

1.

①

$$a) F = U - TS$$

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT$$

$$= \underbrace{TdS - PdV}_{dU} - TdS - SdT = -PdV - SdT$$

$$dF(V,T) = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \rightarrow P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T ; S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Como F é uma função de estado é uma diferencial exata: $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}_{-P} \right]_V = \frac{\partial}{\partial V} \left[\underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}_{-S} \right]_T ; \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$b) P(V-Nb) = NKT$$

i) No gás ideal, $PV = NKT$.

A diferença está na transformação $V \rightarrow V - Nb$, que representa uma diminuição do volume disponível devido ao volume finito ocupado pelos átomos ou moléculas do gás.

[Este modelo corresponde a um gás de esferas rígidas, onde cada molécula ocupa um volume $\sim b$ (a partir da Física Estatística é possível obter a relação entre b e o volume de uma molécula)]

ii) $dU = T dS - P dV$

Considerando $S = S(T, V)$, $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$ } de a)

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

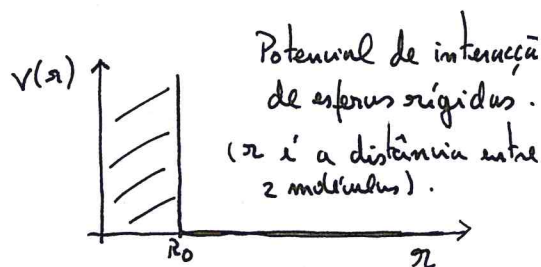
$$P = \frac{NkT}{V - Nb} ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk}{V - Nb} \equiv \frac{P}{T}$$

$$dU = T \underbrace{\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]}_{dS} - P dV =$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \underbrace{\left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]}_{T \cdot \frac{P}{T} - P = 0} dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT$$

Analogamente, $dU = \left(\frac{dU}{dT} \right) dT$, donde $U = U(T)$

iii) $\frac{PV}{NkT} = \frac{V}{V - Nb} = \frac{1}{1 - \frac{Nb}{V}}$



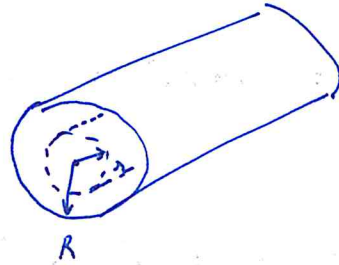
Para baixas densidades, $\frac{Nb}{V} \ll 1$. $f(x) = \frac{1}{1-x} = f(0) + f'(0)x + \dots$

$$f(0) = 1 ; \quad f'(0) = \left. \frac{1}{(1-x)^2} \right|_{x=0} = 1 ; \quad f(x) \approx 1 + x$$

Segue-se que $\frac{PV}{NkT} \approx 1 + \left(\frac{Nb}{V} \right)$, donde $B_2(T) \equiv 1$.

• O gás de esferas rígidas corresponde a uma interacção repulsiva quando as moléculas estão muito próximas. Esta repulsão reflecte-se no sinal positivo de B_2 , que corresponde

$$a) \quad \frac{dQ}{dt} = -kA(z) \frac{dT}{dz}$$



considerando uma superfície cilíndrica de raio $r < R$ e comprimento l e assumindo simetria cilíndrica, $\frac{dQ(z)}{dt} = -k2\pi r l \frac{dT}{dz}$

$$\frac{1}{l} \frac{dQ(z)}{dt} = -k2\pi r \frac{dT}{dz} \equiv j^2 \rho \pi r^2$$

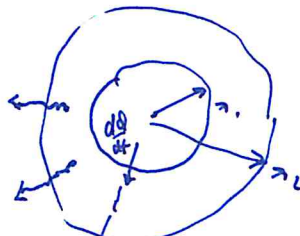
$$\frac{dT}{dz} = -\frac{j^2 \rho}{2k} r^2 \rightarrow T(r) = -\frac{j^2 \rho}{4k} r^2 + C_1$$

$$T(r=R) = T_0 \rightarrow -\frac{j^2 \rho R^2}{4k} + C_1 = T_0, \quad C_1 = T_0 + \frac{j^2 \rho R^2}{4k}$$

$$T(r) = T_0 + \frac{j^2 \rho}{4k} (R^2 - r^2) = T_0 + \frac{\rho I^2}{4k\pi^2 R^4} (R^2 - r^2)$$

$$j = \frac{I}{\pi R^2}$$

Nota: se considerarmos duas superfícies cilíndricas concêntricas de raios r_1 e $r_2 > r_1$, o fluxo de calor através da superfície de raio r_2 é igual ao fluxo de calor através da superfície de raio r_1 , mas a potência gerada por efeito Joule entre as duas superfícies



b)

$$\frac{dQ}{dt} = h A \Delta T = h 2\pi R l (T_{ar} - T_R) = j^2 \rho \pi R^2 l$$

$$T_R = T_{ar} - \frac{j^2 \rho \pi R^2}{2\pi R h} = T_{ar} - \frac{\rho I^2}{2\pi^2 h R^3}$$

Bônus:

O perfil de temperatura será igual ao da alinea a) com $T_0 \rightarrow T_R$,

$$T(r) = \underbrace{T_R}_{T_R} - \frac{\rho I^2}{2\pi^2 h R^3} + \frac{\rho I^2}{4\pi^2 k R^4} (R^2 - r^2)$$

3.

①

$$a) \quad (1, 1, 0) \quad E_1 = E_2$$

$$(1, 0, 1) \quad E_2 = E_3$$

$$(0, 1, 1) \quad E_3 = E_2 + E_3$$

A probabilidade de encontrar o sistema num dado estado i é proporcional ao factor de Boltzmann, $\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$, $P_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}$.

Quando $T \rightarrow 0$ resulta $P_i \rightarrow 1$ para o estado de menor energia e $P_i \rightarrow 0$ nos restantes casos. Assim, quando $T \rightarrow 0$ o sistema vai encontrar-se no estado de menor energia, $(1, 1, 0)$, com $E_1 = E_2$.

$$b) \quad (2, 0, 0) \quad E_1 = 0$$

$$(1, 1, 0) \quad E_2 = E_2$$

$$(1, 0, 1) \quad E_3 = E_3$$

$$(0, 2, 0) \quad E_4 = 2E_2$$

$$(0, 1, 1) \quad E_5 = E_2 + E_3$$

$$(0, 0, 2) \quad E_6 = 2E_3$$

Tal como no caso anterior, quando $T \rightarrow 0$ o sistema vai encontrar-se no estado de menor energia, neste caso o estado $(2, 0, 0)$ de energia $E_1 = 0$.

$$c) \quad Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad ; \quad Z_F = \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2 + E_3}{kT}\right)$$

$$Z_B = 1 + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2 + E_3}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2E_3}{kT}\right)$$

d) Quando $T \rightarrow \infty$ todos os termos da função de partição são da mesma ordem ($\rightarrow 1$).

A aproximação de truncar a função de partição nos termos de menor energia será válida para baixas temperaturas (Neste caso concreto, quando $\exp\left(-\frac{E_2 + E_3}{kT}\right) \ll \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$ - para os primeiros -, e $\exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) \ll \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$ ou $\exp\left(-\frac{2E_2}{kT}\right) \ll \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$ - para os outros).

$$U = \sum_i P_i U_i$$

$$\text{Mantendo apenas os 2 termos dominantes, } Z_F \approx \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) \approx$$

V.S.K.F.
→

$$U_F \approx \frac{\epsilon_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right) + \epsilon_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{kT}\right)} = \frac{\epsilon_2 + \epsilon_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)} \quad (1)$$

$$= \frac{\epsilon_2 + \epsilon_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)} =$$

$$= \frac{\epsilon_2 + (\epsilon_3 - \epsilon_2) \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right) - \epsilon_3 \left[\exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right) \right]^2}{1 - \left[\exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right) \right]^2} \approx \epsilon_2 + (\epsilon_3 - \epsilon_2) \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)$$

negligenciando o termo em $\left[\exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right) \right]^2$

Nota: o resultado pode também obter-se de (1) através da expansão em série de Taylor de $f(x) = \frac{1}{1+x} \approx 1 - x + O(x^2)$

Para o caso de bósons, $Z_0 \approx 1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)$ e

$$U_B \approx \frac{0 + \epsilon_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)} \approx \epsilon_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)$$

$\exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right) \ll 1$ para baixas temperaturas.

$$e) \quad C = \frac{dU}{dT}$$

$$C_F = \frac{(\epsilon_3 - \epsilon_2)^2}{kT^2} \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)$$

$$C_B = \frac{\epsilon_2^2}{kT^2} \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)$$

Em ambos os casos $C = \frac{E^2}{kT^2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, com $E = \epsilon_3 - \epsilon_2$ para

o fórmica e $E = \epsilon_2$ para os bósons.

• $C \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$, o que está de acordo com a 3ª Lei da termodinâmica

$C \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow \infty$, o que faz sentido, pois todos os níveis de energia

já estão igualmente ocupados e aumentar a temperatura não faz aumentar a energia do sistema (relembra no entanto os sistemas de temperatura absoluta negativa :), apesar da expressão obtida só ser válida para baixas temp.

• O resultado acima mostra que C tem que ter (pelo menos) um máximo (pois $C > 0$). Podemos antecipar que o máximo vai corresponder à anomalia de Schottky, que ocorre quando a temperatura é tal que começa a ser fácil fazer a energia do sistema passar de E_1 para E_2 quando se aumenta ligeiramente a temperatura. Ou seja, para os férmions esperamos que o máximo ocorra para $kT \sim E_2 - E_1 = E_3 - E_2$ e para os bósons para $kT \sim E_2 - E_1 = E_2$.

Calculando o máximo de C obtemos: $\frac{dC}{dT} = 0$

$$\frac{E^2}{k} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[-\frac{2}{T^3} + \frac{E}{kT^4} \right] = 0 ; \quad kT = \frac{E}{2},$$

$$\text{i.e., } kT = \frac{E_3 - E_2}{2} \text{ para os férmions e } kT = \frac{E_2}{2} \text{ para os bósons, em}$$

concordância com a análise qualitativa acima.