



UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC  
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – DFIS  
MECÂNICA ESTATÍSTICA – OMEE001

---

**Aluno(a):** Rodrigo Nascimento

**Professor(a):** Dr. Bruno Duarte da Silva Moreira

**Capítulo(s) Ref.:** VII/VIII

**Lista de Exercícios:** 003

**Data:** 07/02/2023

**Fase:** LEF102-08U

---

## AVALIAÇÃO – III

**Resumo:** Atividade avaliativa baseada no livro do Salinas [1] para a disciplina de Mecânica Estatística – OMEE001.

**Palavras chave:** Ensemble Grande Canônico; Gás Ideal Quântico; Formulação do Problema Estatístico e Estatísticas de Bose-Einstein e Fermi-Dirac; Aplicações.

## Sumário

<b>Problema 01</b>	<b>2</b>
<b>Problema 02</b>	<b>5</b>
<b>Problema 03</b>	<b>7</b>
<b>Problema 04</b>	<b>8</b>
<b>Problema 05</b>	<b>9</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>11</b>

**Problema 1.** Para o ensemble das pressões, obtenha [1, p. 161]:

- a) Os valores médios do volume e da energia;
- b) O desvio quadrático médio e o desvio relativo do volume. Em particular, mostre que o desvio quadrático médio é positivo e que o desvio relativo tende a zero para  $V$  grande.

**Solução 1.** Assumindo que a função de partição do ensemble das pressões é dada por

$$Y = \sum_j e^{-\beta E_j} e^{-\beta p V_j} \quad (1)$$

a) Dado que:

$$\langle V_j \rangle = \frac{1}{Y} \sum_j V_j e^{-\beta E_j} e^{-\beta p V_j} \quad (2)$$

note que

$$V_j e^{-\beta E_j} e^{-\beta p V_j} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial p} e^{-\beta p V_j} \right) e^{-\beta E_j} \quad (3)$$

de modo que a (2) pode ser reescrita como

$$\langle V_j \rangle = \frac{1}{Y} \sum_j \left[ -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial p} e^{-\beta p V_j} \right) e^{-\beta E_j} \right] \quad (4)$$

$$\langle V_j \rangle = -\frac{1}{Y} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \sum_j e^{-\beta E_j} e^{-\beta p V_j} \quad (5)$$

Ora, de (1) tiramos que

$$\langle V_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial p} \quad (6)$$

ou seja

$$\boxed{\langle V_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Y} \quad (7)$$

Analogamente para o valor esperado da energia

$$\begin{aligned} \langle E_j \rangle &= \frac{1}{Y} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} e^{-\beta p V_j} \\ \langle E_j \rangle &= \frac{1}{Y} \sum_j \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_j} \right) e^{-\beta p V_j} + \frac{1}{Y} \sum_j \left( -p V_j e^{-\beta p V_j} \right) e^{-\beta E_j} \\ \langle E_j \rangle &= -\frac{1}{Y} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_j e^{-\beta E_j} e^{-\beta p V_j} - p \underbrace{\left[ \frac{1}{Y} \sum_j V_j e^{-\beta p V_j} e^{-\beta E_j} \right]}_{-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Y} \\ \langle E_j \rangle &= -\frac{1}{Y} \frac{\partial}{\partial \beta} Y + \frac{p}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Y \end{aligned} \quad (8)$$

portanto

$$\langle E_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y + \frac{p}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Y \quad (9)$$

b) Do Capítulo-I [1], já vimos que:

$$\langle (\Delta V_j)^2 \rangle = \langle (V_j - \langle V_j \rangle)^2 \rangle = \langle V_j^2 \rangle - \langle V_j \rangle^2 \quad (10)$$

Calculando separadamente:

$$\begin{aligned} \langle V_j^2 \rangle &= \frac{1}{Y} \sum_j V_j^2 e^{-\beta E_j} e^{-\beta p V_j} \\ \langle V_j^2 \rangle &= \frac{1}{Y} \sum_j V_j \underbrace{V_j e^{-\beta E_j} e^{-\beta p V_j}}_{-\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial p} e^{-\beta p V_j} \right) e^{-\beta E_j}} \\ \langle V_j^2 \rangle &= \frac{1}{Y} \sum_j V_j \left[ -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial p} e^{-\beta p V_j} \right) e^{-\beta E_j} \right] \\ \langle V_j^2 \rangle &= \frac{1}{Y} \left( -\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial p} \sum_j \underbrace{V_j e^{-\beta E_j} e^{-\beta p V_j}}_{-\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial p} e^{-\beta p V_j} \right) e^{-\beta E_j}} \\ \langle V_j^2 \rangle &= \frac{1}{Y} \left( -\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial p} \sum_j \left[ -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial p} e^{-\beta p V_j} \right) e^{-\beta E_j} \right] \\ \langle V_j^2 \rangle &= \frac{1}{Y} \left( -\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial p} \left( -\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial p} \underbrace{\sum_j e^{-\beta p V_j} e^{-\beta E_j}}_Y \\ \langle V_j^2 \rangle &= \frac{1}{Y} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial p^2} \end{aligned} \quad (11)$$

tem-se ainda que

$$\begin{aligned} \langle V_j \rangle^2 &= \left[ -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Y \right]^2 \\ \langle V_j \rangle^2 &= \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{\partial}{\partial p} \ln Y \right) \left( \frac{\partial}{\partial p} \ln Y \right) \\ \langle V_j \rangle^2 &= \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial p} \right) \left( \frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial p} \right) \\ \langle V_j \rangle^2 &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Y^2} \left( \frac{\partial Y}{\partial p} \right)^2 \end{aligned} \quad (12)$$

reagrupando os termos

$$\begin{aligned}
 \langle V_j^2 \rangle - \langle V_j \rangle^2 &= \frac{1}{Y} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial p^2} - \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Y^2} \left( \frac{\partial Y}{\partial p} \right)^2 \\
 \langle V_j^2 \rangle - \langle V_j \rangle^2 &= \frac{1}{\beta^2} \left[ \frac{1}{Y} \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial Y}{\partial p} \right) + \frac{\partial Y}{\partial p} \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{1}{Y} \right) \frac{\partial Y}{\partial p} \right] \\
 \langle (\Delta V_j)^2 \rangle &= \langle V_j^2 \rangle - \langle V_j \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial p} \left[ \frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial p} \right]
 \end{aligned} \tag{13}$$

$$\boxed{\langle (\Delta V_j)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial p} \left[ \frac{\partial}{\partial p} \ln Y \right]} \tag{14}$$

É possível demonstrar que  $\langle (\Delta V_j)^2 \rangle \geq 0$ . Para tanto:

*Demonstração.* Assumindo a conexão do ensemble das pressões com a termodinâmica, dada através da correspondência entre a função de partição e a energia livre de Gibbs  $Y \rightarrow \exp(-\beta G)$ , o que de fato resulta em

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln Y \rightarrow -\beta \frac{\partial G}{\partial p} \tag{15}$$

da relação de Gibbs-Duhem  $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ , segue que

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = V \tag{16}$$

sendo assim, no limite termodinâmico

$$\begin{aligned}
 \langle (\Delta V_j)^2 \rangle &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial p} (-\beta V) \\
 \langle (\Delta V_j)^2 \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial V}{\partial p}
 \end{aligned} \tag{17}$$

ora, por definição a taxa de variação relativa do volume com a pressão, fixada a temperatura é a compressibilidade isotérmica  $k_T$ , dada por

$$k_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \tag{18}$$

e portanto,

$$\boxed{\langle (\Delta V_j)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} V k_T \geq 0} \tag{19}$$

□

Dada as considerações acima, o desvio relativo do volume é dado por

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta V_j)^2\rangle}}{\langle V_j \rangle} = \frac{\sqrt{(k_B k_T T) V_j}}{V_j} = (k_B k_T T)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{V_j}} \quad (20)$$

no limite em que  $V_j$  é muito grande o desvio relativo se anula, isto é

$$\lim_{V_j \rightarrow \infty} (k_B k_T T)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{V_j}} \Rightarrow \frac{\sqrt{\langle(\Delta V_j)^2\rangle}}{\langle V_j \rangle} \rightarrow 0 \quad (21)$$

**Problema 2.** Para o ensemble grande canônico

- a) Derive a função de partição.
- b) Obtenha a conexão termodinâmica.

**Solução 2.** No ensemble grande canônico, o sistema  $S$  é posto em contato com um ambiente de temperatura e número de partículas fixos, de forma que  $S$  pode trocar energia e partículas com este ambiente, mantendo sempre o volume fixo. Os microestados acessíveis ao sistema com esta restrição, será denotado por  $j$ , de maneira que os valores médios de energia  $U$  e número de partículas  $N$  é simplesmente a probabilidade  $P_j$  de ocorrência destes estados

$$N = \sum_j N_j P_j, \quad (22)$$

$$U = \sum_j E_j P_j \quad (23)$$

Na representação do grande potencial termodinâmico  $\Phi = U - TS - \mu N$ , com a entropia na forma dada por Shannon  $S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j$ , a interpretação microscópica do grande potencial termodinâmico, será a soma sobre todos os microestados do grande ensemble canônico

$$\Phi = \sum_j (E_j + k_B T \ln P_j - \mu N_j) P_j \quad (24)$$

É necessário encontrar qual a distribuição de probabilidades que minimiza o grande pontencial termodinâmico. Construindo uma função de lagrange para  $\Phi$  e impondo a condição de que  $P_j$  seja normalizável

$$\mathcal{L} = \Phi + \lambda \left[ \sum_j P_j - 1 \right], \quad \text{desde que } \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0$$

e

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_j} = E_j + k_B T (1 + \ln P_j) - \mu N_j + \lambda = 0 \quad (25)$$

Resolvendo pra  $P_j$

$$\begin{aligned} \ln P_j &= -1 - \lambda\beta - \beta (E_j - \mu N_j) \\ P_j &= e^{-1-\lambda\beta} \exp [-\beta (E_j - \mu N_j)] \end{aligned} \quad (26)$$

Da condição de normalização imposta decorre diretamente que

$$\sum_j P_j = 1 \implies e^{-1-\lambda\beta} = \frac{1}{\sum_j \exp [-\beta (E_j - \mu N_j)]} \quad (27)$$

escolhendo a constante de normalização convenientemente como sendo  $1/\Xi$  obtemos

$$P_j = \frac{1}{\Xi} \exp [-\beta (E_j - \mu N_j)] \quad (28)$$

onde a função de partição do ensemble grande canônico é dada por

$$\boxed{\Xi = \sum_j \exp [-\beta (E_j - \mu N_j)]} \quad (29)$$

Para fazer a conexão com a termodinâmica, vamos reescrever a (29) fatorizando o termo relacionado ao número de partículas

$$\Xi = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_{j_n} e^{-\beta E_{j_n}} \quad (30)$$

mas

$$\sum_{j_n} e^{-\beta E_{j_n}} = Z_j \quad (31)$$

em que  $Z_j$  é a função de partição canônica de maneira que

$$\Xi = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N \quad (32)$$

Introduzindo o termo  $Z_N$  na exponencial e substituindo o somatório pelo seu termo máximo, encontramos

$$\Xi = \sum_N \exp [\beta \mu N + \ln Z_N] \sim \exp \left[ -\beta \min_N (-k_B T \ln Z - \mu N) \right] \quad (33)$$

identificamos a energia livre de Helmholtz  $F = -k_B T \ln Z$  e notando que

$$\begin{aligned} F - \mu N &= U - TS - \mu N \\ F - \mu N &= \Phi \end{aligned} \quad (34)$$

isto é

$$\Xi \longrightarrow e^{-\beta \Phi} \quad (35)$$

e para um fluido puro

$$\Phi = \Phi(T, V, \mu) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (36)$$

a conexão com a termodinâmica se dá por

$$\phi(T, \mu) = -\frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (37)$$

**Problema 3.** Considere um gás clássico ultrarrelativístico, definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N c |\vec{p}_i| \quad (38)$$

onde a constante  $c$  é positiva, dentro de uma região de volume  $V$ , em contato com um reservatório de calor e de partículas (que define a temperatura  $T$  e o potencial químico  $\mu$ ). Calcule:

- A grande função de partição e o grande potencial termodinâmico associados a esse sistema.
- A energia livre de Helmholtz, via transformada de Legendre do grande potencial termodinâmico.

**Solução 3.** A grande função de partição do problema, é dada por

$$\Xi = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N, \quad \text{em que: } Z_N = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\sqrt[3]{\pi}}{hc\beta} \right)^{3N} \quad (39)$$

- Portanto tem-se que

$$\Xi = \sum_N e^{\beta \mu N} \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\sqrt[3]{\pi}}{hc\beta} \right)^{3N} \quad (40)$$

rearranjando os termos

$$\Xi = \sum_N \left[ \frac{8\pi e^{\beta \mu} V}{(hc\beta)^3} \right]^N \frac{1}{N!} \quad (41)$$

note que se fizermos

$$x = \frac{8\pi e^{\beta \mu} V}{(hc\beta)^3} \quad (42)$$

então

$$\sum_N \frac{x^N}{N!} = e^x \quad (43)$$

ou seja

$$\Xi = \exp \left[ \frac{8\pi e^{\beta\mu} V}{(hc\beta)^3} \right] \quad (44)$$

O grande potencial termodinâmico fica

$$\begin{aligned} \Phi &= -\frac{1}{\beta} \ln \Xi \\ \Phi &= -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \exp \left[ \frac{8\pi e^{\beta\mu} V}{(hc\beta)^3} \right] \right\} \end{aligned} \quad (45)$$

isto é

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \left[ \frac{8\pi e^{\beta\mu} V}{(hc\beta)^3} \right] \quad (46)$$


---

**Problema 4.** Partindo da função de partição

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_i \left\{ \sum_n \exp [-\beta (\epsilon_j - \mu) n] \right\} \quad (47)$$

e usando

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln \Xi \quad (48)$$

obtenha o valor médio do número de ocupação para a estatística de Bose-Einstein e para a estatística de Fermi-Dirac

**Solução 4.** Iniciamos calculando  $\ln \Xi$

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \ln \prod_i \left\{ \sum_n \exp [-\beta (\epsilon_j - \mu) n] \right\} \\ \ln \Xi &= \sum_j \ln \sum_n \exp [-\beta (\epsilon_j - \mu) n] \end{aligned} \quad (49)$$

O número de bósons ocupando um único estado de partícula, por assumir qualquer número inteiro, o que implica que o somatório em  $n$  varia de 0 a  $\infty$  (O que conduz à estatística de Bose-Einstein)

$$\ln \Xi = \sum_j \ln \sum_{n=0}^{\infty} \exp [-\beta (\epsilon_j - \mu) n] \quad (50)$$

é fácil de ver que a convergência da série geométrica é dada por

$$\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1}{1-r}, \quad \text{desde que } |r| < 1 \quad (51)$$



portanto, a condição *sine qua non* de existência do somatório analisado, é tal que  $\mu < 0$ , sempre, e assim

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)n] = \frac{1}{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]} \quad (52)$$

o que resulta em

$$\ln \Xi = \sum_j \ln \left[ \frac{1}{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]} \right] \quad (53)$$

Dado que o número médio  $\langle N \rangle$  do total de partículas é

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \\ \langle N \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_j \ln \{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\} \\ \langle N \rangle &= -\frac{1}{\beta} \sum_j \left\{ \frac{1}{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]} (-\beta \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]) \right\} \\ \langle N \rangle &= \sum_j \frac{\exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]}{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]} \end{aligned} \quad (54)$$

uma vez que  $\langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle$

$$\boxed{\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] - 1}} \quad (55)$$

A estatística de Fermi-Dirac surge ao considerarmos o efeito do princípio de exclusão de Pauli, ou seja, o número de férmions ocupando um mesmo estado pode assumir somente valores 0 ou 1, e portanto

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_j \ln \sum_{n=0,1} \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)n] \\ \ln \Xi &= \sum_j \ln \left\{ 1 + \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \right\} \\ \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_j \ln \left\{ 1 + \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \right\} \\ \langle N \rangle &= \frac{1}{\beta} \sum_j \left\{ \frac{1}{1 + \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]} (\beta \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]) \right\} \end{aligned} \quad (56)$$

e da mesma forma que anteriormente

$$\boxed{\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1}} \quad (57)$$


---

**Problema 5.** Partindo do grande potencial termodinâmico clássico

$$\Phi_{cl} = -\gamma V \left( \frac{2m\pi}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T) \exp \left[ \frac{\mu}{k_B T} \right] \quad (58)$$

obtenha a energia livre de Helmholtz e a entropia de Sackur – Tetrode do último slide desta aula

---

## Referências

1 SALINAS, S. R. A. **Introdução à Física Estatística**. [S.l.]: EDUSP, 2005. (Grad. Texts Contemp. Phys.). ISSN 0938-037X. ISBN 9788531403866. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 3.