Introdução a Mecânica estatística.

Entropia de Boltzman

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

Ω → é o número de estados microscópicos acessíveis/possíveis para o sistema.

Imagine que a energia de um sistema seja definida pela soma dos resultados do lançamento de 2 dados de 6 lados. Suponha que os dados são coloridos e diferentes. Quantas possibilidades existem para esse sistema?

Para facilitar a conta, vamos dividir por energia total do sistema.

Energias:

Macro →	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Micro	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	2,6			6,5	6,6
		2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	3,5			5,6	
			3,1	3,2	3,3	3,4	5,3				
				4,1	4,2	4,3	6,2				
					5,1	5,2	4,4				
						6,1					
Multi →	1	2	3	4	5	6	5	4	3	2	1

Microestado: Estado único de configuração do sistema.

Macroestado: É o conjunto de microestados que possui uma mesma característica. No nosso caso, a característica é a Energia total do sistema. (E)

Multiplicidade: é o número de microestados pertencente ao mesmo macroestado. (Ω)

Portanto, nesse exemplo: $\Omega(2) = 1$

$\Omega(7) = 6$

$\Omega(12) = 1$

E a multiplicidade total é $\Omega = 36$

Lembre-se que, se o sistema é gerado lançando 2 dados, cada MICROESTADO é igualmente provável. Contudo, alguns MACROESTADOS são mais prováveis que outros. A probabilidade de encontrar o sistema num macroestado E é dada por:

$$\boxed{p(E) = \frac{\Omega(E)}{\Omega}}$$

Simples né? Para 2 dados, mas e para um sistema de 100 dados?

Vamos simplificar um pouco, vamos usar um dado de 2 lados (uma moeda) com um lado 0 e um lado 1.

Então eu tenho 100 moedas. Existem quantos macroestados acessíveis?

$$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & & \boxed{101} \\ 0 \mid & 1 \mid & 2 \mid & \cdots & \mid 100 \end{array}$$

Portanto, há <u>101 Macroestados</u>

Agora, calcule a multiplicidade de cada macro:

$$\Omega(100) = 1$$

$$\Omega(99) = 100 \quad \text{(Uma moeda virada)}$$

$$\Omega(98) = \frac{100 \times 99}{2} \quad \frac{\text{(Vira a primeira e restam 99)}}{\text{Contou dobrado}}$$

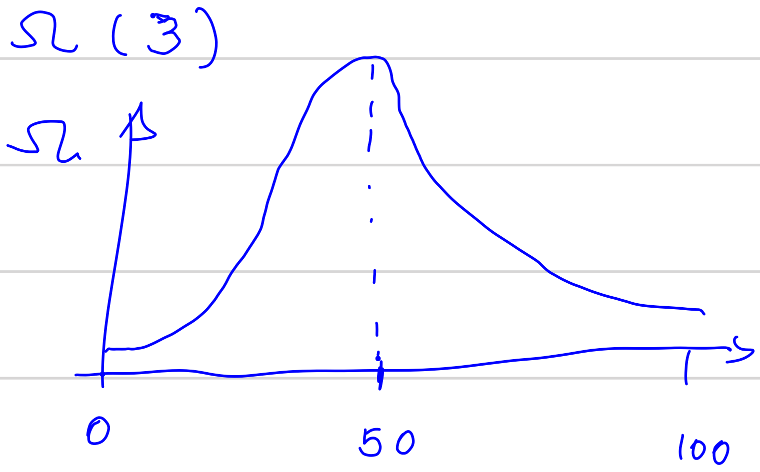
$$\vdots$$

$$\Omega(n) = \frac{100 \times 99 \times 98 \times \dots (n+1)}{(100-n)!} = \frac{100 \times 99 \times 98 \dots n+1}{(100-n)!} \times \frac{n!}{n!}$$

$$\Omega(n) = \frac{100!}{(100-n)!\, n!} = C_n^{100}$$

$$\Omega(98) = \Omega(2)$$

$$\Omega(97) = \Omega(3)$$



Se ao invés de termos 100 dados, tivermos N moedas?

$$\boxed{\Omega(n) = \frac{N!}{(N-n)!\, n!} = C_n^N = \binom{N}{n}}$$

para o sistema de 2 moedas.

Paramagneto de 2 estados

Paramagneto é um sistema de campo intrínseco nulo e que responde a campos externos.

Imagine um sistema formado por bússolas microscópicas (momentos de dipolo magnético).

No caso do paramagneto de 2 estados;
o momento de dipolo só pode ter 2 direções possíveis:

$\uparrow$ ou $\downarrow$

Na prática, o momento pode apontar para qualquer direção no espaço XYZ. Esse é um modelo bem mais difícil, portanto vamos trabalhar com ele em 2 estados.

paramagneto de 2 estados em 1D.

$\vec{B} \uparrow$

$\overbrace{\uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \ldots}^{N \to \text{dipolos}} \longrightarrow$ Microestado

$$\left.\begin{array}{l} N_\uparrow = 3 \\ N_\downarrow = 3 \end{array}\right\} \text{Macroestado}$$

$$N_\uparrow + N_\downarrow = N$$

$N_\uparrow$ ou $N_\downarrow \longrightarrow$ macroestado

Multiplicidade:

$$\Omega(N_\uparrow) = \binom{N}{N_\uparrow} = \frac{N!}{(N-N_\uparrow)!\,N_\uparrow!} = \frac{N!}{N_\downarrow!\,N_\uparrow!}$$

Energia e temperatura no paramagneto de 2 estados:

$\vec{B} \uparrow \quad \uparrow = E_1 \qquad E_2 > E_1 \quad$ Pq?

$\vec{B} \uparrow \quad \downarrow = E_2$

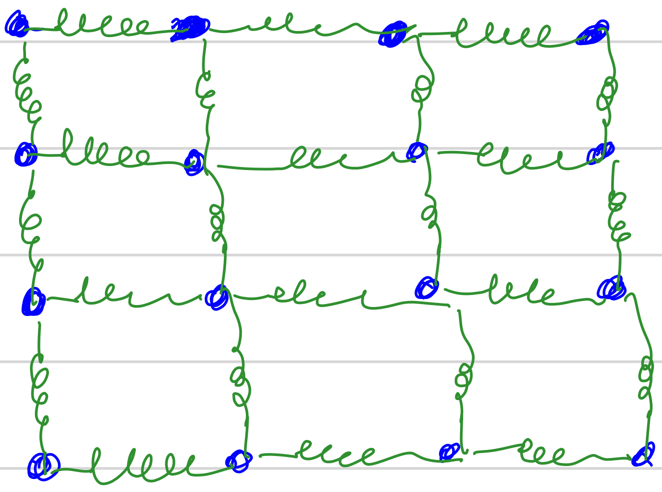
Quanto maior a temperatura do sistema maior o número de sítios (dipolos) que estarão contrários ao campo.

como $N_\uparrow + N_\downarrow = N$

é possível escrever a energia total do sistema como função de $N_\uparrow$ o $N_\downarrow$

$E(N_\uparrow) = E(N_\downarrow)$.

Sólido de Einstein



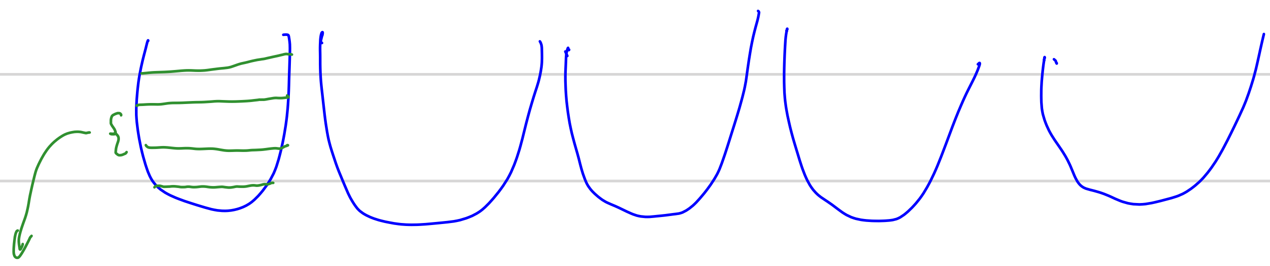
Modelo proposto por Einstein para explicar o calor específico a baixas temperaturas.

O sólido de Einstein é composto por N osciladores harmônicos microscópicos acoplados. Cada oscilador possui 6 graus de liberdades: 3 de posição e 3 de velocidades;

Para simplificar as contas vamos trabalhar com a energia de cada oscilador, pois a energia dele só depende do deslocamento em relação a origem.

$$U(r) = \frac{1}{2} k r^2$$

Assim, o sólido de Einstein, pode ser visto como um conjunto de poços de energia potencial:



No oscilador quântico (microscópico) as energias são quantizadas e a diferença entre 2 níveis é sempre hf.

Portanto, a energia do oscilador i é:

$$U_i = q_i \, hf$$

onde q_i é o nível de excitação do oscilador.

A energia total do sistema é

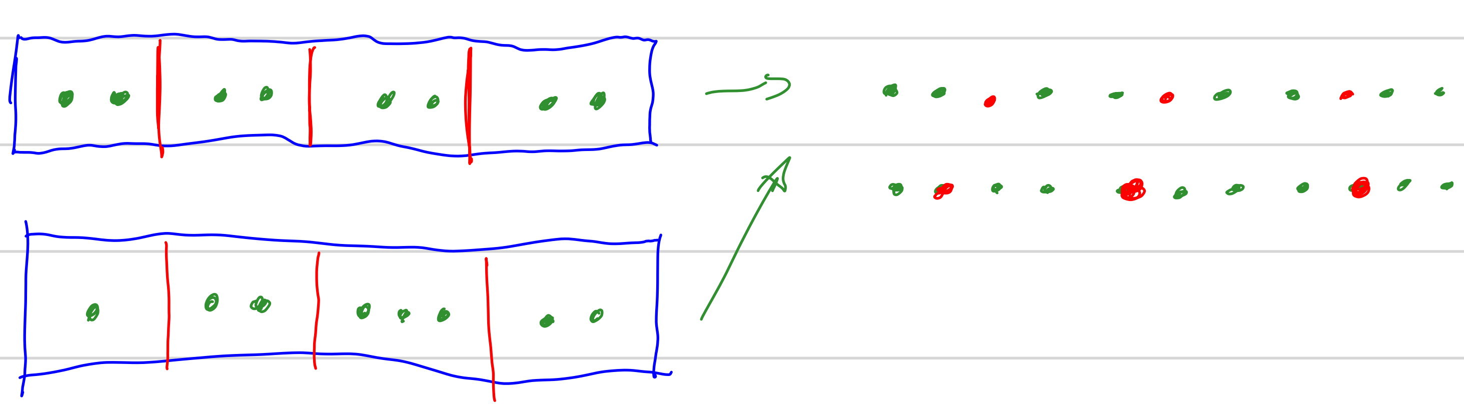
$$U_T = hf\,q \qquad \text{onde } q = \sum_{i=1}^{N} q_i$$

Para caracterizar um macroestado: N, q

Como calcular a multiplicidade?

Exemplo: $N = 4$ e $q = 8$

Quantos microestados existem?



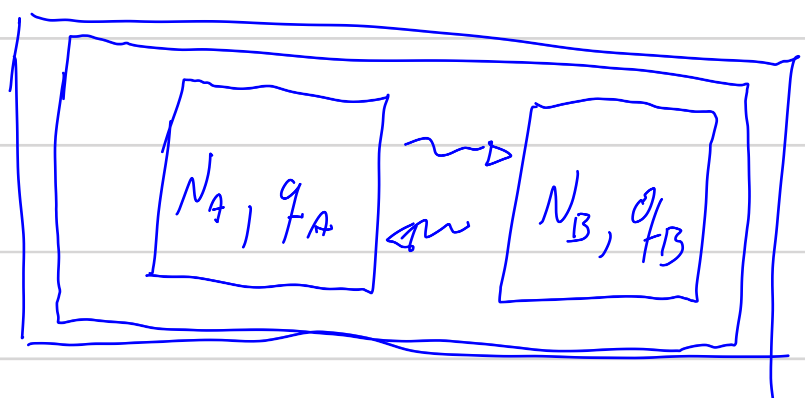
$$\Omega(N=4;\, q=8) = \frac{11!}{3!\,8!} = \frac{(q+N-1)!}{q!\,(N-1)!}$$

Solução Geral:

$$\boxed{\Omega(N, q) = \frac{(q+N-1)!}{q!\,(N-1)!}}$$

Veja que nessa aproximação, a energia de um oscilador não altera a energia dos osciladores vizinhos. Costumamos dizer que essa interação é fraca.

Sistemas Interagentes



Dois sólidos de Einstein estão isolados do meio externo, mas em contato entre si, podendo trocar energia.

Esse modelo simples vai permitir entender o porque da 2º Lei da termodinâmica. Porque a energia sempre flui do corpo mais quente para o corpo mais frio.

Exemplo:

$$N_A = N_B = 3 \quad e \quad q = 6 = q_A + q_B$$

Vamos montar uma tabela com as multiplicidades de cada configuração possível

q_A	Ω_A	q_B	Ω_B	$\Omega = \Omega_A \times \Omega_B$
0	1	6	28	28
1	3	5	21	63
2		4		90
3		3		100
4		2		⋮
5		1		
6		0		
				462

Veja que de todos os macro estados, o mais provável é do $q_A = q_B = 3$, pois $\Omega^{(q_A=3)} = 100$

$$P(q_A = 3) = \frac{\Omega(q_A=3)}{\Omega} = \frac{100}{462}$$

Mecânica Estatística

→ Postulado Fundamental: todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis.

Isso implica que é possível, num intervalo de tempo muito grande, a energia fluir do corpo mais frio para o corpo mais quente. Contudo, esse fenômeno é momentâneo e não permanente.

→ Balanço Detalhado: No equilíbrio, a probabilidade do sistema sair de um microestado A para B é igual a probabilidade de sair de B para A.

$$P(A \to B) = P(B \to A)$$

Podemos agora ver o que acontece quando $N_A \neq N_B$

Ex: $N_A = 30$; $N_B = 20$; $q = 50$

Entropia e Macroestados

$$S(E) = K_B \ln \Omega(E)$$

Para um sistema:

$$S(E_A) = k_B \ln \Omega(E_A)$$
$$S(E_B) = k_B \ln \Omega(E_B)$$

Somando os sistemas $A + B = C$

$$S(E_A) + S(E_B) = S(E_c)$$

$$k_B \ln \Omega(E_A) + k_B \ln(\Omega(E_B)) = S(E_c) = k_B \ln \Omega(E_c)$$
$$k_B \ln(\Omega(E_A) \cdot \Omega(E_B)) = S(E_c)$$

$$\Omega(E_c) = \Omega(E_A)\Omega(E_B)$$

Algumas Perguntas que ficam:

1) Como fica a distribuição de Energia para sistemas tamanhos diferentes?

2) Como é a distribuição de Ω_{Total} quando o sistema cresce para $N \to$ Número de Avogrado?

3) Quais as energias médias e as variâncias para o sólido quando N cresce?