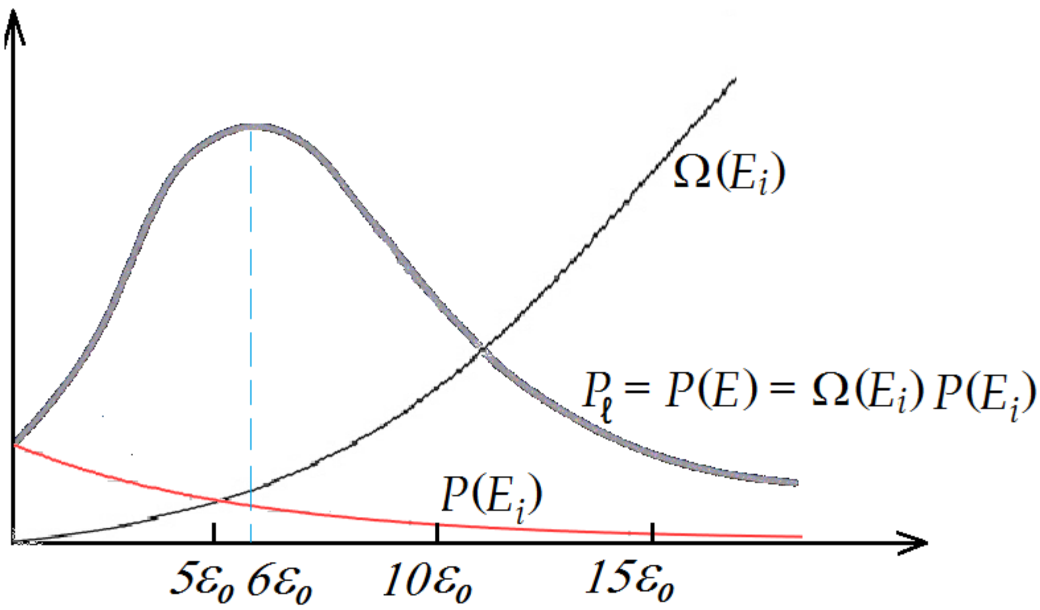
Termo-Estatística – Licenciatura: 20ª *Aula* (22/05/2013)

Prof. Alvaro Vannucci

RELEMBRANDO:

►Por expansão em Série de Taylor: $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = (1-x)^{-1}$

►Para um sistema de 5 partículas, com energias $E_j = n_j \varepsilon_0$; $n_j = 0,1,2,\ldots$, construímos uma tabela com os valores de E $\left(E_i^{micro-estados} = E^{estado}\right)$; $P(E_i)$; $\Omega(E_i)$ e $P(E) = \Omega(E_i)P(E_i)$; e fizemos um gráfico com as respectivas curvas (supondo $\beta\varepsilon_0 = 1/2$):



► Sendo que $P(E_i) = Ce^{-\beta E_i}$ $\Rightarrow$ $\boxed{P(E_i) = \dfrac{e^{-\beta E_i}}{Z}}$

► E obtivemos a função partição correspondente: $Z = (1-e^{-\beta\varepsilon_0})^{-5}$; que depende de $\beta = 1/KT$.

► Vamos agora mostrar a utilidade de se conhecer a função partição de um sistema em estudo.

► Relembrando a ***1ª Lei e a 2ª Lei da Termodinâmica***:

► ***1ª Lei***: $dU = dQ - dW$ (1) ; sendo que $\begin{cases} dW = PdV & (2) \\ dU = C_v dT & (3) \\ C_P - C_V = R \;\; ; \;\; \gamma = {C_P}/{CV} \end{cases}$

► ***2ª Lei***: $dS = \dfrac{dQ}{T} \;\; \Rightarrow \;\; dQ = TdS$ (4); que, substituindo na equação (1) acima (1ª Lei): $\boxed{dU = \underbrace{TdS}_{= dQ} - \underbrace{PdV}_{= dW}}$ (5) (outra forma de se escrever a *1ª Lei*)

► Agora, da definição de função partição: $\boxed{Z = \sum_i e^{-\beta E_i}}$, se efetuarmos a derivação em relação à β:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right) = \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta}\left(e^{-\beta E_i}\right) = \sum_i (-)E_i \underbrace{e^{-\beta E_i}}_{= [Z \,.\, P(E_i)]} \Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -Z \sum_i E_i P(E_i)$$

► Ou seja:

$-\dfrac{1}{Z}\dfrac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_i E_i P(E_i) \equiv$ definição de energia média do sistema $\left(\bar{E} = U\right)$

► Portanto: $\boxed{\bar{E} = U = -\dfrac{1}{Z}\dfrac{\partial Z}{\partial \beta} = -\dfrac{\partial}{\partial \beta}(lnZ)}$ (já que $\dfrac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta} = \dfrac{\partial (\ln Z)}{\partial Z}\dfrac{\partial Z}{\partial \beta} = \dfrac{1}{Z}\dfrac{\partial Z}{\partial \beta}$)

► Outra relação importante é a que envolve a função partição (Z) com a chamada "***energia livre de Helmholtz***": $(F = U - TS)$

► Diferenciando: $d(TS) = TdS + SdT \;\; \Rightarrow \;\; TdS = d(TS) - SdT$ que, substituindo na equação (5) (*1ª Lei*):

$$dU = d(TS) - SdT - PdV \;\; \Rightarrow \;\; d(\underbrace{U - TS}_{= F}) = -SdT - PdV$$

► Ou seja: $\begin{cases} F = U - TS & (6) \\ dF = -SdT - PdV & (7) \end{cases}$;

F ≡ energia livre de Helmholtz, que representa a parcela da energia interna U do sistema que pode ser <u>efetivamente convertida em trabalho</u> (a outra parcela permanece vinculada ao grau de desorganização do sistema - ou seja, a sua entropia)

► Agora, em muitas situações a função partição ($Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$) pode também depender de outras variáveis termodinâmicas (*P*, *V*, etc.), além de $\beta = 1/kT$, considerando-as independentes.

► Se por exemplo, $Z = Z(\beta, V) \Rightarrow$ diferenciando: $dZ = \frac{\partial Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial Z}{\partial V} dV$;

ou melhor ainda: $$d(\ln Z) = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z)}_{= -U \text{ (energia interna)}} d\beta + \frac{\partial}{\partial V}(\ln Z)\, dV \qquad (8)$$

► Por outro lado: $d(\beta U) = \beta dU + U d\beta \quad \Rightarrow \quad -U d\beta = \beta dU - d(\beta U) \qquad (9)$

► Substituindo a equação *(9)* na equação *(8)*:

$$d(\ln Z) = \beta dU - d(\beta U) + \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} dV \quad \Rightarrow \quad d(\ln Z + \beta U) = \underset{\downarrow\, =1/KT}{\beta}\, dU + \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} dV$$

► Multiplicando todos os termos por KT:

$$KT\, d(\ln Z + \beta U) = \frac{\cancel{KT}}{\cancel{KT}} dU + KT \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad dU = KT\, d(\ln Z + \beta U) - KT \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} dV$$

► <u>Comparando</u> esta expressão com a equação *(5)* ($dU = TdS - PdV$), podemos pensar em fazer:

$$\begin{cases} TdS = KTd(\ln Z + \beta U) \;\Rightarrow\; dS = Kd(\ln Z + \beta U) & (10) \\ PdV = KT\dfrac{\partial(\ln Z)}{\partial V}dV \;\Rightarrow\; \boxed{P = KT\dfrac{\partial(\ln Z)}{\partial V}} & (11) \end{cases}$$

; $dS \equiv$ variação (infinitesimal) da entropia

(equação de estado do sistema em temos da função partição)

► Integrando a equação *(10):*

$$S = K\int d(\ln Z + \beta U) = K(\ln Z + \beta U) + \text{cte. de integração}$$

(só em casos específicos esta constante será $\neq 0$; mas como também apenas nos interessará a variação de entropia (relacionada a uma transformação termodinâmica de interesse), então conhecer esta constante não é muito relevante)

$$\therefore \boxed{S = K\beta U + K\ln Z} \qquad (12)$$

► Substituindo na equação *(6)*: $F = U - TS = U - KT\beta U - KT\ln Z \quad \Rightarrow$

$$\Rightarrow \boxed{F = -KT\ln Z} \qquad (13)$$

► Quanto à energia Livre de Helmholtz $(F = U - TS)$, considerando-a também dependente de T e V $[F = F(T,V)]$ e diferenciando-a:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

(só para ressaltar)

► Comparando este resultado com a equação *(7):* $[dF = -SdT - PdV]$

$$\begin{cases} S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{cases}$$

(e outras relações com estas também podem ser obtidas)

► Exercício 5 – Lista 4:

5. Considere um sistema de N partículas, em que cada partícula pode ter somente dois estados acessíveis, um com energia 0 e outro com energia ε. A energia total das N partículas pode ser escrita da seguinte maneira: $E = \sum_{i=1}^{N} n_i \varepsilon$, onde $n_i = 0, 1$.
(a) Mostre que a função de partição do sistema é $Z_N = [1 + exp(-\beta\varepsilon)]^N$.
(b) Calcule a energia interna a partir da função de partição.
(c)Escreva a expressão para a enegia livre de Helmholtz.
(d) A partir da energia livre, calcule a entropia do sistema.

► ***N*** partículas, cada um com energia ***0*** ou $\boldsymbol{\varepsilon}_0$, apenas, sendo que

$$E^{Total}_{(\text{N partículas})}\,\text{(de cada micro-estado)} = \sum_{j=1}^{N} n_j \varepsilon_0 \quad ; \quad n_j = 0,1$$

► Ou seja: $E_i = n_1\varepsilon_0 + n_2\varepsilon_0 + n_3\varepsilon_0 + \ldots + n_N\varepsilon_0$

► *a)* Devemos mostrar que $Z_N = [1 + e^{-\beta\varepsilon_0}]^N$

► No cálculo da função partição deve-se somar todos os possíveis micro-estados do sistema (energias possíveis de todas as partículas):

$$Z_N = \sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} e^{-\beta E_i} = \sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} e^{-\beta(n_1\varepsilon_0 + n_2\varepsilon_0 + n_3\varepsilon_0 + \ldots + n_N\varepsilon_0)} =$$

$$= \sum_{n_1} e^{-\beta n_1 \varepsilon_0} . \sum_{n_2} e^{-\beta n_2 \varepsilon_0} . \ldots . \sum_{n_N} e^{-\beta n_N \varepsilon_0}$$

► Notando que para cada uma destas somatórias podemos fazer:

$$\sum_{n_j} e^{-\beta n_j \varepsilon_0} = (n_j = 0 \text{ ou } n_j = 1) = e^0 + e^{-\beta\varepsilon_0}$$

► Então: $Z_N = (e^0 + e^{-\beta\varepsilon_0})^N \quad \Rightarrow \quad \underline{Z_N = (1 + e^{-\beta\varepsilon_0})^N}$

► *b)* Energia interna: $U = \overline{E} = -\dfrac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z)$

▶ Sendo que: $\ln Z_N = \ln(1+e^{-\beta\varepsilon_0})^N = N\ln(1+e^{-\beta\varepsilon_0})$

▶ Portanto:

$$U = (-N)\left(\frac{1}{1+e^{-\beta\varepsilon_0}}\right)(-\varepsilon_0 e^{-\beta\varepsilon_0}) \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \underline{U = \frac{N\varepsilon_0 e^{-\beta\varepsilon_0}}{1+e^{-\beta\varepsilon_0}}} \quad \left(ou\ seja,\ dados\ N,\ \varepsilon_o \text{ e } T\ (\beta = \frac{1}{kT}),\ \text{temos U!} \right)$$

▶ *c)* $F = -KT\ln Z \quad \Rightarrow \quad \underline{F = -NKT\ln(1+e^{-\beta\varepsilon_0})}$

▶ *d)* Pede-se a entropia S a partir da energia livre de Helmholtz $F = U - TS$

▶ Então:

$$TS = U - F \quad \Rightarrow \quad S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} \quad \Rightarrow \text{(multiplicando e dividindo a primeira parcela por K)}$$

$$\Rightarrow \quad S = \frac{KU}{KT} + \frac{K\cancel{T}\ln Z}{\cancel{T}} \quad \Rightarrow \quad \underline{\boxed{S = K\beta U + K\ln Z}} \text{ (já obtido acima)}$$

▶ Assim, substituindo os resultados obtidos nos itens *(a)* e *(b)*:

$$\underline{S = \frac{K}{KT}\frac{N\varepsilon_0 e^{-\beta\varepsilon_0}}{1+e^{-\beta\varepsilon_0}} + NK\ln(1+e^{-\beta\varepsilon_0})}$$