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:** 27/01/2023 **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

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

$$Y = \sum_j \mathrm{e}^{-\beta E_j} \mathrm{e}^{-\beta p V_j} \tag{1}$$

a) Dado que:

$$\langle V_j \rangle = \frac{1}{Y} \sum_j V_j \mathrm{e}^{-\beta E_j} \mathrm{e}^{-\beta p V_j} \tag{2}$$

note que

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

de modo que a (2) pode ser reescrita como

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

$$\langle V_j \rangle = -\frac{1}{Y} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \sum_j \mathrm{e}^{-\beta E_j} \mathrm{e}^{-\beta p V_r} \tag{5}$$

Ora, de (1) tiramos que

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

ou seja

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

Analogamente para o valor esperado da energia

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

portanto

$$\boxed{\langle E_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y + \frac{p}{\beta}\frac{\partial}{\partial p} \ln Y} \tag{9}$$

b) Do Capítulo-I [1], já vimos que:

$$\langle (\Delta V_j)^2 \rangle = \langle (V_j - \langle V_j \rangle)^2 \rangle = \langle V_j^2 \rangle - \langle V_j \rangle^2 \tag{10}$$

Calculando separadamente:

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

tem-se ainda que

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

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 demostrar 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 $Y \to \exp(-\beta G)$, o que de fato resulta em

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

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,

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

□

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

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

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

$$\boxed{\lim_{V_j\to\infty} (k_B k_T T)^{1/2}\,\frac{1}{\sqrt{V_j}} \implies \frac{\sqrt{\langle(\Delta V_j)^2\rangle}}{\langle V_j\rangle} \to 0} \tag{21}$$

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

$$N = \sum_j N_j P_j, \tag{22}$$

$$U = \sum_j E_j P_j \tag{23}$$

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

$$\Phi = \sum_j \left(E_j + k_B T \ln P_j - \mu N_j\right) P_j \tag{24}$$

É necessário encontrar qual a distribuição de probabilidades que minimiza o grande pontencial termodinâmico. Constuíndo uma função de lagrange para Φ 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

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

Resolvendo pra P_j

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

Da condição de normalização imposta decorre diretamente que

$$\sum_J P_j = 1 \Longrightarrow \mathrm{e}^{-1-\lambda\beta} = \frac{1}{\sum_j \exp\left[-\beta\left(E_j - \mu N_j\right)\right]} \tag{27}$$

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

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

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

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

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

$$\Xi = \sum_N \mathrm{e}^{\beta\mu N} \sum_{j_n} \mathrm{e}^{-\beta E_{j_n}} \tag{30}$$

mas

$$\sum_{j_n} \mathrm{e}^{-\beta E_{j_n}} = Z_j \tag{31}$$

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

$$\Xi = \sum_N \mathrm{e}^{\beta\mu N} Z_N \tag{32}$$

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

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

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

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

isto é

$$\Xi \longrightarrow \mathrm{e}^{-\beta\Phi} \tag{35}$$

e para um fluído puro

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

a conexão com a termodinâmica se da por

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

Problema 3. Considere um gás clássico ultrarrelativistico, definido pelo hamiltoniano

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

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 μ). Calcule:

a) A grande função de partição e o grande potencial termodinâmico associados a esse sistema.

b) 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

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

a) Portanto tem-se que

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

rearranjando os termos

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

note que se fizermos

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

então

$$\sum_N \frac{x^N}{N!} = \mathrm{e}^x \tag{43}$$

ou seja

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

O grande potencial termodinâmico fica

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

isto é

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

Problema 4. Partindo da função de partição

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

e usando

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

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 $\ln\Xi$

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

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 ∞ (O que conduz à estatística de Bose-Einstein)

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

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

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

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

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

o que resulta em

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

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

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

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

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

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

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

e da mesma forma que anteriormente

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

Problema 5. Partindo do grande potencial termodinâmico clássico

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

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.