

## 6 - Métodos e resultados básicos da mecânica estatística (Reif [1])

Podemos discutir muito mais aplicações importantes dos aspectos macroscópicos da teoria geral do capítulo 3. Mas também aprendemos bastante considerando os aspectos microscópicos da teoria. Nesse capítulo vamos considerar as relações estatísticas resumidas no capítulo 3. Nosso objetivo será (1) obter afirmações de probabilidade gerais para uma variedade de situações de interesse físico e (2) descrever métodos práticos para calcular quantidades macroscópicas, como entropias ou calores específicos, a partir de propriedades puramente microscópicas de um sistema. No capítulo 7 aplicaremos esses métodos para uma discussão de algumas situações físicas importantes.

### 1 Sistema isolado

Em uma descrição estatística de um sistema, sempre temos alguma informação sobre a situação física em consideração. O ensemble estatístico representativo é construído de forma que todos os sistemas no ensemble satisfazem condições consistentes com as informações que temos sobre o sistema. Como podemos imaginar uma variedade de situações físicas, somos levados a considerar um número correspondente de ensembles representativos. Vamos descrever alguns dos casos mais importantes.

Um sistema isolado representa uma situação de importância fundamental, que discutimos exaustivamente nos capítulos 2 e 3. De fato, sempre que consideramos uma situação em que um sistema  $A$  não é isolado, mas pode interagir com um outro sistema  $A'$ , é possível reduzir a situação para o caso de um sistema isolado, considerando o sistema combinado  $A + A'$ .

Por simplicidade supomos que o volume  $V$  do sistema é o único parâmetro externo relevante. Um sistema isolado desse tipo consiste de um número  $N$  de partículas em um volume especificado  $V$ , a energia constante do sistema sendo conhecida estar na região entre  $E$  e  $E + dE$ . Afirmações de probabilidade são feitas com referência a um ensemble que consiste de muitos sistemas desse tipo, todos consistindo desse número  $N$  de partículas nesse volume  $V$ , e todos com suas energias na região entre  $E$  e  $E + dE$ . O postulado estatístico fundamental afirma que, em uma situação de equilíbrio, o sistema possui probabilidades iguais de estar em qualquer um de seus estados acessíveis. Assim, se a energia de um sistema no estado  $r$  é denotada por  $E_r$ , a probabilidade  $P_r$  de encontrarmos o sistema no estado  $r$  é,

$$P_r = \begin{cases} C, & \text{se } E < E_r < E + \delta E, \\ 0, & \text{outro caso,} \end{cases} \quad (1)$$

em que  $C$  é uma constante. Podemos determinar  $C$  pela condição de normalização  $\sum_r P_r = 1$ , a soma sendo feita sobre todos os estados acessíveis na região entre  $E$  e  $E + dE$ .

Um ensemble representando um sistema isolado em equilíbrio consiste então de sistemas distribuídos de acordo com (1). É chamado de ensemble “microcanônico”.

## 2 Sistema em contato com um reservatório térmico

Consideramos o caso de um sistema pequeno  $A$  em interação térmica com um reservatório térmico  $A'$ . Já discutimos essa situação no capítulo 3, onde  $A \ll A'$ , isto é,  $A$  possui muito menos graus de liberdade do que  $A'$ . O sistema  $A$  pode ser qualquer sistema macroscópico relativamente pequeno. Algumas vezes pode ser um sistema microscópico distinguível que pode ser claramente identificado. Fazemos a seguinte pergunta: em condições de equilíbrio, qual é a probabilidade  $P_r$  de encontrar o sistema  $A$  em *um* microestado particular qualquer  $r$  de energia  $E_r$ ?

A questão é imediatamente respondida pelo mesmo raciocínio no capítulo 3. Novamente supomos interação fraca entre  $A$  e  $A'$ , de modo que suas energias são aditivas. A energia de  $A$ , obviamente, não é fixa. Apenas a energia total do sistema combinado  $A^{(0)} = A + A'$  é constante, com um valor na região entre  $E^{(0)}$  e  $E^{(0)} + \delta E$ . A conservação da energia pode ser escrita como,

$$E_r + E' = E^{(0)}, \quad (2)$$

em que  $E'$  denota a energia do reservatório  $A'$ . Quando  $A$  possui energia  $E_r$ , o reservatório  $A'$  deve ter uma energia próxima de  $E' = E^{(0)} - E_r$ . Portanto, se  $A$  está *no* estado definido  $r$ , o número de estados acessíveis para o sistema combinado  $A^{(0)}$  é exatamente o número de estados  $\Omega'(E^{(0)} - E_r)$  acessíveis a  $A'$  quando sua energia está na região de largura  $\delta E$  próxima do valor  $E' = E^{(0)} - E_r$ . Mas, de acordo com o postulado estatístico fundamental, a probabilidade de ocorrer no ensemble uma situação em que  $A$  está no estado  $r$  é simplesmente proporcional ao número de estados acessíveis a  $A^{(0)}$  nessas condições. Portanto,

$$P_r = C' \Omega'(E^{(0)} - E_r), \quad (3)$$

em que  $C'$  é uma constante de proporcionalidade independente de  $r$ . Pode

ser determinada da forma usual da condição de normalização para probabilidades, isto é,

$$\sum_r P_r = 1, \quad (4)$$

em que a soma se estende sobre todos os estados possíveis de  $A$ , independente da energia.

Até agora nossa discussão tem sido completamente geral. Consideramos agora  $A$  muito menor do que  $A'$ . Então  $E_r \ll E^{(0)}$  e (3) pode ser aproximada por uma expansão da função logaritmo de  $\Omega'(E')$ , que varia lentamente, em torno do valor  $E' = E^{(0)}$ ,

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_r) = \ln \Omega'(E^{(0)}) - \left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_0 E_r + \dots \quad (5)$$

Como  $A'$  age como um reservatório,  $E_r \ll E^{(0)}$ , e termos de ordem superior na expansão podem ser desprezados. A derivada,

$$\left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_0 \equiv \beta, \quad (6)$$

é calculada na energia fixa  $E' = E^{(0)}$ , e é portanto uma constante independente da energia  $E_r$  de  $A$ . Do capítulo 3 vemos que ela é exatamente o parâmetro de temperatura constante  $\beta = (kT)^{-1}$ , caracterizando o *reservatório térmico*  $A'$ . Fisicamente, isso significa que o reservatório  $A'$  é muito maior comparado com  $A$ , de modo que sua temperatura permanece inalterada, qualquer que seja a quantidade pequena de energia que fornece para  $A$ . Portanto (5) fica,

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_r) = \ln \Omega'(E^{(0)}) - \beta E_r,$$

ou,

$$\Omega'(E^{(0)} - E_r) = \Omega'(E^{(0)}) e^{-\beta E_r}. \quad (7)$$

Como  $\Omega'(E^{(0)})$  é uma constante independente de  $r$ , a equação (3) fica simplesmente,

$$P_r = C e^{-\beta E_r}, \quad (8)$$

em que  $C$  é uma constante de proporcionalidade independente de  $r$ . Usando a condição de normalização (4),  $C$  é determinada pela relação,

$$C^{-1} = \sum_r e^{-\beta E_r},$$

de forma que (8) pode ser escrita explicitamente na forma,

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}. \quad (9)$$

Vamos discutir os resultados (3) ou (8) mais profundamente. Se sabemos que  $A$  está em um estado definido de seus estados possíveis, o reservatório pode estar em qualquer um do número maior  $\Omega'(E^{(0)} - E_r)$  dos seus estados acessíveis. Lembremos que o número de estados  $\Omega'(E')$  acessíveis ao reservatório é uma função da sua energia rapidamente crescente, isto é,  $\beta$  em (6) é positivo. Assim, se  $A$  está no estado  $r$  de energia  $E_r$  mais alta, a conservação da energia para o sistema total implica que a energia do reservatório é correspondentemente menor, de modo que o número de estados acessíveis ao reservatório é bastante reduzido. A probabilidade de encontrar essa situação no ensemble é portanto muito menor. A dependência exponencial de  $P_r$  em  $E_r$  em (8) expressa esse fato em termos matemáticos.

*Exemplo.* Uma ilustração numérica simples é fornecida pela figura 1, onde o gráfico de barras mostra o número de estados acessíveis para  $A$  e  $A'$ , para vários valores das suas respectivas energias. Supomos que a energia total do sistema combinado é 1007, e que o sistema  $A$  está em um de seus estados, que chamamos  $r$ , de energia  $E_r = 6$ . Então a energia do reservatório  $A'$  deve ser 1001, de modo que ele pode estar em qualquer um dos seus 400000 estados possíveis. Em um ensemble consistindo de muitos sistemas  $A^{(0)}$ , existirão então 400000 exemplos possíveis diferentes de sistemas para os quais  $A$  está no estado  $r$ . Supomos, contudo, que temos a situação em que  $A$  está em um estado, que chamamos  $s$ , em que sua energia é 7. Então o reservatório deve ter energia 1000, de modo que apenas 100000 estados são acessíveis a ele. O ensemble consiste então de 100000 exemplos possíveis diferentes de sistemas para os quais  $A$  está no estado  $s$ .

Fig. 1. Ilustração esquemática, em escalas arbitrárias, mostrando o número de estados acessíveis para o sistema  $A$  e para um reservatório  $A'$ , como função das suas respectivas energias.

A probabilidade (8) é um resultado bastante geral e de importância fundamental em mecânica estatística. O fator exponencial  $e^{-\beta E_r}$  é chamado o “fator de Boltzmann”. A distribuição de probabilidade correspondente (8) é conhecida como “distribuição canônica”. Um ensemble de sistemas, todos em contato com um reservatório térmico a temperatura conhecida  $T$ , isto

é, todos distribuídos sobre os estados de acordo com (8), é chamado um “ensemble canônico”.

O resultado fundamental (8) nos dá a probabilidade de encontrar  $A$  em *um* estado particular  $r$  de energia  $E_r$ . A probabilidade  $P(E)$  de que  $A$  tenha uma energia em uma pequena *região* entre  $E$  e  $E + \delta E$  é então obtida simplesmente somando as probabilidades para todos os estados com energia nessa região,

$$P(E) = \sum_r P_r,$$

com  $r$  tal que  $E < E_r < E + \delta E$ . Mas todos esses estados são igualmente prováveis, por (8), e caracterizados essencialmente pelo mesmo fator exponencial  $e^{-\beta E}$ . Precisamos assim apenas multiplicar a probabilidade de encontrar  $A$  em qualquer um desses estados pelo número  $\Omega(E)$  dos seus estados nessa região de energia,

$$P(E) = C\Omega(E)e^{-\beta E}. \quad (10)$$

Como  $A$  é um sistema grande, embora muito menor do que  $A'$ ,  $\Omega(E)$  é uma função de  $E$  rapidamente crescente. A presença do fator rapidamente *decrecente*  $e^{-\beta E}$  em (10) resulta em um máximo do produto  $\Omega(E)e^{-\beta E}$ . Quanto maior  $A$ , mais pronunciado é o máximo em  $P(E)$ . Isto é, quanto mais rapidamente  $\Omega(E)$  cresce com  $E$ , mais pronunciado o máximo se torna. Chegamos portanto novamente às conclusões do capítulo 3. Enfatizamos, contudo, que (10) é válido não importa o tamanho de  $A$ . Pode ser mesmo um sistema atômico, desde que possa ser tratado como um sistema distinguível satisfazendo a aditividade da energia (2).

Fig. 2. Ilustração esquemática mostrando a dependência da função  $\Omega(E)e^{-\beta E}$  de  $E$  para um sistema macroscópico.

Uma vez conhecida a distribuição de probabilidade (8), vários valores médios podem ser calculados. Por exemplo, seja  $y$  uma quantidade qualquer que tem o valor  $y_r$  no estado  $r$  do sistema  $A$ . Então,

$$\bar{y} = \frac{\delta \sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}, \quad (11)$$

em que a soma é sobre todos os estados  $r$  do sistema  $A$ .

### 3 Aplicações simples da distribuição canônica

A distribuição canônica (8) nos dá uma série de conclusões. Vamos ver apenas algumas aplicações ilustrativas em que a distribuição canônica leva imediatamente a resultados físicos bastante importantes. Muitos serão discutidos em maior detalher no capítulo 7.

**Paramagnetismo.** Consideremos uma substância com  $N_0$  átomos magnéticos por unidade de volume, e colocada em uma campo magnético externo  $\mathbf{H}$ . Supomos que cada átomo possui spin  $1/2$ , correspondendo a um elétron não emparelhado, e com momento magnético intrínseco  $\mu$ . Em uma descrição quântica o momento magnético de cada átomo pode apontar na direção paralela ou antiparalela ao campo externo  $\mathbf{H}$ . Se a substância está na temperatura absoluta  $T$ , qual é o momento magnético médio  $\bar{\mu}_H$ , na direção de  $\mathbf{H}$ , de um átomo? Supomos que cada átomo interage fracamente com os outros átomos, e com os outros graus de liberdade da substância. Podemos então considerar um único átomo como um sistema pequeno, e os outros átomos e graus de liberdade como sendo um reservatório térmico.

Cada átomo pode estar em dois estados possíveis: o estado (+) com spin para cima, paralelo a  $\mathbf{H}$ , e o estado (-), com spin para baixo, antiparalelo a  $\mathbf{H}$ . Vamos discutir esses estados.

No estado (+), o momento magnético atômico  $\boldsymbol{\mu}$  é paralelo a  $\mathbf{H}$ , de modo que  $\mu_H = \mu$ . A energia magnética correspondente do átomo é então  $\epsilon_+ = -\mu H$ . A probabilidade de encontrar o átomo nesse estado é então,

$$P_+ = C e^{-\beta\epsilon_+} = C e^{\beta\mu H}, \quad (12)$$

em que  $C$  é uma constante de proporcionalidade e  $\beta = (kT)^{-1}$ . Esse é o estado de menor energia, se  $\mu$  é positivo, e é então o estado mais provável do átomo ser encontrado.

No estado (-),  $\boldsymbol{\mu}$  é antiparalelo a  $\mathbf{H}$ , de modo que  $\mu_H = -\mu$ . A energia correspondente do átomo é então  $\epsilon_- = +\mu H$ . A probabilidade de encontrar o átomo nesse estado é então,

$$P_- = C e^{-\beta\epsilon_-} = C e^{-\beta\mu H}. \quad (13)$$

Esse é o estado de maior energia, se  $\mu$  é positivo, e é então o estado no qual o átomo tem menor probabilidade de ser encontrado.

Como o primeiro estado em que  $\boldsymbol{\mu}$  é paralelo a  $\mathbf{H}$  é mais provável, é claro que o momento magnético médio  $\bar{\mu}_H$  deve apontar na direção do campo externo  $\mathbf{H}$ . Vemos de (12) e (13) que o parâmetro significativo nesse problema é a quantidade,

$$y \equiv \beta\mu H = \frac{\mu H}{kT},$$

que mede a razão de uma energia magnética típica para uma energia térmica típica. Vemos que se  $T$  é muito grande, isto é  $y \ll 1$ , a probabilidade de que  $\boldsymbol{\mu}$  seja paralelo a  $\mathbf{H}$  é quase a mesma de ser antiparalelo. Nesse caso  $\boldsymbol{\mu}$  é quase completamente orientado de forma aleatória, de modo que  $\bar{\mu}_H \approx 0$ . Por outro lado, se  $T$  é muito pequena, isto é  $y \gg 1$ , então é muito mais provável que  $\boldsymbol{\mu}$  seja paralelo a  $\mathbf{H}$  em vez de antiparalelo. Nesse caso  $\bar{\mu}_H \approx \mu$ .

Todas essas conclusões qualitativas podem ser feitas quantitativas calculando o valor médio  $\bar{\mu}_H$ . Temos,

$$\bar{\mu}_H = \frac{P_+\mu + P_-(-\mu)}{P_+ + P_-} = \mu \frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}},$$

ou,

$$\bar{\mu}_H = \mu \tanh \frac{\mu H}{kT}. \quad (14)$$

A “magnetização”  $\bar{M}_0$ , ou momento magnético médio por unidade de volume, é então na direção de  $\mathbf{H}$  e dado por,

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}_H. \quad (15)$$

Podemos facilmente verificar que  $\bar{\mu}_H$  tem o comportamento qualitativo discutido anteriormente. Se  $y \ll 1$ ,  $\tanh y \approx y$ , e se  $y \gg 1$ ,  $\tanh y \approx 1$ . Portanto, (14) nos dá os comportamentos limite,

$$\bar{\mu}_H \approx \frac{\mu^2 H}{kT}, \quad \mu H/kT \ll 1, \quad (16)$$

e,

$$\bar{\mu}_H \approx \mu, \quad \mu H/kT \gg 1. \quad (17)$$

Podemos então escrever,

$$\bar{M}_0 = \chi H, \quad \mu H/kT \ll 1, \quad (18)$$

em que  $\chi$  é uma constante de proporcionalidade independente de  $H$ . Esse parâmetro  $\chi$  é chamado “susceptibilidade magnética” da substância. A expressão explícita para  $\chi$  em termos de quantidades microscópicas é assim,

$$\chi = \frac{N_0 \mu^2}{kT}. \quad (19)$$

O fato de termos  $\chi \sim T^{-1}$  é conhecido como lei de Curie. Por outro lado, se  $\mu H/kT \gg 1$ ,

$$\bar{M}_0 \rightarrow N_0\mu, \quad \mu H/kT \gg 1, \quad (20)$$

e  $\bar{M}_0$  é independente de  $H$ , e igual à magnetização máxima, ou saturação, que a substância pode exibir. A dependência completa da magnetização  $\bar{M}_0$  com a temperatura  $T$  e o campo magnético  $\mathbf{H}$  é mostrada na figura 3.

Fig. 3. Dependência da magnetização  $\bar{M}_0$  com a temperatura  $T$  e o campo magnético  $\mathbf{H}$ , para átomos magnéticos não interagentes de spin 1/2 e momento magnético  $\mu$ .

**Molécula em um gás ideal.** Consideremos um gás monoatômico na temperatura  $T$  em um volume  $V$ . Supomos que o número de moléculas por unidade de volume é pequeno o bastante para que a interação entre as moléculas seja muito fraca. A energia total do gás é então a soma das energias de cada molécula. Tratamos o problema classicamente, de modo que é permissível considerar uma molécula distinta, sem precisarmos tratar a indistinguibilidade essencial das moléculas do gás. Todas as outras moléculas podem assim ser consideradas como um reservatório térmico na temperatura  $T$ .

A molécula pode estar apenas dentro do recipiente. Sua energia é puramente cinética,

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}, \quad (21)$$

em que  $m$  é a massa da molécula e  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$  é sua velocidade. Se a posição da molécula está entre  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ , isto é, sua coordenada  $x$  está entre  $x$  e  $x + dx$ ,  $y$  está entre  $y$  e  $y + dy$ , e  $z$  está entre  $z$  e  $z + dz$ , e seu momento está entre  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ , isto é, sua componente  $x$  está entre  $p_x$  e  $p_x + dp_x$ , etc. O volume do espaço de fase correspondente a essa região é,

$$d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} \equiv (dx dy dz)(dp_x dp_y dp_z). \quad (22)$$

Para encontrarmos a probabilidade  $P(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$  de que a molécula possua posição entre  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  e momento entre  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ , precisamos apenas multiplicar o número  $(d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p})/h_0^3$  de células no espaço de fase correspondente a essa região, pela probabilidade da molécula estar em uma célula particular. Portanto,

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \sim \left( \frac{d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}}{h_0^3} \right) e^{-\beta(p^2/2m)}, \quad (23)$$

com  $\beta \equiv (kT)^{-1}$ .

Notemos que a densidade de probabilidade  $P$  não depende da posição  $\mathbf{r}$  da molécula no recipiente. Isso reflete o fato de que, na ausência de forças externas, a simetria da situação física é tal que não há localização preferencial para a molécula no volume.

Para encontrarmos a probabilidade  $P(\mathbf{p})d^3\mathbf{p}$  de que uma molécula tenha momento entre  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ , independente da sua localização  $\mathbf{r}$ , precisamos apenas somar a probabilidade (23) sobre todas as posições possíveis  $\mathbf{r}$ , isto é, integrar sobre o volume do recipiente,

$$P(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} = \int_{(\mathbf{r})} P(\mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} \sim e^{-\beta(p^2/2m)}d^3\mathbf{p}. \quad (24)$$

Podemos expressar isso em termos da velocidade  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ . A probabilidade  $P'(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$  de que uma molécula tem velocidade entre  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$  é então,

$$P'(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = P(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} = Ce^{-\beta mv^2/2}d^3\mathbf{v}, \quad (25)$$

em que  $C$  é uma constante de proporcionalidade que pode ser determinada pela condição de normalização, de que a integral da probabilidade (25) sobre todas as velocidades possíveis da molécula deve ser igual à unidade. O resultado (25) é a famosa “distribuição de Maxwell” das velocidades moleculares.

**Molécula em um gás ideal na presença de gravidade.** Consideremos a situação do exemplo precedente, mas supomos que um campo gravitacional atua na direção  $-z$ . A energia de uma molécula é então,

$$E = \frac{p^2}{2m} + mgz, \quad (26)$$

em que  $g$  é a aceleração constante da gravidade. Temos então,

$$\begin{aligned} P(\mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} &\sim \frac{d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}}{h_0^3} e^{-\beta[(p^2/2m)+mgz]}, \\ &\sim d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} e^{-\beta(p^2/2m)} e^{-\beta mgz}. \end{aligned} \quad (27)$$

A probabilidade agora depende da coordenada  $z$  da molécula. A probabilidade  $P(\mathbf{p})d^3\mathbf{p}$  de uma molécula ter momento entre  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ , independente da posição, é como antes,

$$P(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} = \int_{(\mathbf{r})} P(\mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}, \quad (28)$$

em que a integral em  $\mathbf{r}$  é feita sobre todo o volume  $V$  do recipiente. Como temos o produto de duas exponenciais em (27),

$$P(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} = C e^{-\beta(p^2/2m)} d^3\mathbf{p}, \quad (29)$$

em que  $C$  é uma constante de proporcionalidade. Isso significa que a função de distribuição do momento, e portanto a função distribuição de velocidade, é exatamente a mesma obtida na ausência de campo gravitacional, eq.(24).

Finalmente, podemos encontrar a probabilidade  $P(z)dz$  de que uma molécula está localizada entre  $z$  e  $z + dz$ , independente das coordenadas  $x$  e  $y$ . Isso é obtido integrando (27),

$$P(z)dz = \int_{(x,y)} \int_{(\mathbf{p})} P(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}, \quad (30)$$

em que a integração sobre os momentos vai de  $-\infty$  a  $+\infty$  em cada componente, e sobre todos os valores possíveis de  $x$  e  $y$  dentro do volume, com  $z$  fixo. Como temos o produto de duas exponenciais em (27), a equação (30) fica, para uma seção constante do volume,

$$P(z)dz = C' e^{-\beta mgz} dz, \quad (31)$$

em que  $C'$  é uma constante de proporcionalidade. Logo,

$$P(z) = P(0)e^{-mgz/kT}, \quad (32)$$

isto é, a probabilidade de encontrarmos uma molécula na altura  $z$  diminui exponencialmente com a altura. O resultado acima é chamado algumas vezes de “lei da atmosfera”, pois descreve a variação da densidade do ar próximo à superfície da terra, se a atmosfera estivesse a temperatura constante (o que não acontece).

## 4 Sistema com energia média especificada

Outra situação de interesse físico é quando um sistema  $A$  consiste de um número fixo  $N$  de partículas em um dado volume  $V$ , mas quando a única informação disponível sobre a energia do sistema é sua energia *média*  $\bar{E}$ . Essa é uma situação bastante comum. Supomos, por exemplo que um sistema  $A$  é levado a um macroestado final como resultado da interação com outros sistemas macroscópicos. Então a medida do trabalho macroscópico feito ou do

calor absorvido no processo, não nos diz a energia de cada sistema no ensemble, mas fornece informação apenas sobre a energia *média* do macroestado final de  $A$ .

Um sistema  $A$  com energia *média* especificada  $\bar{E}$  também é descrita por uma distribuição canônica. Pois, se o sistema pudesse ser colocado em contato térmico com um reservatório térmico na temperatura  $\beta$ , a energia média do sistema seria determinada. Assim, uma escolha apropriada de  $\beta$  garante que a energia média do sistema possui o valor especificado  $\bar{E}$ .

Um argumento mais direto é possível. Chamamos a energia do sistema  $A$  no estado  $r$  de  $E_r$ . Supomos que o ensemble estatístico consiste de um número muito grande  $a$  de sistemas,  $a_r$  dos quais estão no estado  $r$ . Então a informação disponível para nós é que,

$$\frac{1}{a} \sum_s a_s E_s = \bar{E}, \quad (33)$$

é igual à energia média especificada. Segue portanto que,

$$\sum_s a_s E_s = a\bar{E} = \text{constante}.$$

Isso implica que a situação é equivalente a uma em que uma quantidade total de energia fixa  $a\bar{E}$ , é distribuída sobre todos os sistemas do ensemble, cada sistema possuindo a mesma probabilidade de estar em qualquer um dos estados. Se um sistema no ensemble está no estado  $r$ , os restantes  $(a - 1)$  sistemas devem ter a energia combinada  $(a\bar{E} - E_r)$ . Esses  $(a - 1)$  sistemas podem ser distribuídos sobre um número bastante grande  $\Phi(E')$  de estados acessíveis se a energia combinada  $E'$ . Se o sistema em consideração está no estado  $r$ , os restantes  $(a - 1)$  sistemas podem então estar com igual probabilidade em qualquer dos  $\Phi(a\bar{E} - E_r)$  estados acessíveis. Como  $E_r \ll a\bar{E}$ , o problema matemático aqui é exatamente como na seção 2, tratando de um sistema em contato térmico com um reservatório térmico, exceto que o papel do reservatório de energia agora é desempenhado não por qualquer reservatório térmico físico com parâmetro de temperatura  $\beta$  especificado, mas pela totalidade de todos os outros sistemas no ensemble. Portanto, obtemos novamente a distribuição canônica,

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}. \quad (34)$$

O parâmetro  $\beta = (\partial \ln \Phi / \partial E')$  não possui aqui qualquer significado físico imediato em termos da temperatura de um reservatório de calor real. Ele deve ser determinado pela condição que a energia média calculada com a

distribuição acima seja de fato igual à energia média especificada  $\bar{E}$ , isto é, pela condição,

$$\frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \bar{E}. \quad (35)$$

Resumindo, quando tratamos com um sistema em contato com um reservatório térmico de temperatura  $\beta = (kT)^{-1}$ , a distribuição canônica (34) é válida e a energia média  $\bar{E}$  pode ser calculada por (35) a partir do valor conhecido de  $\beta$ . Se consideramos um sistema de energia média especificada  $\bar{E}$ , a distribuição canônica (34) é válida novamente, mas o parâmetro  $\beta$  é calculado por (35) do valor conhecido de  $\bar{E}$ .

## 5 Cálculo de valores médios no ‘ensemble’ canônico

Quando um sistema  $A$  está em contato com um reservatório térmico, como vimos na seção 2, ou quando apenas sua energia média é conhecida, como na seção 4, os sistemas no ensemble estatístico representativo são distribuídos sobre seus estados acessíveis de acordo com a distribuição canônica,

$$P_r = C e^{-\beta E_r} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}. \quad (36)$$

Nessas situações físicas a energia do sistema não é precisamente especificada, e o cálculo de valores médios importantes torna-se particularmente simples.

Pela equação (36) a energia média é dada por,

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}, \quad (37)$$

em que as somas são sobre *todos* os estados acessíveis  $r$  do sistema, independente da sua energia. A relação (37) pode ser reduzida a uma forma muito mais simples notando que a soma no numerador pode ser expressa em termos da soma no denominador. Assim,

$$\sum_r e^{-\beta E_r} E_r = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_r}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} Z,$$

em que,

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}, \quad (38)$$

é a soma no denominador de (37). Obtemos portanto,

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (39)$$

A quantidade  $Z$  definida em (38) é chamada a “soma sobre estados” ou “função de partição”. A letra  $Z$  é usada por causa da palavra alemã “*zustandsumme*”. Como há em geral muitos estados com a mesma energia, a soma  $Z$  contém muitos termos que são iguais.

A distribuição canônica implica uma distribuição de sistemas sobre as energias possíveis. A dispersão resultante da energia pode ser calculada imediatamente. Temos,

$$\overline{(\Delta E)^2} \equiv \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2\bar{E}E + \bar{E}^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2. \quad (40)$$

Calculando  $\overline{E^2}$ ,

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r^2}{\sum_r e^{-\beta E_r}}, \quad (41)$$

e,

$$\sum_r e^{-\beta E_r} E_r^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_r e^{-\beta E_r} E_r \right) = \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \left( \sum_r e^{-\beta E_r} \right).$$

Portanto,

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}. \quad (42)$$

Essa expressão pode ser escrita em uma forma envolvendo a energia média  $\bar{E}$  de (39). Assim,

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

Assim (40) nos dá,

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}. \quad (43)$$

Como  $\overline{(\Delta E)^2}$  não pode ser negativo, temos  $\partial \bar{E} / \partial \beta \leq 0$ , ou equivalentemente,  $\partial \bar{E} / \partial T \geq 0$ . Esses resultados estão de acordo com o que vimos no capítulo 3.

Supomos que o sistema é caracterizado por um único parâmetro externo  $x$ . A generalização de todos os resultados para o caso em que há vários parâmetros pode ser feita imediatamente. Consideremos uma variação quase-estática do parâmetro externo de  $x$  para  $x + dx$ . Nesse processo a energia do sistema no estado  $r$  varia por,

$$\Delta_x E_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx.$$

O trabalho macroscópico  $\bar{d}W$  feito *pele* sistema como resultado dessa variação do parâmetro, é dado por,

$$\bar{d}W = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} \left( -\frac{\partial E_r}{\partial x} dx \right)}{\sum_r e^{-\beta E_r}}, \quad (44)$$

em que o valor médio é calculado com a distribuição canônica (36). Novamente o numerador pode ser escrito em termos de  $Z$ . Portanto,

$$\sum_r e^{-\beta E_r} \frac{\partial E_r}{\partial x} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \left( \sum_r e^{-\beta E_r} \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x},$$

e (44) fica,

$$\bar{d}W = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial x} dx = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx. \quad (45)$$

Como podemos expressar  $\bar{d}W$  em termos da força média generalizada  $X$ ,

$$\bar{d}W = \bar{X} dx, \quad \bar{X} \equiv -\frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x},$$

segue que, por (45),

$$\bar{X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x}. \quad (46)$$

Por exemplo, se  $x = V$ , o volume do sistema, (46) nos dá uma expressão para a pressão média, isto é,

$$\tilde{d}W = \bar{p}dV = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV,$$

ou,

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \quad (47)$$

Agora  $Z$  é uma função de  $\beta$  e  $V$ , como as energias  $E_r$  dependem de  $V$ . Portanto (47) é uma equação que relaciona  $\bar{p}$  a  $T = (k\beta)^{-1}$  e  $V$ , isto é, nos dá a equação de estado do sistema.

## 6 Conexão com a termodinâmica

Notamos que todas as quantidades físicas importantes podem ser expressas completamente em termos de  $\ln Z$ . A situação é completamente análoga à encontrada no capítulo 3, em que todas as quantidades físicas podem ser expressas em termos de  $\ln \Omega$ . A consequência física, a validade da segunda lei, é a mesma em ambos os casos. O fato de que a energia média  $\bar{E}$  e o trabalho  $\tilde{d}W$  podem ser expressos em termos de  $\ln Z$ , implica imediatamente a relação próxima entre  $d\bar{E}$  e  $\tilde{d}W$ , que é o conteúdo da segunda lei da termodinâmica. Lembremos que  $Z$  em (38) é uma função de  $\beta$  e  $x$ , pois  $E_r = E_r(x)$ . Portanto temos  $Z = Z(\beta, x)$  e podemos escrever para uma pequena variação dessa quantidade,

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta. \quad (48)$$

Consideremos um processo quase-estático em que  $x$  e  $\beta$  variam tão lentamente que o sistema está sempre próximo do equilíbrio, e portanto distribuído de acordo com a distribuição canônica. Portanto (48) implica em, devido a (39) e (45), na relação,

$$d \ln Z = \beta \tilde{d}W - \bar{E} d\beta. \quad (49)$$

O último termo pode ser reescrito em termos da variação em  $\bar{E}$  em vez da variação em  $\beta$ . Portanto,

$$d \ln Z = \beta \tilde{d}W - d(\bar{E}\beta) + \beta d\bar{E},$$

-

ou,

$$d(\ln Z + \beta \bar{E}) = \beta(\tilde{d}W + d\bar{E}) \equiv \beta \tilde{d}Q, \quad (50)$$

em que usamos a definição do calor  $\dot{d}Q$  absorvido pelo sistema, como vimos no capítulo 2. A equação (50) mostra novamente que  $\dot{d}Q$  não é uma diferencial exata, mas obtemos uma diferencial exata quando  $\dot{d}Q$  é multiplicada pelo parâmetro de temperatura  $\beta$ . Este, é claro, é o conteúdo da segunda lei da termodinâmica, obtida no capítulo 3 e expressa na forma,

$$dS = \frac{\dot{d}Q}{T}. \quad (51)$$

A identificação de (50) e (51) é completa se escrevemos,

$$S \equiv k(\ln Z + \beta \bar{E}). \quad (52)$$

Podemos ver que esse resultado concorda com a definição geral  $S \equiv k \ln \Omega(\bar{E})$  introduzida no capítulo 3 para a entropia de um sistema macroscópico de energia média  $\bar{E}$ . A função de partição (38) é uma soma sobre todos os estados  $r$ , muitos dos quais possuem a mesma energia. Podemos fazer a soma primeiro somando sobre todos os  $\Omega(E)$  estados de energia entre  $E$  e  $E + \delta E$ , e então somando sobre todos os domínios possíveis de energia. Então,

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}. \quad (53)$$

Os termos da soma são proporcionais à probabilidade (10) de que o sistema  $A$  possua energia entre  $E$  e  $E + \delta E$ . Como  $\Omega(E)$  aumenta muito rapidamente enquanto  $e^{-\beta E}$  diminui muito rapidamente com o crescimento de  $E$ , o termo  $\Omega(E)e^{-\beta E}$  mostra um máximo *muito* acentuado em um valor  $\tilde{E}$  da energia (fig. 2). O valor médio da energia deve ser então igual a  $\tilde{E}$ ,  $\bar{E} = \tilde{E}$ , e os termos da soma são apreciáveis apenas em uma faixa estreita de largura  $\Delta^*E$  em torno de  $\tilde{E}$ . O argumento seguinte é similar ao que usamos no capítulo 3, quando consideramos o número total de estados acessíveis. A soma em (53) deve ser igual ao valor  $\Omega(\tilde{E})e^{-\beta \tilde{E}}$  do termo da soma no seu valor máximo, multiplicado por um número da ordem de  $(\Delta^*E/\delta E)$ , que é o número de intervalos de energia  $\delta E$  contidos na faixa  $\Delta^*E$ . Portanto,

$$Z = \Omega(\tilde{E})e^{-\beta \tilde{E}} \frac{\Delta^*E}{\delta E},$$

e,

$$\ln Z = \ln \Omega(\tilde{E}) - \beta \tilde{E} + \ln \frac{\Delta^*E}{\delta E}.$$

Se o sistema possui  $f$  graus de liberdade, o último termo no lado direito é no máximo da ordem de  $\ln f$ , e é assim desprezível comparado a outros termos que são da ordem de  $f$ . Portanto,

$$\ln Z = \ln \Omega(\bar{E}) - \beta \bar{E}, \quad (54)$$

de modo que (52) se reduz a,

$$S = k \ln \Omega(\bar{E}). \quad (55)$$

Como  $k\beta = T^{-1}$ , (52) pode ser escrita na forma,

$$TS = kT \ln Z + \bar{E},$$

ou,

$$F \equiv \bar{E} - TS = -kT \ln Z. \quad (56)$$

Portanto  $\ln Z$  é relacionado de forma simples com a energia livre de Helmholtz  $F$ , que já encontramos no capítulo 5. De fato, as relações (47) e (39) expressando  $\bar{p}$  e  $\bar{E}$  em termos das derivadas de  $\ln Z$ , são equivalentes às relações,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p,$$

obtidas no capítulo 5, que expressam  $\bar{p}$  e  $S$  em termos das derivadas de  $F$ . Elas expressam uma conexão entre essas quantidades macroscópicas e a função de partição  $Z$ , que é calculada das informações microscópicas do sistema. Elas são análogas às relações,

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}, \quad \bar{X}_\alpha = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha},$$

ou,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \frac{\bar{X}_\alpha}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial x_\alpha}\right),$$

obtidas no capítulo 3, que relacionam  $T$  e  $\bar{E}$  com a quantidade  $\ln \Omega$  ou  $S$ .

Vamos examinar a função de partição (38) no limite  $T \rightarrow 0$  ou  $\beta \rightarrow \infty$ . Então os únicos termos de magnitude apreciável na soma são aqueles com os menores valores possíveis de energia  $E_r$ , isto é, os  $\Omega_0$  estados correspondentes ao estado fundamental de energia  $E_0$ . Portanto,

$$Z \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta E_0}, \quad T \rightarrow 0.$$

Nesse limite a energia média  $\bar{E} \rightarrow E_0$ , e a entropia  $S$  definida em (52) fica,

$$S \rightarrow k[(\ln \Omega_0 - \beta E_0) + \beta E_0] = k \ln \Omega_0, \quad T \rightarrow 0. \quad (57)$$

Obtemos então a afirmação, conhecida como “terceira lei da termodinâmica”, que a entropia possui a propriedade limite já discutida no capítulo 3, isto é, a entropia se aproxima de um valor independente de todos os parâmetros do sistema, igual a zero na ausência de aleatoriedade nas orientações dos spins nucleares.

Supomos que estamos considerando um sistema  $A^{(0)}$  consistindo de dois sistemas  $A$  e  $A'$ , que interagem fracamente entre si. Denotamos os estados de  $A$  pelo índice  $r$  e as energias correspondentes por  $E_r$ . Da mesma forma, cada estado de  $A'$  é denotado por um índice  $s$  e a energia correspondente por  $E'_s$ . Um estado do sistema combinado  $A^{(0)} = A + A'$  pode então ser denotado pelo par de índices  $r, s$ . Como  $A$  e  $A'$  interagem fracamente apenas, a energia correspondente desse estado é dada simplesmente por,

$$E_{rs}^{(0)} = E_r + E'_s. \quad (58)$$

A função de partição de  $A^{(0)}$  é então, por definição,

$$\begin{aligned} Z^{(0)} &= \sum_{rs} e^{-\beta E_{rs}^{(0)}}, \\ &= \sum_{rs} e^{-\beta(E_r + E'_s)}, \\ &= \sum_{rs} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E'_s}, \\ &= \left( \sum_r e^{-\beta E_r} \right) \left( \sum_s e^{-\beta E'_s} \right), \end{aligned}$$

isto é,

$$Z^{(0)} = Z Z', \quad (59)$$

ou,

$$\ln Z^{(0)} = \ln Z + \ln Z', \quad (60)$$

em que  $Z$  e  $Z'$  são as funções de partição de  $A$  e  $A'$ , respectivamente. Devido a (39), as energias médias respectivas de  $A^{(0)}$ ,  $A$  e  $A'$  são então relacionadas por,

$$\bar{E}^{(0)} = \bar{E} + \bar{E}'. \quad (61)$$

Também segue que as respectivas entropias desses sistemas são, pela definição (52), relacionadas por,

$$S^{(0)} = S + S'. \quad (62)$$

Assim, (59) ou (60) refletem o fato óbvio que as funções termodinâmicas extensivas de dois sistemas fracamente interagentes, são simplesmente aditivas.

Supomos, finalmente, que dois sistemas  $A$  e  $A'$  estão separadamente em equilíbrio interno com energias médias especificadas, ou equivalentemente, com parâmetros de temperatura especificados  $\beta$  e  $\beta'$ , respectivamente. Então a probabilidade  $P_r$  de encontrar o sistema  $A$  no estado  $r$  e a probabilidade  $P'_s$  de encontrar  $A'$  no estado  $s$  são dadas pelas distribuições canônicas,

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad \text{e} \quad P'_s = \frac{e^{-\beta' E'_s}}{\sum_s e^{-\beta' E'_s}}. \quad (63)$$

Se esses sistemas são colocados em contato térmico, de modo que interagem apenas fracamente, então as respectivas probabilidades são estatisticamente independentes e a probabilidade  $P_{rs}$  de encontrar o sistema  $A$  no estado  $r$  e o sistema  $A'$  no estado  $s$  é dada por  $P_{rs} = P_r P'_s$ . Imediatamente após os sistemas serem colocados em contato, segue de (63) que,

$$P_{rs} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \frac{e^{-\beta' E'_s}}{\sum_s e^{-\beta' E'_s}}. \quad (64)$$

Se  $\beta = \beta'$ ,

$$P_{rs} = \frac{e^{-\beta(E_r + E'_s)}}{\sum_{rs} e^{-\beta(E_r + E'_s)}}, \quad (65)$$

que é a distribuição canônica, correspondente à temperatura  $\beta$ , caracterizando o equilíbrio do sistema combinado  $A + A'$ , com níveis de energia dados por (58). Então os sistemas  $A$  e  $A'$  permanecem em equilíbrio após serem unidos. Por outro lado, se  $\beta \neq \beta'$  então (64) não corresponde a uma distribuição canônica do sistema combinado, e portanto *não* descreve uma situação de equilíbrio. Assim uma redistribuição dos sistemas sobre estados tende a ocorrer até que uma situação de equilíbrio é alcançada, em que  $P_{rs}$  é dada por uma distribuição canônica da forma (65), com um parâmetro de temperatura  $\beta$  comum. Esses comentários mostram diretamente que o parâmetro  $\beta$  ocorrendo na distribuição canônica tem as propriedades familiares de uma temperatura.

A discussão dessa seção mostra que a distribuição canônica implica todas as relações termodinâmicas já familiares do capítulo 3. A definição particular

(52) da entropia é realmente bastante conveniente, pois envolve o conhecimento de  $\ln Z$  em vez de  $\ln \Omega$ . Mas um cálculo de  $Z$  por (38) é relativamente simples, pois envolve uma soma sem restrições sobre *todos* os estados, enquanto um cálculo de  $\Omega(E)$  envolve o problema mais difícil de contar apenas os estados com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$ . A definição (52) para a entropia de um sistema na temperatura especificada  $\beta$ , possui as vantagens adicionais de não depender, mesmo em princípio, da largura  $\delta E$  de qualquer intervalo arbitrário de energia. E pode ser usada para definir a entropia de um sistema arbitrariamente pequeno. Essas são vantagens matemáticas distintas, embora o significado físico da definição original, e para sistemas grandes, equivalente, dada em (55) para a entropia é mais transparente.

*Observação.* É instrutivo expressar as quantidades físicas de interesse diretamente em termos da probabilidade canônica  $P_r$  em (36). De (38) podemos escrever  $P_r$  como,

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}. \quad (66)$$

A energia média do sistema é dada então por,

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r. \quad (67)$$

Em um processo geral quase-estático essa energia varia porque  $E_r$  e  $P_r$  variam. Portanto,

$$d\bar{E} = \sum_r (E_r dP_r + P_r dE_r). \quad (68)$$

O trabalho feito pelo sistema nesse processo é,

$$\bar{d}W = \sum_r P_r (-dE_r) = - \sum_r P_r dE_r. \quad (69)$$

Ao fazer trabalho, a energia de cada estado, ocupado com a probabilidade  $P_r$ , é simplesmente mudada por  $dE_r$  em virtude da variação dos parâmetros externos.

O calor absorvido nesse processo é, por definição,

$$\bar{d}Q = d\bar{E} + \bar{d}W,$$

de modo que,

$$\bar{d}Q = \sum_r E_r dP_r. \quad (70)$$

Ao absorver calor, a energia de cada estado não é afetada, mas sua probabilidade de ocorrência muda.

A entropia (52) pode ser escrita como,

$$\begin{aligned} S &= k[\ln Z + \beta \sum_r P_r E_r], \\ &= k[\ln Z - \sum_r P_r \ln(Z P_r)], \\ &= k[\ln Z - \ln Z \left( \sum_r P_r \right) - \sum_r P_r \ln P_r], \end{aligned}$$

ou,

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r, \quad (71)$$

pois

$$\sum_r P_r = 1.$$

## 7 ‘Ensembles’ usados como aproximações

Supomos que estamos interessados em discutir um sistema isolado com um dado número  $N$  de partículas em uma dado volume  $V$ , a energia do sistema sendo conhecida estar no intervalo entre  $E$  e  $E + \delta E$ . A situação de equilíbrio físico é então tal que o sistema é descrito estatisticamente em termos de um ensemble microcanônico, onde todos os estados na faixa dada de energia são igualmente prováveis. Se um parâmetro  $y$  assume um valor  $y_r$  no estado  $r$ , então o valor médio  $\bar{y}$  é dado por,

$$\bar{y} = \frac{\sum_r y_r}{\Omega(E)}. \quad (72)$$

Aqui todas as somas estão sujeitas à condição de que a soma é feita *apenas* sobre os estados para os quais a energia  $E_r$  está no intervalo pequeno,

$$E < E_r < E + \delta E, \quad (73)$$

e  $\Omega(E)$  é o número de estados nesse intervalo particular. O cálculo dessas somas e de  $\Omega(E)$  pode ser bastante difícil, devido à equação de vínculo (73). O problema é que não podemos simplesmente somar de forma indiscriminada

sobre todos os estados sem restrição, como fizemos ao calcular valores médios com a distribuição canônica. Em vez disso, devemos escolher apenas os estados particulares que satisfazem (73). Essa dificuldade pode, no entanto, ser superada pelo uso de métodos de aproximação.

Uma forma de superar essas dificuldades apresentadas pela condição (73) é substituí-la pela condição menos restritiva de que apenas a energia *média*  $\bar{E}$  do sistema seja especificada, com  $\bar{E}$  escolhida como sendo igual à energia dada  $E$ . Então a distribuição canônica (34) é aplicável e a probabilidade do sistema estar em qualquer um dos seus  $\Omega(E_1)$  estados de energia entre  $E_1$  e  $E_1 + \delta E_1$  é dada por,

$$P(E_1) \propto \Omega(E_1)e^{-\beta E_1}. \quad (74)$$

Como o número de estados  $\Omega(E_1)$  para um sistema grande é uma função rapidamente crescente de  $E_1$ , enquanto  $e^{-\beta E_1}$  é rapidamente decrescente, a expressão (74) possui o máximo usualmente bastante acentuado, na energia  $\bar{E} = E$  (ver figura 2). De fato, o quanto esse máximo é acentuado pode explicitamente ser calculado usando a distribuição canônica para calcular a dispersão  $\overline{(E_1 - \bar{E})^2}$  por (43). A largura  $\Delta^* E_1$  do máximo, dada pela raiz quadrada dessa dispersão, é bastante pequena em relação a  $\bar{E}$  para um sistema macroscópico. Pelos argumentos do capítulo 3,  $\Delta E^*/\bar{E}$  é ordinariamente da ordem de  $f^{-1/2}$ , onde  $f$  é o número de graus de liberdade. Portanto, mesmo que a energia do sistema seja conhecida precisamente de modo que  $\Delta E$  em (73) é bastante pequena (digamos  $\delta E/E \approx 10^{-11}$ ), ainda é verdadeiro que  $\Delta^* E_1 \delta E$  para um sistema consistindo de um mol de partículas. Portanto, valores da energia  $E_1$  fora do intervalo (73) ocorrem com probabilidade desprezível na distribuição canônica. Uma especificação da energia média  $\bar{E}$  é então quase equivalente a uma especificação da energia total  $E$  por (73). Assim esperamos que valores médios podem ser calculados com erro desprezível usando a distribuição canônica. Em vez de (72) podemos escrever então,

$$\bar{y} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}, \quad (75)$$

onde agora não temos restrições complicadoras no intervalo da soma, pois somamos sobre *todos* os estados.

Os comentários acima podem ser feitos em termos mais físicos. Se um sistema macroscópico  $A$  está em contato com um reservatório térmico, as flutuações relativas na energia de  $A$  são extremamente pequenas. Supomos agora que  $A$  é removido do contato com o reservatório térmico e seja isolado termicamente. Então sua energia total não pode variar. Mas a diferença entre essa situação e a anterior é tão pequena que é de fato irrelevante para

a maioria dos casos de interesse. Em particular, os valores médios de todas as quantidades físicas, como a pressão ou o momento magnético médio de  $A$ , permanecem praticamente inafetadas. Portanto não faz diferença se esses valores médios são calculados considerando o sistema isolado, de modo que possui igual probabilidade de estar em qualquer um dos seus estados de energia fixa especificada precisamente, ou considerando o sistema em contato com um reservatório térmico, de modo que seja distribuído sobre todos os estados de acordo com a distribuição canônica. Mas o último procedimento é matematicamente mais simples.

Calcular a *dispersão*  $\overline{(y - \bar{y})^2}$  de uma quantidade  $y$  é um assunto muito mais delicado. Não há garantia de que a dispersão é a mesma quando calculada sob condições em que  $E$  é precisamente especificada, isto é,  $\delta E \rightarrow 0$  em (73), ou sob condições em que apenas a energia média  $\bar{E}$  é especificada. De modo geral, podemos esperar que a dispersão seja maior no segundo caso. Em particular, se  $y$  é a energia  $E$  do sistema, sua dispersão se anula no primeiro caso em que  $E$  é precisamente especificado, mas não se anula no segundo caso em que apenas o valor médio  $\bar{E}$  é especificado.

Quando tratamos com um sistema macroscópico de energia precisamente especificada, as dificuldades matemáticas encontradas no cálculo de (72) podem portanto ser superadas com excelente aproximação. Para o cálculo de valores médios, a situação é equivalente a uma em que o sistema é descrito por uma distribuição canônica com uma energia média correspondendo a sua energia real.

## 8 Métodos de aproximação matemática

O uso de um ensemble canônico como um método de aproximação para tratar as dificuldades causadas pelas condições restritivas (73), pode também ser considerado como um método puramente de aproximação matemática. Esse ponto de vista é instrutivo porque torna aparente como encontrar aproximações para situações relacionadas, e porque permite fazer estimativas dos erros envolvidos.

Para calcular as quantidades físicas para um sistema isolado pelas relações (capítulo 3),

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}, \quad \text{e} \quad \bar{X}_\alpha = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha}, \quad (76)$$

precisamos calcular a função  $\ln \Omega(E)$ . Simplesmente contar os estados não é muito difícil, se podemos simplesmente proceder em qualquer ordem e somar

os estados para obter  $1 + 1 + 1 + 1 + \dots$ . Mas a dificuldade é que entre todos esses estados queremos contar apenas aqueles com energia  $E_r$  no intervalo,

$$E \ll E_r < E + \delta E. \quad (77)$$

Então a soma a ser feita é da forma,

$$\Omega(E) = \sum_r' u_{rs}, \quad u_r = 1 \text{ para todo } r, \quad (78)$$

em que a linha na soma denota que somamos com a restrição (77).

O problema básico é novamente tratar o vínculo (77), Há várias maneiras de fazer isso convenientemente.

**Método 1.** Esse é o análogo matemático da aproximação física usada na seção anterior. Devido a (77) a soma depende da energia particular  $E$ . Se a energia de interesse não é  $E$  mas  $E_1$ , a soma será bem diferente. De fato a soma  $\Omega(E_1)$  é uma função muito rapidamente crescente de  $E_1$ . Queremos calcular essa soma para o valor particular  $E_1 = E$ . Podemos explorar a propriedade de crescimento rápido da soma  $\Omega(E_1)$  notando que a multiplicação pela função rapidamente decrescente  $e^{-\beta E_1}$  produz uma função  $\Omega(E_1)e^{-\beta E_1}$ , com um máximo bastante acentuado em torno de algum valor  $E_1 = \tilde{E}_1$ . Aqui,  $\beta$  é algum parâmetro positivo arbitrário que, por enquanto, não possui qualquer conexão com a temperatura. Escolhendo  $\beta$  propriamente podemos fazer o máximo ocorrer no valor desejado  $\tilde{E}_1 = E$ . Precisamos apenas escolher  $\beta$  de modo que,

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \ln[\Omega(E_1)e^{-\beta E_1}] = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_1} - \beta = 0, \quad (79)$$

quando  $E_1 = E$ .

A propriedade de máximo acentuado de  $\Omega(E_1)e^{-\beta E_1}$  implica que, quando essa quantidade é somada indiscriminadamente sobre todos as energias possíveis  $E_1$ , apenas aqueles termos no intervalo estreito  $\Delta^*E$  em torno de  $E$  contribuem apreciavelmente. Portanto, escolhemos apenas os termos de interesse, isto é,

$$\sum_{E_1} \Omega(E_1)e^{-\beta E_1} = \Omega(E)e^{-\beta E} K, \quad K \equiv \frac{\Delta^*E}{\delta E_1},$$

em que a soma é expressa em termos do valor do termo da soma no máximo, multiplicado pelo número  $K$  de termos da soma contidos no intervalo  $\Delta^*E$  (ver figura 2). Tomando os logaritmos, obtemos,

$$\ln \left[ \sum_{E_1} \Omega(E_1) e^{-\beta E_1} \right] = \ln \Omega(E) - \beta E,$$

pois  $\ln K$  é muito menor quando comparados com outros termos. Assim,

$$\ln \Omega(E) = \ln Z + \beta E, \quad (80)$$

com,

$$Z \equiv \sum_{E_1} \Omega(E_1) e^{-\beta E_1} = \sum_r e^{-\beta E_r}. \quad (81)$$

A última forma no lado direito é obtida somando sobre todos os estados individuais, enquanto na primeira soma primeiro reunimos os termos com uma dada energia  $E$  e então somamos sobre todas as energias. A relação (80) representa a aproximação desejada para o cálculo de  $\ln \Omega$ , em termos da soma *irrestrita* sobre *todos* os estados.

O parâmetro  $\beta$  é determinado da condição de máximo (79), que é uma equação expressando  $\beta$  em termos de  $E$ . Portanto,  $Z$  é uma função de  $E$  através da sua dependência em  $\beta$ . Por (80) a condição (79) fica, para  $E_1 = E$ ,

$$\left[ \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial E} + \left( E \frac{\partial \beta}{\partial E} + \beta \right) \right] - \beta = 0,$$

ou,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + E = 0. \quad (82)$$

Usando (81), a equação para determinar  $\beta$  é simplesmente,

$$\frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = E. \quad (83)$$

É claro de (79) que o parâmetro  $\beta$  introduzido nesse método de aproximação é simplesmente a temperatura do sistema. De forma semelhante, a entropia pode ser calculada por (80) como,

$$S = k \ln \Omega = k(\ln Z + \beta E),$$

em que a soma  $Z$  definida em (81) é simplesmente a função de partição já encontrada em (38).

**Método 2.** É possível tratar a condição restritiva na soma (78) em uma forma simples, por um método semelhante ao usado no capítulo 1. Vamos afastar a complicação introduzida pela restrição da soma para o termo da

soma multiplicando cada termo na soma pela função  $\delta(E_r - E)\delta E$ , que é igual à unidade sempre que  $E_r$  está no em um intervalo  $\delta E$  em torno de  $E$ , mas que se anula em outro caso. Vimos no capítulo 1 que a função  $\delta(E_r - E)$  é simplesmente a função delta de Dirac. Podemos então escrever,

$$\Omega(E) = \sum_r \delta(E_r - E)\delta E, \quad (84)$$

em que a soma é agora sobre todos os estados *sem* qualquer restrição, mas com a função  $\delta$  garantindo que apenas os termos em (84) que satisfazem a condição (77) contribuem para a soma.

Mas nesse ponto podemos fazer uso da representação analítica simples para a função  $\delta$  dada no capítulo 1. Então,

$$\delta(E - E_r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{i(E-E_r)\beta'} e^{(E-E_r)\beta},$$

ou em forma mais compacta,

$$\delta(E - E_r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{(E-E_r)\underline{\beta}}, \quad (85)$$

com,

$$\underline{\beta} \equiv \beta + i\beta', \quad (86)$$

sendo complexa, a integração é apenas sobre a parte imaginária, e  $\beta$  é um parâmetro arbitrário.

A soma em (84) agora é facilmente calculada. Temos simplesmente,

$$\Omega(E) = \frac{\delta E}{2\pi} \sum_r \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{(E-E_r)\underline{\beta}},$$

ou,

$$\Omega(E) = \frac{\delta E}{2\pi} \sum_r \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{\beta E} Z(\underline{\beta}), \quad (87)$$

com,

$$Z(\underline{\beta}) \equiv \sum_r e^{-\underline{\beta} E_r} = \sum_r e^{-(\beta+i\beta') E_r}. \quad (88)$$

Essa última soma é sobre todos os estados sem restrição e é portanto relativamente simples de calcular.

Esses resultados são *exatos*. Notamos que se  $\beta' = 0$ , todos os termos na soma (88) são positivos. Por outro lado, se  $\beta' \neq 0$ , os fatores oscilatórios

$e^{-i\beta'E_r}$  fazem com que os termos na soma não somem em fase, mas com sinais de forma mais ou menos aleatória nas partes real e imaginária. Como há muitos termos na soma, o resultado é que o valor absoluto  $|e^{\beta E}|Z(\beta)$  é *muito* maior para  $\beta' = 0$  do que para  $\beta' \neq 0$ . Por causa desse máximo bastante abrupto, apenas a região de integração próxima de  $\beta' = 0$  contribui apreciavelmente para a integral em (87). Portanto esperamos que a integral é muito bem aproximada por,

$$\Omega(E) = K' e^{\beta E} Z(\beta), \quad (89)$$

em que  $K'$  é alguma constante certamente pequena compara com o número de graus de liberdade. Portanto,

$$\ln \Omega(E) = \beta E + \ln Z(\beta), \quad (90)$$

pois  $\ln K'$  é desprezível comparado com outros termos que são da ordem de  $f$ . Obtemos portanto o resultado (80).

É interessante notar o argumento levando a (89) mais cuidadosamente. Porque o integrando em (87) é apenas apreciável para  $\beta' \approx 0$ , podemos na região significativa de integração expandir o logaritmo em série de potências em torno de  $\beta' = 0$ . Então,

$$\begin{aligned} \ln [e^{\beta E} Z(\beta)] &= \beta E + \ln Z(\beta), \\ &= (\beta + i\beta')E + \ln Z(\beta) + B_1(i\beta') + \frac{1}{2}B_2(i\beta')^2 + \dots, \end{aligned}$$

ou,

$$\ln [e^{\beta E} Z(\beta)] = \beta E + \ln Z(\beta) + i(E + B_1)\beta' - \frac{1}{2}B_2\beta'^2 + \dots, \quad (91)$$

com,

$$B_k \equiv \left[ \frac{\partial^k \ln Z}{\partial \beta^k} \right]_{\beta'=0} = \frac{\partial^k \ln Z}{\partial \beta^k}. \quad (92)$$

Portanto,

$$e^{\beta E} Z(\beta) = e^{\beta E} Z(\beta) e^{-B_2\beta'^2/2} e^{i(E+B_1)\beta'}. \quad (93)$$

O parâmetro  $\beta$  ainda é arbitrário, e podemos escolhê-lo de modo a aprimorar nossa aproximação. Independentemente da escolha de  $\beta$ , já sabemos que  $[e^{\beta E} Z(\beta)]$  é sempre máximo para  $\beta' = 0$ , como (93) mostra explicitamente.

Desejamos que o integrando contribua mais significativamente para a integral na vizinhança imediata de  $\beta' = 0$ , onde a expansão (91) é mais aproximadamente válida. Devido ao comportamento oscilatório do integrando  $e^{\beta E} Z(\beta)$  causado pela parte imaginária  $\beta'$ , esse integrando contribui significativamente para a integral de forma mais importante na região onde oscila *menos* rapidamente, isto é, onde,

$$\frac{\partial}{\partial \beta'} [e^{\beta E} Z(\beta)] = 0,$$

de modo que o integrando é estacionário em relação à fase  $\beta'$ . Escolhendo a região de oscilação menos rápida em  $\beta' = 0$  significa escolher  $\beta$  de modo que,

$$E + B_1 = 0,$$

ou,

$$E + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 0. \quad (94)$$

Então (93) reduz-se a,

$$e^{\beta E} Z(\beta) = e^{\beta E} Z(\beta) e^{-B_2 \beta'^2 / 2}. \quad (95)$$

O argumento que nos levou a esperar um máximo acentuado de  $e^{\beta E} Z(\beta)$  em  $\beta' = 0$  implica que  $B_2$  deve ser tal que  $B_2 \gg 1$ . Portanto (87) fica simplesmente,

$$\Omega(E) = \frac{\delta E}{2\pi} e^{\beta E} Z(\beta) \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{-B_2 \beta'^2 / 2},$$

ou,

$$\Omega(E) = e^{\beta E} Z(\beta) \frac{\delta E}{\sqrt{2\pi B_2}}. \quad (96)$$

Portanto,

$$\ln \Omega(E) \approx \beta E + \ln Z.$$

Esses são os resultados (94) e (90). Notemos que a condição (94) que determina  $\beta$  é a mesma que (82), isto é, novamente equivalente a (83). Esse método baseado na integral (83) e seu cálculo aproximado pelo método da fase estacionária é equivalente ao chamado método “Darwin-Fowler”, que emprega integração de contorno no plano complexo, e ao método “descida íngreme” (*steepest descent* em inglês).

## 9 ‘Grand’ canônico (‘macrocanônico’) e outros ‘ensembles’

**Sistema com um número indefinido de partículas.** A discussão das últimas seções pode ser facilmente generalizada para uma variedade de outras situações. Consideremos, por exemplo, o caso em que um sistema  $A$  de volume fixo  $V$  está em contato com um grande reservatório  $A'$ , com o qual pode trocar energia e partículas (figura 4). Então nem a energia  $E$  de  $A$  ou o número de partículas  $N$  de  $A$  são fixos, mas a energia *total*  $E^{(0)}$  e o número total  $N^{(0)}$  de partículas do sistema combinado  $A^{(0)} \equiv A + A'$  são fixos, isto é,

$$\begin{aligned} E + E' &= E^{(0)} = \text{constante}, \\ N + N' &= N^{(0)} = \text{constante}, \end{aligned} \quad (97)$$

em que  $E'$  e  $N'$  denotam a energia e o número de partículas no reservatório  $A'$ . Nessa situação podemos perguntar pela probabilidade no ensemble de encontrarmos o sistema  $A$  em um estado particular qualquer  $r$ , com  $N_r$  partículas e energia  $E_r$ .

Fig. 4. Um sistema pequeno  $A$  separado de um sistema  $A'$  muito maior por uma partição perfurada. Os sistemas podem trocar energia e partículas.

O argumento que responde essa questão é idêntico ao da seção 2. Seja  $\Omega'(E', N')$  o número de estados acessíveis ao reservatório  $A'$  quando contém  $N'$  partículas e energia próxima de  $E'$ . Se  $A$  está no estado particular  $r$ , o número de estados acessíveis ao sistema combinado  $A^{(0)}$  é justamente o número de estados acessíveis ao reservatório. A probabilidade  $P_r$  de encontrarmos  $A$  nesse estado é então proporcional a isso, isto é,

$$P_r(E_r, N_r) \propto \Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r), \quad (98)$$

em que usamos as equações de conservação (97). Como  $A$  é muito pequeno comparado com  $A'$ ,  $E_r \ll E^{(0)}$  e  $N_r \ll N^{(0)}$ . Portanto,

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r) = \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_0 E_r - \left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right]_0 N_r.$$

Aqui as derivadas são calculadas para  $E' = E^{(0)}$  e  $N' = N^{(0)}$ . Elas são, portanto, constantes caracterizando o reservatório  $A'$ . Denotamos elas por,

$$\beta \equiv \left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_0, \quad \alpha \equiv \left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right]_0. \quad (99)$$

Então,

$$\Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r) = \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)}) e^{-\beta E_r - \alpha N_r},$$

e,

$$P_r \propto e^{-\beta E_r - \alpha N_r}. \quad (100)$$

Esta é a chamada distribuição “grand canônica”. Um ensemble de sistemas distribuídos de acordo com essa distribuição de probabilidade é chamado um “ensemble grand canônico”. O parâmetro  $\beta$  é, por (99), o parâmetro de temperatura do reservatório. Assim,  $T \equiv (k\beta)^{-1}$  é a temperatura absoluta do reservatório. A quantidade  $\mu \equiv -kT\alpha$  é chamada o “potencial químico” do reservatório.

É óbvio da discussão da seção 4 que, se consideramos uma situação física em que a energia *média*  $\bar{E}$  e o número *médio*  $\bar{N}$  de partículas de um sistema  $A$  são conhecidos, a distribuição sobre sistemas no ensemble é novamente descrita por uma distribuição grand canônica da forma (100). Mas então os parâmetros  $\beta$  e  $\alpha$  não caracterizam mais qualquer reservatório. Em vez disso, devem ser determinados pelas condições que o sistema  $A$  possua a energia média especificada  $\bar{E}$  e o número médio especificado  $\bar{N}$  de partículas, isto é, pelas equações,

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}}, \\ \bar{N} &= \frac{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r} N_r}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}}. \end{aligned} \quad (101)$$

Aqui as somas são sobre todos os estados possíveis do sistema  $A$ , independentemente do seu número de partículas ou da sua energia.

Quando  $A$  é um sistema macroscópico em contato com um reservatório, como ilustrado na figura 4, é novamente claro que as flutuações relativas da sua energia em torno do seu valor médio  $\bar{E}$ , e do seu número de partículas em torno do seu número médio  $\bar{N}$ , são muito pequenas. Então as propriedades

físicas de  $A$  não serão apreciavelmente afetadas se é removido do contato com o reservatório, de modo que sua energia e seu número de partículas são rigorosamente fixos. Assim, para propósitos de calcular valores médios de quantidades físicas, não faz diferença apreciável se um sistema macroscópico é isolado, ou em contato com um reservatório com o qual pode trocar apenas energia, ou em contato com um reservatório com o qual pode trocar energia e partículas. Portanto esses valores médios podem igualmente ser calculados considerando o sistema distribuído com igual probabilidade sobre todos os estados de uma dada energia e número de partículas (distribuição microcanônica), ou distribuídos de acordo com a distribuição canônica (8) sobre todos seus estados com um dado número de partículas, independentemente da energia, ou distribuídos de acordo com a distribuição grand canônica (100) sobre todos os seus estados, independentemente da energia e do número de partículas. Em alguns problemas onde o vínculo de um número fixo de partículas é um problema, podemos rapidamente contornar a complicação aproximando a situação real por uma onde apenas o número médio de partículas é fixo, isto é, usando a distribuição grand canônica (100). Este é algumas vezes um procedimento útil em cálculos práticos.

**Sistema em movimento macroscópico.** Até agora temos sempre sido cuidadosos em satisfazer a condição de conservação da energia total para um sistema isolado. Mas e quanto a outras constantes do movimento como o momento linear total ou o momento angular total? A razão para não termos focado atenção nessas quantidades é que temos sempre efetivamente considerado o sistema  $A$  de interesse contido em um recipiente  $A'$  de massa muito grande. Esse recipiente pode receber quantidades arbitrárias de momento do sistema  $A$  com efeito desprezível na velocidade do seu centro de massa. O sistema  $A$  pode então possuir quantidades arbitrárias de momento, e não precisamos nos preocupar em satisfazer qualquer condição de conservação do momento. O que é efetivamente especificado no problema é então a velocidade  $\mathbf{v}_0$  do recipiente  $A'$ , e escolhemos  $\mathbf{v}_0 = 0$  em relação ao laboratório. O sistema  $A$  pode então possuir momento arbitrário. A condição de equilíbrio é apenas que sua velocidade *média* seja a mesma velocidade  $\mathbf{v}_0$  especificada para o recipiente.

Esses comentários mostram que o sistema  $A'$  age como um reservatório de momento com massa  $M'$  muito maior do que a de  $A$ . A analogia com o caso dos reservatórios de energia discutidos na seção 2 é aparente. É de algum interesse discutir brevemente a situação em que o sistema combinado  $A^{(0)} \equiv A + A'$  está em movimento macroscópico em relação ao laboratório. Consideremos o caso em que  $A$  pode trocar energia e momento com o sistema muito maior  $A'$ . Se  $A$  está em um estado  $r$  com energia total  $\varepsilon_r$  e momento  $\mathbf{p}_r$ , então as condições de conservação para o sistema combinado  $A^{(0)}$  de

energia total  $\varepsilon_0$  e momento  $\mathbf{p}_0$  são,

$$\begin{aligned}\varepsilon_r + \varepsilon' &= \varepsilon_0 = \text{constante}, \\ \mathbf{p}_r + \mathbf{p}' &= \mathbf{p}_0 = \text{constante}.\end{aligned}\tag{102}$$

Aqui  $\varepsilon'$  denota a energia total e  $\mathbf{p}'$  o momento total do reservatório  $A'$ .

Até agora temos sempre considerado sistemas com centro de massa em repouso em relação ao laboratório. Então a energia total  $\varepsilon$  de um sistema consiste apenas da energia interna  $E$  do movimento das partículas em relação ao centro de massa. No presente problema a situação é diferente. O número de estados  $\Omega'(E')$  acessíveis a  $A'$  depende da sua energia interna  $E'$  em relação ao centro de massa. Como o último se move com velocidade  $\mathbf{p}'/M'$ , a energia interna de  $A'$  difere da sua energia total  $\varepsilon'$  pela energia cinética macroscópica do movimento do centro de massa. Então,

$$E' = \varepsilon' - \frac{\mathbf{p}'^2}{2M'}.\tag{103}$$

Quando  $A$  está no estado  $r$ , segue de (102) que a energia interna de  $A'$  é,

$$\begin{aligned}E' &= \varepsilon_0 - \varepsilon_r - \frac{1}{2M'}(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_r)^2, \\ &= \varepsilon_0 - \varepsilon_r - \frac{\mathbf{p}_0^2}{2M'} + \frac{\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{p}_r}{M'} - \frac{\mathbf{p}_r^2}{2M'},\end{aligned}$$

ou,

$$E' \approx \left( \varepsilon_0 - \frac{\mathbf{p}_0^2}{2M'} \right) - (\varepsilon_r - \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{p}_r).\tag{104}$$

Como  $M'$  é muito grande, desprezamos o termo  $\mathbf{p}_r^2/M'$ . Também  $M'$  é então aproximadamente a massa do sistema combinado  $A^{(0)}$  de modo que  $\mathbf{v}_0 = \mathbf{p}_0/M'$  é a velocidade do centro de massa do sistema total  $A^{(0)}$ , ou equivalentemente de  $A'$ .

A probabilidade  $P_r$  de que  $A$  está no estado  $r$  é,

$$P_r \propto \Omega'(E'),$$

com  $E'$  dado por (104). Expandindo  $\ln \Omega'(E')$  na forma usual temos,

$$P_r \propto e^{-\beta(\varepsilon_r - \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{p}_r)},\tag{105}$$

com  $\beta = \partial \ln \Omega' / \partial E'$  sendo o parâmetro de temperatura do reservatório calculado quando sua energia interna é  $E' = \varepsilon_0 - \mathbf{p}_0^2/2M'$ .

**Exemplo.** Consideremos uma molécula  $A$  em um gás ideal  $A'$ , o centro de massa de todo o gás movendo-se com velocidade constante  $\mathbf{v}_0$ . Supomos que  $A$  está em um estado com momento entre  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ , ou velocidade entre  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ , com  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ , e  $m$  é a massa da molécula. Então,

$$\varepsilon_r - \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{p}_r = \frac{1}{2}mv^2 - \mathbf{v}_0 \cdot m\mathbf{v} = \frac{1}{2}m(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 - \frac{1}{2}m\mathbf{v}_0^2.$$

Como  $\mathbf{v}_0$  é constante, segue de (105) que a probabilidade da velocidade da molécula estar no intervalo entre  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ , é simplesmente,

$$P(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \propto e^{-\frac{1}{2}\beta m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2} d^3\mathbf{v}.$$

Isto é o que esperaríamos obter. A molécula possui simplesmente uma distribuição de velocidades de Maxwell, *relativamente* ao sistema de referência que se move com velocidade constante  $\mathbf{v}_0$ . ■

## 10 Derivações alternativas da distribuição canônica

A distribuição canônica é tão importante que é interessante obtê-la por um método alternativo. Embora essa derivação seja mais trabalhosa que a vista na seção 4, possui algumas características instrutivas.

Consideramos um sistema  $A$  de energia média  $\bar{E}$  especificada constante. O ensemble representativo é suposto consistir de um número muito grande  $a$  de tais sistemas,  $a_r$  dos quais estão no estado  $r$ . Temos então,

$$\sum_r a_r = a, \quad (106)$$

e,

$$\frac{1}{a} \sum_r a_r E_r = \bar{E}. \quad (107)$$

O número  $\Gamma(a_1, a_2, \dots)$  de diferentes formas possíveis de selecionar um total de  $a$  sistemas, de forma que  $a_1$  estejam no estado  $r = 1$ ,  $a_2$  no estado  $r = 2$ , etc., é dado pelo mesmo argumento combinatório anterior, isto é, por,

$$\Gamma = \frac{a!}{a_1! a_2! \dots}. \quad (108)$$

Portanto,

$$\ln \Gamma = \ln a! - \sum_r \ln a_r!. \quad (109)$$

Como o ensemble representativo consiste de um número muito grande de sistemas, todos os números  $a$  e  $a_r$  são *muito* grandes, de modo que a aproximação de Stirling pode ser usada,

$$\ln a_r! = a_r \ln a_r - a_r.$$

A equação (109) fica assim,

$$\ln \Gamma = a \ln a - a - \sum_r a_r \ln a_r + \sum_r a_r,$$

ou,

$$\ln \Gamma = a \ln a - \sum_r a_r \ln a_r. \quad (110)$$

## References

- [1] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, Singapore (1965).
- [2] T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1986). E'
- [3] T. L. Hill, *Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications*, Dover, New York (1956).
- [4] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1968).
- [5] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, New York (1995).
- [6] A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York and London (1964).
- [7] E. Fermi, *Thermodynamics*, 2nd ed., Dover, New York (1952).
- [8] E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1952).
- [9] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1958).

- [10] R. Gautreau, W. Savin, *Schaum's Outline of Theory and Problems of Modern Physics*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1999).
- [11] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Singapore (1987).
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
- [13] W. J. Moore, *Físico-Química*, LTC e EDUSP, Rio de Janeiro (1968).
- [14] R. K. Wangsness, *Electromagnetic Fields*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- [15] A. Sommerfeld, *Partial Differential Equations in Physics*, Academic Press, New York and London (1964s).
- [16] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integral, Series, and Products*, 5th ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [17] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, *Schaum's Outline of Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (2009).
- [18] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Fourier Analysis with Applications to Boundary Value Problems*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [19] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Advanced Mathematics for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill, New York (1971).