

Mecânica Estatística - IFUSP - 22/08/2017
segunda série de exercícios

“One of the crowning achievements of nineteenth century physics was the development of the statistical (microscopic) basis of thermodynamics. While much of the ideas of this development originated with Maxwell and Boltzmann, it was Gibbs’ work that more directly influenced our present formulation of equilibrium statistical mechanics”,

C. N. Yang, em *Phase Transitions and Critical Phenomena*, volume 1, editado por C. Domb e M. S. Green, Academic Press, New York, 1972.

1- Obtenha uma expressão para o volume de uma hipersfera de raio R num espaço de d dimensões. Utilize essa expressão para calcular o volume $\Omega(E, V, N; \delta E)$ do espaço de fase acessível a um gás clássico de N partículas monoatômicas, não interagentes, dentro de um recipiente de volume V , com energia entre E e $E + \delta E$ (com δE fixo, mas bem menor do que E).

(i) Qual a função entropia $S = S(E, V, N)$ desse sistema? Lembre-se que

$$\frac{1}{N}S = \lim \frac{1}{N}k_B \ln \Omega(E, V, N; \delta E),$$

em que o limite deve ser tomado para $E, V, N \rightarrow \infty$, com E/N e V/N fixos.

(ii) Utilize as equações de estado na representação da entropia para obter as expressões conhecidas da energia interna e da pressão desse gás ideal em termos da temperatura e do volume específico.

Sugestão: o volume da hipersfera pode ser obtido através de pequenas manipulações com a integral

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots dx_n \exp[-\alpha(x_1^2 + \dots + x_n^2)].$$

Nota importante: para obter corretamente as funções termodinâmicas, é necessário dividir $\Omega(E, V, N; \delta E)$ por $N!$ (caso contrário, nem existe o limite termodinâmico!). Essa é a famosa correção introduzida por Boltzmann, relacionada ao "paradoxo de Gibbs", que normalmente se justifica apelando para o limite clássico das expressões quânticas (mas que até hoje dá margem a muitas discussões ...).

2- As vibrações elásticas de um sólido podem ser representadas por um conjunto de osciladores localizados nos sítios de uma rede cristalina. Em primeira aproximação é razoável supor que esses osciladores sejam harmônicos e independentes (não interagentes), e que estejam oscilando com a mesma frequência. Vamos então representar um sólido clássico por um sistema de $3N$ osciladores harmônicos, não interagentes, localizados nos sítios de uma rede cristalina, associado ao hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k q_j^2 \right),$$

em que m é a massa e k é a constante elástica de cada oscilador (m e k são parâmetros positivos). Nesse modelo, um sólido real, em três dimensões, é representado por três osciladores independentes em cada sítio, ao longo das três direções cartesianas.

(i) Suponha que a energia total esteja entre E e $E + \delta E$, isto é, que $E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E$, com δE fixo, mas $\delta E \ll E$. Descartando termos que não contribuem para a entropia no limite termodinâmico, mostre que a forma assintótica do volume do espaço de fase acessível a este sistema é dada por

$$\Omega(E, N) \sim C_N E^{\alpha N},$$

em que C_N é um fator dependente apenas de N . Qual o valor do expoente α ? Mostre que a entropia por sítio da rede cristalina,

$$s = s(u) = \lim_{N, E \rightarrow \infty; \frac{E}{N} = u} \frac{1}{N} k_B \ln \Omega(E, N),$$

é dada pela expressão

$$s = \alpha k_B \ln u + c,$$

em que c é uma constante.

(ii) Na representação da entropia, temos

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

Utilize essa equação de estado para obter a energia interna por sítio da rede em função da temperatura, $u = u(T)$. Obtenha também a entropia por sítio da rede, $s = s(T)$. Desenhe gráficos de $u(T)$ e de $s(T)$ em função de T .

Obtenha o calor específico por sítio da rede cristalina (que obedece a “lei de Dulong e Petit”). Qual o problema com essas expressões? Como esse problema foi corrigido?

3- Num celebrado artigo publicado em 1907, Einstein adotou o mesmo modelo de osciladores harmônicos independentes para as vibrações elásticas de um sólido, supondo que a energia fosse “quantizada”, de acordo com a sua interpretação sobre a proposta de Planck para a energia da radiação. Einstein também usou o “método de Boltzmann” para obter a entropia e mostrar que o calor específico vai depender da temperatura, em concordância com resultados experimentais da época, que já questionavam a validade da lei de Dulong-Petit.

No modelo de Einstein, uma configuração microscópica é dada pelo número de quanta de energia em cada um dos $3N$ osciladores. Na configuração $\{n_j\} = \{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$ há n_1 quanta de energia no primeiro oscilador, n_2 quanta no segundo oscilador, e assim por diante. Além disso, os quanta de energia são indistinguíveis: não interessa saber “quais” são os quanta que estão num determinado oscilador; interessa saber apenas “quantos” quanta estão nesse oscilador. A energia de uma configuração microscópica $\{n_j\}$ é dada por

$$E \{n_j\} = \sum_{j=1}^{3N} h\nu n_j = h\nu \sum_{j=1}^{3N} n_j = h\nu M,$$

em que h é a constante de Planck e ν é uma frequência fundamental. Portanto, a energia depende apenas do número total M de quanta da configuração microscópica, e deve haver enorme degenerescência.

Dados E e N , o cálculo da degenerescência $\Omega = \Omega(E, N)$ é um problema combinatório clássico da mecânica estatística. Esse problema já tinha sido resolvido por Planck, em trabalho de 1901, quando ele recorreu ao “método de Boltzmann” para justificar a fórmula da energia da radiação (veja a tradução desse artigo de Planck em Rev. Bras. Ens. Fís. **22**, 538, 2000). O número de maneiras de distribuir M quanta de energia (indistinguíveis) em $3N$ osciladores é dado pela expressão

$$\Omega = \Omega(E, N) = \frac{(M + 3N - 1)!}{M! (3N - 1)!},$$

que está registrada numa nota de rodapé do texto famoso de física estatística de Landau e Lifshitz! Para comparar com o resultado clássico, calcule a

entropia por sítio, $s = s(u)$, e utilize a definição de temperatura para obter a energia interna por sítio, $u = u(T)$. Obtenha também a entropia por sítio, $s = s(T)$. Esboce gráficos de u e de s contra a temperatura T e compare com os resultados clássicos. Obtenha o “calor específico do sólido de Einstein”, verificando o comportamento a baixas e altas temperaturas. Quais são os problemas corrigidos? Quais os problemas que ainda permanecem?

4- Paramagneto ideal

”A great deal of unnecessary confusion exists as to how to write the first law of thermodynamics for a magnetic system. We find it written (A) $dQ = dU_A + MdH$, or as (B) $dQ = dU_B - HdM$, where M is the magnetic moment. Both relations are correct; the difference is that dU is defined in (A) and (B) for different thermodynamic systems.”

C. Kittel, *Elementary Statistical Physics*, John Wiley, 1958; seção 18.

Considere N íons magnéticos de spin $1/2$, não interagentes, localizados nos sítios de uma rede cristalina, na presença de um campo magnético externo \vec{H} . O “hamiltoniano de spin” desse paramagneto ideal é dado por

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

em que a soma é sobre os sítios da rede e μ_{iz} é a componente do vetor momento de dipolo magnético na direção do campo externo. No caso de spins $1/2$, a componente μ_{iz} pode assumir apenas dois valores, $+\mu_0$ e $-\mu_0$. Torna-se então interessante definir um conjunto de “variáveis de spin”, $\{\sigma_i\} = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$, tal que $\sigma_i = +1$ quando $\mu_{iz} = +\mu_0$ e $\sigma_i = -1$ quando $\mu_{iz} = -\mu_0$.

(i) Verifique que há 2^N “configurações microscópicas” das variáveis $\{\sigma_i\} = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$, que definem o análogo do espaço de fase desse sistema. A magnetização (momento magnético total), dada por

$$M = M(\{\sigma_i\}) = \mu_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i,$$

depende de cada configuração de spins, $\{\sigma_i\}$, mas há enorme degenerescência, pois todas as configurações microscópicas com o mesmo número de “spins para cima” têm a mesma magnetização.

(ii) Dada a magnetização M , mostre que a degenerescência Ω , isto é, o número total de estados microscópicos acessíveis ao sistema, com magnetização M e número de íons magnéticos N , pode ser escrita na forma de uma soma múltipla,

$$\Omega = \left(\sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \right)' 1 = \sum_{\{\sigma_i\}}' 1,$$

em que o superíndice "linha" indica a restrição

$$M = \mu_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i.$$

Essa soma múltipla com restrições é muito semelhante à integral múltipla que aparece no cálculo do volume do espaço de fase acessível ao gás ideal monoatômico clássico. Só que o problema discreto é muitíssimo mais fácil. Levando em conta que

$$M = \mu_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i = \mu_0 (N_1 - N_2),$$

e que

$$N = N_1 + N_2,$$

em que N_1 é o número de “spins para cima” e $N_2 = N - N_1$ é o número de “spins para baixo”, mostre que

$$\Omega = \Omega(M, N) = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - \frac{M}{2\mu_0}\right)! \left(\frac{N}{2} + \frac{M}{2\mu_0}\right)!}.$$

Nesse modelo simplificado o número de configurações microscópicas depende apenas de M e de N . A energia interna nem entra em consideração. Mais adiante vamos analisar um modelo análogo para um gás de rede ideal.

(iii) Utilize essa expressão de Ω para obter a entropia por íon magnético,

$$s = s(m) = \lim_{N, M \rightarrow \infty; \frac{M}{N} = m} \frac{1}{N} k_B \ln \Omega(M, N).$$

Nesse limite, N e M devem ser muito grandes, mas a magnetização por íon magnético, $m = M/N$, deve permanecer fixa. Mostre que

$$s(m) = k_B \ln 2 - \frac{1}{2} k_B \left(1 - \frac{m}{\mu_0}\right) \ln \left(1 - \frac{m}{\mu_0}\right) -$$

$$-\frac{1}{2}k_B \left(1 + \frac{m}{\mu_0}\right) \ln \left(1 + \frac{m}{\mu_0}\right).$$

(iv) Em analogia com o gás de partículas, vamos escrever a primeira lei da termodinâmica na forma

$$du = Tds + Hdm,$$

que corresponde à opção (B) de Charles Kittel. No ensemble canônico não vai haver "confusão"!! Levando em conta que nesse modelo simplificado não há variáveis de energia, podemos escrever uma equação de estado na representação da entropia,

$$\frac{H}{T} = -\frac{\partial s}{\partial m}.$$

Utilize essa equação para mostrar que

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

que é conhecida como “equação de Brillouin” do paramagnetismo.

Esboce gráficos de m/μ_0 contra H (em unidades convenientes) para diversos valores da temperatura. Mostre que $m = 0$ quando $H = 0$, não havendo a possibilidade de utilizar esse modelo para descrever o fenômeno do ferromagnetismo (em que aparece uma magnetização espontânea, mesmo na ausência de campo externo). Mostre que a magnetização tende a um valor de saturação para campos suficientemente fortes.

(vi) A partir da equação de estado $m = m(T, H)$, obtenha uma expressão para a suscetibilidade magnética,

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

A campo nulo, verifique a “lei de Curie”,

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

que é obedecida por diversos sais magnéticos, inclusive a temperaturas muito baixas, servindo às vezes como um excelente termômetro secundário.

5- O número total de estados microscópicos acessíveis ao gás de Boltzmann, com energia E e número de partículas N , pode ser escrito na forma

$$\Omega(E, N) = \sum''_{N_1, N_2, N_3, \dots} \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots},$$

com as restrições

$$\sum_j N_j = N; \quad \sum_j E_j N_j = E.$$

(i) Utilize o método dos multiplicadores de Lagrange para encontrar o termo máximo da soma. No limite termodinâmico, essa soma pode ser (assintoticamente) substituída pelo seu termo máximo. Mostre que a entropia por partícula é dada por

$$s = -k_B \sum_j \left(\frac{\tilde{N}_j}{N} \right) \ln \left(\frac{\tilde{N}_j}{N} \right) + c,$$

em que c é uma constante e $\{\tilde{N}_j\}$ é o conjunto de números de ocupações correspondentes ao termo máximo da soma. Considerando um gás ideal, com energia interna $U = 3Nk_B T/2$, mostre que a dependência da entropia com a temperatura é dada por um termo da forma $k_B \ln T$.

(ii) Vamos agora resolver o mesmo problema pelo “método de Darwin-Fowler” (ver C.G. Darwin e R.H. Fowler, Phil. Mag. **44**, 450, 1922). Introduzindo uma função geratriz da soma múltipla, temos

$$\begin{aligned} Z = Z(\beta, N) &= \sum_E \exp(-\beta E) \Omega(E, N) = \\ &= \sum_E \exp(-\beta E) \sum''_{N_1, N_2, N_3, \dots} \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}. \end{aligned}$$

Então, fazendo um rearranjo das somas, mostre que

$$Z(\beta, N) = z^N; \quad z = \exp(-\beta E_1) + \exp(-\beta E_2) + \dots$$

No limite termodinâmico, a menos de fatores irrelevantes, a soma (discreta) sobre a energia também pode ser escrita como uma integral

$$Z(\beta, N) = \int_0^\infty \exp(-\beta E) \Omega(E, N) dE,$$

que não passa de uma transformada de Laplace. Supondo que as funções envolvidas não sejam patológicas, que não haja problemas com o comportamento do integrando no infinito, podemos escrever a antitransformada de Laplace,

$$\Omega(E, N) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty u}^{\beta' + i\infty} Z(\beta, N) \exp(\beta E) d\beta,$$

em que a integração deve ser feita ao longo do eixo imaginário. No limite termodinâmico, utilizando o “método do ponto de sela”, mostre que

$$\Omega(E, N) \sim \exp \left[N \left(\ln z + \tilde{\beta} u \right) \right],$$

em que $u = E/N$, e $\tilde{\beta}$ é solução da “equação de ponto de sela”,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z + u = 0.$$

A partir dessa expressão obtemos a entropia por partícula,

$$s = k_B [\ln z + \beta u] = k_B \left[\ln z - \frac{\beta}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} \right],$$

em que é importante lembrar que $s = s(u)$, e que β é proveniente da equação de ponto de sela.

Vamos agora introduzir a definição (do fator de Boltzmann)

$$P_j = \frac{1}{z} \exp(-\beta E_j).$$

Com um pouquinho de álgebra elementar, mostre que

$$s = -k_B \sum_j P_j \ln P_j,$$

que é o mesmo resultado obtido no item anterior (e que corresponde à famosíssima fórmula da entropia de Boltzmann-Gibbs-Shannon).
