

Mecânica Estatística - IFUSP - 2023
Quarta série de exercícios - “método de Boltzmann”

1- No contexto da mecânica estatística clássica, dados a energia E_1 , o volume V_1 e o número de partículas N_1 , o volume acessível do espaço de fases associado a determinado sistema fluido simples é dado pela expressão

$$\Omega = C_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right)^{\frac{5}{2}N_1} \left(\frac{V_1}{N_1} \right)^{N_1},$$

em que o prefator C_1 pode depender do número N_1 de partículas, mas não depende da energia e nem do volume.

(i) Qual é a expressão da entropia desse sistema?

(ii) Considere agora valores particulares da energia interna, $E_1 = 8,3 \text{ KJ}$, e do número de partículas, $N_1 = 6,0 \times 10^{23}$. Use o valor $R = 8,3 \text{ J/K} \times \text{mol}$ para a constante universal dos gases e $A = 6,0 \times 10^{23}$ para o número de Avogadro. Obtenha o valor da temperatura T_1 .

(iii) Considere agora um segundo sistema simples, com volume acessível no espaço de fase dado por uma expressão ligeiramente diferente,

$$\Omega_2 = C_2 \left(\frac{E_2}{N_2} \right)^{\frac{7}{2}N_2} \left(\frac{V_2}{N_2} \right)^{N_2},$$

em que $E_2 = 58,1 \text{ KJ}$, $N_2 = 8N_1 = 4,8 \times 10^{24}$, e o prefator C_2 depende apenas de N_2 . Qual a temperatura T_2 desse segundo sistema?

(iv) Suponha que esses sistemas sejam colocados em contato térmico, isto é, que a energia de cada sistema possa variar, mas que os volumes e números de moles de cada sistema permaneçam inalterados. Suponha também que o sistema conjunto permaneça sempre isolado. Qual a energia final de equilíbrio de cada um desses sistemas? Qual a temperatura final de equilíbrio de cada um desses sistemas?

(v) O processo do item anterior é reversível? Por que? Qual a variação total de entropia nesse processo? Qual deve ser a dependência dos prefatores C_1 e C_2 com os números de partículas a fim de que a entropia em termos da energia, do volume e do número de partículas seja uma função devidamente extensiva?

2- Considere um sistema de N partículas clássicas, com a energia total E , em que as partículas podem ocupar apenas dois estados, com energia 0

(estado fundamental) e $\epsilon > 0$ (estado excitado). Suponha agora que a energia do estado excitado dependa do volume específico $v = V/N$, de acordo com a expressão

$$\epsilon = \frac{a}{v^\gamma},$$

em que a e γ são constantes positivas (γ é conhecida como “constante de Grüneisen”).

(i) Obtenha a pressão em termos da temperatura T e do volume específico v .

(ii) Será que a compressibilidade isotérmica, dada pela expressão

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

pode assumir valores negativos?

3- 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. O hamiltoniano desse sistema é dado por

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

em que m é a massa e k é a constante elástica de cada oscilador (m e k são parâmetros positivos). Note que para representar um sólido real, em três dimensões, devemos considerar três osciladores independentes em cada sítio, ao longo das três direções cartesianas.

(i) Suponha que a energia total desse sistema 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 (para $E \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, com E/N fixo) do volume do espaço de fase acessível a esse 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. Utilizando a definição termodinâmica de temperatura,

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

obtenha a energia interna $u(T)$ e a entropia $s(T)$ em função da temperatura.

(ii) Desenhe gráficos de $u(T)$ e de $s(T)$ em função de T .

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

4- Em trabalho pioneiro publicado em 1907, Einstein argumenta que as ideias de Planck sobre a quantização da energia das oscilações do campo eletromagnético podem ser igualmente aplicadas para qualquer sistema de osciladores, em particular para as oscilações (elásticas) em relação ao equilíbrio das posições dos átomos de um cristal do estado sólido. Nessa época já era bem conhecido que um modelo muito simples de $3N$ osciladores harmônicos clássicos independentes, com energia total U , previa um calor específico molar da forma $c_V = 3R$, em concordância com a lei experimental de Dulong-Petit. No entanto, também se conheciam vários materiais, como o carbono na forma de diamante, em que o calor específico molar variava com a temperatura e era menor do que $3R$ à temperatura ambiente. Einstein considera então um modelo de $3N$ osciladores com energias discretas (quantizados) e utiliza o “método de Boltzmann” a fim de encontrar uma expressão para c_V em função da temperatura e explicar os dados experimentais para o diamante.

De acordo com a ideia de Einstein, mas utilizando o método original de Planck, vamos considerar um modelo cristalino composto por $3N$ osciladores independentes. Cada oscilador pode ter energia $0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$ e assim por diante, em que $h\nu$ é um "quantum" fundamental de energia, h é uma constante (que ficou conhecida como constante de Planck) e ν é a frequência básica de oscilação. Dada a energia total E , temos que distribuir $M = E/(h\nu)$ "quanta" de energia pelos $3N$ osciladores.

(i) Vamos usar o método de Planck para contar o número de configurações dos osciladores associados à radiação eletromagnética (veja a segunda seção do artigo de Planck, traduzido para o português, publicado em Rev. Bras. Ens. Fís. **22**, 538-542, 2000). Nesse contexto, mostre que o número de configurações microscópicas acessíveis ao modelo elástico, com $3N$ osciladores independentes e energia total E , é dado por

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

(ii) A partir de Ω , escreva uma expressão para a entropia por átomo,

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

em que k_B é a constante de Boltzmann e $u = E/N$ é a energia por átomo.

(iii) Utilize a expressão anterior para obter a energia por átomo $u = u(T)$ em função da temperatura absoluta T .

(iv) Obtenha uma expressão para o calor específico $c_V = c(T)$ em função da temperatura. Esboce um gráfico de c_V contra a temperatura T (é interessante construir esse gráfico em termos das variáveis adimensionais c_V/k_B e T/θ_E , em que $\theta_E = h\nu/k_B$ é conhecida como “temperatura de Einstein”). Indique com clareza os valores de c_V nos limites de baixas ($T \ll \theta_E$) e altas ($T \gg \theta_E$) temperaturas. Compare os seus resultados com a lei de Dulong-Petit.

5- Mostre que o volume V_3 de uma esfera de raio R num espaço tridimensional pode ser escrito na forma

$$V_3 = C_3 R^3,$$

em que C_3 é uma constante (qual a expressão de C_3 ?). Portanto, o volume da coroa esférica de raio R e espessura δR (com $\delta R \ll R$) no espaço tridimensional é dado por

$$\delta V_3 = 3C_3 R^2 \delta R.$$

(i) Utilize essas expressões para obter o volume do espaço de fase associado a um sistema clássico de 3 partículas livres, de mesma massa m , em uma

dimensão, dentro de uma “caixa cúbica” de lado L , com energia entre E e $E + \delta E$ (com $\delta E \ll E$).

(ii) Qual seria o volume acessível no novo espaço de fase se tivéssemos 4 partículas? Obtenha o hipervolume de uma hiperesfera de raio R num espaço quadrimensional.

Nota: o volume da hiperesfera num espaço n -dimensional pode ser obtido através de pequenas manipulações com a integral

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

em que α é uma constante positiva.

Para obter a forma correta da entropia por partícula (no limite termodinâmico) de um sistema de N partículas num volume V , isto é, para obter a dependência correta com o número de partículas, é necessário dividir o “volume acessível” $\Omega(E, V, N; \delta E)$ por $N!$ antes de tomar o limite. Essa é a famosa “correção de contagem correta”, introduzida por Boltzmann, e 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 ...).

6- 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 duas restrições,

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

Utilize o método dos multiplicadores de Lagrange para encontrar o termo máximo da soma. No limite termodinâmico ($E, N \rightarrow \infty$, com E/N fixo) 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 ocupação que corresponde ao termo máximo da soma.

Introduzindo a notação

$$P_j = \frac{\tilde{N}_j}{N},$$

que corresponde ao número (médio) de ocupação do nível de energia E_j , também podemos escrever

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

que conduz à famosíssima fórmula da entropia de Boltzmann-Gibbs-Shannon

....

Considerando um gás ideal monoatômico, com energia interna $U = 3Nk_B T/2$, tome o limite do contínuo a expressão da entropia de Boltzmann-Gibbs. Isto é, faça

$$\sum_j \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z,$$

com

$$P_j \rightarrow \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right],$$

e mostre que a dependência da entropia por partícula com a temperatura é dada por uma expressão da forma

$$s = \frac{3}{2} k_B \ln T + \text{constante}.$$

versão de 17/09/2023