



Os Ensembles

Caps. 4, 5, 7 do Salinas

ensemble = conjunto, coleção de sistemas em condições idênticas ao sistema que queremos estudar



Microcanônico

Micro-estados de um sistema fechado (com **energia** E) são igualmente prováveis. **Note**: inclui estados com todas as **distribuições** de energia entre as componentes do sistema.

Em geral, o número total de estados com energia E é dado por

$$\Omega(E) \sim E^{\alpha f}$$

onde $\alpha \sim 1$ e f é o número de graus de liberdade do sistema (e.g. para um gás de N partículas livres em 3 dimensões $f = 3N$, $\alpha = 1/2$).

Dem: cada grau de liberdade terá tipicamente energia $\epsilon \sim E/f$ e existem ϵ^α estados (**quânticos**) com energia entre 0 e ϵ . Portanto, no total temos $\phi(E) \sim (E/f)^{\alpha f}$ estados entre 0 e E . Obtemos então

$$\Omega(E) \sim \phi(E + \delta E) - \phi(E) = \frac{\partial \phi(E)}{\partial E} \delta E \sim E^{\alpha f}$$



“Definição” de Entropia e Temperatura

Probabilidade de uma partição do sistema (isolado) ter energia E_1

$$P(E_1) \sim \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$$

é altamente concentrada \Rightarrow gaussiana de largura $\sim 1/\sqrt{N}$ ao redor do valor E_1^* de máximo, dado por

$$\frac{\partial \log P(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \log \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \log \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = 0$$

Definimos portanto a **entropia** como

$$S(E) \equiv k \log \Omega(E)$$

e conseqüentemente a **temperatura** será dada por $1/T \equiv \partial S(E)/\partial E$.



Conexão com a Termodinâmica

- O equilíbrio corresponde ao máximo da probabilidade, portanto ao máximo da entropia.
- A entropia é máxima em função dos parâmetros macroscópicos do sistema.
- A entropia é extensiva (**a menos de termos tipo $\sim \log N$**).

Dem: dado que $\Omega(E) = \sum_{E_1=0}^E \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)$, podemos escrever $\Omega_1(E_1^*) \Omega_2(E_2^*) \leq \Omega(E) \leq E^\alpha \Omega_1(E_1^*) \Omega_2(E_2^*)$ e portanto temos $S(E) = S_1(E_1^*) + S_2(E_2^*) + \mathcal{O}(\log N)$.

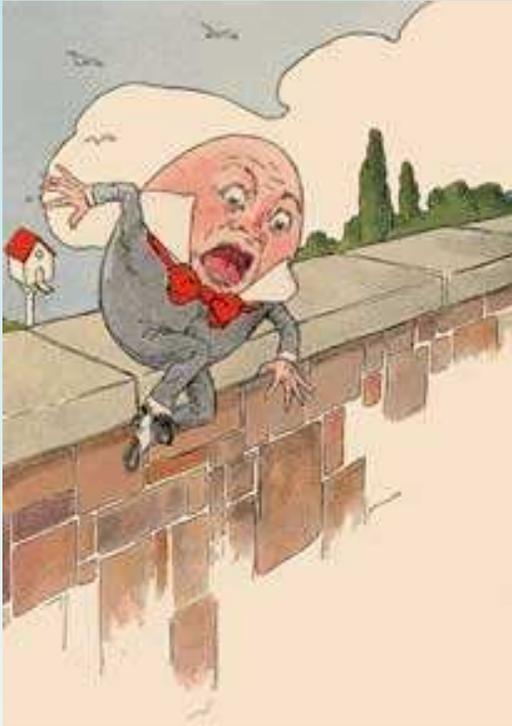
- O estado de equilíbrio é dado por $T_1 = T_2$ com a temperatura definida por $1/T = \partial S / \partial E$. Da mesma forma, partindo de uma parede diatérmica **e móvel** obtemos

$$\frac{\partial \log P(E_1)}{\partial V_1} = \frac{\partial \log \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial V_1} - \frac{\partial \log \Omega_2(E_2, V_2)}{\partial V_2} = 0$$

e definimos a pressão por $P = T \partial S / \partial V$.



O Papel Crucial da Entropia...



*Humpty dumpty sat on a wall
Humpty dumpty had a great fall
All the King's horses
And all the King's men
Couldn't put Humpty together again*



Conclusões

Partindo do ensemble microcanônico (postulado de propriedades iguais a priori) e da definição para S , vimos que no limite termodinâmico as flutuações são pequenas e podemos identificar os valores médios com as grandezas **macroscópicas** da termodinâmica.

Receita para reobter a termodinâmica a partir das interações moleculares:

- considerar um sistema isolado de hamiltoniana \mathcal{H} conhecida e energia E
- calcular a densidade de estados de energia $\Omega(E)$ a partir de \mathcal{H}
- determinar a entropia (a menos de uma constante aditiva) por $S(E, V) = k \log \Omega(E, V)$
- encontrar as outras funções termodinâmicas: $1/T = \partial S / \partial E$, $P = T \partial S / \partial V$, etc.

No limite termodinâmico os vários ensembles serão equivalentes.



Outros Ensembles

Como no caso das representações alternativas na termodinâmica (e.g. representação da energia livre de Helmholtz), pode ser conveniente na mecânica estatística descrever o sistema em termos de outros parâmetros. Exemplos: sistemas **fechados** mas não **isolados** (E varia) e sistemas que não sejam fechados nem isolados (E e N variam). Nestes casos também queremos que a distribuição de probabilidade obtida forneça o estado de equilíbrio para um máximo da entropia. **Como vamos exprimir a entropia nesse caso?**

Resposta: entropia de Gibbs

$$S = -k \sum_i \rho_i \log(C^N \rho_i),$$

em função da distribuição de probabilidades ρ_i . No microcanônico temos ρ_i dada por $1/\Omega(E)$ para estados de energia E e zero para os demais, levando assim à expressão de Boltzmann.



Ensemble Canônico

Vamos considerar um sistema em contato com um reservatório térmico, de tamanho muito maior que o sistema. O sistema terá **temperatura fixa** e **energia variável**. Podemos aplicar a expressão microcanônica ao sistema isolado formado por sistema + reservatório. A probabilidade de um **micro-estado** j do sistema (com energia E_j) é dada por $P_j = c \Omega_R(E - E_j)$.

Podemos expandir em E_j (pois $E_j \ll E$) e obter

$$\log P_j = \log c + \log \Omega_R(E) - \frac{\partial \log \Omega_R(E)}{\partial E} E_j + \frac{\partial^2 \log \Omega_R(E)}{\partial E^2} E_j^2 + \dots$$

Notando agora que

$$\frac{\partial \log \Omega_R(E)}{\partial E} = \frac{1}{kT} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 \log \Omega_R(E)}{\partial E^2} = 0$$

temos $\log P_j = \text{const} - E_j/kT$.



Distribuição Canônica

Probabilidade do micro-estado j

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_k e^{-\beta E_k}},$$

onde $\beta = 1/kT$.

Note:

- a probabilidade do **macro-estado** de energia E_j é $\Omega(E_j)P_j$, fortemente concentrada ao redor de seu valor máximo.
- a distribuição canônica pode ser obtida supondo $\Omega_R(E) \sim E^{\alpha f}$ em $P_j = c \Omega_R(E - E_j)$.
- ou, equivalentemente, maximizando-se a entropia de Gibbs (Shannon) $-k \sum_j P_j \log P_j$ em relação a P_j , com os **vínculos**

$$\sum P_j = 1 \quad \text{e} \quad \sum E_j P_j = U.$$



Conexão com a Termodinâmica

Considere a **função de partição** canônica

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} .$$

A soma pode ser substituída por seu termo máximo, fornecendo

$$Z = \sum_E \exp [\log \Omega(E) - \beta E] \sim \exp \left[-\beta \min_E (E - T S(E)) \right] .$$

Portanto a conexão com a termodinâmica é dada por $Z = \exp(-\beta F)$, onde $F(T, V, N)$ é a **energia livre de Helmholtz**.

A **média** da energia é dada por

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = T \frac{\partial}{\partial T} (kT \log Z) - kT \log Z = U ,$$

onde usamos $-\partial/\partial\beta = kT^2 \partial/\partial T$ e $U = F + TS$.



Flutuações da Energia

O **desvio quadrático médio** da energia no ensemble canônico é

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} .$$

Portanto temos

$$\Delta E^2 = NkT^2 c_V \geq 0$$

e o **desvio relativo** é dado por

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} .$$

Vemos que no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) as flutuações em torno da média (dada pela energia interna termodinâmica) são **geralmente** desprezíveis.



Ensemble Gran-Canônico

Como antes, se considerarmos um sistema em contato com um reservatório térmico e de **trabalho** (pressão constante), a descrição será feita pela energia livre de Gibbs \Rightarrow ensemble das pressões.

Considerando um sistema em contato com um reservatório térmico e de **partículas** (μ constante) a descrição é dada pelo grande potencial termodinâmico $\Phi(T, V, \mu)$, definindo o **ensemble gran-canônico**.

A probabilidade de um **micro-estado** j do sistema é dada por

$P_j = c \Omega_R(E - E_j, N - N_j)$. Expandindo obtemos

$$\log P_j = \text{const} - \frac{\partial \log \Omega_R}{\partial E} E_j - \frac{\partial \log \Omega_R}{\partial N} N_j + \dots$$

Notando agora que $\partial \log \Omega_R / \partial E = 1/kT$ e $\partial \log \Omega_R / \partial N = -\mu/kT$ temos

$$\log P_j = \text{const} - \frac{E_j}{kT} + \frac{\mu}{kT} N_j.$$



Conexão com a Termodinâmica

A **função de partição** gran-canônica é dada por

$$\Xi = \sum_j e^{-\beta E_j + \beta \mu N_j} = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_{j; N \text{ fixo}} e^{-\beta E_j(N)} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z.$$

A soma pode ser substituída por seu termo máximo, fornecendo

$$\Xi = \sum_N \exp[\beta \mu N + \log Z] \sim \exp\left[-\beta \min_N (-kT \log Z - \mu N)\right].$$

Portanto a conexão com a termodinâmica é dada por $\Xi = \exp(-\beta \Phi)$, onde $\Phi(T, V, N) = F - \mu N$ é o **grande potencial termodinâmico**.

Note que podemos também escrever

$$\Xi(z, \beta) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(\beta, N).$$

onde definimos a **fugacidade**, dada por $z = e^{\beta \mu}$.



Médias e Flutuações

Média da energia

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_j E_j z^{N_j} e^{-\beta E_j}}{\Xi} = -\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} = -\left. \frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial \beta} \right|_z = \Phi + \mu N + ST = U.$$

O desvio quadrático é análogo ao caso canônico

$$\Delta E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}.$$

Para N temos

$$\langle N \rangle = \Xi^{-1} \sum_j N_j z^{N_j} e^{-\beta E_j} = z \frac{\partial \log \Xi}{\partial z} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial \mu} = N.$$

e

$$\Delta N^2 = z \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial \log \Xi}{\partial z} \right) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{kT N \kappa_T}{v},$$

com $\kappa_T \equiv -(1/V) \partial V / \partial p$ e $v \equiv V/N$. Temos então $\Delta N/N \sim 1/\sqrt{N}$.