

Lista III - Mecânica Estatística

Lyliana Myllena Santos de Sousa - 11223740

Lyliana.sousa@usp.br

1.

Sendo o hamiltoniano de um sistema de Ising com apenas dois íons magnéticos, $\mathcal{H} = -\mathcal{J} \sigma_1 \sigma_2 - \mu h (\sigma_1 + \sigma_2)$, onde $\mathcal{J} > 0$, h é o campo magnético, μ é o momento magnético de um íon e $\sigma_i = \pm 1$, com $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Para esse sistemas, temos 4 estados possíveis, sendo as energias deles:

- Para $\sigma_1 = 1$ e $\sigma_2 = -1$, tenho que: $E_1 = \mathcal{J}$
- Para $\sigma_1 = -1$ e $\sigma_2 = 1$, tenho que: $E_2 = \mathcal{J}$
- Para $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$, tenho que: $E_3 = -\mathcal{J} - 2\mu h$
- Para $\sigma_1 = \sigma_2 = -1$, tenho que: $E_4 = -\mathcal{J} + 2\mu h$

Assim, tenho que nosso sistema possui 4 microestados e sua função de partição será dada por:

$$Z = \sum_{i=1}^{N=4} e^{-\beta E_i} = e^{-\beta \mathcal{J}} + e^{-\beta \mathcal{J}} + e^{-\beta(-\mathcal{J} - 2\mu h)} + e^{-\beta(-\mathcal{J} + 2\mu h)} = 2e^{-\beta \mathcal{J}} + e^{\beta \mathcal{J}} (e^{2\beta \mu h} + e^{-2\beta \mu h}) = 2e^{-\beta \mathcal{J}} + 2e^{\beta \mathcal{J}} \cosh(2\beta \mu h)$$

Com isso, tenho que a função de partição é dada por: $Z = 2e^{\beta \mathcal{J}} (e^{-2\beta \mathcal{J}} + \cosh(2\beta \mu h))$

Portanto, a probabilidade de observar um sistema no microestado onde $\sigma_1 = \sigma_2 = -1$ com energia

$E_4 = -\mathcal{J} + 2\mu h$:

$$P = \frac{e^{-\beta E_4}}{Z} = \frac{e^{\beta \mathcal{J} - 2\beta \mu h}}{2e^{\beta \mathcal{J}} (e^{-2\beta \mathcal{J}} + \cosh(2\beta \mu h))} = \frac{e^{-2\beta \mu h}}{2(e^{-2\beta \mathcal{J}} + \cosh(2\beta \mu h))}$$

2.a)

Considerando um sistema formado por N íons magnéticos de spin 1, em contato com um reservatório térmico a uma temperatura T possui o hamiltoniano: $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N (D\sigma_i^2 - \mu h \sigma_i)$, onde σ_i pode assumir $\{\sigma_i\} \in \{-1, 0, 1\}$. Para determinar a função de partição faço:

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp[-\beta \mathcal{H}] = \\
&\sum_{\{\sigma_i\}} \exp[-\beta \sum_{i=1}^N (D\sigma_i^2 - \mu h \sigma_i)] = \sum_{\{\sigma_1\}} \sum_{\{\sigma_2\}} \dots \sum_{\{\sigma_N\}} \exp[-\beta \sum_{i=1}^N (D\sigma_i^2 - \mu h \sigma_i)] = \\
&\sum_{\{\sigma_1\}} \sum_{\{\sigma_2\}} \dots \sum_{\{\sigma_N\}} \exp[-\beta (D\sigma_1^2 - \mu h \sigma_1)] * \exp[-\beta (D\sigma_2^2 - \mu h \sigma_2)] \dots \\
&\exp[-\beta (D\sigma_N^2 - \mu h \sigma_N)] = \\
&(\sum_{\{\sigma_1\}} \exp[-\beta (D\sigma_1^2 - \mu h \sigma_1)]) (\sum_{\{\sigma_2\}} \exp[-\beta (D\sigma_2^2 - \mu h \sigma_2)]) \dots \\
&(\sum_{\{\sigma_N\}} \exp[-\beta (D\sigma_N^2 - \mu h \sigma_N)]) = \\
&[\sum_{\{\sigma_i\} \in \{-1,0,1\}} \exp[-\beta (D\sigma_i^2 - \mu h \sigma_i)]]^N = [\\
&1 + e^{-\beta D + \beta \mu h} + e^{-\beta D - \beta \mu h}]^N = [1 + e^{-\beta D} (e^{\beta \mu h} + e^{-\beta \mu h})]^N
\end{aligned}$$

Com isso, tenho que a função de partição canônica do sistema é dada por:

$$Z = [1 + 2 e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu h)]^N$$

2.b)

O valor médio do momento de quadrupolo do sistema, sendo ele $Q = \langle \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \rangle$, é dado por:

$$\langle Q \rangle = \sum_j (\sum_{i=1}^N \sigma_i^2) P_j, \text{ onde } P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} = \frac{\exp(-\beta \sum_{i=1}^N (D\sigma_i^2 - \mu h \sigma_i))}{[1 + 2 e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu h)]^N}.$$

Com isso chego na seguinte expressão para o valor médio do quadrupolo:

$$\begin{aligned}
\langle Q \rangle &= \sum_{\{\sigma_i\}=0, \pm 1} (\sum_{i=1}^N \sigma_i^2) \frac{\exp(-\beta \sum_{i=1}^N (D\sigma_i^2 - \mu h \sigma_i))}{[1 + 2 e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu h)]^N} = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma_i\}=0, \pm 1} \left(-\frac{1}{D}\right) \frac{\partial}{\partial D} \exp(-\beta \sum_{i=1}^N (D\sigma_i^2 - \mu h \sigma_i)) = \\
&= -\frac{1}{Z\beta} \frac{\partial}{\partial D} \sum_{\{\sigma_i\}=0, \pm 1} \exp(-\beta \sum_{i=1}^N (D\sigma_i^2 - \mu h \sigma_i)) = -\frac{1}{Z\beta} \frac{\partial Z}{\partial D}
\end{aligned}$$

$$\text{Sendo, } \frac{\partial Z}{\partial D} = N [1 + 2 e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu h)]^{N-1} (-\beta 2 e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu h)) = -\frac{2 \beta N Z e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu h)}{[1 + 2 e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu h)]}, \text{ tenho, por fim,}$$

$$\text{que o valor médio do momento de quadrupolo do sistema é dado por: } \langle Q \rangle = \frac{2 N e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu h)}{[1 + 2 e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu h)]}$$

3.a)

Sendo os níveis de energia do elétron no hidrogênio atômico dado pela expressão $\epsilon_n = -\frac{13.6}{n^2}$ eV, onde n é o número quântico principal. O elétron pode estar em um de n^2 estados com mesma energia ϵ_n , no entanto, apenas um desses estados corresponde ao momento angular orbital nulo. Além disso, o nosso sistema está sob uma temperatura de $T = 7000$ K e sendo a constante de Boltzmann dada por $K_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K} = 8.6 \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$, lembrando que $\beta = \frac{1}{K_B T}$.

A probabilidade de observar um sistema no microestado i cuja energia é ϵ_n é dada por: $P_n = \frac{\Omega(\epsilon_n) e^{-\beta \epsilon_n}}{\sum_i \Omega(\epsilon_i) e^{-\beta \epsilon_i}}$

● Para $n = 1$, temos apenas 1 microestado sendo esse único microestado onde momento angular orbital é nulo. Assim, $\Omega(\epsilon_1) = 1$, com $\epsilon_1 = -13.6$ eV:

$$P_1 = \frac{\Omega(\epsilon_1) e^{-\beta \epsilon_1}}{\sum_i \Omega(\epsilon_i) e^{-\beta \epsilon_i}}$$

● Para $n = 2$, temos 4 microestado, sendo apenas um deles o microestado onde o momento angular orbital é nulo. Assim, $\Omega(\epsilon_1) = 1$, com $\epsilon_2 = -\frac{13.6}{4}$ eV:

$$P_2 = \frac{\Omega(\epsilon_2) e^{-\beta \epsilon_2}}{\sum_i \Omega(\epsilon_i) e^{-\beta \epsilon_i}}$$

Disso tiramos que a razão entre a probabilidade de observar o elétron com $n=2$ e com momento angular orbital nulo e a probabilidade de observar o elétron com $n = 1$ é:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Omega(\epsilon_2) e^{-\beta \epsilon_2}}{\Omega(\epsilon_1) e^{-\beta \epsilon_1}} = e^{-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1)} = e^{-\frac{1}{k_B T}(-13.6)} \left(\frac{1}{4} - 1\right) = e^{-\frac{1}{7000 \cdot 8.6 \cdot 10^{-5}}(-13.6)} \frac{3}{4} = e^{-16.84} = 4.4 \cdot 10^{-8}$$

3.b)

Para um momento angular qualquer, nosso elétron pode estar em qualquer um dos estados, com isso tenho que:

$$\bar{P}_1 = \frac{\Omega(\epsilon_1) e^{-\beta \epsilon_1}}{\sum_i \Omega(\epsilon_i) e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{e^{-\beta \epsilon_1}}{\sum_i \Omega(\epsilon_i) e^{-\beta \epsilon_i}} \quad \bar{P}_2 = \frac{4 e^{-\beta \epsilon_2}}{\sum_i \Omega(\epsilon_i) e^{-\beta \epsilon_i}}. \text{ Com isso, tenho que a razão entre a probabilidade de observar o elétron com } n = 2, \text{ qualquer que seja o momento angular orbital, e a probabilidade de observar o elétron com } n = 1. \frac{\bar{P}_2}{\bar{P}_1} = \frac{4 e^{-\beta \epsilon_2}}{e^{-\beta \epsilon_1}} = 4 \frac{P_2}{P_1} = 17.6 \cdot 10^{-8}$$

4.a)

Para um sistema unidimensional com $N \gg 1$ sítios, mantido a uma temperatura fixa T , onde em cada sítio existe um átomo que pode estar em dois estados de energia $\{E_j\} \in \{-\epsilon, \epsilon\}$. A função de partição canônica do sistema é para apenas 1 átomo é dado por:

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_{\{E_j\} = \pm \epsilon} \exp(-\beta E_j) = e^{-\beta \epsilon} + e^{\beta \epsilon} = 2 \cosh(\beta \epsilon).$$

Para descobrir a função partição para L átomos, podemos, simplesmente elevar a função para 1 átomo a L , já que estamos em um sistema não interagente. Assim, temos que para L átomos nossa função partição é: $Z = [2 \cosh(\beta \epsilon)]^L$.

4.b)

A probabilidade de encontrar no equilíbrio um átomo no estado de energia $+\epsilon$:

$$P_+ = \frac{e^{-\beta \epsilon}}{Z} = \frac{e^{-\beta \epsilon}}{2 \cosh(\beta \epsilon)}$$

A probabilidade de encontrar no equilíbrio um átomo no estado de energia $-\epsilon$:

$$P_- = \frac{e^{\beta \epsilon}}{Z} = \frac{e^{\beta \epsilon}}{2 \cosh(\beta \epsilon)}$$

Note que, $P_+ + P_- = 1$

4.c)

Se um átomo pertencem ao aglomerado L, isso significa que ele pode pertencer a L microestados, $\Omega(E) = L$, onde a sua energia pode ser de $\{\epsilon, -\epsilon\}$. Com isso, tenho que a probabilidade de uma átomo pertencer ao aglomerado de comprimento L é: $P_L(E) = \frac{\Omega(E) P_i}{\sum_{L=0}^{\infty} L P_i}$, onde P_i é a nossa probabilidade composta do átomo ser ϵ ou $-\epsilon$, sendo ela: $P_i = P_+^L P_-^L$. Com isso, tenho que:

$$P_L(E) = \frac{\Omega(E) P_i}{\sum_{L=0}^{\infty} L P_i} = \frac{L P_+^L P_-^L}{\sum_{L=0}^{\infty} L P_+^L P_-^L}, \text{ onde } \sum_{L=0}^{\infty} L P_+^L P_-^L = P_-^2 \sum_{L=0}^{\infty} L P_+^L = P_-^2 \sum_{L=0}^{\infty} L P_+^L = P_-^2 \frac{P_+}{(-1+P_+)^2} = P_+$$

Por fim, temos que a probabilidade é:

$$P_L(E) = \frac{\Omega(E) P_i}{\sum_{L=0}^{\infty} L P_i} = \frac{L P_+^L P_-^L}{P_+} = L P_+^{L-1} P_-^2 = L \left(\frac{e^{-\beta\epsilon}}{2 \cosh(\beta\epsilon)} \right)^{L-1} \left(\frac{e^{\beta\epsilon}}{2 \cosh(\beta\epsilon)} \right)^2 = L \frac{e^{\beta\epsilon(3-L)}}{[2 \cosh(\beta\epsilon)]^{L+1}}$$

$$\begin{aligned} \text{In}[19] := & \sum_{L=0}^{\infty} L x^L \\ \text{Out}[19] = & \frac{x}{(-1+x)^2} \end{aligned}$$

4.d)

Para calcular o comprimento médio do aglomerado faço:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \sum_{L=0}^{\infty} L P_L = \sum_{L=0}^{\infty} L^2 \frac{e^{\beta\epsilon(3-L)}}{[2 \cosh(\beta\epsilon)]^{L+1}} = \frac{e^{\beta\epsilon(3-L)}}{2 \cosh(\beta\epsilon)} \sum_{L=0}^{\infty} \frac{L^2 e^{-\beta\epsilon L}}{[2 \cosh(\beta\epsilon)]^L} = \\ &= \frac{e^{\beta\epsilon(3-L)}}{e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}} \sum_{L=0}^{\infty} L^2 \left[\frac{e^{-\beta\epsilon}}{e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}} \right]^L = \frac{1}{e^{-2\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}} \sum_{L=0}^{\infty} L^2 \left[\frac{1}{e^{2\beta\epsilon} + 1} \right]^L = \frac{1}{e^{-2\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}} e^{-6\beta\epsilon} (1 + e^{2\beta\epsilon}) (2 + e^{2\beta\epsilon}) = \\ &= \frac{(1 + e^{2\beta\epsilon})(2 + e^{2\beta\epsilon})}{e^{2\beta\epsilon} + e^{4\beta\epsilon}} = \frac{(1 + e^{2\beta\epsilon})(2 + e^{2\beta\epsilon})}{e^{2\beta\epsilon}(1 + e^{2\beta\epsilon})} = \frac{(2 + e^{2\beta\epsilon})}{e^{2\beta\epsilon}} = 2 e^{-2\beta\epsilon} + 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{In}[18] := & \sum_{L=0}^{\infty} \frac{L^2}{(e^{2\beta\epsilon} + 1)^L} \\ \text{Out}[18] = & e^{-6\beta\epsilon} (1 + e^{2\beta\epsilon}) (2 + e^{2\beta\epsilon}) \end{aligned}$$

5.a)

N átomos, cada átomo possui 2 microestados, onde eles possuem as seguintes energias nos microestados $E_j \in \{\epsilon/2, -\epsilon/2\}$ com a temperatura fixa. Considerando que o estado excitado é o estado de maior energia, tenho que, sendo a energia total representada por E, onde existe $m = \frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}$ partículas com energia $\epsilon/2$ e N-m partículas com energia $-\epsilon/2$. Dito isso, eu possuo a seguinte relação para o número de microestados do nosso sistema pode assumir: $\Omega(E) = \frac{N!}{(m)!(N-m)!} = \frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)! \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)!}$.

Com isso, tenho que a entropia microcanônica é dada por:

$$S_{\text{micro}}(E) = K_B \ln(\Omega(E)) = K_B \ln\left(\frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)! \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)!}\right), \text{ utilizando a aproximação de Stirling } (\ln(n!) \approx n \ln(n) -$$

n), tenho uma aproximação da entropia microcanônica:

$$\begin{aligned} S_{\text{micro}}(E) &= K_B \ln(\Omega(E)) = K_B \ln\left(\frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)! \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)!}\right) = K_B \left[\ln(N!) - \ln\left(\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)!\right) - \ln\left(\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)!\right) \right] \approx \\ &K_B \left[N \ln(N) - N - \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) + \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) - \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) + \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \right] \approx \\ &K_B \left[N \ln(N) - \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) - \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

5.b)

Para determinar a temperatura, utilizo a relação:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} \approx -K_B \frac{\partial}{\partial E} \left(\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) + \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \right) \approx \\ &-K_B \left(\frac{\ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) + 1}{\epsilon} - \frac{\ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) + 1}{\epsilon} \right) \approx -\frac{K_B}{\epsilon} \left(\ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) - \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \right) \approx \\ &\frac{K_B}{\epsilon} \left(-\ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) + \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \right) \approx \frac{K_B}{\epsilon} \ln \frac{\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)} \end{aligned}$$

Com isso, chego na seguinte relação para a temperatura:

$$T \approx \frac{\epsilon}{K_B} \ln \left[\frac{\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)} \right]^{-1} \approx \frac{\epsilon}{K_B} \ln \left[1 - \frac{2E}{E + \frac{N\epsilon}{2}} \right]^{-1}, \text{ para } E > 0, \text{ tenho que } 1 - \frac{2E}{E + \frac{N\epsilon}{2}} > 0 \rightarrow 0 < \frac{2E}{E + \frac{N\epsilon}{2}} < 1, \text{ o que}$$

indica que o valor do logaritmo será sempre negativo, fazendo com que a nossa temperatura seja negativa.

5.c)

Obtendo a expressão da função de partição canônica: $Z_{\text{canon}} = \sum_j \Omega(E) e^{-\beta E_j} = \Omega(E) \left(e^{-\frac{\beta \epsilon}{2}} + e^{\frac{\beta \epsilon}{2}} \right)$,

onde as exponenciais podem ser simplificadas utilizando a relação de temperatura que encontramos no item anterior:

$$\bullet \quad \beta = \frac{1}{K_B T} \rightarrow \frac{\beta \epsilon}{2} = \frac{\epsilon}{2 K_B T} = \frac{1}{2} \ln \frac{\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)} = \ln \sqrt{\frac{\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}}$$

$$Z_{\text{canon}} = \Omega(E) \left(e^{-\frac{\beta E}{2}} + e^{\frac{\beta E}{2}} = e^{-\ln \sqrt{\frac{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}} + e^{\ln \sqrt{\frac{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}} \right) = \Omega(E) \left(e^{\ln \sqrt{\frac{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}} + e^{\ln \sqrt{\frac{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}} \right) =$$

$$\Omega(E) \left(\sqrt{\frac{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}} + \sqrt{\frac{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)}} \right) = \frac{N \Omega(E)}{\sqrt{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{N}{2}\right)^2}} = \frac{N}{\sqrt{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{N}{2}\right)^2}} \frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)! \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)!}$$

Com isso, obtenho a entropia, pela sua relação com a energia de Helmholtz, que pode ser relacionada com a função partição, com isso tenho que:

$$F_{\text{canon}} = -K_B T \ln Z_{\text{canon}} =$$

$$-K_B T \ln \left(\frac{N}{\sqrt{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{N}{2}\right)^2}} \frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)! \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)!} \right) = -K_B T \left[\ln \left(\frac{N}{\sqrt{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{N}{2}\right)^2}} \right) + \ln \left(\frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)! \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right)!} \right) \right] =$$

$$-K_B T \left[\ln \left(\frac{N}{\sqrt{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{N}{2}\right)^2}} \right) + N \ln(N) - \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) - \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \right]$$

$$S_{\text{canon}} =$$

$$-\left(\frac{\partial}{\partial T} F_{\text{canon}}\right)_{N,V} = K_B \left[\ln \left(\frac{N}{\sqrt{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{N}{2}\right)^2}} \right) + N \ln(N) - \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) - \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \right]$$

Com isso, tenho que:

$$S_{\text{canon}} = \frac{K_B}{N} \left[\ln \left(\frac{N}{\sqrt{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{N}{2}\right)^2}} \right) + N \ln(N) - \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) - \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \right]$$

Por fim tenho que:

$$u_{\text{canon}} = \frac{E_{\text{canon}}}{N} + T S_{\text{canon}} = \frac{1}{N} \left(-K_B T \ln Z_{\text{canon}} - T \left(\frac{\partial}{\partial T} F_{\text{canon}} \right)_{N,V} \right) =$$

$$-\frac{2}{N} K_B T \left[\ln \left(\frac{N}{\sqrt{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{N}{2}\right)^2}} \right) + N \ln(N) - \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) - \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{N}{2}\right) \right]$$

5.d)

Considerando que a energia canônica do nosso sistema é igual a sua energia interna, temos que:

$$E_{\text{canon}} =$$

$$N u_{\text{canon}} = -2 K_B T \left[\ln \left(\frac{N}{\sqrt{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{M}{2}\right)^2}} \right) + N \ln(N) - \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{M}{2}\right) \ln\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{M}{2}\right) - \left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{M}{2}\right) \ln\left(-\frac{E}{\epsilon} + \frac{M}{2}\right) \right]$$

com isso, tenho que quando a temperatura tende ao infinito nossa energia também.

6.a)

Existe uma função que relaciona a energia livre de Helmholtz e a função partição: $F = -K_B T \ln Z$, que podemos relacionar com a energia interna e a entropia: $U = F + TS$, para a entropia sendo

$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}$, ou seja, $U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}$. Dito isso, posso determinar a equação de estado da

pressão e o calor específico do sistema, pelas relações: $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}$ e

$$C_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial}{\partial T} [F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)]\right) = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T} - T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)\right) = -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right).$$

Para $Z = V^N (2\pi/\beta M)^{5N/2} = V^N (2\pi K_B T/M)^{5N/2}$, tenho que:

$$\bullet \quad P = K_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = K_B T \frac{1}{Z} N V^{N-1} (2\pi/\beta M)^{5N/2} = K_B \frac{TN}{V}$$

Antes de calcular o calor específico vou calcular, vou calcular a derivada primeira e segunda da energia Helmholtz pela temperatura:

$$\frac{\partial F}{\partial T} =$$

$$-K_B \ln Z - \frac{K_B T}{Z} V^N \left(\frac{2\pi K_B}{M}\right)^{5N/2} \frac{\partial}{\partial T} (T^{5N/2}) = -K_B \ln Z - \frac{K_B T}{Z} V^N \left(\frac{2\pi K_B}{M}\right)^{5N/2} \frac{5N}{2} T^{5N/2-1} = -K_B \left(\ln Z + \frac{5N}{2}\right)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(-K_B \left(\ln Z + \frac{5N}{2}\right)\right) =$$

$$-K_B \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) = -\frac{K_B T}{Z} V^N \left(\frac{2\pi K_B}{M}\right)^{5N/2} \frac{\partial}{\partial T} (T^{5N/2}) = -\frac{K_B T}{Z} V^N \left(\frac{2\pi K_B}{M}\right)^{5N/2} \frac{5N}{2} T^{5N/2-1} = -\frac{5}{2} \frac{K_B N}{T}$$

$$\bullet \quad C_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right) = \frac{5}{2} K_B$$

6.b)

Para $Z = (V - Nb)^N (2\pi/\beta M)^{3N/2} e^{\beta a N^2/V} = (V - Nb)^N (2\pi K_B T/M)^{3N/2} e^{a N^2/K_B T V}$, tenho que:

$$\bullet \quad P = K_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = K_B T \frac{1}{Z} (2\pi/\beta M)^{3N/2} \left[N(V - Nb)^{N-1} e^{\beta a N^2/V} - (V - Nb)^N e^{\beta a N^2/V} \frac{\beta a N^2}{V^2} \right] =$$

$$K_B T \left[\frac{N}{(V - Nb)} - \frac{a N^2}{K_B T V^2} \right] = \frac{K_B T N}{(V - Nb)} - \frac{a N^2}{V^2}$$

Antes de calcular o calor específico vou calcular, vou calcular a derivada primeira e segunda da energia Helmholtz pela temperatura:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -K_B \ln Z - \frac{K_B T}{Z} (V - Nb)^N (2\pi K_B/M)^{3N/2} \frac{\partial}{\partial T} \left(T^{3N/2} e^{a N^2/K_B T V} \right) =$$

$$-K_B \ln Z - \frac{K_B T}{Z} (V - Nb)^N (2\pi K_B/M)^{3N/2} \left(\frac{3N}{2} T^{3N/2-1} e^{a N^2/K_B T V} - T^{3N/2-2} \frac{a N^2}{V K_B} e^{a N^2/K_B T V} \right) =$$

$$-K_B \ln Z - \frac{K_B T}{Z} \left(\frac{3N}{2} \frac{Z}{T} - \frac{a N^2}{V K_B T^2} Z \right) = -K_B \ln Z + \frac{a N^2}{V T} - \frac{3 N K_B}{2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2} F = \frac{\partial}{\partial T} \left(-K_B \ln Z + \frac{a N^2}{V T} - \frac{3 N K_B}{2} \right) = -\frac{a N^2}{V T^2} - \frac{K_B}{Z} \left(\frac{3 N}{2} \frac{Z}{T} - \frac{a N^2}{V K_B} \frac{Z}{T^2} \right) = -\frac{a N^2}{V T^2} - \frac{3 N K_B}{2 T} + \frac{a N^2}{V T^2} = -\frac{3 N K_B}{2 T}$$

$$\bullet \quad C_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial}{\partial T} U \right)_{V,N} = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} F \right) = \frac{3 K_B}{2}$$