Função de partição (mecânica estatística)

A **Função de Partição** é, em mecânica estatística, uma grandeza que descreve as propriedades estatísticas de um sistema em equilíbrio termodinâmico. É uma função da temperatura e outros parâmetros, tais como o volume de enclausuramento de um gás. As variáveis termodinâmicas do sistema, tais como a energia total, energia livre, entropia, e pressão, são expressas em termos da funçao de partição do sistema, mas a sua determinação explícita pode ser extremamente complexa em alguns casos.

Existem várias formas de funções de partição, cada qual correspondendo a diferentes tipos de conjunto estatístico (ou, equivalentemente, diferentes tipos de energia livre.) A **função de partição canônica** aplica-se ao ensemble canônico, no qual o sistema esta sujeito a trocar calor com o ambiente a temperatura fixa, volume, e número de partículas. A **grande função partição canônica** aplica-se ao ensemble grande canônico, no qual o sistema pode trocar tanto calor e partículas com o ambiente, a temperatura, volume, e potencial químico fixos. Outros tipos de funções de partição podem ser definidas para diferentes circunstâncias.

Função de partição canônica

Definição

Consideremos um sistema termodinamicamente grande que está em contato térmico com o ambiente, que fixa a temperatura *T*, com ambos o volume do sistema e o número de partículas constituintes fixas. Este tipo de sistema é chamado de ensemble canônico. Deixemo-nos rotulá-lo com os estados (micro-estados) *exatos* que podem ocupar por j (j = 1, 2, 3, ...), e denominar a energia total do sistema quando está no micro-estado j como E_j. Geralmente, estes micro-estados podem ser considerado como discretos estados quânticos do sistema.

A **função de partição canônica** é

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

onde a "temperatura inversa" β é convenientemente definida como

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

com k_B denotando a constante de Boltzmann. Algumas vezes a degenerescência dos estados é também usada e a a função de partição se escreve

$$Z = \sum_j g_j \cdot e^{-\beta E_j},$$

onde g_j é o grau de degenerescência do auto-estado de energia E_j.

Em mecanismos estatísticos *clássicos*, não é realmente correto expressar a função de partição como uma soma de termos discretos, como estamos fazendo. Em mecânica clássica, as variáveis posição e momento de uma partícula podem variar continuamente, então o conjunto de micro-estados é então não enumerável. Neste caso, algum formas de tratamento grosseiro da granuralidade devem ser realizados, que atinge essencialmente o tratamento de dois estados mecânicos como o mesmo micro-estado se as diferenças em suas variáveis da posição e do momento forem "não demasiado grandes". A função de partição então toma a forma de uma integral. Por exemplo, a função de partição de um gás de *N* partículas clássicas é

$$Z = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int \exp[-\beta H(p_1 \cdots p_N, x_1 \cdots x_N)]\; \mathrm{d}^3p_1 \cdots \mathrm{d}^3p_N\, \mathrm{d}^3x_1 \cdots \mathrm{d}^3x_N$$

- p_i indicam os momentos das partículas
- x_i indicam as posições das partículas

- d^3é uma porção de notação de estenografia como lembrete que p_i e x_i são vetores em um espaço tridimensional

onde *h* é alguma quantidade infinitesimal com unidades de ação (usualmente tomadas como sendo a constante de Planck, de maneira a ser consistente com a mecânica quântica), e *H* é a clássica Hamiltoniana. A razão para o fator *N*! é discutido abaixo. Por simplificação, usaremos a forma discreta da função de partição neste artigo, mas nossos resultados irão aplicar-se igualmente bem à forma contínua.

Em mecânica quântica, a função de partição pode ser formalmente escrita como o traço sobre a espaço de estado:

$$Z = \mathrm{tr}(e^{-\beta H})$$

onde *H* é o operador Hamiltoniano quântico. O exponencial de um operador pode ser definido, para considerações puramente físicas, usando a séries de potências exponenciais.

Importância e significado

Pode não ser óbvio porque a função de partição, como definida acima, é uma quantidade importante. Primeiramente, considere-se as variáveis incluídas. A função de partição é uma função da temperatura T e das energias E_1, E_2, E_3, etc. do microestado. As energias do microestado são determinadas por outras variáveis teermodinâmicas, tais como o número de partículas e o volume, assim como quantidades microscópicas como a massa das partículas constitutivas. Esta dependência em variáveis microscópicas é o ponto central dos mecânicos estatísticos. Com um modelo dos componentes microscópicos de um sistema, pode-se calcular as energias do microestado, e assim a função de partição, que permitirá então que calcule-se todas as propriedades teermodinâmicas restantes do sistema.

A função de partição pode ser relacionada as propriedades termodinâmicas porque ela tem um significado estatístico muito importante. A probabilidade P_j que o sistema ocupa no microestado *j* é

$$P_j = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j}.$$

Este é o conhecido fator de Boltzmann. (Para uma detalhada derivação deste resultado, ver coletividade canônica.) A função de partição então faz o papel de uma constante de normalização (note que *não* depende de *j*), assegurando-se de que as probabilidades acima adicionem-se:

$$\sum_j P_j = \frac{1}{Z} \sum_j e^{-\beta E_j} = \frac{1}{Z} Z = 1.$$

Esta é a razão para chamar-se *Z* a "função de partição": que equaciona como as probabilidades são divididas entre os diferentes microestates, baseado em suas energias individuais. A letra *Z* estabeleceu-se pela palavra em alemão *Zustandssumme*, "soma sobre estados".

Calculando a energia total termodinâmica

De maneira a demonstrar a utilidade da função de partição, calcula-se o valor termodinâmico da energia total. Isto é simplesmente o valor esperado, ou conjunto médio para a energia, a qual é a soma das energias de microestados ponderados por suas probabilidades:

$$\langle E \rangle = \sum_j E_j P_j = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta, E_1, E_2, \cdots) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

ou, equivalentemente,

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Incidentalmente, deve-se notar que se as energias dos microestados dependem de um parâmetro λ na forma

$$E_j = E_j^{(0)} + \lambda A_j \qquad \text{para todo } j$$

então o valor esperado de *A* é

$$\langle A\rangle = \sum_j A_j P_j = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\lambda}\ln Z(\beta,\lambda).$$

Isto fornece uma orientação de para o cálculo de valores esperados de muitas quantidades microscópicas. Adiciona-se a grandeza artificialmente às energias dos microestados (ou, na linguagem da mecânica quântica, ao Hamiltoniano), calcula-se a função de partição nova e o valor esperado, e ajustamos então λ para zerar a expressão final. Isto é análogo ao método de campo fonte usado na integração funcional de trajeto de teoria quântica de campos.

Relação com as variáveis termodinâmicas

A função de partição apresenta relações com vários parâmetros termodinâmicos do sistema. Estes resultados podem ser derivados usando o método da seçãoanterior e várias relações termodinâmicas.

Como visto, a energia termodinâmica é

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

A variância na energia (ou "flutuação de energia") é

$$\langle(\delta E)^2\rangle \equiv \langle(E-\langle E\rangle)^2\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2}.$$

A capacidade calorífica é

$$C_v = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2}\langle\delta E^2\rangle.$$

A entropia é

$$S \equiv -k_B\sum_j P_j \ln P_j = k_B(\ln Z + \beta\langle E\rangle) = \frac{\partial}{\partial T}(k_B T\ln Z) = -\frac{\partial A}{\partial T}$$

onde A é a energia livre de Helmholtz definida como $A = U - TS$, onde $U=\langle E\rangle$ é a energia total e S é entropia, então

$$A = \langle E\rangle - TS = -k_B T\ln Z.$$

Ligações externas

- Função de Partição Gran-Canônica para Férmions Relativísticos Livres (sbfisica.org.br) [1]
- Expansão da Função de Partição de Férmions a Altas Temperaturas: Novo Método (sbfisica.org.br) [2]

Referências

[1] http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/enfpc/xx/procs/res32/node3.html
[2] http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/enfpc/xx/procs/res32/node2.html

Fontes e Editores da Página

Função de partição (mecânica estatística) *Fonte*: http://pt.wikipedia.org/w/index.php?oldid=35122172 *Contribuidores*: Arley, Copat, Leandromartinez, Olcyr, Quiumen, Spoladore, ThiagoRuiz, 4 edições anónimas

Licença