Termo-Estatística – Licenciatura: 21ª *Aula* (29/05/2013)

Prof. Alvaro Vannucci

RELEMBRANDO

► 1ª Lei da Termodinâmica: $dU = dQ - dW = TdS - PdV$

► 2ª Lei da Termodinâmica: $dS = \dfrac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad dQ = TdS$

► $\overline{E} = U = -\dfrac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z); \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$

► Energia Livre de Helmholtz: $F = U - TS$; e $dF = -SdT - PdV$

► Ainda em termos da função partição:

$$\begin{cases} P = KT \dfrac{\partial}{\partial V}(\ln Z) \\ S = K\beta U + K \ln Z \\ F = -kT \ln Z \end{cases}$$

► Exercício 1 – Lista 5:

1. Suponha que a energia de N íons com momento magnético, fixos numa rede cristalina, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E = D \sum_{i=1}^{N} \eta_i^2 - B \sum_{i=1}^{N} \eta_i$$

Os parâmetros D e B são positivos, e os valores possíveis para o spin são $\eta_i = 0, 1, -1$.
(a) Mostre quais são as possíveis energias que cada íon pode ter nos casos $B = 0$ e $B \neq 0$.
(b) Sendo T a temperatura do sistema e $B = 0$, calcule: a função de partição, a energia interna, a entropia e o calor específico.
(c) Qual a probabilidade de um íon ter $\eta = 0$ ou $\eta = \pm 1$, considerando ainda $B = 0$.

► ***N íons*** com momentos de dipolo magnético $n_j = 0, 1, -1$; de forma que a energia do sistema é dada por:

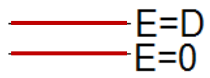
► $E = E_i = D\sum_{i=1}^{N}\eta_{ij}^2 - B\sum_{i=1}^{N}\eta_{ij}$; *D* e *B* são constantes positivas

(energia do micro-estado *i*)

a) Para <u>um íon</u>: $\underset{\text{cada íon}}{E} = D\eta_j^2 - B\eta_j$

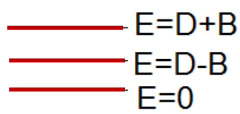
► **(i)** $\underline{B=0} \Rightarrow$ para $\underline{n_j = 0} \rightarrow E_{\text{íon}} = 0$;

e para $\underline{n_j = \pm 1} \rightarrow E_{\text{íon}} = D$



2 níveis de energia

► **(ii)** $\underline{B \neq 0} \Rightarrow \begin{cases} \text{para } \underline{n_j = 0} \rightarrow E_{\text{íon}} = 0 \\ \text{para } \underline{n_j = 1} \rightarrow E_{\text{íon}} = D - B \\ \text{para } \underline{n_j = -1} \rightarrow E_{\text{íon}} = D + B \end{cases}$



3 níveis de energia

b) Para $B = 0$ e temperatura T:

$$E = E_i = D\sum_{i=1}^{N}\eta_{ij}^2$$

► <u>*Função partição*</u>:

$$Z = \sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} e^{-\beta E_i} = \sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} e^{-\beta(E_1+E_2+\ldots+E_N)} \Rightarrow$$

(energias possíveis de cada íon)

$$\Rightarrow Z = \sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} \left[e^{-\beta E_1} e^{-\beta E_2} e^{-\beta E_3} \ldots\ldots e^{-\beta E_N}\right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Z = \sum_{\text{ion 1}} e^{-\beta E_1} \sum_{\text{ion 2}} e^{-\beta E_2} \sum_{\text{ion 3}} e^{-\beta E_3} \ldots \sum_{\text{ion N}} e^{-\beta E_N}$$

(soma sobre todos os valores de energia que cada íon pode assumir)

► Mas cada íon assume os mesmos valores de energia: $\begin{cases} 0, \text{ para } n_j = 0 \\ D, \text{ para } n_j = \pm 1 \end{cases}$

► Então:

$$\sum_{\substack{\text{possíveis} \\ \text{valores de energia} \\ \text{de cada íon}}} \left[e^{-\beta(D\eta_j^2)} \right]^N = \left[e^{-\beta D} + e^0 + e^{-\beta D} \right]^N \Rightarrow \underline{Z = (1 + 2e^{-\beta D})^N}$$

► *Energia interna*:

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[N \ln(1 + 2e^{-\beta D}) \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad U = -\frac{N(-2De^{-\beta D})}{1 + 2e^{-\beta D}} \quad \Rightarrow \quad \text{(multiplicando e dividindo por } e^{\beta D}\text{)}$$

$$\Rightarrow \quad U = \frac{2ND}{e^{\beta D} + 2} \quad \Rightarrow \quad \underline{U = \frac{2ND}{2 + e^{\beta D}}}$$

► *Entropia*: $S = K\underbrace{\beta}_{=1/T}U + K\ln Z = \dfrac{2ND}{T(2 + e^{\beta D})} + KN\ln\left(1 + 2e^{-\beta D}\right)$

► *Calor específico*:

$$\begin{cases} c = C_V / N \\ C_V = \dfrac{\partial U}{\partial T} \end{cases}$$

$$\therefore \quad c = \frac{1}{N}\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial T}\left[2ND(2 + e^{\beta D})^{-1} \right] = (-2D)(2 + e^{\beta D})^{-2}\left(\frac{(-)D}{kT^2} e^{\beta D} \right)$$

► Finalmente: $\underline{c = \dfrac{2D^2 e^{\beta D}}{kT^2(2 + e^{\beta D})^2}}$

c) Como as partículas estão sendo consideradas independentes, podemos pensar em resolver considerando o sistema sendo constituído por apenas 1 íon (com energia $E = D\eta^2$; $\eta = 0,1,-1$)

► Mas antes, vamos calcular a probabilidade do sistema com ***N íons*** ser encontrado com energia (*nível de energia*) $E = 0\ (\eta = 0)$ ou $E = D\ (\eta = \pm 1)$, considerando $B = 0$.

► Como já sabemos, a probabilidade de encontrar o sistema em certo um nível (estado) de energia (*E*) é dada por:

$$P(E) = \sum_{E_i = E} P(E_i) = \Omega(E_i)P(E_i) \quad ; \quad P(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{KT}} = \frac{e^{-\frac{E_i}{KT}}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

(i) Probabilidade da energia do sistema ser zero (<u>nível de energia zero</u>):

$$\begin{cases} P(0) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{0}{kT}} = (1 + 2e^{-\beta D})^{-N} \\ \Omega(0) = 1 \text{ (apenas 1 arranjo possível para que a soma das energias dos} \\ \text{N íons resulte em zero)} \end{cases}$$

$$\therefore \quad P(E = 0) = (1 + 2e^{-\beta D})^{-N}$$

(ii) Probabilidade da energia do sistema (nível de energia) ser *D*:

$$\begin{cases} P(D) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{D}{kT}} = e^{-\beta D}(1 + e^{-\beta D})^{-N} \\ \Omega(D) = 2N \text{ (micro-estados)} \quad , \quad \text{pois:} \end{cases}$$

E(nível)	Valores possíveis de η para os ***N*** íons					Número de arranjos possíveis
	íon 1	*íon 2*	*íon 3*	...	*íon N*	
D	1	0	0	0	0	$\frac{N!}{(N-1)!} = N$
D	-1	0	0	0	0	$\frac{N!}{(N-1)!} = N$

► Portanto: $P(E = D) = 2Ne^{-\beta D}(1+2e^{-\beta D})^N$

► Considerando agora o sistema composto por apenas 1 íon (*N*=1):

$$Z = \sum_{\substack{\text{todos os micro-}\\ \text{estados (de um}\\ \text{único íon)}}} e^{-\beta E_j} = (e^{-\beta D} + e^0 + e^{-\beta D}) = (1 + 2e^{-\beta D})$$

(i) Probabilidade de o íon ter $\eta = 0 \ \ (\rightarrow E = 0)$:

$$P(0) = \frac{e^{-\beta(E_i=0)}}{Z}\, \underbrace{\Omega(E_i = 0)}_{\text{(apenas 1 possibilidade)}} \quad \Rightarrow \quad P(0) = \frac{1}{(1+2e^{-\beta D})}$$

(ii) Probabilidade do íon ter $\eta = \pm 1 (\rightarrow E = D)$:

$$P(D) = \frac{e^{-\beta(E_i=D)}}{Z}\underbrace{\Omega(E_i = D)}_{\text{(2 possibilidades: } \eta=1 \text{ ou } \eta = -1)} \quad \Rightarrow \quad P(D) = \frac{2e^{-\beta D}}{(1+2e^{-\beta D})}$$

► Note que estes resultados correspondem aos obtidos acima, para ***N=1***

► Vamos finalmente mostrar (ver apresentação em *Power-Point*) que a entropia ***S*** está relacionada com a degenerescência do sistema (quanto maior for o número de micro-estados que possuem a mesma energia $E_i = E$, maior é o "*grau de desordem*" do sistema), através da relação:

$$\boxed{S = K \ln \Omega}$$