Termodinâmica

INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE

PELOTAS

Noções de Mecânica Estatística

Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

Noções de Mecânica Estatística

- A Termodinâmica é uma teoria macroscópica, com um formalismo elegante, de grande generalidade, construído sobre poucas hipóteses fundamentais.
- O conceito central da **Termodinâmica** é a **entropia**, a qual é definida de forma um tanto abstrata, através de um **princípio variacional**.
- **Princípio Variacional**: determina que, em um sistema isolado, o estado de equilíbrio termodinâmico do sistema é aquele estado macroscópico para o qual a entropia é máxima.

Noções de Mecânica Estatística

- A Termodinâmica descreve os efeitos macroscópicos de sistemas formados por um grande número de entes microscópicos, sejam partículas, células, spins, etc. que obedecem as leis fundamentais da Mecânica Clássica (leis de Newton) ou da Mecânica Quântica (equação de Schroedinger), segundo o caso.

- A Mecânica Estatística é uma teoria probabilística que estabelece a conexão entre os dois níveis de descrição: o macroscópico e o microscópico.

Noções de Mecânica Estatística

- Ao tentar descrever as propriedades de um sistema formado por um grande número de partículas se torna necessário recorrer a uma descrição probabilística do estado de um sistema.

- Um estado microscópico, ou microestado de um sistema de *N* partículas, corresponde ao conjunto dos graus de liberdade do mesmo, por exemplo as *3N* coordenadas e os *3N* momentos generalizados em um sistema clássico, ou ao conjunto de números quânticos que caracterizam a função de onda de um sistema.

- O conjunto de microestados compatíveis com os valores das variáveis macroscópicas do sistema , como a energia interna U, o volume V e o número de partículas N, constitui um macroestado ou estado macroscópico.

Noções de Mecânica Estatística

- O estado de equilíbrio termodinâmico é determinado em função de umas poucas variáveis.
- De um ponto de vista prático ou aplicado, resulta mais importante conhecer propriedades globais ou macroscópicas da matéria, como a temperatura ou a pressão, do que a posição e velocidade de um partícula individual em um gás ou líquido.
- A Mecânica Estatística associa uma probabilidade de ocorrência aos diferentes microestados e predizer o resultado médio de um conjunto grande de medidas de um observável dado.

Noções de Mecânica Estatística

- A própria teoria fornece, por sua vez, uma predição das flutuações que podem ocorrer nestas medidas.
- Como trata de resultados médios em um número grande de medidas ou observações, vamos desenvolver um formalismo de ensembles ou conjunto de sistemas idênticos, em oposição a análise de um sistema particular.
- Essa é outra característica fundamental da Mecânica Estatística.

Noções de Mecânica Estatística

- O formalismo estatístico se mostrou extremamente geral e útil na predição de propriedades tão díspares quanto a ocorrência ou não de supercondutividade de um material, a evolução de preços de produtos na bolsa de valores, a probabilidade de ocorrência de um terremoto ou a morfologia típica de uma colônia de células em um tecido vivo.

- Por motivos históricos, a Mecânica Estatística foi desenvolvida inicialmente para predizer propriedades macroscópicas de sistemas em equilíbrio termodinâmico. Nesse caso falamos de *Mecânica Estatística do equilíbrio*.

- No entanto, os fundamentos da Mecânica Estatística estão na Mecânica, ou seja, nos sistemas dinâmicos.

Noções de Mecânica Estatística

- A grande maioria dos sistemas de interesse , físicos ou não, não se encontram em equilíbrio, como por exemplo os sistemas biológicos ou problemas dinâmicos como a evolução de preços nas bolsas de valores.

- Para descrever estes sistemas em uma abordagem probabilística é necessário desenvolver uma Mecânica Estatística fora do equilíbrio, os métodos para descrever o equilíbrio não são suficientes e novas técnicas são necessárias para lidar com a variável temporal.

- Embora muito se sabe na atualidade sobre processos fora do equilíbrio, ainda não se conta com um formalismo razoavelmente simples, compacto e poderoso, como a teoria de ensembles para o equilíbrio.

Probabilidade Estatística

- A probabilidade de obter um resultado ***i*** corresponde à frequência relativa desse resultado (ou evento), quando se realiza um número elevado de tentativas (ou experiências) nas mesmas condições experimentais:

$$\boxed{p_i = \lim_{N\to\infty}\left(\frac{n_i}{N}\right)}$$

N – número total de tentativas
n_i – número de vezes que ocorreu o evento ***i***
pi - probabilidade estatística do evento ***i***

OBS: Podemos conhecer p_i com maior precisão quanto maior for o *N*.

Probabilidade Estatística

- Exemplo : Consideremos a experiência de registar as contagens, durante um certo Δt, de um contador Geiger que se encontra nas proximidades de uma substância radioativa.

- $n_{5\text{-}9} \rightarrow$ número de vezes que se obteve uma contagem entre 5 e 9

N	$n_{5\text{-}9}$	$n_{5\text{-}9}$ / N
10	3	0.3
25	7	0.28
50	16	0.32
100	35	0.35
250	81	0.324
500	159	0.318
1000	317	0.317

Axiomas da teoria de probabilidades

1- $0 \leq p_i \leq 1$

2- $\sum p_i = 1$

3- Probabilidade de um evento composto:

i) Eventos mutuamente exclusivos são eventos que não podem ocorrer simultaneamente numa única tentativa (ou experiência). Para eventos mutuamente exclusivos, a probabilidade do evento composto (i+j) (evento i ou evento j) é dada por

$$\boldsymbol{p_{(i+j)} = p_i + p_j}$$

Axiomas da teoria de probabilidades

ii) Os eventos i e j dizem-se independentes se a probabilidade de que o evento i e o evento j ocorram simultaneamente é dada por

$$\boldsymbol{p_{i,j} = p_i \cdot p_j}$$

Exemplos :

1- Probabilidade de obter um às ou um rei ou o sete de copas, quando se tira uma carta de um baralho completo (52 cartas)

p = (4/52) + (4/52) + (1/52) = (9/52)

2- Probabilidade de obter simultaneamente o às de espadas de um baralho de cartas e um 6 de outro baralho de cartas

p = (1/52) * (4/52) = (4/2704)

Axiomas da teoria de probabilidades

ii) Os eventos i e j dizem-se independentes se a probabilidade de que o evento i e o evento j ocorram simultaneamente é dada por

$$\boldsymbol{p_{i,j} = p_i \cdot p_j}$$

Exemplos :

1- Probabilidade de obter um às ou um rei ou o sete de copas, quando se tira uma carta de um baralho completo (52 cartas)

p = (4/52) + (4/52) + (1/52) = (9/52)

2- Probabilidade de obter simultaneamente o às de espadas de um baralho de cartas e um 6 de outro baralho de cartas

p = (1/52) * (4/52) = (4/2704)

Vocabulário da Mecânica Estatística

- **Macroestado**: estado do sistema descrito em termos das ligações externas impostas ao sistema, i.e., condições impostas ao sistema e que obrigam certas variáveis macroscópicas a tomar valores bem definidos (por ex., volume ***V*** imposto pelo recipiente de paredes rígidas que contém o sistema, pressão ***P*** imposta pelo pistão que faz variar o volume do sistema, etc)

- **Sistema isolado** → em equilíbrio, o macroestado do sistema é completamente caracterizado por (U, V, N) onde N é o número de partículas constituintes do sistema. Enquanto não atingir o equilíbrio, outras variáveis macroscópicas terão de ser especificadas (por ex., a densidade $\rho(r, t)$). Em geral, vamos designar essas variáveis por α e o macroestado fora do equilíbrio fica descrito por (U, V, N, α).

Vocabulário da Mecânica Estatística

- **Ensemble:** Conjunto de um número muito grande (no limite $\rightarrow \infty$) de sistemas idênticos. A probabilidade de um resultado é a fração de sistemas no ensemble para a qual se obtém esse resultado.

- **Ensemble microcanónico** $\rightarrow$ ensemble de sistemas isolados, para os quais a energia tem um valor bem especificado, entre U e U+dU.

- **Ensemble canónico** $\rightarrow$ ensemble de sistemas em contacto com um reservatório de calor a uma temperatura T bem definida

- **Ensemble grande canónico** $\rightarrow$ ensemble de sistemas em contato com um reservatório de calor e de partículas com valores bem definidos de T e de μ .

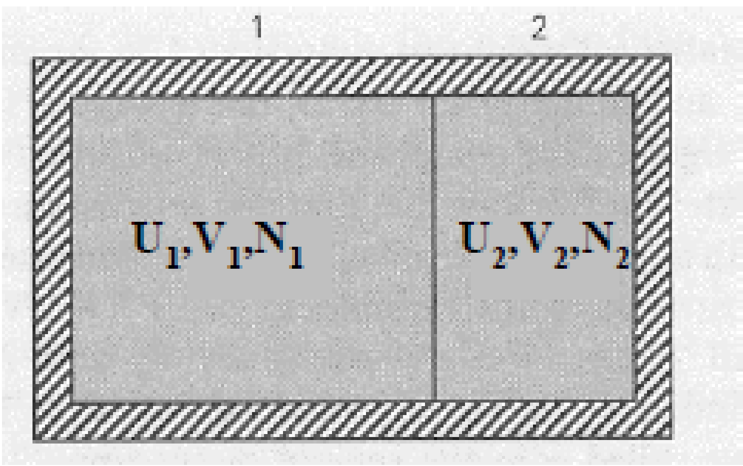
Postulado Fundamental da Mecânica Estatística

- Para um sistema macroscópico isolado, caracterizado pelos valores de U, V e N (fixos), todos os microestados compatíveis com esses valores de U, V e N são igualmente prováveis.

- Como consequência deste postulado, a probabilidade do sistema se encontrar num macroestado (ou estado termodinâmico) especificado por (U,V,N,α) é proporcional ao peso estatístico $\Omega(U,V,N,\alpha)$. α designa aqui as grandezas que podem tomar valores variáveis durante um processo que ocorra no sistema isolado

Postulado Fundamental da Mecânica Estatística

- **Exemplo**: Sistema isolado separado em 2 subsistemas 1 e 2 por meio de uma parede móvel, diatérmica e porosa.



$U_1 + U_2 = U = const.$, mas U_1 varia

$V_1 + V_2 = V = const.$, mas V_1 varia

$N_1 + N_2 = N = const.$, mas N_1 varia

(U_1, V_1, N_1) correspondem neste caso às variáveis globalmente designadas por α.

Definição de Boltzmann para a entropia de um sistema isolado

- Boltzmann avançou a hipótese de que a entropia de um sistema isolado num certo macroestado (U,V,N,α) está relacionada com a probabilidade do sistema ocupar esse estado (macroestado), i. e., com o peso estatístico Ω esse macroestado:

$$S = \Phi(\Omega)$$

$$\boxed{S(U,V,N,\alpha) = \kappa_B \ln \Omega(U,V,N,\alpha)}$$

Constante de Boltzmann

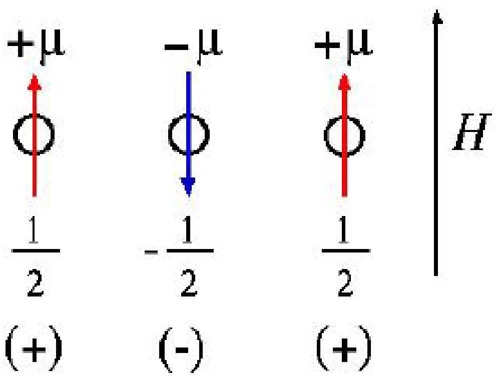
$$\kappa_B = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \times 10^{-23}\, JK^{-1}$$

Definição de Boltzmann para a entropia de um sistema isolado

- Exemplo 1:

Sistema de 3 partículas fixas

$$\mathcal{H} = -\mu_0 H \sum_{i=1}^{3} \sigma_j$$



1	$+ + +$	$+3\mu_0$	$-3\mu_0 H$
2	$+ + -$	$+\mu_0$	$-\mu_0 H$
3	$+ - +$	$+\mu_0$	$-\mu_0 H$
4	$- + +$	$+\mu_0$	$-\mu_0 H$
5	$+ - -$	$-\mu_0$	$+\mu_0 H$
6	$- + -$	$-\mu_0$	$+\mu_0 H$
7	$- - +$	$-\mu_0$	$+\mu_0 H$
8	$- - -$	$-3\mu_0$	$+3\mu_0 H$

Microestado: $(+\ +\ +)$