3ª Lista de Exercícios

Ensemble Microcanônico; Conexão Termodinâmica.

(1) (Salinas 4.4) O número total de estados microscópicos acessíveis ao gás de Boltzmann, com energia E e número de partículas N, pode ser escrito na forma:

$$\Omega(E,N) = \sum_{N_1,N_2,\ldots} \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots}$$

com as restrições $\sum_j N_j = N$ e $\sum_j \epsilon_j n_j = E$. Escreva uma expressão formal para a entropia, no limite termodinâmico, em termos da distribuição de valores dos números de ocupação no equilíbrio. Mostre que a entropia depende da temperatura de acordo com um termo do tipo $-k_B T \ln T$.

(2) Considere um sistema isolado, de volume $2V$, composto por dois subsistemas, cada um ocupando um volume V, separados por uma partição. Cada subsistema é um gás ideal de N partículas, à mesma temperatura T, com energia $E = 3Nk_BT/2$.

(a) Calcule a entropia total S_i de cada gás ($i = \{1,2\}$);

(b) Se os dois gases são o mesmo gás, a entropia S do sistema composto deve ser igual a entropia do sistema composto sem a partição (um gás ideal de $2N$ partículas à temperatura T em um volume $2V$). Calcule esta entropia;

(c) A entropia do sistema composto também deve ser dada por $S = S_1 + S_2$ (aditividade da entropia). Calcule $S - (S_1 + S_2)$ (sendo os gases iguais) e mostre que o resultado é $2k_BN\ln 2$ (não dá zero como deveria). Este é o paradoxo de Gibbs. Como pode-se explicar isto?

(3) (Salinas 4.5) Considere um gás de rede constituído por N partículas distribuídas em V células (com $N \leq V$). Suponha que cada célula possa estar vazia ou ocupada por uma única partícula. O número de estados microscópicos do sistema será dado por:

$$\Omega(E,N) = \frac{V!}{(V-N)!N!}$$

(a) Obtenha a entropia por partícula $s(v)$, onde v é o volume médio por partícula, dado por $v = V/N$;

(b) A partir da equação fundamental determinada no item anterior, obtenha a equação de estado para p/T;

(c) Escreva a equação do item anterior em termos do número médio de partículas por unidade de volume $\rho = 1/v$. Faça uma expansão em torno de $\rho = 0$ (baixa densidade), calculando seus três primeiros termos não nulos. Esta é a expansão virial e os coeficientes dessa expansão são os coeficientes viriais do gás. Mostre que truncando a expansão em primeira ordem obtemos a lei de Boyle para gases ideais.

Ensemble Canônico: aplicações.

4 Considere um sistema de N partículas não interagentes. Os estados de partícula única têm energia $\epsilon_n = n\epsilon$ e são n vezes degenerados ($\epsilon > 0$; $n = 1, 2, 3, \ldots$). O sistema está em contato com um reservatório com temperatura T. Calcule a função de partição canônica desse sistema. Obtenha expressões para a energia interna e a entropia em função da temperatura. Qual o valor da entropia no limite de altas temperaturas?

5 Considere um sistema de $N + 1$ spins 1/2 localizados formando uma cadeia como ilustra a Fig.1. Os spins interagem de tal maneira que para cada par de spins vizinhos na cadeia a energia do par é $\epsilon = 0$ se os spins são paralelos e $\epsilon = \Delta > 0$ se os spins são anti-paralelos. Uma maneira conveniente de especificar o microestado do sistema é $r = (\sigma_1, \omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_N)$, com $\sigma_1 = \pm 1$ é o valor do primeiro spin e ω_1 a variável que indica se o spin j e o spin $j + 1$ são paralelos ou antiparalelos: $\omega_j = 0$ se $\sigma_j = \sigma_{j+1}$ e $\omega_1 = 1$ se $\sigma_j = -\sigma_{j+1}$.

(a) Calcule a entropia em função da energia total no ensemble microcanônico para $N \gg 1$.

(b) Calcule a função de partição no ensemble canônico para o sistema em equilíbrio na temperatura T.

(c) A relação entre primeiro e o último spin em um dado microestado é $\sigma_{N+1} = (-1)^{\sum_{j=1}^{N} \omega_j} \sigma_1$, ou seja, $\sigma_1 \sigma_{N+1} = (-1)^{\sum_{j=1}^{N} \omega_j} = \prod_{j=1}^{N} (-1)^{\omega_j}$. Calcule o valor médio $\overline{\sigma_1 \sigma_{N+1}}$ no equilíbrio em função de N, Δ e T. Dica: trate as variáveis aleatórias ω_j como estatisticamente independentes com probabilidade dada pela distribuição de Boltzmann.

ou α.

6 Um sólido contém N átomos magnéticos com spin $S = 1/2$ em equilíbrio com um reservatório com temperatura T. Os átomos estão arranjados em $N = 2$ pares ou dímeros (veja a Fig.2). Cada átomo está individualmente acoplado a um campo magnético externo H. Além disso, existe uma interação interna a cada par: a energia de interação é $\Delta > 0$ se os spins dos dois átomos estiverem alinhados paralelamente e $-\Delta$ se os spins forem antiparalelos.

(a) Calcule a função de partição do sistema de N spins;

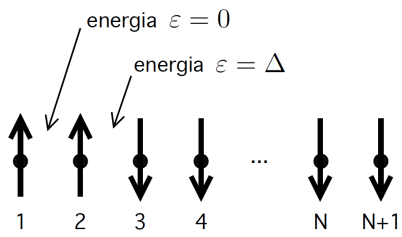

Figure 1: Exemplo de um microestado de $N+1$ spins que corresponde a $r = (\sigma_1, \omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_N) = (+, 0, 1, 0, \ldots, 0)$.

(b) Calcule a susceptibilidade magnética a campo zero $\chi = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial \overline{M}}{\partial H}\right)\Big|_{H=0}$, com $\overline{M}$ sendo a magnetização no equilíbrio;

(c) Obtenha expressões aproximadas para χ nos limites $kT \ll \Delta$ e $kT \gg \Delta$. Interprete os resultados. Faça um gráfico esquemático de χ em função da temperatura.

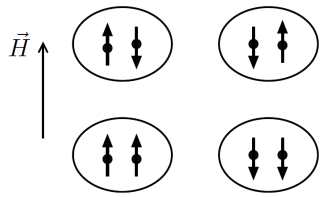

Figure 2: Os quatro microestados de um par de spins.

Fundamentos de Mecânica Estatística: Teorema H, Entropia de Boltzmann, Entropia de Gibbs e Maximização.

5 No equilíbrio, a entropia de Boltzmann-Gibbs não possui dependência temporal, podendo ser reescrita como:

$$S_{BG}^{(eq)} = -k_B \sum_r p_r \ln p_r,$$

com $\{p_r\}$ sendo a distribuição de probabilidades dos estados acessíveis r no equilíbrio termodinâmico. Essa definição de entropia permite um tratamento unificado de todos os ensembles estatísticos através de um princípio variacional. Os ensembles são distinguidos dado que o sistema tenha sido preparado impondo certas restrições. A entropia então deve ser maximizada, sujeita a essas diferentes restrições. O objetivo desse exercício é a exploração do princípio de máxima entropia nesse contexto.

1. *Ensemble Microcanônico.* Mesmo que não tenhamos nenhuma informação adicional sobre o sistema, a distribuição de probabilidade ainda deve satisfazer $\sum_r p_r = 1$. Use um multiplicador de Lagrange para adicionar a restrição $\sum_r p_r = 1$ em $S_{BG}^{(eq)}$. Mostre que a entropia é maximizada pelo conjunto microcanônico em que todos os estados, restritos à energia fixa E, são igualmente prováveis. Além disso, mostre que, neste caso, a entropia de Gibbs-Boltzmann coincide com a entropia de Boltzmann, $S_B = -k_B \ln \Omega_E$.

2. *Ensemble Canônico.* A seguir, mostre que sob o vínculo de energia média fixa $E = \sum_r p_r \epsilon_r$ a entropia de Gibbs-Boltzmann maximizada nos dá o ensemble canônico. Além disso, mostre que o multiplicador de Lagrange correspondente é proporcional a $\beta = 1/T$.

3. Discuta o significado físico dos dois diferentes tipos de restrições abordados acima. (Dica: Faça uma análise de sistema + reservatório).