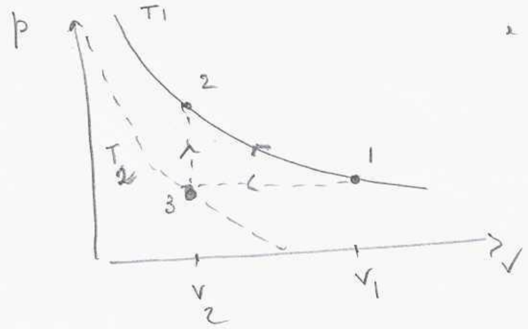
TP4 – Um problema preliminar e algumas observações:

<u>Secção 4.3</u> Cálculo de variações de entropia só pode ser calculada através de trajectos reversíveis (representáveis num diagrama quase-estáticos termodinâmico)
Nos quais o sistema está em contacto com reservatórios de calor

Um gás perfeito sofre uma compressão isotérmica entre V_1 e V_2 em contacto com um reservatório a uma temperatura T_1



a) Qual a variação de entropia do gás?

b) Qual a variação de entropia do reservatório?

(a) $$\Delta S = \frac{1}{T_1}\int_1^2 đQ = \frac{1}{T_1}\int_1^2 (\underset{\downarrow 0}{dE} + p\,dV) \qquad đQ = dE + p\,dV$$

$$= \frac{1}{T}\int_1^2 p\,dV = -Nk \ln\frac{V_1}{V_2} < 0$$

b) 1ª Lei: $\underbrace{T\Delta S} = p\,dV$ (trabalho realizado sobre o sistema)

↳ $\Delta Q < 0$ → calor libertado pelo sistema para o reservatório $\Rightarrow (\Delta S)_{TOTAL} = 0$

c) Qual a variação de entropia do sistema se o processo reversível escolhido for o representado o traçado $(1 \to 3 \to 2)$

(a mesma: a entropia <u>é</u> uma função de estado)

~~d)~~ Qual a variação de

~~d)~~ A entropia do reservatório? Qual o trabalho realizado sobre o sistema?

e) o

Variação de entropia do reservatório

$1 \to 3 \to$ pressão constante $\qquad 3 \to 2$ volume const.

$$đQ = dE + p\,dV$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{đQ}{T} = \int_1^3 \left[\frac{dE}{T} + \frac{p\,dV}{T}\right] + \int_3^2 \left[\frac{dE}{T} + \frac{p}{T}\,dV\right]$$

$$= \underbrace{\int_1^2 \frac{dE}{T}}_{=0} + \int_1^3 \frac{p}{T}\,dV = \int_1^3 \frac{p}{T}\,dV$$

$$p = \frac{NkT}{V}$$

$$= \int_1^3 Nk\,\frac{dV}{V} = Nk \ln\left(\frac{V_3}{V_1}\right) =$$

$$= Nk \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

(A mesma)

$$(\Delta S)_{1,3} = \int_1^3 \frac{đQ}{T} = \int_1^3 \left(\frac{dE}{T} + \frac{p}{T}\,dV\right)$$

$$pV = NkT$$

$$\frac{pV}{Nk} = T \to \frac{p}{T} = \frac{Nk}{V}$$

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

$$T = \frac{2}{3}\frac{E}{Nk}$$

$$= \int_1^3 \frac{3}{2} Nk\,\frac{dE}{E} + Nk\int_1^3 \frac{dV}{V}$$

$$= \frac{3}{2} Nk \ln\left(\frac{E_3}{E_1}\right) + Nk \ln \frac{V_3}{V_1}$$

$$\Delta S_{3,2} = \int_3^2 \frac{đQ}{T} = \int_3^2 \frac{dE}{T} = \int_3^2 \frac{dE}{E}\,\frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2} Nk \ln\left[\frac{E_2}{E_3}\right]$$

$$= \frac{3}{2} Nk \ln\left[\frac{E_1}{E_3}\right]$$

Logo $(\Delta S)_{tot} = Nk \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

□

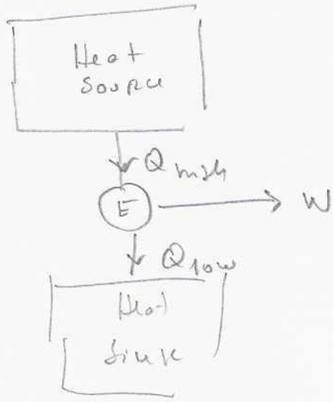
O trabalho realizado pelo / sobre o sistema é contudo diferente. (depende do caminho)

Umas observações.

2ª lei e máquinas térmicas (Not to be cont.

Para V, N const $\quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} dE = \frac{đQ}{T}$

(processo quase-estático



E = Engine works in a cycle ⇒ initial state is restored at the end of the cycle

$(\Delta S)_{TOT}$ $\qquad Q_{high} = Q_{low} + W$

$$W = Q_{high} - Q_{low}$$

$$(\Delta S)_{TOTAL} = (\Delta S)_{High} + (\Delta S)_{low} = -\frac{Q_{high}}{T_{high}} + \frac{Q_{low}}{T_{low}} \geq 0$$

$$\boxed{\frac{Q_{low}}{Q_{high}} \geq \frac{T_{low}}{T_{high}}}$$

(Carnot)
Motor que opera um ciclo reversível. (Todos os ciclos reversíveis entre T_{High} e T_{low} têm a mesma eficiência.

eficiência → $\eta = \frac{W}{Q_{high}} = \frac{Q_{high} - Q_{low}}{Q_{high}} = 1 - \frac{Q_{low}}{Q_{high}}$

η máxima quando $\frac{Q_{low}}{Q_{high}}$ é mínimo → $\boxed{\eta_{max} = 1 - \frac{T_{low}}{T_{high}}}$

[Observação sobre transformações de Legendre.]

3. Distribuição canónica:

$$(T, V, N)$$

- A energia do sistema não é definida (pode flutuar)
- Se o sistema estiver num micro-estado de energia E_s então o reservatório tem que ter uma energia $E - E_s$, porque o sistema composto está isolado e tem uma energia bem definida E.
- A probabilidade de o sistema estar num particular micro-estado de energia E_s é dado pela distribuição micro-canónica:

$$p_s = \frac{\Omega_{res}[E - E_s]}{\sum_s \Omega_{res}(E - E_s)}$$

$\sum_s$ = Soma sobre todos os microestados s

- $E_s << E$:

$$\ln p_s = \underbrace{-\ln\left[\sum_s \Omega_{res}(E-E_s)\right]}_{C} + \ln\left[\Omega[E - E_s]\right]$$

$$\ln\left[\Omega_{res}(E-E_s)\right] = \ln\left[\Omega_{res}(E)\right] - \left(\frac{\partial \ln \Omega_{res}(E)}{\partial E_{res}}\right)_{E_{res}=E} E_s + \dots$$

$$\ln p_s = C + \ln\left[\Omega_{res}(E)\right] - \frac{E_s}{kT}$$

$$p_s = C' e^{-E_s/kT}$$

$C' \equiv$ Normalização

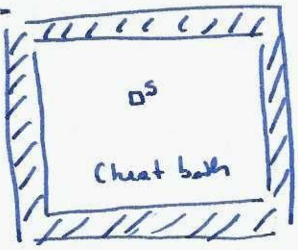
$$= \left[\sum_s e^{-E_s/kT}\right]^{-1} = Z^{-1}$$

$$\boxed{p_s = \frac{e^{-E_s/kT}}{Z}}$$

Sistema em contacto com um reservatório térmico:

Helmholtz e distribuição canónica

Problemas 1,2,3



$$S_{TOT} = S + S_{bath} \quad ; \quad \Delta S_{TOT} \geq 0$$

$$\Delta S_{bath} = -\frac{\Delta Q}{T_{bath}}$$ (se o banho térmico transfere ΔQ para o sistema)

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T_{bath}}$$

1º lei para o sistema: $\Delta Q = \Delta E + \Delta W$

↳ trabalho realizado pelo sistema sobre o exterior. $\equiv + p_{bath} \Delta V$

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S - \frac{\Delta E + \Delta W}{T_{bath}}$$

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S - \frac{\Delta E + p_{bath}\Delta V}{T_{bath}} \geq 0$$

$$T_{bath}\Delta S_{TOT} = T_{bath}\Delta S - \Delta E - p_{bath}\Delta V \geq 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta E + p_{bath}\Delta V - T_{bath}\Delta S \leq 0$$

Definamos

$$A = E + p_{bath} V - T_{bath} S$$

(Repare que A inclui propriedades do sistema e do banho térmico)

Admitamos que N e V do sistema são constantes, e que a sua temperatura é a mesma que a do banho térmico. Então:

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$ é uma função de estado do sistema

$F = E - TS$ (energia de Helmholtz)

Repare que $\Delta F \leq 0$ (como vimos), o que implica que F deve ser mínimo em equilíbrio.

Repare-se que

1º Lei:

$$\left(TdS = dE + pdV - \mu dN \right)$$

$$
\begin{aligned}
dF &= dE - SdT - TdS \\
&= T\cancel{dS} - pdV + \mu dN - SdT - T\cancel{dS} \\
&= -SdT - pdV + \mu dN
\end{aligned}
$$

As variáveis naturais de $F \equiv F(T, V, N)$:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

Energia de Gibbs:

Se relaxarmos a condição de $\Delta V = 0$ e impusermos $p = p_{bath}$ temos:

$$\Delta A = \Delta E + p\Delta V - T\Delta S \leq 0 \quad \text{(como vimos)}$$

$$\downarrow$$

$$A = E - TS + PV \equiv F + PV \equiv G$$

$$
\begin{aligned}
dG &= dE - SdT - TdS + pdV + Vdp \\
&= (T\cancel{dS} - p\cancel{dV} + \mu dN) - SdT - T\cancel{dS} + p\cancel{dV} + Vdp \\
&= Vdp - SdT + \mu dN
\end{aligned}
$$

<u>Entalpia:</u> (já vimos....)

$$H = E + PV$$

$$dH = (T\,dS - \cancel{p\,dV} + \mu\,dN) + \cancel{p\,dV} + V\,dp$$

$$= T\,dS + V\,dp + \mu\,dN$$

$$H \equiv H(S, p, N)$$

<u>Problema:</u> exprimir T, V e μ à custa de H e prove que H é mínimo em equilíbrio para um sistema a entropia constante

$$\Delta A = \Delta E + p_{bath}\Delta V - T_{bath}\Delta S \leq 0$$

Se $\Delta S = 0$ $\qquad \Delta A = \Delta E + p_{bath}\Delta V \equiv \Delta H \leq 0$

$A \equiv E + PV$ é ∴ mínimo em equilíbrio c/ $\Delta S = 0$.

<u>Potencial de Landau Ω</u> (grande potencial)

$$\Omega = F - \mu N$$

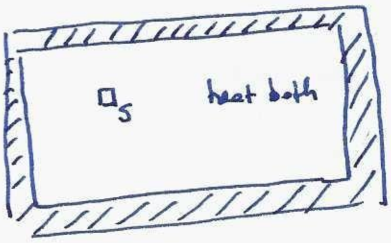
$$d\Omega = dF - \mu\,dN - N\,d\mu$$

$$= -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \; ; \quad p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \; ; \quad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

II

Distribuição canónica



Sistema em contacto com um reservatório a temperatura T.
O sistema compósito é isolado:

O número total de micro-estados do sistema compósito é

$$\Omega_{TOT} = \sum_s \Omega_b(E - E_s) \cdot \Omega(E_s)$$

A probabilidade de o sistema estar num particular micro-estado s é:

$$P_s(E_s) = \frac{\Omega_b(E-E_s)}{\sum_s \Omega_b(E-E_s) \cdot \Omega(E_s)} = C\ \Omega_b(E - E(s))$$

$$C = \frac{1}{\sum_s \Omega_b(E-E_s)\,\Omega(E_s)}$$ é independente de s, e pode ser

simplesmente calculado impondo que $\sum_s p_s = 1$

$$P_s(E_s) = C\ \Omega_b(E - E(s))$$

$$\ln P_s = \ln C + \ln \Omega_b(E - E(s))$$

$$= \ln C + \ln \Omega_b(E) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_b(E)}{\partial E}\right)_{\substack{E(s)=0 \\ N,V=\text{const.}}} \varepsilon_s + \dots$$

$(\varepsilon_s \ll E)$

$$= \ln C + \ln \Omega_b(E) - \frac{\varepsilon_s}{kT_{bath}}$$

$$P_s = C\,\Omega_b(E)\, e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}} = C'\, e^{-\varepsilon_s/kT}$$

$$\sum_s P_s = 1 \Rightarrow 1 = c' \sum_s e^{-\frac{E_s}{kT}} \Rightarrow c' = \frac{1}{\sum_s e^{-E_s/kT}} = \frac{1}{Z}$$

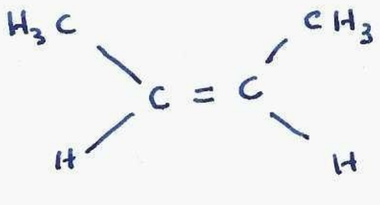
Z = função de partição (Zustandssumme)

(soma sobre todos os estados)

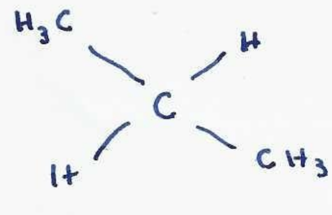
$$p_s = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_s}{kT}}$$ ≡ probabilidade de o sistema estar num particular micro-estado de energia E_s

Nesta distribuição, o estado macroscópico do sistema é fixado pela temperatura do banho T, pelo seu volume e pelo Nº de partículas que o constituem.

Problema 4 A molécula de buteno pode existir em duas configurações (isómeros) com energias diferentes



(cis)



(trans)

$$E_{trans} < E_{cis} \quad e \quad \frac{E_{cis} - E_{trans}}{k} \sim 4180 \text{ K.}$$

Obtenha a abundância relativa das duas configurações a T = 300 K e T = 1000 K.

Soluçaõ:

$$\frac{P_{cis}}{P_{trans}} = \frac{e^{-\beta E_{cis}}}{e^{-\beta E_{trans}}} = e^{-\beta(E_{cis}-E_{trans})} = e^{-\beta \Delta E} = e^{-\frac{4180}{T}}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} e^{-\frac{4180}{300}} \doteq 8,9 \times 10^{-7} \\ e^{-\frac{4180}{1000}} = 0,015 \end{cases}$$

5 Problema: a) Obtenha a energia média do sistema em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T

b) Calcule o valor médio do quadrado da energia.

c) Obtenha o calor específico a volume constante

a)

$$\overline{E} = \sum_s P_s E_s = \frac{1}{Z}\sum_s e^{-\beta E_s} \cdot E_s =$$

$$= -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial \beta}\sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z$$

c)

$$C_V = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left[-\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right] =$$

$$= \frac{1}{kT^2}\left[\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2\right]$$

b) $$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

Então: $$C_V = \frac{1}{kT^2}\left[\overline{E^2} - (\overline{E})^2\right]$$ $\Rightarrow$ (flutuações de energia do sistema.)

Problema 6 a probabilidade de Boltzmann que obteve ~~para~~ corresponde à probabilidade de um sistema estar num particular micro-estado de energia E_s (se em equilíbrio à temperatura T com um reservatório). Qual a probabilidade de esse sistema ter uma energia entre E e E+dE?

A probabilidade de Boltzmann é a probabilidade de o sistema estar num particular micro-estado com energia E

A probabilidade do sistema ter uma energia entre E e E+dE obtém-se somando as probabilidades de ocorrência destes estados

$$P(E) = \sum_s P_s$$

$s: \quad E < E_s < E + dE$. Mas a probabilidade de ocorrência destes estados é dada pelo mesmo factor de Boltzmann. Logo

$$P(E) = C\, g(E)\, e^{-\beta E}$$

onde $g(E)$ é a densidade de estados e C uma constante de normalização.

$g(E)$ é uma função rapidamente crescente da energia
$e^{-\beta E}$ " " " decrescente da energia

Logo $P(E) \propto g(E)\, e^{-\beta E}$ deve ter um máximo pronunciado a $\bar{E}$

• Pressão termodinâmica média (N constante)

Imaginemos um sistema num particular micro-estado com energia E_s, confinado num volume V. Imaginemos que o volume varia (quase-estaticamente) dV. Esta variação produz uma variação de energia do estado:

$$dE_s = \left(\frac{dE_s}{dV}\right)_{T,N} dV = -\Pi_s \, dV$$

com $\Pi_s = -\left(\frac{dE_s}{dV}\right)_{T,N}$; $dE \equiv$ trabalho realizado sobre o sistema no estado S para produzir dV.

$\downarrow$

(pressão do sistema no micro-estado s)

Então a pressão média do sistema $\bar{p}$ vem:

$$\bar{p} = \sum_s \Pi_s P_s =$$

$$= \sum_s -\left(\frac{dE_s}{dV}\right)_{T,N} \cdot \frac{e^{-\frac{E_s}{KT}}}{Z}$$

$$= -\frac{1}{Z} \sum_s \left(\frac{\partial E_s}{\partial V}\right)_{T,N} e^{-\frac{E_s}{KT}} = \frac{KT \frac{\partial}{\partial V}\left[\sum_s e^{-E_s/KT}\right]}{\sum_s e^{-E_s/KT}}$$

$$= \frac{\partial}{\partial V}\left[KT \ln Z\right]_{T,N}$$

• Distribuição de probabilidades e entropia:

$$\bar{E} = \sum_s E_s \, p_s$$

$$d\bar{E} = \sum_s E_s \, dp_s + \sum_s p_s \, dE_s$$

Logo $$dS = -k \sum_s \ln(p_s) \cdot dp_s$$

$$= -k \sum_s d\left[p_s \ln(p_s)\right] = d\left[-k \sum_s p_s \ln p_s\right]$$

Nota:

$$\left[\sum_s d\left[p_s \ln p_s\right] = \sum_s \left[dp_s \ln p_s + p_s \frac{1}{p_s} \underset{\downarrow \atop 0}{dp_s}\right] \right]$$

$$\boxed{S = -k \sum_s p_s \ln p_s}$$

(integrando e supondo que a constante de integração é zero)

(Entropia estatística: novamente k é uma constante de conversão)

Observação: No sistema isolado vimos que $S = k \ln \Omega$.

A distribuição microcanónica corresponde,

$p_s = \frac{1}{\Omega}$. Logo

$$-k \sum_s \frac{1}{\Omega} \ln\left[\frac{1}{\Omega}\right] = k \frac{\Omega}{\Omega} \ln \Omega = k \ln \Omega .$$

A relação acima actualizo este conceito para a distribuição canónico.

Ligação à Termodinâmica da distribuição canónica

Repare que $E \equiv E(T, N, V)$. Como T é fixo (equilíbrio térmico com o reservatório e N também (por hipótese),

temos que $dE_s = \left(\frac{dE_s}{dV}\right) dV = -\pi_s \, dV$

Logo:

$$d\bar{E} = \sum_s E_s \, dp_s - \bar{p} \, dV \qquad (*)$$

$$\left(\bar{p} = -\sum_s p_s \pi_s \right)$$

Mas $dE = T dS - p dV$ (N fixo) (1º princípio)

comparando com (*) (que é agora expresso em termos de valores médios), somos levados a identificar.

$$T \, d\bar{S} = \sum_s E_s \, d p_s$$

Isto é:

A variação da entropia do sistema pode ser associada a uma variação da distribuição de probabilidades dp_s.

Vejamos então.

$$T d\bar{S} = \sum_s E_s \, dp_s \Rightarrow ? \quad ; \quad p_s = \frac{e^{-\frac{E_s}{KT}}}{Z} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln p_s = -\frac{E_s}{KT} - \ln Z \Rightarrow E_s = -KT\left[\ln p_s + \ln Z\right]$$

$$T d\bar{S} = -KT \sum_s \left[\ln p_s + \ln Z\right] dp_s = -KT \sum_s \ln p_s \cdot dp_s -$$

$$- KT \ln Z \underbrace{\sum_s dp_s}$$

Ligações à Termodinâmica

$\ln Z$ permite (para um sistema em equilíbrio térmico com um reservatório e N constante) determinar $\bar{E}$, $\bar{P}$, o calor específico etc. Deve fornecer a chave para a ligação entre modelo estatístico e a termodinâmica:

Consideremos: $-KT \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z \equiv F$

(chamemos-lhe assim).

$$F \cdot \beta = -\ln Z \implies d(F \cdot \beta) = -\frac{1}{Z} dZ$$

$$Z \equiv Z(\beta, V) \implies dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V d\beta + \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T dV$$

Logo:

$$d(F\beta) = -\frac{1}{Z}\left[\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V d\beta + \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T dV\right]$$

$$\begin{aligned} d(F\beta) &= \bar{E}\, d\beta - \beta \bar{P}\, dV \\ &= \bar{E}\, d\beta + \beta\, d\bar{E} - \beta\, d\bar{E} - \beta \bar{P}\, dV \\ &= d(\beta \bar{E}) - \beta\left(d\bar{E} + \bar{P}\, dV\right) \end{aligned}$$

$$d\left[F\beta - \beta \bar{E}\right] = -\beta\left[\underbrace{d\bar{E} + \bar{P}\, dV}\right] = -\beta\, \underbrace{T\, d\bar{S}}$$

$$d\left[F\beta - \beta\bar{E}\right] = -\frac{d\bar{S}}{K} \implies F\beta - \beta\bar{E} = -\frac{S}{K} + C$$

$$\Rightarrow \quad F = \bar{E} - T\bar{S} + C$$

$[\, T=0 \Rightarrow F = \bar{E} \Rightarrow C = 0 \,]$; Logo $F = \bar{E} - T\bar{S}$.

(o que corresponde à definição de energia de Helmholtz)

Logo

$$\boxed{F = -KT \ln Z}$$

logo a distribuição canónica é termodinâmica

III

Aplicações

P 9. Duas partículas distinguíveis podem estar em um de dois níveis com energias 0 e Δ. O sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório a uma temperatura T. Obtenha as propriedades termodinâmicas do sistema

Os estados microscópicos do sistema são $(0,0)$, $(0,\Delta)$, $(\Delta,0)$ e (Δ,Δ). A função de partição vem:

$$Z_2 = \sum_{s=1}^{4} e^{-\beta E_s} = 1 + 2e^{-\beta\Delta} + e^{-2\Delta\beta}$$

$$= \left(1 + e^{-\beta\Delta}\right)^2$$

Nota: Imagine apenas uma partícula

$$Z_1 = 1 + e^{-\beta\Delta} \quad \Rightarrow Z_2 = Z_1^2$$

Sugere que para N partículas distinguíveis e independentes

$$Z_N = Z_1^N$$

Podemos assim considerar o caso de 1 partícula para calcular
Z :

$$Z_1 = 1 + e^{-\beta\Delta}$$

i) energia média por partícula

$$\bar{e} = \frac{\Delta\, e^{-\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta}}$$

$\left(\bar{e} = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z_1) \right.$, ou usando directamente a definição)

ii) Energia de Helmholtz por partícula

$$f = -kT \ln Z_1 = -kT \ln\left[1 + e^{-\beta\Delta}\right]$$

iii) Entropia

$$f = \bar{e} - T\bar{s}$$

$$\bar{s} = \frac{\bar{e} - f}{T} = \frac{1}{T}\left[\frac{\Delta\, e^{-\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta}} + kT \ln\left[1 + e^{-\beta\Delta}\right]\right]$$

$$\bar{s} = \frac{\Delta}{T}\,\frac{e^{-\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta}} + k \ln\left[1 + e^{-\beta\Delta}\right]$$

[Alternativamente:

$\bar{s} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V$; verifique que obtém o mesmo]

iv) O calor específico a volume constante:

$$c_v = \frac{\partial \bar{e}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta e^{-\beta\Delta}}{1+e^{-\beta\Delta}}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta}{e^{\beta\Delta}+1}\right) =$$

$$= -\frac{1}{kT^2}\partial_\beta\left(\frac{\Delta}{e^{\beta\Delta}+1}\right) = \frac{\Delta}{kT^2}\frac{\Delta e^{\Delta/kT}}{\left(e^{\beta\Delta}+1\right)^2}$$

$\square$

$\boxed{\text{Problema 10}}$ propriedades termodinâmicas de um oscilador 1D em equilíbrio térmico a uma temperatura T

$$\varepsilon_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} =$$

$$= e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\ln Z_1 = -\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \ln\left[1-e^{-\beta\hbar\omega}\right]$$

$$f = -kT\ln Z_1 = \cancel{kT}\,\cancel{\beta}\,\frac{\hbar\omega}{2} + kT\ln\left[1-e^{-\beta\hbar\omega}\right]$$

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -k\ln\left[1-e^{-\beta\hbar\omega}\right] + \cancel{kT}\left[\frac{+\hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right]\cdot\left(-\frac{1}{\cancel{k}T^2}\right)$$

$$= k\left[\frac{\hbar\omega}{kT}\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} - \ln\left[1-e^{-\beta\hbar\omega}\right]\right]$$

$$\bar{e} = \bar{f} + Ts = \frac{\hbar\omega}{2} + kT\cancel{\ln\left[1-e^{-\beta\hbar\omega}\right]} + Tk\left[\frac{\hbar\omega}{kT}\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} - \cancel{\ln\left[1-e^{-\beta\hbar\omega}\right]}\right]$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} = \left(\frac{1}{2} + \hbar\omega\,\bar{n}\right)\hbar\omega$$

$$c/\ \bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

$\boxed{\text{Problema 11}}$ Qual a energia média de N osciladores harmónicos independentes em equilíbrio a uma temperatura T?
Como se compara com o resultado obtido usando a distribuição micro-canónica?

Para N osciladores independentes $Z_N = [Z_1]^N \Rightarrow \begin{cases} F = -NkT \ln Z_1 \\ S = N s \\ \bar{E} = N\bar{\epsilon} = N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right] \end{cases}$

Calculo usando a distribuição microcanónica (fixando a energia):

A energia total do sistema de N osciladores 1D independentes e distinguíveis (supostos isolados do exterior) é dada por
$E = \left[M + \frac{1}{2}N\right]\hbar\omega$, onde $M = \sum_i n_i$ é o nº de "quanta" associados. Estas M excitações podem ser distribuídas de múltiplas maneiras pelos N osciladores. Usando a expressão já conhecida, podemos obter o nº de microestados

$$\Omega = \frac{(M+N-1)!}{M!\,(N-1)!}$$

$$M = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}N$$

$$\Omega = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}N + N - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\dots}\right.\dots}$$

Usando a fórmula de Stirling: $\ln N! = N\ln N - N$

$$S = K\ln\Omega = K\left[\left(\frac{E}{\hbar\omega}+\frac{N}{2}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega}+\frac{N}{2}\right)-\left(\frac{E}{\hbar\omega}-\frac{N}{2}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega}-\frac{N}{2}\right)-N\ln\ldots\right.$$

(veja)

$(N>>1)$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{K}{\hbar\omega}\ln\left[\frac{\frac{E}{\hbar\omega}+\frac{N}{2}}{\frac{E}{\hbar\omega}-\frac{N}{2}}\right]$$

$$e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} = \frac{\frac{E}{\hbar\omega}+\frac{N}{2}}{\frac{E}{\hbar\omega}-\frac{N}{2}} \Rightarrow E = \frac{N\hbar\omega}{2}\,\frac{e^{\hbar\omega/KT}+1}{e^{\hbar\omega/KT}-1}$$

$$= \frac{N\hbar\omega}{2}\left[\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}}-1+2}{e^{\hbar\omega/KT}-1}\right]$$

$$\boxed{E = N\hbar\omega\left[\frac{1}{e^{\hbar\omega/KT}-1}+\frac{1}{2}\right]}$$ como antes.

Problema 12

$$\begin{array}{l} \underline{\hspace{2em}}\ 2\varepsilon \\ \underline{\hspace{2em}}\ \varepsilon \\ \underline{\hspace{2em}}\ 0 \end{array}$$

Um sistema de partículas tem 6 microestados: com energias $0, \varepsilon, \varepsilon, \varepsilon, 2\varepsilon, 2\varepsilon$.

Qual a energia média do sistema a uma temperatura T?

$$Z_1 = 1 + 3e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} + 2e^{-\frac{2\varepsilon}{KT}}$$

$$F = -KT\ln Z_1 = -KT\ln\left[1+3e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}+2e^{-\frac{2\varepsilon}{KT}}\right]$$

$$\bar{e} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[1+3e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}+2e^{-2\varepsilon/KT}\right]$$

$$= +\frac{3\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}+4e^{-2\varepsilon/KT}}{1+3e^{-\varepsilon/KT}+2e^{-2\varepsilon/KT}}$$

~~[illegible]~~

Problema - 13

a) ε — ε — (.....) — ε
   0 — 0 — — 0

N átomos (distinguíveis) numa rede.

Energia máxima : $E_{max} = N\varepsilon$

b) O valor médio da energia se o sistema estiver em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T

energia média por átomo : $Z_1 = \left[1 + e^{-\beta\varepsilon}\right]$ = função de partição

i) $$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[1+e^{-\beta\varepsilon}\right] = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$$

limite $KT >> \varepsilon$ (altas temperaturas)

$$\bar{\varepsilon} \simeq \varepsilon \frac{1-\beta\varepsilon+\cdots}{1+1-\beta\varepsilon+\cdots} \simeq \varepsilon\frac{(1-\beta\varepsilon+\cdots)}{2\left(1-\frac{\beta\varepsilon}{2}+\cdots\right)} =$$

$$\simeq \frac{\varepsilon}{2}(1-\beta\varepsilon)\left(1+\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) = \frac{\varepsilon}{2}\left[1-\frac{\beta\varepsilon}{2}+\cdots\right]$$

valor máximo $\sim \frac{\varepsilon}{2}$

limite baixas temperaturas: $\beta\to\infty$ $\quad \bar{\varepsilon}\to 0$.

c) Calcule a entropia

c) $$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln\left[1+e^{-\beta\varepsilon}\right]$$

$$S = +k\ln\left[1+e^{-\beta\varepsilon}\right] + \cancel{kT}\,\frac{(-\varepsilon)\cdot\left(-\frac{1}{kT^2}\right)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$$

$$\boxed{S = k\ln\left[1+e^{-\beta\varepsilon}\right] + \frac{1}{T}\,\frac{\varepsilon\, e^{-\varepsilon/kT}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}}$$

d) Observação: Cálculo da entropia usando a distribuição micro-canónica.

- Admito o sistema isolado.

$$E = m\varepsilon + (N-m)\cdot 0 \quad \rightarrow \quad \frac{E}{N} = \frac{m}{N}\varepsilon$$

Nº de micro-estados com $m \equiv \Omega = \dfrac{N!}{m!\,(N-m)!}$

$$S = k\ln\Omega = k\left[\ln N! - \ln m! - \ln (N-m)!\right]$$

$m = \dfrac{E}{\varepsilon}$ $$S = k\left[\ln N! - \ln\left(\frac{E}{\varepsilon}!\right) - \ln\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)!\right]$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = k\frac{\partial}{\partial E}\left[-\frac{E}{\varepsilon}\ln\left(\frac{E}{\varepsilon}\right) + \cancel{\frac{E}{\varepsilon}} - \ln\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right) + \cancel{\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)}\right]$$

$=$

$$k\left\{-\frac{1}{\varepsilon}\ln\frac{E}{\varepsilon}-\cancel{\frac{E}{\varepsilon}\left(\frac{1}{\varepsilon}\,\frac{\varepsilon}{E}\right)}+\frac{1}{\varepsilon}\ln\left[N-\frac{E}{\varepsilon}\right]-\cancel{\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)}\frac{\cancel{-1/\varepsilon}}{\cancel{\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)}}\right\}$$

$$\frac{1}{T}=k\left\{-\frac{1}{\varepsilon}\ln\frac{E}{\varepsilon}+\frac{1}{\varepsilon}\ln\left[N-\frac{E}{\varepsilon}\right]\right\}=\underline{\frac{k}{\varepsilon}\ln\left[\frac{N-E/\varepsilon}{E/\varepsilon}\right]}$$

$$e^{\frac{\varepsilon}{kT}}=\frac{N-E/\varepsilon}{E/\varepsilon}=\frac{\varepsilon N-E}{E}\;;\quad\boxed{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}=\frac{E}{N\varepsilon-E}}$$

$$S=k\left[N\ln N-\cancel{N}-\frac{E}{\varepsilon}\ln\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)+\cancel{\frac{E}{\varepsilon}}-\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)\ln\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)+\cancel{\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)}\right]$$

$$\frac{E/N}{\varepsilon-\frac{E}{N}}=e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\;\Rightarrow\;\frac{E}{N}=e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\left(\varepsilon-\frac{E}{N}\right)$$

$$\frac{E}{N}\left(1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)=\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}\;\Rightarrow\;\boxed{\frac{E}{N}=\frac{\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1+e^{-\varepsilon/kT}}}$$

$$S=Nk_B\left[\ln N-\frac{E}{N\varepsilon}\ln\left(\frac{EN}{\varepsilon N}\right)-\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left[N\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\right]\right]$$

$$=Nk_B\left[\ln N-\frac{E}{N\varepsilon}\left[\ln\frac{E}{\varepsilon N}+\ln N\right]-\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\left[\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)+\ln N\right]\right]$$

$$=Nk_B\left[\cancel{\ln N}-\frac{E}{N\varepsilon}\ln\frac{E}{\varepsilon N}-\cancel{\frac{E}{N\varepsilon}\ln N}-\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)-\cancel{\ln N}+\frac{E}{N\varepsilon}\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)+\cancel{\frac{E}{N\varepsilon}\ln N}\right]$$

$$S = N k_B\left[-\frac{E}{N\varepsilon}\ln\left(\frac{E}{\varepsilon N}\right) - \left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left(1-\frac{E}{\varepsilon N}\right)\right]$$

$$= N k_B\left[\frac{E}{N\varepsilon}\left(\ln\left(1-\frac{E}{\varepsilon N}\right) - \ln\frac{E}{\varepsilon N}\right) - \ln\left(1-\frac{E}{\varepsilon N}\right)\right]$$

$$= N k_B\left[\underbrace{\frac{E}{N\varepsilon}}_{\frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1+e^{-\varepsilon/kT}}}\ \underbrace{\ln\left[\frac{1-\frac{E}{\varepsilon N}}{\frac{E}{\varepsilon N}}\right]}_{\ln\left(\frac{\varepsilon N-E}{E}\right) = \ln e^{\varepsilon/kT} = \frac{\varepsilon}{kT}} - \ln\underbrace{\left[1-\frac{E}{\varepsilon N}\right]}_{1-\frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1+e^{-\varepsilon/kT}} = \frac{1}{1+e^{-\varepsilon/kT}}}\right]$$

$$= N k_B\left[\frac{\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}}{kT\left(1+e^{-\varepsilon/kT}\right)} + \ln\left(1+e^{-\varepsilon/kT}\right)\right]$$

$$\frac{S}{N} = \left[\frac{1}{T}\frac{\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}}{1+e^{-\varepsilon/kT}} + k\ln\left(1+e^{-\varepsilon/kT}\right)\right]$$

(como antes)

□

Problema-3 Um sistema possui 4 microestados com energias ε, 2ε, 2ε, 3ε. Calcule a sua capacidade calorífica a volume constante em função da temperatura T

$$Z = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 2e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + e^{-3\varepsilon/kT} \qquad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right)$$

$$\bar{E} = -\partial_\beta \ln Z = -\partial_\beta \ln\left[e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon}\right]$$

$$= + \frac{\varepsilon + 4\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} + 3\varepsilon e^{-2\beta\varepsilon}}{1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}} =$$

$$= \frac{\varepsilon\left(1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}\right) + 2\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} + 2\varepsilon e^{-2\beta\varepsilon}}{1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}} =$$

$$= \varepsilon + 2\varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}}{1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}}$$

$$= \varepsilon + 2\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \frac{\cancel{1 + e^{-\beta\varepsilon}}}{\left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)^{\cancel{2}}} = \varepsilon + \frac{2\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial E}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{2\varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{\left[1 + e^{\beta\varepsilon}\right]^2} \frac{1}{k_B T^2}$$

□

Problema - 5 (cont.)

a) Obtenha a variância da energia média:

$$\sigma_E^2 = \left[\overline{E^2} - \overline{E}^2 \right]$$

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z$$

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \qquad \text{(como vimos)}$$

$$\sigma_E^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} + \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)\left[-\frac{1}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right]$$

$$= \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} + \frac{\partial Z}{\partial \beta}\frac{\partial}{\partial \beta}\left[\frac{1}{Z}\right] = \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right] =$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\ln(Z) = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial E}{\partial T}\cdot\frac{\partial T}{\partial \beta} = -C_V\left(-\frac{1}{k_B T^2}\right)^{-1}$$

$$\boxed{\sigma_E^2 = C_V k_B T^2}$$

b) Como varia $\cancel{\Delta E}$ $\frac{\sigma_E}{\overline{E}}$ com N?

Problema 7

$$S = -\cancel{k}\sum_s p_s \ln p_s \qquad \text{(entropia estatística)}$$

comparar esta definição com a entropia termodinâmica no modelo a) micro-canónico e b) canónico.

a) $p_s = \dfrac{1}{\Omega(E,N,V)} \Rightarrow S = -\sum_s \dfrac{1}{\Omega} \ln\left[\dfrac{1}{\Omega}\right] =$

$$= + \ln\Omega \, \frac{1}{\Omega} \sum_s 1$$

$$= \ln\Omega$$

b) $p_s = \dfrac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{Z}$

$$S = -\sum_s \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{Z} \cdot \ln\left(\frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{Z}\right) = -\sum \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{Z} \cdot \left[-\ln Z - \beta\varepsilon_s\right]$$

$$S = +\beta \sum_s \frac{\varepsilon_s e^{-\beta\varepsilon_s}}{Z} + \sum_s \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{Z} \ln Z$$

$$= \frac{1}{k_B T} \bar{E} + \ln Z$$

$$\Rightarrow \cancel{k} \; TS = \frac{\bar{E}}{k_B} + T\ln Z$$

$$\boxed{-T\ln Z = -TS + \frac{\bar{E}}{k_B}}$$

energia de Helmholtz

$F = -kT\ln Z$

São iguais a menos de uma constante de conversão.

Problema-8 Átomo de He (excitado)

(1) ═══ triplamente degenerado

$\updownarrow \Delta = 19{,}82\,\text{eV}$

(0) ———

$$Z = 1 + 3\,e^{-\frac{\Delta}{kT}}$$

$$N_1 = \frac{e^{-\frac{\Delta}{kT}}}{1+3\,e^{-\Delta/kT}} \qquad N_0 = \frac{1}{1+3\,e^{-\Delta/kT}}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta}{kT}} \Rightarrow \ln\frac{N_1}{N_0} = -\frac{\Delta}{kT} \qquad \square$$

Problema - 5

$$E = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}$$

a)

$\uparrow \vec{B}$

——— $+\mu B \downarrow$

$\updownarrow \mu B$

——— $0\mu \rightarrow$

——— $-\mu B \uparrow$

$$Z = e^{-\mu B} + 1 + e^{+\mu B}$$

$$\langle m\rangle = \langle \frac{M}{N}\rangle = \frac{+\mu\, e^{+\mu B\beta} - \mu\, e^{-\mu B\beta}}{1+e^{-\mu B\beta}+e^{+\mu B\beta}} = \mu\,\frac{2\sinh(\beta\mu B)}{1+2\cosh(\beta\mu B)}$$

b) limite altas temperaturas

$$T \gg 1 \quad \beta = \frac{1}{kT} \ll 1 \Rightarrow \langle m\rangle \simeq \frac{2\beta\mu B}{3}\,\mu$$

b) $T \ll 1 \quad \beta \to \infty$

$$(\sinh x)_{x\gg1} = \frac{e^{x}-e^{-x}}{2} = \frac{e^{x}}{2}$$

$$(\cosh x)_{x\gg1} = \frac{e^{x}+e^{-x}}{2} \simeq \frac{e^{x}}{2}$$

$\langle m\rangle \sim \mu$