Ensemble microcanônico

Ensemble canônico

- **Apresentação física do problema**
  - Imagine que se tem um sistema físico em contato com um **banho térmico**. Isto quer dizer que está em contato com uma grande massa a uma temperatura dada, e pelo princípio zero da termodinâmica o sistema tenderá a ficar em equilíbrio termodinâmico com o banho. Nestas condições, **a energia não está totalmente determinada**, senão que é uma variável aleatória que pode tomar uma série de valores. Desta forma, só podemos falar de **probabilidade** de que o sistema adote uma energia determinada em função desta temperatura.
  - Um **banho térmico** é um sistema cuja capacidade calorífica é tão grande que quando está em contacto térmico com outro sistema de interesse a sua temperatura permanece constante. O banho térmico é efetivamente um reservatório infinito de energia e de estados quânticos a uma determinada temperatura.

    Para taxas baixas de transferência de calor, a atmosfera é um banho térmico.

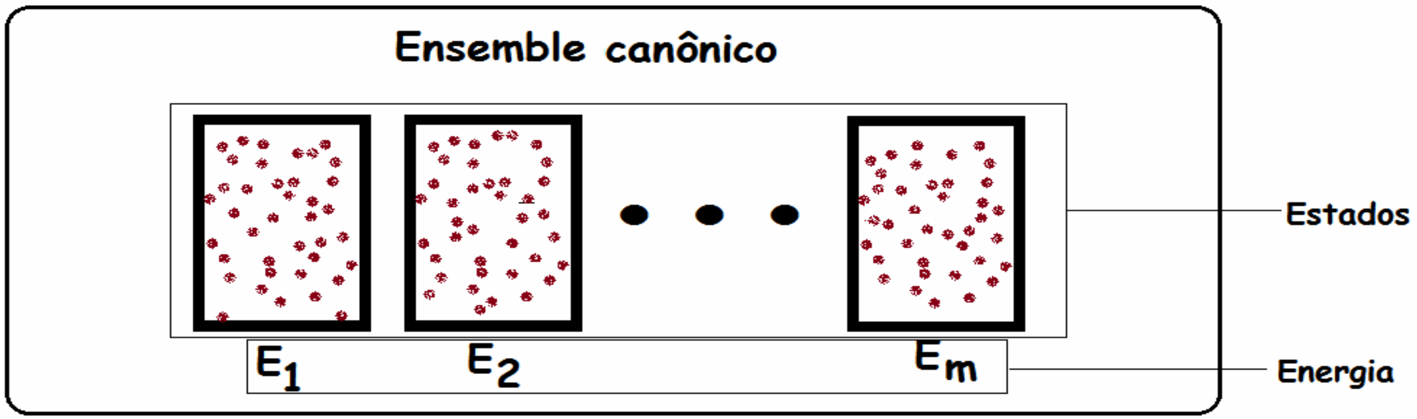
- O **ensemble (conjunto, assembléia) canônico** é uma forma de expor problemas em física estatística. Consiste em fixar num sistema macroscopicamente o número de partículas, o volume e a temperatura. É um ensemble estatístico que descreve a distribuição de probabilidades dos microestados (configurações) de um sistema no qual o número de partículas, o volume e a temperatura são fixos. Para um sistema em equilíbrio assumindo valores discretos de energia, com temperatura, número de partículas e volume fixos por reservatórios, a probabilidade $\mathbf{P_j}$ de encontrá-lo num micro-estado particular **j** é dada por:

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

- sendo E_j a energia do microestado e Z a função de partição do sistema.
- Fora da física, o formalismo canônico é amplamente utilizado, sendo aplicado, por exemplo, para prever teoricamente a distribuição da rendas da observação de Pareto de que as rendas altas se distribuem de acordo com uma lei potencial inversa (poucos com muito dinheiro, muitos com pouco dinheiro). A evidência indica que as rendas altas de diversos lugares dos Estados Unidos se encontram em equilíbrio termodinâmico.

Ensemble canônico

- **Descrição:** Seja um sistema termodinamicamente grande que está em contato térmico com o ambiente, com temperatura fixa ***T***, volume do sistema e o número de partículas constituintes **fixas**. Imagine várias configurações dessas moléculas com energias diferentes em cada tempo **t, que você olhar**. Cada configuração é um micro-estado. Podemos ter vários(micro-estados *exatos* que podem rotulados por *j* (*j* = 1, 2, 3, ...), e denominar a energia total do sistema quando está no micro-estado j como E_j. Veja que podemos vários estados possíveis com uma mesma energia E_j. Geralmente, estes micro-estados podem ser considerado como discretos estados quânticos do sistema. A esse conjunto (ensemble) de micro-estados dá-se o nome de ensemble canônico.



Ensemble canônico com m microestados (1, 2, ..m), com valores fixos de N moléculas, temperatura T e volume V. Em cada micro-estado j uma energia total Ej

Probabilidade de Energia

- Considerando o ensemble de micro-estados discretos (1,2, ..,m) e energias totais E_1, E_2, ..,E_m
- Definimos Z como a função de partição canônica $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$ onde $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$
- **Porque função de partição?**
  - Para calcular a probabilidade de um estado estar com energia E_j, calculamos P_j, onde

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

Porque função de partição?

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

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

$$\sum_j P_j = ?$$

Porque função de partição?

$$\sum P_j = P_1 + P_2 + .. + P_m$$

$$= \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1} + \frac{1}{Z} e^{-\beta E_2} + .. + \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m}$$

Porque função de partição?

$$\sum P_j = P_1 + P_2 + .. + P_m$$

$$= \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1} + \frac{1}{Z} e^{-\beta E_2} + .. + \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m}$$

$$= \frac{1}{Z} \underbrace{\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + .. + e^{-\beta E_m} \right)}_{?}$$

Porque função de partição?

$$\sum P_j = P_1 + P_2 + .. + P_m$$

$$= \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1} + \frac{1}{Z} e^{-\beta E_2} + .. + \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m}$$

$$= \frac{1}{Z} (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + .. + e^{-\beta E_m})$$

$$= \frac{1}{Z} (\sum_j e^{-\beta E_j})$$

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

Porque função de partição?

$$\sum P_j = P_1 + P_2 + .. + P_m$$

$$= \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1} + \frac{1}{Z} e^{-\beta E_2} + .. + \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m}$$

$$= \frac{1}{Z} (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + .. + e^{-\beta E_m})$$

$$= \frac{1}{Z} (\sum_j e^{-\beta E_j}) = \frac{1}{Z} Z = 1$$

Porque função de partição?

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

•Vimos que Z serve para normalizar
Z vem do alemão *zustandssumme*, *“soma sobre estados”.*

Constante de Boltzman

$$k = 1{,}3806503 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J/K}$$

Algoritmo de Metropolis