

# 1 Questão 1

$$\Omega = \sum_{N_1, \dots, N_n} \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} \quad (1)$$

A entropia será então, no limite termodinâmico

$$s = \frac{1}{N} \ln \left( \sum_{N_1, \dots, N_n} \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} \right) = k_B \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ N \ln N - \sum_k N_k \ln N_k \right] \quad (2)$$

Mas não conhecemos ainda quem são os  $N_k$  que maximizam a entropia. Vamos, para isso, somar “zero” na entropia, ou seja, multiplicar os vínculos (energia fixa, número de partículas fixo) por multiplicadores de Lagrange

$$s = k_B \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ N \ln N - \sum_k N_k \ln N_k \right] + \lambda_1 \left( N - \sum_k N_k \right) + \lambda_2 \left( E - \sum_k \epsilon_k N_k \right) \quad (3)$$

Devemos, então, derivar com relação a  $N_k$  e os multiplicadores. Fazendo isso, teremos a seguinte equação

$$\ln N_k = -\lambda_1 - \lambda_2 \epsilon_k \quad (4)$$

Tomando a exponencial dos dois lados e usando o vínculo relativo ao número de partículas, temos

$$N = \sum_k \exp(-\lambda_1 - \lambda_2 \epsilon_k) \rightarrow \exp(-\lambda_1) = \frac{N}{\sum_k \exp(-\lambda_2 \epsilon_k)} \quad (5)$$

O que nos leva à seguinte expressão para o número de ocupação

$$\frac{N_k}{N} = \frac{\exp(-\lambda_2 \epsilon_k)}{\sum_k \exp(-\lambda_2 \epsilon_k)} = \frac{\exp(-\lambda_2 \epsilon_k)}{Z_1} \quad (6)$$

Tomando o vínculo da energia fixa, podemos escrever, analogamente

$$E = \frac{N}{Z_1} \sum_k \exp(-\lambda_2 \epsilon_k) \epsilon_k \quad (7)$$

Dividindo por  $N$ , podemos escrever como

$$u = -\frac{d \ln Z_1}{d \lambda_2} \quad (8)$$

Já a entropia, já aplicando a expansão de Stirling, fica

$$s(u) = -k_B \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_k \frac{N_k}{N} \ln \frac{N_k}{N} \quad (9)$$

Agora, tomemos o limite termodinâmico. Nesse limite, o espectro discreto de energias dá lugar a um espectro contínuo, até mesmo em mecânica quântica ( $\epsilon_k \rightarrow \frac{1}{2} m v_k^2$ ). Deste modo, escrevemos

$$Z_1 = \frac{d}{d \lambda_2} \int d^3 v \exp \left( -\lambda_2 \frac{1}{2} m v^2 \right) = \text{cte} \times \left( \frac{2\pi}{\lambda_2 m} \right)^{3/2} \quad (10)$$

Onde a integral foi resolvida tomando  $d^3v = v^2 dv d\theta \sin \theta d\phi$ . Deste modo, podemos calcular a Eq. (8) explicitamente

$$u = \frac{3}{2\lambda_2} \quad (11)$$

Já a entropia fica

$$s = -\frac{k \times \text{cte}}{Z_1} \int d^3v e^{-\lambda_2 m v^2 / 2} \left( -\lambda_2 \frac{m v^2}{2} - \ln Z_1 \right) \quad (12)$$

Já que conhecemos  $Z_1$ , podemos novamente resolver a integral usando a mudança de variáveis

$$t = \left( \frac{\lambda_2 m}{2} \right)^{1/2} v \quad (13)$$

obtendo

$$s = \text{cte1} - \frac{3}{2} k_B \ln \lambda_2 = \text{cte2} + \frac{3}{2} k_B \ln u \quad (14)$$

Mas, usando alguns resultados gerais da termodinâmica, podemos chegar a

$$\frac{\partial s}{\partial u} = \frac{1}{T} \rightarrow u = \frac{3}{2} k_B T \iff \lambda_2 = (k_B T)^{-1} = \beta \quad (15)$$

O que nos permite escrever a entropia como

$$s \propto k_B \ln(T) \quad (16)$$

E também podemos escrever a entropia como função dos números de ocupação

$$\sum_k \frac{N_k}{N} = \sum_k \frac{\exp(-\beta \epsilon_k)}{Z_1} \quad (17)$$

$$S = \sum_k \frac{\exp(-\beta \epsilon_k)}{Z_1} [-\beta \epsilon_k - \ln Z_1] \quad (18)$$

Se formos pro limite do contínuo, a soma em  $\mathbf{k}$  se torna uma integral

$$\sum_k \frac{N_k}{N} = \int P(\mathbf{v}) d^3v \quad \text{onde} \quad \frac{e^{-\beta m v^2 / 2}}{\left( \frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2}} \quad (19)$$

$P(\mathbf{v})$  é a famosa distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann! Com base nela, podemos escrever a entropia nestes termos

$$s = \int P(\mathbf{v}) \ln P(\mathbf{v}) d^3v \quad (20)$$

(não sei ao certo se era pra ir pro contínuo pra resolver o exercício, mas foi o único modo que vislumbrei, por ora)

## 2 Questão 2

$N$  partículas,  $V$  células,  $N \leq V$ . O número de estados acessíveis é

$$\Omega(E, N) = \frac{V!}{(V-N)!N!} \quad (21)$$

a) Achar  $s(v)$

$$s = \frac{1}{N} k_B \ln \Omega = \frac{1}{N} k_B \ln \left[ \frac{V!}{(V-N)!N!} \right] \quad (22)$$

Usando Stirling, temos

$$s = \frac{k_B}{N} [V \ln V - V - (V-N) \ln (V-N) + (V-N) - N \ln N + N] \quad (23)$$

Simplificando e dividindo por  $N$  em cima e embaixo no interior dos logaritmos, temos

$$s = k_B \left[ v \ln \left( \frac{v}{v-1} \right) + \ln (v-1) \right] \quad (24)$$

b) Achar  $p/T$

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T} \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \quad (25)$$

E  $u$  é constante pela própria definição do Ensemble microcanônico. Fazemos então a derivada

$$\frac{p}{T} = k_B \left[ \ln \left( \frac{v}{v-1} \right) + v \left( \frac{(v-1) - v}{(v-1)^2} \times \frac{v-1}{v} \right) + \frac{1}{v-1} \right] \quad (26)$$

Cancelando o que deve ser cancelado, chegamos a fórmula final

$$\frac{p}{T} = k_B \ln \left( \frac{v}{v-1} \right) \quad (27)$$

Note que  $v$  é proporcional ao “volume por célula”, mas não é ele propriamente. Esse  $v$  é a razão entre o número de células e o número de partículas. Quanto maior  $v$ , maior espaço vazio pras partículas voarem sem colidir umas com as outras

Defina  $\rho = v^{-1}$

c)

$$\frac{p}{T} = k_B \ln \left( \frac{1}{1-v^{-1}} \right) = -k_B \ln (1 - \rho) \quad (28)$$

Expandindo em torno de  $\rho = 0$  até terceira ordem, temos

$$\frac{p}{T} = - \left( -\rho - \frac{1}{2}\rho^2 + \frac{1}{3}(-\rho)^3 \right) \quad (29)$$

$$\frac{p}{T} = k_B \left( \frac{1}{v} + \frac{1}{2v^2} + \frac{1}{3v^3} + \dots \right) \quad (30)$$

Se a densidade for baixa, quer dizer que  $N \ll V$ . Deste modo,  $v$  será grande, e podemos truncar essa fórmula em primeira ordem. Eis o gás ideal

$$pv = k_B T \quad (31)$$

### 3 Questão 3

Não interagente:

$$Z = (Z_1)^N \quad (32)$$

sendo  $Z_1$  a função de partição de partícula única. Sabemos que, num sistema discreto

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta\epsilon_n} \quad (33)$$

Nesse caso,  $\epsilon_n = n\epsilon$  e a  $n$ -ésima energia é  $n$  vezes degenerada. Desse modo, a soma fica

$$Z_1 = e^{-\beta\epsilon} + 2e^{-2\beta\epsilon} + \dots + ne^{-n\beta\epsilon} = \sum_n ne^{-\beta\epsilon n} \quad (34)$$

Chamemos  $e^{-\beta\epsilon} = x$ . Podemos reescrever  $Z_1$  do seguinte modo, sabendo que o termo elevado a  $n$  aparece  $n$  vezes

$$Z_1 = \sum_n \left[ \underbrace{(x + x^2 + \dots)}_{1^\circ \text{ termo}} + \underbrace{(x^2 + x^3 + \dots)}_{2^\circ \text{ termo}} + \dots + \underbrace{(x^n + x^{n+1} + \dots)}_{(n)\text{-ésimo termo}} + \dots \right] \quad (35)$$

Eu posso isolar  $x$  no primeiro termo,  $x^2$  no segundo,  $x^n$  no  $n$ -ésimo. O que sobra dentro de cada parenteses é uma soma geométrica

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (36)$$

$$Z_1 = \frac{x}{1-x} + \frac{x^2}{1-x} + \dots + \frac{x^n}{1-x} + \dots \quad (37)$$

Se eu então isolar o primeiro termo, terei

$$Z_1 = \frac{x}{1-x} (1 + x + \dots + x^n + \dots) = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (38)$$

E deste modo, posso calcular também  $Z$

$$Z = \frac{e^{-N\beta\epsilon}}{(1 - e^{-\beta\epsilon})^{2N}} = \quad (39)$$

Vamos então calcular a energia interna. Ela é definida por

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z) = N\epsilon \left[ 1 + \frac{2e^{-\beta\epsilon}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right] \quad (40)$$

Para calcular a entropia, é mais fácil partir da energia livre

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z) = N \left( \epsilon + \frac{2}{\beta} \ln [1 - e^{-\beta\epsilon}] \right) \quad (41)$$

A entropia é

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial\beta} \frac{\partial\beta}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial\beta} \quad (42)$$

Onde  $\beta = (k_B T)^{-1}$ . Com isso, podemos encontrar a entropia derivando a energia livre com relação a  $\beta$

$$S = N \left[ -2 \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}) + 2\beta \frac{e^{-\beta\epsilon}\epsilon}{(1 - e^{-\beta\epsilon})} \right] \quad (43)$$

Podemos agora tomar o limite de altas temperaturas ( $\beta$  muito pequeno). No primeiro termo, teremos 1 subtraindo uma exponencial que tenderá a 1. No segundo termo, temos uma indeterminação do tipo 0/0. Primeiro, vamos resolver a indeterminação

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{\beta}{(1 - e^{-\beta\epsilon})} \approx \frac{\beta}{1 - 1 + \beta\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} = \text{finito} \quad (44)$$

Deste modo, o termo da direita é finito. Já o termo da esquerda cresce assustadoramente com a diminuição da temperatura, e a forma assintótica da entropia é

$$S(T \rightarrow \infty) = -2k_B \ln\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) = 2k_B \ln\left(\frac{k_B T}{\epsilon}\right) \quad (45)$$

Isso faz sentido, pois, em altíssimas temperaturas, o sistema tende a ocupar todos os estados possíveis igualmente. Há um número infinito de estados, e aqueles que tem maior energia são também mais degenerados.

## 4 Questão 4

Temos

$$S = - \sum_r p_r \ln p_r \quad (46)$$

a) Com o vínculo  $\sum_r p_r = 1$ . Vamos ver que  $p_r$  maximiza  $S$ . Vamos somar o vínculo à  $S$ , que é equivalente a somar zero

$$S = -k_B \sum_r p_r \ln p_r + \lambda \left[ \sum_r p_r - 1 \right] \quad (47)$$

Para maximizar, vamos derivar com relação a  $\lambda$  e  $p_s$

$$\frac{\partial S}{\partial p_s} \rightarrow -k_B [\ln(p_s) + 1] + \lambda_1 = 0 \quad \forall s \quad (48)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \lambda_1} \rightarrow \sum_r p_r - 1 = 0 \quad (49)$$

Note que, pela Eq. (48)

$$\lambda_1 = k_B [\ln(p_1) + 1] = k_B [\ln(p_2) + 1] = \dots = k_B [\ln(p_N) + 1] \quad (50)$$

Isso implica que todos os  $p_n$  são iguais. Usando, então, o segundo vínculo, temos

$$\sum_r p_r = \sum_r p = Np = 1 \iff p = \frac{1}{N} \quad (51)$$

Sendo  $N$  o número de estados (é a mesma coisa que  $\Omega$ ). Substituindo na Eq. (46)

$$S = -k_B N \frac{1}{N} \ln \left( \frac{1}{N} \right) = +k_B \ln(N) = k_B \ln(\Omega) \quad (52)$$

**b) Canônico.**

Vamos agora impor também o vínculo de energia média constante, i.e

$$\sum_r p_r \epsilon_r = E \quad (53)$$

Desse modo, escreveremos a entropia assim

$$-k_B \sum_r p_r \ln p_r + \lambda_1 \left[ \sum_r p_r \epsilon_r - E \right] + \lambda_2 \left[ \sum_r p_r - 1 \right] \quad (54)$$

E vamos derivar com relação a  $p_r$  e os dois multiplicadores de Lagrange

$$\frac{\partial S}{\partial p_s} = -k_B [\ln p_s + 1] - \lambda_1 \epsilon_s + \lambda_2 \quad (55)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \lambda_1} \rightarrow E - \sum_r p_r \epsilon_r = 0 \quad (56)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \lambda_2} \rightarrow \sum_r p_r - 1 = 0 \quad (57)$$

Usando a primeira equação, podemos isolar  $p_s$  e tomar a exponencial dos dois lados

$$p_s = \exp \left[ \frac{\lambda_1}{k_B} \epsilon_s - \frac{\lambda_2}{k_B} + 1 \right] = A \exp \left[ \frac{\lambda_1}{k_B} \epsilon_s \right] \quad (58)$$

Por análise dimensional (sabendo a dimensão da constante de Boltzmann e da energia), concluimos que, para que o argumento interno à exponencial seja adimensional

$$\dim [\lambda_1] = T^{-1} \quad (59)$$

E concluimos assim que tal grandeza é proporcional à temperatura. Podemos também calcular  $A$  explicitamente (já que é uma constante) usando o vínculo de probabilidade total igual a 1

$$\sum_r A \exp \left[ \frac{\lambda_1}{k_B} \epsilon_s \right] = 1 \iff A = \frac{1}{\sum_r \exp \left[ \frac{\lambda_1}{k_B} \epsilon_s \right]} \quad (60)$$

Sendo o termo de normalização a chamada “função de partição”.

O exercício c) é qualitativa, então não faz sentido eu dar a minha própria explicação.