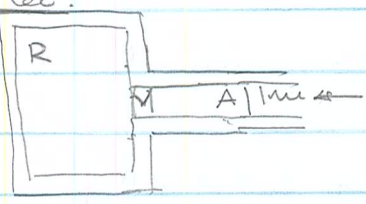


Termodinâmica

1ª lei.



Sistema A = Trabalho com sistema externo e calor com R a temperatura T.

Trabalho depende de parâmetros externos (x_i)

$$H(t) = H(x_i(t))$$

$H_{TOT} = H + H_R + V$ → efeito de superfície ⇒ << energias de A em R. Mas $V \neq 0$ é essencial p/ Troca de calor.

$V = 0 \Rightarrow H$ e H_R são independentes.

Parade impermeável,

$\hat{\rho}_T$ → operador densidade total.

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}_T}{dt} = [H, \hat{\rho}_T] + [H_R, \hat{\rho}_T] + [V, \hat{\rho}_T]$$

$$\hat{\rho} = t_{R} \hat{\rho}_T (= \tilde{\rho})$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [H, \hat{\rho}] + t_{R} [V, \hat{\rho}_T]$$

pois $t_{R} [H_R, \hat{\rho}_T] = t_{R} H_R \hat{\rho}_T - t_{R} \hat{\rho}_T H_R = 0$.

deus: 1 → A
2 → R

$$t_{R} H_R \hat{\rho}_T = \sum_{\substack{a_1, a_2 \\ b_1, b_2}} (H_R)_{a_1, a_2; b_1, b_2} (\hat{\rho}_T)_{b_1, b_2; a_1, a_2}$$

$$(H_R)_{a_1, a_2; b_1, b_2} = (H_R)_{a_2, b_2} \delta_{a_1, b_1}$$

$$\Rightarrow \sum_{\substack{a_2, b_2 \\ a_1}} (H_R)_{a_2, b_2} (\hat{\rho}_T)_{a_1, a_2; a_1, b_2} = \sum_{a_2, b_2} (H_R)_{a_2, b_2} \hat{\rho}_{b_2, a_2}$$

$$\Rightarrow t_{R} [H_R, \hat{\rho}_T] = 0$$

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}] + \hat{t}_{r2} [V, \hat{\rho}_T]$$

Então podemos calcular $\frac{dE}{dt}$ onde $E = \text{tr}(\hat{\rho}H)$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \text{tr} \hat{\rho}H = \text{tr} \left(\frac{d\hat{\rho}}{dt} H + \hat{\rho} \frac{dH}{dt} \right)$$

$$1^\circ \text{ termo: } \text{tr} \left(\frac{d\hat{\rho}}{dt} H \right) = \frac{1}{i\hbar} \text{tr} (H [\hat{H}, \hat{\rho}]) + \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \hat{t}_{r2} (H [V, \hat{\rho}_T])$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \hat{t}_{r2} (H [\hat{H}, \hat{\rho}_T]) + \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \hat{t}_{r2} (H [V, \hat{\rho}_T])$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} (H \hat{\rho}_T - H \hat{\rho}_T H + H V \hat{\rho}_T - H \hat{\rho}_T V) \frac{1}{i\hbar}$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} (\hat{\rho}_T [H, V]) \quad \text{onde usamos que}$$

$$\hat{t}_{rT} \equiv \hat{t}_{r2}$$

$$2^\circ \text{ termo: } \text{tr} \left(\hat{\rho} \frac{dH}{dt} \right) = \sum_i \left(\hat{\rho} \frac{\partial H}{\partial x_i} \right) \frac{dx_i}{dt}$$

$$\Rightarrow dE = d(\text{tr} \hat{\rho}H) = \underbrace{\text{tr} (H d\hat{\rho})}_{\delta Q} + \underbrace{\text{tr} (\hat{\rho} dH)}_{\delta W}$$

válida p/ processos infinitesimais

$$\text{processos finitos } \left\{ \begin{array}{l} \Delta Q = \text{tr} (H \Delta \hat{\rho}) \\ \Delta W = \int \delta W \end{array} \right.$$

processos quasi-estáticos

2ª Lei: Entropia e Temperatura.

Dois sistemas: (1) e (2) $(E_1, \beta_1) \ll (E_2, \beta_2)$
 $\lambda_1 = -\beta_1$ $\langle H_1 \rangle$ $\langle H_2 \rangle$

$$\Rightarrow \hat{\rho}_1 = \frac{e^{-\beta_1 H_1}}{Z_1} \quad \text{e} \quad \hat{\rho}_2 = \frac{e^{-\beta_2 H_2}}{Z_2}$$

Se posto em contato térmico:

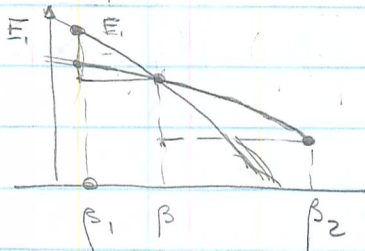
$$E = E_1 + E_2 \Rightarrow \langle H \rangle = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle \leftrightarrow \beta$$

$$\hat{p} = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad Z = \sum_{i=1}^N e^{-\beta H} \Rightarrow - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = E$$

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} > 0 \Rightarrow - \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} < 0 \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial \beta} < 0$$

$$dE = dE_1 + dE_2 = 0 \Rightarrow dE_1 = -dE_2$$

$$\Rightarrow \frac{\partial E_1}{\partial \beta_1} d\beta_1 = - \frac{\partial E_2}{\partial \beta_2} d\beta_2 \quad \text{ou} \quad - \left| \frac{\partial E_1}{\partial \beta_1} \right| d\beta_1 = \left| \frac{\partial E_2}{\partial \beta_2} \right| d\beta_2$$



\Rightarrow decréscimo de energia

\Rightarrow acréscimo de β

$\beta \leftrightarrow$ inverso da Temperatura

$$d \int f(A) = \int f'(A) dA$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dS_B &= -k d \ln \hat{p}_B = -k \ln \hat{p}_B = -k \ln [e^{-\beta H}] \\ &= -k \ln e^{-\beta H} = +k \ln (e^{\beta H}) \\ &= k \beta \ln e^{\beta H} = k \beta dQ \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dS_B = k \beta dQ \quad (\text{estatística})$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{Termodinâmica})$$

$$\Rightarrow dS_B = k \beta T dS \Rightarrow \frac{\partial S_B}{\partial \beta} d\beta = k \beta T \frac{\partial S}{\partial \beta} d\beta$$

$$\frac{\partial S_B}{\partial \beta} = k \beta T \frac{\partial S}{\partial \beta} \quad \text{e} \quad \frac{\partial S_B}{\partial x_i} = k \beta T \frac{\partial S}{\partial x_i}$$

$$T \neq T(x_i) \Rightarrow \frac{\partial^2 S_B}{\partial x_i \partial \beta} = k \beta T \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial \beta} = k \beta T \frac{\partial^2 S}{\partial \beta \partial x_i}$$

$$= \frac{\partial (k \beta T)}{\partial \beta} \frac{\partial S}{\partial x_i} + k \beta T \frac{\partial^2 S}{\partial \beta \partial x_i} \Rightarrow k \beta T = \text{const}$$

sistema de unidades tal que $k_B T = 1$
 $d(S_B - S) = 0 \Rightarrow S_B - S = \text{const.}$
 $\text{const} = 0$ a menos que o estado fundamental seja degenerado, $\Rightarrow \text{const.} = S_0$

Pressão e potencial químico:

$$dW = T \left[\hat{p}_B dH \right] = T \left[\hat{p}_B \sum_i \frac{\partial H}{\partial x_i} dx_i \right] = \sum_i X_i dx_i$$

$$X_i \equiv \left\langle \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[\frac{\partial H}{\partial x_i} e^{-\beta H} \right] = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x_i}$$

$$x_i = -V \Rightarrow P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$S_0(\hat{A}_1 = \hat{H}) \text{ e } \hat{A}_2 = \hat{N} \quad \lambda_1 = -\beta \text{ e } \lambda_2 = \alpha$$

$$\Rightarrow Z_0 = \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}} \right] \quad N = \text{Tr} \left[\hat{p}_B \hat{N} \right]$$

$$\hat{p}_B = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}}$$

$$dS_B = -k_B \text{Tr} \left(d\hat{p}_B (\ln \hat{p}_B + 1) \right)$$

deve ser comparada com $TdS = dE - \mu dN$

$$dS_B = k_B \text{Tr} \left(\hat{H} d\hat{p}_B \right) - k_B \alpha \text{Tr} \left(\hat{N} d\hat{p}_B \right) \\ = k_B dE - k_B \alpha dN$$

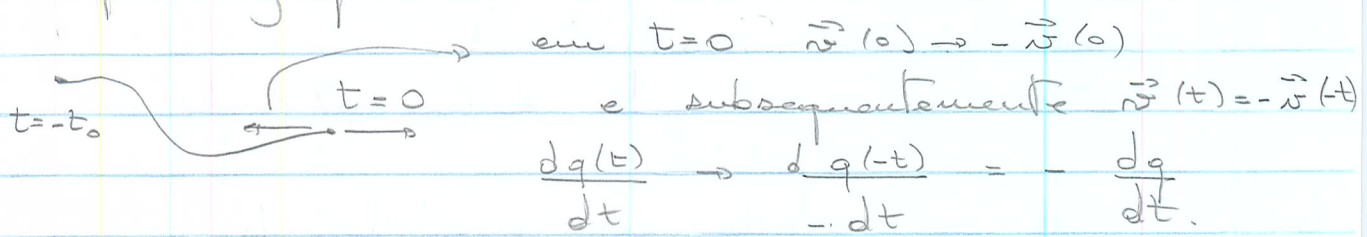
$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{e} \quad \alpha = \frac{\mu}{k_B T}$$

Inversibilidade e o crescimento da entropia.

Equações da mecânica clássica invariáveis por inversão Temporal.

$$m\ddot{q} = f(q) \Rightarrow m\ddot{q}(-t) = f(q(-t))$$

Podemos usar a invariância por translação na origem dos Tempos t_0 para começar em $-t_0$ e Terminar em $t_0 \Rightarrow t \rightarrow -t$ deixa a dinâmica invariante, o que significa



$\Rightarrow t \rightarrow -t$ é o mesmo que um filme ao contrário.

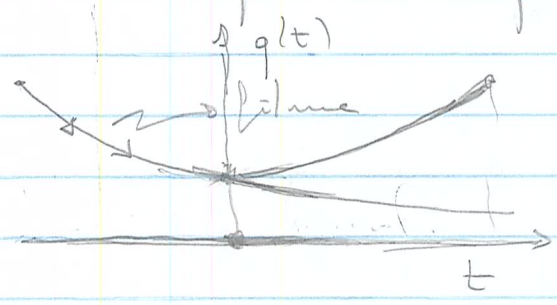
Em mecânica quântica: $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi$

em $t=0 \quad \psi(\vec{r}, 0) \rightarrow \psi^*(\vec{r}, 0)$
 $-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = H \psi^* \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial (-t)} = H \psi^*$

Estes são exemplos de micro-reversibilidade.

i) note que $m\ddot{q} = F(t)$ não é invariante, a menos que $F(t) = \text{const.}$ (nã depende explicitamente do tempo)

ii) $m\ddot{q} + \gamma \dot{q} + V'(q) = 0$ não é invariante pois $m\ddot{q}(-t) - \gamma \dot{q} + V'(q) = 0$ representa um movimento amplificado (filme de trás p/ frente) \neq do movimento real que é sempre de relaxação.



contradiz micro-reversibilidade?

De fato não! Força viscosa é uma força efetiva (média) devida a colisões com as inúmeras moléculas do fluido onde o objeto executa o seu movimento. $\Rightarrow \dot{q}_i(t) \rightarrow -\dot{q}_i(t)$; $i \sim 10^{23}$
 Assim como outras eq^s fenomenológicas (Navier-Stokes, difusão etc) \exists duas escalas de tempo τ^* e τ
 $\tau = (\eta/2m)^{-1}$; $\tau \gg \tau^*$

Movimento macroscópico aparentemente sempre contrário a micro-reversibilidade.

1.^a lei \Rightarrow movimento de trás p/ frente do filme é possível

2.^a lei \Rightarrow proíbe esta possibilidade

\Rightarrow ordem \rightarrow desordem; desordem sempre crescente!

Paradoxo da irreversibilidade:

Como micro-reversibilidade \rightarrow irreversibilidade?

Base física da irreversibilidade

Argumento no micro-canônico.

micro-estados - c/ energia E_r

$$E < E_r < E + \Delta E$$

$$\Rightarrow \Omega(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E < E_r < E + \Delta E} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i d\vec{p}_i$$

$$\Rightarrow S(E) = k \ln \Omega(E)$$

ex: expansão irreversível de um gás.



de estados em $t=0$: Ω_i

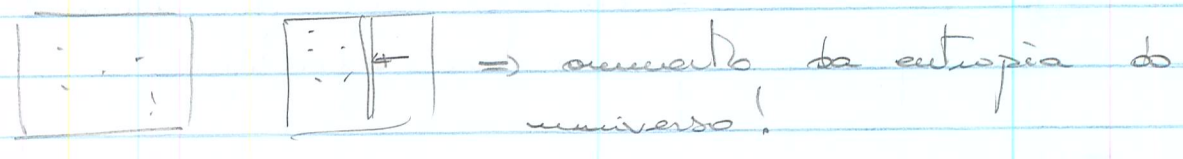
" " em t : Ω_f

gás diluído : $\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N = 2^N$

$\Rightarrow \frac{1}{2^N} \times$ #configurações microscópicas no lado esquerdo.

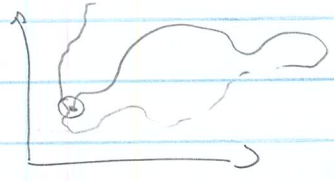
$\Rightarrow P(\text{esquerda}) = \frac{1}{2^N} \Rightarrow$ irreversibilidade \leftrightarrow evolução

do menos para o mais provável.



Argumentos contrários:

ii) Paradoxo de Zermelo (ciclo de Poincaré)

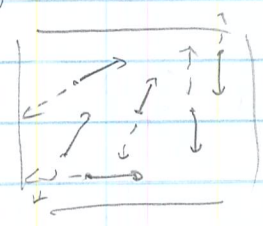


\forall Trajetória no espaço de fase volta tão próximo quanto se queira do p.^{to} (q_0, p_0) inicial.

\Rightarrow quase todas as moléculas poderiam estar do lado esquerdo!

mas... Tempo $t_p \sim e^N$. No limite termodinâmico $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V} \rightarrow \text{const.}$ t_p a #idade do universo.

iii) Paradoxo de Loschmidt



em $t=0$ reverte-se todas as velocidades \Rightarrow em t todos estariam do lado esquerdo.

mas... pequenos erros afastam as trajetórias desta configuração. Além

disso: caos e sensibilidade às condições iniciais.

(42)

e mesmo $p/P_{\text{esperado}} = \frac{1}{2^N}$ precisa-se de uma enorme precisão.

Perda de informação e crescimento da entropia:

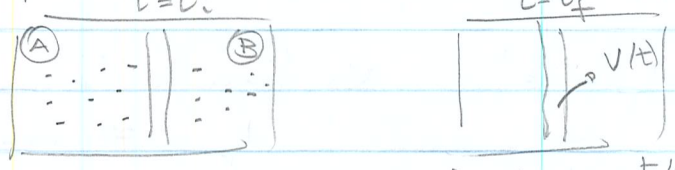
Ensemble canônico;

$S_{\text{est}} = -k_B \text{tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$ → geral: dentro ou fora do equilíbrio ⇒ fora do equilíbrio
 $S_{\text{est}} \neq S$, (S → entropia termodinâmica)
 S é definida apenas no equilíbrio.

Já vimos que $\frac{dS_{\text{est}}}{dt} = 0$ num sistema

hamiltoniano. $\hat{\rho}(t)$ determina $\langle \hat{A}_i(t) \rangle = a_i(t)$
como
 $a_i(t) = \text{tr} \hat{\rho}(t) \hat{A}_i$

Analisemos a evolução entre dois estados de equilíbrio em $t=t_i$ e $t=t_f$.



$$V(t) = \theta(t) (1 - e^{-t/\tau}) \sum_{ab} U_{ab} (\vec{r}_a - \vec{r}_b)$$

$$\Rightarrow \frac{dS_{\text{est}}}{dt} = 0 \Rightarrow S_{\text{est}}^{(f)} = S_{\text{est}}^{(i)}$$

$$S^{(i)} \equiv S_B^{(i)} = S_{\text{est}}^{(i)} = -k_B \text{tr} \hat{\rho}_B^{(i)} \ln \hat{\rho}_B^{(i)}$$

mas a entropia termodinâmica final não pode ser a mesma devido aos vínculos

do estado final

$a_i^{(f)} = \tau \hat{p}^{(f)} \hat{A}_i = \tau \hat{p}_B^{(f)} \hat{A}_i$
e $\hat{p}_B^{(f)}$ maximiza a entropia sujeita ao vínculo final.

$$S^{(i)} \equiv S_B^{(i)} = S_{est}^{(i)} = S_{est}^{(f)} \leq S_B^{(f)} \equiv S^{(f)}$$

$$\Rightarrow S^{(i)} \leq S^{(f)}$$

S_{est} não muda, mas S aumenta!

\Rightarrow entropia é determinada pelas médias de \hat{A}_i !

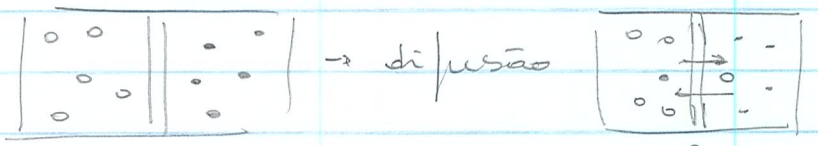
No estado final $\langle \hat{A}_i \rangle$ determinam probabilidades $P_n^{(f)} \Rightarrow$ nova $S_{est}^{(f)} = S_B^{(f)} = S^{(f)} \neq S_{est}^{(i)}$

O que ocorre entre os estados de equilíbrio?

$S(t)$ não é definida, mas ... $\sum_i \lambda_i(t) \hat{A}_i$
 $\langle \hat{A}_i(t) \rangle = \tau [\hat{p}(t) \hat{A}_i] \Rightarrow \hat{p}_B(t) = \frac{1}{Z(t)} e^{i \sum_i \lambda_i(t) \hat{A}_i}$

$Z(t) = \tau e^{i \sum_i \lambda_i(t) \hat{A}_i}$ que é construído a partir de $S_B(t) = -\tau \sum_i [\hat{p}_B(t) \ln \hat{p}_B(t)]$ sujeito a $\langle \hat{A}_i(t) \rangle = a_i(t) = \tau [\hat{p}_B(t) \hat{A}_i]$

Exemplo:



$n_B(\vec{r}, t)$ e $n_P(\vec{r}, t)$ são os vínculos ($a_i(t)$)

$$\Rightarrow n_i(\vec{r}, t) = \tau [\hat{p}(t) \hat{n}_i(\vec{r}, t)] \quad i = B \text{ ou } P$$

$\hat{p}_B(t)$ não satisfaz $i\hbar \frac{d\hat{p}_B}{dt} = [H, \hat{p}_B]$

44

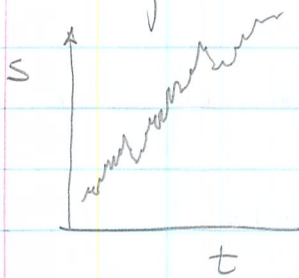
$a_i(t) = \langle \hat{A}_i \rangle \Leftrightarrow \hat{\rho}_B(t)$; \hat{A}_i são os operadores relevantes.

$\hat{\rho}(t_0) = \hat{\rho}_B(t_0)$ obtido através de $a_i(t_0)$

$\Rightarrow S_B(t_1) \geq S_B(t_0)$ $t_1 \geq t_0$ mas $S_B(t)$ não aumenta uniformemente se $t_0 \leq t \leq t_1$, o que ocorre $\left(\frac{dS_B}{dt} \geq 0 \right)$ p.ex. quando $\dot{a}_i(t) = f(a_j(t))$
↑ sistema Morfológico

Em geral $\dot{a}_i(t) = - \int_{t_0}^t \sum_j k_{ij}(t-t') a_j(t')$

$k_{ij}(t-t') \propto k_{ij} \delta(t-t')$ numa escala τ^* e pode haver uma redução momentânea na entropia.



Escolha dos operadores relevantes: em geral grandezas conservadas, $n(\vec{r}, t)$, $\epsilon(\vec{r}, t)$, $\vec{g}(\vec{r}, t)$...

$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$ mas $\vec{J} = -D \vec{\nabla} n \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n$

Aproximação hidrodinâmica.

eq. difusão.

Gás diluído em equilíbrio: eq. Boltzmann.

$n(\vec{r}, t) = \int d^3p f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ $\epsilon(\vec{r}, t) = \int d^3p \frac{p^2}{2m} f(\vec{r}, \vec{p}, t)$

$\vec{g}(\vec{r}, t) = \int d^3p \vec{p} f(\vec{r}, \vec{p}, t)$

$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} f + \vec{p} \cdot \vec{\nabla}_p f =$ termo de colisão