

# Física estatística

## Discussão do teorema $H$ de Boltzmann

MEFT, IST

“ As consequências de um acto afectam a probabilidade dele ocorrer novamente.”’

Burrhus Frederic Skinner

Já conseguimos a ponte entre as descrições microscópica e macroscópica para os gases perfeitos!

- Temos a segunda lei:

$$S = -HkV = \frac{3}{2}Nk \log(T) + Nk \log\left(\frac{V}{N}\right) + cte.$$

$$\Delta S \geq 0$$

- Temos a relação fundamental da termodinâmica:

$$P = \frac{NkT}{V} ; U = N\epsilon = \frac{3}{2}NkT ; C_v = \frac{3}{2}Nk$$

$$dS = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$dU = TdS - PdV$$

⇒ Hurrah! 😊

# Os paradoxos de Loschmidt e Zermelo

Mas...

- Paradoxo de Loschmidt (paradoxo da reversibilidade): para cada sistema em que  $H$  diminui, deve ser igualmente possível ter outro sistema em que  $H$  cresce, que corresponde a inverter as velocidades de todas as partículas!
- Paradoxo de Zermelo (paradoxo da recorrência): um sistema isolado (energia constante num volume finito) regressa num tempo suficientemente longo a uma vizinhança arbitrariamente pequena do estado inicial (teorema da recorrência de Poincaré).

# A natureza estatística do teorema $H$

- O teorema  $H$  é um teorema da *mecânica estatística*: faz previsões razoáveis sobre o comportamento futuro de um sistema que está num estado não completamente especificado. Não é um teorema da *mecânica exacta* que pode fornecer uma previsão exacta sobre o estado preciso do sistema a partir de um estado inicial perfeitamente especificado.
- A natureza incompleta da especificação do sistema é inerente à descrição adoptada em termos de

$$f(q, p) d^3q d^3p$$

como sendo o número de moléculas com coordenadas e momentos no elemento de volume  $d^3q d^3p$  centrado em  $(q, p)$ .

## A natureza estatística do teorema $H$ (cont.)

- Relembrar que os infinitésimos  $d^3q d^3p$  são “finitos”, *i.e.*, suficientemente grandes para que  $f$  se possa considerar uma função contínua das variáveis  $(p, q)$ !
  - Não especificamos exactamente as posições e velocidades das moléculas, apenas sabemos quantas moléculas temos com posições e velocidades numa dada região “infinitesimal”.
  - O teorema  $H$  deve sempre ser interpretado à luz desta incompleta especificação do estado do sistema.
- ⇒ O decréscimo de  $H$  com o tempo é uma afirmação sobre o que é possível esperar em média para um sistema especificado de acordo com certas restrições macroscópicas.

## A natureza estatística do teorema $H$ (cont.)

- Um sistema em que  $H$  não esteja no mínimo valor (ou muito próximo dele) apresenta, em média,  $dH/dt < 0$ , mas isso não precisa de ser verdade em cada caso individual.
- ⇒ Temos que reconhecer a possibilidade de comportamentos excepcionais.

# Ainda o célebre caos molecular

- $H$  é calculado a partir de

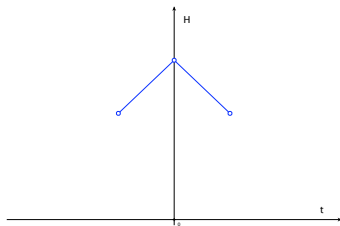
$$H = \int d^3p f(\vec{p}, t) \log f(\vec{p}, t)$$

- A evolução temporal de  $H$  é determinada a partir da evolução temporal de  $f$
  - Em rigor,  $f$  só satisfaz a equação de Boltzmann quando a hipótese do caos molecular é válida!
- ⇒ O teorema  $H$  diz que, se num dado instante  $t$  o gás satisfaz a hipótese do caos molecular, *então* para  $t + \varepsilon$  ( $\varepsilon \rightarrow 0$ )
- 1  $\frac{dH}{dt} \leq 0$
  - 2  $\frac{dH}{dt} = 0$  sse  $f$  é a distribuição de Maxwell-Boltzmann.
- Questionar a validade do teorema  $H$  é questionar a validade da hipótese do caos molecular.

# Caos molecular e máximos locais

⇒ Se o gás está num estado de caos molecular...  $H$  está num *máximo local* (!)

- De acordo com o teorema  $H$ ,  
 $\frac{dH}{dt} \leq 0$  em  $t = 0^+$ .
- De acordo com a reversibilidade das equações do movimento,  
 $\frac{dH}{dt} \geq 0$  em  $t = 0^-$ .



⇒ As colisões podem criar e destruir o estado de “caos molecular”!

- “ $\frac{dH}{dt}$ ” não é necessariamente uma função contínua do tempo: pode mudar abruptamente devido às colisões.



# Comportamento de “equilíbrio”

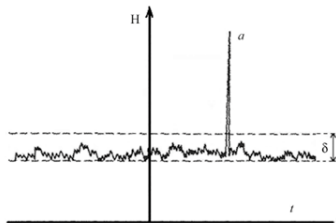
Suponhamos que num dado instante o gás é descrito por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann.

O comportamento de  $H$  ao longo do tempo a partir desse instante pode compreender-se assumindo que:

- 1  $H$  está num mínimo quando a função de distribuição é uma distribuição de Maxwell-Boltzmann
- 2 As colisões moleculares são aleatórias, *i.e.*, a sequência temporal de estados do gás corresponde a uma sequência aleatória de estados compatíveis com as condições macroscópicas [ver exemplo dos 5 níveis da aula anterior!]

# Comportamento de $H$ : flutuações

- Os estados seguintes vão ser estados “essencialmente Maxwell-Boltzmann” (os valores dos números de ocupação  $\{n_i\}$  estão no pico estreito em torno de  $\{\bar{n}_i\}$ ).
- ⇒ A evolução de  $H$  no tempo corresponde a flutuações microscópicas próximas do valor mínimo!



# Comportamento de $H$ : sumário

- Na prática  $H$  nunca flutua espontaneamente acima do “nível de ruído”
- Se num dado instante  $H$  tem um valor bastante acima do nível de ruído, para todos os efeitos práticos  $H$  diminui para o nível de ruído ao fim de algumas colisões.

Estes dois itens correspondem à segunda lei da termodinâmica!

- A maior parte do tempo  $H$  flutua no nível de ruído, sendo  $\frac{dH}{dt}$  tão frequentemente positivo como negativo 😊.

# O paradoxo de Zermelo

O paradoxo de Zermelo, ou paradoxo da recorrência, está resolvido! [novamente o exemplo dos 5 níveis!]

- O teorema da recorrência de Poincaré implica que  $H$  seja uma função “quase-periódica” do tempo.
- Haveria paradoxo se o teorema  $H$  estabelecesse  $\frac{dH}{dt} \leq 0$  em *todos* os instantes.
- Mas não diz isto! Não há paradoxo 😊
- A maior parte do tempo  $H$  está no nível de ruído; o que o teorema da recorrência diz é que:
  - as pequenas flutuações no nível de ruído se repetem;
  - As raras flutuações espontâneas acima do nível de ruído também se repetem... num tempo suficientemente longo! Muuuuito longo 😊

# A evolução para o equilíbrio

Tentemos perceber a evolução para o equilíbrio a partir de um estado inicial improvável, olhando para escalas de tempo um pouco mais longas que colisão a colisão.

- Suponhamos que num instante inicial  $t_1$   $H(t_1)$  está muito acima do mínimo.
- Formamos um conjunto estatístico compatível com as restrições macroscópicas e onde cada elemento corresponde à condição  $H(t_1)$  especificada e assumimos o princípio de equiprobabilidade *a priori*.
- Calculamos o valor médio (mais provável) de  $dH/dt$  para os membros deste conjunto.
- O resultado é  $dH/dt < 0 \Rightarrow$  esperamos que para o nosso sistema particular  $dH/dt < 0$

## A evolução para o equilíbrio (cont.)

Para já temos só o argumento anterior da evolução imediata... E a mais longo prazo?

- Prevemos o valor de  $H$  num tempo  $t_2 = t_1 + \Delta t$ , usando

$$H(t_2) = H(t_1) + \left( \frac{dH}{dt} \right)_{\text{médio}} \Delta t$$

- Como  $dH/dt$  era negativo, prevemos  $H(t_2) < H(t_1)$ ! (pelo menos se  $\Delta t$  for pequeno).
- Em  $t_2$  fazemos uma observação do valor de  $H$  do sistema (que não será igual à nossa previsão, mas muito provavelmente será menor que em  $t_1$ ).
- Repetimos o processo: construímos um *novo* conjunto estatístico de acordo com o valor de  $H(t_2)$ , e fazemos uma nova previsão. *Etc.* ☺.

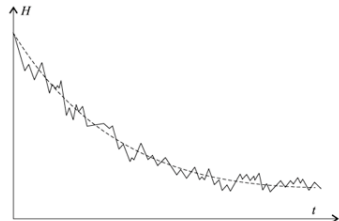
## A evolução para o equilíbrio (cont.)

O que fizemos não é totalmente satisfatório:

- “actualizamos” o conjunto estatístico em cada passo de tempo da análise (!)
  - Mas em  $t_2$  só usamos o conhecimento que temos do sistema em  $t_2$ : não impusémos que as condições em  $t_2$  e em  $t_1$ ...
  - Temos que assumir que os elementos do ensemble que não poderiam estar em  $t_1$  e depois em  $t_2$ , mas que estão em  $t_2$ , estão dispersos de modo aleatório de tal modo que não afectam muito a previsão que fazemos para  $dH/dt$ .
- ⇒ Há que reconhecer uma certa falta de rigor na demonstração de que  $dH/dt < 0$ , e que isso corresponde estatisticamente a “casos típicos” ....

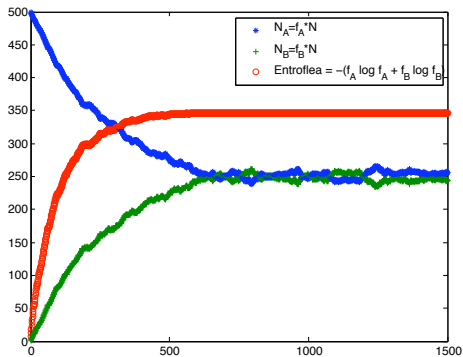
# A evolução para o equilíbrio

- A equação de Boltzmann é válida no sentido estatístico.
- O facto do caos molecular corresponder a um processo de Markov é crucial para obtermos uma equação irreversível!



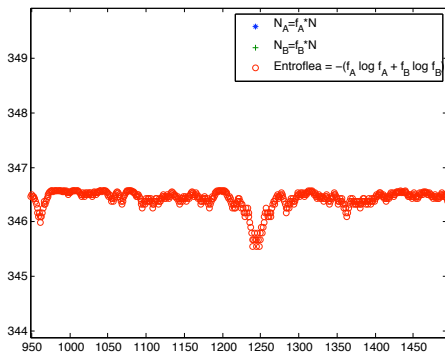


# As pulgas dos cães ☺



- 1) Escolhe-se aleatoriamente uma pulga;
- 2) muda-se essa pulga de cão ☺

# As pulgas dos cães



- 1) Escolhe-se aleatoriamente uma pulga;
- 2) muda-se essa pulga de cão.

# O paradoxo de Loschmidt

## Paradoxo de Loschmidt ou paradoxo da reversibilidade

- Resolução imediata: o comportamento de  $H$  é compatível com a reversibilidade microscópica: até utilizámos a reversibilidade para concluir que o caos molecular corresponde a um máximo local.  $dH/dt$  não é uma função contínua do tempo.

## Olhando um pouco mais em detalhe:

- Estatisticamente: um sistema isolado, num estado com  $H$  grande, evolui preferencialmente para valores menores de  $H$ .
- Das leis da dinâmica reversíveis: é igualmente provável ter um sistema com  $H$  a decrescer como um com  $H$  a crescer.
- Exemplo: Gás com dois compartimentos separados por um pequeno orifício, com todo o gás inicialmente de um dos lados.

## O paradoxo de Loschmidt (cont.)

- O gás vai ocupando os dois compartimentos. Mas se num dado instante invertermos as velocidades... volta a estar todo na caixa inicial !?!
- Há que manter a distinção clara entre o tratamento estatístico – sistemas que correspondem a uma região de parâmetros, *i.e.* vários estados precisos possíveis – e o tratamento da mecânica exacta para estudar um sistema perfeitamente especificado.
- Mantendo esta distinção não há oportunidade para conflito entre o teorema  $H$  e a reversibilidade da mecânica: cada um deles aplica-se a situações distintas!
- O teorema  $H$  prevê a direcção das modificações espontâneas dum sistema que sabemos estar num estado possível de uma colecção de estados.

# O paradoxo de Loschmidt (cont.)

## O ponto chave:

É muito fácil ter o gás num estado que seja descrito pelo teorema  $H...$  e muito difícil ajustar as posições e velocidades das partículas individuais para obter um comportamento contrário!

O trabalho de Boltzmann é um dos grandes marcos da Física teórica: temos uma base para compreender a compatibilidade entre a reversibilidade microscópica das leis da dinâmica e a irreversibilidade observada no comportamento dos sistemas macroscópicos!

- Será que se fizermos uma simulação numérica invertendo as velocidades voltamos ao ponto de partida???

[http://comp.uark.edu/~jgeabana/mol\\_dyn/](http://comp.uark.edu/~jgeabana/mol_dyn/)

# A voz do mestre

We must make the following remark: a proof, that after a certain time  $t_1$ , the spheres must necessarily be mixed uniformly, whatever may be the initial distribution of states, cannot be given. This is in fact a consequence of probability theory, for any non-uniform distribution of states, no matter how improbable it may be, is still not absolutely impossible. Indeed it is clear that any individual uniform distribution, which might arise after a certain time from some particular initial state, is just as improbable as an individual non-uniform distribution; just as in the game of Lotto, any individual set of five numbers is as improbable as the set 1, 2, 3, 4, 5. It is only because there are many more uniform distributions than non-uniform ones that the distribution of states will become uniform in the course of time. One therefore cannot prove that, whatever may be the positions and velocities of the spheres at the beginning, the distributions must become uniform after a long time; rather one can only prove that infinitely many more initial states will lead to a uniform one after a definite length of time than to a non-uniform one.

# A voz do mestre

Loschmidt's theorem tells us only about initial states which actually lead to a very non-uniform distribution of states after a certain time  $t_1$ ; but it does not prove that there are not infinitely many more initial conditions that will lead to a uniform distribution after the same time. On the contrary, it follows from the theorem itself that, since there are infinitely many more uniform distributions, the number of states which lead to uniform distributions after a certain time  $t_1$ , is much greater than the number that leads to non-uniform ones, and the latter are the ones that must be chosen, according to Loschmidt, in order to obtain a non-uniform distribution at  $t_1$ .

