



Teoria Cinética dos Gases [Parte 1]

Mecânica Estatística 2024/01
PPGFís/UFPEl
Prof. José Rafael Bordin



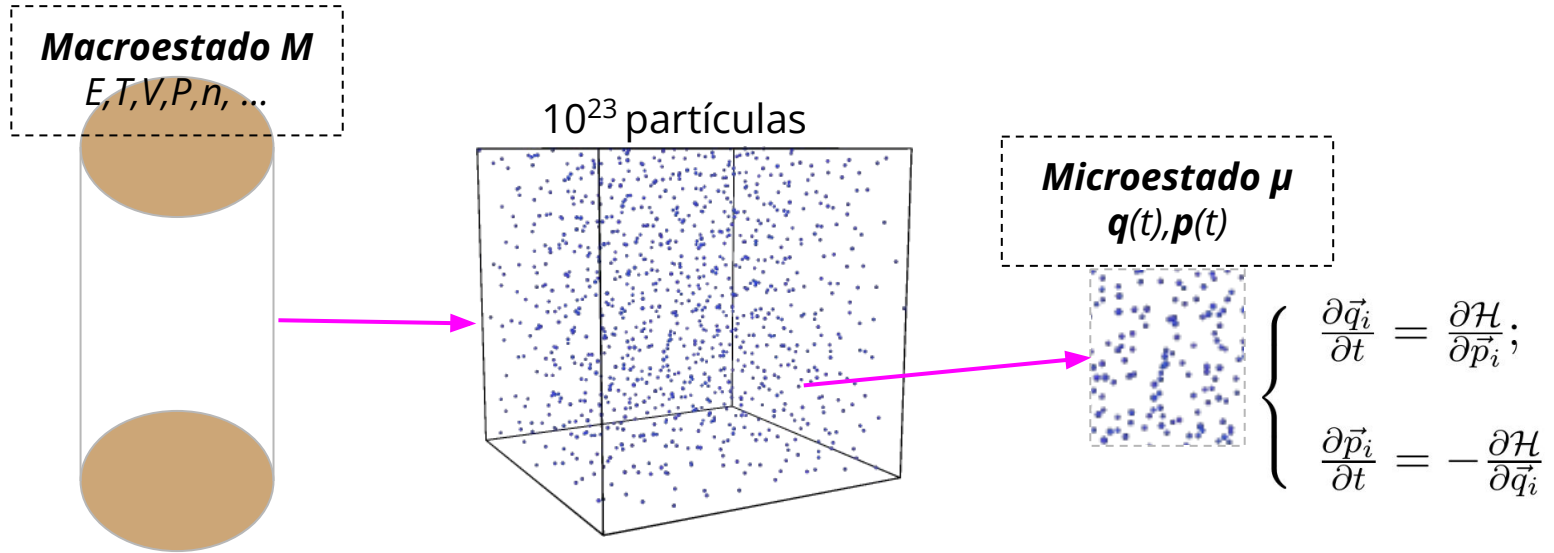
Sumário

- Definições Gerais
- Espaço de Fase e Densidade de Estados
- Teorema de Liouville



O que é a Teoria Cinética?

“A teoria cinética estuda as propriedades macroscópicas de um grande número de partículas, a partir de suas equações (clássicas) de movimento”





O que é a Teoria Cinética?

“A teoria cinética estuda as propriedades macroscópicas de um grande número de partículas, a partir de suas equações (clássicas) de movimento”

“Física Estatística estuda um número grande pra c*ralho de coisinhas pequenas pra c*cete”



O que é a Teoria Cinética?

“A teoria cinética estuda as propriedades macroscópicas de um grande número de partículas, a partir de suas equações (clássicas) de movimento”

- Como podemos definir “equilíbrio” para um sistema de partículas em movimento?
- Todos os sistemas evoluem naturalmente para um estado de equilíbrio?
- Qual é a evolução temporal de um sistema que não está totalmente em equilíbrio?



Espaço de Fase



Em qualquer momento t , o microestado de um sistema de N partículas é descrito especificando-se as posições $\vec{q}_i(t)$ e os momentos $\vec{p}_i(t)$ de todas as partículas. O microestado corresponde então a um ponto $\mu(t)$, na fase $6N$ dimensional no espaço de fase $\Gamma = \prod_{i=1}^N \{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$. A evolução temporal deste ponto é governada pelas equações canônicas

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{q}_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i}; \\ \frac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i} \end{cases} \quad (2.1)$$

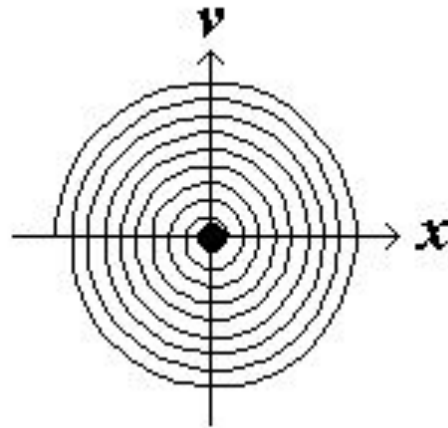
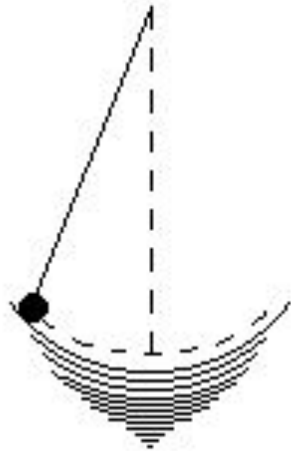
onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano do sistema, que descreve a energia total do sistema em termos do conjunto de coordenadas $\mathbf{q} \equiv \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ e momentos $\mathbf{p} \equiv \{p_1, p_2, \dots, p_N\}$. As equações de movimento microscópicas possuem simetria temporal reversa - o que significa dizer que se todos os momentos forem repentinamente invertidos, $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$, ao atingit $t = 0$ as partículas terão refeito sua trajetória, ou seja, $\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}(-t)$. Disto segue a invariância de \mathcal{H} sobre a transformação $T(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rightarrow (-\mathbf{p}, \mathbf{q})$.



Espaço de Fase

→ Espaço $6N$ dimensional $\Gamma = \prod_{i=1}^N \{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$.

→ O número de microestados é muito maior que o de macroestados!





Espaço de Fase

Conforme a termodinâmica, o macroestado M de um gás ideal em equilíbrio é descrito por um pequeno número de funções de estado, como E , T , P e N . O espaço dos macroestados é consideravelmente menor do que o espaço de fase medido pelos microestados. Portanto, deve haver um número muito grande de microestados μ correspondendo ao mesmo macroestado M . Essa correspondência de muitos para um sugere a introdução de um conjunto estatístico de microestados. Considere N cópias de um macroestado particular, cada uma descrita por um ponto representativo diferente $\mu_n(t)$, no espaço de fase Γ . Seja $d\mathcal{N}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ o número de pontos representativos em um volume infinitesimal $d\Gamma = \prod_{i=1}^N d^3\vec{p}_i^3 d^3\vec{q}_i^3$ em torno do ponto (\mathbf{p}, \mathbf{q}) .



Densidade do Espaço de Fase

A densidade do espaço de fase é então definida como

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) d\Gamma = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{d\mathcal{N}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\mathcal{N}} \quad (2.2)$$

Como $\int d\Gamma \rho = 1$, e ρ é uma função probabilidade de densidades no espaço de fase. Para calcular os valores macroscópicos para várias funções $\mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, devemos usar as médias de ensemble

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (2.3)$$



Densidade do Espaço de Fase

Quando o microestado μ é conhecido exatamente, o sistema é considerado um estado puro. Por outro lado, quando nosso conhecimento do sistema é probabilístico, no sentido de ser retirado de um conjunto com densidade $\rho(\Gamma)$, diz-se que pertence a um estado misto. É difícil descrever o equilíbrio no contexto de um estado puro, uma vez que $\mu(t)$ está constantemente mudando no tempo de acordo com as eqs. **2.1**. O equilíbrio é mais convenientemente descrito para estados mistos examinando a evolução no tempo da densidade do espaço de fase $\rho(t)$, que é governada pela equação de Liouville.



Densidade do Espaço de Fase

Quando o microestado μ é conhecido exatamente, o sistema é considerado um estado puro. Por outro lado, quando nosso conhecimento do sistema é probabilístico, no sentido de ser retirado de um conjunto com densidade $\rho(\Gamma)$, diz-se que pertence a um estado misto. É difícil descrever o equilíbrio no contexto de um estado puro, uma vez que $\mu(t)$ está constantemente mudando no tempo de acordo com as eqs. 2.1. O equilíbrio é mais convenientemente descrito para estados mistos examinando a evolução no tempo da densidade do espaço de fase $\rho(t)$, que é governada pela equação de Liouville.



O Teorema de Liouville

A densidade do espaço de fase $\rho(\Gamma, t)$ se comporta como a densidade de um fluido incompressível. **Prova:** Considere a evolução de $d\mathcal{N}$ estados puros em um volume infinitesimal $d\Gamma = \prod_{i=1}^N d^3\vec{p}_i^3 d^3\vec{q}_i^3$ em torno do ponto (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . De acordo com as equações canônicas [2.1](#), após um intervalo de tempo δt esses estados terão se movido para as vizinhanças de outro ponto $(\mathbf{p}', \mathbf{q}')$, onde

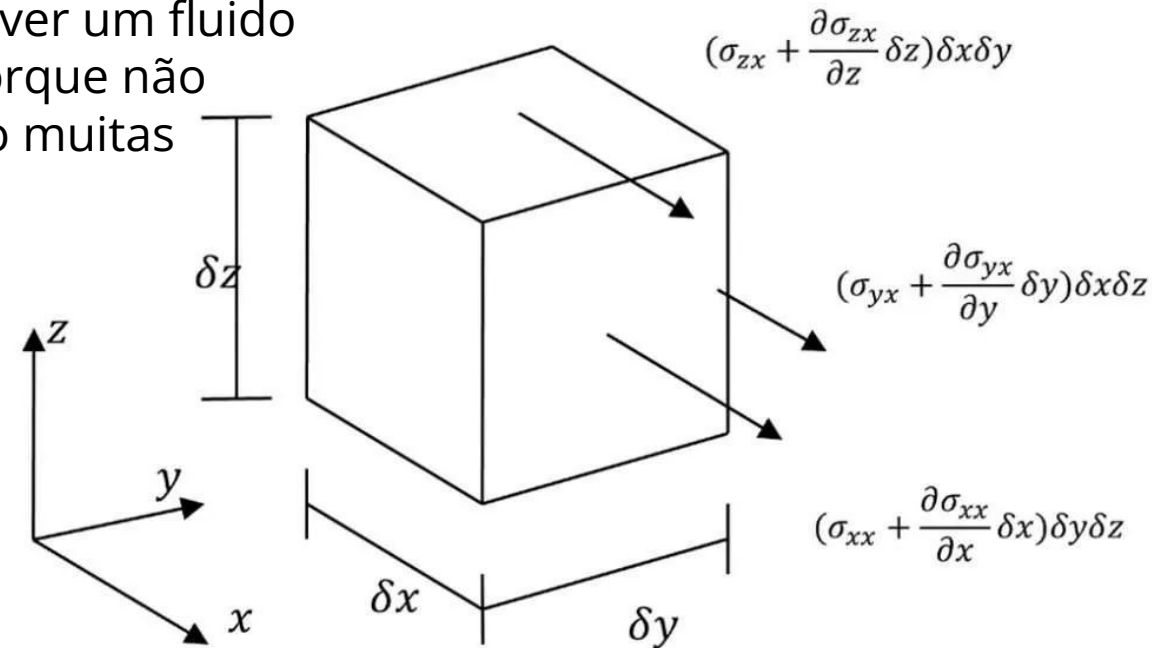
$$q'_\alpha = q_\alpha + \dot{q}_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2), \quad p'_\alpha = p_\alpha + \dot{p}_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.4)$$

Nas expressões acima, q_α e p_α se referem a qualquer uma das $6N$ coordenadas e momentos, e \dot{q}_α e \dot{p}_α são suas velocidades correspondentes. O elemento original de volume $d\Gamma$ possui o formato de um hipercubo de lados dp_α e dq_α .



O Teorema de Liouville

Parecido (pero no mucho) com o cubo que usamos para descrever um fluido mecânica dos fluidos (porque não é um fluido e porque são muitas dimensões a mais)





No intervalo δt ele se deforma, tal que a projeção lateral dos novos elementos de volume são dados por

$$\begin{cases} dq'_\alpha = dq_\alpha + \frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} d\dot{q}_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2); \\ dp'_\alpha = dp_\alpha + \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} d\dot{p}_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \end{cases} \quad (2.5)$$

Até a ordem de δt^2 , o novo elemento de volume $d\Gamma' = \prod_{i=1}^N d^3 \vec{p}'_i d^3 \vec{q}'_i$. Assim, das equações acima, segue que

$$dq'_\alpha \cdot dp'_\alpha = dq_\alpha \cdot dp_\alpha \left[1 + \left(\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} \right) + \mathcal{O}(\delta t^2) \right] \quad (2.6)$$



Incompressibilidade

Mas, uma vez que a evolução do tempo de coordenadas e momentos são regidos pelas equações canônicas [2.1](#),

$$\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} = \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_\alpha \partial p_\alpha}, \quad e \quad \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} = \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} \right) = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_\alpha \partial p_\alpha} \quad (2.7)$$

Assim, a área projetada na eq. [2.6](#) permanece inalterada para qualquer par de coordenadas e, portanto, o elemento de volume não é afetado, $d\Gamma' = d\Gamma$. Todos os estados puros $d\mathcal{N}$, originalmente na vizinhança de (\mathbf{p}, \mathbf{q}) são transportados para a vizinhança de $(\mathbf{p}', \mathbf{q}')$, mas ocupam exatamente o mesmo volume. A razão $d\mathcal{N}/d\Gamma$ permanece inalterada e ρ se comporta como a densidade de um fluido incompressível.



A condição para a incompressibilidade $\rho(\mathbf{p}', \mathbf{q}', t + \delta t) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t + \delta t)$, pode ser reescrita como

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial t} \right) = 0. \quad (2.8)$$

Lembrem que derivada parcial refere-se a variações em ρ em uma localização particular do espaço de fase, enquanto que a derivada total segue a evolução de um volume de fluido conforme este se move no espaço de fase. Substituindo [2.5](#) em [2.9](#)

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial\rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \right) = -\{\rho, \mathcal{H}\}, \quad (2.9)$$

onde introduzimos o parênteses de Poisson para duas funções no espaço de fase como

$$\{A, B\} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial B}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial A}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial B}{\partial q_{\alpha}} \right) = -\{B, A\}. \quad (2.10)$$



Isso leva a...

1. Sob a ação de uma reversão temporal, $(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \rightarrow (-\mathbf{p}, \mathbf{q}, -t)$, o parêntese de Poisson $\{\rho, \mathcal{H}\}$ muda de sinal, e a eq. **2.9** leva a densidade reverter sua própria evolução, ou seja, $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \rho(-\mathbf{p}, \mathbf{q}, -t)$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \right) = -\{\rho, \mathcal{H}\}, \quad (2.9)$$



Isso leva a...

1. Sob a ação de uma reversão temporal, $(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \rightarrow (-\mathbf{p}, \mathbf{q}, -t)$, o parêntese de Poisson $\{$ reverter sua próp

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{3N}$$





2. A evolução da média de ensemble 2.3 pode ser obtida usando a eq. 2.9,

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathcal{O} \rangle}{dt} &= \int \frac{\partial \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\partial t} \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \\ & \sum_{\alpha=1}^{3N} \int d\Gamma \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

As derivadas parciais de ρ na equação acima podem ser removidas usando o método de integração por partes, ou seja, $\int f \rho' = -\int \rho f'$ uma vez que ρ desaparece nos limites das integrações, levando a

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathcal{O} \rangle}{dt} &= - \sum_{\alpha=1}^{3N} \int d\Gamma \rho \left(\frac{\partial \mathcal{O}}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \right) + \mathcal{O} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha} \partial q_{\alpha}} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha} \partial p_{\alpha}} \right) \\ &= - \int d\Gamma \rho \{ \mathcal{H}, \mathcal{O} \} = \langle \{ \mathcal{H}, \mathcal{O} \} \rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$



3. Se as componentes do ensemble correspondem a um estado macroscópico de equilíbrio, as médias de ensemble devem ser independentes do tempo. Isso pode ser alcançado por uma densidade estacionária, $\partial\rho_{eq}/\partial t = 0$, ou seja, exigindo

$$\{\rho_{eq}, \mathcal{H}\} = 0. \quad (2.13)$$

Uma possível solução para a equação acima é ρ_{eq} ser uma função de \mathcal{H} , ou seja, $\rho_{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$. É então fácil verificar que $\{\rho(\mathcal{H}), \mathcal{H}\} = \rho'(\mathcal{H})\{\mathcal{H}, \mathcal{H}\}$. Esta solução implica que o valor de ρ é constante em superfícies de energia constante \mathcal{H} , no espaço de fase. Esta é de fato a suposição básica da mecânica estatística. Por exemplo, no ensemble microcanônico, a energia total E de um sistema isolado é especificada. Todos os membros do ensemble devem então estar localizados na superfície $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E$ no espaço de fase. A eq. [2.5](#) implica que uma densidade uniforme de pontos nesta superfície é estacionária no tempo. O pressuposto da mecânica estatística é que o macroestado é de fato representado por essa densidade uniforme de microestados. Isso é equivalente a substituir a medida objetiva de probabilidade na eq. [2.2](#) por uma subjetiva.



Podem existir outras quantidades conservadas associadas com o Hamiltoniano que satisfazem $\{L_n, \mathcal{H}\} = 0$. Na presença de tais quantidades, uma densidade estacionária existirá para qualquer função na forma $\rho_{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), L_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}), L_2(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \dots)$. Claramente, o valor de L_n não varia durante a evolução do sistema pois

$$\begin{aligned} \frac{dL_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{dt} &= \frac{L_n(\mathbf{p}(\mathbf{t} + \delta\mathbf{t}), \mathbf{q}(\mathbf{t} + \delta\mathbf{t})) - L_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{dt} \\ &= \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial L_n}{\partial p_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial L_n}{\partial q_\alpha} \frac{\partial q_\alpha}{\partial t} \right) \quad (2.14) \\ &= - \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial L_n}{\partial p_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial L_n}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \right) = \{L_n, \mathcal{H}\} = 0 \end{aligned}$$

Portanto, a dependência funcional de ρ_{eq} com essas quantidades indica apenas que todos os estados acessíveis, ou seja, aqueles que podem ser conectados sem violar qualquer lei de conservação, são igualmente prováveis.



4. O postulado acima para ρ_{eq} responde à primeira questão colocada no início deste capítulo. No entanto, para responder à segunda questão, e para justificar o pressuposto básico da mecânica estatística, precisamos mostrar que as densidades não estacionárias convergem para a solução estacionária ρ_{eq} . Isso contradiz a simetria de reversão de tempo observada em (1) acima: Para qualquer solução $\rho(t)$ convergindo para ρ_{eq} , há uma solução reversa de tempo que diverge dela. O melhor que se pode esperar é mostrar que as soluções $\rho(t)$ estão na vizinhança de ρ_{eq} na maioria das vezes, de modo que as médias de tempo são dominadas pela solução estacionária. Isso nos leva ao problema da ergodicidade, que é se é justificável substituir as médias de tempo por médias de ensemble. Ao medir as propriedades de qualquer sistema, lidamos com apenas um representante do ensemble de equilíbrio. No entanto, a maioria das propriedades macroscópicas não tem valores instantâneos e requerem alguma forma de cálculo da média.



→ Por exemplo, a pressão P exercida por um gás resulta do impacto de partículas nas paredes do recipiente. O número e os momentos dessas partículas variam em diferentes momentos e locais. A pressão medida reflete uma média ao longo de muitos tempos microscópicos característicos. Se, ao longo dessa escala de tempo, o ponto representativo do sistema se mover e amostrar uniformemente os pontos acessíveis no espaço de fase, **podemos substituir a média de tempo pela média do ensemble.**

→ Para alguns sistemas, é possível provar um **teorema ergódico**, que afirma que o ponto representativo chega arbitrariamente perto de todos os pontos acessíveis no espaço de fase após um tempo suficientemente longo. No entanto, a prova geralmente funciona para intervalos de tempo que crescem exponencialmente com o número de partículas N e, portanto, excedem de longe qualquer escala de tempo razoável sobre a qual a pressão de um gás é normalmente medida. Como tal, as provas do teorema ergódico têm até agora pouco a ver com a realidade do equilíbrio macroscópico.