Nome: Nº USP:

3ª Prova - Termodinâmica e Física Estatística

(1) (2,5 pontos) 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 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) (1,0 ponto) Obtenha a entropia por partícula $s(v)$, onde v é o volume médio por partícula, dado por $v = V/N$;

(b) (1,0 ponto) A partir da equação fundamental determinada no item anterior, obtenha a equação de estado para p/T;

(c) (0,5 ponto) 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.

(3) (2,5 pontos) 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?

(4) 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. (1,0 ponto) *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. (1,0 ponto) *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. (0,5 ponto) Discuta o significado físico dos dois diferentes tipos de restrições abordados acima. (Dica: Faça uma análise de sistema + reservatório).