## → Cálculo de Microestados de Sistemas Físicos

**Exemplo**

Considere uma partícula localizada de spin $\frac{1}{2}$

Existem dois auto estados

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Big\} \text{ spin p/ cima}$$

$$|\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Big\} \text{ spin p/ baixo}$$

→ Na presença de um campo magnético $\vec{B}$, o Hamiltoniano será:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

onde $\vec{\mu}$: momento magnético da partícula

Cada auto estado está associado a uma energia

$$\mathcal{H}|\alpha\rangle = E_1|\alpha\rangle$$

$$\mathcal{H}|\beta\rangle = E_2|\beta\rangle \quad \text{onde } E = \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$$\begin{cases} E_1 = \mu_0 B \\ E_2 = -\mu_0 B \end{cases}$$

$\vec{\mu} = \mu_0 \hat{z}$

$\mu_0$: magnitude do momento magnético

**Exemplo:** 3 Partículas localizadas de spin $\frac{1}{2}$, não interagindo na presença de $\vec{B}$

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_1 \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_2 \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_3 \cdot \vec{B}$$

Temos 8 estados possíveis : $2^3$

3 — # partículas

2 — # estados por partícula

| Estados Microscópicos | Energia: Estado Macroscópico |
|---|---|
| $\uparrow\uparrow\uparrow$ | $E = 3\mu_0 B$, $\Omega = \frac{3!}{(3-3)!\,3!} = 1$ |
| $\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\uparrow$ | $E = \mu_0 B$, $\Omega = \frac{3!}{(3-2)!\,2!} = 3$ |
| $\uparrow\downarrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow\downarrow$, $\downarrow\downarrow\uparrow$ | $E = -\mu_0 B$, $\Omega = \frac{3!}{(3-2)!\,2!} = 3$ |
| $\downarrow\downarrow\downarrow$ | $E = -3\mu_0 B$, $\Omega = 1$ |

Exemplo: N partículas localizadas de spin $\frac{1}{2}$, não interagentes na presença de campo $\vec{B}$

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^{N} \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}$$

Note que

$$\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = \begin{cases} +\mu_0 B \\ -\mu_0 B \end{cases}$$

$$\therefore \quad \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = \mu_0 B \sigma_i$$

$\sigma_i = \{\pm 1$ → designa cada um dos dois estados que a partícula pode assumir

$$\therefore \quad \mathcal{H} = -\mu_0 B \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$

→ A energia E desse sistema pode ser escrita em termos de:

$N_1$: # partículas p/ cima (com energia $E_i = -\mu_0 B$)

$N_2$: # partículas p/ baixo (com energia $E_i = +\mu_0 B$)

Com $N_1 + N_2 = N$

$$\therefore \quad E = N_1(-\mu_0 B) + N_2(+\mu_0 B)$$

$$\Rightarrow \quad E = -\mu_0 B N_1 + \mu_0 B (N - N_1)$$

$$E = -2\mu_0 B N_1 + \mu_0 B N$$

isolando $N_1$:

$$\boxed{N_1 = \frac{1}{2}\left[N - \frac{E}{\mu_0 B}\right]}$$

Analogamente:

$$\boxed{N_2 = \frac{1}{2}\left[N + \frac{E}{\mu_0 B}\right]}$$

→ Usando o que aprendemos sobre análise combinatória o # estados acessíveis, ~~dada~~ certa energia E, será:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\Omega(E,N) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\mu_0 B}\right)\right]!\left[\frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\mu_0 B}\right)\right]!}}$$

∴ # de estados acessíveis está totalmente relacionado com a energia e com o # de partículas.

→ Arremesso de três dados

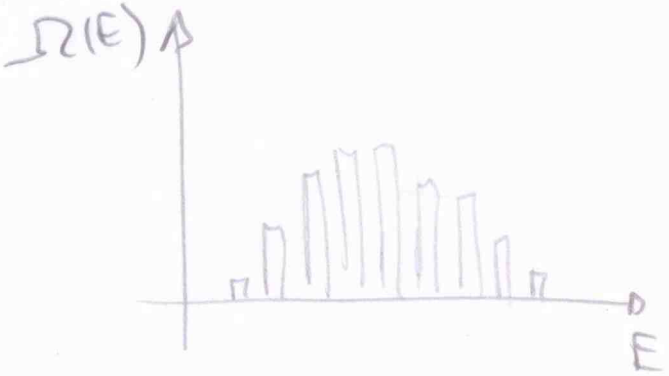
Superior

$$E = D_1 + D_2 + D_3$$

$D_i \equiv$ resultado (face) do dado "i"

$\Omega(E)$: # de (micro) estados possíveis para a soma E

→ Vimos que




Note que $\Omega(E=10) = 27$

$\Omega(E=11) = 27$

→ Arremesso de 4 dados

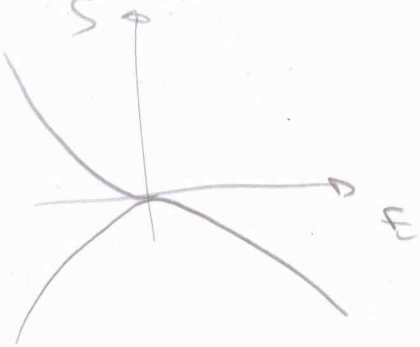
Neste caso, a distribuição de microestados é mais próxima ainda de uma distribuição Gaussiana

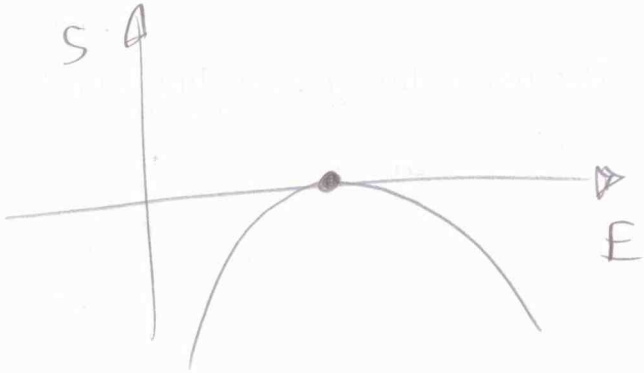

$$E = \sum_{i=1}^{4} D_i$$

$$\Omega(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(E-\bar{E})^2}{2\sigma}}$$

soma de 4 dados

$$\log \Omega(E) = -\frac{(E-\bar{E})^2}{2\sigma} - \log \text{cte}$$



Exemplo: Oscilador Harmônico Quântico de frequência "w"

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar w \quad , n = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Auto-estados da energia

| Auto-Estado | Energia |
|---|---|
| (0,0) | $\hbar w$ |
| (0,1) | $2\hbar w$ |
| (1,0) | |
| (0,2) | $3\hbar w$ |
| (2,0) | |
| (1,1) | |

Considere agora "2" osciladores harmônicos localizados e independentes, com freq. "w"

→ A energia do sistema composto (2 partículas) é a soma das energias dos sistemas constituintes

$$E = E_1 + E_2$$

$$\therefore \quad E = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar w + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar w$$

$$E = (n_1 + n_2 + 1)\hbar w$$

onde $(n_1, n_2)$ designa um auto estado quântico

Exemplo: Conjunto de N osciladores quânticos não interagentes

$$E = \sum_{i=1}^{N} \left(m_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

$$= \hbar\omega \sum_{i=1}^{N} m_i + \frac{N}{2}\hbar\omega$$

$$E = \left[\sum_{i=1}^{N} m_i + \frac{N}{2}\right] \hbar\omega$$

onde $m_i = 0, 1, 2, 3, \ldots$

e designa o auto estado da partícula "i"

→ $M \equiv \sum_{i=1}^{N} m_i$

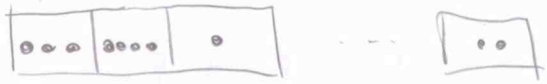
que representa o número total de quanta de Energia presente no sistema

Então: $\boxed{E = \left[M + \frac{N}{2}\right]\hbar\omega}$

→ Estamos interessados em encontrar o número de estados acessíveis ao sistema, dada uma energia E e N partículas

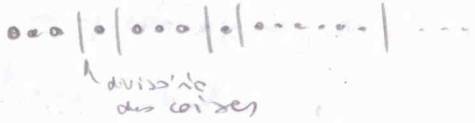
→ Para encontrar a degenerescência $\Omega$ dos auto estados correspondentes a essa energia, basta descobrir o número de maneiras de distribuir "M" quantas de energia entre "N" osciladores

→ Problema análogo ao de distribuir "M" bolas idênticas dentro de "N" caixas



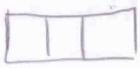
Para descobrir o número de configurações possíveis, devemos calcular as combinações de

$(M + N - 1)$ elementos




ou seja: (Bolas + Divisórias que definem as caixas)

Note que:



3 caixas

2 divisões

4 caixas

3 divisões

5 caixas

4 divisões

$\therefore$ N caixas

$\Rightarrow$ $(N-1)$ divisões

Total de elementos para a combinação:

$$M + (N-1)$$

$\rightarrow$ O número de configurações possíveis

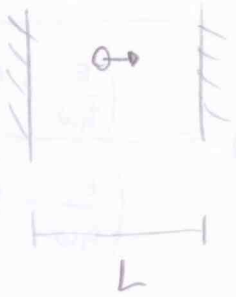
$$\Omega = \frac{(M+N-1)!}{M!\,(N-1)!}$$

onde $M = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}$

$\therefore$ # de auto-estados acessíveis ao sistema de N partículas e com energia E será:

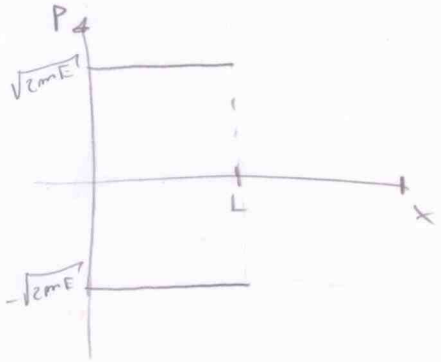
$$\boxed{\Omega(E,N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!\,(N-1)!}}$$

Exemplo) Partícula livre de massa "m" em uma dimensão, com energia E




$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \pm\sqrt{2mE}$$

Espaço de Fase




→ Neste caso, embora o espaço de fase seja bidimensional, a região de pontos acessíveis (dois segmentos) é unidimensional

→ Isso introduz algumas dificuldades técnicas para calcular o # de estados acessíveis ao sistema

→ Suponha, por conveniência, que a energia flutue entre

$$E \quad e \quad E + \delta E$$

onde $\delta E \ll 1$

$$\rightarrow \quad E = \frac{p^2}{2m}$$

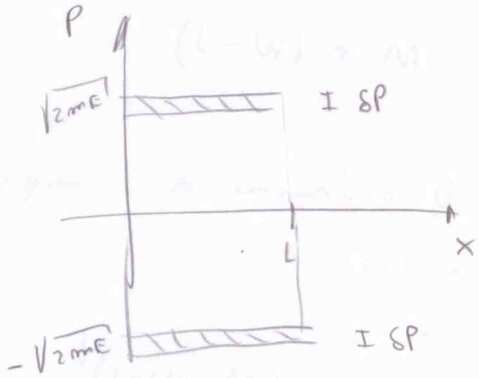
$$\delta E = \frac{2}{2m} p \cdot \delta p$$

$$\delta E = \frac{1}{m}\sqrt{2mE}\,\delta p$$

$$\delta p = \sqrt{\frac{m^2}{2mE}}\,\delta E$$

$$\boxed{\delta p = \sqrt{\frac{m}{2E}}\,\delta E}$$

→




→ O # estados acessíveis será a área tracejada:

$$\Omega(E, L, \delta E) = 2 \cdot L \cdot \delta p$$

$$\boxed{\Omega(E, L, \delta E) = 2L\sqrt{\frac{m}{2E}}\,\delta E}$$

# Problema dos dados

3 dados

obs: $\Omega \equiv \sum_E \Omega(E)$

$\Omega_1 = 6.6.6 = 216$

4 dados

$\Omega_2 = 6.6.6.6 = 1296$

7 dados $\Rightarrow \Omega = 6^7 = 279.936$

Note que

$\Omega = (216) \cdot (1296)$

$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$

ou também

$$\Omega = \underbrace{6.6\,6}_{6^3}\ \underbrace{6\,6\,6\,6}_{6^4} = 6^7$$

$$\boxed{\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2}$$

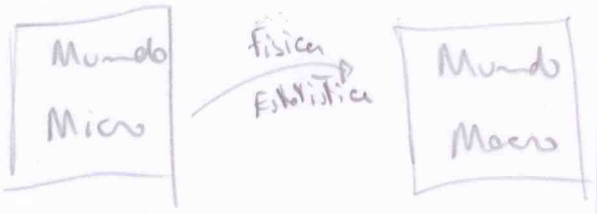
→ **Mecanica Estatística:**

**Ensemble Microcanonico**

→ Um sistema termodinamico contém $\sim 10^{23}$ partículas e portanto é impossível descrevê-lo pelas leis de Newton

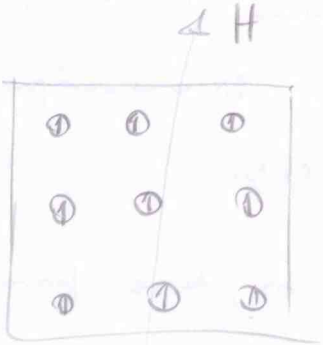
→ No entanto no equilíbrio termodinamico esses sistemas podem ser caracterizados por poucas variáveis Macroscópicas

→ Mecanica Estatística é o Arcabouço matemático responsável pela descrição Macroscópica de um sistema, a partir de uma premissa Microscópica




→ Micro e Macro Estados

Considere um sistema de spins "1/2" independentes e sujeitos a um campo magnético B




Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\mu_0 B \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$

$\sigma_i = \pm 1$ (estado magnético do i-esimo partícula)

# Micro-estados possíveis:

N — # partículas.

2 — # de estados por partícula

P/ N = 3

$\left.\begin{matrix} \uparrow\uparrow\uparrow \end{matrix}\right\}$ $E = -3\mu_0 B$

$\left.\begin{matrix} \uparrow\uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow\uparrow \\ \downarrow\uparrow\uparrow \end{matrix}\right\}$ $E = -\mu_0 B$

Estados Micro — Estados Macro

→ Suponha um sistema em equilíbrio e que possamos criar "m" réplicas deste mesmo sistema, todas com os mesmos estados microscópicos acessíveis.

→ Poderemos, desse jeito, ter "m" medidas experimentais de uma certa grandeza Macroscópica:

"$\sigma$"

Por exemplo
- Magnetização
- temperatura
- Energia

→ Teremos então o valor médio experimental:

$$\overline{\sigma} = \frac{1}{m} \sum_{a=1}^{m} \sigma_a$$

$\sigma_a$ : Valor observado na a-ésima medida

$\overline{\sigma}$ : Valor médio experimental da grandeza "$\sigma$"

→ p/ $m \to \infty$ $\overline{\sigma}$ deve se aproximar do valor esperado $\langle \sigma \rangle$

→ Valor esperado pode ser computado por

$$\langle \sigma \rangle = \sum_{\gamma} \rho(\gamma) \sigma_{\gamma}$$

onde:

$\gamma$ : um dado estado Macroscópico

$\rho(\gamma)$ : densidade de Micro estados associados com o Macro-estado "$\gamma$"

$\sigma_{\gamma}$ : Valor da grandeza "$\sigma$" quando o sistema se encontra em "$\gamma$"

Por Exemplo: $N=3$ spins

- # total de microestados

$$2^3 = 8$$

- # Microestados energia $E = -3\mu_0 B$

$$\Omega = 1 \Rightarrow \boxed{\rho = \frac{1}{8}}$$

- # Microestados com energia $E = -\mu_0 B$

$$\Omega = \frac{3!}{(3-2)!\,2!} = 3 \quad \boxed{\rho = \frac{3}{8}}$$

- # Microestados com Energia $E = +\mu_0 B$

$$\Omega = \frac{3!}{(3-1)!\,1!} = 3 \quad \boxed{\rho = \frac{3}{8}}$$

- # Microestados com Energia $E = +3\mu_0 B$

$$\Omega = 1 \qquad \rho = \frac{1}{8}$$

$\langle G \rangle$ é chamado de média sobre o ensemble

E-ensemble: conjunto de todos os microestados acessíveis

→ Exemplos de E-ensembles:

Microcanônico:

Considera o conjunto de todos os microestados com energia, volume e # partículas fixo.
Ele é usado para sistemas isolados

Canônico:

Considera o conjunto dos estados com tamanho (volume e # partículas) fixo, mas com a possibilidade de flutuação da energia.
Apropriado para sistemas em contato térmico com um reservatório térmico.

Grande - Canonico

Considera o conjunto de microestados dos quais pode-se variar a energia e o # de partículas.

→ Postulado Fundamental da Mecânica Estatística

"Todos os Estados Microscópicos sujeitos aos mesmos vínculos, e no equilíbrio, são Equiprováveis" $P_0$

→ Vamos usar a seguinte notação:

$\Omega(E,V,N)$ : # de Microestados acessíveis ao sistema com $N$, $V$ e energia entre $E$ e $E+\delta E$

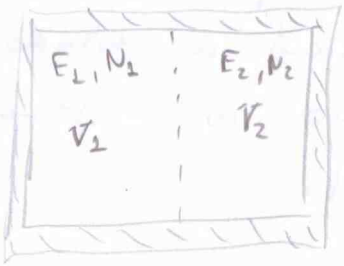
$P(j|N,V,E)$ : Probabilidade de encontrar o sistema no microestado "j", onde $j = 1, 2, \ldots, \Omega(E,V,N)$ dado os vínculos

∴ Pelo Postulado Fundamental

$$P_j \equiv P(j|N,V,E) = \frac{1}{\Omega(N,V,E)}$$

→ Considere dois sistemas simples, isolados um do outro


Num sistema composto pelos dois sistemas simples acima, temos:




∴ parede que permite troca de algum tipo de grandeza

Sistema composto possui

$$E = E_1 + E_2$$
$$N = N_1 + N_2$$
$$V = V_1 + V_2$$

A energia, Volume e o # de partículas são grandezas que aumentam quando aumentamos o sistema.

Desse forma essas grandezas são chamadas de "Parâmetros Macroscópicos Extensivos"

→ Estamos interessados em determinar o estado de equilíbrio desse sistema composto

→ Como vimos da termodinâmica apenas as informações que precisamos até o momento não são suficientes para a descrição do estado de equilíbrio do sistema composto

→ Precisamos da "Seta do tempo"

A Entropia ??

→ A Entropia, como é uma quantidade que descreve totalmente o estado do sistema (variável de estado) deve, assim como a energia, ser um parâmetro Extensivo:

$$\therefore \quad S = S_1 + S_2$$

Entropia do sistema composto — Entropia do sistema 1 — Entropia do sistema 2

→ Além disso a Entropia deve depender com o # de estados acessíveis do sistema

(??)

$$\therefore \quad S = f(\Omega)$$

$f(\cdot\cdot)$: uma função

Note que

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

# micro estados do sistema composto — # micro estados sistema 1 — # micro estados sistema 2

∴ O # microestados é obtido pela multiplicação e não pela soma !!

→ temos então dois vínculos p/ entropia

$$\begin{cases} 1)\ S = S_1 + S_2 \\ 2)\ S = f(\Omega) \end{cases}$$

→ temos então:

$$S_1 = f(\Omega_1)$$
$$S_2 = f(\Omega_2)$$
$$S = f(\Omega)$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$f(\Omega) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

$$\boxed{S = f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)}$$

Uma função que obedece esta propriedade é a função logarítmo:

$$\log(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = \log \Omega_1 + \log \Omega_2$$

→ Podemos agora enunciar o 2º Postulado da Mec. Estatística

$$\boxed{S = k_B \log \Omega}$$

## Conexão com a Termodinâmica

→ A Energia do sistema depende dos seguintes parâmetros extensivos: $S, V, N$

$$\therefore U = U(S, V, N)$$

$$\boxed{dU = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} dN} \quad (\star)$$

Vamos lembrar que para variar a energia de um sistema temos:

$$dU = \text{Calor} + \underset{\text{Mecânico}}{\text{trabalho}} + \underset{\text{Químico}}{\text{trabalho}}$$

$$dU = dQ - dW_m + dW_{qui}$$

$$\boxed{dU = T.dS - P.dV + \mu dN} \quad (A)$$

Comparando $(\star)$ com $(A)$ temos:

$$\boxed{\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T}$$

$$\boxed{\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P}$$

$$\boxed{\left.\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu}$$

$T$, $P$ e $\mu$ são parâmetros macroscópicos intensivos uma vez que eles não dependem seu valor quando aumentamos o sistema

Por exemplo:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial (N.u)}{\partial (N.s)} = \frac{N}{N}\frac{\partial u}{\partial s}$$

$$\underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_{\text{Sistema de N partículas}} = T = \underbrace{\frac{\partial u}{\partial s}}_{\text{sistema de uma partícula}}$$

→ Como a Entropia também é uma variável de estado podemos fazer a mesma coisa

→ $S = S(U, V, N)$

função dos parâmetros extensivos

$$\boxed{dS = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN}$$

e também

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

$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}\,dV - \frac{\mu}{T}\,dN}$$

Comparando as duas relações:

$$\boxed{\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}}$$

$$\boxed{\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}}$$

$$\boxed{\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}}$$

→ Regra geral para conectar com a termodinâmica

Mundo Micro

$\{\Omega(E)\}_E$

$S(E) = k_B \log \Omega(E)$

$P_i(E) = \frac{1}{\Omega(E)}$

$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$

$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$

$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$

Mundo Macro

→ Exemplo: Sistema de "N" spins independentes

$$\mathcal{H} = -\mu_0 B \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$

$N_1$ : # spins ↑

$N_2$ : # spins ↓

Energia:

$$E = N_1 \cdot (-\mu_0 B) + N_2 (+\mu_0 B)$$

$$E = \mu_0 B (N_2 - N_1)$$

→ Lembrando $N_2 = N - N_1$ e isolando $N_1$ chegamos a

$$\boxed{N_1 = \frac{1}{2}\left[N - \frac{E}{\mu_0 B}\right]} \quad \text{eq. 8}$$

Analogamente:

$$\boxed{N_2 = \frac{1}{2}\left[N + \frac{E}{\mu_0 B}\right]} \quad \text{eq. 9}$$

→ # de Microestados

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!\, N_2!}$$

→ Entropia pelo 2º Postulado

$$S = K_B \log \Omega$$

$$S = K_B \cdot \log\left[\frac{N!}{N_1!\, N_2!}\right]$$

P/ $N \to \infty$ podemos usar stirling:

$$\boxed{\log N! \approx N \log N - N}$$

$$\therefore S = K_B\left[\log N! - \log N_1! - \log N_2!\right]$$

$$S = K_B\left[N \log N - N - (N_1 \log N_1 - N_1) + - (N_2 \log N_2 - N_2)\right]$$

$$S = K_B\left[N \log N - N_1 \log N_1 - N_2 \log N_2\right]$$

Introduzindo $\frac{E}{N} = u$, $\frac{S}{N} = s$

Pode-se chegar a

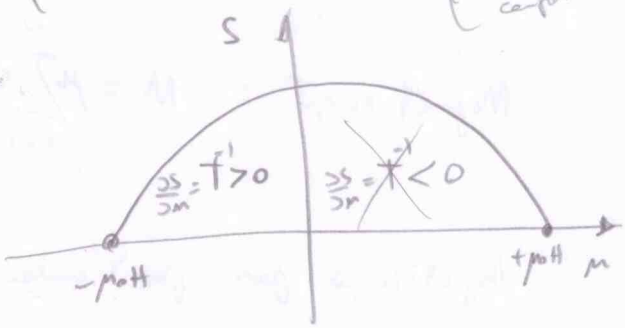
$$\boxed{s(u) = k_B \log 2 - \frac{1}{2} k_B \left[1 - \frac{u}{\mu_0 B}\right] \cdot \log\left[1 - \frac{u}{\mu_0 B}\right] + - \frac{1}{2} k_B \left[1 + \frac{u}{\mu_0 B}\right] \log\left[1 + \frac{u}{\mu_0 B}\right]}$$

A partir dessa equação fundamental podemos obter todas as propriedades termodinâmicas. Por exemplo, a temperatura

Na figura abaixo temos $s(u)$. Note que a entropia é uma função côncava da energia, e que a região física, correspondendo a temperaturas positivas, se verifica apenas p/ $u < 0$

$u = -\mu_0 H$, entropia é nula e só há um estado capital

$u = 0$, entropia é máxima (maior # de estados compatíveis)




$$\boxed{\frac{\partial s}{\partial u} = \frac{1}{T}} \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\mu_0 H} \log\left[1 - \frac{u}{\mu_0 H}\right] - \frac{k_B}{2\mu_0 H} \log\left[1 + \frac{u}{\mu_0 H}\right]$$

$$\frac{2\mu_0 H}{k_B T} = \log\left[1 - \frac{u}{\mu_0 H}\right] - \log\left[1 + \frac{u}{\mu_0 H}\right]$$

$$\tanh(x) = \frac{e^{x} - e^{-x}}{e^{x} + e^{-x}}$$

$$\frac{1 - \frac{u}{\mu_0 H}}{1 + \frac{u}{\mu_0 H}} = e^{2\beta\mu_0 H}$$

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

$$1 - \frac{u}{\mu_0 H} = e^{2\beta\mu_0 H} + \frac{u}{\mu_0 H} e^{2\beta\mu_0 H}$$

$$-\frac{u}{\mu_0 H}\left[1 + e^{2\beta\mu_0 H}\right] = e^{2\beta\mu_0 H} - 1$$

$$\Rightarrow u = -\mu_0 H \frac{e^{2\beta\mu_0 H} - 1}{e^{2\beta\mu_0 H} + 1}$$

$$\boxed{u = -\mu_0 H \tanh\left[\mu_0 \beta H\right]}$$

$$\boxed{u = -\mu_0 H \tanh\left[\beta \mu_0 H\right]}$$

obs. $u \equiv \frac{E}{N}$

Energia pode ser escrita como

$$E = -\mu_0 H N_\perp + \mu_0 H N_2$$

Magnetização : $M = \mu_0 \sum_{i=1}^{N} \sigma_i = \mu_0 N_\perp - \mu_0 N_2$

Magnetização por partícula

$$m = \frac{M}{N} = \mu_0 \frac{N_1}{N} - \mu_0 \frac{N_2}{N}$$

ou

$$m = \frac{1}{N}\left(\mu_0 N_1 - \mu_0 N_2\right)$$

$$= \frac{-1}{N \cdot H}\left(-\mu_0 H N_1 + \mu_0 H N_2\right)$$

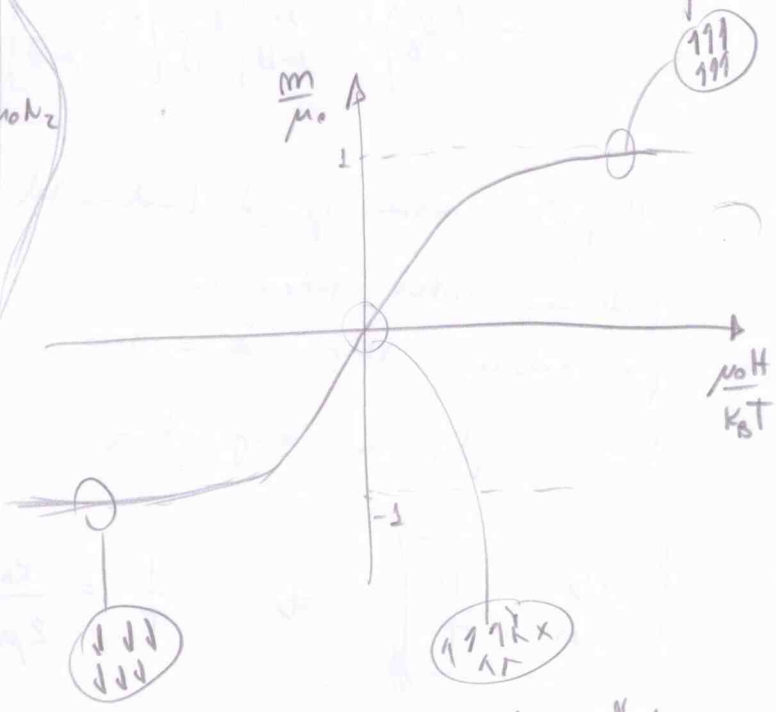
$$m = -\frac{E}{NH}$$

como $u = \frac{E}{N}$

$$u = -Hm$$

Chegamos então à equação de estado para a magnetização de um paramagneto:

$$\boxed{m = \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right)}$$




→ A partir da eq. de estado

$$m = m(T, H)$$

podemos determinar a susceptibilidade magnética:

$$\chi(T,H) = \left.\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T$$

$$= \frac{\mu_0^2}{k_B T} \cosh^{-2}\left[\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right]$$

→ susceptibilidade magnética significa o quanto muda a magnetização frente a uma mudança do campo B (análogo ao calor específico)

A campo nulo temos:

$$\chi_0 \equiv \chi(T, H=0) = \frac{\mu_0^2}{k_B T}$$

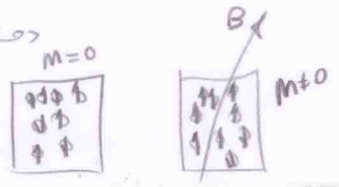
ou melhor:

$$\boxed{\chi_0 = \frac{C}{T}}$$

Esta é a expressão da conhecida "Lei de Curie" para o paramagnetismo, verificada experimentalmente para grande variedade de sais paramagnéticos.

→ Paramagnetismo

Para a maioria dos átomos e íons, os efeitos magnéticos dos elétrons, incluindo os devidos ao spin e ao movimento orbital se cancelam, de modo que os átomos e íons como um todo, não são, em geral, magnéticos




→ Se colocarmos uma amostra de "N" átomos, cada um deles com um momento de dipolo "$\mu_0$" num campo magnético externo todos esses dipolos elementares tenderão a ficar alinhados com o campo, chamando-se esta tendência de "Paramagnetismo"

→ Este processo de alinhamento no caso da amostra ser gasosa, sofre uma série de interferência devido à agitação térmica.

A importância dessa agitação térmica pode ser avaliada através da comparação de duas energias:

1º) Energia cinética média de translação de um átomo à temperatura T que é

$$E_c = \frac{3}{2} k_B T$$

2º) Energia dada pela diferença entre as energias magnéticas de um átomo correspondentes às orientações paralelas e anti-paralelas do seu dipolo em relação ao campo externo: $E = 2\mu_0 H$

(14)

→ Ocorre então que a amostra adquire um momento de dipolo na presença de um campo magnético externo.

→ **Como utilizar a Mecânica Estatística**

Segue aqui uma "receita de Bolo" para a utilização da Mecânica Estatística:

1º) Especificação dos Estados acessíveis ao sistema (que formam um conjunto denominado Ensemble)

2º) Utilização de dois postulados

i) No caso de um sistema com energia total fixa

$$P_i = cte \quad // \forall i$$
$$i \in 1, \dots \Omega$$

(Microestados são todos equiprováveis)

ii) $S = k_B \log \Omega$

↳ fornece uma Eq. Fundamental

3º) Estabelecimento de uma conexão com a Termodinâmica ou seja, com as variáveis macroscópicas.

Usamos:

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

↳ Que nos fornece equações de Estado

Obs.: Precisamos de duas eq. de Estado para construirmos uma Eq. Fundamental

Eq. Fundamental ⟺ 2 Eq. Estado

→ Exemplo: Gás Ideal

$$pV = Nk_BT \quad \text{(lei de Boyle)}$$

$$U = \frac{3}{2} Nk_BT$$

1ª Eq. do Estado:

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2}\frac{Nk_B}{U} \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

$$\therefore \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}\frac{Nk_B}{U}$$

$$\int dS = \frac{3}{2} Nk_B \int \frac{dU}{U}$$

$$S = \frac{3}{2} Nk_B \log U + \underbrace{Cte(V)}$$

Preciso de mais uma Eq. de estado para determinar esta constante que depende de V

2ª Eq. de Estado

$$\frac{p}{T} = \frac{Nk_B}{V} \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{Nk_B}{V}$$

$$\Rightarrow \int dS = Nk_B \int \frac{dV}{V}$$

$$S = Nk_B \log(V) + Cte(U)$$

→ Juntando as duas expressões para a entropia:

$$\boxed{S = \frac{3}{2} Nk_B \log U + Nk_B \log(V) + Cte}$$

# Calor Específico de Sólidos

→ Considere uma amostra de um certo material. Esse material pode ser, por exemplo, cobre, ouro, alumínio, diamante, etc.

→ Considere que este sólido seja formado por "N" átomos (ou moléculas)

→ Estes átomos são livres para vibrar em torno de sua posição de equilíbrio

→ Análise Clássica

A Energia total desse sólido será:

$$E = \sum_{j=1}^{N} \left[ \frac{\vec{p}_j^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2} k_j \vec{x}_j^{\,2} \right]$$

$\vec{p}_j$ : momento do "j"-ésimo átomo

$\vec{x}_j$ : posição desse átomo

Considerando que cada átomo possui 3 graus de liberdade, posso escrever a eq anterior na forma:

$$\boxed{E = \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k_i x_i^2 \right]} \quad \text{eq} \star$$

↳ Ou seja, o problema é análogo ao sistema de 3N osciladores unidimensionais

→ Considere que a temperatura desse material seja bem alta de modo que possamos lidar classicamente com o problema.

Neste limite, podemos usar o "Teo Equipartição da Energia":

> Sistema Clássico possui $\frac{1}{2} k_B T$ de energia para cada grau de liberdade e para cada termo quadrático da energia

Será provado no contexto do ensemble canônico !!

→ Desse forma, a energia média (clássica) do nosso material será:

$$\bar{E} = \underbrace{3N'}_{\text{\# de graus de liberdade do sistema}} \cdot \underbrace{2}_{\text{\# de termos quadráticos de energia } \frac{p^2}{2m} \text{ e } \frac{1}{2}kx^2} \cdot \left(\frac{1}{2}K_B T\right)$$

∴ p/ $T >> 1$ (limite clássico)

$N \equiv 3N'$ $\boxed{\bar{E} = 3N'K_B T}$

obs. no caso do gás ideal $U = \frac{3}{2}NK_B T$ pois não há termos quadráticos de interação

→ O calor específico de um material é a capacidade deste material em aumentar sua temperatura a partir da adição de uma certa quantidade de energia

→ Quantitativamente ele é definido por

$$\boxed{C_V = \left.\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V}$$

→ Desse forma, o resultado clássico será:

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

$$C_V = 3N'K_B \qquad N = 3N'$$

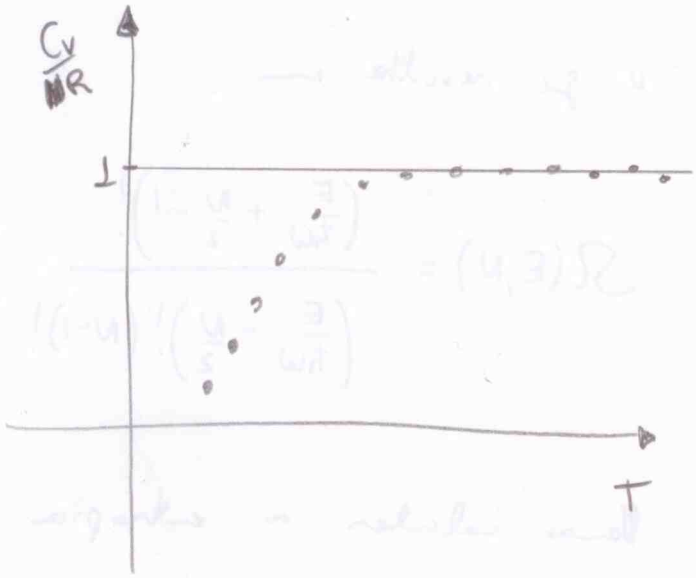
Como $N'K_B = nR$ e considerando um material com 1 mol de átomos ($n=1$)

$$\boxed{C_V = 3R}$$ p/ $n = 1$, $T >> 1$

→ ∴ A teoria clássica nos diz que o calor específico é uma constante

→ Este resultado é verificado experimentalmente quando $T$ é suficientemente grande: "lei de Dulong e Petit"

→ No entanto, falha quando $T$ se torna pequeno !!




— : Previsão clássica: $C_V = 3R$

o o : Experimental data

→ Antes da introdução das ideias da quantização da energia, não foi possível entender porque o calor específico ia a zero p/ baixas temperaturas

→ Proposta de Einstein

Em 1907 Einstein propôs um modelo usando a ideia da quantização da Energia. para explicar o problema do calor específico em sólidos.

→ Einstein propôs a hipótese simplificadora de que todos os átomos que constituem o sólido vibram com a mesma frequência angular "ω"

∴ $K_i = m\omega^2$ em todos os termos da eq. ☆

Dessa forma, tratando quanticamente a energia de cada oscilador será:

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$n_i = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

∴ A energia do sistema será:

$$\boxed{E = \sum_{i=1}^{N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega}$$

Vimos anteriormente que se introduzirmos o # total de quanta $M = \sum_{i=1}^{N} n_i$

chegamos a

$$E = M\hbar\omega + \frac{1}{2} N\hbar\omega$$

e o problema estatístico se resume na contagem do # de possibilidades de distribuir $M$ quanta de energia entre $N$ osciladores.

Vimos anteriormente que este # de configurações é:

$$\Omega(E,N) = \frac{(M+N-1)!}{M!\,(N-1)!}$$

o que resulta em

$$\Omega(E,N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!\,(N-1)!}$$

Vamos calcular a entropia

$$S = k_B \log \Omega$$

Para isso vamos usar a aproximação de Stirling

$$\log N! \simeq N \log N - N$$

no limite $N \to \infty$

∴ Ficamos com

$$\log \Omega = \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right) \log\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)$$

$$- \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right) \log\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right) +$$

$$- (N-1) \log(N-1)$$

$$s(u) = \frac{1}{N} k_B \log \Omega \quad \leftarrow \text{entropia por partícula}$$

$u = \frac{E}{N}$

$u$: densidade de energia por partícula

$$\boxed{s(u) = k_B\left(\frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right)\log\left(\frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - k_B\left(\frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)\log\left(\frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)}$$

↑ que é uma equação de entropia e portanto, uma equação fundamental no sentido que posso tirar dela todas as propriedades termodinâmicas do sistema

→ A partir da "equação fundamental" eu posso, por exemplo, tirar uma "equação de Estado" por meio de

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \frac{k_B}{\hbar\omega}\left[\log\left(\frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - \log\left(\frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \log\left[\frac{\frac{u}{\hbar\omega} + 1/2}{\frac{u}{\hbar\omega} - 1/2}\right] \Rightarrow \boxed{u = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}}$$

→ Note que p/ baixas temperaturas, ou seja

$k_B T \ll \hbar\omega$

$$\boxed{u \to \frac{1}{2}\hbar\omega}$$

↑ Estado fundamental do oscilador harmônico

→ P/ Altas temperaturas ou seja, $k_B T \gg \hbar\omega$

$$\boxed{u \to k_B T}$$

↑ teo. Equipartição da Energia !!

⑥

Prova: se $\hbar\omega \ll k_B T$

$$u = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

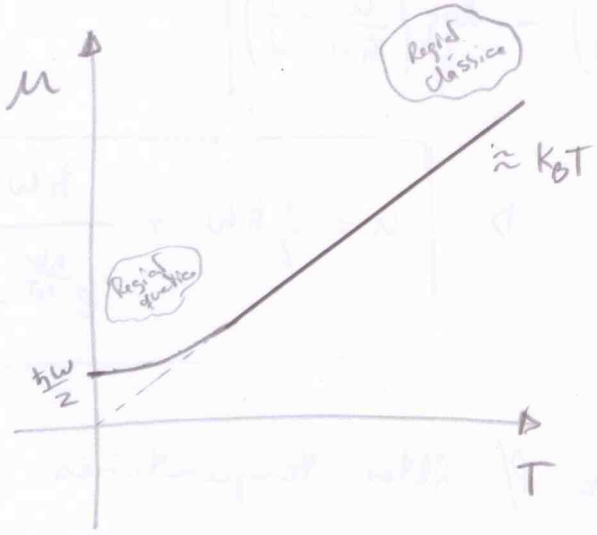
$$\hbar\omega\left[e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right]^{-1}$$

$e^x \approx 1 + x$ p/ $x \approx 0$

$$\approx \hbar\omega\left[\cancel{1} + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - \cancel{1}\right]^{-1}$$

$$\approx \cancel{\hbar\omega}\,\frac{k_B T}{\cancel{\hbar\omega}}$$

$$\therefore \boxed{\lim_{\hbar\omega \ll k_B T} u = k_B T}$$




→ Mas e o calor específico?

$$C_V = \frac{\partial u}{\partial T}$$

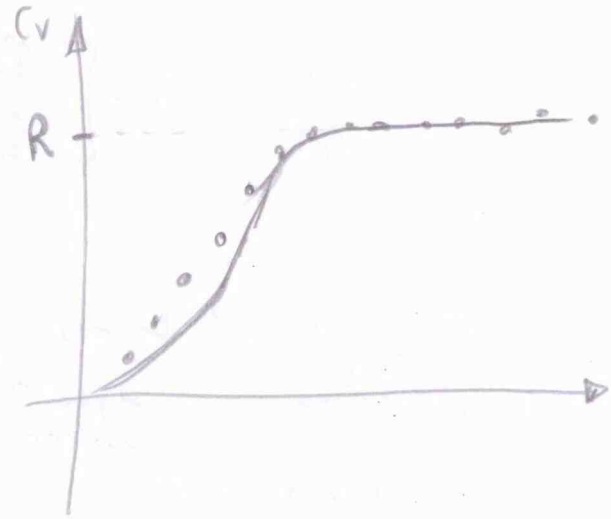
$$\therefore C_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}\right]$$

$$= \hbar\omega \frac{\partial}{\partial T}\left[e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right]^{-1}$$

$$= -\hbar\omega\left[e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right]^{-2} \cdot e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} (-1)\frac{\hbar\omega}{k_B}\frac{1}{T^2}$$

$$\boxed{C_V = k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2}}$$

$N k_B = n R$ → $n = 1$




—— : previsão teórica

• • : dados experimentais

∴ A teoria prevê que o calor específico vaia zero para baixas temperaturas !!

Bimba !

→ Note, porém, que os dados e calor específico experimentais mostram que ele vai a zero ca $C_V \sim T^3$ diferindo do que prevê a teoria de Einstein

Esta discrepancia se deve à hipotese simplificadora de que todos os osciladores possuem a mesma frequencia. Na realidade, isso não deve ocorrer

→ Com este resultado para o calor específico, Einstein não só contribui para este ate direto, mas também para aumentar a aceitação dos novos conceitos quânticos.