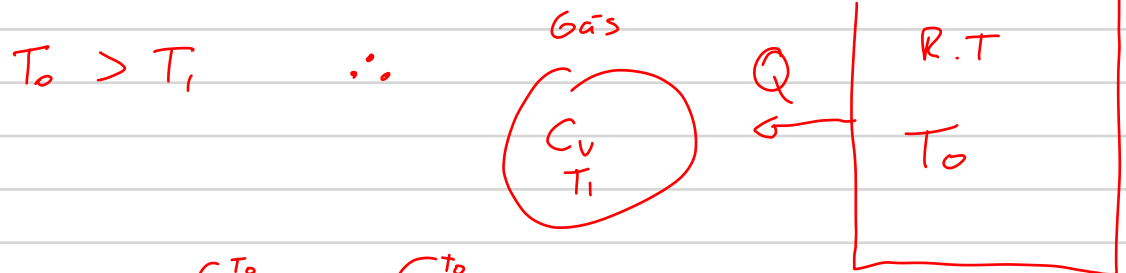


Ensemble Canônico

Último Exercício



$$\Delta S_{\text{gás}} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{Q}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_{\text{gás}} = C_v \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_{\text{RT}} = \frac{-Q}{T_0} = -C_v \frac{(T_0 - T_1)}{T_0}$$

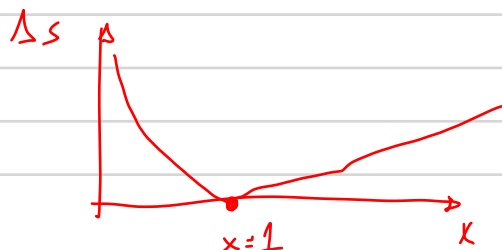
$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{gás}} + \Delta S_{\text{RT}}$$

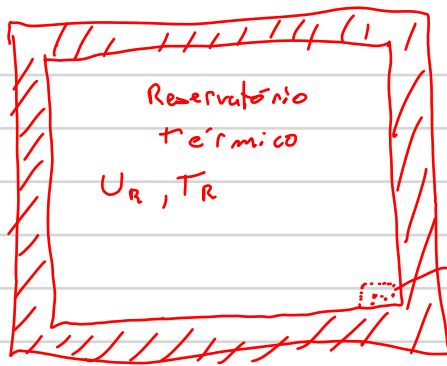
$$= C_v \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) - C_v \left(\frac{T_0 - T_1}{T_0}\right)$$

$$\Delta S_{\text{Total}} = C_v \left(\ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) - 1 + \frac{T_1}{T_0} \right)$$

$$\frac{T_0}{T_1} = x$$

$$\Delta S \propto \ln(x) - 1 + \frac{1}{x}$$





$$dQ - W$$

$$* dU = T dS - p dV + \mu dN$$

1ª Lei (diferencial)

$$C_{V_R} \gg C_{V_{\text{sistema}}}$$

O sistema possui os micro estados $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$

Qual a razão entre as probabilidades de estar no estado σ_1 e σ_2 ?

* Obs: No ensemble micro canônico essas probabilidades são iguais! Como estou olhando apenas o sub-sistema, esses micro estados não têm a mesma probabilidade.

Então: 1 pois σ_1 é um micro estado.

$$\frac{P(\sigma_2)}{P(\sigma_1)} = \frac{\cancel{\Omega_S(\sigma_2)} \Omega_R(\sigma_2)}{\cancel{\Omega_S(\sigma_1)} \Omega_R(\sigma_1)} = \frac{\Omega_R(\sigma_2)}{\Omega_R(\sigma_1)} \quad (1)$$

Lembrando q-e: $E_{\text{sistema}} + U_{\text{Reservatório}} = cte$

$$E(\sigma_2) + U_R(\sigma_2) = E(\sigma_1) + U_R(\sigma_1)$$

$$\text{e que: } S_R = K \ln \Omega_R$$

$$\text{invertendo: } \Omega_R = e^{S_R/K} \quad (2)$$

Substituindo (2) em (1):

$$\frac{P(\sigma_2)}{P(\sigma_1)} = \frac{e^{S_R(\sigma_2)/K}}{e^{S_R(\sigma_1)/K}}$$

$$\frac{P(\sigma_2)}{P(\sigma_1)} = e^{(S_R(\sigma_2) - S_R(\sigma_1))/K} = e^{dS/K}$$

como o sub-sistema é muito pequeno, o Q envolvido é pequeno. Logo, dS é pequeno.

Abre Parênteses: 1ª Lei: praticamente nulo

$$dU_R = T dS - \overbrace{p dV}^{\text{nulo}} + \overbrace{\mu dN}^{\text{nulo}}$$

$$dS = \frac{dU_R}{T}$$

$$dU_R = -dE$$

$$dS = -\frac{dE}{T}$$

: Fecha Parênteses

$$\text{Portanto, } \frac{P(\sigma_2)}{P(\sigma_1)} = e^{-\frac{dE}{kT}} \quad \text{e } dE = E(\sigma_2) - E(\sigma_1)$$

$$\text{Logo: } \frac{P(\sigma_2)}{P(\sigma_1)} = \frac{e^{-\frac{E(\sigma_2)}{kT}}}{e^{-\frac{E(\sigma_1)}{kT}}}$$

$$\text{Assim: } P(\sigma) \propto e^{-\frac{E(\sigma)}{kT}}$$

Para escrever $P(\sigma)$ como igualdade:

$$P(\sigma) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(\sigma)}{kT}}$$

$$\text{Definindo: i) } \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\text{ii) } e^{-\beta E(\sigma)} : \text{fator de Boltzmann}$$

Descobrimos Z :

Como o sistema está em algum micro estado σ :

$$\sum_{\sigma} P(\sigma) = 1$$

$$\sum_{\sigma} \frac{e^{-\beta E(\sigma)}}{Z} = 1$$

$$\frac{1}{Z} \sum_{\sigma} e^{-\beta E(\sigma)} = 1$$

$$\therefore \boxed{Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E(\sigma)}} = Z(T)$$

Função de Partição

Exemplo: Como descobrir a fração de átomos de Hidrogênio que estão no primeiro estado excitado em relação a fração de Hidrogênio no estado fundamental, na superfície do Sol.

Dado: $T_{\text{sol}} = 6000 \text{ K}$ $\beta(300 \text{ K}) \approx 40 \text{ eV}^{-1}$
 $E_{10} \approx -3,6 \text{ eV}$ $\log \beta(6000 \text{ K}) \approx 2$
 $E_0 \approx -13,6 \text{ eV}$

$$\frac{f(1^{\circ} \text{ Excitado})}{f(\text{fundamental})} = \frac{P(1^{\circ})}{P(\text{fundamental})} = \frac{e^{-E(1^{\circ}) \cdot \beta}}{e^{-E(f) \cdot \beta}} = e^{-\beta \Delta E}$$

$$\frac{P(1^{\circ})}{P(f)} = e^{-2 \cdot 10} = e^{-20} \approx 10^{-10}$$

ou seja: p/ cada átomo no 1º estado Excitado
 tenho 10^{10} no estado fundamental

Se o $\emptyset$ da energia pode ser escolhido livremente, como isso altera a função de partição.

$$E'(\sigma) = E(\sigma) + E_0$$

$$Z' = \sum_{\sigma} e^{-\beta E'(\sigma)} = \sum_{\sigma} e^{-\beta E(\sigma)} \cdot e^{-\beta E_0}$$

$$Z' = e^{-\beta E_0} \underbrace{\sum_{\sigma} e^{-\beta E(\sigma)}}_Z = e^{-\beta E_0} Z$$

E as probabilidades:

$$P'(\sigma) = \frac{e^{-\beta E(\sigma)}}{Z'} = \frac{e^{-\beta E(\sigma)} \cdot e^{-\beta E_0}}{\cancel{e^{-\beta E_0}} Z}$$

$$P'(\sigma) = \frac{e^{-\beta E(\sigma)}}{Z} = P(\sigma)$$

Valores médios

$$\bar{Q} = \frac{\sum_{i=1}^N Q_i}{N} = \sum_q Q_q \cdot P(q)$$

Média de um dado:

$$\bar{V} = \sum_{l=1}^6 l P(l) = 1 \frac{1}{6} + 2 \frac{1}{6} + 3 \frac{1}{6} + 4 \frac{1}{6} + 5 \frac{1}{6} + 6 \frac{1}{6}$$

$$\bar{V} = 3,5$$

O valor médio da Energia de um sistema em contato com um R.T. é:

$$\bar{E} = \sum_{\sigma} E(\sigma) P(\sigma)$$

$$\bar{E} = \sum_{\sigma} E(\sigma) \cdot \frac{e^{-\beta E(\sigma)}}{Z}$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} E(\sigma) e^{-\beta E(\sigma)}$$

Note que: $\frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E(\sigma)}) = -E(\sigma) e^{-\beta E(\sigma)}$

$$\text{Logo: } \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E(\sigma)}) \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\sigma} e^{-\beta E(\sigma)}$$

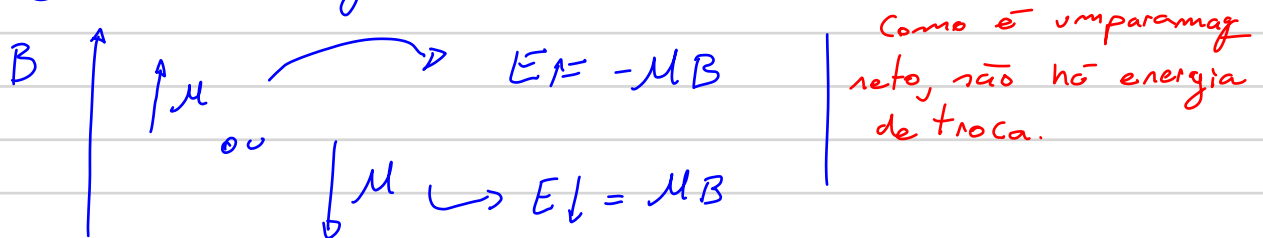
$$\therefore \boxed{\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}} \quad \text{ou} \quad \boxed{= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}}$$

Se $\bar{E}$ é a energia média de um átomo, a energia de um sistema com N átomos é:

$$\bar{U} = N \bar{E}$$

Aplicações:

① Paramagneto de 2 estados:



Vamos calcular a função de partição p / 1 átomo

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E(\sigma)} = \sum_{i=1}^{\downarrow} e^{-\beta E(\sigma)}$$

$$Z = e^{-\beta E(\uparrow)} + e^{-\beta E(\downarrow)} = e^{-\beta(-\mu B)} + e^{-\beta(\mu B)}$$

$$Z = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cosh(\beta \mu B)$$

É a energia média $\bar{E}$:

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

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = +2\mu B \sinh(\beta \mu B)$$

$$\bar{E} = -\frac{2\mu B \sinh(\beta \mu B)}{2 \cosh(\beta \mu B)} = -\mu B \tanh(\beta \mu B)$$

É a energia total

$$\bar{U} = N \bar{E} = -N \mu B \tanh(\beta \mu B)$$

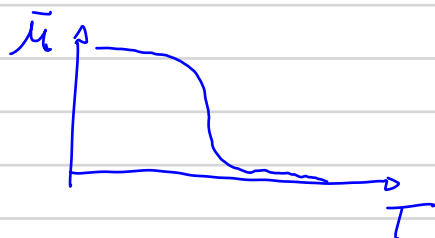
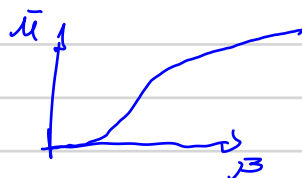
A magnetização do paramagneto é dada pela soma dos momentos de dipolo de cada átomo. A magnetização média é:

$$\bar{\mu} = \sum_{\sigma} \mu(\sigma) P(\sigma)$$

$$\bar{\mu} = \frac{\mu e^{+\beta \mu B}}{Z} + \frac{-\mu e^{-\beta \mu B}}{Z}$$

$$\bar{\mu} = \mu \left(\frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{Z} \right) = \mu \frac{2 \sinh(\beta \mu B)}{Z}$$

$$\bar{\mu} = \mu \tanh(\beta \mu B)$$



Aplicação: Sólido de Einstein

1 oscilador tem energias (estados) possíveis:
 $0, 1E, 2E, 3E, \dots, \infty$

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E(\sigma)} = e^0 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E} + e^{-3\beta E} + \dots$$

$$Z = 1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E} + \dots$$

Z é a soma de uma P.G. ^{infinita} com razão $e^{-\beta E}$ e com primeiro termo igual a 1.

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\beta E}} = (1 - e^{-\beta E})^{-1}$$

Energia Média:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = (-1) (1 - e^{-\beta E})^{-2} (E e^{-\beta E})$$

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -(1 - e^{-\beta E})^{-1} (-1) (1 - e^{-\beta E})^{-2} (E e^{-\beta E})$$

$$\bar{E} = \frac{E e^{-\beta E}}{1 - e^{-\beta E}} = \frac{E}{e^{\beta E} - 1}$$

Para N osciladores:

$$U = N \bar{E} = \frac{E N}{e^{\beta E} - 1}$$

Pode-se escrever

$$T(U) = \frac{E}{k \ln(1 + \frac{N E}{U})}$$

Limites: T "grande"

$$kT \gg E \Rightarrow 1 \gg \frac{E}{kT}$$

$$\beta E \ll 1$$



$$U \approx \frac{N E}{1 + \frac{(\beta E)^2}{2!} + \dots - 1} = \frac{N E}{\beta E} \approx N k T$$

T "pequeno" $\beta E \gg 1$

$$U \approx \frac{N E}{e^{\beta E}} = N E e^{-\beta E} \approx N E e^{-\frac{E}{kT}}$$

Vamos ver a Capacidade Térmica.

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \sim \text{porque a média?}$$

Porque se E flutua, eu só posso medir mudanças na energia média.

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2}$$

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

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

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

$$\bar{E^2} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} E_{\sigma}^2 e^{-\beta E(\sigma)} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$C_v = \frac{1}{kT^2} \left[\bar{E^2} - \bar{E}^2 \right]$$

$$C_v = \frac{1}{kT^2} \underbrace{\sigma_E^2}_{\text{Desvio Padrão da Energia}}$$

1) Prove que $\sigma_E^2 = \bar{E^2} - \bar{E}^2$!

$$\text{Dado que } \sigma_E = \sqrt{\frac{\sum_i (E_i - \bar{E})^2}{N}}.$$

2) Resolver o Roteiro; Sólido de Einstein: Banho Térmico

AUGUST

$$\sqrt{x^2 + y^2}$$

1. ~~kurze~~
2. ~~kurze~~ ~~kurze~~ ~~kurze~~