Lista 1 - Mecânica Estatística

Mateus Marques

25 de agosto de 2023

2) Oscilador harmônico clássico no ensemble microcanônico

(a) Temos que
$$\Gamma(E) = \int \frac{\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}q_1}{2\pi\hbar} \cdots \int \frac{\mathrm{d}p_N\,\mathrm{d}q_N}{2\pi\hbar} 1,$$
onde a integração é sobre o volume em que $H \leq E$, sendo
$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q_i^2}{2} \right).$$

Se mudarmos as variáveis $P_i^2 = \frac{p_i^2}{2m}$ e $Q_i^2 = \frac{m\omega^2 q_i^2}{2}$, o vínculo pode ser reescrito como
$$\sum_{i=1}^{N} (P_i^2 + Q_i^2) \leq (\sqrt{E})^2,$$
que define uma bola $2N-$dimensional de raio $R = \sqrt{E}$ nas variáveis P_i, Q_i. Assim
$$\Gamma(E) = \int \frac{\mathrm{d}P_1\,\mathrm{d}Q_1}{\pi\hbar\omega} \cdots \int \frac{\mathrm{d}P_N\,\mathrm{d}Q_N}{\pi\hbar\omega} = \frac{1}{(\pi\hbar\omega)^N} V_{2N}(\sqrt{E}),$$
onde $V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} R^n$ (na minha notação $x!$ é a função Gamma) é o volume da bola $n-$dimensional de raio R (https://en.wikipedia.org/wiki/Volume_of_an_n-ball).

Portanto
$$\Gamma(E) = \frac{1}{(\pi\hbar\omega)^N} \frac{\pi^N}{N!} E^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N.$$

A aproximação de Stirling que derivamos na Questão 1 é
$$N! = \sqrt{2\pi N}\, N^N e^{-N}.$$

Temos que
$$\log \Gamma(E) = N \log(E) - N \log(\hbar\omega) - \log N! \;\Rightarrow$$
$$\frac{D(E)}{\Gamma(E)} = \frac{\mathrm{d} \log \Gamma(E)}{\mathrm{d}E} = \frac{N}{E} \;\Rightarrow$$
$$\boxed{D(E) \simeq \sqrt{\frac{N}{2\pi E^2}} \left(\frac{Ee}{N\hbar\omega} \right)^N.}$$

(b) Falta calcular a entropia $S(E, N, V)$ para $N \to \infty$, temperatura $1/T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$, pressão $P = -T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}$ e potencial químico $\mu = T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$. O Eric falou pra discutir que $P = 0$ porque a entropia não depende do volume e também porque o potencial é harmônico, ou seja, a pressão não deforma o volume do sistema.

FALTA ITEM (b)

3) Transformada de Legendre

(a) Sendo $E(S)$ tal que o sinal de sua curvatura não mude, sem perda de generalidade $\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}S^2} > 0$, temos que sua derivada $T = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}S}$ é uma função crescente com S. Em particular, $T(S)$ é inversível. Assim, dado T, é possível achar os valores de $S(T)$ e $E(S(T))$ correspondentes resolvendo $\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}S} = T$ para S. Pela definição de F como o intercepto da tangente da curva $E(S)$ com o eixo E, é imediato a relação $E = F + \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}S} S$. Isso define $F(T) = E(S(T)) - TS(T)$ inequivocamente como função apenas de T.

(b) Pela própria definição de $T = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}S}$, é imediato que $\mathrm{d}E\,(S) = T(S)\,\mathrm{d}S$. Agora, para a energia livre aplicamos regras de derivadas:

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}T} = \cancel{\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}S}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}} - S(T) - \cancel{T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}} = -S(T) \;\Rightarrow\; \boxed{\mathrm{d}F\,(T) = -S(T)\,\mathrm{d}T\,.}$$

(c) Como $E(S,V)$ tem os sinais de curvatura definidos tanto para S quanto para V, definindo $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$ e $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$, podemos resolver a primeira equação para S em função de T, V e a segunda para V em função de S, P. Isso define as funções $S(T,V)$ e $V(S,P)$.

- Mantendo V constante, define-se $F(T,V)$ como o intercepto da tangente de $E(S(T,V),V)$ com o eixo E, o que nos dá $\boxed{F(T,V) = E(S(T,V),V) - TS(T,V)}$.
- Mantendo S constante, define-se $H(S,P)$ como o intercepto da tangente de $E(S,V(S,P))$ com o eixo E. Assim $E = H + V\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ e temos que $\boxed{H(S,P) = E(S,V(S,P)) + PV(S,P)}$.

As diferenciais completas de $F(T,V)$ e $H(S,P)$ são dadas por

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\,,$$

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \mathrm{d}P\,.$$

Calculando as derivadas:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \cancel{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} - S - \cancel{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -S.$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \cancel{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} + \underbrace{\cancel{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S}}_{\boxed{-P}} - \cancel{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = -P.$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = \underbrace{\cancel{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V}}_{\boxed{T}} + \cancel{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} + \cancel{P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} = T.$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \cancel{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} + V + \cancel{P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = V.$$

Isso estabelece que

$$\boxed{\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V\,,}$$

$$\boxed{\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P\,.}$$

5) Gás ideal

(a) **FAZER O ITEM (a)**

(b) $S = \int \mathrm{d}S$ e ignorar o $\log\left(\frac{V}{N}\right)$.