**Quatro Ensembles da Mecânica Estatística. Aplicação ao Gás ideal.**

**Maximização da Entropia:**

Da teoria da informação sabemos que:

****

No Ensemble Microcanônico as variáveis extensivas  são dadas. Queremos encontrar as probabilidades  que maximiza a entropia sujeita apenas à restrição . Nesse caso, o Lagrangeano do sistema é dado por:



A solução é dada por

, ou seja, ,

A probabilidade é constante, não depende de . Aplicando a restrição vemos que  implica em , onde  é o número de estados possíveis compatíveis com .

Essa é a distribuição uniforme, com iguais probabilidades à priori, uma suposição forte da física estatística que diz que, na ausência de qualquer outra informação, atribui-se iguais probabilidades à todos os estados. Nesse caso a entropia é dada por:

,

ou seja:

****

**Achando a constante :**

Vamos usar o gás ideal com N partículas que não interagem entre si e que só possuem energia cinética, ou seja a energia do sistema não depende das coordenadas espaciais , [independência das coordenadas espaciais significa ausência de campos externos] para definir o valor da constante  . Para isso precisamos calcular o número de estados através da integral:



Independente das integrais em , as integrais em  são calculadas facilmente como:



Com isso o número de estados pode ser escrito como



logo



e a dependência do volume só aparece no termo . Agora usamos  para fazer a conexão com a termodinâmica. Derivando a entropia temos

, de onde tiramos .

Para concordar com a lei dos gases ideais  é preciso que . Então a entropia termodinâmica é definida de uma vez por todas como:

****

Vale notar nesse ponto que a dimensão de entropia é dada pela constante de Boltzmann  pois o restante do produto é adimensional.

**Ensemble Microcanônico**

No ensemble microcanônico temos N partículas fechadas em uma caixa isolada de volume fixo, ou seja, o número de partículas, a energia total e o volume são conhecidos. As variáveis próprias são . O potencial termodinâmico calculado é a entropia:



Precisamos calcular a função de partição  dada pelo número de estados possíveis para N partículas em uma caixa com volume V e energia total U. As variáveis endógenas são obtidas através de:

;  e 

**Ensemble Canônico**

No ensemble canônico as coordenadas  são dadas, a energia interna  agora só pode ser obtida através de uma média. Ao contrário das variáveis da restrição, cujo valor não muda com o tempo, os valores médios flutuam em torno do valor médio, ou seja, da posição de equilíbrio.

O problema matemático de maximização da entropia, então, é colocada da seguinte forma:

Maximizar 

Com as seguintes informações [restrições]

1. 
2. 

Nesse caso, o Lagrangeano do sistema é dado por:



A solução é dada por



, ou seja, .

O  tem que ser  para garantir que , mas só pode ser determinado explicitamente após a determinação de . Para determinar  calculamos a entropia máxima utilizando  portanto:



Ou seja:



Nesse caso  e como  então . Para simplificar a álgebra é usual definir a constante  por  em termos da qual a probabilidade é dada por:



**Função de partição:**

Agora vamos definir a função de partição  como . Notamos que a função de partição é um número adimensional, pois  Daqui obtemos ,  e a entropia máxima vale:





 ou seja 

A interpretação é imediata então:



Checando a consistência:



Agora notamos que

1.  logo .
2.  logo

Assim recuperamos , checando a consistência.

No ensemble canônico calculamos a função de partição e obtemos o potencial termodinâmico de Helmholtz:



As outras variáveis são calculadas através das fórmulas:



.



Uma outra identidade útil nos permite extrair a energia interna da função de partição é dada por . Em termos de dimensão notamos que , pois  é adimensional.

, ou seja, 

**Ensemble Grand-Canônico**

No ensemble grand-canônico as coordenadas  são dadas, a energia interna  e o número de partícula  são obtidos através das médias. O problema matemático de maximização da entropia, então, é colocada da seguinte forma:

Maximizar 

Com as seguintes informações [restrições]

1. 
2. 
3. 

Nesse caso, o Lagrangeano do sistema é dado por:



A solução é dada por



, ou seja, .

Novamente vamos determinar os multiplicadores de Lagrange através da entropia máxima.



portanto:

Ou seja:





Os multiplicadores de Lagrange são dados, portanto, por  e , usando  e  então  e . Dessa forma a probabilidade é dada por:



**Função de partição:**

A função de partição do ensemble grand-canônico  é definida como:



Então ,  e a entropia máxima vale:





 ou seja 

A interpretação é imediata então:



Checando a consistência:



Usando  temos:



 , ou seja,



 ou 

As outras variáveis endógenas são calculadas através das fórmulas:







Para calcular a energia interna podemos substituir o N na equação  e obter:



Então, no ensemble grand-canônico calculamos a função de partição e obtemos o grand-potencial termodinâmico:



**Ensemble T-P**

No ensemble grand-canônico as coordenadas  são dadas, a energia interna  e o volume  são obtidos através das médias. O problema matemático é:

Maximizar 

Com as seguintes informações [restrições]

1. 
2. 
3. 

Nesse caso, o Lagrangeano do sistema é dado por:



A solução é dada por



, ou seja, .

Novamente vamos determinar os multiplicadores de Lagrange através da entropia máxima.



portanto:

Ou seja:





Portanto  e , usando  e  então  e .

Assim:



**Função de partição:**

A função de partição do ensemble grand-canônico  é definida como . Então, ,  e a entropia máxima vale:





 ou seja 

A interpretação é imediata então:



Checando a consistência:



Usando  temos:



 , ou seja,



Assim recuperamos .

No ensemble T-P calculamos a função de partição  e obtemos o grand-potencial termodinâmico:



As outras variáveis são calculadas através das fórmulas:







Para calcular a energia interna podemos substituir o V na equação e obter:



Esses são os quatro ensembles mais utilizados em Mecânica Estatística, mas percebemos que podemos sempre criar outros ensembles e sabemos o procedimento para extrair as propriedades estatísticas dos mesmos. A tabela xx mostra um quadro com a síntese das propriedades dos quatro ensembles e as equações que nos permitem calcular as variáveis termodinâmicas.

**Potenciais termodinâmicos e Ensembles:**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ensemble | Potencial  Próprio | Coordenadas Próprias  (Exógenas) | Variáveis Endógenas | Função de  Partição |
| Micro-Canônico | Entropia |  |  |  |
| Canônico | Função de Helmholtz |  |  |  |
| Grand-Canônico | Grand Potencial |  |  |  |
| T-P | Função de Gibbs |  |  |  |

Além dos resultados da tabela acima precisamos utilizar as regras das contagens no limite clássico.

|  |  |
| --- | --- |
| Quântico | Clássico |
| Com correção de indistinguibilidade.  Ver apêndice sobre Paradoxo de Gibbs para a inclusão da correção do N! |  |

**Gás ideal no Ensemble Microcanônico. Contando estados:**

Já vimos que a maximização de entropia no ensemble microcanônico, em que a energia, volume e número de partículas são dados, implica que as probabilidades de qualquer estado possível são iguais e , onde  é o número de estados possíveis. Vamos considerar o caso de uma gás ideal monoatômico em que  e a energia das partículas é dada apenas por . Usando a regra de transposição vemos que:





Usando , onde  é o volume da caixa, ficamos com a integral:



Em lugar de calcular  é mais fácil calcular  e extrair .

**Análise dimensional:** Note que  tem que ser um número, adimensional, então  é adimensional, logo  também é adimensional e  é a densidade de estados com dimensão de 1/energia [faz o papel da função densidade de probabilidade]. Vamos analisar a dimensão de  através da integral acima. A dimensão de:



Logo  é adimensional.

Pela expressão da integral percebemos que se trata do hipervolume de uma hiperesfera de  dimensões dado por  [ver apêndice Volume de uma Hiperesfera]. Usando esse resultado da temos:



Então  ou ainda



Ordens de grandeza para . Usando a aproximação de Stirling  válida para  muito grande, temos que:



Logo:



Aqui notamos que dado que volume e a energia interna são grandezas extensivas então  e  são grandezas intensivas e  onde , ou seja, , e  . Com isso percebemos que , ou seja, .

Conferindo a dimensão de :



Logo  adimensional, portanto. Agora vamos calcular o :





Assim vemos que  também é adimensional. Vale notar que é preciso tomar cuidado com a aproximação  no expoente da energia por conta da dimensão do sistema. Embora numericamente seja verdade que  para valores de muito grandes, o fato é que as dimensões dos dois termos são diferentes, com , o que deixaria o  com dimensão de , e não mais adimensional, portanto. Mantendo termos adimensionais, podemos escrever:



Note que preferimos escrever  em lugar de  para explicitar a adimensionalidade. Agora  então:



Colocando o  em evidência temos:







Agora sim podemos fazer o  considerando que  e notamos que:

.

Vale notar que não interessa a escolha do diferencial de energia , pois o termo  sempre, comparado com o outro termo, para valores de . Assim:



A entropia é dada por:



Essa forma simplifica as derivadas em relação à energia, ao volume e ao número de partículas, que podem ser obtidas imediatamente:

 e 

Das quais extraímos a equação de estado do gás ideal:



e a sua energia interna:



O potencial químico é dado por:







**Homogeneidade da Entropia:**

É sempre bom escrever a entropia em termos de variáveis intensivas, então:





Chamando  a energia por molécula e  o volume por molécula, temos:



Note que escrevemos a entropia na forma , que mostra que a entropia é uma função homogênea de grau 1 [ver apêndice funções homogêneas]. Uma função entropia não homogênea de grau 1 daria origem ao paradoxo de Gibbs da entropia da mistura, discutido no apêndice Paradoxo de Gibbs. Vale notar que o denominador do termo  se originou da correção de indistinguibilidade , que foi absolutamente necessário para garantir a homogeneidade da entropia.

**Ensemble Canônico:**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ensemble | Potencial próprio | Coordenadas Próprias | Variáveis Endógenas | Função de  Partição |
| Canônico | Função de Helmholtz |  |  |  |

Nesse caso a função de partição é dada por:













A energia interna pode ser calculada imediatamente através de:









O potencial de Helmholtz é dado, então, por:



Expandindo o logaritmo e usando a aproximação de Stirling:





A pressão é extraída imediatamente:

 logo 

A entropia é obtida da seguinte forma:







Agora usamos  para substituir  e recuperar a entropia do ensemble micro-canônico:



O potencial químico é dado por:











**Ensemble Grand-Canônico:**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ensemble | Potencial  próprio | Coordenadas Próprias | Variáveis Endógenas | Função de  Partição |
| Grand-Canônico | Grand Potencial |  |  |  |

Note que a função de partição do ensemble canônico foi dada para um número de partículas fixo, que agora liberamos. Assim:



onde  é chamado de fugacidade. A somatória em j é o próprio ensemble canônico, logo:

onde 

Assim:



Logo:

 e  ou 

O grand-potencial é dado por:





Podemos extrair daqui o número de partículas:

, ou seja:



A energia interna é calculada através de:









Substituindo o N calculado anteriormente voltamos à energia interna do gás ideal monoatômico:



Agora podemos voltar ao potencial químico, considerado dado nesse ensemble, mas considerado uma variável endógena nos outros ensembles. Sabemos que:

 e 

Então  logo:



A pressão é calculada através de:



Recuperando a equação de estado de um gás ideal:



Só falta a entropia extraída de :













Assim recuperamos todos os resultados do gás ideal.

**Ensemble T-P:**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ensemble | Potencial  próprio | Coordenadas Próprias | Variáveis Endógenas | Função de  Partição |
| T-P | Função de Gibbs |  |  |  |

Agora vamos precisar liberar o volume e, em princípio, efetuar a somatória:



Notamos que essa função de partição é claramente adimensional, como deveria ser. Mas precisamos transformá-la em uma integral. Para isso, não podemos simplesmente fazer:



Porque a função de partição passaria a ter dimensão de volume, advindo da diferencial. O raciocínio para transformar a somatória em uma integral, portanto, precisa ser um pouco mais sofisticado. Se a pressão e a temperatura são dadas, então o volume aditivo ocupado por cada molécula segue a lei dos gases ideais, isto é, , ou seja, o volume será dado por:

.

Em princípio o volume é discreto, pois varia com o número discreto de partículas. Além disso é igualmente espaçado em múltiplos de , o menor volume possível.

Assim podemos multiplicar e dividir a somatória por esse volume mínimo da forma:



Como  pode ser considerado um elemento de volume infinitesimal para  a somatória se transforma em uma integral do tipo:



Sem problema de dimensionalidade porque o fator  cancela a dimensão de volume do . Substituindo  e  obtemos, finalmente:



Podemos checar facilmente, agora, que se trata de uma função adimensional. Tanto quanto são adimensionais, e a dimensão final é dada por  que também é adimensional.

Agora usamos a função de partição do canônico dada por:











Essa é uma função de partição adimensional como deveria ser pois:



Assim:



Podemos extrair a energia interna através de:







`



 ou 

A função de Gibbs é dada por:





Daqui extraímos as outras variáveis endógenas:

1. Volume:

 logo , logo 

1. Potencial Químico:











1. Entropia:

Para a entropia é melhor escrever o potencial de Gibbs na forma:















**Síntese:**

Com isso mostramos como é possível resolver o problema do gás ideal em qualquer um dos quatro ensembles, todos obtendo as mesmas respostas. Percebe-se, portanto, que a escolha do ensemble é arbitrária, o que é considerado dado em um ensemble é calculado através de médias estatísticas no outro. Entretanto, determinados problemas podem ser resolvidos mais facilmente em certos ensembles do que em outros, logo a escolha do mesmo é quase uma questão de arte. Se o cálculo através de um dos ensembles complicar por conta de uma dificuldade matemática é sempre bom testar se essa dificuldade não desaparece em outro ensemble. Normalmente diminuímos as restrições nas variáveis extensivas no caminho do microcanônico para os outros ensembles.

**Apêndice. Volume de uma hiperesfera:**

Considere uma esfera de  dimensões e raio . Sabemos que o volume deve ir com  logo . Dessa forma o volume é dado por:



Agora usamos o fato de que:



e mudamos as variáveis para coordenadas polares:  obtendo:



Ou seja:



Daqui extraímos que  e que o hipervolume é dado por:

 e seu diferencial por  .

**Conferindo em casos particulares:**

 então  que é a área do círculo.

 então  mas  logo

, c.q.d.

**Apêndice. Aproximação de Stirling.**

Demonstração de que . Nesse caso:



Assim  logo:



**Apêndice. Funções Homogêneas.**

Uma função é homogênea de grau se.

**Teorema 1.** Se  é homogênea de grau então  é homogênea de grau .



Então

.

**Teorema 2.** Se  é homogênea de grau então .

Derivando o lado direito da equação temos 

Já derivando o lado esquerdo 

Então  e fazendo  temos:

, ou seja, 

**Teorema 3.** Se  é homogênea de grau  então ela pode ser escrita como  onde  é uma função homogênea de grau zero.





Note que  é homogênea de grau zero.

**Apêndice. Paradoxo de Gibbs da Entropia da Mistura. Necessidade do N!**

Se não tivéssemos incluído o fator de correção N! a entropia seria dada por:







E percebemos que a entropia não é uma função homogênea de grau 1 pois faltou o N que dividia o volume. Nesse caso teríamos:

 em lugar de .

Isso deu origem ao famoso paradoxo de Gibbs da mistura. Suponha uma caixa dividida ao com todas as moléculas em uma metade. Nesse caso a entropia inicial seria dada por . Quebrando a partição mantendo o número de partículas teremos  e, . Tudo certo, pois a entropia aumentou e a informação de que todas as partículas estavam em metade da caixa inicialmente era maior do que a informação de que as partículas estão na caixa inteira.

Suponha uma caixa dividida ao com todas as moléculas em uma metade. Nesse caso a entropia inicial seria dada por . Quebrando a partição mantendo o número de partículas teremos  e, . Tudo certo, pois a entropia aumentou e a informação de que todas as partículas estavam em metade da caixa inicialmente era maior do que a informação de que as partículas estão na caixa inteira.

Agora vamos colocar NA moléculas do tipo A em uma metade e NB moléculas do tipo B na outra metade. Incialmente então temos que



Após quebrar a partição teremos:









Também sem problemas porque a informação diminuiu, ou a incerteza aumentou.

O problema agora é quando as moléculas são do mesmo tipo e cada metade contém o mesmo número de moléculas, nesse caso:



O que parece estranho uma vez que se trata do mesmo gás com uma partição imaginária dividindo-o em duas partes apenas. Se usamos o N! e a entropia é escrita como:



Antes teríamos . No segundo caso dobramos o N, a energia interna e o volume, então:



Assim com a função homogênea de grau 1 a entropia não muda: . Já, sem a correção do N! a entropia não será uma função homogênea de grau 1 e o paradoxo da mistura aparece.