Física Estatística (pós-graduação) – 2S/2023

Prof. Eric C. Andrade - IF/USP

Lista 1 — Ensemble microcanônico e termodinâmica

Os exercícios marcados com ($\star$) deverão ser entregues no dia 04 de Setembro de 2023

1) Aproximação de Stirling

(a) Mostre que

$$N! = \int_0^\infty e^{-x} x^N dx.$$

(b) Escreva agora

$$N! = \int_0^\infty e^{-F(x)} dx.$$

Seja x_0 o mínimo de $F(x)$. Escreva $F(x) \approx F(x_0) + F''(x_0)(x - x_0)^2/2$ e utilizando a aproximação do ponto de sela mostre que

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}. \tag{1}$$

Discuta cuidadosamente seu raciocínio. Faça um gráfico comparando a Eq. (1) com o resultado exato do fatorial para $N \in [1, 20]$. Discuta seus resultados e argumente se essa aproximação é razoável para $N = 10^{23}$.

$^{(\star)}$2) Oscilador harmônico clássico no ensemble microcanônico

Considere um sistema de N osciladores Harmônico clássicos descrito por

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + m\omega^2 \frac{q_i^2}{2} \right),$$

em que assumimos que todos eles possuem a mesma massa e mesma frequência, por simplicidade. A condição $H = E$ define uma hipersuperfície no espaço de fases, cujo volume é dado por

$$\Gamma(E) = \underbrace{\int \frac{dp_1 dq_1}{2\pi\hbar} \cdots \int \frac{dp_1 dq_1}{2\pi\hbar}}_{H \leq E} 1 = \int dV\, \theta(E - H),$$

em que $\theta(x) = 1$, se $x \geq 0$ e 0 para $x < 0$. Também introduzimos um volume infinitesimal no espaço de fases dado por $2\pi\hbar$. Essa é uma quantidade arbitrária classicamente, mas que é útil aqui para termos as unidades corretas. A densidade de estados é então dada por

$$D(E) = \frac{d}{dE}\Gamma(E) = \int dV \frac{d}{dE}\theta(E - H) = \int dV\, \delta(E - H),$$

em que $\delta(x)$ é a função delta de Dirac. O número de estados em um intervalo δE ao redor da energia E é então

$$\Omega(E) = D(E)\, \delta E.$$

(a) Mostre que

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

e obtenha uma expressão para $D(E)$ no limite $N \to \infty$ por meio da aproximação de Stirling.

(b) Calcule a entropia $S(E,N,V)$, já no limite $N \to \infty$, e obtenha a temperatura, a pressão e o potencial químico, $\mu = \partial E/\partial N$. Discuta seus resultados, em particular o resultado para a pressão.

$^{(\star)}$3) Transformada de Legendre

Uma curva $E(S)$ é definida em uma região na qual o sinal de sua curvatura não muda.

(a) Forneça uma representação inequívoca da curva usando a inclinação $T = dE/dS$ e F, o intercepto no eixo E da tangente para cada ponto da curva, como variáveis independentes em vez das coordenadas S e E. A função $F(T)$ é chamada de transformação de Legendre para $E(S)$.

(b) Mostre que

$$dE(S) = T(S)\,dS \text{ e } dF(T) = -S(T)\,dT.$$

(c) Uma superfície $E(S,V)$ possui inclinação positiva em relação a S, inclinação negativa em relação a V e uma curvatura que não muda de sinal. Realize uma transformação de Legendre considerando V mantido ou S mantido constante. Os gradientes são dados por $T = \partial E/\partial S|_V$ e $P = -\partial U/\partial V|_S$. Resolver $T(S,V)$ para S e $P(S,V)$ para V define as funções $S(T,V)$ e $V(S,P)$. Determine as funções $F(T,V)$ e $H(S,P)$, bem como suas diferenciais completas, por meio de transformadas de Legendre. As funções $E(S,V)$, $F(T,V)$ e $H(S,P)$ correspondem à energia interna, à energia livre e à entalpia, respectivamente.

4) Transformação de variáveis

O jacobiano para uma troca de variáveis em duas dimensões é definido como

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \det\begin{bmatrix} \partial u/\partial x & \partial u/\partial y \\ \partial v/\partial x & \partial v/\partial y \end{bmatrix}.$$

(a) Prove as seguintes relações

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_y, \frac{\partial(x,v)}{\partial(x,y)} = \left.\frac{\partial v}{\partial y}\right|_x$$

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(y,x)}, \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(s,t)}\frac{\partial(s,t)}{\partial(x,y)} = \frac{\frac{\partial(u,v)}{\partial(s,t)}}{\frac{\partial(x,y)}{\partial(s,t)}}.$$

(b) Considere agora uma função $\varphi(x,y) = \text{cte}$, a partir da qual podemos escrever $y = y(x)$. Mostre que

$$\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_\phi = -\frac{\left.\frac{\partial \phi}{\partial x}\right|_y}{\left.\frac{\partial \phi}{\partial y}\right|_x}.$$

(c) Considere os potenciais termodinâmicos E, F, G e H. Considerando suas variações, calcule as quatro relações de Maxwell para as derivadas parciais de S, P, T e V. Prove então as seguintes identidades

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_P = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P,$$

$$-1 = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_P \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T.$$

$^{(\star)}$5) Gás ideal

Considere um gás ideal com um número fixo de partículas. Duas quantidades experimentalmente acessíveis são C_V, calor específico a volume constante e C_P, calor específico a pressão constante

$$C_V = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V, \; C_P = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_P.$$

(a) Utilizando os resultados do item (3), estabeleça as seguintes igualdades

$$\begin{aligned}
C_P - C_V = T \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V &= -T^2 \left(\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P\right)^2 \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T > 0, \\
\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_T &= T \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V - P, \\
\left.\frac{\partial E}{\partial P}\right|_T &= -T \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P - P \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T, \\
\left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right|_T &= T \left.\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right|_V, \\
\left.\frac{\partial C_V}{\partial P}\right|_T &= -T \left.\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right|_P,
\end{aligned}$$

(b) A equação de estado para esse problema é $PV = Nk_BT$. Se $C_V = \alpha N k_B$, em que α é uma constante, mostre que

$$\begin{aligned}
C_P &= Nk_B\left(\alpha + 1\right), \\
S &= Nk_B \log\frac{V}{N} + Nk_B\alpha\log T + \text{constante.}
\end{aligned}$$

Deduza então que em um processo adiabático, $dS = 0$, VT^{α} é uma constante e, equivalentemente PV^{γ} também é uma constante, com $\gamma = C_V/C_P$.