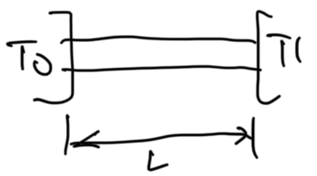
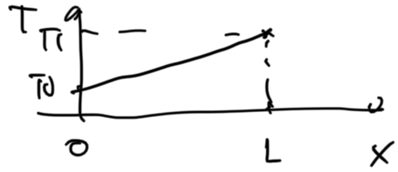
$$\frac{dQ}{dt} = -KA\frac{dT}{dx} \quad ; \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \tilde{k}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Física estatística e Termodinâmica

- Compreender o comportamento macroscópico a partir do comportamento dos constituintes microscópicos.

- Exemplo: barra metálica em regime estacionário, com extremidades a temperaturas fixas





Se retirarmos a fonte T_1, podemos medir $T(x,t)$...

- a experiência macroscópica é reprodutível! → Defini por T_0 e
- mas a configuração microscópica não é sempre a mesma! Há um grande número de configurações microscópicas compatíveis com as observações e restrições macroscópicas.

Postulados da física estatística:

Postulado 1: Há vários microestados (configurações microscópi compatíveis com um dado macroestado (estado macroscópico de equilíbrio) do sistema.

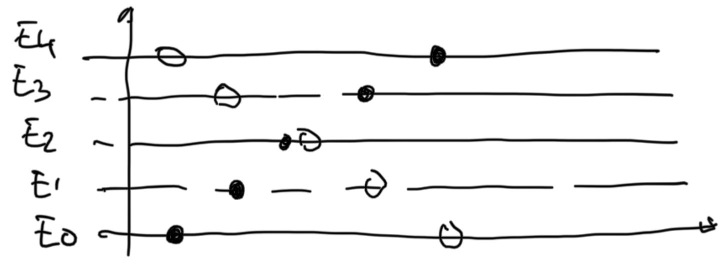
Postulado 2: princípio da equiprobabilidade a priori – todos os microestados compatíveis com um dado macroestado ocorrem com igual probabilidade.

Postulado 3: as grandezas macroscópicas (energia, por exemplo) obtêm-se como a média de quantidades microscópicas sobre todos os microestados do sistema.

Exemplo: sistema com níveis de energia discretos,

$E_0 = 0$, E_1, $E_2 = 2E_1$, $E_3 = 3E_1$, ...

2 partículas, Energia total $E = E_4$



5 microestados.

—————

Conjunto microcanónico: "conjunto" ≡ conjunto estatístico de microestados.

- sistema isolado, $E = cte$.

Normalmente consideramos que a energia do sistema está entre E e $E + \Delta E$, $\Delta E \ll E$

a probabilidade de encontrar o sistema num dado estado

$$P_m = \frac{1}{\Omega} a_m \quad , \quad a_m = \begin{cases} 1, & \text{se } E \leq E_m \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}$$

Condição de normalização : $\sum_m' P_m = 1$

$\sum' \frac{1}{\Omega} = 1$, $\sum'$: somatório feito nos estados com $E < E_m < E + \Delta E$

Ω : nº de estados com energia no intervalo $[E, E+\Delta E]$, <u>nº de estados acessíveis</u>

—— u ——

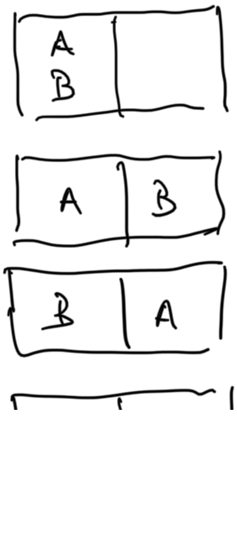
<u>Interpretação estatística da entropia</u>

2ª Lei $\longleftrightarrow$ irreversibilidade $\Delta S \geq 0$

$t=0$ $\qquad$ $t=0^+$ $\qquad$ $t \gg 0$

A 2ª Lei é uma Lei probabilística

Expansão livre de 2 moléculas:



	(N_E, N_D)	P_i
	$(2,0)$	$1/4$
	$(1,1)$	$2/4$
	$(0,2)$	$1/4$

	AB	(0,2)	1/4

$4 = 2^2$ microestados

Expansão livre de 4 moléculas

$2^4 = 16$ microestados

		(N_E, N_D)	P_i
AB CD		$(4, 0)$	$1/16$
BCD	A	$(3, 1)$	$4/16$
ACD	B		
ABD	C		
ABC	D		

$$\binom{4}{3} = \frac{4!}{3!(4-3)!} = \binom{4}{1}$$

$$= 4$$

$(2,2)$ $\quad \binom{4}{2} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = \frac{4 \times 3}{2} =$

$6/16$

$(1,3)$ $\quad 4/16$

$(0,4)$ $\quad 1/16$

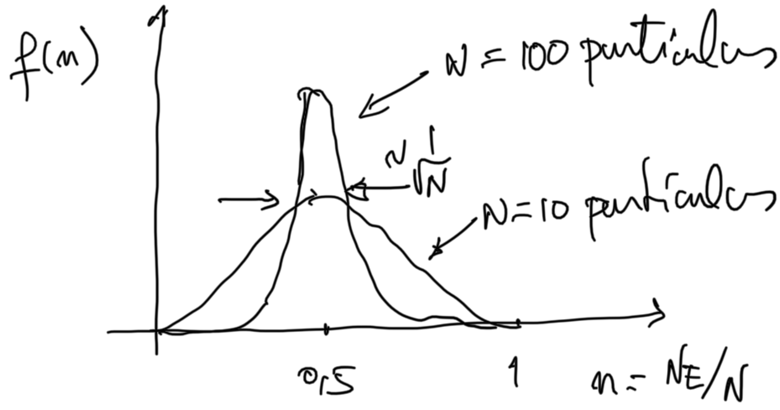
Expansão livre de N partículas:

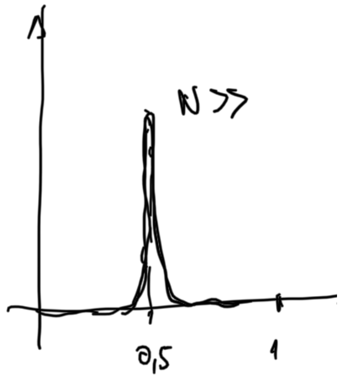
Nº total de microestados: 2^N

Nº configurações $(N_E, N_D) = \binom{N}{N_E} = \binom{N}{N_D} = \frac{N!}{N_E!(N-N_E)!} =$

Probabilidade de encontrar o sistema no macroestado (N_E, N_D): $P(N_E, N_D) = \frac{N!}{N_E!\,N_D!} \times \frac{1}{2^N}$

$$P(N,0) = \frac{1}{2^N} \quad , \; N \sim 10^{23}$$

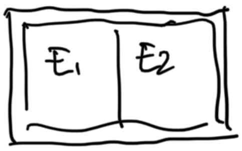




No equilíbrio termodinâmico o sistema encontra-se no macroestado correspondente ao maior número de microestados.
≡ estado de entropia máxima!

— " —

Para 2 sistemas que podem trocar energia: $E = E_1 + E_2 =$ cte



$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E_2)$$

A divisão (E_1, E_2) que maximiza Ω é

$$\frac{d\Omega(E_1,E_2)}{dE_1} = \frac{d}{dE_1}\left[\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2)\right] = \qquad dE = dE_1 + dE_2$$

$$= \frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1} \times \Omega_2(E_2) + \Omega_1(E_1)\underbrace{\frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2}\overbrace{\frac{dE_2}{dE_1}}^{-1}}_{d\Omega_2(E_2)}$$

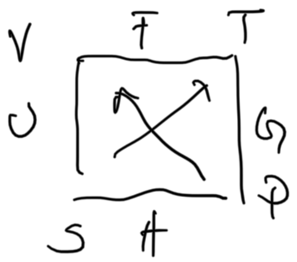
$$\frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_1}$$

$$= \frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1}\,\Omega_2(E_2) - \Omega_1(E_1)\,\frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2} \equiv 0$$

$$\frac{1}{\Omega_1}\frac{d\Omega_1}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_2}\frac{d\Omega_2}{dE_2}$$

$$\frac{d}{dE_1}\ln\Omega_1 = \frac{d}{dE_2}\ln\Omega_2 \quad \longleftrightarrow \quad T_1 = T_2$$

Definimos: $\beta = \frac{1}{KT} = \underbrace{\frac{d}{dE}\ln\Omega}$ (dimensões!)

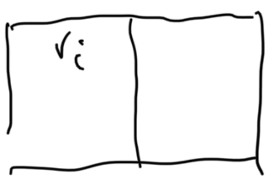


$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\longrightarrow \boxed{S = K\ln\Omega}$$

Expansão livre (gás ideal): $\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$$= NK\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$



Dividimos o espaço em células de volume H, N partícula

n! N

$$\Omega_i = \left(\frac{V_i}{H}\right)^N \quad ; \quad \Omega_f = \left(\frac{V_f}{H}\right)$$

$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln \Omega_f - k \ln \Omega_i =$$

$$= k \ln\left[\left(\frac{V_f}{H}\right)^N\right] - k \ln\left[\left(\frac{V_i}{H}\right)^N\right]$$

$$= Nk \left\{ \ln(V_f) - \cancel{\ln(H)} - \ln(V_i) + \cancel{\ln(H)} \right\}$$

$$= Nk \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

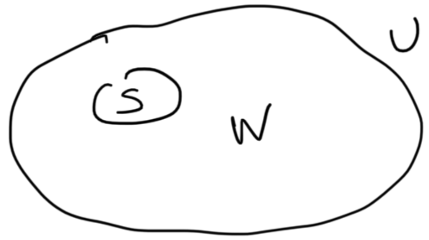
É o paradoxo de Gibbs ??? A ver...

· Conjunto canónico

· Sistema isolado (muito grande): U - Universo

· S - "nosso" subsistema,

... interage com o mundo exterior (W - fonte).



$$E_U = \text{cte}$$

$$E_U = E_S + E_W + E_{SW}$$

$$\simeq E_S + E_W$$

U: é representado pelo conjunto microcanónico

Qual a probabilidade de encontrar o subsistema S num estado m, caracterizado pela energia E_m?

→ W tem energia $E_W = E_U - E_m$

$$P_m = \frac{\Omega_W(E_U - E_m) \times 1}{\Omega_U(E_U)} \longrightarrow$$ proporcional ao número de microestados da fonte

$E_m \ll E_U$

Expandimos $\ln \Omega$

$$\ln\left[\Omega_W(E_U - E_m)\right] \simeq \ln\left[\Omega_W(E_U)\right] - \underbrace{\frac{\partial}{\partial E}\Big[\ln(\Omega_W(E))\Big]_{E=E_U}}_{\beta = \frac{1}{kT}} \times$$

$$\Omega_W(E_U - E_m) = \Omega_W(E_U)\exp(-\beta E_m)$$

$$P_m = \frac{\Omega_W(E_U)}{\Omega_U(E_U)} \exp(-\beta E_m)$$

$$\boxed{P_m = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_m) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)}$$

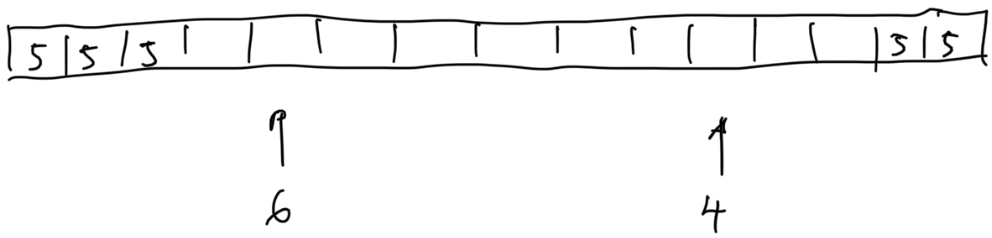
$$\sum_m P_m = 1 \longrightarrow \underbrace{\boxed{Z = \sum_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)}}_{\text{função de partição}}$$

função de partição

$$\langle E \rangle = \sum_m E_m f_m = \sum_m \frac{E_m \exp(-E_m/kT)}{Z}$$

$\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$: factor do Boltzmann

— " —

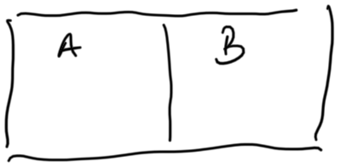


— " —

Paradoxo de Gibbs:

Não podemos tratar partículas iguais como se fossem distinguíveis!

$$\Omega_i = \left(\frac{V_i}{H}\right)^N \longrightarrow \Omega_i = \underbrace{\left(\frac{V_i}{H}\right)^N \frac{1}{N!}}_{\text{contagem correcta de Boltzmann}}$$



$N_A = N_B = N \quad V_i^A = V_i^B = V_i \; ; \; V_f^A = V_f^B = 2V_i$

$$\Omega_i^A = \left(\frac{V_i}{H}\right)^N \frac{1}{N!} \quad ; \quad \Omega_i^B = \left(\frac{V_i}{H}\right)^N \frac{1}{N!}$$

$$\Omega_f^A = \left(\frac{2V_i}{H}\right)^N \frac{1}{N!} \quad ; \ldots$$

gases diferentes

gases iguais:

$$\Omega_f = \left(\frac{2V_i}{H}\right)^{(2N)} \frac{1}{(2N)!}$$

$\ln N! \simeq N \ln N - N$ (aprox. Stirling)