9

3^a Provinha de Mecânica Estatística

1. Considere um sistema de N partículas clássicas ideais dentro de um recipiente de volume V a uma temperatura a T, dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m}(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2). \tag{1}$$

a) Calcule a função de partição por partícula ζ. Justifique o fator h na expressão acima.(4,0)
b) Justifique a inclusão do termo $N!$ na expressão da função de partição do sistema $Z = \zeta^N/N!$ e obtenha $Z(T, V, N)$.(2,0)
c) Calcule a energia livre de Helmholtz $F(T, V, N)$ e pressão.(2,0)
d) Ache $U(T, V, N)$ e discuta o resultado usando o teorema da equipartição de energia.(2,0)

$$\zeta = \int \frac{dqdp}{h} e^{-\beta\mathcal{H}}, \qquad F = -k_B T \ln Z, \qquad U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z, \qquad F = U - TS,$$
$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N, \qquad \ln N! = N\ln N - N, \qquad dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

a) $\zeta = \int \frac{dx\,dp_x}{h}\int \frac{dy\,dp_y}{h}\int \frac{dz\,dp_z}{h}\, e^{-\beta H_i} = \frac{1}{h^3}\underbrace{\int dx\,dy\,dz}_{V}\left[\underbrace{\int dp_i\, e^{-\beta\frac{p_i^2}{2m}}}_{\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{1/2}}\right]^3$, pois as integrais em dp_x, dp_y e dp_z são iguais

• O fator h aparece para que seja retomado os mesmos resultados quando tomamos o limite quântico

$\Rightarrow \boxed{\zeta = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}}$

b) $\boxed{Z = \frac{\zeta^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\right]^N}$

o fator $N!$ aparece pois se trata de um gás clássico e está relacionado com as $N!$ formas de distribuir as partículas no sistema.

c) $F = -K_B T \ln Z = -K_B T \ln\left[\frac{\frac{V^N}{h^{3N}}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}}{N!}\right] = -NK_B T \ln\left(\frac{V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\right) + K_B T \ln N!$

mas $\ln N! \approx N\ln N - N$, para N muito grande

$\Rightarrow \boxed{F = -NK_B T \ln\left(\frac{V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\right) + N\ln N - N}$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = NK_BT \frac{h^3}{V}\left(\frac{\beta}{2m\pi}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} = \frac{NK_BT}{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{NK_BT}{V}}$$

d) $$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N\frac{h^3}{V}\left(\frac{\beta}{2m\pi}\right)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3}\left(-\frac{3}{2}\right)\frac{(2m\pi)^{3/2}}{\beta^{5/2}} = \frac{3}{2}N\beta^{-1}$$

$\Rightarrow \boxed{U = \frac{3}{2}NK_BT}$, o que está de acordo com o teorema da equipartição de energia, que diz que cada termo quadrático da Hamiltoniana deve contribuir com $\frac{1}{2}K_BT$ para U. Na Hamiltoniana temos 3 termos quadráticos por partícula e N partículas $\Rightarrow$ 3N termos quadráticos, portantanto uma contribuição total de $\underbrace{\frac{3N}{2}k_BT}$ na energia, que é exatamente o obtido.