Noções Básicas de Física Estatística

Objetivo :

combinar considerações estatísticas com as leis da mecânica (clássica ou quântica) aplicáveis aos constituintes de um sistema microscópico.

A teoria resultante é denominada de

Física Estatística

Ingrientes Essenciais

i) Específicação do estado do sistema

Especificar os possíveis resultados de um experimento ou evento

pouca informação

Descrição estatística

Probabilidades

ii) Ensemble Estatístico

Conhecer a distribuição de Probabilidade

- medidas experimentais
- Teoricamente

Mas como?

POSTULADOS

iii) Postulados Estatísticos (distribuição uniforme)

Validade dos postulados ====》 Verificação experi/al das previsões

iv) Cálculo das Probabilidades e dos Valores Médios

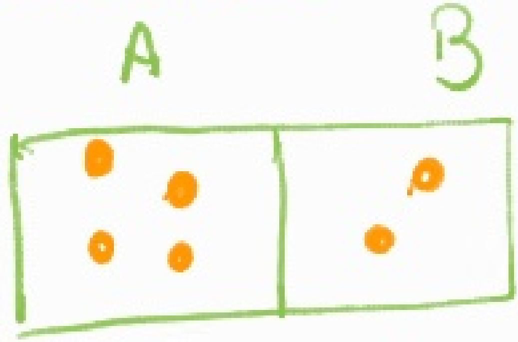
Parâmetros Macroscópicos (observáveis)


Sistema
Microscopicamente constituído por muitas partículas
3
Parâmetros (macroscópicos) que podem ser observados
Cada constituinte ---> Estado
Descrição microscópica completa do sistema
Descrição do estado de todos constituintes
Macroestado
?
Microestado
Existe um enorme número de microestados
Pode existir diversos microestados que correspondem a um dado macroestado
Pouca informação
Perda de informação
Muita informação
Tratamento probabilistico

Microestados e Macroestados

Explo: Sistema contável de microestado (discreto)

Sistema $\Rightarrow$ 6 bolinhas idênticas para colocar em uma caixa dividida ao meio.



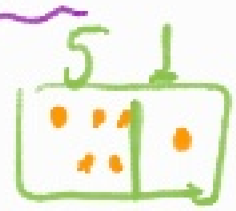
Nº de Macroestados

\# \# \# \# \# \# |

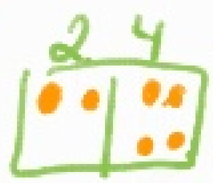
bolinhas

divisor

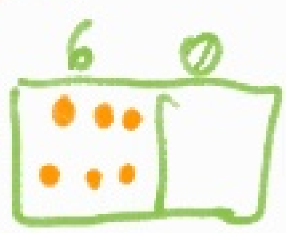
$\Rightarrow$



\#\#\#\#\#|\#



\#\#|\#\#\#\#



$\exists$ 7 posições para se colocar o divisor

$\Downarrow$

$\boxed{\text{Existem 7 Macroestados.}}$

Variável aleatória

$$x = \begin{cases} 1 - \text{Lado A} \\ 0 - \text{Lado B} \end{cases}$$

Cada bolinha $\longrightarrow$ Bernoulli $\Longrightarrow$ Todas as bolinhas $\longrightarrow$ Binomial.

Nº total de microestados Ω_T

1ª bola $\Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{c} \text{Lado A} \\ \text{ou} \\ \text{Lado B} \end{array} \right.$ $\Rightarrow$ 2 possibilidades

2ª bola $\Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{c} \text{Lado A} \\ \text{ou} \\ \text{Lado B} \end{array} \right.$ $\Rightarrow$ 2 possibilidades

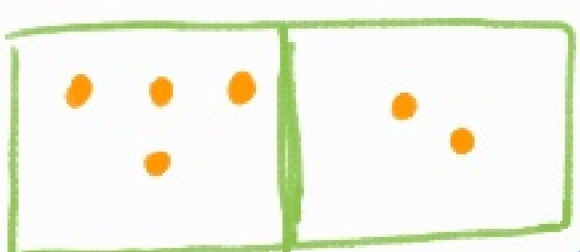
⋮

6ª bola $\Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{c} \text{Lado A} \\ \text{ou} \\ \text{Lado B} \end{array} \right.$ $\Rightarrow$ 2 possibilidades

$2^6 = 64$

$\boxed{\Omega_T = 64}$ Existe um total de 64 microestados.

Nº de microestados em cada macroestado



→ ∃ um total 6! maneiras de se arrumar as bolinhas

→ Mas como elas são idênticas não é possível distinguir uma da outra de cada lado. Então devemos dividir pelo nº de maneiras de arrumar as bolinhas de cada lado: $\Omega(N, N_1, N_2) = \dfrac{N!}{N_1!\, N_2!}$

6

Macroestado	A	B	Nº de microestados	Prob	S	$\bar{x}$
I	6	0	$\frac{6!}{6!\,0!} = 1$	1/64	0	1
II	5	1	$\frac{6!}{5!\,1!} = 6$	3/32	2,47	5/6
III	4	2	$\frac{6!}{4!\,2!} = 15$	15/64	3,74	2/3
IV	3	3	$\frac{6!}{3!\,3!} = 20$	5/16	4,13	1/2
V	2	4	$\frac{6!}{2!\,4!} = 15$	15/64	3,74	2/3
VI	1	5	$\frac{6!}{1!\,5!} = 6$	3/32	2,47	5/6
VII	0	6	$\frac{6!}{0!\,6!} = 1$	1/64	0	1

O Macroestado IV é o com maior nº de microestado, 20, e, ptt o mais provável de se encontrar o sistema

Sistema de 2N bolinhas

— Nº de macroestados = $2N+1$

— Nº total de microestados, $\Omega_T = 2^{2N}$

— Nº de microestados para cada macroestado com N_A bolinhas do lado A e N_B do lado B

$$\Omega(2N; N_A, N_B) = \frac{(2N)!}{N_A!\, N_B!}$$

$$\Longrightarrow \begin{cases} \text{Lado A} \rightarrow N_A = N+m \\ \text{Lado B} \Rightarrow N_B = N-m \end{cases}$$

$$\Omega(2N:m) = \frac{(2N)!}{(N+m)!\,(N-m)!}$$

Ω_{MAX} qd $m = 0 \Rightarrow \Omega_{MÁX} = \Omega(2N, 0)$

$$\boxed{\Omega_{MÁX} = \frac{(2N)!}{N!\,N!}}$$

Explo-1. $2N = 8$

nº de macroestados

$\downarrow$

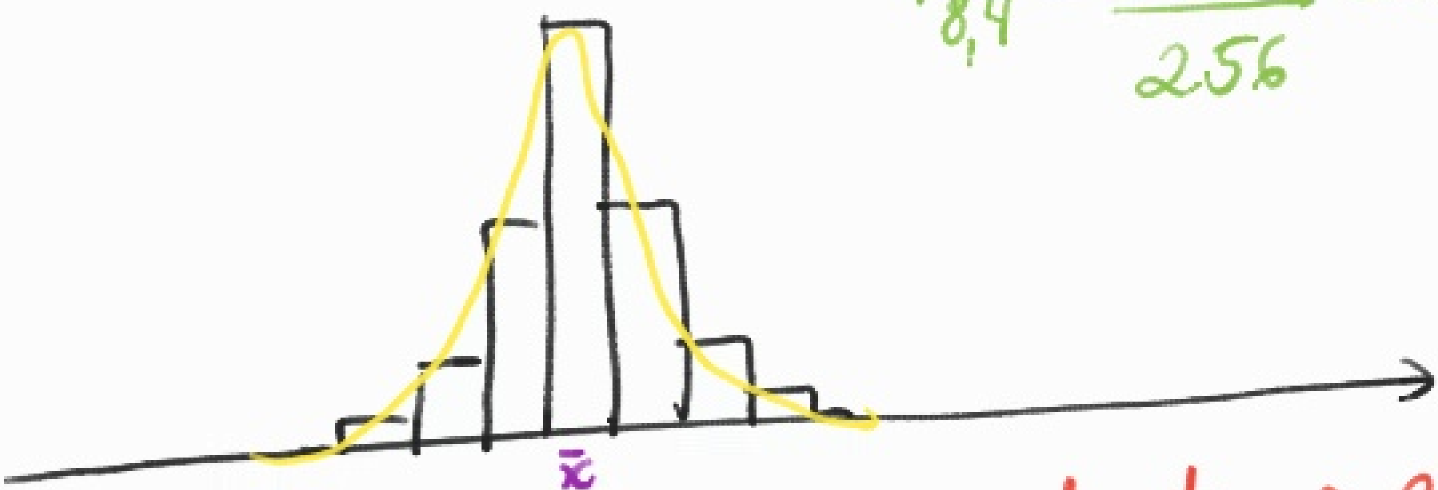
9

8

$\Omega_T = 2^8 = 256$

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	8	28	56	70	56	28	8	1
8-0	7-1	6-2	5-3	4-4	3-5	2-6	1-7	0-8

$P_{8,4} = \frac{70}{256} \cong 27,34\%$



Explo-2 $2N = 20$

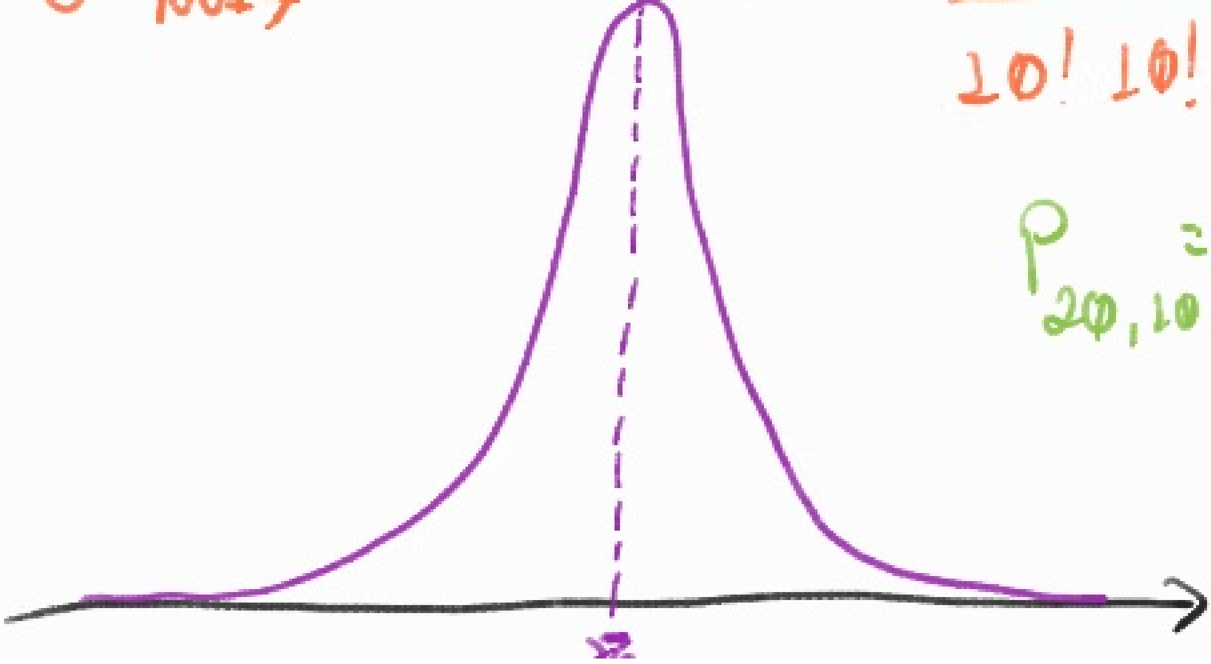
nº de macroestados $\Rightarrow$ 21

nº total de microestados $\Omega_T = 2^{20}$

$\Omega_T = 1.048.576$

$\Omega_{máx} = \Omega(20,10) = \frac{20!}{10!\,10!} = 184.756$

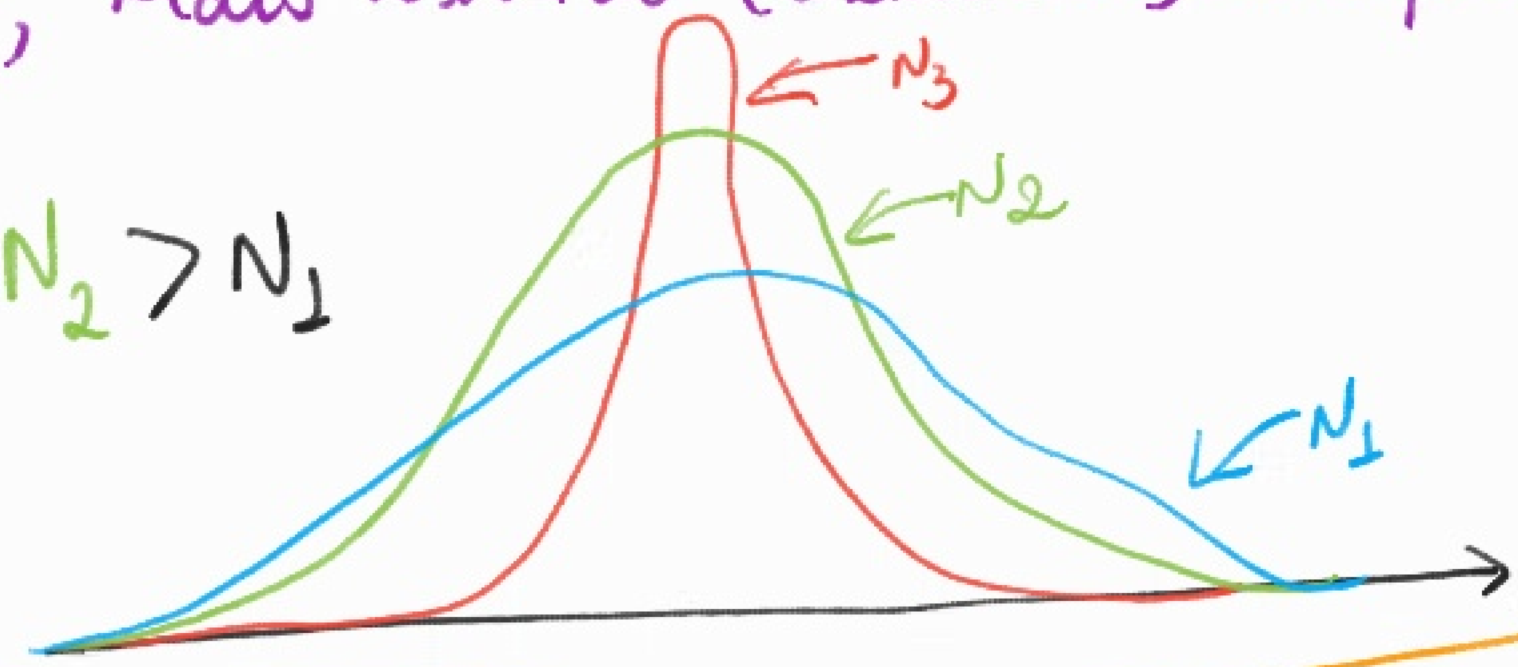
$P_{20,10} = \frac{184.756}{1.048.576} \cong 17,62\%$



$\Rightarrow$ Quanto maior é o nº de constituintes N, mais nítido (estreito) é o pico

9

$N_3 > N_2 > N_1$



Lei dos Grandes Números

Distribuição Gaussiana ou Normal

binomial $\xrightarrow[n \approx \bar{n}]{N \gg 1}$ Normal

Mecânica Clássica

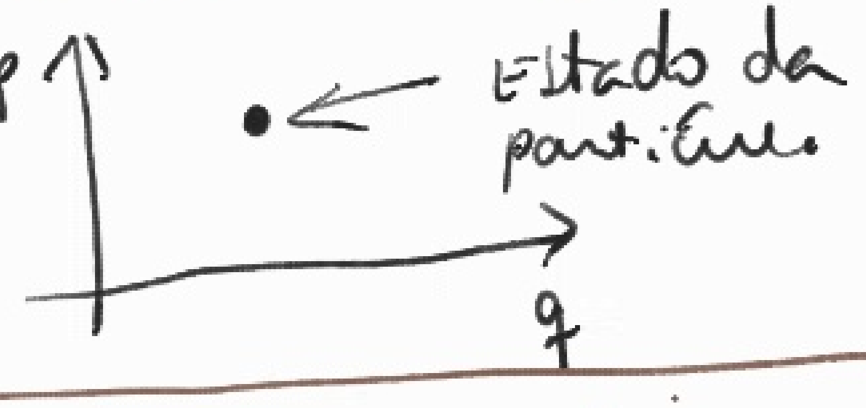
Sistema de N partículas em 1-Dim

Estado de uma partícula $\Rightarrow$ (q_i, p_i)

Microestado descrito pelos estados das N partículas: $(q_1, \ldots, q_N; p_1, \ldots, p_N)$

(Considerando que não há vínculos)

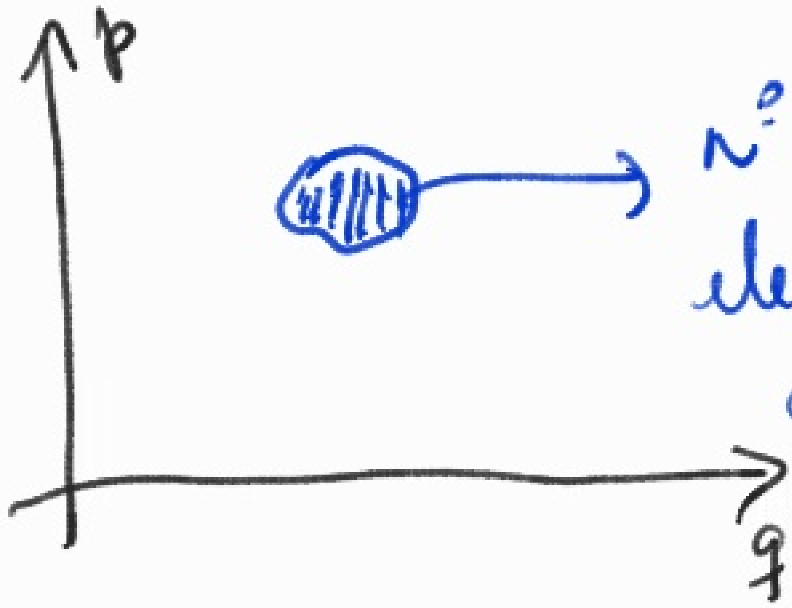
Espaço de Fase (2-dim) de uma partícula em 1-dim espaço



Sistema de N partículas em 3-dim
seja f o nº de graus de liberdade

Microestado $r \Rightarrow q_1, \ldots, q_f, p_1 \ldots p_f$

Um ponto no espaço de fase 2f-dim



nº de microestados em um elem/o de volume dV_Ω (ou $d\Gamma$) do espaço de fase.

11

$$d\Omega = \rho \, dq \, dp$$

$\rho \equiv$ densidade de microestados

Mecânica Quântica (conservativo)

Microestado $\longrightarrow$ autoestados de $\hat{H}$

$\downarrow$ dependem de

f nº quânticos

$$|\psi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_f\rangle$$

$$\hat{H}|\psi_r\rangle = E|\psi_r\rangle \longrightarrow \langle q|\psi_r\rangle = \psi_r(q;t)$$

Descrição completa do sistema

Medida sobre um sistema macroscópico

Leva um tempo finito

Flutuações microscópicas do sistema

Muito rápidas

Então, durante uma medida

O sistema passa por muitos estados microscópicos
Pontos diferentes do espaço de fase (MC)
Transições contínuas de um estado quântico para outro (MQ)

Consequência

O valor de uma medida macroscópica é, na verdade, uma média no tempo das flutuações, i. e., dos Estados microscópicos pelos quais passou o sistema durante a medida da grandeza macroscópica

Assume -se que essa média temporal é equivalente a uma média sobre um ensemble hipotético de infinitamente muitas cópias do sistema, as quais pertencem a diferentes estados microscópicos do sistema consistentes com valores especificados de um pequeno número de variáveis macroscópicas

13

Requerimento que a distribuição de probabilidade seja estacionária $\Rightarrow$ Peso estatístico de cada microestado

$\Uparrow$

Sistema em equilíbrio

Estado de equilíbrio

$\Downarrow$

As grandezas macroscópicas alcançam valores constantes

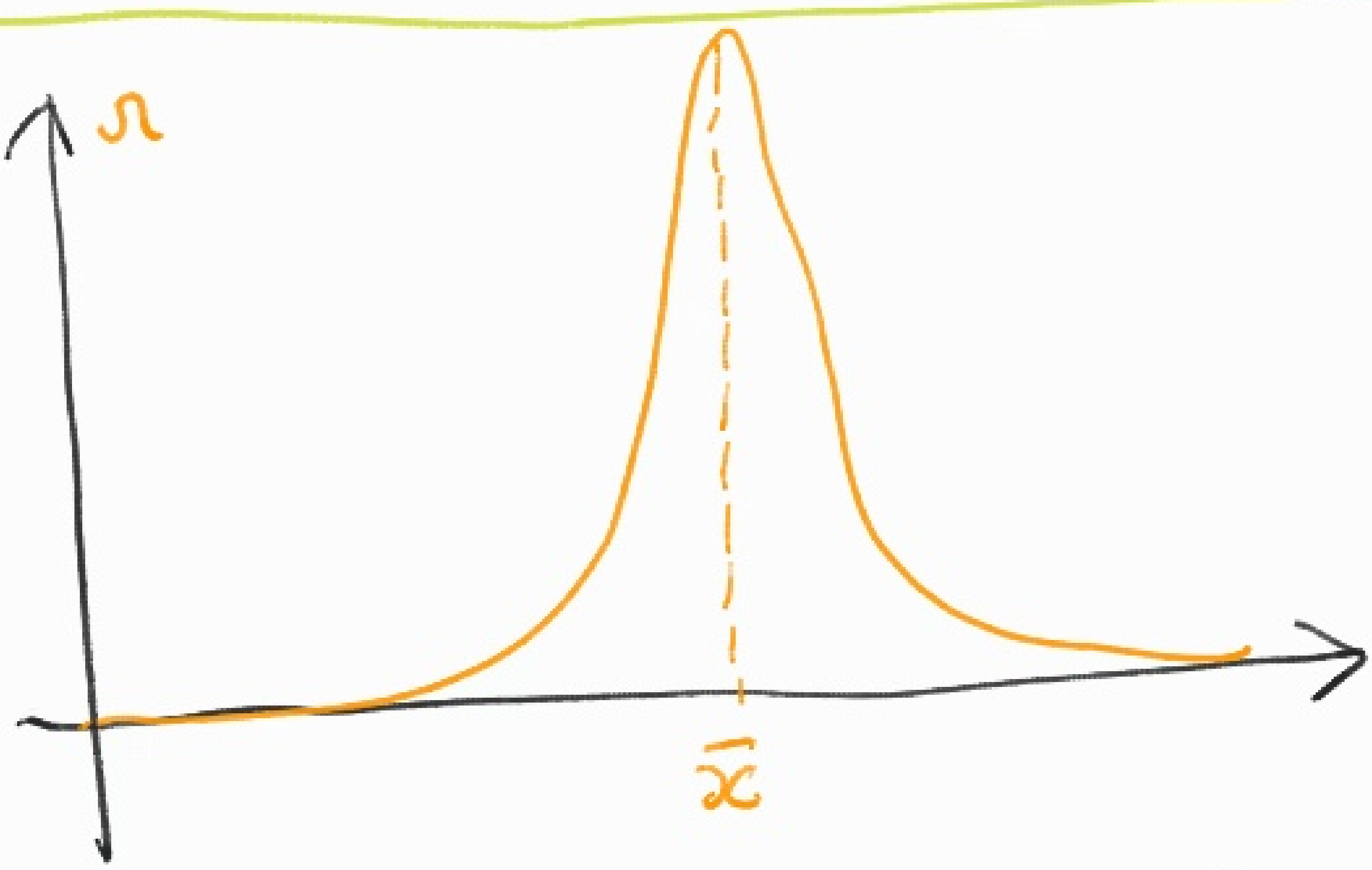
É preciso especificar probabilidades a priori para superar a incompleteza na especificação dos estados mecânicos do sistema

Sistema Isolado

Hipótese fundamental

==》 todos os microestados são igualmente prováveis

Quanto maior o número de microestados de um macroestado, mais tempo o sistema permanece naquele macroestado, que é então o mais provável



$$\Rightarrow 2N = 100 \Rightarrow \Omega(100, 50) = \frac{100!}{50!\,50!} = 1{,}01 \cdot 10^{29}$$

$$\Omega(100, 0) = \frac{100!}{100!\,0!} = 1$$

Se o sistema permanecesse apenas 10^{-20} s em cada microestado, então ele demoraria $10^{-20} \times 10^{29} = 10^{9}$ s passando nos microestados daquele macroestado. 10^9 s $\approx$ 32 anos e 2 meses.

15

ENTROPIA $\Longleftrightarrow$ Desordem $\Rightarrow$ $\uparrow \Omega_m$

$$S \propto \Omega_m$$

Aditividade de S $\longleftrightarrow$ produto de Ω_{N_1} e Ω_{N_2}

$$S_1 + S_2 \propto \Omega_{N_1} \times \Omega_{N_2}$$

$$\boxed{S \propto \ln \Omega_m}$$

Boltzmann em 1877 $\Rightarrow$ $\boxed{S_{macro} = k_B \ln(\Omega_{macro})}$

$$\boxed{S = k_B \ln \frac{N!}{m!\,(N-m)!}}$$

N muito grande $\Rightarrow$ Aproximação de Stirling

$$\ln(N!) \approx N\ln(N) - N$$

Ensemble Microcanônico

16

Sistema Isolado

$\Downarrow$

Energia
Volume
Num. partículas $\Longrightarrow$ **Fixos**

$\Downarrow$

Distribuição de Probabilidade Estacionaria

$\Downarrow$

Iguais probabilidades

$\Downarrow$

Há sempre uma incerteza: $E \longrightarrow E + \delta E$

$\Omega(E, x_i) \equiv$ Nº de microestados do sistema com energia $E < H \leq E + \delta E$

$x_i \equiv$ parâmetros

$$P_r(E) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega(E, x_i)}, & E < H \leq E + \delta E \\ 0, & \text{outros pontos} \end{cases}$$

$\Omega(E, x_i) \longrightarrow \Omega(E, V, N)$

Entropia Estatística

$\Downarrow$

$$S_{est}(E, x_i) := k_B \ln[\Omega(E, x_i)]$$

$\Downarrow$

$$N \to \infty \Rightarrow S_{est} = S_{Termo}$$

$$N \to \infty \Rightarrow E = U$$

Postulado fundamental

Um sistema isolado em equilíbrio encontra-se com igual probabilidade em qualquer um dos seus microestados acessíveis

Postulado

Se um sistema isolado não é encontrado com igual probabilidade em cada um de seus microestados acessíveis, ele não está em equilíbrio. O sistema tende, então, a evoluir no tempo até atingir por fim a situação de equilíbrio.

Processos reversíveis e irreversíveis

Sistema Isolado

$\Downarrow$

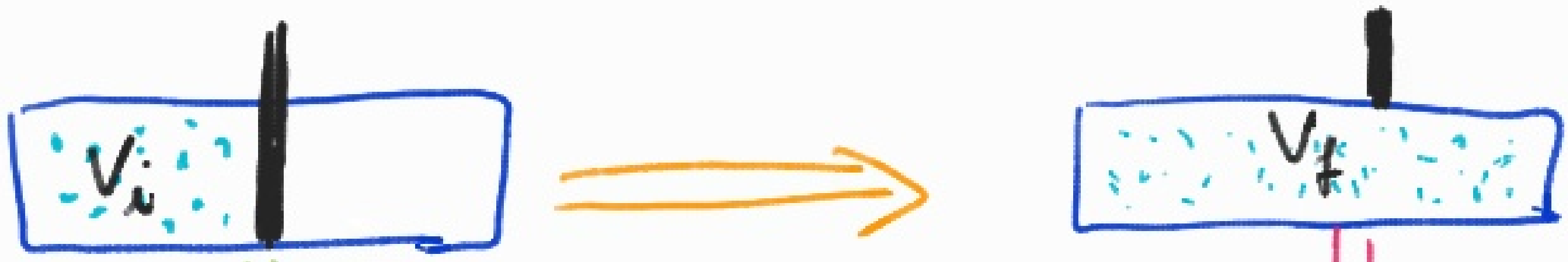
Satisfaz certas condições $\Rightarrow$ Vínculos

Especificação de valores de parâmetros y_i macroscópicos

Vínculos $\xrightarrow{\text{reduz}}$ Número de microestados acessíveis $\Omega = \Omega(y)$

Seja Ω_f o número de microestados acessíveis após a eliminação de um vinculo e Ω_i antes da eliminação. Então,

$$\boxed{\Omega_f \geq \Omega_i}$$



$\Downarrow$ $\Omega_i(V_i)$ $\Downarrow$ Equilíbrio $\Downarrow$ iguais probabilidades

$$p_r^{(i)} = \frac{1}{\Omega_i}$$

$\Downarrow$ $\Omega_f(V_f)$ $\Downarrow$ Equilíbrio $\Downarrow$ iguais probabilidades

$$p_r^{(f)} = \frac{1}{\Omega_f}$$

Dois casos:

i) Caso especial: $\Rightarrow$ $\boxed{\Omega_f = \Omega_i}$ $\Rightarrow$ sistema de equilíbrio INALTERADO

Processo infinitesimal $\rightarrow \Omega_f = \Omega_i + d\Omega$

ii) Caso usual: $\Rightarrow$ $\boxed{\Omega_f > \Omega_i}$

imediatal/e após a retirada do vínculo $\exists$ microestados, os $(\Omega_f - \Omega_i)$, acessíveis, que têm probabilidade nula, eqt os microestados de Ω_i têm probabilidade $1/\Omega_i$

Sistema fora do equilíbrio $\xrightarrow{\text{Tempo}}$ Novo equilíbrio qd $P_r = \dfrac{1}{\Omega_f}$

Se $\Omega_f > \Omega_i$, a situação inicial não pode ser atingida com apenas a reintrodução do vinculo, i. e., o sistema deve interagir com a vizinhança. Contudo, o sistema permanece isolado.

20

Existem flutuações

$\Downarrow$

Se ocorrer uma tal flutuação que, em um particular instante, a situação original é restaurada, então, nesse instante se introduz o vinculo ==》 Sistema original.

$\Downarrow$

A probabilidade de tal flutuação ocorrer é $P_i = \dfrac{\Omega_i}{\Omega_f}$

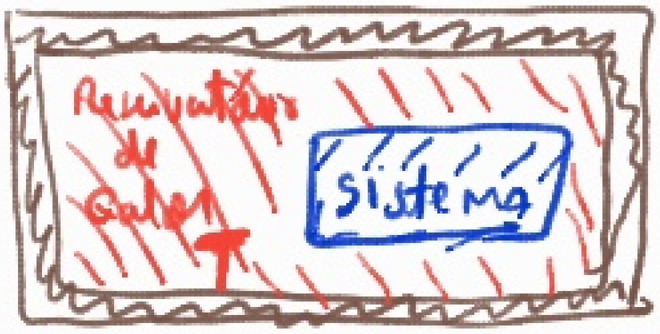
$\Downarrow$

Contudo, em geral $\Omega_f >>> \Omega_i \Longrightarrow P_i \to 0$
Assim, para um sistema isolado,
PROCESSO IRREVERSÍVEL ==》 $\Omega_f > \Omega_i$

$\Longrightarrow$ O equilíbrio para um sistema isolado ocorre quando $\Omega = \Omega_{máx}$.

Ensemble Canônico

Sistema em contato com um banho térmico (reservatório de calor).



$\Downarrow$

Volume
Num. partículas $\Rightarrow$ **Fixos**

sistema TOTAL $\Rightarrow$ Reservatório + sistema

sistema TOTAL <u>ISOLADO</u> $\Rightarrow \Omega_T$ é máximo no equilíbrio

$\Downarrow$

$E_T = E_R + E = cte$

<u>Fronteira do sistema</u> $\Rightarrow$ diatérmica, fixa e fechada (impermeável)

Note que a energia total é constante, mas a energia do sistema não.

$$\boxed{\Omega_T(E) = \Omega(E)\,\Omega_{Res}(E_T - E)}$$

$\hookrightarrow$ Nº de estados do sistema total tal que o sistema tenha energia E.

$$P_T(E) = \frac{\Omega_T(E)}{\Omega_T(E_T)} \; ;$$

$\Omega_T(E_T) \equiv$ Nº total de estados acessíveis do sistema TOTAL.

$\boxed{\text{O máximo de } P_T(E) \text{ ocorre q.d. } \left.\frac{\partial P_T}{\partial E}\right|_{\tilde{E}} = 0}$

$\Downarrow$ Equilíbrio térmico

$$\left.\frac{\partial \ln[\Omega(E)]}{\partial E}\right|_{E=\langle E\rangle} = \left.\frac{\partial \ln[\Omega_R(E_R)]}{\partial E_R}\right|_{E_R = E_T - \langle E\rangle}$$

$$\beta(\bar{E}) := \left.\frac{\partial \ln[\Omega(E)]}{\partial E}\right|_{\bar{E}} = \left.\frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right|_{\bar{E}}$$

$$\boxed{T := \frac{1}{k_B \beta}}$$ Temperatura estatística

$\boxed{\text{Equilíbrio térmico} \Rightarrow T_{sis} = T_{res}}$

Probabilidade $P_r(E) = \dfrac{e^{-\beta E_r}}{Z}$

$Z := \sum_r e^{-\beta E_r}$ Função partição

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

$\boxed{e^{-\beta E_r} \equiv \text{fator de Boltzmann}}$

E_r é a energia do sistema em um microestado

No limite termodinâmico, $N \to \infty$,

$$F(T,V,N) = -k_B T \ln \left[Z(T,V,N) \right]$$