



Lista 04

Ensemble Canônico

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

Exercício 1

Considere um sistema de N partículas clássicas (ou seja, distinguíveis) que podem ser encontradas em três níveis de energia, $\epsilon_1 = 0$, $\epsilon_2 = \epsilon > 0$ e $\epsilon_3 = 2\epsilon$. Suponha que o sistema esteja em equilíbrio com um reservatório térmico a uma temperatura T .

A função canônica de partição é dada por

$$Z = Z(\beta) = \sum_j \exp(-\beta E_j),$$

em que $\beta = 1/(k_B T)$ e o índice j representa uma configuração microscópica do sistema.

Letra (a)

Mostre que Z pode ser escrita como

$$Z(\beta) = \sum_{\substack{N_1, N_2, N_3=0,1,\dots,N \\ \langle N_1+N_2+N_3=N \rangle}} \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} \exp(-\beta\epsilon N_2 - 2\beta\epsilon N_3) = Z_1^N.$$

Qual é a expressão de Z_1 ?

Resposta:

Tomando o gás com N partículas, distribuídas em 3 estados de energia que somados dão a energia total do sistema: N_1 partículas com $E_1 = 0$, N_2 partículas com $E_2 = \epsilon > 0$ e N_3 partículas com $E_3 = 2\epsilon$ ($N_1 \cdot 0 + N_2 \cdot \epsilon + N_3 \cdot 2\epsilon = E$), e sabendo que a função de partição é definida por $\sum_j \exp(-\beta E_j)$, é possível levar em conta um “fator de degenerescência” devido à soma de termos repetidos, é possível descrevê-la como $Z = \Omega(N) \exp(-\beta E)$, onde Ω é o número de microestados do sistema em função do número de partículas. Portanto:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_j \exp(-\beta E_j) = \sum_N \Omega_N \exp(-\beta E) \\ &= \sum_N \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} \exp[-\beta(N_1 \cdot 0 + N_2 \cdot \epsilon + N_3 \cdot 2\epsilon)] \\ &\Rightarrow \boxed{Z(\beta) = \sum_N \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} \exp[-\beta\epsilon N_2 - 2\beta\epsilon N_3]} \end{aligned}$$

e analisando que Z pode ser uma expansão trinomial, é possível decompô-la em

$$Z(\beta) = [\exp(0)]^{N_1} [\exp(-\beta\epsilon)]^{N_2} [\exp(-2\beta\epsilon)]^{N_3} = [1 + \exp(-\beta\epsilon) + \exp(-2\beta\epsilon)]^N = Z_1^N$$

$$\Rightarrow \boxed{Z_1 = [1 + \exp(-\beta\epsilon) + \exp(-2\beta\epsilon)]}$$

Letra (b)

Em função da temperatura, obtenha expressões para a energia interna por partícula, $u = u(T)$, e a entropia por partícula, $s = s(T)$.

Resposta:

Sabendo que no limite termodinâmico, $\langle E_j \rangle = U = -\partial/\partial\beta(\ln Z)$, tem-se que

$$u = u(T) = \frac{U}{N} = \frac{1}{N} \lim_{N,V \rightarrow \infty} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \lim_{N,V \rightarrow \infty} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \Rightarrow \boxed{u(T) = \frac{\epsilon \left(e^{-\frac{\epsilon}{T k_B}} + 2 \right)}{e^{-\frac{\epsilon}{T k_B}} + e^{-\frac{2\epsilon}{T k_B}} + 1}}$$

Para a entropia por partícula, sabe-se que $s = S/N = -\partial/\partial T f$, tem-se que

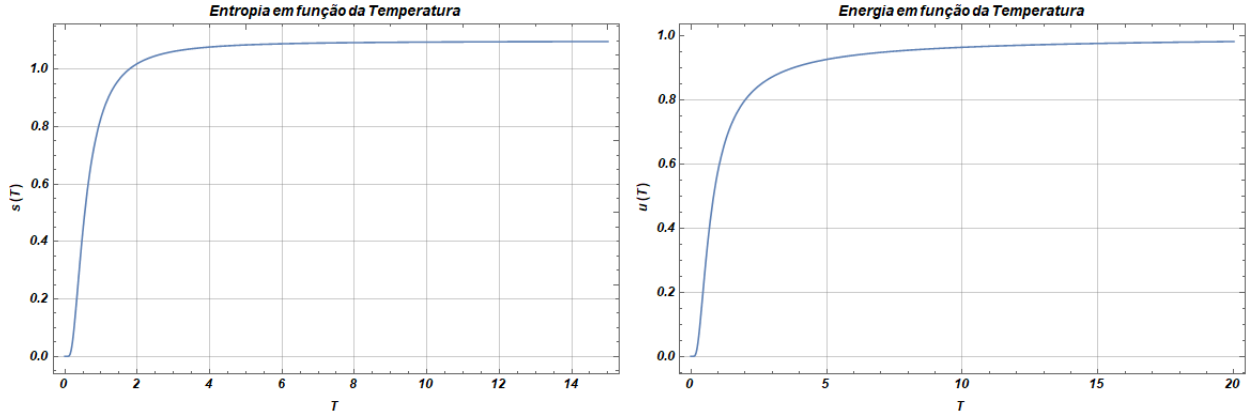
$$s = s(T) = -\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\beta} \ln Z_1 \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{s(T) = \frac{\epsilon \left(e^{-\frac{\epsilon}{T k_B}} + 2 \right)}{T \left(e^{-\frac{\epsilon}{T k_B}} + e^{-\frac{2\epsilon}{T k_B}} + 1 \right)} + \ln \left[e^{-\frac{2\epsilon}{T k_B}} + e^{-\frac{\epsilon}{T k_B}} + 1 \right]}$$

Letra (c)

Esboce gráficos de u e s contra a temperatura T .

Resposta:



(a) Entropia em função da Temperatura.

$T \rightarrow 0, u(T) \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty, u(T) \rightarrow \epsilon$.

(b) Energia em função da Temperatura.

$T \rightarrow 0, u(T) \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty, u(T) \rightarrow \ln 3$.

Figura 1: Funções da Temperatura, considerando $k_B = \epsilon = 1$

Letra (d)

Esboce um gráfico do calor específico contra a temperatura.

Resposta:

Sabendo que $c = \partial u / \partial T$, tem-se que

$$c(T) = \frac{2\epsilon e^{\frac{2}{T k_B}} - \epsilon e^{\frac{\epsilon}{T k_B}} \left(2(\epsilon - 2)e^{\frac{2}{T k_B}} + \epsilon \right)}{T^2 k_B \left(e^{\frac{\epsilon}{T k_B}} + e^{\frac{2}{T k_B}} + 1 \right)^2}$$

com gráfico

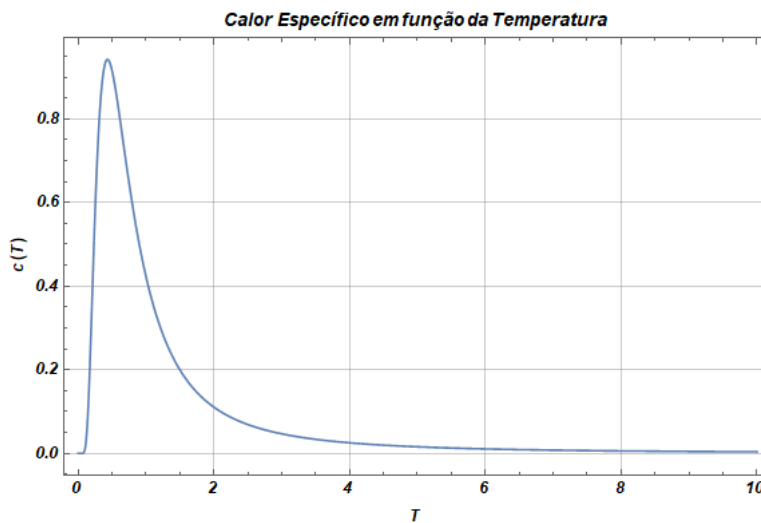


Figura 2: Calor Específico em função da Temperatura, considerando $k_B = \epsilon = 1$

Exercício 2

Considere um sistema clássico de N osciladores harmônicos unidimensionais, localizados nos sítios de uma rede cristalina, definido pelo hamiltoniano

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

em que m é a massa e $k > 0$ é a constante elástica de cada oscilador. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição $Z = Z(\beta)$, com $k_B T = 1/\beta$. Qual a expressão da energia interna por oscilador, $u = u(T)$? Qual a expressão da entropia por oscilador, $s = s(T)$? Qual a expressão do calor específico, $c = c(T)$? Esboce gráficos de u , s e c contra a temperatura.

Resposta:

Em busca de expressar para a função de partição Z , sabe-se que a mesma pode ser definida pela integração do espaço de fase do sistema, e portanto:

$$\begin{aligned} Z &= \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^N dx \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^N dp \exp \left[-\beta \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k x_j^2 \right) \right] \\ &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^N dx \exp \left[\frac{-\beta k x^2}{2} \right] \right)^N \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^N dp \exp \left[\frac{-\beta p^2}{2m} \right] \right)^N \\ &= \left(\frac{2\pi}{\beta k} \right)^{N/2} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{N/2} \Rightarrow \boxed{Z = \left(\frac{2\pi}{\beta} \right)^N \left(\frac{m}{k} \right)^{N/2}} \end{aligned}$$

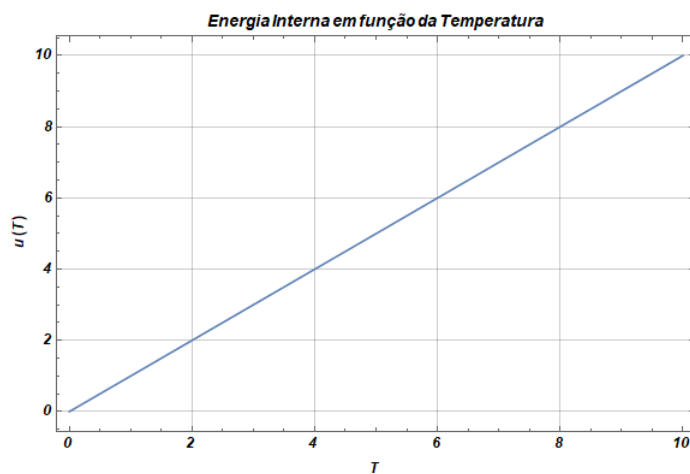
Para a energia interna por oscilador, sabendo que no limite termodinâmico (onde $N, V \rightarrow \infty$) é possível dizer que $u(T) = \langle E_j \rangle = -\partial_\beta Z$. Sabendo que Z pode ser escrito por Z_1^N , conclui-se que

$$\begin{aligned} u = u(T) &= \frac{U}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_1^N}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \\ \text{Considerando } Z_1 &= \frac{2\pi}{\beta} \sqrt{\frac{m}{k}} \Rightarrow \boxed{u(T) = \frac{1}{\beta} = k_B T} \end{aligned}$$

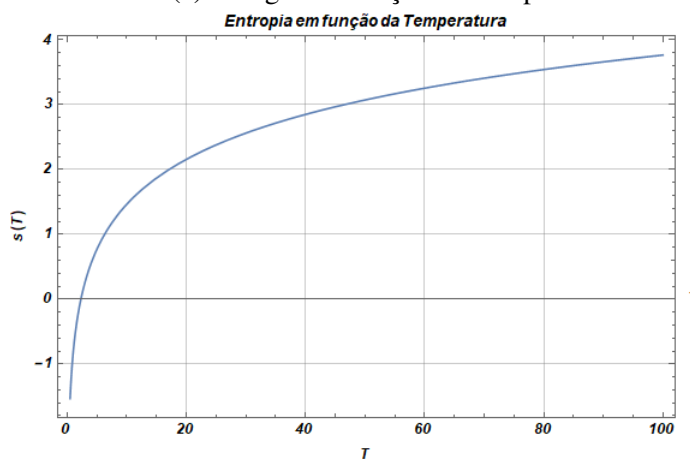
Agora, para a entropia, tem-se que $s(T) = -\partial_T f$, sabendo que $f = -1/N\beta \ln Z$. Portanto:

$$s = s(T) = \frac{S}{N} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{\beta} \ln Z_1 \right) \Rightarrow \boxed{s(T) = k_B [\ln 2\pi (k_B m)^{1/2} T + 1]}$$

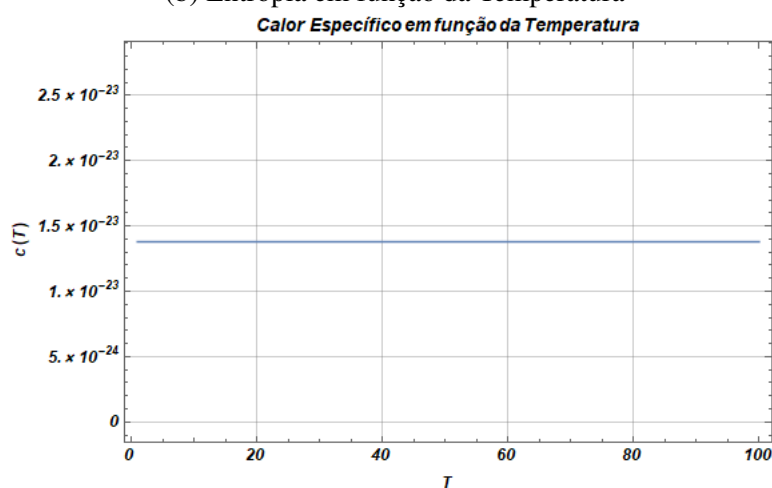
E para o calor específico, sabe-se que $c = c(T) = \partial_T u$, que nesse caso, tem-se que $c = k_B$. Sendo assim, esboçando os gráficos dos 3 itens solicitados:



(a) Energia em função da Temperatura



(b) Entropia em função da Temperatura



(c) Energia em função da Temperatura

Figura 3: Funções da Temperatura, considerando constantes unitárias ($k_B \rightarrow 1.38 \cdot 10^{-23}$ para $c(T)$).

Exercício 3

Vamos agora considerar a versão quântica do mesmo sistema de osciladores harmônicos não interagentes e localizados nos sítios de uma rede unidimensional. Essa é uma versão unidimensional do modelo utilizado por Einstein em 1907 para explicar a variação com a temperatura do calor específico dos sólidos, que foi uma aplicação pioneira da proposta de Planck para que os níveis de energia de cada oscilador sejam dados por

$$\epsilon_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \text{ com } n = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

em que $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , e ω_0 é uma frequência fundamental. Note que estamos incluindo a energia de ponto zero, que não era conhecida na época do trabalho de Einstein.

Letra (a)

Levando em conta que os quanta de energia devem ser indistinguíveis, a função canônica de partição pode ser escrita na forma

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left[-\beta \hbar \omega_0 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) - \beta \hbar \omega_0 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) - \dots - \beta \hbar \omega_0 \left(n_N + \frac{1}{2} \right) \right],$$

em que n_i é o número de quanta do i -ésimo oscilador. Verifique, portanto, que essa função se fatoriza

$$Z = Z_1^N,$$

e obtenha uma expressão para Z_1 (compare com a expressão do trabalho de Einstein de 1907!)

Resposta:

Para escrever a função canônica dos N osciladores unidimensionais, é possível adota-la como

$$Z = \sum_j \exp[-\beta E_j] = \sum_{n_1, \dots, n_N} \exp \left[-\beta \sum_{i=0,1,\dots,N} \hbar \omega_0 \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Realizando os somatórios:

$$Z = \sum_{n_1, \dots, n_N} \left[\prod_{i=0,1,\dots,N} \exp[-\beta \hbar \omega_0] \right] = \left\{ \sum_{i=0,1,\dots,N} \exp \left[-\beta \hbar \omega_0 \left(i + \frac{1}{2} \right) \right] \right\}^N$$

$$\left(\exp \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_0 \right] \right)^N \left(\frac{1}{1 - \exp[\beta \hbar \omega_0]} \right)^N \Rightarrow \boxed{Z_1 = \frac{\exp \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_0 \right]}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega_0]}}$$

Letra (b)

Em função da temperatura T , obtenha expressões para a energia interna por oscilador, $u(T)$, a entropia por oscilador, $s = s(T)$, e o calor específico, $c = c(T)$.

Resposta:

Para a energia interna, é possível dizer que

$$u = u(T) = \frac{U}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_1^N}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \Rightarrow \boxed{u(T) = \frac{1}{2} \omega_0 \hbar \left[2 \coth \left(\frac{\omega_0 \hbar}{k_B T} \right) - 1 \right]}$$

Para a entropia, sabe-se que

$$s = s(T) = \frac{S}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{\beta} \ln Z \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{s(T) = \frac{\omega_0 \hbar \left(2 \coth \left(\frac{\omega_0 \hbar}{k_B T} \right) - 1 \right)}{2T} + k_B \ln \left\{ \frac{1}{4} \left[\operatorname{csch} \left(\frac{\omega_0 \hbar}{2k_B T} \right) + \operatorname{sech} \left(\frac{\omega_0 \hbar}{2k_B T} \right) \right] \right\}}$$

E por fim, para o calor específico, tem-se que

$$\boxed{c(T) = \frac{\partial u(T)}{\partial T} = \frac{2\omega_0^2 \hbar^2}{k_B T^2 \left[\cosh \left(\frac{2\omega_0 \hbar}{k_B T} \right) - 1 \right]}}$$

Letra (c)

Esboce um gráfico de u contra T . Qual a expressão de u no limite clássico ($\hbar \omega_0 \ll k_B T$).

Resposta:

Tem-se que

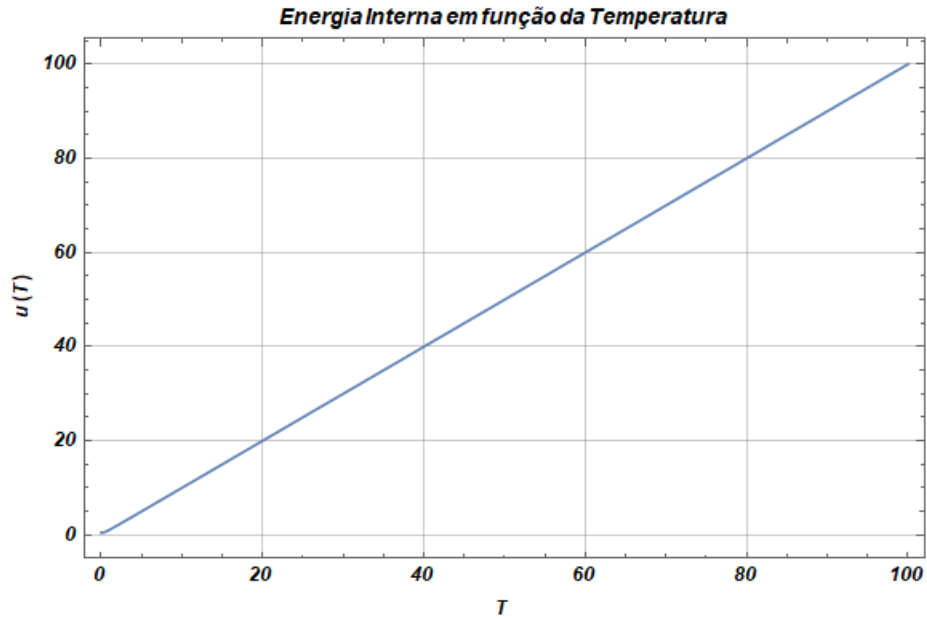


Figura 4: Calor Específico em função da Temperatura, com $k_B = \hbar = \omega_0 = 1$

E no limite clássico, u assume valores infinitos (muito altos).

Letra (d)

Esboce um gráfico do calor específico contra T . Qual a expressão do calor específico no limite clássico ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$)? Como é que isso se compara com a lei de Dulong-Petit? Note que Einstein considerava um cristal tridimensional, com 3 osciladores independentes por átomo.

Resposta:

O gráfico de $c(T)$ está inserido abaixo, e para o limite clássico, c assume $c = k_B$.

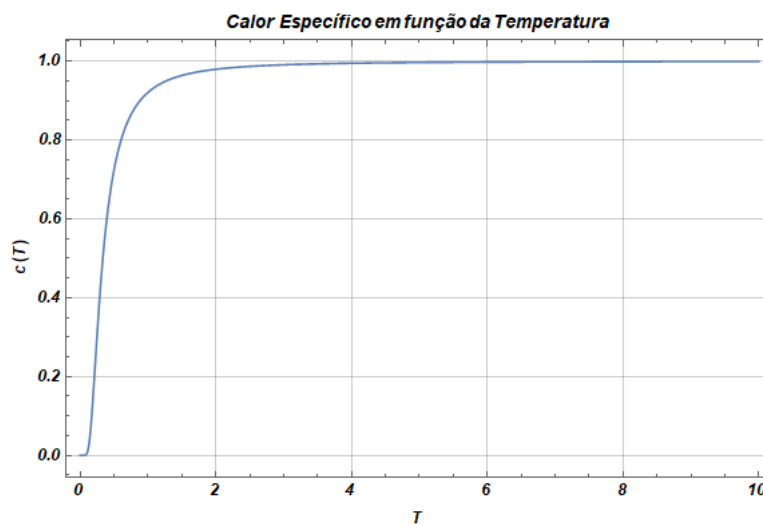


Figura 5: Calor Específico, com constantes unitárias, $\lim_{T \rightarrow 0} c(T) = 0$ e $\lim_{T \rightarrow \infty} c(T) = k_B$

Exercício 4

Considere um modelo de N íons magnéticos localizados nos sítios de uma rede cristalina, definido pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H} = D \sum_{j=1}^N S_j^2,$$

em que $D > 0$ e as variáveis de spin S_j podem assumir os valores -1 , 0 , ou $+1$, para qualquer sítio j da rede.

Letra (a)

Obtenha a função de partição canônica $Z(\beta, D)$ associada a esse sistema.

Resposta:

Tem-se que a função de partição é dada por

$$\begin{aligned} Z &= \sum_N \exp[-\beta \mathcal{H}] = \sum_N \exp \left[-\beta D \sum_{j=1}^N S_j^2 \right] = \sum_{S=\pm 1, 0} \exp[-\beta D S^2] \\ \Rightarrow \boxed{Z(\beta, D) &= (2 \exp[-\beta D] + 1)^N} \end{aligned}$$

Letra (b)

Obtenha expressões para o valor esperado do hamiltoniano,

$$u = \frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle,$$

para a entropia por spin s e o calor específico desse sistema.

Resposta:

Para o valor esperado do hamiltoniano, sabendo que $Z = Z_1^N$ tem-se que

$$u = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \Rightarrow \boxed{u(T) = \frac{2D}{e^{\frac{D}{T k_B}} + 2}}$$

E para a entropia por spin (ou seja, por partícula), tem-se que

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{N\beta} \ln Z_1^N \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}$$

$$\Rightarrow s(T) = \frac{2D}{T \left(e^{\frac{D}{Tk_B}} + 2 \right)} + k_B \ln \left(2e^{-\frac{D}{Tk_B}} + 1 \right)$$

Por fim, para o calor específico:

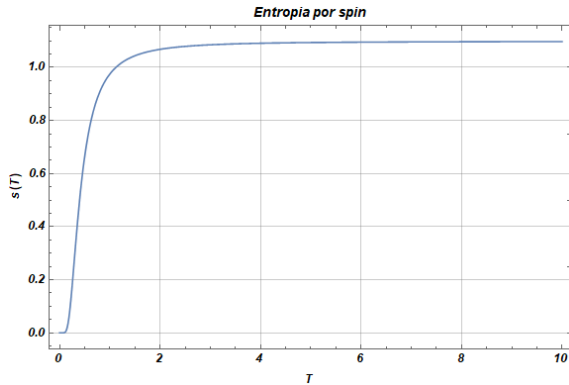
$$c(T) = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{2D^2 e^{\frac{D}{Tk_B}}}{T^2 k_B \left(e^{\frac{D}{Tk_B}} + 2 \right)^2}$$

Letra (c)

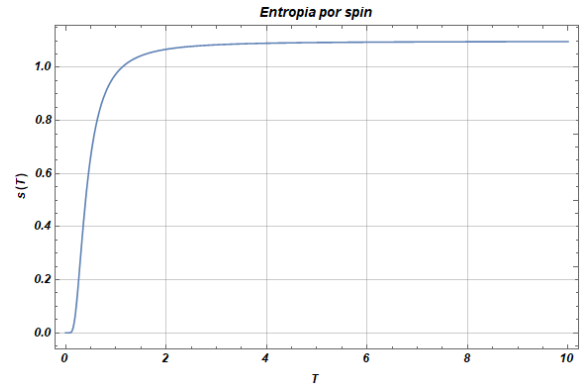
Esboce gráficos de u e de s em função da temperatura. Indique claramente o comportamento dessas grandezas nos limites $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$.

Resposta:

Para os gráficos de u e s , tem-se que



(a) Entropia em função da Temperatura, com $T \rightarrow 0 = 0$ e $T \rightarrow \infty = k_B \ln 3$



(b) Energia em função da Temperatura, com $T \rightarrow 0 = 0$ e $T \rightarrow \infty = 2/3D$

Figura 6: Funções da Temperatura, considerando $k_B = d = 1$

Exercício 5

5- Um sistema de N partículas clássicas ultrarrelativísticas, dentro de um recipiente de volume V , a uma dada temperatura T , é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N c|\vec{p}_i|,$$

em que a constante c é positiva. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição desse sistema. Calcule a entropia por partícula como função da temperatura e do volume específico. Qual a expressão do calor específico a volume constante?

Resposta:

Para obter a função de partição do sistema, é possível integrar o espaço de fase do mesmo:

$$\begin{aligned} Z &= \underbrace{\int_V \prod_{i=1}^N d^3x_i}_{V_N} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3p \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N c|\vec{p}_i| \right] \cdot \underbrace{\frac{1}{h^{3N} N!}}_{\text{Correções quânticas}} \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \left[\int d^3p \exp(-\beta c|\vec{p}|) \right]^N \Rightarrow \boxed{Z = \left[\frac{8\pi V}{\beta^3 c^3} \right]^N \frac{1}{h^{3N} N!}} \end{aligned}$$

Para a entropia por partícula, tem-se que

$$\begin{aligned} s &= \frac{S}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{N} \frac{1}{\beta} \ln Z \right) \\ &\Rightarrow \boxed{s(T, V) = k_B \left[3 \left(\ln c + \ln h + \ln \left(\frac{1}{k_B T} \right) \right) - \ln 8\pi - \ln v - 2 \right]} \end{aligned}$$

E por fim, para o calor específico a volume constante:

$$c_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{V, N} \Rightarrow \boxed{c_V = 3k_B}$$

Exercício 6

Considere um sistema clássico, em contato com um reservatório térmico a temperatura T , dado pelo hamiltoniano

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

em que m e k são constantes positivas e as variáveis canonicamente conjugadas x_j e p_j estão definidas sobre o eixo real.

Letra (a)

Mostre que

$$\left\langle \frac{1}{2m} p_k^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

e

$$\left\langle \frac{1}{2m} x_l^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T,$$

para quaisquer valores de k e l .

Resposta:

Pela definição:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2m} p_k^2 \right\rangle &= \frac{\int \int \frac{1}{2m} p_k^2 \exp[-\beta \mathcal{H}] d^n p d^n x}{\int \int \exp[-\beta \mathcal{H}] d^n p d^n x} \\ &= \frac{\frac{1}{\beta} \int \frac{1}{2m} p_k^2 \exp\left[-\frac{\beta p_k^2}{2m}\right] dp_k \int \exp\left[-\frac{\beta k x_k^2}{2}\right] dx_k \left(\frac{2\pi}{\beta} \sqrt{\frac{m}{k}}\right)^{N-1}}{\left(\frac{2\pi}{\beta} \sqrt{\frac{m}{k}}\right)^N} \\ &= \sqrt{\frac{1}{2\pi\beta m}} \int \frac{1}{2m} p_k^2 \exp\left[-\frac{\beta p_k^2}{2m}\right] dp_k = \frac{1}{2\beta} \Rightarrow \left\langle \frac{1}{2m} p_k^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \end{aligned}$$

Analogamente, é possível fazer o mesmo para $\langle 1/2m x_l^2 \rangle$, achando que

$$\left\langle \frac{1}{2m} x_l^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Valendo para quaisquer valores de k e l .

Letra (b)

Mostre que

$$\langle \mathcal{H} \rangle = Nk_B T.$$

Qual a relação desses resultados com o “teorema da equipartição da energia”?

Resposta:

Fazendo o valor médio do hamiltoniano, pela linearidade:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle &= \left\langle \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k x_j^2 \right) \right\rangle = \sum_{j=1}^N \left(\left\langle \frac{1}{2m} p_j^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} k x_j^2 \right\rangle \right) \\ &= \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right) \Rightarrow \boxed{\langle \mathcal{H} \rangle = Nk_B T} \end{aligned}$$

Pelo “Teorema da Equipartição da Energia”, sob o equilíbrio térmico, a energia de um sistema é distribuída de forma homogênea entre suas variações (cinética, potencial, rotacional...). Sendo assim, para o sistema clássico de N osciladores, a temperatura T , sua energia é igualmente distribuída pela cinética e potencial, dadas pelo hamiltoniano, e neste caso, sendo contribuída pelas N partículas.

Exercício 7

Utilize o formalismo canônico para mostrar que a entropia pode ser escrita em termos do conjunto de probabilidades $\{P_j\}$ dos estados de Gibbs,

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

que é uma expressão análoga à entropia de Shannon ou entropia de informação (normalmente escrita sem a constante de Boltzmann e com o logaritmo na base 2).

Resposta:

Sabendo que a probabilidade de se encontrar um sistema no microestado de energia j é dado por

$$P_j = \frac{\exp[-\beta E_j]}{Z} \Rightarrow \exp[-\beta E_j] = P_j \cdot Z \Rightarrow E_j = -\frac{1}{\beta} \ln P_j - \frac{1}{\beta} \ln Z$$

Multiplicando pela sua probabilidade e realizando o somatório para encontrar a energia total (U), tem-se que

$$\begin{aligned} \sum_j P_j E_j &= -\frac{1}{\beta} \sum_j P_j \ln P_j - \frac{1}{\beta} \sum_j P_j \ln Z \\ U &= -\frac{1}{\beta} \sum_j P_j \ln P_j - \frac{1}{\beta} \ln Z \end{aligned}$$

Por fim, isolando os termos certos:

$$\sum_j P_j \ln P_j = -\beta(U - F) \Rightarrow -k_B \sum_j P_j \ln P_j = \frac{(U - F)}{T} \Rightarrow \boxed{S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j}$$

Sendo essa expressão análoga à Entropia de Shannon, $S = -k_B \sum_j \log_2 P_j$.

Letra (a)

Mostre que essa expressão continua válida no ensemble microcanônico. Neste caso, $P_j = 1/\Omega$, há Ω estados acessíveis ao sistema, e a entropia se reduz à forma conhecida, $S = k_B \ln \Omega$.

Resposta:

Aplicando a probabilidade dada na entropia em função do conjunto de probabilidades dos estados de Gibbs, tem-se que

$$S = -k_B \sum_j \frac{1}{\Omega} \ln \Omega^{-1} \Rightarrow \boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

Letra (b)

Poderíamos agora introduzir um postulado de maximização da entropia, dada pela equação anterior, para uma distribuição arbitrária de probabilidades, $\{P_j\}$, sujeita a determinados vínculos. No caso do ensemble canônico, temos os vínculos de normalização e o valor médio da energia (energia interna termodinâmica),

$$\sum_j P_j = 1, \quad \sum_j E_j P_j = U.$$

Usando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, devemos então maximizar a função

$$f(\{P_j\}, \lambda_1, \lambda_2) = -k_B \sum_j P_j \ln P_j - \lambda_1 \left(\sum_j P_j - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_j E_j P_j - U \right)$$

Mostre que

$$P_j = \frac{\exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}{\sum_j \exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}$$

Portanto, o multiplicador de Lagrange λ_2 pode ser identificado como o inverso da temperatura absoluta, reproduzindo a distribuição de probabilidades característica do ensemble canônico.

Resposta:

Maximizando a função em relação às probabilidades:

$$\frac{\partial f}{\partial P_j} = -k_B \ln P_j - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0 \Rightarrow P_j = \exp \left[-1 - \frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2 E_j}{k_B} \right]$$

Aplicando os vínculos de normalização:

$$\sum_j \exp \left[-1 - \frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2 E_j}{k_B} \right] = 1 \Rightarrow \lambda_1 = k_B \left(\ln \sum_j \exp(-\lambda_2 E_j / k_B) - 1 \right)$$

Por fim, retomando:

$$P_j = \exp \left[-1 - \ln \sum_j \exp(-\lambda_2 E_j / k_B) + 1 - \frac{\lambda_2 E_j}{k_B} \right]$$
$$\Rightarrow P_j = \frac{\exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}{\sum_j \exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}$$