

# **TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA**

**CONCEITOS BÁSICOS**

# 1. INTRODUÇÃO

Permitir fazer predições de propriedades de sistemas **MACROSCÓPICOS** usando apenas informações de sistemas **MICROSCÓPICOS**

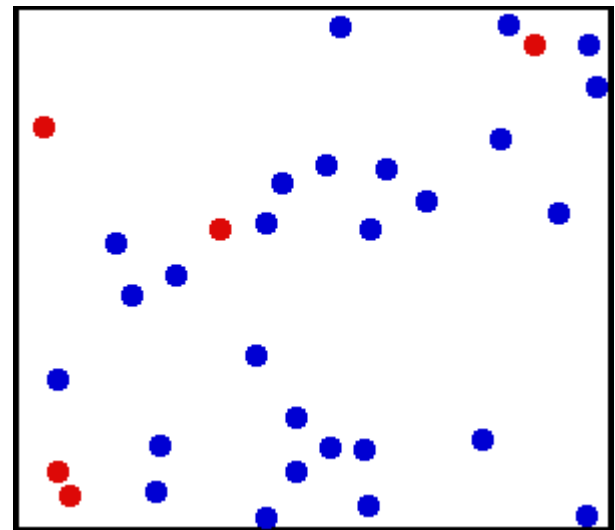
Ex:

- Calor específico;
- Constantes de equilíbrio;
- Equações de estado;
- etc...

# 1. INTRODUÇÃO

## Pressão de um gás em um reservatório:

- Resultado das colisões das moléculas com a parede;
- O somatório de muitas dessas colisões resulta em uma força (ou pressão) finita;
- Média de muitos eventos moleculares ao longo do tempo.



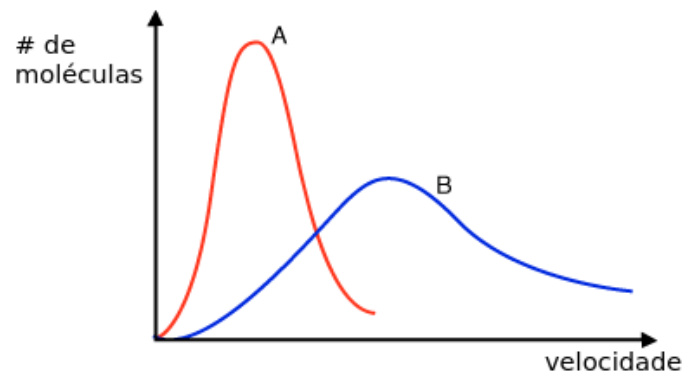
# 1. INTRODUÇÃO

Utiliza-se um esquema baseado na trajetória das moléculas (velocidade e posição):

- A cada colisão, nova trajetória é calculada;
- Colisões ocorrem a cada  $10^{-11}$  s;
- Propriedades **macro** são obtidas com as médias ( $t \rightarrow \infty$ ) de propriedades **micro**.

# 1. INTRODUÇÃO

- O cálculo de TODAS as médias para um número grande de moléculas ( $10^{24}$ , correspondente a 1L de gás) torna-se algo inviável;
- Utiliza-se a distribuição de velocidades das moléculas;
- Determinar distribuições de probabilidade e valores médios das propriedades considerando todos os possíveis estados.



# 1. INTRODUÇÃO

- Ao conjunto dos possíveis estados é dado o nome de **ENSEMBLE DE ESTADO**
- **CANÔNICO**: número de moléculas, volume e temperatura fixos (NVT);
- **MICRO CANÔNICO**: número de moléculas, volume e energia fixos (NVE);
- **GRAND CANÔNICO**: potencial químico, volume e temperatura fixos ( $\mu$ VT).

## 2. MICRO E MACRO ESTADOS

- **Estado macroscópico:** definido por um pequeno conjunto de parâmetros, tais como:
  - temperatura (ou energia);
  - volume;
  - numero de moléculas.
- **Estado microscópico:**
  - Descrito pelos vetores posição e velocidade de cada molécula:

$$(\underline{r}_1, \underline{v}_1, \underline{r}_2, \underline{v}_2, \dots, \underline{r}_n, \underline{v}_n)$$

## 2. MICRO E MACRO ESTADOS

**Para que um micro estado seja consistente com o macro estado observado:**

- Número de moléculas do micro estado deve ser o mesmo do macro estado;
- Todos os vetores posição  $\underline{r}_i$  devem estar contidos no volume  $V$ ;
- A energia calculada a partir do conceito de estados microscópicos deve ser igual àquela observada no estado macroscópico.



# 3. POSTULADOS DA MECÂNICA ESTATÍSTICA

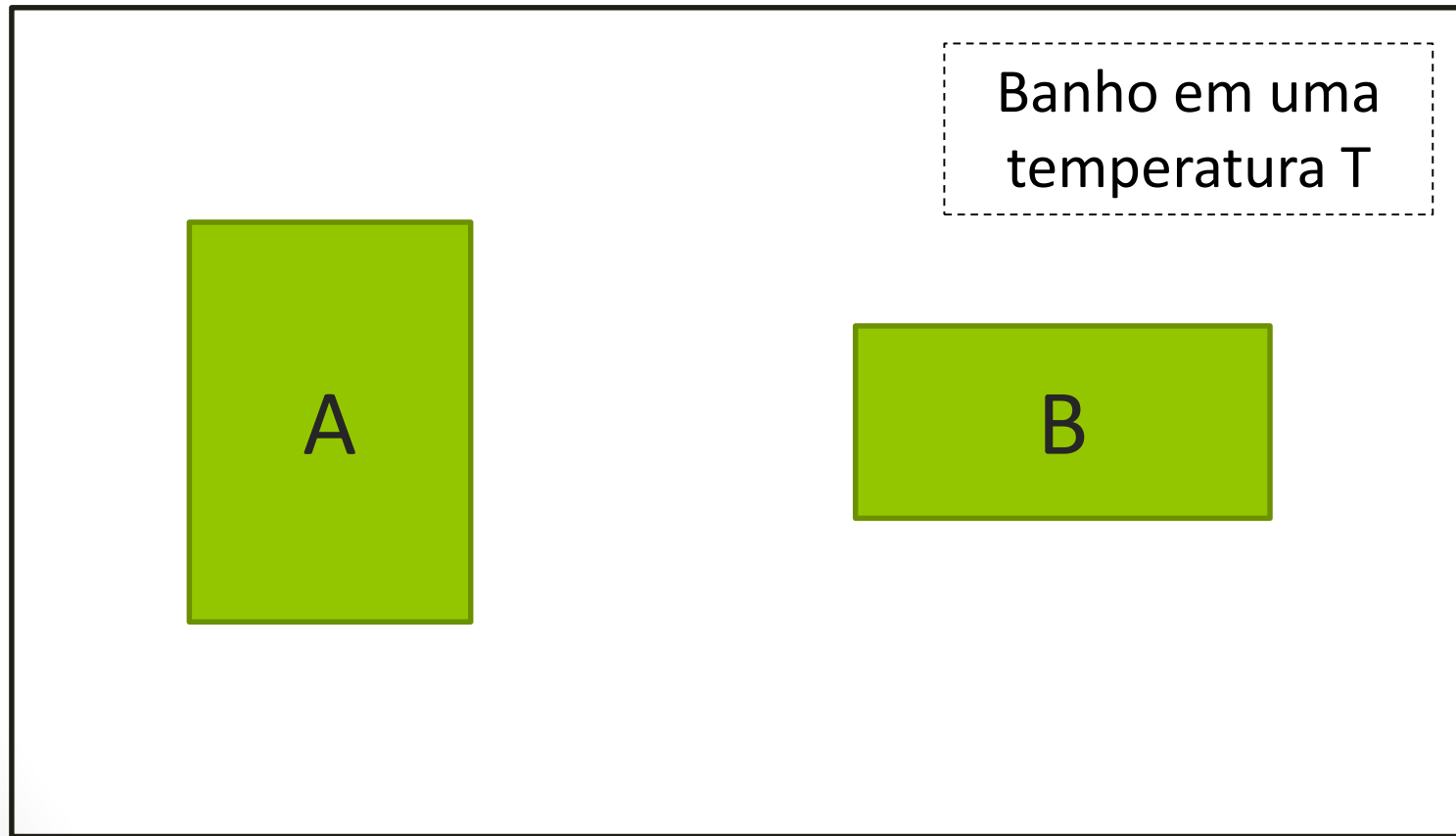
- Primeiro postulado:

*“Todos os microestados de um sistema de volume  $V$  que tenham a mesma energia e mesmo número de partículas são igualmente prováveis”*

- Segundo postulado:

*“A média temporal de qualquer propriedade em um sistema **macroscópico** real é igual ao valor médio dessa propriedade sobre todos os **microestados** desse sistema, sendo cada estado ponderado com sua probabilidade de ocorrência”*

# 4. DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DE BOLTZMANN



# 4. DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DE BOLTZMANN

(dedução no quadro)

# 4. DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DE BOLTZMANN

$$p_i(E_\alpha) = \frac{e^{-\beta E_\alpha}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

$$Q(N, V, \beta) = \sum_{\substack{\text{estados} \\ j}} e^{-\beta E_j}$$

$$p_i(E_\alpha) = \frac{e^{-\beta E_\alpha}}{Q(N, V, \beta)}$$

onde  $Q(N, V, \beta)$  é chamada de **função de partição canônica**.

# 5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

$$\bar{E} = U = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q(N, V, \beta)} = \sum_{\substack{\text{estados} \\ j}} E_j p_i(E_j)$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

k = constante de Boltzmann ( $1,38064852 \cdot 10^{-23}$  J/K);

T = temperatura absoluta.