

Aula 3

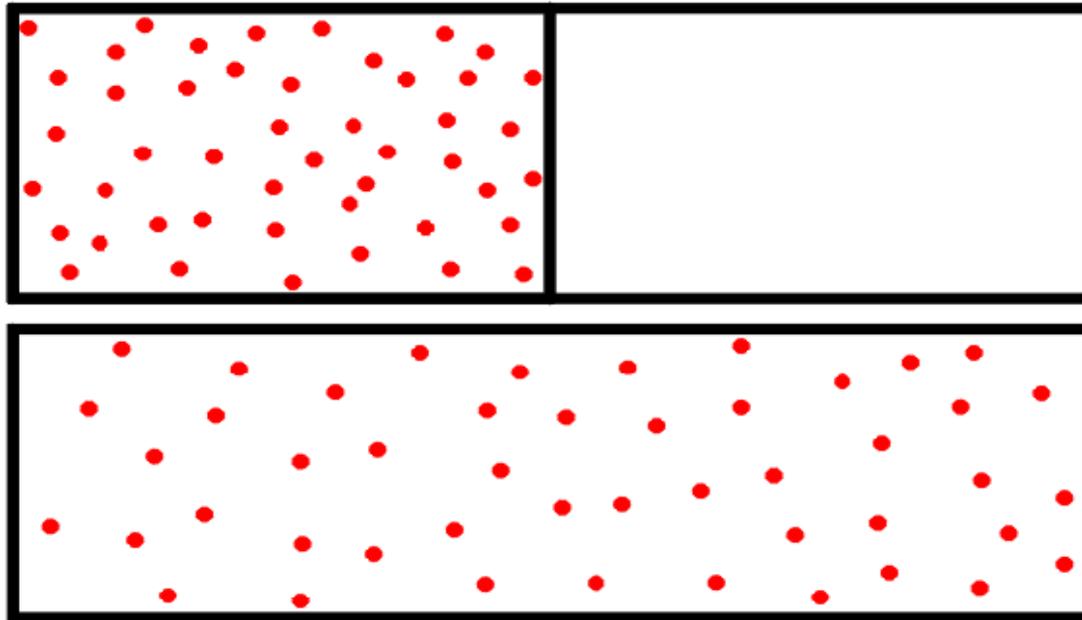
- Ludwig Boltzmann em Viena, Áustria
- J. Willard Gibbs em New Haven, Connecticut
- origens do formalismo da física estatística -

Silvio Salinas

IF-USP

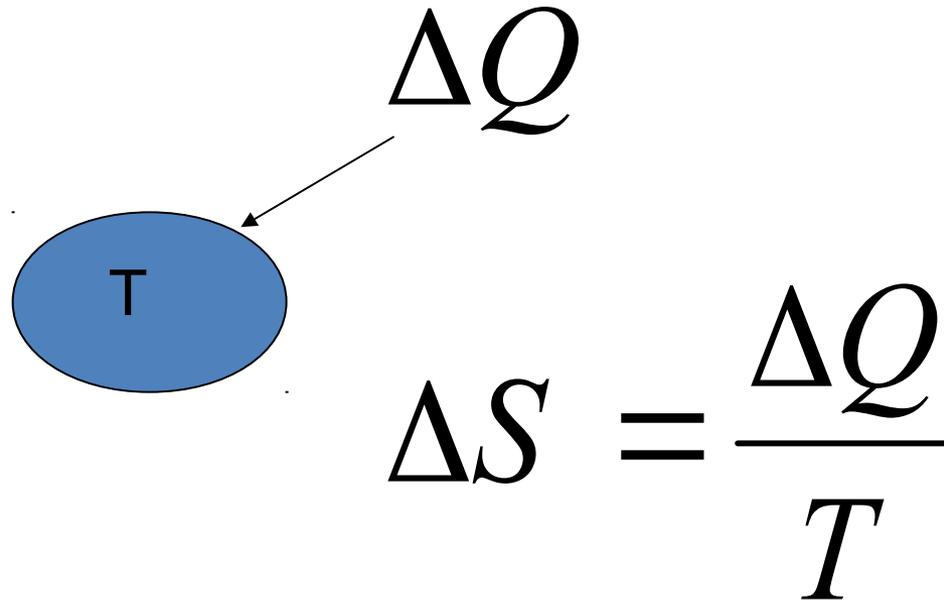
Blumenau, agosto de 2018

A entropia é a força motora dos processos naturais



$$\Delta S = k_B N \ln(2)$$

Definição de entropia
Rudolf Clausius, 1865



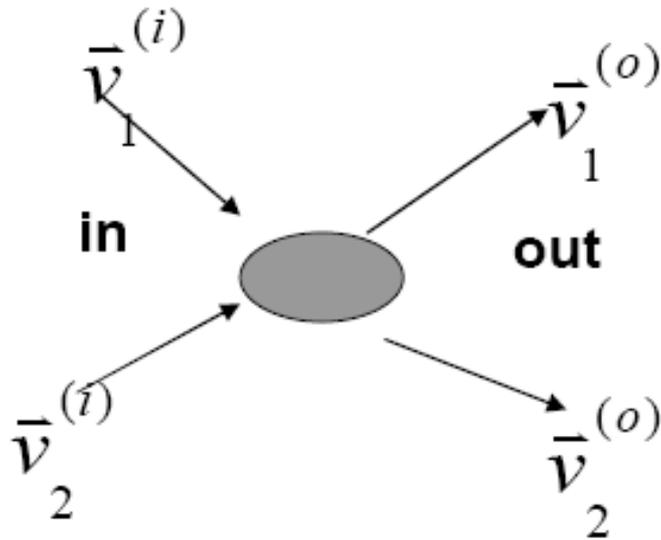
The diagram illustrates the definition of entropy change. It features a blue oval containing the letter 'T'. An arrow points from this oval to the denominator 'T' in the equation $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$. The symbol ΔQ is positioned above the fraction line, and the symbol ΔS is positioned to the left of the equals sign.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

ΔQ calor

T Temperatura absoluta - Lord Kelvin, 1848

Ludwig Boltzmann, em Viena, 1872



$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{v}_1, t) = \widehat{O} f(\vec{v}_1, t)$$

- conservação de momento e de energia cinética

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{v}_1, t) = \pi a^2 \int d^3 \vec{v}_2 |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \{f(\vec{v}_1, t) f(\vec{v}_2, t) - f(\vec{v}'_1, t) f(\vec{v}'_2, t)\}$$

- equilíbrio

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{v}_1, t) = 0 \implies f_o(\vec{v}_1) f_o(\vec{v}_2) = f_o(\vec{v}'_1) f_o(\vec{v}'_2)$$

ou

$$\ln f_o(\vec{v}_1) + \ln f_o(\vec{v}_2) = \ln f_o(\vec{v}'_1) + \ln f_o(\vec{v}'_2)$$

$$\ln f_o(\vec{v}_1) = A + B \vec{v}_1 + C \vec{v}_1^2 \implies \text{distribuição de Maxwell}$$

- teorema H

$$H(t) = \int d^3\vec{v} f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t)$$

com

$$\frac{d}{dt} H(t) \leq 0$$

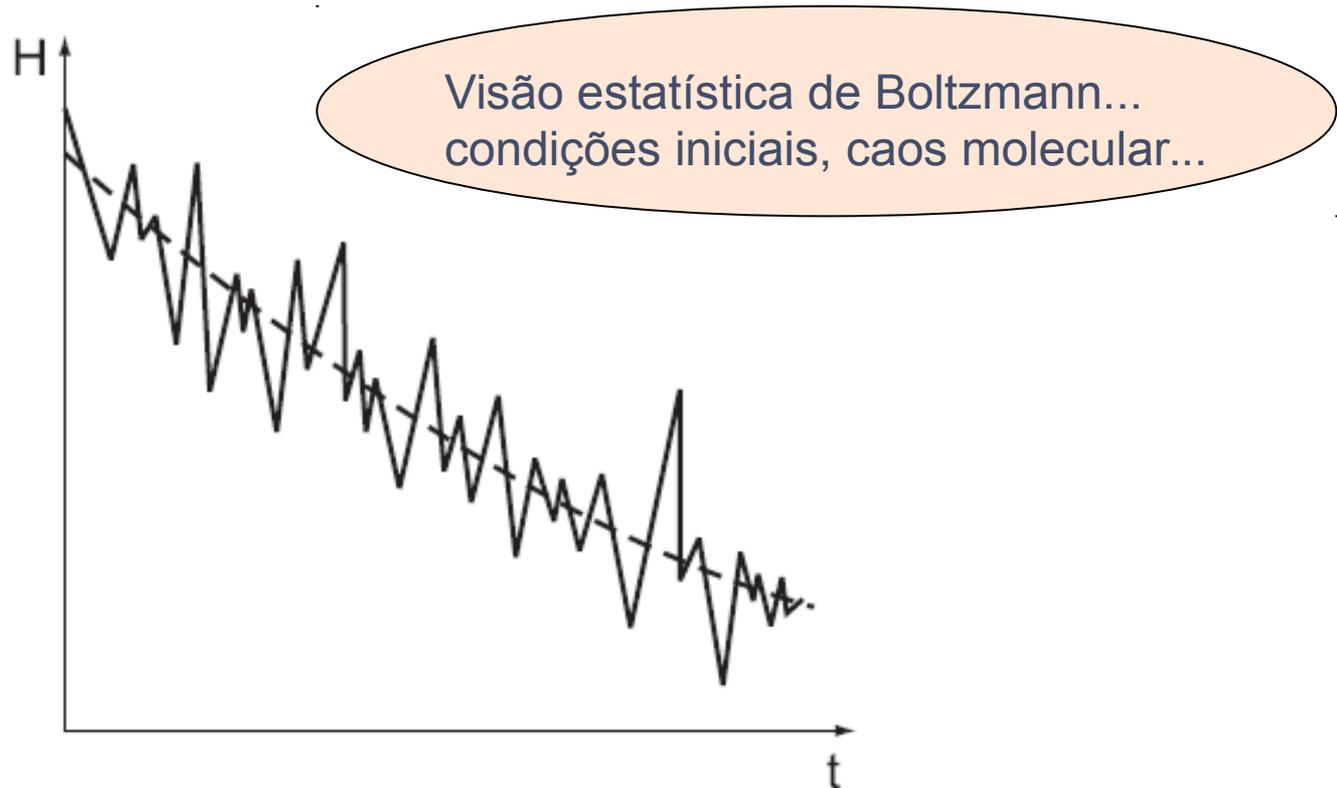
$$\frac{d}{dt} H(t) = 0 \iff \text{distribuição de Maxwell}$$

Boltzmann mostra que a função H, no equilíbrio, multiplicada por uma constante dimensional, fornece a expressão da entropia (de Clausius) do gás ideal



-Como seria a forma da função H ?

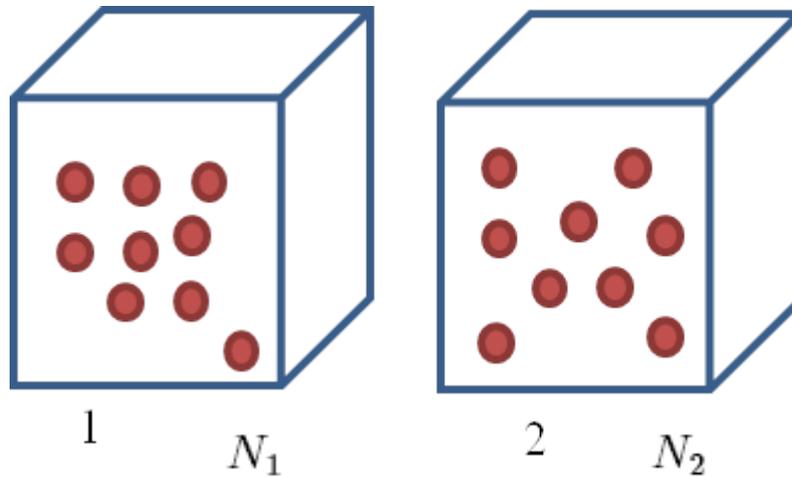
-Como explicar os paradoxos da irreversibilidade (leis da mecânica são reversíveis) e da recorrência (teorema de Poincaré)??



Como é que se atinge o equilíbrio? (a partir de uma configuração muito particular)

Modelo das urnas de Paul e Tatiana Ehrenfest – Phys. Z. 1907

N bolas numeradas (de 1 a N), duas urnas, e uma roleta

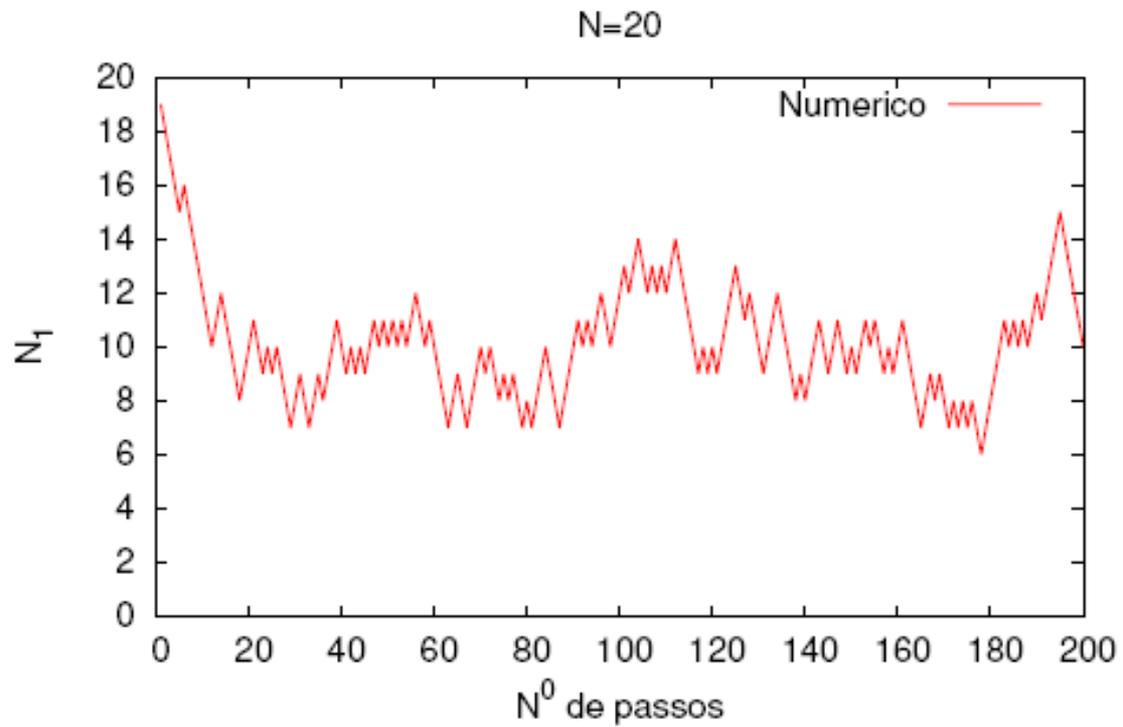


N balls

$$N_1 + N_2 = N$$

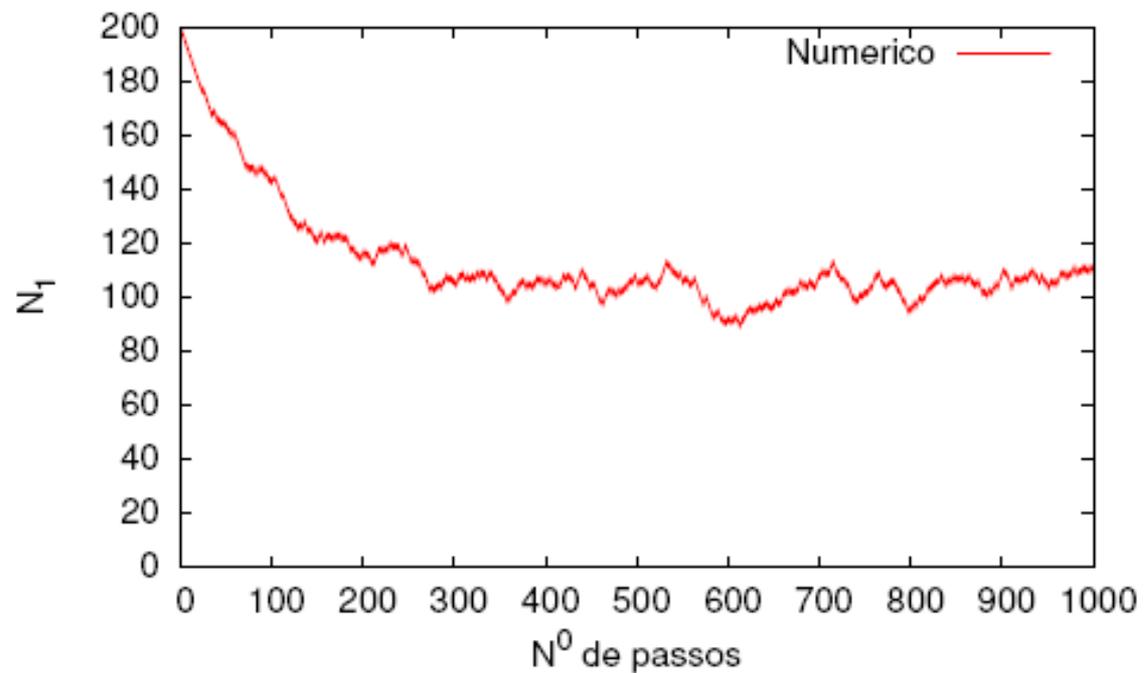
... dado o número de inicial de bolas em cada urna (por exemplo $N_1=N$ e $N_2=0$), qual é o comportamento de N_1 com o número de jogadas (ou seja, com o tempo t)?

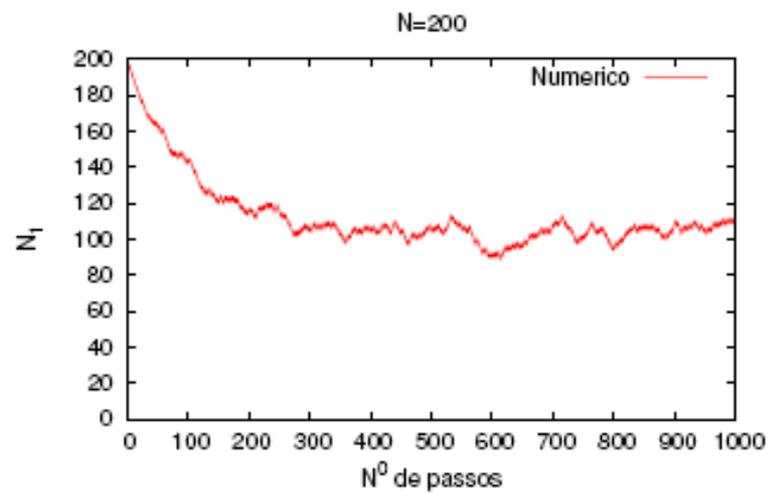
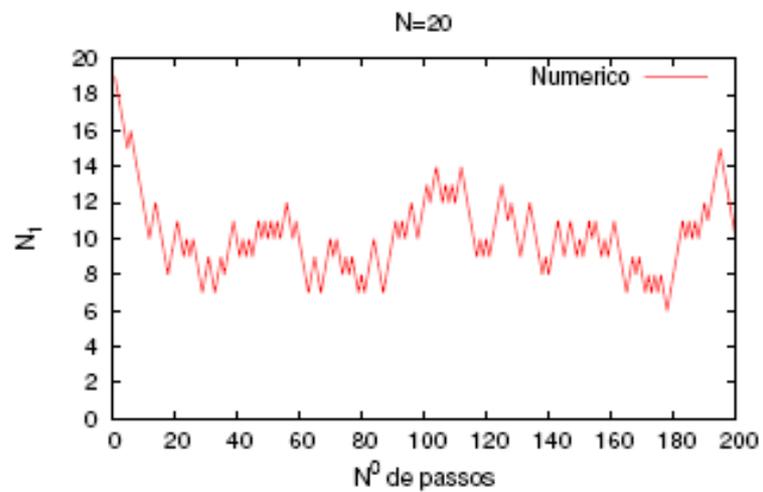


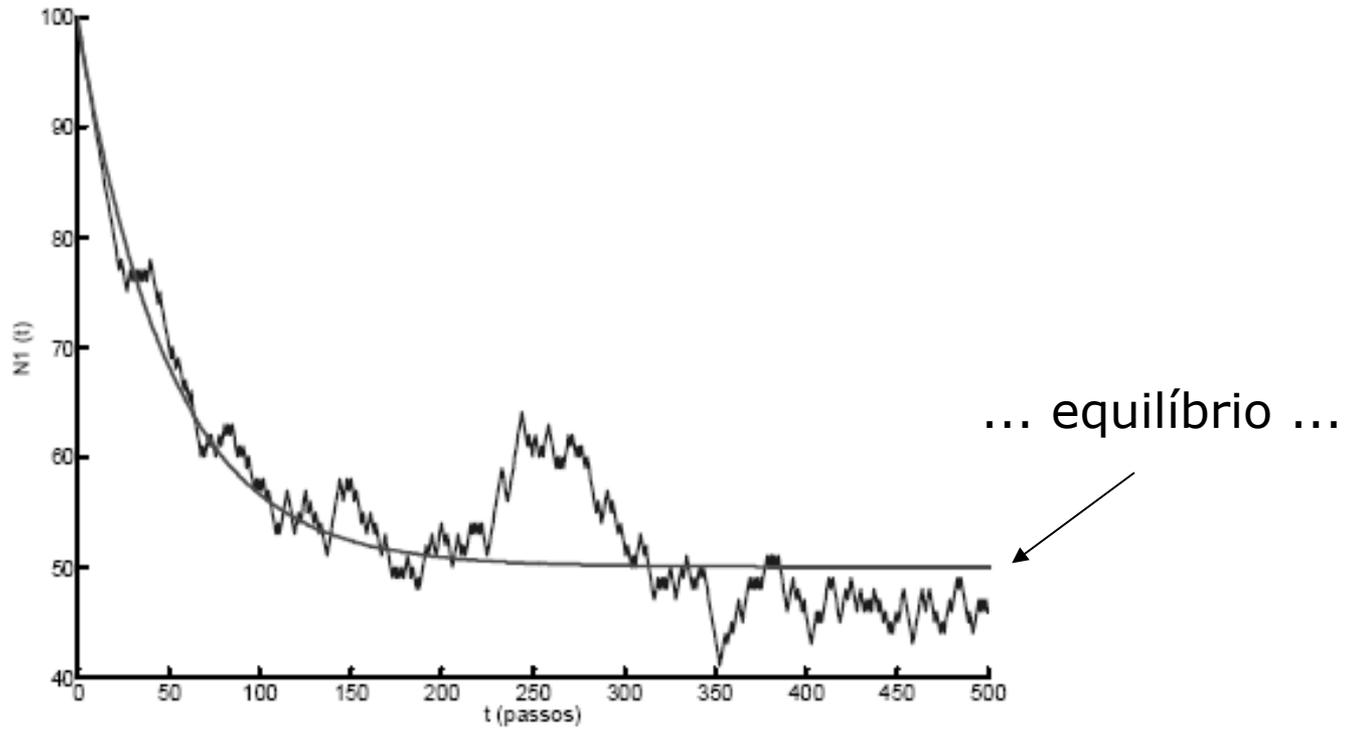


(primeira série de exercícios de Mecânica Estatística, 2012)

N=200



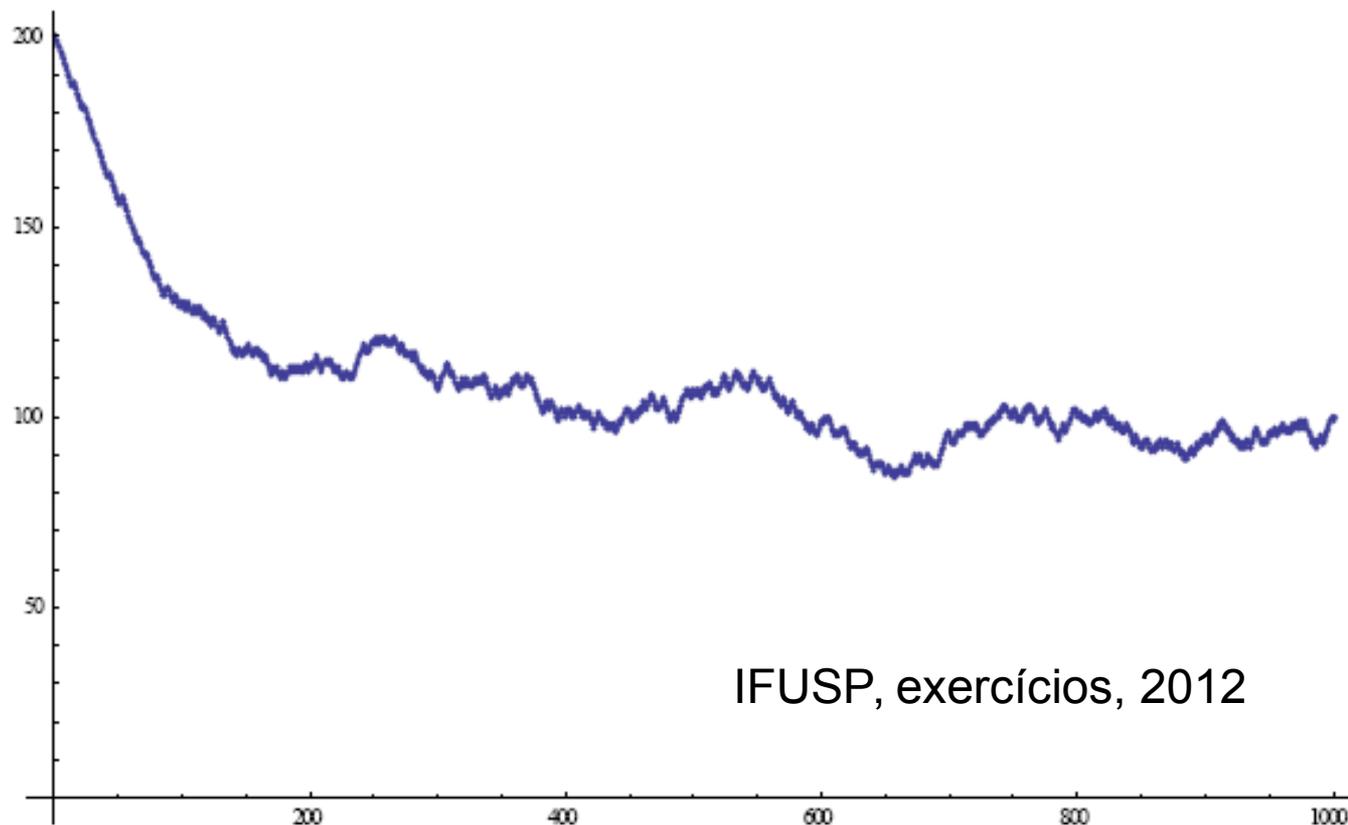




equilíbrio

$$P_{eq}(N_1) = P(N_1; t \rightarrow \infty) = P(N_1; N) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

(b) Para $N = 200$, supondo a situação inicial em que $N_1 = 200$, indo de $t_0 = 0$ a $t = 1000$:



IFUSP, exercícios, 2012

Equação Mestra
(equação de evolução temporal do processo markoviano)

$$P(N_1; t) \iff P(N_1; s\tau)$$

$$P(N_1; s\tau + \tau) = P(N_1 + 1; s\tau) w(1 \longrightarrow 2) + P(N_1 - 1; s\tau) w(2 \longrightarrow 1),$$

$$w(1 \longrightarrow 2) = \frac{N_1 + 1}{N}$$

$$w(2 \longrightarrow 1) = \frac{N - (N_1 - 1)}{N}$$

$$P(N_1; s\tau + \tau) = P(N_1 + 1; s\tau) \frac{N_1 + 1}{N} + P(N_1 - 1; s\tau) \frac{N - (N_1 - 1)}{N}$$

$$P(N_1; s\tau + \tau) = P(N_1 + 1; s\tau) \frac{N_1 + 1}{N} + P(N_1 - 1; s\tau) \frac{N - (N_1 - 1)}{N}$$

probabilidade de tirar uma bola da urna 1

probabilidade de tirar uma bola da urna 2

no equilíbrio:

$$P(N_1; s\tau + \tau) \implies P(N_1)$$

$$\implies P(N_1) = P(N_1 + 1) \frac{N_1 + 1}{N} + P(N_1 - 1) \frac{N - (N_1 - 1)}{N}$$

$$\implies \implies P(N_1) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}$$

... que é a conhecida **distribuição binomial** ...

forma mais comum (limite do contínuo) da equação mestra

$$P(N_1; s\tau + \tau) = P(N_1 + 1; s\tau) \frac{N_1 + 1}{N} + P(N_1 - 1; s\tau) \frac{N - (N_1 - 1)}{N}$$

- limite $\tau \rightarrow 0$,

$$\frac{1}{\tau} [P(N_1; s\tau + \tau) - P(N_1; s\tau)] \longrightarrow \frac{df(N_1, t)}{dt}$$

- então

$$\frac{df(N_1, t)}{dt} = f(N_1 + 1, t) \frac{N_1 + 1}{N} + f(N_1 - 1, t) \frac{N - (N_1 - 1)}{N} - f(N_1, t)$$

Flutuações (estatísticas) no equilíbrio

$$P_{eq}(N_1) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

movimento browniano, caminhante aleatório,....

- valor médio

$$\langle N_1 \rangle = \sum_{N_1} N_1 P_{eq}(N_1) = \frac{1}{2} N$$

- desvio quadrático

$$\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{4} N$$

- desvio relativo

$$\frac{\sqrt{\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle}}{\langle N_1 \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$$

- forma gaussiana (teorema de Laplace)

$$P_{eq}(N_1) \sim \exp \left[-\frac{\left(N_1 - \frac{N}{2}\right)^2}{\frac{1}{2}N} \right]$$

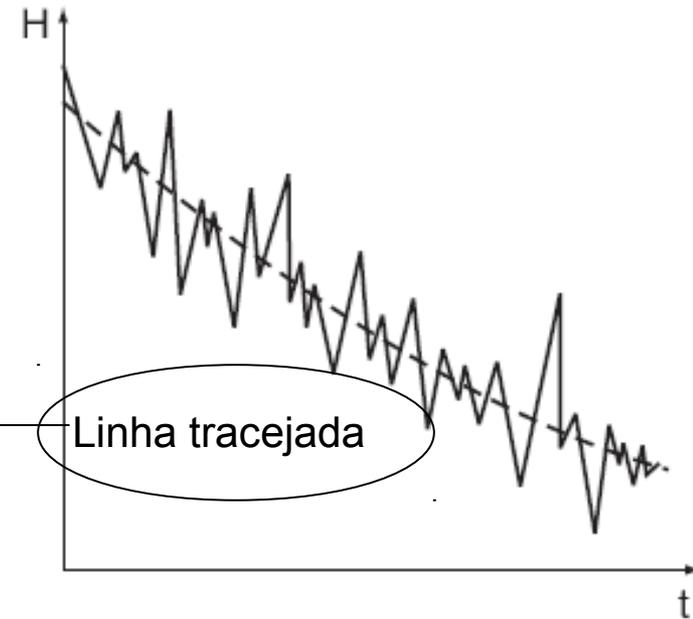
- variação temporal do valor médio

$$\langle N_1 \rangle_s = \sum_{N_1} N_1 P(N_1; s\tau),$$

- com $N_1(0) = N$, é fácil mostrar que

$$\langle N_1 \rangle_s = \frac{N}{2} + \frac{N}{2} \left[1 - \frac{2}{N} \right]^s,$$

que é uma curva lisa decaindo com o tempo!



- no limite $N \rightarrow \infty$, $\tau \rightarrow 0$, $s \rightarrow \infty$, com $N\tau$ fixo,

$$\langle N_1 \rangle_t = \frac{N}{2} + \frac{N}{2} \exp(-\gamma t) \text{ com } \gamma = \frac{2}{\tau N}$$

C. Godrèche, J. M. Luck, J. Phys. C14, 1601 (2002)
Nonequilibrium dynamics of urn models

- “barreira entrópica”:

$$f_0 = \frac{1}{2^N} \rightarrow \frac{t_{eq}}{\tau} = \frac{1}{f_0} = 2^N = \exp(N \ln 2)$$

- limite contínuo

$$N_1 \Delta = x \quad N_1 \rightarrow \infty; \quad \Delta \rightarrow 0; \quad \tau \rightarrow 0$$

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau}; \quad \gamma = \frac{2}{\tau N}$$

-

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial x} [xP(x, t)] + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t)$$

* equação de difusão para a densidade de probabilidade ou equação de Fokker-Planck (na versão de Uhlenbeck e Ornstein)

* equivalente à equação de Langevin para o movimento browniano

Modelo estatístico de Boltzmann – 1877 –
-visão probabilística -
- gás de Boltzmann -

- gás com N partículas, no volume V , com energia total E
- dividir a energia em “células”. Cada célula j , com energia E_j , tem N_j partículas. Então

$$\sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j E_j = E$$

- contar o número de configurações (estados microscópicos do gás) com N_1 partículas com energia E_1 , N_2 partículas com energia E_2 , e assim por diante,

$$\Omega(N_1, N_2, \dots) = \Omega(\{N_j\}) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

(mais tarde essa contagem foi modificada por Planck)

- gás com N partículas, no volume V , com energia total E
- dividir a energia em “células”. Cada célula j , com energia E_j , tem N_j partículas. Então

$$\sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j E_j = E$$

- contar o número de configurações (estados microscópicos do gás) com N_1 partículas com energia E_1 , N_2 partículas com energia E_2 , e assim por diante,

$$\Omega(N_1, N_2, \dots) = \Omega(\{N_j\}) = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots}$$

(mais tarde essa contagem foi modificada por Planck)

- o número total de estados microscópicos do gás é dado por

$$\Omega = \Omega(E, N) = \sum_{N_1, N_2, N_3, \dots} \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots}$$

$$\Omega = \Omega(E, N) = \sum_{N_1, N_2, N_3, \dots} \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

$$\sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j E_j = E$$

hipóteses da teoria de Boltzmann:

- todos os estados microscópicos acessíveis são igualmente prováveis (probabilidades iguais a priori)
- a entropia é dada pelo logaritmo do número total de estados acessíveis

$$\Omega = \Omega(E, N) = \sum_{N_1, N_2, N_3, \dots} \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

com as restrições

$$\sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j E_j = E.$$

como calcular Ω ??

- basta encontrar o termo máximo da soma, com as duas restrições
- todos os números são grandes. Então Boltzmann recorre à série assintótica de Stirling,

$$\ln N! = N \ln N + N + \dots$$

- Boltzmann recorre também à técnica dos multiplicadores de Laplace, e maximiza a função

$$f(N_1, N_2, \dots; \lambda_1, \lambda_2) = \ln \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} + \lambda_1 \left(\sum_j N_j - N \right) + \lambda_2 \left(\sum_j N_j E_j - E \right)$$

.... os resultados são fantásticos

$$S = k_B \ln \Omega \quad \Longrightarrow \quad -k_B \sum_j \frac{\tilde{N}_j}{N} \ln \frac{\tilde{N}_j}{N} + \text{constantes ...}$$

$$\frac{\tilde{N}_j}{N} = \exp(-\beta E_j) = \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$$

no limite do contínuo recupera-se a distribuição de Maxwell

Gás de Boltzmann (super simplificado)

Considere o modelo de um gás clássico, de N partículas com energia total E .
Suponha que cada partícula pode ser encontrada em apenas dois estados, com energias $E_1=0$ ou $E_2=\varepsilon>0$.

Qual seria o número global de estados microscópicos acessíveis a esse sistema?
Esse problema é muito simples demais.... pois $N_1+N_2=N$ e $E=N_2\varepsilon$

$$\Omega = \Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right)! \left(\frac{E}{\varepsilon}\right)!}$$

$$\Omega = \Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! \left(\frac{E}{\epsilon}\right)!}$$

A entropia (por partícula) é dada por

$$s = s(u) = k_B \lim_{N, E \rightarrow \infty; N/E=u} \frac{1}{N} \ln \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! \left(\frac{E}{\epsilon}\right)!}.$$

Utilizamos então a expansão (assintótica) de Stirling,

$$\ln N! = N \ln N - N + \dots,$$

que já era bem conhecida nos tempos de Boltzmann e Gibbs.

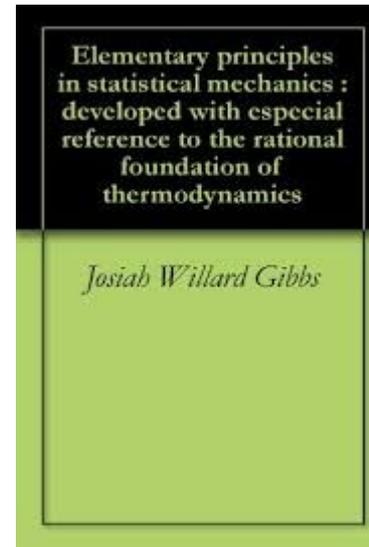
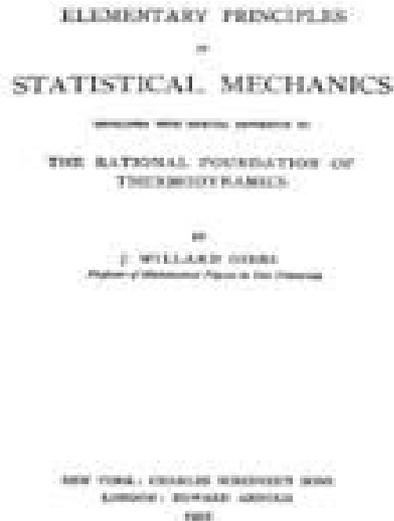
$$s = k_B \left[\ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon}\right) + \ln \left(\frac{u}{\epsilon}\right) \right].$$

A temperatura é uma equação de estado na representação da entropia,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}.$$

Use essa expressão para obter a energia u em função da temperatura T . Qual é o valor limite de u para temperaturas muito elevadas?

Josiah Willard Gibbs – ensemble canônico (1902)



- modernidade: Shannon, Jaynes, informação

ensemble microcanônico – energia total fixa

$\Omega(E,V,N)$ – número de estados microscópicos acessíveis a um gás de N partículas ocupando um volume V

Postulado das **probabilidade iguais a priori**: todos esses $\Omega(E,V,N)$ estados microscópicos são igualmente acessíveis

definição de entropia

$$S = S(E,V,N) = k_B \ln \Omega$$

no “limite termodinâmico”
(E , V , N muito grandes, com E/N e V/N fixos)

ensemble canônico de Gibbs

“We consider especially ensembles of systems in which the index (or logarithm) of probability of phase is a linear function of energy. The distribution, on account of its unique importance in the theory of statistical equilibrium, I have ventured to call canonical, and the divisor of the energy, the modulus of the distribution. The moduli of ensembles have properties analogous to temperature, in that equality of the moduli is a condition of equilibrium with respect to exchange of energy, when such exchange is made possible.”

J. W. Gibbs, “Elementary Principles In Statistical Mechanics: Developed With Especial Reference To The Rational Foundation Of Thermodynamics”, Scribner’s, New York, 1902.

“One of the crowning achievements of nineteenth century physics was the development of the statistical (microscopic) basis of thermodynamics. While much of the ideas of this development originated with Maxwell and Boltzmann, it was Gibbs’ work that more directly influenced our present formulation of equilibrium statistical mechanics”,

C. N. Yang, em Phase Transitions and Critical Phenomena, volume 1, editado por C. Domb e M. S. Green, Academic Press, New York, 1972.

Ensemble canônico de Gibbs (sistema e reservatório térmico)

$$P_j = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_j) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}; \quad Z = \sum_j \exp(-\beta E_j)$$

- valor esperado da energia (energia interna termodinâmica)

$$\langle E_j \rangle = \sum_j E_j P_j = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \implies U$$

- desvio quadrático médio

$$\langle (\Delta E_j)^2 \rangle = \langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T}$$

- desvio relativo

$$\frac{\sqrt{\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle}}{\langle E_j \rangle} = \frac{1}{U} \left[k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \right]^{1/2} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Gibbs, 1902, no seu livro famoso ...

Einstein, 1904, ...