



Aplicações

Caps. 2, 4, 5, 6 do Salinas

Gás ideal

Paramagnetismo

Calor específico dos sólidos

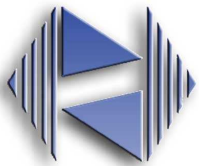


Gás Ideal na Termodinâmica

- 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

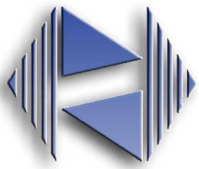
$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{3}{2} NkT.$$

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:

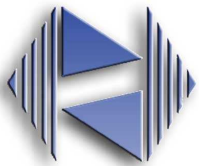
- negativa para $T \rightarrow 0$.
- mais sério: **entropia não é aditiva**. Para sistema dividido em 2 partes iguais temos $S' = N'k(\log V' + 3/2 \log T + c)$. Para o sistema combinado temos

- $S = 2S' = 2N'k (\log V' + 3/2 \log T + c)$ **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 μ , com spin $1/2$. A interação com o campo é dada por $-\mu \cdot \mathbf{H}$.

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

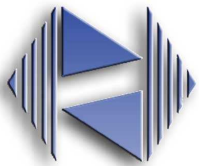
Desprezando interações entre os átomos, temos a função de partição

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

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 $T \ll \hbar\omega/k$.