

Termodinâmica e Mecânica Estatística

Slides de apoio para aulas remotas

Prof. Ronaldo Carlotto Batista

10 de agosto de 2020

AVISO IMPORTANTE

Estes slides foram criados como material de apoio às aulas remotas e não devem ser utilizados como único material didático. O conteúdo apresentado aqui está no livro “Introdução à Física Estatística”, Salinas.

Conceitos e Postulados

A Mecânica Estatística busca a descrição de estados microscópicos de sistemas em equilíbrio.

- As probabilidades desses estados são iguais a priori.
- A probabilidade de um certo estado de energia é proporcional ao número de estado com esta energia.
- A conexão com a termodinâmica é feita pelo limite termodinâmico (muitas partículas).

Exemplos de descrição microscópica

- Partículas de spin 1/2 num campo magnético:
 - Energia de uma partícula $\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ com 2 estados de energia possíveis $\{\mu_0 H, -\mu_0 H\}$
 - Energia de três partículas $\mathcal{H} = -(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3) \cdot \vec{H}$, com 8 estados de energia possíveis $\{-3, -1, -1, -1, 1, 1, 1, 3\}$ em unidades de $\mu_0 H$. Note que há estados degenerados em energia.
 - Energia de N partículas
$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = -\mu_0 H \sum_{i=1}^N \sigma_i$$
, com $\sigma_i \in \{-1, +1\}$.

Exemplos de descrição microscópica

Vamos desenvolver mais este último exemplo. Seja N_1 a energia dos estado com $\sigma = 1$ e N_2 do outro estado, a energia total é dada por

$$E = -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H (N - N_1).$$

N_1 é uma variável aleatória entre $0 \leq N_1 \leq N$, em termos da energia

$$N_1 = \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \quad \text{e} \quad N_2 = \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H} \right).$$

O número de estados acessíveis é $N! / (N_1! N_2!)$, que em termos a energia e número total de partículas é

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]! \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]!}$$

Exemplos de descrição microscópica

A entropia será dada por

$$S \sim \ln \Omega(E, N)$$

e o limite termodinâmico $E, N \rightarrow \infty$ com E/N constante.

Exemplos de descrição microscópica

- N osciladores harmônicos quânticos:
Energia $E = \hbar\omega \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} + n_i\right)$, onde $n_i \in \{0, 1, 2, 3, \dots\}$ são os níveis de energia. Definindo $M = \sum_{i=1}^N n_i$, temos $E = \hbar\omega M + \frac{N}{2}\hbar\omega$. O número de maneiras de distribuir M pacotes de energia entre N osciladores é

$$\frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!},$$

expressando esse número em termos de E e N temos

$$\Omega(E, N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)! (N - 1)!}$$

Interação térmica entre dois sistemas

Seja um sistema fechado, isolado adiabaticamente, composto por 2 subsistemas com (E_1, V_1, N_1) e (E_2, V_2, N_2) sem contato térmico. O número de estados é

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) .$$

Permitindo troca de calor entre os subsistemas, E_1 e E_2 podem variar.

$$\Omega(E_1, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E - E_1, V_2, N_2) \text{ e}$$

$$\text{Prob}(E_1) = c \Omega(E_1, V, N)$$

onde

$$\frac{1}{c} = \sum_{E_1=0}^E \Omega(E_1, V, N) .$$

Interação térmica entre dois sistemas

Probabilidade máxima é dada por

$$\frac{\partial \ln(\text{Prob}(E_1))}{\partial E_1} = 0$$

implica

$$\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}.$$

Identificando $S = k_B \ln \Omega$, a probabilidade máxima da energia implica $T_1 = T_2$ no equilíbrio.

Ensemble Microcanônico

A conexão entre o a descrição microscópica do EM com a termodinâmica é feita pela seguinte identificação da entropia do sistema

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) ,$$

no limite termodinâmico, i.e., com

$$E, V, N \rightarrow \infty$$

mantendo as densidades de energia e volume fixos

$$\frac{E}{N} = u \text{ e } \frac{V}{N} = v .$$

Ensemble Microcanônico

Também podemos expressar essas definições na forma

$$s(u, v) = \lim_{E, V, N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(E, V, N) = \lim_{E, V, N \rightarrow \infty} \frac{k_B}{N} \ln \Omega(E, V, N),$$

com u e v fixos.

Ensemble Microcanônico

Para tomar o limite termodinâmico, precisaremos da expansão de Stirling

$$\ln(n!) = n \ln(n) - n + \mathcal{O}(\ln(n)) \quad \text{e} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln(n!)}{n} \simeq \ln(n) .$$

- Paramagneto ideal de spin 1/2

$$s(u) = k_B \lim_{N \rightarrow \infty, u = E/N} \frac{\ln(\Omega(E, N))}{N}$$

$$s(u) = k_B \ln 2 - \frac{k_B}{2} \left[\left(1 - \frac{u}{\mu_0 H}\right) \ln \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H}\right) + \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H}\right) \ln \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H}\right) \right]$$

Ensemble Microcanônico

Dada a função de entropia, podemos calcular a temperatura pela 1ª lei, $ds = \frac{1}{T} du$, ou seja

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{k_B}{2\mu_0 H} \left[\ln \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \ln \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right],$$

e com isso a energia interna em função da temperatura

$$u = -\mu_0 H \tanh \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right).$$

Sobre temperaturas negativas

<https://www.youtube.com/watch?v=yTeBUpr17Rw>

Ensemble Canônico

Considere um isolado sistema composto por um reservatório térmico mais um pequeno sistema, com energia total $E_0 = E + E_S$. A probabilidade de o pequeno sistema estar com energia E_j é

$$P_j = c \Omega_R (E_0 - E_j) \Omega_S (E_j) .$$

Sendo o reservatório muito maior, temos

$$\ln(P_j) \simeq \ln c + \ln \Omega_R (E_0 - E_j)$$

Ensemble Canônico

Expandindo para $E_j \ll E_0$, temos

$$\ln(P_j) \simeq \ln c + \ln \Omega_R(E_0) + (-E_j) \left. \frac{d \ln \Omega_R(E)}{dE} \right|_{E=E_0} + \frac{(-E_j)^2}{2} \left. \frac{d^2 \ln \Omega_R(E)}{dE^2} \right|_{E=E_0} .$$

Lembrando da definição de entropia $S = k_B \ln \Omega$, temos

$$\ln(P_j) \simeq \ln c + \ln \Omega_R(E_0) - \frac{E_j}{k_B T} + \frac{(-E_j)^2}{2} \left. \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{k_B T} \right) \right|_{E=E_0} .$$

Ensemble Canônico

Na medida que o reservatório térmico tem temperatura fixa, o último termo é nulo, e temos

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)},$$

onde $\beta = 1/(k_B T)$. Função de partição

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) = \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E)$$

Energia Livre de Helmholtz

O limite termodinâmico do ensemble canônico é feito pela ELH., dada por

$$F = U - TS,$$

usando $dU = TdS - pdV + \mu dN$, sua forma diferencial é dada por

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN.$$

Então $F = F(T, V, N)$.

Energia Livre de Helmholtz

As equações de estado são dadas por:

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

Limite termodinâmico

A função de partição pode ser escrita na forma

$$Z = \sum_E \exp[-\beta(E - ST)] \simeq \exp[-\beta \min\{(E - ST)\}] ,$$

onde identificamos a ELH

$$Z = \exp(-\beta F) ,$$

sendo o limite termodinâmico dado por

$$f(T, v) = -\frac{1}{\beta} \lim_{V, N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z ,$$

com $V/N = v$ fixo.

Sólido de Einstein

Vamos descrever o Sólido de Einstein agora no EC, o hamiltoniano do sistema é $\mathcal{H} = \hbar\omega \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} + n_i\right)$ e sua função de partição fica no forma

$$Z = \sum_{\{n_i\}} \exp(-\beta\mathcal{H})$$

$$Z = Z_1^N,$$

onde

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n\right)\right) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}.$$

Sólido de Einstein

No limite termodinâmico temos

$$f = \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] .$$

Com o que podemos calcular a entropia

$$s = - \frac{\partial f}{\partial T}$$

e a energia interna

$$u = - \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$