

O ensemble microeconômico é a base do descritivo estatístico de sistemas macos. Ele permite descrever sistemas isolados e a princípio qualquer sistema pode ser aproximadamente isolado se ampliarmos o sistema o suficiente para englobar qualquer troco de energia.

Prem: em algumas situações o sistema em que estamos interessados não pode ser isolado. Do ponto de vista teórico tb vimos que este isolamento cria vínculos na energia que dificultam o cálculo da Ω de microestados (termos que fogem somos com certas restrições)

Uma situação comum é termos um sistema onde a temperatura é fixa. Ele está em contato com um reservatório térmico que troca energia com o sistema mas mantém seu T fixa e igual ao do reservatório.

Do ponto de vista de processos, no microeconômico temos controle sobre (E, V, N) que são variáveis independentes e a entropia é uma função delas $S(E, V, N)$. Como vimos o estado de equilíbrio é o que maximiza S . Daí se altera um pouco E num processo quasi-estático o mais estádico de equilíbrio é o que maximiza S .

Mas é na cosa onde não temos controle sobre E, V, N mas sobre T, V e N . Nesse caso E não é fixo e a energia do sistema pode estar mudando e tb seu entropio S . Assim elas não são boas grandes para descrever o estado do sistema no equilíbrio. Neste caso pode-se mostrar que a grandeza $F = E - TS$ faz o papel da entropia. Num processo onde há troca de energia com N e V fixos $\Delta F \leq 0$ do mesmo modo que $\Delta S \geq 0$ no microeconômico.

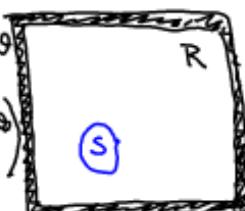
O estado de equilíbrio é aquele que minimiza F . F é chamada de energia livre que Helmholtz. O nome energia livre se deve ao fato de que o trabalho extraido do sistema num processo é sempre menor que ΔF . F é chamada de potencial termodinâmico e como veremos para cedo situações onde um dos parâmetros pode ser controlado (E, T, P, N, \dots) há um potencial associado. Note que são somente maneiras distintas, e mais convenientes, de descrever o mesmo sistema físico.

Assim queremos descrever um sistema físico com T fixa. Para isso iremos considerar o sistema e seu reservatório térmico que juntos são um sistema isolado. É equivalente a fazer numa região pequena de um sistema isolado.

Iremos provar como antes analisando o sistema conjunto $S+R$ no microeconômico

$$E_S + E_R = E_0 \quad (\text{momentaneamente ignorando a interação})$$

A prob. de encontrar S com E_S e R com energia E_R é



$$\Omega(S, E_R) \propto \Omega_{SR}(E_S, E_R) = \Omega_S(E_S) \Omega_R(E_R)$$

onde consideramos todos os microestados de $S+R$ como equiprováveis

Agora estamos interessados somente no estado do sistema, mas é mais fácil importar o estado do reservatório.

Qual é a prob. de encontrar o sistema num microestado específico j ? Ou seja, fixamos o microestado do sistema ($\Omega_S = 1$) e portanto fixamos sua energia + tb a energia de E_R .

$$\mathcal{P}(S \text{ em } j) \propto \Omega_R(E_0 - E_S^j)$$

\hookrightarrow # de microestados de R compatíveis com S fixo e microestado j com energia E_S^j

Ω_R descreve com E_S^j e por isso a prob. de encontrar o S com E_S^j decai com E_S^j

Introduzimos considerar que o reservatório é muito maior que o sistema:

$$E_S^j \ll E_R \text{ e portanto } E_S^j \ll E_0 \quad \forall j$$

Deste modo, podemos expandir $\Omega_R(E_0 - E_S^j)$ em termo de E_0 . Como de costume é mais conveniente expandir o $\ln \Omega_R$. Simplificando a notação usarei \mathcal{P}_j ao invés de $\mathcal{P}(S \text{ em } j)$

$$\ln \mathcal{P}_j = \ln c + \ln \Omega_R(E_0 - E_S^j)$$

\hookrightarrow const. de normalização

$$\approx \ln c + \ln \Omega_R(E_0) + \left. \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right|_{E_0} (-E_S^j) \\ + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right|_{E_0} (-E_S^j)^2$$

Usamos a definição microscópico de Boltzmann para o entropia

$$S = k_B \ln \Omega \rightarrow \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}$$

Tb consideramos que o termo de segundo ordem é desprezível no reservatório térmico

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_R}{\partial E^2} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T_R} \right) \approx 0$$

\hookrightarrow temp. do reservatório

Ou seja, a temp. do reservatório não muda quando ele troca energia com o sistema. Essa aproximação é boa para reservatórios muito maiores que o sistema: a energia fornha ou perdida pelo sistema altera muito pouco a sua temp. porque a energia é distribuída em um número muito grande de graus de liberdade. De modo de ver isso é em termos da capacidade térmica do reservatório que é muito grande devido ao seu tamanho. E como logo, um pedro de gelo em uma piscina cheia de H₂O a 25°C. A temp. de equilíbrio será 29.999... °C ou seja

podemos considerar que a temp. do piscino mais mudo é que o solo que assim tem a temp. original do piscino.
Neste sentido digo que o reservatório fixa a temp. do sistema.

Com essas considerações temos

$$\ln P_j \approx \ln c - \frac{1}{k_B T} E_j$$

$$P_j \approx c e^{-E_j/k_B T}$$

Como de costume a constante c pode ser obtida da normalização

$$\sum_i P_i = c \sum_j e^{-E_j/k_B T} = 1$$

$$c = \frac{1}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}} = \frac{1}{Z_1}$$

Introduzimos assim Z , que é chamado de função de partículas e como veremos terá um papel importante.

Em termos, temos

$$P_j = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{Z}$$

T é a temp. do reservatório que o sistema assume quando em eq. com R

Essa é a distribuição de probabilidade canônica ou de Boltzmann-Gibbs. O fator $e^{-E_j/k_B T}$ é chamado em geral de fator de Boltzmann.

Vemos que as microestados do sistema não são equiprováveis, mas que a prob. decai exponencialmente com a energia do microestado. Sóis os microestados do sistema todo que são considerados como igual prováveis.

Essa é a dist. de prob. de um sistema que não tem energia fixa mas sim uma temperatura, que no verdade é fixa por um reservatório.

P_j é a prob. de encontrar o sistema em um microestado específico. Mas em geral não temos um controle tão "fino" sobre o sistema e estamos interessados (ou só somos capazes), em saber qual a prob. de encontrar o sistema em um dado E , já que esta não está fixa. Como já vimos em outras coisas, em geral há vários microestados com a mesma energia e assim temos que somar sobre eles.

$$\Omega(E) = \sum_{j; E_j=E} P_j$$

$\sum_{j; E_j=E} \rightarrow$ soma sobre j tal que $E_j = E$

Essa soma vai contar o # de microestados com uma dada energia que já chamamos de $S(E)$ (rigorosamente $S(E)$ é o número de microestados com energia entre E e $E + \Delta E$ e $w(E)$ é a densidade de microestados com energia E , tal que $S(E) = w(E) \Delta E$).

Assim

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

onde usamos $\beta = \frac{1}{k_B T}$

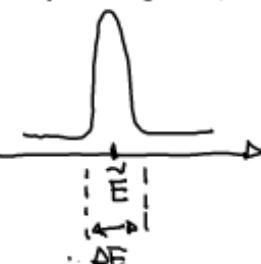
e Z pode ser escrito como $Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}$

$$\Rightarrow Z = \sum_E \left[\sum_{E_i \in E} \frac{\Omega(E_i)}{\Omega(E)} \right] e^{-\beta E}$$

Na verdade devemos falar sobre a prob. de encontrar o sistema com energia entre E e $E + \Delta E$ o que pode depender de ΔE . Mas como os sistemas e volos de ΔE não interfere nas predições de grandezas termodinâmicas no limite termodinâmico

Devemos notar que, apesar de S ser muito menor que R , se é um sistema macro com muitos graus de liberdade, portanto $\Omega(E)$ cresce rapidamente com E . Ao mesmo tempo $e^{-\beta E}$ cresce rapidamente com E . Logo $\beta(E)$ deve cair em um máximo pronunciado que se torna mais estreito à medida que S aumenta: $\Delta E \rightarrow 0$ com $N \rightarrow \infty$

Assim, de modo análogo as que vimos anteriormente, as flutuações na energia de S vão tender a zero no limite termodinâmico.



Vemos que isso leva a equilíbrio entre os enssembles no limite termodinâmico.

Re-fato o argumento usado aqui é o mesmo que usamos quando estudamos a eq. entre 2 sistemas. A situação é a mesma mas com um sistema (R) muito maior que o outro. Assim todos os argumentos se aplicam: há um vólo mais provável para E e no limite termodinâmico a distribuição se torna gaussiana com as flutuações relativas tendendo a zero. Naquele caso finkmos que é equilíbrio escrivendo quando

$$\frac{\partial \ln \Omega_S}{\partial E_S} \Big|_{\tilde{E}_S} = \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R} \Big|_{\tilde{E}_R}$$

$$\begin{aligned} \beta_S &= \beta_R \\ T_S &= T_R \end{aligned}$$

Vamos obter agora o máximo do $\beta(E)$ condicionado

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \Big|_{\tilde{E}} = \frac{\partial \Omega}{\partial E} e^{\beta E} - \beta \Omega e^{-\beta E} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial E} \Big|_{\tilde{E}} - \beta \Omega(\tilde{E}) \right) e^{-\beta \tilde{E}} = 0$$

$$\frac{1}{\Omega(\tilde{E})} \frac{\partial \Omega}{\partial E} \Big|_{\tilde{E}} = \beta$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \Big|_{\tilde{E}} = \beta$$

β é fixado pelo reservatório (β_R) e $\frac{\partial \ln Z}{\partial E} = \beta_s$.

Assim vemos que, e a energia mais provável é a mesma obtida antes; e que já era esperado. É tb tempo que a energia média é igual a essa mais provável: $\bar{E} = \bar{E}$.

Insistindo mais um pouco. Imagine que temos um sistema isolado com uma energia fixa E_0 e uma temp T_0 . Se eu coloco tal sistema em contato com um reservatório térmico que tb tem temp. $T_R = T_0$ o sistema irá agora ter energia que não estará mais fixa. Primeiro o valor mais provável de sua energia será \bar{E}_0 (sua energia fixa anterior). E no limite $N \rightarrow \infty$ as flutuações relativas irão a zero tornando a energia fixa e igual a anterior. Assim os enssembles são equivalentes.

A dist. microscópica é

$$\beta_{MC}(E) = S(E - E_0)$$

E a canônica (para $T_R = T_0$) é uma gaussiana com média E_0 que tende a uma delta, $\delta(E - E_0)$, para $N \rightarrow \infty$.

Note que é $\beta(E) \propto \sqrt{kT}$, que se torna uma gaussiana e não $P_j \propto e^{-\beta E_j}$ (prob. de um microestado específico)

Com P_j e $\beta(E)$ podemos calcular valores médios de qualquer outra grandeza do sistema e depois associar tais valores médios (e mais prováveis) com grandezas termodinâmicas e assim, obter a termodinâmica a partir de informações microscópicas. Essa é um maneiro de fazer a conexão micro/macro.

Vamos utilizar-lo para obter a energia média e analisar um pouco mais as flutuações.

Termos que

$$\bar{E} = \sum_j E_j P_j = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

$$\text{Notamos que } \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_j e^{-\beta E_j}}_Z = \sum_j -E_j e^{-\beta E_j}$$

Logo

$$\bar{E} = -\frac{\partial Z / \partial \beta}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Vemos que para obter \bar{E} só precisamos do cálculo de pontuações Z e não de todos os detalhes sobre a distribuição P_j . Veremos que a partir de Z pode-se obter qualquer grandeza termodinâmica.

Vamos obter \bar{E}^2 para então ter $\overline{DE^2} = \bar{E}^2 - \bar{E}^2$

Usando o mesmo "truque" duas vezes temos

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$\overline{\Delta E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2$$

notando que $\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$

Temos que

$$\overline{\Delta E^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\overline{E})$$

Agora iremos identificar \overline{E} com a energia interna do sistema dinâmico fazendo uma conexão macro/micro. Isso é válido no limite termodinâmico onde as flutuações de E em torno de \overline{E} são desprezíveis como já argumentado.

Assim

$$\overline{\Delta E^2} = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = K_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \quad \text{usei } \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{K_B T^2}$$

$$= N K_B T^2 C_V \geq 0 \quad \text{usei } \frac{\partial U}{\partial T} = C = N C_V$$

com C_V o calor específico a volume constante

Fico doido que C_V deve ser positivo para termos um máximo em \overline{E} ; e não um mínimo (termos um sistema termodinâmico estável: aumento de energia leva a aumento de T ; caso contrário não há equilíbrio)

As flutuações relativas ficam

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta E^2}}}{\overline{E}} = \frac{\sqrt{N K_B T^2 C_V}}{N u} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

onde u é a energia média por partícula $u = \overline{E}/N$.

Vemos que as flutuações relativas tendem a zero no limite $N \rightarrow \infty$ o que garante a conexão com a termodinâmica. No entanto, esse argumento é o mesmo utilizado quando estudarmos a interação entre dois sistemas. A única diferença aqui é que um deles (R) é muito maior que o outro e portanto seu T não varia.

Note tb que formamos o limite de $N_s \rightarrow \infty$, e portanto $N_R \rightarrow \infty$ deve ir para ∞ com a razão $N_R/N_s \gg 1$

Conexão micro / macro

Há vários maneirinhos de conectar as grandezas microscópicas com as macroscópicas.
Uma possibilidade é notar que

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \approx \max_E [\Omega(E) e^{-\beta E}]$$

Como $\Omega(E)$ é $e^{\beta E}$ tem um máximo bem pronunciado e este é exatamente a soma será dominada pelo termo no máximo E .
Podemos escrever:

$$\begin{aligned} Z &= \max [\exp(\ln \Omega(E) - \beta E)] \\ &= \max [-\beta \exp(E - k_B T \ln \Omega)] \\ Z &= \exp(-\beta \min [E - TS(E)]) \end{aligned}$$

Agora lembraremos que em um sistema com T fixa em equilíbrio a grandeza $F = U - TS$ é mínima tal como S é máximo quando E é fixo. Logo podemos conectar o valor mínimo de

$$\min E - TS = -\frac{1}{\beta} \ln Z \rightarrow F \text{ (energia livre de Helmholtz)}$$

Logo a conexão micro/macro no conjunto é

$$F(T, V, N) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln Z(T, V, N)$$

Rigorosamente a conexão só é válida no limite termodinâmico para as grandezas intensivas

$$f(T, v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} \rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta} \frac{\ln Z}{N}$$

E a partir de f (ou F) pode-se obter todos os outros termos dinâmicos (tal como a partir de S p/ sistemas isolados) só que

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = -S \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = -P \quad \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = \mu$$

Assim fizemos que a partir de Z pode-se obter todos os termos dinâmicos.

A função de partição faz o papel de Ω e F faz o papel de S no ensemble canônico! De fato tanto Ω como Z são uma contagem de microestados acessíveis com pesos probabilísticos de cada microestado.

Note que $F = F(T, V, N) = E - TS$ não depende do enrgio do sistema. Isso pq. $\partial F / \partial E_S = 1 - T_R \frac{\partial S_S / \partial E_S}{\partial E_S} = 1 - T_R / T_S$. Como estamos no equilíbrio $T_R = T_S$ e $\partial F / \partial E_S = 0$. Na verdade F é construída para não depender de E_S e sim de $T = \partial S / \partial E$.

Uma outra maneira de fazer a conexão é analisar o que ocorre no sistema quando este é submetido a um processo quasi-estacionário.

Considere que o sistema é caracterizado por um único parâmetro externo x (V, N ou campo magnético, etc...). Logo a energia do microestado j depende de x : $E_j(x)$. Num processo onde x é variado lentamente para $x + dx$ temos

$$\Delta E_j = \frac{\partial E_j}{\partial x} dx$$

Por definição, o trabalho feito pelo sistema é menor o valor médio de ΔE_j (não há troco de calor!)

$$dW = \sum_j (-\Delta E_j) P_j = \frac{\sum_j (-\partial E_j / \partial x) dx}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Notamos que

$$\sum_j \frac{\partial E_j}{\partial x} e^{-\beta E_j} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x}$$

Assim

$$dW = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} dx = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx$$

Do ponto de vista do termo dinâmico $dW = x dx$ com x a força generalizada: $x = -\partial V / \partial x$

Logo definimos a força generalizada média

$$\bar{x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x}$$

e associamos elo com \bar{x} do termo dinâmico e temos uma conexão micro/macro.

Poderemos também analisar o que ocorre com $\ln Z$ neste processo. Notando que Z é função de T e x : $Z(\beta, x)$

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta$$

usando a relocação acima

$$d \ln Z = \beta dW - \bar{E} d\beta$$

Poderemos reescrever em termos de dE as unões de $d\beta$

$$d \ln Z = \beta dW - d(\bar{E}\beta) + \beta d\bar{E}$$

$$d(\ln Z + \bar{E}\beta) = \beta(dW + d\bar{E}) \equiv \beta dQ$$

usamos a definição de calor

$$dQ = dW + d\bar{E}$$

Isto sugere a definição

$$S = k_B(\ln Z + \bar{E}\beta)$$

$$TS = k_B \bar{E} + \bar{E}$$

$$\bar{E} - TS = -k_B \ln Z$$

E identificando \bar{E} com V e usando que $F = V - TS$ recuperamos a relação

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

Reveremos mencionar que a definição de S acima está de acordo com a "original" $S = -k_B \ln \Omega$ no limite termodinâmico. Isso pode ser visto usando notação que $Z \approx \Omega(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}}$

$$S = k_B (\ln \Omega(\bar{E}) - \beta \bar{E} + \bar{E}\beta)$$

$$S = k_B \ln \Omega(\bar{E})$$

→ no limite termodinâmico grande E flutua muito pouco em torno de \bar{E} os dois definições de entropia coincidem.

Há uma outra maneira de escrever a entropia que permite uma conexão com teoria de informações, termos

$$S = k_B (\ln Z + \bar{E}\beta)$$

$$= k_B (\ln Z + \beta \sum_j E_j P_j)$$

Usaremos que $Z P_j = e^{-\beta E_j} \rightarrow -\beta E_j = \ln(Z P_j)$

$$S = k_B (\ln Z - \sum_j \ln(Z P_j) P_j)$$

$$= k_B (\ln Z - \sum_j \ln Z P_j - \sum_j \ln P_j P_j)$$

com $-\sum_j \ln Z P_j = -\ln Z \sum_j P_j = -\ln Z (1)$ já que $\sum_j P_j = 1$

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j$$

Esta é uma outra possível definição de entropia proposta por Gibbs. Ela também é chamada às vezes de entropia de Shannon já que foi proposta por Claude Shannon como um medida do quantitativo de informação contido numa distribuição de probabilidade. Essa conexão pode ser utilizada para argumentar em favor de uma interpretação em termos de teoria de informações para a entropia termodinâmica.

Note que $S = -k_B \ln P_j$ e que se $P_j = 1/N$ temos

$$S = -k_B \ln \frac{1}{N} = k_B \ln \Omega$$

que é a definição de Boltzmann.

Assim esta definição parece mais geral. Na verdade no discussão sobre qual a melhor definição para S , um dos

problemas da definição de Gibbs é que isso é um observador que tem alguma informação sobre o sistema as prob. poderiam se alterar e portanto alterar a entropia do sistema e consequentemente sua temperatura. O mero fato de se tornar consciente de uma informação sobre o sistema iria alterar uma propriedade física do sistema.

A definição acima permite um outro modo de justificar as diferentes distribuições de prob de cada ensemble. A ideia é usar um princípio do máximo ignorância (proposto por Jaynes). A distribuição de prob. P_j é aquela que maximiza a entropia $S = -k_B \sum P_j \ln P_j$; maximizando a ignorância sobre o sistema.

Pode-se mostrar, utilizando multiplicadores de Lagrange, que a distribuição P_j que maximiza S com as restrições de que

$$\sum_j P_j = 1 \quad \text{e} \quad \sum_j E_j P_j = V$$

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}$$

Ou seja obtemos a distribuição de Boltzmann-Gibbs diretamente sem considerar o sistema como parte de um sistema maior que está isolado. Isso pode-se mostrar que $P_j = \frac{1}{Z}$ maximiza S quando a única restrição é $\sum_j P_j = 1$.

Em resumo, um sistema cujo T é fixa é em geral mantido fixa pelo contato com um reservatório termico é descrito pelo ensemble canônico. Neste caso o procedimento é obter a função de partículas Z e fazer a conexão com a termodinâmica usando a relação $F = -(V\beta) \ln Z$. Para então obter todos os outros grandeços a partir de F .

Assim tudo se resume a contar microestados mas no caso do canônico com o peso $e^{-\beta E}$. Como veremos o canônico oferece a vantagem de que a contagem é mais fácil já que não há restrições sobre os microestados (vínculos) como no microeconômico.

Na verdade pode-se usar essa medida irrestrita mas com um peso como a aproximação de médias restritas a certos valores e esse método de aproximação tem grande utilidade.

Como já dissemos a dist. de prob. caracteriza completamente o sistema da ponte de vista estatística. Pode-se obter que se observar calculando seu valor médio. Mas tb vimos que no mundo de para obter as propriedades termo dinâmicas só precisamos das funções de partículas (Z ou Ω). Qual a vantagem então de conhecer a dist. de prob? Onde; que o sistema observado de interesse que não possuem correspondência com a termo dinâmicas. Exemplos são a prob. de encontrar um dodo partículo em determinada posição indep. de seu momento. Ou a distância média entre dois partículos, $\langle \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \rangle$ ou entre seus momentos. Tais observáveis são importantes e permitem estudar a ordem de organização do sistema (caracterizado a condensação ou formação de gotas por exemplo).

Sólido de Einstein

Vamos analisar de novo o modelo de Einstein para um sólido: N osciladores quânticos localizados e não interagentes, todos com a mesma frequência ω .

Mos agora vemos considerar que o sistema está em contato com um reservatório R (ou banho) térmico que troca energia com o sistema mas mantém sua temp. fixa e igual a de R. Em suma não temos controle sobre a energia do sistema, mas sim sobre sua T.

Como oscilador só pode assumir alguns valores para a energia

$$E_i = \left(\frac{1}{2} + m_i\right) \hbar \omega \quad \text{com } m_i = 0, 1, 2, \dots$$

↳ possíveis níveis → chamado de quanta de energia do oscilador.

- O microestado do codo oscilador é dado por m_i e logo o microestado do sistema é dado pelo lista $\{m_1, m_2, \dots, m_N\}$
- A energia total fixa

$$E(\{m_i\}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} + m_i\right) \hbar \omega$$

No microcanônico Junto mos que obter o # de microestados compatíveis com uma dada energia: como distribuir os quanta de energia entre os osciladores mantendo E fixa.

Aqui somamos TODOS os microestados possíveis para todos os possíveis valores de energia; com o peso de Boltzmann.

A função de partição fixa

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

Somar sobre E é somar sobre todos os possíveis microestados

$$Z = \sum_{\{m_i\}} e^{-\beta E(\{m_i\})} = \sum_{m_1=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_i (1/2 + m_i) \hbar \omega}$$

↳ somas são independentes, não há correlação entre os m_i só que E não está fixa.

de como não há restrição sobre as somas e não há energia de interações as somas se fatoram. Temos

$$Z = \sum_{m_1=0}^{\infty} e^{-\beta (1/2 + m_1) \hbar \omega} \sum_{m_2=0}^{\infty} e^{-\beta (1/2 + m_2) \hbar \omega} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} e^{-\beta (1/2 + m_N) \hbar \omega}$$

Cada soma é igual e assim

$$Z = Z_1^N$$

com

$$Z_1 = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta (1/2 + m) \hbar \omega} \rightarrow \text{função de partição de um único oscilador.}$$

Sempre que tratarmos sistemas não interagentes teremos isso "fatores cães" da função de partículas.
O problema se resume ao problema de 1 partícula

Poderemos obter Z_1

$$Z_1 = e^{-\beta \hbar w/2} \sum_{m=0}^{\infty} \underbrace{(e^{-\beta \hbar w})^m}_{\text{uma PG}}$$

$$S = \sum_{m=0}^{\infty} a^m = 1 + a + a^2 + \dots$$

$$S = 1 + a(1 + a + a^2 + \dots)$$

$$S = 1 + a$$

$$S(1-a) = 1 \rightarrow S = 1/(1-a)$$

Logo

$$Z_1 = \frac{e^{-\beta \hbar w/2}}{1 - e^{-\beta \hbar w}} = \frac{z}{\operatorname{senh}(\beta \hbar w/2)}$$

Assim vemos que a soma de los combinações é mais simples e não envolve somas restritas que levam a problemas de combinatorio.

Todo a informação microscópica está contida em Z . Agora precisamos fazer a conexão com a termodinâmica usando

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta} \frac{\ln Z}{N}$$

Termos então

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta N} \left[N \ln \frac{e^{-\beta \hbar w/2}}{1 - e^{-\beta \hbar w}} \right]$$

$$f = -k_B T \left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar w}{k_B T} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar w}) \right] = \frac{\hbar w}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta \hbar w})$$

E a partir de f pode-se obter todas as propriedades termodinâmicas do sistema.

Em particular a entropia por átomo é

$$s(T) = -\frac{\partial f}{\partial T} \quad (\text{note o sinal -; lembrando } f = u - Ts)$$

Le note que, coloquei a dependência em T para enfatizar que essa é a variável independente que controlamos e não u como no microscópico

Derivando termos

$$\begin{aligned} s(T) &\approx - \left[k_B \ln(1 - e^{-\beta \hbar w}) + k_B T \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar w}} (-e^{-\beta \hbar w}) \left(\frac{\hbar w}{k_B T^2} \right) \right] \\ &= -k_B \ln(1 - e^{-\beta \hbar w}) + k_B \left(\frac{\hbar w}{k_B T} \right) \frac{e^{-\beta \hbar w}}{1 - e^{-\beta \hbar w}} \end{aligned}$$

Note que no microscópico temos $s(u)$ e não $s(T)$ e por

As expressões para $S(T)$ e $U(T)$ parecem diferentes. Mas se obtemos $U(T)$ ou $T(U)$ podemos ver que elas são equivalentes.

A partir de $S(T)$ pode-se obter o calor específico

$$c = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (c \equiv \partial U / \partial T \text{ mas } \Delta U = \Delta Q = T \Delta S \text{ à V const})$$

$$c = K_B T \left[\frac{-1}{1 - e^{-\beta \hbar w}} (-e^{-\beta \hbar w}) \left(\frac{\hbar w}{K_B T^2} \right) - \frac{\hbar w}{K_B T^2} \frac{e^{-\beta \hbar w}}{1 - e^{-\beta \hbar w}} + \frac{\hbar w}{K_B T} \frac{-1}{(e^{-\beta \hbar w} - 1)^2} (-e^{-\beta \hbar w}) \left(\frac{\hbar w}{K_B T^2} \right) \right]$$

$$c = K_B \left(\frac{\hbar w}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{-\hbar w / K_B T}}{(e^{-\hbar w / K_B T} - 1)^2}$$

mais você pode verificar que o resultado é o mesmo obtido no ensaio microscópico tb

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial (Nf)}{\partial N} = f = \frac{F}{N}$$

$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = 0 \rightarrow$ esperado já que no nosso modelo os volumes estão fixos e não exercem pressão.

Pode-se obter tb a energia interna por essa lógica. Ela está associada a energias médias do ensemble. E como já vimos, apesar da energia não estar fixa as flutuações em torno do média tendem a zero no limite $N \rightarrow \infty$ e portanto pode-se associar U com \bar{E} .

Há dois modos de obter $U(T)$. Usando $f = u - TS$ e as expressões obtidas para $f(T)$ e $S(T)$. Ou pode-se calcular diretamente \bar{E} . Como vimos

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \rightarrow u = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Assim

$$\begin{aligned} u &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\frac{e^{-\beta \hbar w / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar w}} \right) \right] \\ &= - \left[-\frac{\hbar w}{2} - \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar w}} (-e^{-\beta \hbar w}) (-\hbar w) \right] \end{aligned}$$

$$u(T) = \frac{\hbar w}{2} + \frac{\hbar w}{e^{\beta \hbar w} - 1}$$

Tb. pode-se verificar que o resultado é igual ao obtido no microscópico (ou se usarmos $f = u - TS$)

Em suma as propriedades físicas do sistema são as mesmas em ambos os enssembles, que são somente diferentes maneiras de descrever o mesmo sistema.

Como anteriormente vemos que

no limite de

$$\text{classico: } k_B T \gg \hbar \omega$$

$$\text{báx T: } k_B T \ll \hbar \omega$$

$$U(T) \rightarrow k_B T \text{ e } C_v \text{ const}$$

$U(T) \rightarrow \hbar \omega / 2$ que é a energia de ponto zero ou do vócuo quântico

Por último temos que todos os osciladores são idênticos. Logo

$$\overline{H} = \overline{\sum_i H_i} = N \overline{H_i}$$

Assim

$$\overline{E_i} = \overline{H_i} = \overline{H} = u$$

$$\overline{E_i} = \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right]$$

A energia média dos osciladores i que não depende de i : igual p/ todos os osciladores

Mas

$$E = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + n \right)$$

descontei o índice i , já que são todos iguais

Logo

$$\overline{E} = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \overline{n} \right)$$

e

$$\overline{n} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

\overline{n} , é o número quântico médio de cada oscilador. Ou seja, é o nível médio (ou \bar{n} de quantas) de excitação dos osciladores a temp. T .

Esse resultado já tinha aparecido na microeconomia, mas foi obtido de maneira mais difícil. Ele tb irá aparecer no estudo de boses

Partículas com 2 níveis de energia

N partículas não interageentes e em equilíbrio com um reservatório a temp. T.

Cada partícula pode ter duas energias $E_1 = 0, E_2 = E > 0$.

A energia total do sistema não é fixa e pode variar; que esta fixa é seu T.

O microestado é dado por uma lista com o valor de da energia de cada partícula: $\{E_{j1}, E_{j2}, \dots, E_{jN}\}$

$$\text{A energia total do sistema é } E(\{E_{jk}\}) = \sum_{k=1}^N E_{jk}$$

Assim a função de partição é:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_E \exp[-\beta E(\{E_{jk}\})] \\ &= \sum_E \exp\left[-\sum_{k=1}^N \beta E_{jk}\right] \\ &= \sum_{\substack{j_1, j_2, \dots, j_N \\ j_k = 1, 2}} \exp\left[-\sum_{k=1}^N \beta E_{jk}\right] \\ &\quad (\because j_k = 1, 2) \\ &= \prod_{j_1, \dots, j_N} \exp[\beta E_{jk}] \\ &= \prod_{j_1} \exp[-\beta E_{j1}] \prod_{j_2} \exp[-\beta E_{j2}] \dots \prod_{j_N} \exp[-\beta E_{jN}] \end{aligned}$$

A somatório fatoriza pq' que as partículas não interagem

$$\begin{aligned} &= \left(\prod_j \exp[-\beta E_j] \right)^N \\ &= Z_1^N \end{aligned}$$

com

$$Z_1 = \frac{\exp[-\beta(0) - \beta E]}{1 + \exp[-\beta E]}$$

p' Note que muitas microestados tem a mesma energia E. De fato haveriamos obtido no microcanônico que

$$J_L(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad \text{com } N_1 \text{ e } N_2 \text{ de partículas com energia } E_1 \text{ e } E_2 \text{ respetivamente}$$

E com isso poderíamos usar a expressão

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

E a soma em E se forma uma soma em $N_1 + N_2$

$$Z = \sum_{\substack{N_1, N_2=0 \\ N_1+N_2=N}}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} e^{-\beta N_2 E} = \sum_{N_2=0}^N \frac{N!}{(N-N_2)! N_2!} \frac{(e^{-\beta E})^{N_2}}{P} \frac{1}{q}$$

$Z = (1 + e^{-\beta E})^N$
que é o mesmo resultado obtido anteriormente.

Como já vimos a partir de Z podemos obter todos os propriedades termodinâmicas. Primeiro obtemos a energia livre de Helmholtz por partículo.

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta N} \ln Z$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta N} \ln (1 + e^{-\beta E})$$

$$f = -k_B T \ln (1 + e^{-\beta E})$$

Logo podemos obter a entropia por part.

$$S(T) = -\frac{\partial f}{\partial T} = k_B \ln (1 + e^{-\beta E}) + k_B T \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} \left(\frac{E}{k_B T^2} \right)$$

$$= k_B \ln (1 + e^{-\beta E}) + \frac{E}{T} \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}}$$

e o calor específico

$$c = T \frac{\partial S}{\partial T} = T k_B \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} \left(\frac{E}{k_B T^2} \right) - T \frac{E}{T^2} \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} + T \frac{E}{T^2} \frac{-e^{-\beta E}}{(1 + e^{-\beta E})^2} \left(\frac{E}{k_B T^2} \right)$$

$$= k_B \left(\frac{E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\beta E}}{(1 + e^{-\beta E})^2}$$

$$c = k_B \left(\frac{E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\beta E}}{(1 + e^{-\beta E})^2}$$

→ estudo os lim
 $T \rightarrow +\infty$

Essa expressão é igual a obtida no caso microcanônico.

Também podemos obter a energia por partículo usando $f = u - Ts$

$$u = f + Ts = \frac{E e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}}$$

que tb é igual a obtida para o microcanônico

Porém note que neste caso a energia do sistema não está fixa e pode variar. No caso do microcanônico a energia do sistema estava fixa, mas a de um partículo poderia variar e atribuirmos prob. para encontrar a partíulo com energia E_i .

No caso do canônico podemos considerar diretamente um único partículo e a prob. de encontrá-lo nos níveis $E_1=0$ e $E_2=E$ é

$$\mathcal{P}(E_1) = \frac{1}{Z} \quad \mathcal{P}(E_2) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$$

$$\text{com } Z_1 = 1 + e^{-\beta E} Z_2$$

Para $E > 0$ ($\beta < 0$) temos $\mathcal{P}_1 > \mathcal{P}_2$, ou seja o nível de menor energia sempre está mais provável.

Nos casos limites temos

para $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) : $P_1 \rightarrow 1$ e $P_2 \rightarrow 0$: todos os partículas estão no nível mais baixo (estado fundamental),

para $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$) : $P_1 \rightarrow 1/2$ e $P_2 \rightarrow 1/2$: os 2 níveis estão igualmente populados

Por último podemos obter $s(u)$ eliminando T em $s(t)$.

$$s(t) = k_B \ln \left[1 + e^{-\beta \epsilon} \right] + \frac{\epsilon}{T} \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

usando $u(t)$ temos

$$u(t) = \frac{\epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}} \rightarrow u(t) = \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} + 1}$$

$$\begin{aligned} u(t) e^{\beta \epsilon} &= \epsilon - u(t) \\ \ln u + \beta \epsilon &= \ln(\epsilon - u) \\ \beta \epsilon &= \ln \frac{\epsilon - u}{u} \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{1}{\epsilon} \ln \left(\frac{\epsilon - u}{u} \right)$$

Logo

$$\begin{aligned} s(t) &= k_B \ln \left[\frac{e^{-\beta \epsilon}}{u} \right] + k_B \ln \left(\frac{\epsilon - u}{u} \right) \frac{u}{\epsilon} \\ &= k_B \left[\ln \frac{\epsilon}{u} - \beta \epsilon + \frac{u}{\epsilon} \ln \left(\frac{\epsilon - u}{u} \right) \right] \\ &= k_B \left[\ln \frac{\epsilon}{u} - \ln \left(\frac{\epsilon - u}{u} \right) + \frac{u}{\epsilon} \ln \left(\frac{\epsilon - u}{u} \right) \right] \\ &= k_B \left[\ln \frac{\epsilon}{u} + \left(\frac{u}{\epsilon} - 1 \right) \ln \left(\frac{\epsilon - u}{u} \right) \right] \\ &= k_B \left[\ln \frac{\epsilon}{u} + \left(\frac{u}{\epsilon} - 1 \right) \left(\ln \frac{\epsilon}{u} + \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \right) \right] \\ &= k_B \left[\frac{u}{\epsilon} \ln \frac{\epsilon}{u} - \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \right] \end{aligned}$$

$$s(t) = -k_B \frac{u}{\epsilon} \ln \frac{u}{\epsilon} - \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right)$$

Pode-se checar que esse resultado é igual ao obtido na microeconomia, mostrando assim uma vez a equivalência entre os sistemas.

Conexão entre os enssembles

Vamos estudar de modo um pouco mais formal e matemático a equivalência entre os enssembles microeconômico e econômico.

Temos a seguinte correspondência

	microeconômico	econômico
controle	E	T
potencial	S	F
função de partição	Ω	Z

Reveremos notar que as variáveis do lado esquerdo e direito estão conectados. $T = \partial E / \partial S$ por exemplo e digamos que $T \in E$ são variáveis conjugadas.

A além disso $S \in F$ estão relacionados por uma transformação de Legendre: uma é a transf do guto. Sem entrar em detalhes, a transformada de legendre é uma transformada como a de Fourier ou laplace. Ou seja conhecer a função ou seu transformado é equivalente pq se a partir de um pode-se obter o outro: as duas contêm a mesma informação, são somente modos distintos de representar. Isso justifica matematicamente o fato de $S \in F$ conterem a mesma informação sobre o sistema.

Agora qual a relação entre Ω e Z ? Para analisar isso vamos considerar um sistema clássico usando o espaço de fases.

A prob. de prob. de encontrar o sistema com um microestado numa regiões $d^{3N}q d^{3N}p$ centrado em $\vec{q} = \vec{p} = 0$

$$dP(q, p) \propto \frac{e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})}}{Z} d^{3N}q d^{3N}p$$

A prob. do sistema ter energia entre E e $E + \delta E$ é

$$dS(E) = \int_{E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \delta E} d^{3N}q d^{3N}p \frac{e^{-\beta E}}{Z}$$

Para SE pequeno pressumos $e^{-\beta E}/Z$ do integral

$$dP(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z} \int_{E \leq H \leq E + \delta E} d^{3N}q d^{3N}p$$

↳ volume em um círculo de espaço de fase de espessura δE

No microeconômico haveríamos chamado essa integral de $\Omega(E)$ - E vimos que

$$\Omega(E) = W(E) dE$$

↳ dimensão de estados

Assim

$$dP(E) = w(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z} dE$$

Tb podemos obter a função de partição usando $\int_0^\infty dP(E) = 1$.

$$Z = \int_0^\infty dE w(E) e^{-\beta E}$$

Assim temos uma relação entre $w(E)$ e Z : dado $w(E)$ pode-se obter Z . Pode-se obter tb uma relação inversa: obter $w(E)$ a partir de Z .

Antes de prosseguir note que a relação é entre Z e $w(E)$ e não $\Omega(E)$. Mas $\Omega(E)$ e $w(E)$ estão diretamente relacionados. As vezes até confundimos os dois.

$\rightarrow Z(T, V, N)$

Note que a relação entre $w(E)$ e $Z(\beta)$ é uma por um transformada de Laplace. Mas p/ a transf. estar bem definida β deve ser complexo. Assim temos que trocar β como um simples parâmetro (sem conexão c/ temp.) e estende-lo para o plano complexo e considerar a continuidade analítica de $Z(\beta)$ no plano complexo β . Neste caso

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE g(E) e^{-\beta E}$$

é uma função analítico de β com $\text{Re}[\beta] > 0$ para garantir que a integral é limitada para \forall valor de E .

Pode-se então fazer a transformada inversa para obter

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta Z(\beta) e^{\beta E}$$

com $\beta = \beta' + i\beta''$ e β' fixa e análoga mas positivo: $\beta' > 0$

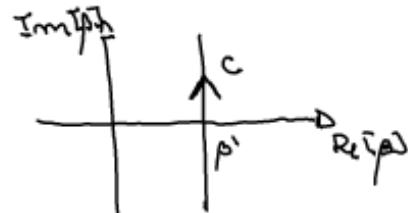
Assim esta tecemos uma relação formal entre os dois ensembles mostrando que eles correspondem a mesma informação.

Pode-se ir além e mostrar que as transfs. de Laplace e Legendre estão relacionadas no limite termo dinâmico (veja a discussão na Ann. J. Phys. 77, 614 (2005)).

Breve digressão sobre a. transf. de Laplace inversa

Para obter a transf. inversa multiplicamos os dois lados por $e^{\beta E}$ e integramos no contorno C do plano complexo com $\beta = \beta' + i\beta''$ e $\beta', \beta'' \in \mathbb{R}$ mas $\beta' > 0$

$$\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta Z(\beta) e^{iE} = \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta \int_0^\infty dE g(E) e^{\beta(E-iE)}$$



No contorno C $d\beta = id\beta''$ (β' é fixo)

Como o integrande é analítico podemos trocar a ordem de integrações da lida direita

Termos

$$\int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta \ e^{\beta(E' - E)} = i \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' \ e^{\beta' + i\beta''(E' - E)}$$

$$= i e^{\beta'(E' - E)} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' e^{i\beta''(E' - E)}$$

$$\rightarrow i e^{\beta'(E' - E)} \frac{2\pi}{2\pi} \delta(E' - E)$$

Ficamos com

$$\int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta \ Z(\beta) e^{\beta E'} = \int dE \ g(E) 2\pi i e^{\beta'(E' - E)} \delta(E' - E)$$

$$= 2\pi i g(E')$$

Por fim

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta \ Z(\beta) e^{\beta E}$$
