

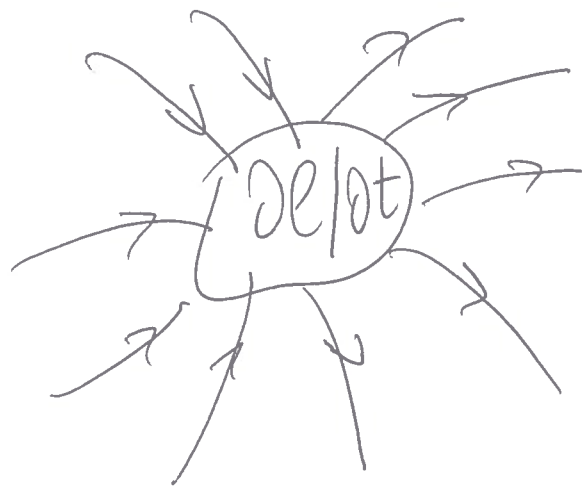
## TEOREMA DE LIAVILLE (MECÂNICA CLÁSSICA)

Definindo a densidade de sistemas no espaço de fases,  
 $\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ , tal que  $\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$  dá  
o número de sistemas do "ensemble" que, no instante t,  
têm coordenadas e momentos generalizados no elemento de volume  
daquele espaço  $dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$  compreendido entre  $q_1$  e  $q_1 + dq_1, \dots,$   
 $q_f$  e  $q_f + dq_f, p_1$  e  $p_1 + dp_1, \dots, p_f$  e  $p_f + dp_f$ , a evolução de  $\rho$  é  
governada pelo Hamiltoniano  $H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  através  
das equações de Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

Como o número de sistemas no conjunto está térmico mas varia (i.e., os sistemas não são criados nem destruídos), se o número de sistemas num dado elemento de volume varia e' porque o número de sistemas que dele saem mas e' igual ao que entrou. Por outras palavras, a densidade de sistemas no espaço de fase e tem de obedecer a uma equação de continuidade.



$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \nabla \cdot (\rho \vec{v})$$

$$\vec{v} \equiv (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_f)$$

$$\nabla \equiv \left( \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_f}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_f} \right)$$

Assim,

$$\nabla \cdot (p \vec{v}) = \nabla p \cdot \vec{v} + p \nabla \cdot \vec{v}$$

$$\begin{aligned} \nabla p \cdot \vec{v} &= \frac{\partial p}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \dots + \frac{\partial p}{\partial q_f} \dot{q}_f + \frac{\partial p}{\partial p_1} \dot{p}_1 + \dots + \frac{\partial p}{\partial p_f} \dot{p}_f = \\ &= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial p}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial p}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{v} &= \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \dots + \frac{\partial \dot{q}_f}{\partial q_f} + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \dots + \frac{\partial \dot{p}_f}{\partial p_f} = \\ &= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0 \end{aligned}$$

ou seja, o esvaziamento do f no espaço de fases é incompreensível.

Tem-se, então,

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt} \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} + \vec{\nabla} \mathcal{L} \cdot \vec{u} = 0$$

ou

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} = - \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

Teorema  
de  
Liouville

Note-se que, se em determinado momento a distribuição é uniforme (i.e.,  $\partial \mathcal{L} / \partial q_i = \partial \mathcal{L} / \partial p_i = 0$ ), ela permanecerá para sempre uniforme (i.e.,  $\partial \mathcal{L} / \partial t = 0$ ), sendo pois uma distribuição de equilíbrio.

# O SISTEMA A DOIS NÍVEIS DE ENERGIA

(problema 2.4 do Reif; pp. 11, 12 do Tong SP)

Considerem-se  $N$  partículas distinguíveis num campo magnético  
 $\vec{H}$ , cada uma com momento magnético  $\mu$

$$\begin{array}{l} \text{---} +\mu H, m_2 \\ \text{---} -\mu H, m_1 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} m_1 + m_2 = N \\ (m_2 - m_1)\mu H = E \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} m_1 = \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu H} \right) \\ m_2 = \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu H} \right) \end{array} \right.$$

Número total de estados possíveis para o sistema:  $\Omega_{\text{total}} = 2^N$

Número de estados acessíveis ao sistema para um dado valor de  $E$ :

$$\Omega(E) = C_{m_1}^N \times C_{m_2}^{N-m_1} = \frac{N!}{m_1! m_2!} = \frac{N!}{\left(\frac{N-E}{2\mu H}\right)! \left(\frac{N+E}{2\mu H}\right)!}$$



Usando a fórmula de Stirling:

$$\ln N! = \ln \prod_{m=1}^N m = \sum_{m=1}^N \ln m \underset{N \gg 1}{\approx} \int_1^N \ln x dx = x \ln x - x \Big|_1^N =$$

$$= N \ln N - N + 1 \underset{N \gg 1}{\approx} N \ln N - N$$

tem-se (escolhendo trabalhar com  $\ln \Omega(E)$  em vez de  $\Omega(E)$ ):

$$\ln \Omega(E) \approx N \ln N - \left( \frac{N-E}{2} \right) \ln \left( \frac{N-E}{2} \right) - \left( \frac{N+E}{2} \right) \ln \left( \frac{N+E}{2} \right)$$



Obtem-se uma expressão aproximada perto do máximo, em torno de  $E=0$ :

$$\ln \Omega(E) \underset{E \approx 0}{\approx} \ln \Omega(E=0) + \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right|_{E=0} E +$$

$$+ \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right|_{E=0} E^2 + \dots$$

Calculando,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{2\mu H} \ln \left( \frac{N - E/\mu H}{N + E/\mu H} \right); \quad \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} = - \frac{N/(\mu H)^2}{N^2 - (E/\mu H)^2}$$

e, então,

$$\ln \Omega(E) \simeq N \ln 2 - \frac{1}{2N} \left( \frac{E}{\mu H} \right)^2$$

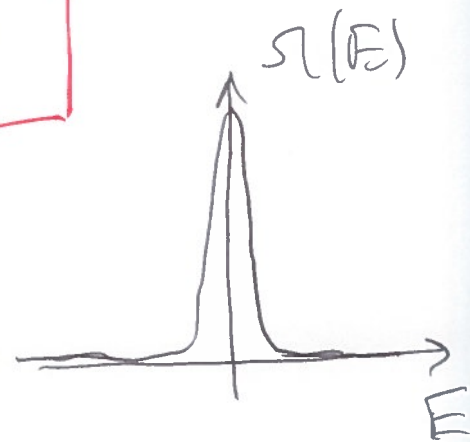
ou

$$\Omega(E) \simeq 2^N e^{-\frac{1}{2N} \left( \frac{E}{\mu H} \right)^2}$$

Conclui-se, da expressão acima, que para  $N \gg 1$

$$\Omega(E=0) \equiv \tilde{\Omega} \simeq 2^N = \Omega_{\text{total}} !!$$

ou seja, o número de estados para valores de  $E$   
que não corresponderem ao valor mais provável  
é ridiculamente baixo, completamente desprezível!



# GRÁS IDEAL NO LIMITE CLÁSSICO

Cálculo do número de estados acessíveis a  $N$  moléculas de gás num volume  $V$ . De forma geral, na ausência de campos externos de forças, tem-se o Hamiltoniano

$$H(\vec{r}_i, \vec{p}_i, \vec{q}_j, \vec{p}_j) = K(\vec{p}_i) + U(\vec{r}_i) + E_{\text{int}}(q_1, \dots, q_M, p_1, \dots, p_M)$$

Energia cinética:

$$K(\vec{p}_i) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \quad [\vec{p}_i = (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}) \text{ momentos lineares dos centros de massa das moléculas}]$$

Energia potencial de interação:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad [\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \text{ posição dos centros de massa das moléculas}]$$



Energia dos graus de liberdade internos (moléculas poliatómicas):

$E_{\text{int}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_M, P_1, P_2, \dots, P_M)$  [ $Q_i, P_i$  coordenadas e momentos internos das moléculas]

Número de estados acessíveis ao gás, quando a energia deste está entre  $E$  e  $E + \Delta E$ :

$$\Omega(E, \Delta E) = \frac{1}{h^{3N+M}} \int_E^{E+\Delta E} \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_N d^3p_1 \dots d^3p_N dQ_1 \dots dQ_M dP_1 \dots dP_M$$

volume no espaço de fases quando  $E \leq H \leq E + \Delta E$

$d^3r_i \equiv dx_i dy_i dz_i$  e  $d^3p_i \equiv dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i}$

Como  $h_0$  é uma constante arbitrária:

$$\Omega(E) \propto \int_{\dots}^{E+\delta E} d^3r_1 \dots d^3r_N d^3p_1 \dots d^3p_N d\Omega_1 \dots d\Omega_M dP_1 \dots dP_M$$

---

Para gases muito rarefeitos (i.e.,  $N/V \rightarrow 0$ ), a separação média entre as moléculas torna-se muito grande e  $U(r_i) \simeq 0$ ; é este o limite do gás ideal clássico (gás perfeito). Neste limite também, o volume ocupado pelas moléculas é desprezível face ao volume  $V$  do recipiente, pelo que elas podem ser consideradas como pontuais. Chama-se, assim, à definição de gás ideal como um gás constituído por partículas pontuais que não interagem entre si.

Fazendo, então,  $U(\vec{r}_i) = 0$ , tem-se  $H(\vec{r}_i, \vec{p}_i, \theta_i, P_i) \equiv H(\vec{p}_i, \theta_i, P_i)$  que não depende das coordenadas  $\vec{r}_i$ . Assim sendo, a restrição  $E \leq H \leq E + \delta E$  não depende do espaço das configurações, considerando as moléculas como pontos (p.l. em um volume), cada um dos integrais sobre os  $d^3 r_i$  é imediato e dá  $\int d^3 r_i = V$ , donde:

$$\int \dots \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N = V^N$$

e

$$\boxed{\Omega(E, V) \propto V^N \chi(E)}$$

com

$$\chi(E) \equiv \int_E^{E+\delta E} \dots \int d^3 p_1 \dots d^3 p_N d\theta_1 \dots d\theta_N dP_1 \dots dP_N$$

independente do volume

Além disso, para moléculas monoatômicas (para as quais não há graus de liberdade internos e  $E_{\text{int}} \equiv 0$ ):

$$H(\vec{p}_i) = K(\vec{p}_i) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{\alpha i}^2$$

$(\alpha \equiv x, y, z)$

que é o Hamiltoniano para um gás ideal monoatômico constituído por  $N$  moléculas. Para  $H(\vec{p}_i) \equiv E$ , tem-se

$$2mE = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{\alpha i}^2 \quad [\text{esta soma tem } 3N \text{ termos}]$$

equação que descreve uma hiper-esfera de raio  $\sqrt{2mE}$  num espaço a  $3N$  dimensões e cujo volume é proporcional a  $(\sqrt{2mE})^{3N} = (2mE)^{3N/2}$ .



Mais concretamente, o volume  $\Phi(E)$  que corresponde à parte do espaço de fases em que a energia do gás é inferior a  $E$  é dado por

$$\Phi(E) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{3N/2}$$

Então,

$$\chi(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) \underset{\delta E \ll E}{\approx} \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E \propto$$

$$\propto \frac{\partial (2mE)^{3N/2}}{\partial E} \delta E = (2m)^{\frac{3N}{2}} \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} \delta E \approx$$

$$\underset{N \gg 1}{\approx} \frac{3N}{2} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}} \delta E$$



Finalmente, combinando tudo, tem-se para um gás ideal monoatômico:

$$\Omega(E, V) \approx \frac{3N}{2 \sqrt{\pi \left(\frac{3N+2}{2}\right)}} \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m E)^{3/2} \right]^N \delta E$$

O que se deve notar é que para um gás ideal monoatômico de  $N$  moléculas (com  $N \gg 1$ ):

$$\Omega(E, V) \propto V^N E^{3N/2}$$