



Lista 03

Ensemble Microcanônico

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA
4302401 - MECÂNICA ESTATÍSTICA
SÍLVIO R. A. SALINAS
3 DE AGOSTO DE 2023

Bruno Gehlen F. da Silva
Nº USP 12556980
brunogfdsilva@usp.br

Instituto de Física - USP
Rua do Matão, N. 1371, CEP 05508-090
Cidade Universitária, São Paulo - Brasil

Conteúdo

1	Questão 1	1
1.1	Item (i)	1
1.2	Item (ii)	2
1.3	Item (iii)	2
1.4	Item (iv)	3
2	Questão 2-	4
3	Questão 3-	6
4	Questão 4-	9
4.1	Item (i)	9
4.2	Item (ii)	10
4.3	Item (iii)	10
4.4	Item (iv)	10
5	Questão 5-	12
5.1	Item (i)	12
5.2	Item (ii)	13
6	Questão 6-	14

Questão 1

O número de estados microscópicos de um sistema termodinâmico simples é dado pela expressão

$$\Omega_1 = C_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right)^{\frac{5}{2}N_1} \left(\frac{V_1}{N_1} \right)^{N_1},$$

em que $E_1 = 8.3KJ$ é a energia interna, $N_1 = 6.0 \times 10^{23}$ é o número de partículas, V_1 é o volume, e o prefator C_1 não depende da energia e nem do volume (embora seja dependente de N_1). Use o valor $R = 8.3J/K \times mol$ para a constante universal dos gases e $A = 6.0 \times 10^{23}$ para o número de Avogadro.

Item (i)

Escreva uma expressão para a entropia desse sistema. Obtenha o valor da temperatura T_1 .

Resposta:

Sabe-se que a *Entropia por mol* de um sistema é primordialmente dada por

$$s = k_B \ln \Omega(E_1, N_1, V_1)$$

onde sabe-se que a *Constante de Boltzmann* (k_B) é dada por $k_B = R/A$, sendo R a *Constante dos Gases Ideais* e A o *Número de Avogadro*. Sendo assim, por meio dessa relação:

$$\begin{aligned} S = k_B \ln \Omega(E_1, N_1, V_1) &= \frac{R}{A} \ln \left[C_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right)^{\frac{5}{2}N_1} \left(\frac{V_1}{N_1} \right)^{N_1} \right] \\ &= \frac{R}{A} \left[\ln C_1 + \ln \left(\frac{E_1}{N_1} \right)^{\frac{5}{2}N_1} + \ln \left(\frac{V_1}{N_1} \right)^{N_1} \right] \\ &= \frac{R}{A} \left[\ln C_1 + \frac{5}{2}N_1(\ln E_1 - \ln N_1) + N_1(\ln V_1 - \ln N_1) \right] \\ &\Rightarrow S_1 = \frac{R}{A} \left\{ \ln C_1 + N_1 \left[\frac{5}{2}(\ln E_1 - \ln N_1) + (\ln V_1 - \ln N_1) \right] \right\} \end{aligned}$$

onde $S = S(E_1, N_1, V_1)$. Agora, pelas equações de estado, é possível obter que

$$dS = \frac{1}{T}dE + \dots = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \dots \Rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$$

e portanto, tem-se que

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial}{\partial E_1} \frac{R}{A} \left\{ \ln C_1 + N_1 \left[\frac{5}{2} (\ln E_1 - \ln N_1) + (\ln V_1 - \ln N_1) \right] \right\}$$

onde os termos que não dependem de E somem, sobrando apenas

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial}{\partial E_1} \left(\frac{5R}{2A} N_1 \ln E_1 \right) = \frac{5RN_1}{2A} \frac{1}{E_1} \Rightarrow T_1 = \frac{2A}{5RN_1} E_1$$

Aplicando os valores fornecidos, é possível encontrar que $T_1 = 400K$.

Item (ii)

Considere agora um segundo sistema simples, com número de estados microscópicos dado por

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

em que $E_2 = 58.1KJ$, $N_2 = 8N_1 = 4.8 \times 10^{24}$, e o prefator C_2 depende apenas de N_2 . Qual a temperatura T_2 desse segundo sistema

Resposta:

Fazendo o análogo para o segundo sistema, encontra-se que

$$S_2 = \frac{R}{A} \left\{ \ln C_2 + N_2 \left[\frac{7}{2} (\ln E_2 - \ln N_2) + (\ln V_2 - \ln N_2) \right] \right\} \Rightarrow T_2 = \frac{2A}{7RN_2} E_2$$

e portanto, novamente aplicando os valores fornecidos, é encontrado que $T_2 = 250K$.

Item (iii)

Suponha que esses sistemas sejam colocados em contato térmico, isto é, que a energia de cada sistema possa variar, mas com 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?

Resposta:

No equilíbrio térmico, tem-se que $T_1 = T_2 = T$, e sabendo as equações de energia encontradas

no último item, somadas à conservação de energia ($E_0 = 66.4KJ$), tem-se portanto

$$T_1 = \frac{2}{5} \frac{A}{RN_1} E_1 = T_2 = \frac{2}{7} \frac{A}{RN_2} E_2 = T \Rightarrow T = \frac{E_0}{R} \frac{2}{61} = 262.30K$$

Sabendo a temperatura, é possível aplicar nas equações de energia citadas, obtendo assim

$$\boxed{E_1 = \frac{5}{2} \frac{R}{A} N_1 T = 5.44KJ} \quad \boxed{E_2 = \frac{7}{2} \frac{R}{A} N_2 T = 60.96KJ}$$

Item (iv)

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?

Resposta:

Para verificar a reversibilidade do sistema, é possível analisar se a variação de entropia do processo. Sendo assim, tem-se que, a partir de $dS = 1/T dU + p/T dV$, para cada sistema:

$$\Delta S = \int_o^f dS = \int_o^f \frac{1}{T} dE + \int_o^f \frac{p}{T} dV = \int_o^f \frac{1}{T} dE$$

Como a entropia é aditiva, tem-se que a variação total de entropia nesse processo é

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{5}{2} \frac{RN_1}{A} \int \frac{1}{E_1} dE + \frac{7}{2} \frac{RN_2}{A} \int \frac{1}{E_2} dE \\ &= \frac{5}{2} \frac{RN_1}{A} \ln \frac{E_1^f}{E_1^o} + \frac{7}{2} \frac{RN_2}{A} \ln \frac{E_2^f}{E_2^o} = \frac{R}{2A} \left(5N_1 \ln \frac{E_1^f}{E_1^o} + 7N_2 \ln \frac{E_2^f}{E_2^o} \right) > 0 \end{aligned}$$

Por ser positiva, é possível concluir que **o processo é irreversível**.

Doravante, pela extensividade da entropia, $\lambda S(E, V, N) = S(\lambda E, \lambda V, \lambda N)$, tomando $\lambda = N_i$ na entropia de ambos os sistemas, é possível encontrar que:

$$\frac{1}{N_i} S_i = \frac{R}{AN_i} \ln C_i + f(e_i, v_i)$$

onde $e = E/N$ e $v = V/N$, e f está em função de ambos. Portanto, para que a entropia seja devidamente extensiva, é preciso que $\lambda \ln C_i(N_i) = \ln C_i(\lambda N_i)$, indicando que os prefatores devem ter dependência com os números de partículas da forma $C_i = K^{N_i}$, sendo K uma constante.

Questão 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”).

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

Será que a compressibilidade isotérmica, dada por

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

pode assumir valores negativos?

Resposta:

Para encontrar $p = p(T, v)$, é possível encontrar a entropia do sistema, dada por $s = (1/N)k_B \ln \Omega$. Em busca do número de microestados do sistema, tem-se que

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

onde N é o número total de partículas clássicas e N_1 o número de partículas no estado excitado, e portanto, $N - N_1$ as partículas no estado fundamental.

Sabendo que a energia total E será $E = \epsilon N_1$, tem-se que $N_1 = E/\epsilon$. Sendo assim, aplicando em Ω e em busca da entropia, auxiliado pela Expansão Assintótica de Stirling:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} = \ln N! - \ln N_1 - \ln (N - N_1)! = \ln N! - \ln \frac{Ev^\gamma}{a} - \ln \left(N - \frac{Ev^\gamma}{a} \right)! \\ &= N \ln N - \cancel{N} - \left[\left(\frac{Ev^\gamma}{a} \right) \ln \frac{Ev^\gamma}{a} - \cancel{\frac{Ev^\gamma}{a}} \right] - \left[\left(N - \frac{Ev^\gamma}{a} \right) \ln \left(N - \frac{Ev^\gamma}{a} \right) - \left(\cancel{N} - \cancel{\frac{Ev^\gamma}{a}} \right) \right] \\ &= N \ln N - \left(\frac{Ev^\gamma}{a} \right) \ln \frac{Ev^\gamma}{a} - \left[\left(N - \frac{Ev^\gamma}{a} \right) \ln \left(N - \frac{Ev^\gamma}{a} \right) \right] \\ &\Rightarrow \frac{1}{N} \ln \Omega = \ln N - \frac{1}{N} \left(\frac{Ev^\gamma}{a} \right) \ln \frac{Ev^\gamma}{a} - \left[\left(1 - \frac{1}{N} \frac{Ev^\gamma}{a} \right) \ln \left(N - \frac{Ev^\gamma}{a} \right) \right] \end{aligned}$$

Para o limite termodinâmico, onde $N, E \rightarrow \infty$ e $u = E/N$, é possível encontrar que

$$\lim_{N, E \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \Omega = \left(\frac{uv^\gamma}{a} \right) \ln \frac{uv^\gamma}{a} - \left[\left(1 - \frac{uv^\gamma}{a} \right) \ln \left(1 - \frac{uv^\gamma}{a} \right) \right]$$

e assim, por fim, encontra-se a entropia

$$s = k_B \lim_{N, E \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \Omega = k_B \left[\left(\frac{uv^\gamma}{a} \right) \ln \frac{uv^\gamma}{a} - \left(1 - \frac{uv^\gamma}{a} \right) \ln \left(1 - \frac{uv^\gamma}{a} \right) \right]$$

Conhecendo a entropia, é possível relaciona-la a partir das suas equações de estado:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{p}{T} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{1}{T}$$

Sendo assim:

$$p = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \frac{1}{\partial_u s} = \frac{k_B u \gamma v^{\gamma-1}}{a} \ln \left(\frac{a}{uv^\gamma} - 1 \right) \cdot \left(\frac{a}{k_B v^\gamma} \ln \left(\frac{a}{uv^\gamma} - 1 \right) \right)^{-1}$$

$$\Rightarrow p = \frac{\gamma a}{v^{\gamma+1}} \frac{e^{-a/k_B T v^\gamma}}{e^{-a/k_B T v^\gamma} + 1}$$

Agora, tomando a compressibilidade isotérmica

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{T(e^{-a/k_B T v^\gamma} + 1)^2}{\gamma v^{-1-2\gamma}} \frac{1}{((\gamma + 1)k_B T v^\gamma (e^{-a/k_B T v^\gamma} + 1) - \gamma a e^{-a/k_B T v^\gamma})}$$

Analisando os termos da compressibilidade, é possível concluir que é muito pouco provável que ela possa assumir valores negativos.

Questão 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.

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 de 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.

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

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?

Resposta:

Manipulando o hamiltoniano e sabendo da sua restrição, tem-se que

$$E \leq \mathcal{H} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2m} [p_j^2 + x_j^2] \leq E + \delta E$$

onde $x = \sqrt{mk}q_j$ e portanto $q = x/\sqrt{mk}$. Obtém-se então que

$$2mE \leq \sum_{j=1}^{3N} [p_j^2 + x_j^2] \leq 2m(E + \delta E) \Rightarrow R = \sqrt{2mE}$$

Então, para o volume do espaço de fase, sabendo que para N muito grande $3N - 1 \approx 3N$, tem-se que

$$\begin{aligned} d\omega_{3N} &= dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \Rightarrow \\ \Omega_{3N} &= \iint_{2mE \leq p_j^2 + q_j^2 \leq 2m(E + \delta E)} d\omega_{3N} = dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \\ &= (mk)^{-3N/2} \iint_{2mE \leq p_j^2 + q_j^2 \leq 2m(E + \delta E)} \prod_{j=1}^{3N} dp_j dx_j \\ &= 2^{3N} \left(\frac{m}{k}\right)^{3N/2} \mathcal{K}_N \frac{E^{3N-1/2}}{2E^{1/2}} dE \approx C_N E^{3N} \\ &\Rightarrow \boxed{\Omega(E, N) \sim C_N E^{3N}} \text{ onde } \boxed{\alpha = 3} \end{aligned}$$

Agora, para a entropia, calculando $1/N \ln \Omega$, tem-se

$$\frac{1}{N} \ln \Omega = \frac{1}{N} \ln C_N E^{3N} = \frac{1}{N} \ln C_N + 3 \ln N + 3 \ln u$$

Aplicando o limite termodinâmico, finalmente obtém-se

$$\lim_{N, E \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \Omega(E, N) \Rightarrow \boxed{s = \alpha k_B \ln u + c}$$

Em busca de encontrar energia interna e entropia em função da temperatura, utilizando a definição termodinâmica de temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{3k_B}{u} \Rightarrow \boxed{u(T) = 3k_B T}$$

e aplicando na entropia, obtém-se que $\boxed{s(T) = 3k_B \ln T + 3k_B(\ln 3 + \ln k_B) + c = 3k_B \ln T + C}$. Os gráficos de ambas funções estão representados abaixo:

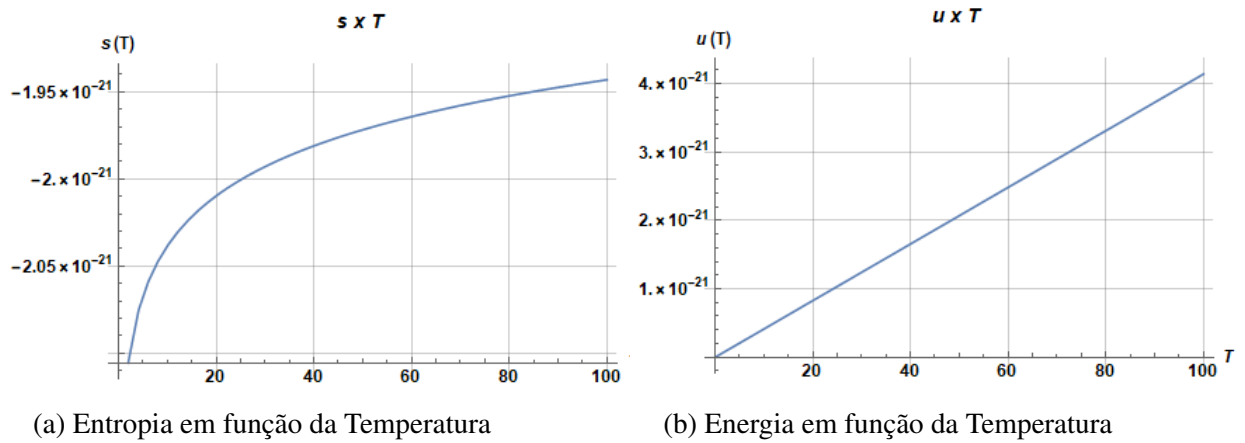


Figura 1: Funções da Temperatura

Por fim, sabe-se que o Calor Específico é dado por

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \boxed{c_v = 3k_B}$$

Nota-se que o problema está na constância do calor específico, que não é obedecida para valores muito baixos de temperatura. É possível corrigir tal problema sabendo que é possível admitir que a energia dos osciladores pode ser quantizada, sempre admitindo em paralelo que são independentes.

Questão 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, com calor específico molar variando com a temperatura e menor do que $3R$ à temperatura ambiente. Einstein considera 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.

Item (i)

Usando o método de Planck para contar o número de configurações dos osciladores associados à radiação eletromagnética. Nesse contexto, mostre que o número de configurações microscópicas acessíveis ao modelo elástico, com $3N$ osciladores independentes e energia total E , é dado por

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

Resposta:

Devido à quantização da energia, é possível distribuir quantas $E/h\nu$ para $3N - 1$ osciladores, e sendo assim, binomialmente:

$$\Omega = \Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \Rightarrow \boxed{\Omega(E, N) = \frac{(3N + E/h\nu - 1)!}{(3N - 1)!(E/h\nu)!}}$$

Item (ii)

A partir de Ω , escreva a expressão para a entropia por átomo,

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

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

Resposta:

Inicialmente, tomando o $\ln \Omega$ e realizando a Expansão Assintótica de Stirling:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln \frac{(3N + E/h\nu - 1)!}{(3N - 1)!(E/h\nu)!} = \ln (3N + E/h\nu - 1)! - \ln (3N - 1)! - \ln (E/h\nu)! \\ &= \left(3N + \frac{E}{h\nu} - 1\right) \ln \left(3N + \frac{E}{h\nu} - 1\right) - (3N - 1) \ln (3N - 1) - \left(\frac{E}{h\nu}\right) \ln \left(\frac{E}{h\nu}\right) \end{aligned}$$

Para os limites termodinâmicos, com $s = k_B 1/N \lim_{n \rightarrow \infty} \ln \Omega$, tem-se

$$\boxed{s = \lim_{N, E \rightarrow \infty} k_B \frac{1}{N} \ln \Omega = k_B \left[\left(3 + \frac{u}{h\nu}\right) \ln \left(3 + \frac{u}{h\nu}\right) - \left(\frac{u}{h\nu}\right) \ln \left(\frac{u}{h\nu}\right) \right]}$$

Item (iii)

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

Resposta:

Sabendo a definição termodinâmica da temperatura citada na questão anterior ($1/T = \partial s / \partial u$), obtém-se que

$$\frac{\partial s}{\partial u} = \frac{1}{T} = \frac{k_B}{h\nu} \ln \left(\frac{3h\nu}{u} + 1 \right) \Rightarrow \boxed{u = u(T) = 3h\nu \left(\frac{\exp(-h\nu/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} \right)}$$

Item (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.

Resposta:

Sabendo que $c_v = (\partial u / \partial T)_V$, tem-se que

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{3h^2\nu^2}{k} \left(\frac{2 \exp(hT\nu/k_B) - 1}{\exp(hT\nu/k_B) - 1} \right)$$

Elaborando um gráfico de c_v/k_B em função de $Tk_B/h\nu$:

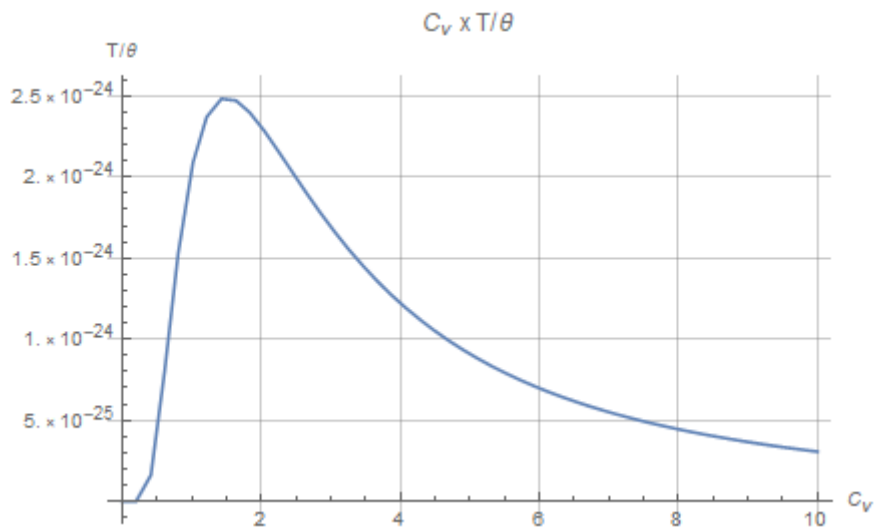


Figura 2: c_v/k_B em função de $Tk_B/h\nu$

Questão 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 de uma coroa esférica de raio R e espessura δR (com $\delta R \ll R$) no espaço tridimensional é dado por

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

Resposta:

Sabendo que $V_{\text{esfera}} = 4/3\pi R^3$, deduz-se que $C_3 = 4/3\pi$. Tal volume pode ser obtido integrando volumetricamente em coordenadas esféricas:

$$\int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r^2 \sin \theta^2 d\phi d\theta dr$$

e derivando em relação a R , tem-se que a área é dada por $\delta V = 3C_3 R^2 \delta R$.

Item (i)

Utilize essa expressão 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” de comprimento L , com energia entre E e $E + \delta E$ (com $\delta E \ll E$).

Resposta:

Sabendo que as partículas não interagem, sabe-se que a hamiltoniana está entre os níveis de energia:

$$2mE \leq p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 \leq 2m(e + \delta E)$$

Integrando um elemento de hipervolume:

$$\int_{\Omega_6} d\Gamma_6 = \int_0^L \int_0^L \int_0^L dx_1 dx_2 dx_3 \iiint_{2mE \leq p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 \leq 2m(e + \delta E)} dp_1 dp_2 dp_3$$

Sabendo que $R = (2mE)^{1/2}$, e portanto

$$\delta R = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{E} \right)^{1/2} \delta E$$

E como provado, o volume é dado por $4\pi R^2 \delta R$, tem-se que

$$\Omega_6 = L^3 4\pi (2m)^{1/2} E^{1/2} \delta E$$

Item (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 quadridimensional.

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 famosa “correção de contagem correta”, introduzida por Boltzmann, é 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 . . .).

Resposta:

Pela manipulação com a integral dada, é possível concluir o volume pode ser dado por

$$I^n(\alpha) = \int \int \dots \int dV_n = \int_0^{\infty} \exp(-\alpha r^2) r^{n-1} dr \int \int \dots \int dA_n,$$

que manipulada, resulta em algo em função da Função Gama:

$$V_n = \int \int \dots \int_0^R r^{n-1} dr dA_n = \dots = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} R^{n-1}$$

$$\Omega_8 = \int \int \int \int_{0,L} \prod_{i=1}^4 dx_i \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E} \dots \int \prod_{i=1}^4 dp_i \Rightarrow \boxed{\Omega_8 = 8\pi^2 m^2 L^4 E \delta E}$$

Questão 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,

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

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

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

em que c é uma constante e N_j é o conjunto de números de ocupação que corresponde ao termo máximo da soma.

Introduzindo a notação

$$P_j = \frac{N_j}{N}$$

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 a famosíssima fórmula da entropia de Boltzmann-Gibbs-Shannon . . .

Considerando um gás ideal, com energia interna $U = \frac{3}{2} N k_B T$, mostre que a dependência da entropia com a temperatura é dada por uma expressão da forma

$$s = -k_B \ln T + \text{constante}$$

Resposta:

Utilizando os Multiplicadores de Lagrange e a Expansão Assintótica de Stirling para maximizar

a soma, ou seja, para maximizar o Logaritmo do Espaço de Fase, defini-se uma função

$$\begin{aligned} f(\{N_j\}, \lambda_1, \lambda_2, E) &= \ln N! - \sum_j \ln N_j! - \lambda_1 \left(N - \sum_j N_j \right) - \lambda_2 \left(E - \sum_j N_j E_j \right) \\ &= N \ln N - \sum_j N_j \ln N_j - \lambda_1 \left(N - \sum_j N_j \right) - \lambda_2 \left(E - \sum_j N_j E_j \right) \end{aligned}$$

Para achar os pontos de máximo (ou mínimo):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial N_j} &= 0 = -\ln \tilde{N}_j - N_j \frac{1}{N_j} + \lambda_1 + \lambda_2 E_j \\ &\rightarrow \ln \tilde{N}_j = -1 + \lambda_1 + \lambda_2 E_j \\ &\rightarrow \tilde{N}_j = \exp(-1 + \lambda_1 + \lambda_2 E_j) \end{aligned}$$

Agora, como $\sum_j \tilde{N}_j = N$, tem-se que

$$\exp(-1 + \lambda_1) \sum_j \exp(\lambda_2 E_j) = N \implies \tilde{N}_j = \frac{N \exp(\lambda_2 E_j)}{\sum_j \exp(\lambda_2 E_j)} \quad (6.0.1)$$

$$\implies \frac{E}{N} = u = \frac{\sum_j E_j \exp(\lambda_2 E_j)}{\sum_j \exp(\lambda_2 E_j)} \quad (6.0.2)$$

Substituindo-a na soma para achar $1/N \ln \Omega$:

$$\frac{1}{N} \ln \Omega(E, N) = \frac{1}{N} \left(N \ln N - N - \sum_j (\tilde{N}_j \ln \tilde{N}_j - \tilde{N}_j) \right) = - \sum_j \frac{\tilde{N}_j}{N} \ln \frac{\tilde{N}_j}{N}$$

E então, para a entropia:

$$s = \lim_{N, E \rightarrow \infty} k_B \frac{1}{N} \ln \Omega(E, N) \Rightarrow \boxed{s = -k_B \sum_j \left(\frac{N_j}{N} \right) \ln \left(\frac{N_j}{N} \right) + c}$$

Por fim, para um gás ideal com $u = 3/2 N k_B T$ e adotando que $Z = \sum_j \exp(-\lambda_2 E_j)$:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_2} = \dots = \frac{3}{2} k_B T \quad \left(\lambda_2 = \frac{1}{k_B T} \right)$$

E retomando à entropia, percebe-se que é possível encontrar $s = -k_B \ln T + c$ onde $c = cte$.