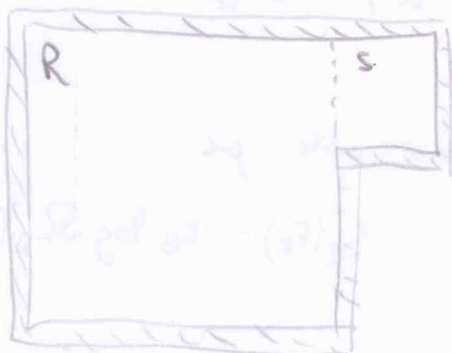


Ensemble Canônico

Considere o seguinte sistema composto por um reservatório "R" e um sistema "S"



→ Sistema composto:

$$C = R U S$$

→ Energia total

$$E_0 = E_R + E_S$$

E_R : energia do reservatório

E_S : energia do sistema "S"

quando este está no estado Microscópico "v"

$E_0 = cte$ Energia total é constante

Obs.: $E_R \gg E_S$

Obs. sistema R é muito maior que S, portanto tem mais graus de liberdade

→ Considere os números de estados microscópicos de cada sistema:

$\Omega_S(E_S)$: # de estados microscópicos de "S", quando este se encontra com energia E_S

Obs: $v = 1, 2, 3, \dots, \Omega_S$

$\Omega_R(E_R)$: # de estados microscópicos de "R", quando este se encontra com energia E_R

∴ O número total de micro-estados acessíveis ao sistema composto será:

$$\Omega(E_0) = \Omega_R(E_R) \cdot \Omega_S(E_S)$$

onde $\Omega(E_0)$ é o número de micro-estados acessíveis ao sistema composto quando este se encontra com energia E_0

obs.: lembre-se que vários estados microscópicos de origem são resumidos em um estado Macroscópico (je no caso é E_S)

2) → Podemos até calcular a entropia desse sistema composto pelo 2º Postulado da Mec. Estatística:

$$S = k_B \log \Omega$$

$$\therefore S(E_0) = k_B \log \Omega(E_0)$$

$$S(E_0) = k_B \log \Omega_R(E_R) + k_B \log \Omega_S(E_V)$$

eq. *

→ Como $R \gg S$ vamos fazer uma expansão da energia em torno de E_R

200 Taylor:

$$f(x) \approx f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0)$$

$$\hookrightarrow S(E_0) \approx S(E_R) + \left. \frac{\partial S(E_0)}{\partial E_0} \right|_{E_0=E_R} (E_0 - E_R)$$

→ Note que:

$$i) E_0 = E_R + E_V \Rightarrow E_V = E_0 - E_R$$

$$ii) \frac{\partial S}{\partial E_0} \approx \frac{\partial S}{\partial E_R} = \frac{1}{T_R} \quad \text{onde } T_R \text{ é a temperatura do reservatório}$$

$$\therefore S(E_0) \approx S_R(E_R) + \frac{E_V}{T_R}$$

eq. C

→ Conectando a eq. * a eq. C chegamos a:

$$k_B \log \Omega_R(E_R) + k_B \log \Omega_S(E_V) = S_R(E_R) + \frac{E_V}{T_R}$$

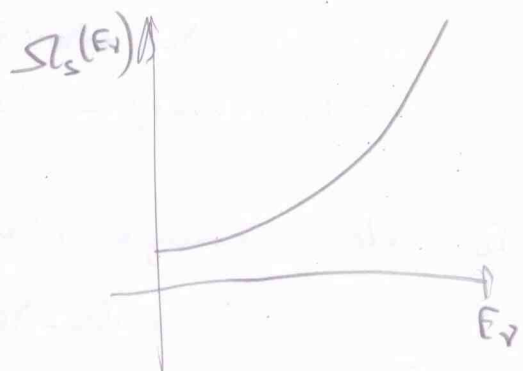
Mas note que

$$S_R(E_R) = k_B \log \Omega_R(E_R)$$

$$\therefore S_R(E_R) + k_B \log \Omega_S(E_V) = S_R(E_R) + \frac{E_V}{T_R}$$

$$\hookrightarrow \Omega_S(E_V) \approx e^{\frac{E_V}{k_B T_R}}$$

↳ Note que o # de microestados do sistema "S" cresce exponencialmente com a energia "E_V"



→ Lembre do "Postulado Fundamental da Mec. Estatística"

"Todas as estados Microscópicos sujeitos aos mesmos vínculos, e no equilíbrio, são Equiprováveis"

Dessa forma,

$P_\nu(E_\nu)$: probabilidade de encontrar o sistema "s" no microestado ν , onde $\nu = 1, 2, \dots, \Omega_s(E_\nu)$

Será dada pela distribuição uniforme

$$P_\nu(E_\nu) = \frac{1}{\Omega_s(E_\nu)}$$

→ Voltando ao nosso problema, determinamos $P_\nu(E_\nu)$ e $e^{-E_\nu/k_B T}$

$$\Omega_s(E_\nu) \propto e^{-E_\nu/k_B T}$$

$$\therefore P_\nu(E_\nu) \propto e^{-\frac{E_\nu}{k_B T}}$$

Introduzindo:

i) $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$

ii) Normalização ($\sum P_\nu$ de Particles):

$$Z = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu}$$

$$\text{ou } Z = \sum_E \Omega_s(E) e^{-\beta E}$$

temos:

$$P_\nu(E_\nu) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu}$$

\therefore A probabilidade de encontrar o sistema "s" no dado estado microscópico " ν " depende da energia (estado Macro) correspondente a este estado micro.

→ Ensemble canônico é constituído pelo conjunto de microestados $\{v\}$, associados a distribuições de probabilidades

$$P_v = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_v}$$

acessíveis a um sistema "S" em contato térmico com um reservatório térmico de temperatura T

→ Ensemble Microcanônico:

Considera o conjunto de todos os microestados com energia, volume e # partículas fixo.

Ele é usado para sistemas isolados

→ Ensemble Canônico

Considera o conjunto dos estados com tamanho (volume e # partículas) fixo, mas com a possibilidade de flutuações da energia.

Apropriado para sistemas em contato térmico com um reservatório térmico.

→ Valor esperado da energia do sistema "S"

$$\langle E_v \rangle = \sum_v E_v P_v(E_v)$$

$$\langle E_v \rangle = \sum_v E_v \frac{e^{-\beta E_v}}{Z}$$

obs.:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_v} = -E_v e^{-\beta E_v}$$

$$\therefore \langle E_v \rangle = -\frac{1}{Z} \sum_v \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_v}$$

$$\langle E_v \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_v e^{-\beta E_v}$$

mas $Z = \sum_v e^{-\beta E_v}$

$$\therefore \langle E_v \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\langle E_v \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

→ Flutuação de Energia

$$\sigma^2 = \langle E_V^2 \rangle - \langle E_V \rangle^2$$

hoisamos a equação

$$\begin{aligned} \langle E_V^2 \rangle &= \int_V E_V^2 P_V(E_V) \\ &= \sum_V E_V^2 \frac{e^{-\beta E_V}}{Z} \end{aligned}$$

Por procedimentos análogos aos anteriores, podemos concluir que

$$\langle E_V^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$\begin{aligned} \therefore \sigma^2 &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \end{aligned}$$

$$\text{pois } \frac{\partial}{\partial \beta} Z^{-1} = -Z^{-2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] &= \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \frac{\partial}{\partial \beta} Z^{-1} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ &= -\left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \end{aligned}$$

$$\sigma^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$$

Mas $\langle E_V \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$

$$\therefore \sigma^2 = -\frac{\partial \langle E_V \rangle}{\partial \beta}$$

→ Vamos identificar $\langle E_V \rangle$ como a energia interna:

$$\langle E_V \rangle = U$$

Substituindo $\sigma_V = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V,N}$

$$\sigma^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta}$$

$$= + \frac{k_B T^2}{\partial T} \frac{dU}{dT}$$

$$\sigma^2 = N k_B T^2 C_V \geq 0$$

$$\beta = (k_B T)^{-1}$$

$$d\beta = -(k_B T)^{-2} k_B dT$$

$$d\beta = -\frac{k_B dT}{(k_B T)^2}$$

$$d\beta = -\frac{dT}{k_B T^2}$$

→ Desvio relativo:

$$\frac{\sigma}{\sqrt{U}} \approx \frac{\sqrt{N} \sqrt{k_B T^2}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

→ Comexas con a Termodinamica!

$$Z = \sum_V e^{-\beta E_V}$$

$$Z = \sum_{E_V} \Omega(E_V) e^{-\beta E_V}$$

↑
Bis, dado un

valor de Energia, existe

$\Omega(E_V)$ microestados con

esta mesma energia

$$S = k_B \log \Omega(E_V)$$

$$Z = \sum_E e^{\log \Omega(E) - \beta E}$$

$$Z = \sum_E e^{-\beta [-k_B \log \Omega(E) + E]}$$

$$Z = \sum_E e^{-\beta [E - TS]}$$

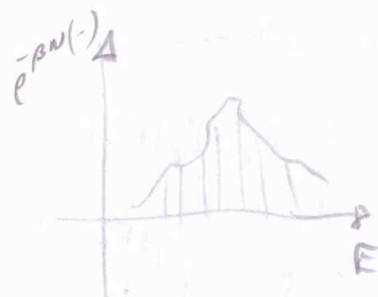
Mostramos $E = N \cdot u$

$S = N \cdot s$

$$Z = \sum_E e^{-\beta N [u - Ts]}$$

if $N \rightarrow \infty$

Z deve ser bem próximo de seu valor de máximo



∴ Não boa aproximação podemos considerar a soma agindo quase no ponto de máximo

$$Z \sim e^{-\beta N \cdot \min_u \{u - Ts\}}$$

definimos:

$$f \equiv \min_u \{u - Ts\}$$

f : energia livre por partícula

$F = N \cdot f$: energia livre do sistema

$$Z \approx e^{-\beta F}$$

$$\therefore \log Z = -\beta F$$

$$\text{ou } F = -\frac{1}{\beta} \log Z$$

Mas Note se

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial m}{\partial T} - \lambda$$

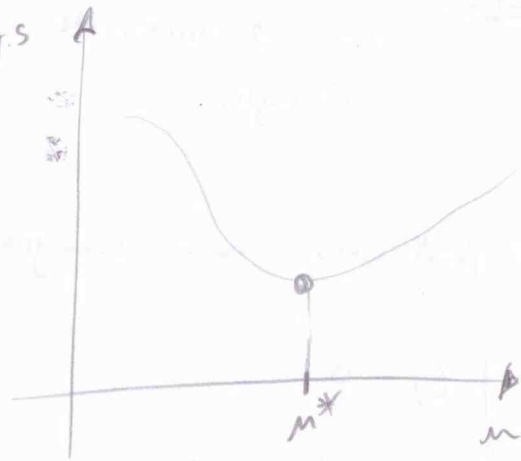
$$\therefore \lambda = -\frac{\partial f}{\partial T}$$

Então em posse obter a Entropia a partir da "energia livre"

\therefore A energia livre se dá toda a informação do sistema (na vez que a entropia também se dá).

\therefore Energia livre se dá um equívoco fundamental

$$g(m) = m - TS$$



$$f = m^* - TS$$

Exemplo: Sistema de partículas com 2 níveis de Energia

N partículas com energia:

$$\begin{cases} E_1 = 0 \\ E_2 = E > 0 \end{cases}$$

σ_i : estado da partícula
 $\sigma_i = \begin{cases} 0 & \text{partícula associada a } E_1 \\ 1 & \text{partícula a } E_2 \end{cases}$

→ Energia total do sistema

$$E = \sum_{i=1}^N \sigma_i E$$

→ Vamos então determinar a função de partição:

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}}$$

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}$$

$$Z = \sum_{\sigma_1=0}^1 \sum_{\sigma_2=0}^1 \dots \sum_{\sigma_N=0}^1 e^{-\beta \sum_{i=1}^N \sigma_i E}$$

Notas compacte

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \sigma_i E}$$

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \sigma_i E}$$

$$= \prod_{j=1}^N \left[\sum_{\sigma_j} e^{-\beta \sigma_j E} \right]$$

$$= \left[\sum_{\sigma=0}^1 e^{-\beta \sigma E} \right]^N$$

$$Z = \left[1 + e^{-\beta E} \right]^N$$

ou
 $Z = Z_1^N$
 Z_1 : função de partição de um sistema de 1 partícula

→ Agora posso virar todas as propriedades do sistema PP.

→ Valor esperado da energia

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

$$\log Z = N \log [1 + e^{-\beta E}]$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = N \cdot \frac{1}{(1 + e^{-\beta E})} \cdot (-E e^{-\beta E})$$

$$\langle E \rangle = \frac{E e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} = \frac{E e^{-\beta E}}{e^{-\beta E} (e^{\beta E} + 1)}$$

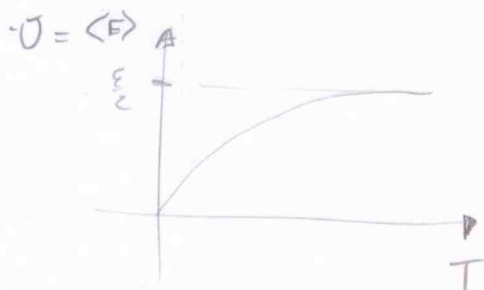
$$\langle E \rangle = \frac{E}{e^{\beta E} + 1}$$

• $P / T \rightarrow \infty \Rightarrow \beta \rightarrow 0$
 $\hookrightarrow e^{\beta E} = 1$

$$\therefore \boxed{\langle E \rangle = \frac{1}{2} E}$$

• $P / T \rightarrow 0 \Rightarrow \beta \rightarrow \infty$
 $\hookrightarrow e^{\beta E} \rightarrow \infty$

$$U = \langle E \rangle \Rightarrow 0$$



→ Probabilidade de ocupar

P_1 : probabilidade de ocupar
 uma partícula no
 estado de energia "0"

$$P_0 = \frac{1}{Z_1} e^{\beta E}$$

$$P_1 = \frac{1}{Z_1} e^0$$

$$\boxed{P_1 = \frac{1}{Z_1}}$$

P_2 : probabilidade de ocupar
 uma partícula e $E = E$

$$P_2 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$$

$$P_1 + P_2 = 1$$

$$\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E} = 1$$

$$\therefore \boxed{Z_1 = 1 + e^{-\beta E}}$$

$$\boxed{P_1 = \frac{1}{1 + e^{-\beta E}}}$$

$$\boxed{P_2 = \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}}}$$

→ Energia livre

$$F = -\log Z$$

$$F = -N \log(1 + e^{-\beta E})$$

→ Entropia:

$$S = \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$S = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

$$\beta = (k_B T)^{-1}$$

$$d\beta = -(k_B T)^{-2} k_B dt$$

$$d\beta = -\frac{k_B}{k_B^2 T^2} dt$$

$$\frac{1}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{1}{d\beta}$$

$$S = - \frac{1}{k_B T^2} \sum_{\beta} \left[-N \log(1 + e^{-\beta E}) \right]$$

$$S = \frac{N}{k_B T} \frac{1}{(1 + e^{-\beta E})} e^{-\beta E} \cdot (-E)$$

$$S = - \frac{N E}{k_B T^2} \frac{e^{-\beta E}}{e^{-\beta E} (e^{\beta E} + 1)}$$

$$S = - \frac{N}{k_B T^2} \frac{E}{e^{\beta E} + 1}$$

$$P_j \propto \frac{1}{\Omega_S(E_S)}$$

$$\Omega(E_0) = \Omega_R(E_R) \cdot \Omega_S(E_S)$$

$$\Omega_S(E_S) = \frac{\Omega(E_0)}{\Omega_R(E_R)}$$

$$P_j \propto \Omega_R(E_R)$$

$$\log P_j = \text{cte} + \log \Omega_R(E_R)$$

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

$$P_V = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_S}{k_B T}}$$

→ Deducer alternative
da distribuiçao de

$$P_i = \frac{1}{\Omega_S(E_S)}$$

$$P_V \propto \frac{1}{\Omega_S(E_S)}$$

E_S^V : energia do sistema associada ao nível de

~~$$P_V \propto \frac{\Omega_R(E_R)}{\Omega(E_0)}$$~~

$$P_V \propto \frac{\Omega_R(E_R)}{\Omega(E_0)}$$

$\Omega(E_0)$: cte pois E_0 não varia!

$$\therefore P_V \propto \Omega_R(E_R)$$

$$\log P_V = \text{cte} + \log \Omega_R(E_R)$$

$$\log P_V = \text{cte} + \log \Omega_R(E_0) +$$

$$\left. \frac{\partial \log \Omega_R(E_R)}{\partial E_R} \right|_{E_R=E_0} (-E_S)$$

$$\log P_V = \text{cte} + \frac{1}{k_B} \frac{\partial \Omega_R}{\partial E_R} (-E_S)$$

$$\log P_V = \text{cte} - \frac{E_S}{k_B T}$$

→ Ensemble de spins $1/2$

"N" partículas de spin $1/2$
em contato térmico com
um reservatório térmico
de temperatura "T"

$$H = -\mu_0 B \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

$$\sigma_i = \begin{cases} -1 \\ 1 \end{cases} \quad (\text{estado da partícula})$$

→ cálculo da função de partícula:

$$z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

$$z = \sum_{\sigma_1=-1} \sum_{\sigma_2=-1} \sum_{\sigma_3} \dots e^{+\beta \mu_0 B \sum_{i=1}^N \sigma_i}$$

$$z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{+\beta \mu_0 B \sum \sigma_i}$$

$$z = \prod_{i=1}^N \left[\sum_{\sigma=-1} e^{\beta \mu_0 B \sigma} \right]$$

$$z = z_1^N$$

$$z_1 = \sum_{\sigma=-1}^1 e^{\beta \mu_0 B \sigma} = 2 \cosh(\beta \mu_0 B)$$

→ Portanto, para calcular a
função de partícula não é necessário
lançar mão de argumentos
combinatórios, em geral bem
mais difíceis.

→ Além disso $z = z_1^N$, ou
seja, tudo se passa como
se bastasse calcular a função
de partícula z_1 de uma
única partícula.

→ Lemos com a termodinâmica:
Energia livre

$$f = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log z$$

$$\log z = N \log z_1 = N \log [2 \cosh(\beta \mu_0 B)]$$

$$f = -k_B T \log [2 \cosh(\beta \mu_0 B)]$$

→ A entropia é obtida por

$$D = - \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_B$$

$$D = k_B \log \left[2 \cosh \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right) \right] +$$

$$- k_B \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right) \tanh \left[\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right]$$

→ Probabilidade de encontrar uma partícula para cima ou para baixo

$$P(\sigma=1) = \frac{e^{-\beta \mu_0 B}}{Z_1} \left\{ \begin{array}{l} P(E_1) = \frac{e^{-\beta E_1}}{Z_1} \\ E_1 = \mu_0 B \end{array} \right.$$

$$P(\sigma=-1) = \frac{e^{+\beta \mu_0 B}}{Z_1} \left\{ \begin{array}{l} P(E_2) = \frac{e^{-\beta E_2}}{Z_1} \\ E_2 = -\mu_0 B \end{array} \right.$$

$$Z_1 = \sum_{\sigma=-1}^1 e^{-\beta \mu_0 B \sigma}$$

$$Z_1 = 2 \cosh \left[\beta \mu_0 B \right]$$

→ Magnetização

$$m = \mu_0 \langle \sigma_i \rangle$$

$$m = \mu_0 \sum_{\sigma=-1}^1 P(\sigma) \cdot \sigma$$

$$m = \mu_0 \frac{1}{2 \cosh[\beta \mu_0 B]} \sum_{\sigma=-1}^1 e^{\beta \mu_0 B \sigma} \cdot \sigma$$

$$m = \frac{\mu_0}{2 \cosh(\dots)} \left[e^{\beta \mu_0 B} - e^{-\beta \mu_0 B} \right]$$

Obs.:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \\ \cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \\ \tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} \end{array} \right.$$

$$m = \frac{2 \mu_0 \sinh(\beta \mu_0 B)}{2 \cosh(\beta \mu_0 B)}$$

$$m = \mu_0 \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right)$$

→ Susceptibilidade Magnética

Como vimos no capítulo microcanônico:

$$\chi(T, B) = \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_T$$

$$\chi(T, B) = \frac{\mu_0^2}{k_B T} \cosh^{-2} \left[\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right]$$

$$\therefore \chi(T, B \rightarrow 0) \propto \frac{1}{T}$$

↳ Lei de Curie.

→ Energia por partícula

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

$$\log Z = N \log \left[2 \cosh(\beta \mu_0 B) \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{N \cdot \sinh(\beta \mu_0 B)}{2 \cosh(\beta \mu_0 B)} \cdot \mu_0 B$$

obs:
$$\left. \begin{aligned} \sinh'(x) &= \cosh(x) \\ \cosh'(x) &= \sinh(x) \end{aligned} \right\}$$

$$\langle E \rangle = -N \mu_0 B \tanh(\beta \mu_0 B)$$

$$m = \frac{\langle E \rangle}{N} = -\mu_0 B \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right)$$

→ Sólido de Einstein

$$E = \sum_j (m_j + \frac{1}{2}) h \omega$$

→ Função de Partição

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

$$Z = \sum_{\{m_j\}} e^{-\beta \sum_{j=1}^N (m_j + \frac{1}{2}) h \omega}$$

$$Z = \left[\sum_m e^{-\beta (m + \frac{1}{2}) h \omega} \right]^N$$

$$Z = Z_1^N$$

$$Z_1 = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta h \omega (m + \frac{1}{2})}$$

$$Z_1 = e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} + e^{-\frac{\beta h \omega}{2} \cdot 3} + e^{-\frac{\beta h \omega}{2} \cdot 5} + \dots$$

$$Z_1 = e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} + q \cdot e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} + q^2 e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} + \dots$$

$$q = e^{-\beta h \omega}$$

$$a_1 = e^{-\frac{\beta h \omega}{2}}$$

obs.:

P.6:

$$S = a_1 + q a_1 + q^2 a_1 + q^3 a_1 + \dots + q^m a_1$$

$$q \cdot S = a_1 q + a_1 q^2 + \dots + q^{m+1} a_1$$

$$S - qS = a_1 + q^{m+1} a_1$$

$$S = \frac{a_1 (1 + q^{m+1})}{1 - q}$$

p/ $q < 1$ e $m \rightarrow \infty$

$$S = \frac{a_1}{1 - q}$$

$$Z_1 = \frac{e^{-\frac{\beta h \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta h \omega}}$$

$$Z = Z_1^N$$

← Sistema se comporta como uma coleção de partículas e basta calcular a ff de partição de um sistema de uma única partícula.

→ Sólido de Einstein

$$E = \sum_j (m_j + \frac{1}{2}) h \omega$$

→ Função de Partição

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

$$Z = \sum_{\{m_j\}} e^{-\beta \sum_{j=1}^N (m_j + \frac{1}{2}) h \omega}$$

$$Z = \left[\sum_m e^{-\beta (m + \frac{1}{2}) h \omega} \right]^N$$

$$Z = Z_1^N$$

$$Z_1 = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta h \omega (m + \frac{1}{2})}$$

$$Z_1 = e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} + e^{-\frac{3\beta h \omega}{2}} + e^{-\frac{5\beta h \omega}{2}} + \dots$$

$$Z_1 = e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} + q \cdot e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} + q^2 e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} + \dots$$

$$q = e^{-\beta h \omega}$$

$$a_1 = e^{-\frac{\beta h \omega}{2}}$$

obs.:

P.6:

$$S = a_1 + q a_1 + q^2 a_1 + q^3 a_1 + \dots + q^m a_1$$

$$q \cdot S = a_1 q + a_1 q^2 + \dots + q^{m+1} a_1$$

$$S - qS = a_1 + q^{m+1} a_1$$

$$S = \frac{a_1 (1 + q^{m+1})}{1 - q}$$

p/ $q < 1$ e $m \rightarrow \infty$

$$S = \frac{a_1}{1 - q}$$

$$Z_1 = \frac{e^{-\frac{\beta h \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta h \omega}}$$

$$Z = Z_1^N$$

← Sistema se comporta como uma coleção de partículas e basta calcular a f.p. de Partição de um sistema de uma única partícula.

$$f = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z$$

$$f = \frac{hw}{2} + k_B T \log \left[1 - e^{-\frac{hw}{k_B T}} \right]$$

↳ Energia livre

→ Calculo da entropia:

$$S = \frac{\partial f}{\partial T}$$

→ Calculo do calor específico

$$\Delta Q = C \Delta T$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = C \frac{\Delta T}{T}$$

No v-ni diferencial:

$$dS = C \frac{dT}{T}$$

$$\text{ou } C = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

ou

$$C = T^2 \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}$$

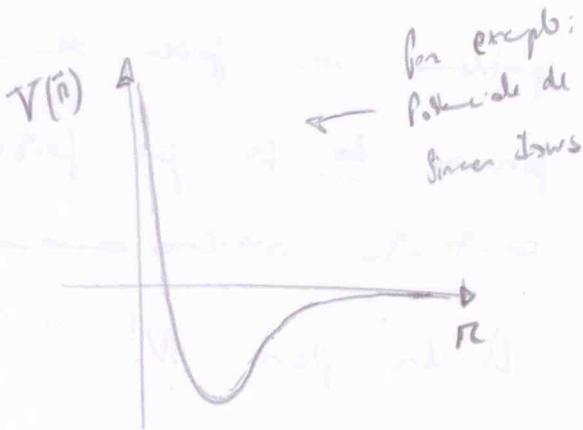
→ bas clássico no

formalismo canônico

→ Considere um sistema de "N" partículas clássicas

→ O Hamiltoniano será

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{(i,j)} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$



→ Considere que este sistema está inserido num reservatório térmico de temperatura "T"

→ A função de Partículas para este sistema clássico é dada pela integral no espaço de fase:

$$Z_c = \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N \cdot d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N e^{-\beta H}$$

$$\therefore Z_c = \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^{3N} \cdot \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N e^{-\beta V}$$

Parte do Momento Parte do Potencial de interação

obs. $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

→ Removendo:

$$Q_N \equiv \int_V \dots \int_V d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N e^{-\beta V}$$

→ temos então

$$Z_c = \left[\frac{2\pi m}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}} \cdot Q_N$$

→ caso particular: Gás Ideal

para o gás ideal temos

$$V(|\vec{n}_i - \vec{n}_j|) = 0$$

$$Q_N = \int \dots \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N \cdot e^{-\beta \cdot 0}$$

$$Q_N = V^N \quad \leftarrow \text{para o gás ideal}$$

$$Z_c = \left[\frac{2\pi m}{\beta} \right]^{\frac{3}{2}N} \cdot V^N$$

→ Para determinar a energia livre, precisamos determinar o

$\log Z_c$

∞

$$f = -\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} \frac{1}{N} \log Z$$

$$\log Z_c = \frac{3}{2}N \log \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) + N \log V$$

$$\frac{1}{N} \log Z_c = \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) + \log V$$

→ Note que temos problemas !!

no limite termodinâmico
($N, V \rightarrow \infty$) o termo

$\log V$ explode !!

∴ f diverge

temos problemas !!

→ Para "remediar" esse

problema vou fazer de novo
para do se já feito no
contexto microscópico

Dividir por $N!$

$$Z \rightarrow \frac{Z_c}{N! \cdot h^{3N}}$$

o termo h^{3N} é usado de
se não obedecer para obter
a interpretação sendo possível
para o gás quântico.

$$\therefore Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} V^N$$

$$\log Z = \frac{3}{2}N \log \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) - \log N! + N \cdot \log \left(\frac{V}{N} \right)$$

$$\log N! \approx N \log N - N$$

$$\frac{1}{N} \log Z = \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) - \frac{1}{N} [N \log N - N] + \left[\log \left(\frac{V}{N} \right) + \log N \right]$$

$$\frac{1}{N} \log Z = \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + 1$$

→ No finite thermodynamics: $f = -\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \text{cte}}} \frac{1}{N} \log Z$

$$f = -\frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) - \log(V)$$

$$f = -\frac{3}{2} k_B T \log(T) - k_B T \log(V) - k_B T \cdot \text{cte}$$

$$D = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_V \Rightarrow$$

$$D(T, V) = \frac{3}{2} k_B \log T + k_B \log V + \text{cte}$$

$$C_V = + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_V \Rightarrow$$

$$C_V = \frac{3}{2} k_B$$

$$\text{or } \begin{cases} ds = \frac{dQ}{T} \\ C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} ds = \frac{1}{T} C_V dT \\ C_V = + \left(\frac{ds}{dT} \right)_V \end{cases}$$

→ Gas de Boltzmann
no formalismo canônico

→ Considere um sistema de "N" partículas em contato térmico com um reservatório único de temperatura "T"

→ As partículas podem assumir valores discretos de energia:

$$\{E_i\}$$

→ temos então

$$N = \sum_j N_j$$

$$E = \sum_j N_j E_j$$

N_j : # partículas com energia E_j

→ N de estados acessíveis a esse sistema:

$$\Omega(\{N_j, E, N\}) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$$

→ Função de partição

$$Z = \sum_{\gamma} e^{-\beta E_{\gamma}}$$

E_{γ} : energia do estado "micro" " γ "
 P : vale sobre os estados microscópicos

ou também

$$Z = \sum_E \Omega(\{N_j, E, N\}) e^{-\beta E}$$

$$\therefore Z = \sum_{\{N_j\}} \frac{N!}{\prod_j N_j!} e^{-\beta \sum_j N_j E_j}$$

(Binômio de Newton - p/ 2 termos)

$$\sum_{k=0}^m \binom{m}{k} x^{m-k} y^k = (x+y)^m$$

ou p/ "m" termos

$$\sum_{k_1, k_2, \dots, k_m} \binom{m}{k_1, k_2, \dots, k_m} x_1^{k_1} x_2^{k_2} \dots x_m^{k_m} = (x_1 + x_2 + \dots + x_m)^m$$

$$\therefore Z = \left[\sum_j e^{-\beta E_j} \right]^N$$

$$Z = Z_1^N$$

$$Z_1 = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

Probabilidade de encontrar
a partícula num estado
de energia ϵ_i

$$P(\epsilon_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

ou então

$$\langle \epsilon_i \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$$



→ O Teorema de

Equipartição da Energia

Nas aulas anteriores utilizamos o Teo de Eq. partição da energia para dar uma derivação demonstrada

→ Na ocasião, em caso o teorema como:

"Cada termo quadrático na expressão de um Hamiltoniano clássico produz uma contribuição de $\frac{1}{2} k_B T$ para a energia interna do sistema"

→ Antes de fazer uma demonstração mais geral vamos analisar um caso particular

→ Gas Ideal Monatômico Clássico

$$Z = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

$$U = \langle E \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle$$

então se

$$\begin{cases} \langle \dots \rangle = \sum_{\nu} P_{\nu}(\dots) \\ P_{\nu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\nu}} \\ Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \end{cases}$$

Mas $p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$

e então se

$$\langle x+y \rangle = \langle x \rangle + \langle y \rangle$$

então se

$$\langle E \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)}{2m} \right\rangle$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \left[\langle p_{ix}^2 \rangle + \langle p_{iy}^2 \rangle + \langle p_{iz}^2 \rangle \right]$$

$$\langle p_{ix}^2 \rangle = ??$$

$$\langle p_{ix}^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \cdot p_{ix}^2$$

$$\langle p_{ix}^2 \rangle = \frac{1}{Z_1} \int dp_{ix} e^{-\beta \frac{p_{ix}^2}{2m}} \cdot p_{ix}^2$$

Mais

$$\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \frac{p_{ix}^2}{2m}} = -\frac{p_{ix}^2}{2m} e^{-\beta \frac{p_{ix}^2}{2m}}$$

$$\Rightarrow \langle p_{ix}^2 \rangle = \frac{1}{Z_1} (-2m) \frac{\partial}{\partial \beta} \int dp_{ix} e^{-\beta \frac{p_{ix}^2}{2m}}$$

$$\text{onde } Z_1 = \int dp_{ix} e^{-\beta \frac{p_{ix}^2}{2m}}$$

$$\therefore \langle p_{ix}^2 \rangle = -2m \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\Rightarrow Z_1 = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}$$

$$\log Z_1 = \frac{1}{2} [\log(2\pi m) - \log \beta]$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_1 = -\frac{1}{2} \frac{1}{\beta}$$

$$\Rightarrow \langle p_{ix}^2 \rangle = -2m \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) k_B T$$

$$\langle p_{ix}^2 \rangle = m k_B T$$

→ De forma análoga temos nas outras direções:

$$\langle p_{iy}^2 \rangle = \langle p_{iz}^2 \rangle = m k_B T$$

→ Voltando à Energia:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2mN} \sum_{i=1}^N [3 m k_B T]$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

↳ "3N" graus de liberdade, cada grau de liberdade com energia $\frac{1}{2} k_B T$

→ Outro Exemplo:

Sistema Clássico de
N osciladores Harmônicos
independentes e Unidimensionais

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right]$$

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\langle p_i^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle q_i^2 \rangle \right]$$

$\langle p_i^2 \rangle = m K_B T$ ← Análogo ao exemplo anterior

$\langle q_i^2 \rangle = ??$ ← Mostre

$$\langle q_i^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right)} \cdot q_i^2$$

e
e
e

$$\langle q_i^2 \rangle = \frac{K_B T}{m \omega^2}$$

Vamos obter a energia:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \left[\frac{m K_B T}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{K_B T}{m \omega^2} \right]$$

$$\langle E \rangle = N \cdot \left[\frac{1}{2} K_B T + \frac{1}{2} K_B T \right]$$

$$\langle E \rangle = N \cdot K_B T$$

"2N" graus de liberdade
(N de translaçoes, N de vibraçoes)
cada grau de liberdade com energia $\frac{1}{2} K_B T$

→ Vamos agora determinar o valor médio da energia para uma hamiltoniana quadrática

→ Considere um sistema clássico com "2m" graus de liberdade, dado pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}(q_1, q_2, \dots, q_m, p_1, p_2, \dots, p_m) = \mathcal{H}_0 + \phi p_j^2$$

onde:

i) \mathcal{H}_0 e ϕ são funções independentes de p_j

ii) $\phi > 0$

iii) $p_j = -\infty \dots \infty$

(j representa um dos graus de liberdade do sistema)

Para estas condições, temos que:

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Prova:

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{\int dq_1 \dots dq_m dp_1 \dots dp_m e^{-\beta \mathcal{H}_0 - \beta \phi p_j^2} \phi p_j^2}{\int dq_1 \dots dq_m dp_1 \dots dp_m e^{-\beta \mathcal{H}_0 - \beta \phi p_j^2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$= \frac{\int \prod_{i=1}^m dq_i \prod_{i \neq j} dp_i e^{-\beta \mathcal{H}_0} \int dp_j e^{-\beta \phi p_j^2} \phi p_j^2}{\int \prod_{i=1}^m dq_i \prod_{i \neq j} dp_i e^{-\beta \mathcal{H}_0} \int dp_j e^{-\beta \phi p_j^2}}$$

$$Z_1 = \sqrt{\frac{\pi}{\beta \phi}}$$

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{1}{Z_1} \int dp_j e^{-\beta \phi p_j^2} \phi p_j^2 \quad \text{onde}$$

$$Z_1 = \int_{-\infty}^{\infty} dp_j e^{-\beta \phi p_j^2}$$

mas

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \phi p_i^2} = (-\phi) p_i^2 e^{-\beta \phi p_i^2}$$

$$\therefore \langle \phi p_i^2 \rangle = -\frac{1}{z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} \int dp_i e^{-\beta \phi p_i^2}$$

$$\langle \phi p_i^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log z_1$$

$$\langle \phi p_i^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{2} (\log \pi - \log(\beta \phi)) \right]$$

$$= \frac{1}{2} \frac{1}{\beta \phi} \phi$$

$$\therefore \langle \phi p_i^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$