \cdots + p_n^2)] \\ = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp (-x^2) \right)^n = \pi^{n/2} \end{aligned}$$

onde  $p_1^2 + \cdots + p_n^2 = R^2$

- Mas se  $S_n(R)$  for a “área” da superfície da esfera  $n$ -dimensional de raio  $R$ , temos

$$S_n(R)dR = d\Omega_n(R) \quad ; \quad S_n(R) = nC_n R^{n-1}$$

## Parentesis: cálculo de $C_n$ (cont.)

- Substituindo  $p_1^2 + \dots + p_n^2 = R^2$  e “integrando nos ângulos”, o integral de partida escreve-se

$$\int_0^\infty dR S_n(R) \exp(-R^2) = nC_n \int_0^\infty dR R^{n-1} \exp(-R^2)$$

- Usando a mudança de variáveis  $t = R^2$ ,  $dt = 2RdR$ ,

$$= \frac{1}{2} nC_n \int_0^\infty dt t^{(n/2)-1} \exp(-t)$$

- A função  $\Gamma$  é  $\Gamma(z) = \int_0^\infty dt t^{z-1} \exp(-t)$ , pelo que o integral vale

$$\frac{1}{2} nC_n \Gamma(n/2)$$

## Parentesis: cálculo de $C_n$ (cont.)

- Comparando com o primeiro cálculo do integral ( $\pi^{n/2}$ ), vem finalmente

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)}$$

# Entropia de mistura e o paradoxo de Gibbs

## Entropia de mistura e paradoxo de Gibbs



- Consideramos dois gases ideais com  $N_1$  e  $N_2$  partículas, ocupando volumes  $V_1$  e  $V_2$ , à mesma temperatura e com a mesma densidade.
- ⇒ Queremos saber qual a variação de entropia se deixarmos os gases se misturarem num volume  $V = V_1 + V_2$ .

# Entropia da mistura

Não parece muito difícil!

- A entropia de cada um dos gases na situação inicial é

$$S_i = N_i k \log V_i + \frac{3}{2} N_i k \log \left( \frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right) + \frac{3}{2} N_i k$$

- Após a mistura dos gases, a entropia é dada por

$$S_T = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k \log V + \frac{3}{2} N_i k \log \left( \frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right) + \frac{3}{2} N_i k \right\}$$

- Temos então

$$\Delta S = S_T - S_1 - S_2 = k \left[ N_1 \log \left( \frac{V}{V_1} \right) + N_2 \log \left( \frac{V}{V_2} \right) \right] > 0$$



# O paradoxo de Gibbs

O paradoxo aparece se considerarmos a situação em que os “dois” gases são iguais:

- Obtemos a mesma variação de entropia!
- E deveríamos obter  $\Delta S = 0$

O problema foi notado por Gibbs... que o resolveu!  
(empiricamente)

- ⇒ A contagem de estados com energia menor que  $E$ ,  $\Sigma(E)$  deve ser  $N!$  vezes menor do que inicialmente pensávamos.
- ⇒ Devemos reduzir a entropia em  $k \log N! \simeq Nk \log N - Nk$

## A expressão correcta para a entropia

- A expressão correcta para a entropia é

$$S = Nk \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$
$$= Nk \log \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} Nk \log \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} Nk$$

(equação de Sackur-Tetrode)

- A nova definição obriga a uma nova expressão para a energia interna, mas a equação de estado e outras grandezas termodinâmicas não são afectadas (porque o termo que subtraímos não depende de  $T$  nem de  $V$ ).

# Nota sobre a contagem de estados

É impossível justificar classicamente porque temos que dividir  $\Sigma(E)$  por  $N!$  para obter a contagem de estados correcta.

- A justificação é intrínsecamente quântica e tem que ver com a “indistinguilidade” das partículas.
- Parece razoável que o volume do elemento  $dp dq$  do espaço de fase corresponda apenas a  $dp dq/N!$  estados do sistema (entre partículas iguais!), o que corresponde a dividir  $\Sigma(E)$  por  $N!$
- Mas classicamente há sempre uma inconsistência...
- No limite das altas temperaturas das estatísticas quânticas obtém-se a estatística clássica com a “contagem de Boltzmann correcta”.