

Física estadística

Conjunto canónico

MEFT, IST

“Reality is merely an illusion, albeit a very persistent one”

Albert Einstein

Necessidade do conjunto canónico

Fizémos o conjunto microcanónico, que descreve um *sistema isolado* com uma determinada energia.

- Estudar apenas sistemas isolados é uma condição demasiado restritiva...
 - São sistemas difíceis de considerar na prática e raramente a energia é mensurável.
 - E o conjunto microcanónico é matematicamente difícil de usar.
- ⇒ Uma alternativa melhor é tentar estudar sistemas a temperatura constante.
- Consideramos o sistema a estudar em contacto com uma fonte.

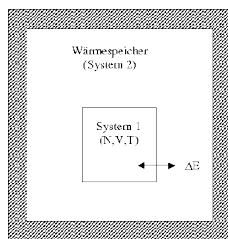
Necessidade do conjunto canónico (cont.)

- ⇒ Temos um sistema que pode *trocar energia* (mas não partículas) com o exterior, *i.e.*, um *sistema fechado*.
- Note-se que:
 - A natureza da fonte é irrelevante.
 - As propriedades da fonte são irrelevantes.
 - Usar o conjunto microcanónico incluindo explicitamente a fonte é difícil... e inútil!
 - Vamos partir desta ideia, considerar o microcanónico para o “sistema + fonte”... e livrar-nos das propriedades da fonte 😊

Formulação do problema

- Vamos ter um conjunto estatístico definido pelas variáveis N , V e T : *conjunto canónico*.
 - A energia do sistema *pode variar*. Queremos saber qual a probabilidade de ter o sistema com uma dada energia E .
 - Já fizemos algo parecido no estudo do conjunto microcanónico!
 - Consideramos um sistema isolado composto por dois subsistemas, 1 e 2, com hamiltoneanos \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 e N_1 e N_2 partículas.
 - O sistema em estudo é o sistema 1, e temos $N_2 \gg N_1$.
- ⇒ Podemos considerar um conjunto microcanónico para o sistema composto (com energia $E < E_1 + E_2 < E + 2\Delta E$).

O sistema em estudo



Já sabemos tratar este sistema!

- À partida E_1 pode tomar qualquer valor entre 0 e $E...$
- ... mas já sabemos que existe apenas um conjunto de valores, \bar{E}_1 e \bar{E}_2 , que é verdadeiramente importante!
- Assumimos que $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$

Conjunto microcanónico

- $\Gamma_2(E_2)$: volume ocupado pelo sistema 2 no seu próprio espaço de fase.
- A probabilidade de encontrar o sistema 1 num estado no elemento $dp_1 dq_1$ em torno de (p_1, q_1) , independentemente do estado do sistema 2 é proporcional a $dp_1 dq_1 \Gamma_2(E_2)$, $E_2 = E - E_1$.

⇒ A densidade para o sistema 1 no espaço de fase é

$$\rho(p_1, q_1) \propto \Gamma_2(E - E_1)$$

- Esperamos que apenas sejam importantes os valores de E_1 próximos de \bar{E}_1 . Como $\bar{E}_1 \ll E$, podemos expandir a entropia em série,

$$k \log \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) \simeq S_2(E) - \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E} E_1$$

Conjunto microcanónico (cont.)

- Usando a relação de Maxwell $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$, vem

$$k \log \Gamma_2(E - E_1) \simeq S_2(E) - \frac{E_1}{T}$$

$$\Gamma_2(E - E_1) \simeq \exp\left[\frac{1}{k} S_2(E)\right] \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

- O primeiro factor é independente de E_1 (constante, do ponto de vista do sistema 1) e $E_1 = \mathcal{H}_1(p, q)$. Podemos então escrever

$$\rho(p, q) = \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(p, q)}{kT}\right]$$

que define o *conjunto canónico*.

- Vemos que o volume ocupado no espaço de fase
≡ “número” de pontos representativos
≡ “número” de microestados
da fonte decresce exponencialmente com a energia E_1 do sistema.
- Todos os microestados do “sistema total” (1+2) são equiprováveis
- Para o “nosso” sistema (1) todos os microestados com a mesma energia E_1 são equiprováveis.
- Para o “nosso” sistema (1) a probabilidade de termos um microestado com uma dada energia E_1 decresce com E_1 .

[voltar a pensar no exemplo das 4 partículas distribuídas por 5 níveis de energia equidistantes: a partícula A é o “sistema 1”, as partículas B , C e D são a fonte...]

Função de partição

A *função de partição* é o volume do espaço de fase ocupado pelo conjunto canónico,

$$Q_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} \exp[-\beta \mathcal{H}(p, q)]$$

- $\beta = 1/kT$
- h tem dimensões de distância \times momento e torna Q_N adimensional.
- O factor $N!$ vem da “contagem correcta de Boltzmann” (ver o paradoxo de Gibbs).
- h e $N!$ não têm influência na equação de estado!
- Só deveríamos integrar em $E_1 < E$ e não no espaço todo... mas não faz mal 😊

Termodinâmica a partir do conjunto canônico

A termodinâmica do sistema pode obter-se a partir de

$$Q_N(V, T) = \exp[-\beta A(V, T)]$$

onde $A(V, T)$ é a energia livre de Helmholtz.

Para a definição fazer sentido temos que verificar que:

- i) A é uma quantidade extensiva;
- ii) A relaciona-se com a energia interna $U = \langle \mathcal{H} \rangle$ e $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ por $A = U - TS$.

i) é imediata a partir das definições de Q e de A

ii) corresponde a mostrar que

$$\langle \mathcal{H} \rangle = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

Termodinâmica a partir do conjunto canônico (cont.)

- Da definição de $Q_N(V, T)$,

$$Q_N(V, T) \exp[\beta A(V, T)] = 1$$

- Substituindo $Q_N(V, T)$

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int dp dq \exp\{\beta [A(V, T) - \mathcal{H}(p, q)]\} = 1$$

- Diferenciando em relação a β ,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp dq \exp\{\beta [A(V, T) - \mathcal{H}(p, q)]\} \times \\ & \times \left[A(V, T) - \mathcal{H}(p, q) + \beta \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} \right)_V \right] = 0 \end{aligned}$$

Termodinâmica a partir do conjunto canônico (cont.)

- Finalmente,

$$A(V, T) - U(V, T) - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = 0$$

Como queríamos mostrar!

As restantes quantidades calculam-se a partir das relações de Maxwell:

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

$$G = A + PV \quad ; \quad U = \langle \mathcal{H} \rangle = A + TS \quad ; \quad H = U + PV$$

Todos os cálculos no conjunto canônico se iniciam (e praticamente terminam!) com o cálculo da função de partição!

Termodinâmica a partir do conjunto canônico (cont.)

- Finalmente,

$$A(V, T) - U(V, T) - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = 0$$

Como queríamos mostrar!

As restantes quantidades calculam-se a partir das relações de Maxwell:

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

$$G = A + PV \quad ; \quad U = \langle \mathcal{H} \rangle = A + TS \quad ; \quad H = U + PV$$

Todos os cálculos no conjunto canônico se iniciam (e praticamente terminam!) com o cálculo da função de partição!

Breve nota sobre a entropia

Ver exercícios 3.d–3.e do exame de 11/6/2014

É fácil de mostrar que a entropia calculada a partir de

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

com a definição de $Q_N(V, T)$ dada e $\rho(p, q)$ normalizada,

$$Q_N(V, T) = \exp[-\beta A(V, T)] \quad ; \quad \rho(p, q) = \frac{\exp[-\beta \mathcal{H}(p, q)]}{Q_N},$$

corresponde à definição usual

$$S = \langle -k \log \rho \rangle = -k \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} \rho(p, q) \log [\rho(p, q)] .$$

⇒ Poderíamos ter feito o caminho inverso: partir desta expressão para obter a relação entre Q_N e A !

Uma abordagem mais dedutiva

Ver exercício 1 do teste de 27/4/2015

É imediato mostrar que a energia interna se pode calcular directamente a partir de Q_N ,

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Q_N$$

e que

$$\frac{\partial}{\partial \beta} [\beta (U - TS)] = U ,$$

donde

$$A = U - TS = -kT \log Q_N .$$

Antecipando os sistemas quânticos... *and more*

- Se tratarmos dum sistema com níveis de energia discretos, a probabilidade de encontrar o sistema num dado *estado* i é

$$p_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Q_N},$$

com

$$Q_N = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

- Se tivermos dois sistemas independentes ou se a energia for separável (Born-Oppenheimer)

$$E = E_1 + E_2 + \dots,$$

donde

$$Q_N = Q_1 Q_2 \dots$$

Equivalência entre os conjuntos canônico e microcanônico

Queremos garantir que as propriedades termodinâmicas de um sistema deduzidas a partir do formalismo do conjunto canônico sejam as mesmas que as deduzidas a partir do conjunto microcanônico.

- Como é possível, se num deles o sistema pode ter qualquer valor para a energia (entre 0 e $\infty!$), enquanto no outro a sua energia está limitada a uma região muito estreita?
 - Porque a esmagadora maioria dos elementos do conjunto canônico têm a mesma energia!
- ⇒ Para o verificar, vamos calcular as flutuações da energia no conjunto canônico.

Flutuações da energia

Cálculo do desvio quadrático médio da energia no conjunto canónico:

- A energia média é

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\int dp dq \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H})}{\int dp dq \exp(-\beta \mathcal{H})}$$

- Derivando em ordem a β ,

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{\int dp dq \mathcal{H}^2 \exp(-\beta \mathcal{H})}{\int dp dq \exp(-\beta \mathcal{H})} + \frac{[\int dp dq \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H})]^2}{[\int dp dq \exp(-\beta \mathcal{H})]^2}$$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\langle \mathcal{H}^2 \rangle + \langle \mathcal{H} \rangle^2$$

Flutuações da energia (cont.)

Como

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}$$

o desvio quadrático médio é

$$\langle (U - \mathcal{H})^2 \rangle = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 C_V$$

Num sistema macroscópico $\langle \mathcal{H} \rangle \propto N$ e $C_V \propto N$:

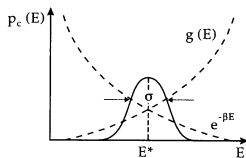
- as flutuações são negligenciáveis quando $N \rightarrow \infty$.
 - Quase todos os sistemas no conjunto canónico têm energia $\langle \mathcal{H} \rangle \equiv U$
- ⇒ O conjunto canónico é equivalente ao microcanónico!

Flutuações: análise alternativa

Já vimos que os dois conjuntos são equivalentes (porque quase todos os elementos do conjunto têm energia U).

Matematicamente, podemos notar que:

- Os sistemas do conjunto canónico distribuem-se no espaço de fase de acordo com a função densidade $\rho(p, q) = \exp[-\beta\mathcal{H}(p, q)]$.
- A distribuição na energia corresponde ao número de pontos nas superfícies de energia (de espessura $\Delta E \dots$)
- A densidade de estados $\omega(E)$ aumenta muito rapidamente com a energia ($\omega \propto E^N$); a densidade de pontos diminuiu com a energia \Rightarrow algures pelo caminho ($E = \bar{E}$) o produto de ambos tem um máximo!



Máximo da integranda da função de partição

- Podemos verificar que esse máximo ocorre onde esperamos [corresponde a um extremo da função $\exp(-\beta E)\omega(E)$]:

$$\frac{\partial}{\partial E} [\exp(-\beta E)\omega(E)] = -\beta \exp(-\beta E)\omega(E) + \exp(-\beta E) \frac{\partial \omega}{\partial E} = 0$$

$$\frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial \omega(E)}{\partial E} = \beta \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial E} [\log \omega(E)] = \beta$$

Como $S = k \log \omega(E)$ e $\beta = 1/kT$, o máximo corresponde a

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

ou seja, a $\bar{E} = U$!

Distribuição na energia

A função de partição é

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp dq \exp[-\beta \mathcal{H}(p, q)] \\ &= \int_0^\infty dE \omega(E) \exp(-\beta E) = \int_0^\infty dE \exp[-\beta E + \log \omega(E)] \\ &= \int_0^\infty dE \exp[\beta(TS(E) - E)] \end{aligned}$$

Podemos agora expandir o expoente em torno de $E = \bar{E}$

$$TS(E) - E \simeq [TS(U) - U] - \frac{1}{2TC_V}(E - U)^2$$

Distribuição na energia (cont.)

Resulta

$$Q_N(V, T) \simeq \exp[\beta(TS - U)] \int_0^\infty dE \exp\left[-\frac{(E - U)^2}{2kT^2 C_V}\right]$$

- ⇒ A distribuição na energia do conjunto canónico é uma gaussiana centrada em U e com largura $\Delta E = \sqrt{2kT^2 C_V}$!
(que é muito pequena quando $N \rightarrow \infty$, pois $U \propto N$ e $C_V \propto N$, donde $\Delta E/U \rightarrow 0$)

Nota final sobre a equivalência entre os conjuntos canônico e microcanônico

Podemos calcular o integral que está no slide anterior!

$$\begin{aligned}\int_0^\infty dE \exp\left[-\frac{(E-U)^2}{2kT^2C_V}\right] &= \int_{-U}^\infty dx \exp\left[-\frac{x^2}{2kT^2C_V}\right] \\ &\simeq \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left[-\frac{x^2}{2kT^2C_V}\right] = \sqrt{2\pi kT^2C_V}\end{aligned}$$

Assim,

$$Q_N(V, T) = \exp(-\beta A) \simeq \exp[\beta(TS - U)] \sqrt{2\pi kT^2C_V}$$

$$A \simeq (U - TS) - \frac{1}{2}kT \log(2\pi kT^2C_V) \simeq U - TS$$

A última igualdade é importante:

- A energia livre de Helmholtz foi obtida pelo formalismo do *conjunto canónico*
 - A entropia veio da definição que fizemos no *conjunto microcanónico*!
 - A relação mostra que a definição de entropia dos dois conjuntos é a mesma (a menos de termos da ordem de $\log N$)
- ⇒ Os dois conjuntos fornecem relações termodinâmicas consistentes!
- ⇒ As duas abordagens são equivalentes.

- No conjunto microcanônico vimos que no cálculo da entropia e das propriedades termodinâmicas não era importante se considerávamos o número de estados com energia entre E e $E + \Delta E$ ou todos os estados com energia menor que E .
- Vemos agora que pouco importa especificar a energia do sistema ou a sua temperatura, pois na prática fixar uma delas determina a outra e obtemos o mesmo comportamento termodinâmico em ambos os casos.
- A expressão $\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 C_V$ é um exemplo dum resultado mais geral, o *teorema da flutuação-dissipação*: as flutuações do sistema estão relacionadas com a sua capacidade de dissipar ou absorver energia.

Exemplos

- Para um gás de moléculas diatómicas, na aproximação de Born-Oppenheimer ($E = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + \dots$), a função de partição de uma partícula é $Q_1 = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} \dots$
 - Q_{rot} classicamente: ver exercício 2. do teste de 28/4/2014
 - Q_{vib} classicamente: ver exercício 2. do teste de 27/4/2015
- Ver exercício 4. do exame de 11/6/2014
- Tratamento “quântico” do gás diatómico, incluindo acoplamento ro-vibracional: ver exercício 4. do exame de 11/6/2012
- Gás ultra-relativista clássico: ver exercício 3. do exame de 18/6/2010
- Oscilador anarmónico: ver exercício 2. do teste de 18/4/2011
- Dipolos magnéticos num campo exterior: ver exercício 4. do exame de 11/6/2011