



# Aplicações

*Caps. 2, 4, 5, 6 do Salinas*

Gás ideal

Paramagnetismo

Calor específico dos sólidos



# Gás Ideal na Termodinâmica

- Lei de Boyle:  $pV = NkT$ . Define escala de temperatura. Válida para gases diluídos  $\Rightarrow$  interação entre as moléculas é desprezível.
- Energia interna depende somente da temperatura:  
 $U = C_V T$ . Gás monoatômico:  $C_V = 3/2Nk$ .
- Entropia dada por

$$S = \frac{3Nk}{2} \log \frac{U}{N} + Nk \log \frac{V}{N} + Nkc,$$

onde  $c$  é uma constante.



# Gás Ideal na Mecânica Estatística

Hamiltoniana

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}.$$

Função de partição canônica

$$Z = \zeta^N, \quad \zeta = V \int e^{-\beta p^2 / 2m} d^3p = V \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}.$$

Energia

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{3}{2} NkT.$$

Energia livre

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z = -NkT \log V - \frac{3}{2} NkT \log T + Nk \text{ const}.$$

Portanto temos

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



# Entropia / Paradoxo de Gibbs

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \log V + \frac{3}{2} Nk \log T + Nk c .$$

Dois problemas:

- negativa para  $T \rightarrow 0$ .
- mais sério: **entropia não é aditiva**. Para sistema dividido em 2 partes iguais temos  $S' = N'k(\log V' + 3/2 \log T + c)$ . Para o sistema combinado temos

- $S = 2S' = 2N'k (\log V' + 3/2 \log T + c)$  **com** a partição

- $S = 2N'k (\log 2V' + 3/2 \log T + c)$  **sem** a partição

há uma diferença de  $S - 2S' = Nk \log 2 > 0$ , que não faz sentido para **partículas idênticas**.

Solução  $\Rightarrow$  dividir a função de partição por  $N!$



# Paramagnetismo

Paramagnetos obedecem à **lei de Curie**: magnetização proporcional ao campo (fraco) aplicado e inversamente proporcional à temperatura. Consideremos cada átomo com momento magnético  $\mu$ , com spin  $1/2$ . A interação com o campo é dada por  $-\mu \cdot \mathbf{H}$ .

No caso quântico:  $\mu = \sigma \mu_0$ , com  $\sigma = \pm 1$ .

Desprezando interações entre os átomos, temos a função de partição

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{\beta \mu_0 H \sum_j \sigma_j} = [2 \cosh(\beta \mu_0 H)]^N .$$

A energia livre (de Gibbs) e a magnetização são dadas por

$$G = -kT \log Z , \quad M = \frac{\partial G}{\partial H} = \mu_0 \tanh \left( \frac{\mu_0 H}{kT} \right) .$$

Para  $H$  pequeno temos a lei de Curie.



# Calor Específico dos Sólidos

Sólidos podem ser considerados como conjuntos de **osciladores harmônicos**. Para osciladores independentes **clássicos**, temos

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{k_i q_i^2}{2} .$$

A altas temperaturas, pelo teorema da equipartição de energia, temos  $U = 3NkT$  e o calor específico é dado pela **lei de Dulong-Petit**

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R .$$

Funcionava bem a temperatura ambiente, mas falhava para temperaturas baixas  $\Rightarrow$  tratamento quântico, introduzido por Einstein em 1906.



# Teoria de Einstein

Considera  $3N$  osciladores **quânticos** desacoplados. A energia é  $E = \hbar\omega(n + 1/2)$  e a função de partição canônica é dada por

$$Z = \sum_{\{n\}} e^{-\beta\hbar\omega \sum_i (n_i + 1/2)} = \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^{3N} .$$

A energia é portanto

$$U = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = 3N\hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right)$$

e o calor específico é

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} .$$

Temos  $C_V \sim 3R$  se  $T \gg \hbar\omega/k$  e  $C_V \sim e^{-\beta\hbar\omega}/T^2$  se  $T \ll \hbar\omega/k$ .