# Física Estatística

## Introdução

Vitor Oguri

Departamento de Física Nuclear e Altas Energias (DFNAE)
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

16 de setembro de 2018

# Sumário

1. Introdução
   - Sistemas macroscópicos
   - Abordagem estatística
   - Conceitos básicos
2. Elementos de Termodinâmica
   - Variáveis e equações de estado
   - Leis da Termodinâmica
   - Potencial químico
   - Gases ideais degenerados
3. Sugestões de leitura

uerj/*ogo*

# Teorias para sistemas macroscópicos

- Termodinâmica: descrição de sistemas em interação com a vizinhança, ou campos externos, a partir de relações (leis e equações de estado) entre poucos parâmetros macroscópicos (variáveis de estado) – Joule, Carnot, Clapeyron, Mayer, Helmholtz, Kelvin, Clausius, Maxwell, Nernst, Duhem, Massieu, Planck, Gibbs.
- Teoria Cinética: gases são constituídos por moléculas que só interagem durante pequenos períodos de colisões aleatórias (caos molecular) – Boyle, Clausius, Maxwell, Boltzmann.
- Física Estatística: variáveis de estado representam valores médios de grandezas que flutuam quando um sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico – Clausius, Maxwell, Boltzmann, Planck, Gibbs, Einstein, Bose, Fermi, Dirac.

jogo

# Abordagem estatística

- descrição probabilística condicionada às leis da Mecânica Clássica, do Eletromagnetismo ou da Mecânica Quântica
- determinação (previsão) dos valores dos parâmetros macroscópicos de um sistema, das equações de estados, e das próprias leis da Termodinâmica para processos reversíveis
- todo sistema macroscópico possui um grande número de níveis de energia, associados a um grande número de estados (muitos graus de liberdade)
- em situações de equilíbrio, a probabilidade de ocorrência de qualquer estado, praticamente, não depende do tempo
- as incertezas relativas associadas aos diversos parâmetros de um sistema em equilíbrio são tão pequenas, que as previsões são praticamente "exatas"

# Conceitos básicos

- Microestado: coleção de variáveis dinâmicas (posição, *momentum*, *spin*, ...) associadas aos constituintes de um sistema, em um dado instante.
- Macroestado: coleção de parâmetros macroscópicos (pressão, volume, temperatura, ...) que correspondem a vários microestados.
- Reversibilidade: evolução de um sistema por uma sucessão de estados de equilíbrio (processos quase-estáticos com efeitos dissipativos praticamente desprezíveis).

# Variáveis de estado

## extensivas

- número de partículas ($N$)
- entropia ($S$)
- volume ($V$)
- magnetização ($\mathcal{M}$)
- polarização ($\mathcal{P}$)
- energia interna ($U$)

## intensivas

- potencial químico ($\mu$)
- temperatura ($T$)
- pressão ($P$)
- campo magnético ($H$)
- campo elétrico ($E$)
- densidade de energia ($u$)

## propriedades

- capacidade térmica ($C$)
- calor específico ($c$)
- susceptibilidade ($\chi$)

# Equações de estado

- equação de Clapeyron:

$$\begin{cases} PV = nRT \quad n = \frac{N}{N_A} \quad R \simeq 8.315 \text{ J/mol.K} \simeq 1.986 \text{ cal/mol.}^\circ\text{C} \\ PV = NkT \qquad\qquad\qquad k = \frac{R}{N_A} \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \end{cases}$$

- lei de Curie: $M = C\frac{\mathcal{H}}{T}$ ($C$ – constante de Curie)

- lei de Stefan-Boltzmann: $u = aT^4$

- equação de Langevin: $P = Np\mathcal{L}(a)$

$$a = \frac{p\mathcal{E}}{kT} \qquad \mathcal{L}(a) = \coth a - \frac{1}{a}$$

# 1ª lei da Termodinâmica

## variação da energia interna ($U$) de um sistema

$$\begin{cases} \text{trabalho}(W) : \int P\,\mathrm{d}V, \int B\,\mathrm{d}\mathcal{M} \\ \\ \text{calor}(Q) : C\,\Delta T \quad \text{(não envolve qualquer tipo de trabalho nem ganho ou perda de partículas)} \end{cases}$$

- a capacidade térmica ($C$) é uma medida da resistência à variação de temperatura ao receber ou ceder calor
- enquanto a energia interna ($U$) é uma variável de estado extensiva, o calor ($Q$) e o trabalho ($W$) são quantidades definidas apenas quando há a variação do estado de um sistema, ou seja, dependem dos processos envolvidos (isotérmicos, isométricos, isobáricos, adiabáticos, isentrópicos, . . . )

jogo

# 1ª lei da Termodinâmica

## 1ª lei da Termodinâmica (Helmholtz - 1847)

$$\Delta U = Q - W \implies \begin{cases} \Delta U = 0 \text{ (sistema isolado)} \\ \\ \Delta U = -W_{\text{adiab.}} \text{ (processos adiabáticos )} \end{cases}$$

A energia interna de um sistema isolado é constante

uerj/ogo

# 2ª lei da Termodinâmica

## Entropia e irreversibilidade

- a entropia ($S$) é a variável de estado que caracteriza a irreversibilidade dos fenômenos macroscópicos
- a variação da entropia de um sistema fechado ao receber ou ceder reversivelmente uma pequena quantidade de calor ($Q$) à temperatura $T$ é dada por

$$\Delta S = \left.\frac{Q}{T}\right|_{\text{rev.}} \qquad \text{(Clausius - 1854)}$$

- do mesmo modo que a energia interna, a entropia é definida a menos de uma constante, ou seja, apenas variações de energia e entropia são determinadas pela Termodinâmica

## 2ª lei da Termodinâmica

- a variação de entropia de um sistema isolado devido a processos naturais nunca é negativa
- a entropia de um sistema isolado nunca decresce

$$\Delta S \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad S_{\text{final}} \geq S_{\text{inicial}}$$

- O equilíbrio de um sistema isolado é um estado de máxima entropia

## 1ª e 2ª leis da Termodinâmica

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - \mathrm{d}W$$

- como a entropia é uma variável de estado, pode-se calcular a variação de entropia de um sistema em qualquer processo (reversível ou irreversível), a partir de um processo reversível concebível que leve o sistema do estado inicial ao estado final, determinando-se a variação de energia interna e o trabalho para realizar tal processo

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\mathrm{d}V$$

uerj/ogo

# Capacidade térmica e calor específico

## Capacidade térmica

$$\begin{cases} dQ_{\text{rev}} = dU + P\,dV = d(U+PV) - V\,dP = T\,dS \\ C_V = \dfrac{dQ}{dT}\Big|_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0 \\ C_P = \dfrac{dQ}{dT}\Big|_P = \dfrac{\partial}{\partial T}(U+PV)\Big|_P = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P > 0 \end{cases}$$

uerj/ogo

# Capacidade térmica e calor específico

## Calores específicos

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{(calor específico)} \qquad c_m = \frac{C}{n} \quad \text{(calor específico molar)}$$

## calores específicos de alguns sólidos

| Substância | $c$ (cal/g$^\circ$C) | $\mu$(g/mol) | $c_m$ (cal/mol$^\circ$C) |
|---|---|---|---|
| Alumínio | 0.215 | 27.0 | 5.81 |
| Carbono | 0.121 | 12.0 | 1.45 |
| Cobre | 0.0923 | 63.5 | 5.86 |
| Chumbo | 0.0305 | 207.0 | 6.31 |
| Prata | 0.0564 | 108.0 | 6.09 |
| Tungstênio | 0.0321 | 184.0 | 5.91 |

jlogo

# Variação do calor específico molar com a temperatura

## Relação de Mayer

$$c_P - c_V = R$$

## Relação entre os calores específicos molares de alguns gases

| Gás | $c_P$ (J/mol.K) | $c_V$ (J/mol.K) | $c_P - c_V$ (J/mol.K) | $\gamma = c_P/c_V$ |
|---|---|---|---|---|
| He | 20.9 | 12.6 | 8.3 | 1.659 |
| Ar | 20.9 | 12.5 | 8.4 | 1.672 |
| Hg | 20.9 | 12.5 | 8.4 | 1.672 |
| $O_2$ | 29.3 | 20.9 | 8.4 | 1.402 |
| CO | 29.3 | 21.0 | 8.3 | 1.395 |
| $Cl_2$ | 34.1 | 25.1 | 9.0 | 1.359 |
| $SO_2$ | 40.6 | 31.4 | 9.2 | 1.293 |
| $C_2H_6$ | 51.9 | 43.1 | 8.8 | 1.204 |

j/ogo

## Potencial químico

$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dN_i \qquad \text{Gibbs (1875)}$$

$N_i$ é o número de partículas do tipo $i$, e $\mu_i$ é o potencial químico associado, que representa a energia necessária para variar de uma unidade o número de partículas do tipo $i$.

A energia interna ($U$) de um sistema, para um processo reversível, é uma função monotonicamente crescente da entropia ($S$).

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X = T > 0$$

$X$ representa o volume ($V$), a magnetização ($\mathcal{M}$), a polarização ($\mathcal{P}$), o número de partículas ($N$) ou qualquer outra grandeza extensiva associada ao trabalho realizado pelo sistema sobre o meio externo.

jogo

- A 3ª lei, enunciada originalmente por W. Nernst, em 1906, só é evocada quando se necessita tabular valores absolutos da entropia, ou se trabalha em baixas temperaturas.
- Segundo Nernst, o fato do calor específico tender a zero com a temperatura, decorre da hipótese de que qualquer variação de entropia também tende a cessar quando a temperatura de um sistema se aproxima lentamente do zero absoluto.
- Desse modo, pode-se considerar que o valor da entropia a 0 K é uma constante arbitrária.
- De acordo com Planck, levando-se em conta o comportamento quântico dos sistemas essa constante tem valor nulo.

**3ª lei da Termodinâmica**

A entropia de qualquer sistema se anula quando sua temperatura se aproxima lentamente de 0 K.

# Sugestões de leitura

M. J. de Oliveira
*Termodinâmica*
Ed. Livraria da Física, 2ed., 2012.

R. Bowley & M. Sanchez
*Introductory Statistical Mechanics*
Oxford University Press, 2ed., 2010.

C. Kittel & H. Kroemer
*Thermal Physics*
Freeman and Company, 2ed., 1980.

F. Mandl
*Statistical Physics*
Wiley, 2ed., 1988.