

# Notas de Aula de Física Estatística

Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura

# Sumário

|                                                                               |          |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Prefácio</b>                                                               | <b>6</b> |
| <b>Agradecimentos</b>                                                         | <b>7</b> |
| <b>I Fundamentos da Física Estatística</b>                                    | <b>8</b> |
| <b>1 Introdução</b>                                                           | <b>9</b> |
| 1.1 Motivação e contexto . . . . .                                            | 9        |
| 1.2 Conceitos fundamentais . . . . .                                          | 9        |
| 1.2.1 Espaço de fases . . . . .                                               | 9        |
| 1.2.2 Estados micro e macroscópicos . . . . .                                 | 10       |
| 1.2.3 Função de distribuição e ensembles . . . . .                            | 10       |
| 1.2.4 Postulado fundamental da mecânica estatística . . . . .                 | 10       |
| 1.3 Breve revisão da mecânica clássica e quântica . . . . .                   | 10       |
| 1.3.1 Mecânica clássica . . . . .                                             | 10       |
| 1.3.2 Mecânica quântica . . . . .                                             | 11       |
| 1.4 Resultados Matemáticos Fundamentais para a Mecânica Estatística . . . . . | 11       |
| 1.4.1 Progressão Aritmética (PA) . . . . .                                    | 12       |
| 1.4.2 Progressão Geométrica (PG) . . . . .                                    | 13       |
| 1.4.3 Séries de Taylor e Maclaurin . . . . .                                  | 14       |
| 1.4.4 Aproximação de Stirling . . . . .                                       | 16       |
| 1.4.5 Integral Gaussiana . . . . .                                            | 19       |
| 1.4.6 A função gama . . . . .                                                 | 19       |
| 1.4.7 Volume e área de uma hipersfera em $D$ dimensões . . . . .              | 20       |
| 1.4.8 Limite de $(1 + x/N)^N$ . . . . .                                       | 22       |
| 1.4.9 Identidades combinatórias e binomiais . . . . .                         | 22       |
| 1.4.10 Séries de funções elementares . . . . .                                | 23       |
| 1.4.11 Delta de Dirac . . . . .                                               | 24       |
| 1.4.12 Transformadas de Fourier e deltas discretas . . . . .                  | 25       |
| 1.4.13 Identidade de Euler e trigonometria complexa . . . . .                 | 26       |
| 1.4.14 Integrais Beta e relação com a Gama . . . . .                          | 26       |
| 1.4.15 Função zeta de Riemann . . . . .                                       | 27       |

|           |                                                                                                        |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.4.16    | A transformada de Legendre . . . . .                                                                   | 28        |
| 1.4.17    | Método do Ponto de Sela (Saddle-Point Method) . . . . .                                                | 32        |
| 1.4.18    | Teorema Central do Limite (TCL) . . . . .                                                              | 34        |
| <b>2</b>  | <b>Princípios da Estatística</b>                                                                       | <b>37</b> |
| 2.1       | Espaço de fases . . . . .                                                                              | 37        |
| 2.2       | Funções de distribuição . . . . .                                                                      | 37        |
| 2.3       | Entropia e informação . . . . .                                                                        | 38        |
| 2.4       | Conceito de ensemble . . . . .                                                                         | 39        |
| 2.4.1     | Ensemble microcanônico . . . . .                                                                       | 39        |
| 2.4.2     | Ensemble canônico . . . . .                                                                            | 39        |
| 2.4.3     | Ensemble grande canônico . . . . .                                                                     | 39        |
| 2.5       | O Teorema Central do Limite . . . . .                                                                  | 40        |
| <b>3</b>  | <b>Fundamentos da Termodinâmica</b>                                                                    | <b>43</b> |
| 3.1       | Postulados da termodinâmica . . . . .                                                                  | 43        |
| 3.2       | Variáveis termodinâmicas . . . . .                                                                     | 44        |
| 3.3       | Potenciais termodinâmicos . . . . .                                                                    | 44        |
| 3.3.1     | Energia de Helmholtz . . . . .                                                                         | 44        |
| 3.3.2     | Energia de Gibbs . . . . .                                                                             | 44        |
| 3.3.3     | Potencial grande canônico . . . . .                                                                    | 45        |
| 3.3.4     | Resumo dos potenciais . . . . .                                                                        | 45        |
| 3.4       | Conexão com estatística . . . . .                                                                      | 45        |
| 3.4.1     | Ensemble canônico . . . . .                                                                            | 45        |
| 3.4.2     | Ensemble grande canônico . . . . .                                                                     | 46        |
| 3.4.3     | Ensemble microcanônico . . . . .                                                                       | 46        |
| <b>II</b> | <b>Ensembles Estatísticos</b>                                                                          | <b>47</b> |
| <b>4</b>  | <b>Ensemble Microcanônico</b>                                                                          | <b>48</b> |
| 4.1       | Definição e hipóteses . . . . .                                                                        | 48        |
| 4.2       | Cálculo da entropia . . . . .                                                                          | 49        |
| 4.3       | Temperatura e demais variáveis . . . . .                                                               | 49        |
| 4.4       | Exemplos: . . . . .                                                                                    | 50        |
| 4.4.1     | Gás ideal clássico . . . . .                                                                           | 50        |
| 4.4.2     | Osciladores harmônicos clássicos . . . . .                                                             | 52        |
| 4.4.3     | Sistema de spins paramagnéticos . . . . .                                                              | 55        |
| 4.4.4     | Sistema de partículas em uma caixa com níveis de energia discretos no ensemble microcanônico . . . . . | 61        |
| 4.4.5     | Gás ideal microcanônico com correções de campo médio: derivação da equação de van der Waals . . . . .  | 66        |

|            |                                                                                      |            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.4.6      | Sistema de Mistura Gasosa no Ensemble Microcanônico . . . . .                        | 70         |
| 4.4.7      | Modelo de Debye para uma rede cristalina . . . . .                                   | 74         |
| 4.4.8      | Sistema de spins paramagnéticos de spin 1 . . . . .                                  | 76         |
| 4.4.9      | Gás de rede no ensemble microcanônico . . . . .                                      | 84         |
| 4.4.10     | Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica no Ensemble Microcanônico                  | 91         |
| <b>5</b>   | <b>Ensemble Canônico</b>                                                             | <b>94</b>  |
| 5.1        | Breve resumo histórico . . . . .                                                     | 94         |
| 5.2        | Hipóteses do ensemble canônico . . . . .                                             | 95         |
| 5.2.1      | Dedução da distribuição de Boltzmann . . . . .                                       | 95         |
| 5.2.2      | Função de partição clássica . . . . .                                                | 97         |
| 5.2.3      | Entropia no ensemble canônico . . . . .                                              | 97         |
| 5.2.4      | Energia livre de Helmholtz . . . . .                                                 | 98         |
| 5.2.5      | Flutuações no ensemble canônico . . . . .                                            | 98         |
| 5.2.6      | Escala das flutuações . . . . .                                                      | 100        |
| 5.3        | Exemplos e aplicações diversas . . . . .                                             | 101        |
| 5.3.1      | Gás ideal clássico . . . . .                                                         | 101        |
| 5.3.2      | Oscilador harmônico quântico no Ensemble canônico . . . . .                          | 105        |
| 5.3.3      | Sistema de um spin $\frac{1}{2}$ em um campo magnético . . . . .                     | 110        |
| 5.3.4      | Gás ideal clássico em um campo gravitacional uniforme . . . . .                      | 116        |
| 5.3.5      | Sistema de rotadores clássicos . . . . .                                             | 118        |
| 5.3.6      | Gás ideal clássico com fraca interação . . . . .                                     | 120        |
| 5.3.7      | Sistema de dois spins $\frac{1}{2}$ acoplados (dímero de Heisenberg) . . . . .       | 123        |
| 5.3.8      | O Ensemble Canônico e o Tamanho Finito do Termômetro . . . . .                       | 126        |
| 5.3.9      | Equação de Campo Médio do Modelo de Ising com acoplamento de Longo Alcance . . . . . | 128        |
| 5.3.10     | Ausência Clássica de Diamagnetismo: Teorema de Bohr–van Leeuwen                      | 132        |
| <b>6</b>   | <b>Ensemble Gran-Canônico</b>                                                        | <b>138</b> |
| 6.1        | Exemplos: sistemas com troca de partículas . . . . .                                 | 147        |
| 6.1.1      | Gás Ideal Clássico no Ensemble Gran-Canônico . . . . .                               | 147        |
| 6.1.2      | Sistema de spins paramagnéticos no ensemble grande-canônico . . . . .                | 150        |
| 6.1.3      | Modelo de Adsorção Clássica (Langmuir) . . . . .                                     | 154        |
| 6.1.4      | Sistema Químico Clássico: $A \rightleftharpoons B$ . . . . .                         | 158        |
| 6.1.5      | Difusão de Partículas entre Dois Volumes . . . . .                                   | 162        |
| 6.1.6      | Expansão do Virial para Gases Imperfeitos Clássicos . . . . .                        | 165        |
| <b>III</b> | <b>Estatísticas Quânticas</b>                                                        | <b>167</b> |
| <b>7</b>   | <b>Conceitos Básicos</b>                                                             | <b>168</b> |
| 7.1        | Estados e Operadores . . . . .                                                       | 168        |

|           |                                                                                             |            |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.2       | Densidade de Estados . . . . .                                                              | 170        |
| 7.3       | Exemplo: Oscilador Harmônico Quântico . . . . .                                             | 171        |
| 7.4       | Ligação com Ensembles Clássicos . . . . .                                                   | 173        |
| <b>8</b>  | <b>Estatística de Bose-Einstein</b>                                                         | <b>176</b> |
| 8.1       | Distribuição de Bose . . . . .                                                              | 176        |
| 8.2       | Condensação de Bose-Einstein . . . . .                                                      | 178        |
| 8.3       | Exemplos: fótons, fônons e átomos frios . . . . .                                           | 181        |
| 8.3.1     | Fótons . . . . .                                                                            | 181        |
| 8.3.2     | Fônons . . . . .                                                                            | 182        |
| 8.3.3     | Gases de átomos frios bosônicos . . . . .                                                   | 182        |
| 8.3.4     | Análise Dimensional e Propriedades Termodinâmicas da condensação de Bose-Einstein . . . . . | 183        |
| 8.3.5     | Expansão em Baixas Temperaturas e Propriedades Críticas da Condensação                      | 187        |
| <b>9</b>  | <b>Estatística de Fermi-Dirac</b>                                                           | <b>192</b> |
| 9.1       | Distribuição de Fermi . . . . .                                                             | 192        |
| 9.2       | Gás de elétrons livres . . . . .                                                            | 193        |
| 9.3       | metais e estrelas anãs brancas . . . . .                                                    | 194        |
| 9.4       | Níveis de Landau . . . . .                                                                  | 199        |
| 9.5       | Lista de Problemas – Gás de Fermi . . . . .                                                 | 201        |
| <b>IV</b> | <b>Aplicações e Extensões</b>                                                               | <b>203</b> |
| <b>10</b> | <b>Transições de fase</b>                                                                   | <b>204</b> |
| 10.1      | Funções de correlação . . . . .                                                             | 204        |
| 10.2      | Comportamento próximo à transição de fase . . . . .                                         | 205        |
| 10.3      | Exemplo: modelo de Ising . . . . .                                                          | 205        |
| <b>11</b> | <b>Informação e Entropia Generalizada</b>                                                   | <b>207</b> |
| 11.1      | Entropia de Shannon . . . . .                                                               | 207        |
| 11.2      | Entropia de Tsallis e generalizações . . . . .                                              | 208        |
| 11.3      | Conexões com sistemas complexos . . . . .                                                   | 209        |

# Prefácio

Estas *Notas de Aula de Física Estatística* surgiram da necessidade de reunir, em um único texto, os conceitos fundamentais e os métodos matemáticos essenciais que sustentam a transição entre a descrição microscópica e macroscópica dos sistemas físicos. A obra foi concebida com o objetivo de servir tanto como material de apoio para disciplinas de graduação e pós-graduação quanto como referência introdutória para estudantes e pesquisadores interessados em compreender a estrutura lógica e formal da Mecânica Estatística. As notas foram elaboradas com base em referências clássicas da área, como *Reif*, *Salinas*, *Kubo*, *Pathria*, entre outros, procurando condensar o conteúdo de forma acessível e didática.

O texto segue uma progressão natural: inicia-se com os princípios da estatística e da contagem de estados, introduzindo o conceito de espaço de fases e de função de distribuição, e culmina com a formulação dos ensembles estatísticos e suas implicações termodinâmicas. Sempre que possível, a ênfase recai sobre a *compreensão conceitual* e a *interpretação física* dos resultados, sem abrir mão do rigor matemático que caracteriza a Física.

Manifesta-se aqui um sincero agradecimento aos estudantes que, ao longo dos semestres, contribuíram de forma valiosa com perguntas, críticas e sugestões que ajudaram a aprimorar estas notas. Agradeço também ao Instituto de Física da universidade à qual pertenço, pelo ambiente acadêmico fértil e pelo apoio institucional, e aos colegas e colaboradores, cujo diálogo constante tem sido fundamental para o desenvolvimento deste material.

*Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura*

*Instituto de Física, UFAL*

*30 de outubro de 2025*

# Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível graças à contribuição, direta ou indireta, de muitas pessoas e instituições que, ao longo dos anos, estiveram presentes nesta jornada acadêmica e pessoal. Expresso aqui minha sincera gratidão a todos que colaboraram para a construção destas *Notas de Aula de Física Estatística*.

Agradeço, em primeiro lugar, aos estudantes que participaram das disciplinas de Física Estatística que ministrei, cujas perguntas instigantes, críticas e sugestões perspicazes foram fundamentais para aprimorar a clareza e a didática do texto. As discussões em sala de aula e os desafios propostos pelos alunos serviram de inspiração direta para muitos dos exemplos e exercícios aqui apresentados.

Sou igualmente grato ao Instituto de Física da universidade à qual pertenço, pelo apoio institucional e pelo ambiente intelectual estimulante que tornou possível o desenvolvimento deste material. A convivência com colegas e colaboradores, marcada por debates produtivos e troca constante de ideias, foi essencial para o amadurecimento desta obra.

Agradeço ainda aos amigos e familiares, pelo incentivo e paciência ao longo das muitas horas dedicadas à escrita e à revisão destas notas. Em especial, à minha família, por compreender a natureza absorvente do trabalho acadêmico e oferecer o suporte afetivo necessário para que este projeto pudesse ser concluído.

Por fim, dedico um agradecimento especial aos meus orientadores e mestres, cujas lições e exemplos de rigor científico continuam a inspirar meu modo de pensar e ensinar a Física.

*Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura*

*Instituto de Física, UFAL*

*30 de outubro de 2025*

# Parte I

## Fundamentos da Física Estatística

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação e contexto

A mecânica estatística é uma das três grandes áreas da física que fundamentam nossa compreensão da natureza, ao lado da mecânica clássica/quântica e do eletromagnetismo. Sua importância decorre da capacidade de descrever sistemas com um número muito grande de graus de liberdade — como gases, sólidos ou líquidos — a partir do comportamento microscópico de seus constituintes.

Enquanto a mecânica clássica ou quântica descreve com exatidão a evolução de sistemas com poucos corpos, ela se torna impraticável quando lidamos com  $10^{23}$  partículas. **A mecânica estatística entra nesse ponto, permitindo-nos fazer previsões probabilísticas sobre propriedades macroscópicas de sistemas extensos, mesmo sem saber o estado de cada partícula.**

Além disso, a mecânica estatística fornece a ponte entre a física microscópica (regida pelas leis da mecânica) e as leis da termodinâmica. As leis do calor, como a segunda lei e o conceito de entropia, emergem naturalmente de uma descrição estatística.

Historicamente, a teoria se consolidou no final do século XIX com os trabalhos de Maxwell, Boltzmann e Gibbs, e foi posteriormente reformulada para incluir princípios da mecânica quântica no século XX. Hoje, ela é fundamental tanto em física teórica quanto aplicada, com aplicações que vão da estrutura da matéria à informação quântica, da cosmologia à biofísica, e da computação à inteligência artificial.

### 1.2 Conceitos fundamentais

Para estabelecer as bases da mecânica estatística, precisamos introduzir alguns conceitos-chave:

#### 1.2.1 Espaço de fases

Um sistema clássico com  $N$  partículas é completamente descrito pelas coordenadas generalizadas  $q_i$  e momentos  $p_i$  de cada partícula, totalizando  $2N$  variáveis. O conjunto de todos os pontos

$(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$  constitui o *espaço de fases* do sistema. Cada ponto nesse espaço representa um estado microscópico possível.

A dinâmica clássica define uma trajetória nesse espaço de fases via as equações de Hamilton:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.1)$$

### 1.2.2 Estados micro e macroscópicos

Um **microestado** é uma configuração específica no espaço de fases. Um **macroestado**, por outro lado, é caracterizado por grandezas macroscópicas como energia, volume, pressão e temperatura. Diversos microestados podem corresponder ao mesmo macroestado.

### 1.2.3 Função de distribuição e ensembles

Em vez de acompanhar uma única trajetória no espaço de fases, a mecânica estatística trabalha com uma função de distribuição  $\rho(q, p, t)$  que fornece a densidade de probabilidade de encontrar o sistema em um dado microestado. A evolução de  $\rho$  obedece à equação de Liouville:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (1.2)$$

Conjuntos de sistemas descritos por uma mesma distribuição são chamados de *ensembles*. Os principais são:

- **Microcanônico:** energia, volume e número de partículas fixos;
- **Canônico:** temperatura, volume e número de partículas fixos;
- **Grande canônico:** temperatura, volume e potencial químico fixos.

### 1.2.4 Postulado fundamental da mecânica estatística

No ensemble microcanônico, todos os microestados compatíveis com as condições macroscópicas são igualmente prováveis. Esse postulado é central para a dedução da entropia:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1.3)$$

onde  $\Omega$  é o número de microestados acessíveis e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

## 1.3 Breve revisão da mecânica clássica e quântica

### 1.3.1 Mecânica clássica

A mecânica clássica pode ser formulada via as leis de Newton, o formalismo Lagrangiano ou o formalismo Hamiltoniano. Este último é o mais adequado à mecânica estatística:

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_1, \dots, q_N) \quad (1.4)$$

A equação de Liouville, que vimos anteriormente, deriva das equações de Hamilton e garante a conservação do volume no espaço de fases — o teorema de Liouville.

### 1.3.2 Mecânica quântica

Na mecânica quântica, o estado do sistema é descrito por um vetor  $|\psi\rangle$  em um espaço de Hilbert, ou mais geralmente por uma matriz densidade  $\hat{\rho}$ . Observáveis são operadores hermitianos  $\hat{A}$ , e a expectativa é dada por:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (1.5)$$

A evolução temporal da matriz densidade é governada pela equação de von Neumann:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (1.6)$$

No limite de equilíbrio,  $\hat{\rho}$  se torna independente do tempo. No ensemble canônico quântico, temos:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z}, \quad Z = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) \quad (1.7)$$

onde  $Z$  é a função de partição e  $\beta = 1/(k_B T)$ .

## 1.4 Resultados Matemáticos Fundamentais para a Mecânica Estatística

A Mecânica Estatística apoia-se em um conjunto compacto, porém profundo, de resultados matemáticos que permitem conectar o comportamento coletivo de sistemas com muitos graus de liberdade às leis determinísticas da Termodinâmica. Nesta seção, reunimos os principais instrumentos analíticos que serão utilizados ao longo do livro para o tratamento de somas, integrais e distribuições de probabilidade que surgem naturalmente no estudo de sistemas microscópicos. Entre eles destacam-se as propriedades das progressões aritméticas e geométricas, a expansão de Taylor, a fórmula de Stirling, a integral gaussiana, as funções gama e zeta, a transformada de Legendre, o método do ponto de sela e o Teorema Central do Limite. Esses resultados constituem a base técnica que sustenta a passagem do discreto ao contínuo, o tratamento assintótico de grandes números e a descrição estatística das flutuações em sistemas físicos reais.

### 1.4.1 Progressão Aritmética (PA)

Uma *progressão aritmética* (PA) é uma sequência de números em que a diferença entre termos consecutivos é constante. Denotando por  $a_1$  o primeiro termo e por  $d$  a razão aritmética, os termos são

$$a_k = a_1 + (k - 1)d, \quad k = 1, 2, \dots$$

**Soma dos primeiros  $N$  termos.** Definimos

$$S_N = \sum_{k=1}^N a_k = a_1 + a_2 + \dots + a_N.$$

Uma forma clássica de obter a soma é escrever a soma em ordem direta e inversa e somá-las:

$$S_N = a_1 + (a_1 + d) + \dots + (a_1 + (N - 1)d),$$

$$S_N = (a_1 + (N - 1)d) + (a_1 + (N - 2)d) + \dots + a_1.$$

Somando termo a termo e observando que cada par soma  $a_1 + a_N$ , obtemos

$$2S_N = N(a_1 + a_N) \quad \Rightarrow \quad S_N = \frac{N}{2}(a_1 + a_N).$$

Usando  $a_N = a_1 + (N - 1)d$  obtemos a forma equivalente

$$S_N = Na_1 + \frac{dN(N - 1)}{2}.$$

**Exemplos úteis.**

- Soma dos inteiros de 1 a  $N$ :

$$\sum_{k=1}^N k = \frac{N(N + 1)}{2}.$$

- Soma dos primeiros  $N$  termos de uma progressão de níveis de energia igualmente espaçados  $\varepsilon_k = \varepsilon_0 + k\Delta$ :

$$\sum_{k=0}^N \varepsilon_k = (N + 1)\varepsilon_0 + \Delta \frac{N(N + 1)}{2}.$$

**Aplicação em mecânica estatística.** Se os níveis de energia são igualmente espaçados, a função de partição finita (sem degeneração) pode ser escrita como uma soma geométrica (ver seção seguinte) multiplicada por um fator exponencial inicial — útil ao estudar cadeias lineares de níveis discretos ou truncamentos de espectros.

---

### 1.4.2 Progressão Geométrica (PG)

Uma *progressão geométrica* (PG) é uma sequência em que o quociente entre termos consecutivos é constante. Dado o primeiro termo  $a$  e a razão  $r$ , temos

$$g_k = a r^{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots$$

**Soma finita.** A soma dos primeiros  $N$  termos é

$$S_N = \sum_{k=0}^{N-1} ar^k = a + ar + ar^2 + \dots + ar^{N-1}.$$

Multiplicando por  $r$  e subtraindo:

$$rS_N = ar + ar^2 + \dots + ar^N,$$

$$(1 - r)S_N = a - ar^N \quad (\text{se } r \neq 1),$$

portanto

$$S_N = a \frac{1 - r^N}{1 - r}.$$

**Soma infinita (convergência).** Se  $|r| < 1$  então  $r^N \rightarrow 0$  quando  $N \rightarrow \infty$  e

$$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1 - r}, \quad (|r| < 1).$$

**Exemplo clássico em estatística quântica.** Considere um único nível de energia  $\varepsilon$  no ensemble canônico gran-canônico, com fugacidade  $z = e^{\beta\mu}$ . Para bósons (ocupação  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) a soma das contribuições ao somatório do número de ocupação é uma PG com razão  $r = ze^{-\beta\varepsilon}$ . A partição grand-canonical do nível é

$$\mathcal{Z}_\varepsilon = \sum_{n=0}^{\infty} (ze^{-\beta\varepsilon})^n = \frac{1}{1 - ze^{-\beta\varepsilon}} \quad (\text{se } |ze^{-\beta\varepsilon}| < 1).$$

A ocupação média resulta em

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nr^n}{\sum_{n=0}^{\infty} r^n} = \frac{r/(1-r)^2}{1/(1-r)} = \frac{r}{1-r} = \frac{1}{r^{-1} - 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1},$$

que é a distribuição de Bose–Einstein para um único nível. Para férmions (ocupação  $n = 0, 1$ ) a soma é truncada e conduz à distribuição de Fermi–Dirac:

$$\mathcal{Z}_\varepsilon = 1 + r, \quad \langle n \rangle = \frac{r}{1 + r} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}.$$

### 1.4.3 Séries de Taylor e Maclaurin

A expansão em séries de Taylor é uma ferramenta central para aproximar funções suaves por polinômios — essencial em aproximações de baixas flutuações, limites termodinâmicos e métodos assintóticos.

**Teorema de Taylor (forma com resto de Lagrange).** Se  $f$  é  $n + 1$  vezes diferenciável num intervalo que contém  $a$  e  $x$ , então

$$f(x) = \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(a)}{k!} (x - a)^k + R_n(x),$$

onde o resto  $R_n(x)$  na forma de Lagrange é

$$R_n(x) = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} (x - a)^{n+1}$$

para algum  $\xi$  entre  $a$  e  $x$ . A expansão em torno de  $a = 0$  é chamada *série de Maclaurin*.

**Forma integral do resto.** Uma forma alternativa e útil é

$$R_n(x) = \frac{1}{n!} \int_a^x f^{(n+1)}(t) (x - t)^n dt,$$

que permite estimar o erro quando se tem uma cota para  $f^{(n+1)}$ .

**Cota prática do resto.** Se  $|f^{(n+1)}(t)| \leq M$  em todo o intervalo entre  $a$  e  $x$ , então

$$|R_n(x)| \leq \frac{M}{(n+1)!} |x - a|^{n+1}.$$

**Séries e raios de convergência (comentário).** Nem toda série de Taylor converge para  $f(x)$  para todo  $x$ ; o raio de convergência depende singularidades complexas da função. No entanto, para funções analíticas (p.ex.  $e^x, \sin x, \cos x$ ) a série converge para a função em todo  $\mathbb{R}$ .

## Expansões frequentemente usadas

$$\begin{aligned}
 e^x &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}, & (\text{converge para todo } x), \\
 \ln(1+x) &= \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{x^k}{k}, & |x| < 1, \\
 (1+x)^\alpha &= \sum_{k=0}^{\infty} \binom{\alpha}{k} x^k, & \binom{\alpha}{k} = \frac{\alpha(\alpha-1)\cdots(\alpha-k+1)}{k!}, \quad |x| < 1, \\
 \sin x &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{x^{2k+1}}{(2k+1)!}, & \cos x = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{x^{2k}}{(2k)!}.
 \end{aligned}$$

## Exemplos e aplicações em mecânica estatística.

1. **Limite exponencial:** para provar  $\lim_{N \rightarrow \infty} (1 + x/N)^N = e^x$  use

$$\ln(1 + x/N) = \frac{x}{N} - \frac{x^2}{2N^2} + O\left(\frac{1}{N^3}\right).$$

Multiplicando por  $N$  e exponenciando obtém-se  $e^{x+O(1/N)} \rightarrow e^x$ .

2. **Limite clássico (fugacidade pequena):** para  $r = ze^{-\beta\varepsilon} \ll 1$ ,

$$\ln(1+r) = r - \frac{r^2}{2} + O(r^3),$$

o que leva à aproximação de Maxwell–Boltzmann quando  $z \ll 1$  (regime clássico) — permite linearizar a função de partição e obter  $\langle n \rangle \approx r$ .

3. **Aproximação de integrais e método do ponto de sela:** expandir o expoente ao redor do ponto de máximo (ou mínimo negativo) é a essência do método de Laplace / saddle-point e conduz a aproximações assintóticas de integrais de partição em grande  $N$ .

**Exemplo concreto — expansão de  $\ln(1+x)$  e uso prático.** Para  $|x| < 1$ ,

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \cdots.$$

Se em uma soma de partição aparece  $\sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i})$  e  $ze^{-\beta\varepsilon_i} \ll 1$  para os níveis dominantes, pode-se aproximar

$$\sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}) \approx \sum_i ze^{-\beta\varepsilon_i}$$

o que reconecta diretamente a estatística clássica.

**Fórmulas resumidas úteis**

$$\sum_{k=1}^N (a_1 + (k-1)d) = \frac{N}{2}(a_1 + a_N), \quad \sum_{k=0}^{N-1} ar^k = a \frac{1-r^N}{1-r},$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r} \quad (|r| < 1), \quad f(x) = \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(a)}{k!} (x-a)^k + R_n(x).$$

**1.4.4 Aproximação de Stirling**

A fórmula de Stirling na forma multiplicativa é

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} \, n^n e^{-n}, \quad (n \rightarrow \infty),$$

onde o símbolo “ $\sim$ ” indica que a razão entre os dois lados tende a 1 quando  $n \rightarrow \infty$ . Tomando logaritmos obtemos a forma mais usada em mecânica estatística:

$$\boxed{\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) + o(1),}$$

ou, de forma mais refinada com termos de correção:

$$\boxed{\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) + \frac{1}{12n} - \frac{1}{360n^3} + \dots}$$

Esta é a chamada *expansão de Stirling* ou *série de Stirling–Euler* (série assintótica em potências ímpares de  $1/n$ ).

**Derivação via método de Laplace**

Partimos da representação integral da função Gama,

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = \int_0^{\infty} e^{n \ln t - t} dt.$$

Defina o expoente

$$g(t) = n \ln t - t.$$

O ponto estacionário de  $g$  satisfaz  $g'(t) = \frac{n}{t} - 1 = 0$ , portanto  $t_0 = n$ . Expandindo  $g(t)$  em série de Taylor em torno de  $t_0$  até segunda ordem:

$$g(t) = g(n) + \frac{1}{2} g''(n)(t-n)^2 + \frac{1}{6} g^{(3)}(n)(t-n)^3 + \dots,$$

com

$$g(n) = n \ln n - n, \quad g''(n) = -\frac{1}{n}, \quad g^{(3)}(n) = \frac{2}{n^2}, \dots$$

A aproximação de segunda ordem (gaussiana) retém somente o termo quadrático e leva a

$$\Gamma(n+1) \approx e^{g(n)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(t-n)^2}{2n}} dt = e^{n \ln n - n} \sqrt{2\pi n},$$

o que produz a fórmula de Stirling principal. A inclusão sistemática dos termos de ordem superior no expoente gera as correções  $1/(12n)$ ,  $-1/(360n^3)$ ,  $\dots$  por meio de uma expansão assintótica (ponto de sela refinado). A expansão de Stirling com termos  $1/(12n)$ ,  $-1/(360n^3)$ ,  $\dots$  é uma *série assintótica* — isto é, truncar a série após um número fixo de termos fornece uma aproximação cujo erro é menor do que o último termo retido, para  $n$  grande. Em geral a série é divergente (fatorialmente crescente dos coeficientes), mas é altamente útil: os primeiros termos melhoram a precisão e truncamentos adequados minimizam o erro. Existem formulas mais refinadas com termos de resto explicitados; por exemplo, para todo  $n \geq 1$  existem constantes que permitem escrever

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) + \frac{1}{12n} + \varepsilon_n,$$

com  $|\varepsilon_n| \leq C/n^3$  para some  $C > 0$ . (Várias formas de estimativas de resto são clássicas na literatura — ver referências padrão.) Em mecânica estatística, fatores  $n!$  aparecem frequentemente na contagem de microestados (por exemplo, na correção de Gibbs  $1/N!$  para partículas indistinguíveis).

### Observações finais e utilização prática

- Para cálculos práticos e comparações numéricas, usar a forma logarítmica é mais estável numericamente do que calcular  $n!$  diretamente (que cresce muito rápido).
- Para  $n \gtrsim 10$  já a forma principal  $n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n)$  fornece boa precisão; incluir o termo  $1/(12n)$  melhora substancialmente a precisão para  $n$  moderados.
- A série é assintótica: não se deve somar termos indefinidamente esperando convergência — normalmente apenas poucos primeiros termos são usados.

### Demonstração da aproximação de Stirling via fórmula de Euler–Maclaurin

A aproximação de Stirling fornece, para  $n \gg 1$ ,

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n},$$

e, na forma logarítmica,

$$\ln n! \simeq n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right).$$

Começaremos deduzindo a expressão para  $\ln n!$  a partir da fórmula de Euler–Maclaurin.

**Passo 1: Partindo da definição de  $\ln n!$**  Sabemos que

$$\ln n! = \sum_{k=1}^n \ln k.$$

Essa soma pode ser aproximada por uma integral mais correções, via fórmula de Euler–Maclaurin.

**Passo 2: Fórmula de Euler–Maclaurin** Para uma função  $f$  suficientemente suave,

$$\sum_{k=m}^n f(k) \approx \int_m^n f(x) dx + \frac{f(n) + f(m)}{2} + \sum_{p=1}^P \frac{B_{2p}}{(2p)!} [f^{(2p-1)}(n) - f^{(2p-1)}(m)],$$

onde  $B_{2p}$  são os números de Bernoulli:  $B_2 = \frac{1}{6}$ ,  $B_4 = -\frac{1}{30}$ , etc. Aplicaremos com  $m = 1$  e  $f(x) = \ln x$ .

**Passo 3: Integral principal** Temos

$$\int_1^n \ln x dx = [x \ln x - x]_1^n = (n \ln n - n) - (1 \cdot 0 - 1) = n \ln n - n + 1.$$

**Passo 4: Correção de ponto médio** O termo  $\frac{f(n)+f(1)}{2}$  é

$$\frac{\ln n + \ln 1}{2} = \frac{\ln n}{2}.$$

**Passo 5: Primeira correção de Bernoulli** Temos  $f'(x) = \frac{1}{x}$ , logo

$$f'(n) - f'(1) = \frac{1}{n} - 1.$$

O termo com  $B_2$  é

$$\frac{B_2}{2!} [f'(n) - f'(1)] = \frac{\frac{1}{6}}{2} \left( \frac{1}{n} - 1 \right) = \frac{1}{12} \left( \frac{1}{n} - 1 \right).$$

**Passo 6: Segunda correção de Bernoulli** Temos  $f^{(3)}(x) = \frac{2}{x^3}$ . Assim,

$$f^{(3)}(n) - f^{(3)}(1) = \frac{2}{n^3} - 2.$$

O termo com  $B_4 = -\frac{1}{30}$  é

$$\frac{B_4}{4!} [f^{(3)}(n) - f^{(3)}(1)] = \frac{-\frac{1}{30}}{24} \left( \frac{2}{n^3} - 2 \right) = -\frac{1}{720} \left( \frac{2}{n^3} - 2 \right).$$

**Passo 7: Agrupando os termos** Somando tudo:

$$\begin{aligned}\ln n! &\approx [n \ln n - n + 1] + \frac{1}{2} \ln n + \frac{1}{12} \left( \frac{1}{n} - 1 \right) - \frac{1}{720} \left( \frac{2}{n^3} - 2 \right) + \dots \\ &= n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln n + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \text{ (após reagrupar constantes)} + \frac{1}{12n} - \frac{1}{360n^3} + \dots\end{aligned}$$

**Passo 8: Forma assintótica** Negligenciando termos de ordem  $\mathcal{O}(1/n)$  e menores:

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n).$$

Exponenciando ambos os lados:

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}.$$

### 1.4.5 Integral Gaussiana

A integral unidimensional:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

não pode ser expressa em termos elementares, mas seu quadrado pode:

$$I^2 = \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \right) = \iint_{\mathbb{R}^2} e^{-(x^2+y^2)} dx dy.$$

Em coordenadas polares ( $r^2 = x^2 + y^2$ ):

$$I^2 = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr.$$

A integral radial dá:

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr = \frac{1}{2}.$$

Logo:

$$I^2 = 2\pi \cdot \frac{1}{2} = \pi \quad \Rightarrow \quad I = \sqrt{\pi}.$$

### 1.4.6 A função gama

A função gama  $\Gamma(z)$  é uma generalização da fatorial para números reais e complexos (com parte real positiva). Ela é definida pela integral imprópria:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt, \quad \operatorname{Re}(z) > 0.$$

**Propriedade de recorrência:** A função gama satisfaz a relação:

$$\Gamma(z+1) = z \Gamma(z),$$

que é análoga à propriedade  $n! = n \cdot (n-1)!$  para fatoriais.

**Ligação com fatoriais:** Para  $n \in \mathbb{N}$ , vale:

$$\Gamma(n) = (n-1)!.$$

Em particular:

$$\Gamma(1) = 0! = 1, \quad \Gamma(2) = 1! = 1, \quad \Gamma(3) = 2! = 2, \text{ etc.}$$

**Valores não inteiros:** A função gama permite calcular “fatoriais fracionários”, por exemplo:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi},$$

resultado obtido usando a integral gaussiana.

**Extensão analítica:** Embora a definição por integral valha apenas para  $\text{Re}(z) > 0$ , a função gama pode ser estendida para quase todo o plano complexo (exceto nos inteiros não positivos, onde possui polos simples) através da fórmula de recorrência e da *reflexão de Euler*:

$$\Gamma(z) \Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin(\pi z)}.$$

**Relevância em mecânica estatística:** A função gama surge naturalmente em integrais de partição e no cálculo de volumes e áreas em espaços de alta dimensão, especialmente quando fazemos mudanças para coordenadas esféricas ou integramos sobre distribuições do tipo Maxwell-Boltzmann.

**Resumo.**

$$\begin{aligned} \Gamma(z) &= \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt, \quad \text{Re}(z) > 0, \\ \Gamma(z+1) &= z \Gamma(z), \\ \Gamma(n) &= (n-1)!, \quad n \in \mathbb{N}, \\ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \sqrt{\pi}. \end{aligned}$$

### 1.4.7 Volume e área de uma hipersfera em $D$ dimensões

Vamos calcular a *área* da superfície e o *volume* de uma hipersfera em  $D$  dimensões. Para isso, consideremos a integral gaussiana em  $D$  dimensões:

$$I_D = \int_{\mathbb{R}^D} e^{-|\mathbf{x}|^2} d^D x.$$

Como a função se separa em  $D$  integrais unidimensionais, temos:

$$I_D = \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^D = (\sqrt{\pi})^D = \pi^{D/2}.$$

**Passando para coordenadas esféricas:** Em coordenadas esféricas  $D$ -dimensionais, o elemento de volume é dado por

$$d^D x = r^{D-1} dr d\Omega_{D-1},$$

onde  $d\Omega_{D-1}$  representa o elemento de ângulo sólido em  $D$  dimensões e

$$S_{D-1} \equiv \int d\Omega_{D-1}$$

é a *área da superfície da hiperesfera unitária* em  $D$  dimensões (isto é, o “hiperperímetro” da esfera de raio 1). Assim, a integral  $I_D$  pode ser escrita como:

$$I_D = S_{D-1} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{D-1} dr.$$

**Integração radial:** Efetuando a mudança de variável  $u = r^2$  ( $du = 2r dr$ ), obtemos:

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{D-1} dr = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-u} u^{\frac{D}{2}-1} du = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right),$$

onde usamos a definição da função gama:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-u} u^{z-1} du.$$

**Determinando  $S_{D-1}$ :** Comparando com o resultado anterior  $I_D = \pi^{D/2}$ , temos:

$$\pi^{D/2} = S_{D-1} \cdot \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right),$$

o que nos fornece a fórmula geral para a área da superfície da hiperesfera unitária:

$$S_{D-1} = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)}.$$

**Volume da bola  $D$ -dimensional:** O volume de uma bola de raio  $R$  em  $D$  dimensões é obtido integrando o elemento de volume radial:

$$V_D(R) = \int_0^R S_{D-1} r^{D-1} dr = \frac{S_{D-1}}{D} R^D.$$

Substituindo  $S_{D-1}$ :

$$V_D(R) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(1 + \frac{D}{2})} R^D.$$

**Resumo dos resultados:**

$$S_{D-1} = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2})} \quad (\text{área da superfície unitária}),$$

$$V_D(R) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(1 + \frac{D}{2})} R^D \quad (\text{volume da bola de raio } R).$$

**Assíntota para  $D \rightarrow \infty$**

Para  $R = 1$  e  $D$  grande, use Stirling com  $\nu = D/2$ :

$$\Gamma\left(1 + \frac{D}{2}\right) \simeq \sqrt{2\pi \frac{D}{2}} \left(\frac{D}{2}\right)^{D/2} e^{-D/2}.$$

Logo:

$$V_D(1) \simeq \frac{\pi^{D/2}}{\sqrt{\pi D} (D/2)^{D/2} e^{-D/2}} = \frac{(2\pi e/D)^{D/2}}{\sqrt{\pi D}}.$$

Isto mostra que  $V_D(1) \rightarrow 0$  muito rapidamente quando  $D \rightarrow \infty$ .

### 1.4.8 Limite de $(1 + x/N)^N$

Considere:

$$L = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{N}\right)^N.$$

Tomando logaritmo:

$$\ln L = \lim_{N \rightarrow \infty} N \ln \left(1 + \frac{x}{N}\right).$$

Usando a expansão  $\ln(1 + u) = u - \frac{u^2}{2} + \dots$  com  $u = x/N$ :

$$\ln L = \lim_{N \rightarrow \infty} N \left[ \frac{x}{N} - \frac{x^2}{2N^2} + \dots \right] = x.$$

Portanto:

$$L = e^x.$$

### 1.4.9 Identidades combinatórias e binomiais

Definimos o coeficiente binomial por

$$\binom{N}{k} \equiv \frac{N!}{k!(N-k)!}, \quad 0 \leq k \leq N.$$

**Binômio de Newton:**

$$(1+x)^N = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} x^k.$$

**Identities úteis:**

$$\sum_{k=0}^N \binom{N}{k} = 2^N, \quad \sum_{k=0}^N k \binom{N}{k} = N 2^{N-1}, \quad \sum_{k=0}^N k^2 \binom{N}{k} = N(N+1) 2^{N-2}.$$

**Identidade “hockey-stick”:**

$$\sum_{k=r}^n \binom{k}{r} = \binom{n+1}{r+1}.$$

**Multinômio:**

$$(x_1 + \dots + x_m)^N = \sum_{\substack{k_1 + \dots + k_m = N \\ k_i \geq 0}} \binom{N}{k_1, \dots, k_m} x_1^{k_1} \dots x_m^{k_m}, \quad \binom{N}{k_1, \dots, k_m} = \frac{N!}{\prod_i k_i!}.$$

**Aplicações em ME:** as identidades combinatórias são ferramentas fundamentais para a contagem de microestados. Por exemplo, em um sistema de  $N$  spins  $1/2$ , a expansão binomial fornece diretamente o número de configurações com  $k$  spins para cima e  $N - k$  para baixo:  $\binom{N}{k}$ . Do mesmo modo, a identidade do multinômio generaliza esse raciocínio para sistemas com mais de dois estados possíveis, como em modelos de spins com  $m$  níveis ou em distribuições de partículas em várias caixas. O resultado  $\binom{N}{k_1, \dots, k_m}$  dá o número de formas de particionar  $N$  partículas em  $m$  grupos de ocupações  $\{k_i\}$ . Essas expressões entram naturalmente nas funções de partição, que podem ser reescritas como séries binomiais ou multinomiais, e permitem identificar termos dominantes via aproximações assintóticas (Stirling) para grandes  $N$ , o que conecta diretamente a combinatória com a entropia estatística.

#### 1.4.10 Séries de funções elementares

**Exponencial (Maclaurin):**

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (\forall x \in \mathbb{R}).$$

Essa série é absolutamente convergente para todo  $x$  e fornece uma das expansões mais usadas em mecânica estatística, pois a função de partição  $Z = \sum e^{-\beta E_i}$  é essencialmente uma soma de exponenciais.

**Logaritmo** (raio de convergência  $|x| < 1$ ):

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}, \quad -1 < x \leq 1, x \neq -1.$$

Essa série é fundamental na expansão da energia livre  $F = -k_B T \ln Z$ , quando se deseja obter correções perturbativas em torno do limite de gás ideal.

**Potência fracionária** (binômio generalizado,  $|x| < 1$ ):

$$(1+x)^\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\alpha}{n} x^n, \quad \binom{\alpha}{n} = \frac{\alpha(\alpha-1)\cdots(\alpha-n+1)}{n!}.$$

Esse resultado permite expandir expressões como  $(1+\varepsilon)^N$  ou  $(1-\varepsilon)^{-1}$ , muito frequentes na análise de aproximações de altas temperaturas ou baixas densidades.

**Desigualdades úteis:**

$$e^x \geq 1+x, \quad \ln(1+x) \leq x \quad (x > -1).$$

Tais desigualdades são úteis para obter estimativas de entropia ou para limitar o crescimento de funções de partição em aproximações assintóticas.

**Resto (Lagrange):** se  $f$  é  $C^{n+1}$ ,

$$f(x) = \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(0)}{k!} x^k + \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} x^{n+1}$$

para algum  $\xi \in (0, x)$ . Esse termo de resto garante um controle matemático sobre a precisão da aproximação, algo importante ao truncar séries viriais ou ao estimar a validade de uma expansão em parâmetros pequenos.

**Aplicações em ME:** expansões em séries são onipresentes: permitem desenvolver o logaritmo da função de partição (levando à série virial), expandir fatores de Boltzmann  $e^{-\beta U}$  para interações fracas (aproximação de Mayer) e analisar limites de alta ou baixa temperatura via aproximações assintóticas. Além disso, a expansão exponencial é a base para conectar distribuições clássicas (Maxwell-Boltzmann) com suas versões quânticas (Bose-Einstein e Fermi-Dirac), frequentemente exploradas como séries de potências.

### 1.4.11 Delta de Dirac

**Definição (funcional):** para  $f$  contínua,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) f(x) dx = f(a).$$

A função delta não é uma função no sentido usual, mas sim uma *distribuição* que “seleciona” o valor da função teste no ponto  $a$ .

**Escalonamento:**

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x), \quad a \neq 0.$$

**Função composta** (raízes simples  $x_i$  de  $g$ ):

$$\delta(g(x)) = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{|g'(x_i)|}.$$

Essa identidade é essencial para tratar integrais onde aparecem vínculos não-lineares, como conservação de energia em colisões.

**Representações:**

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} = \lim_{\sigma \rightarrow 0^+} \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} e^{-x^2/\sigma^2}.$$

Essas formas são úteis em diferentes contextos: a integral de Fourier em cálculos espectrais, a lorentziana em teoria de resposta, e a gaussiana em regularizações numéricas.

**Aplicações em mecânica estatística:**

- **Imposição de vínculos:** em ensembles microcanônicos, a densidade de estados envolve um termo  $\delta(E - H(p, q))$ , que força as configurações a satisfazerem a conservação de energia. Analogamente, em colisões de partículas, aparecem fatores  $\delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4)$  impondo a conservação de momento.
- **Integração em hipersuperfícies:** a presença de uma delta permite reduzir integrais de grande dimensionalidade a integrais sobre subvariedades do espaço de fases (ex.: superfície de energia constante).
- **Transformadas de Fourier:** a identidade de Fourier para  $\delta(x)$  é usada para expressar correlações temporais ou espaciais em termos de espectros de frequências e momentos. Isso aparece, por exemplo, em fatores de estrutura dinâmicos  $S(\mathbf{q}, \omega)$ .
- **Limite de regularização:** representações de  $\delta(x)$  por gaussianas ou lorentzianas são usadas em simulações e métodos numéricos, quando se substitui o delta por uma função estreita mas bem-comportada para computar integrais.

### 1.4.12 Transformadas de Fourier e deltas discretas

**Transformada de Fourier** (convenção física):

$$\hat{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx, \quad f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{f}(k) e^{ikx} dk.$$

**Convolução:**

$$\widehat{(f * g)}(k) = \hat{f}(k) \hat{g}(k), \quad (f * g)(x) = \int f(x - y) g(y) dy.$$

**Parseval/Plancherel:**

$$\int |f(x)|^2 dx = \frac{1}{2\pi} \int |\hat{f}(k)|^2 dk.$$

**Somatória exponencial** (identidade de “peigne”):

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} = 2\pi \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(\theta - 2\pi m).$$

**Ortogonalidade discreta** (série de Fourier em  $N$  pontos):

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{i(k-k')\frac{2\pi}{N}n} = N \delta_{kk'}.$$

**Aplicações:** análise espectral de flutuações, funções de correlação, modos normais em redes, DFT e condições periódicas.

### 1.4.13 Identidade de Euler e trigonometria complexa

**Identidade de Euler:**

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x.$$

**Trigonometria em forma exponencial:**

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}, \quad \sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}.$$

**Produtos  $\rightarrow$  somas** (úteis em integrais):

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2} [\cos(a-b) + \cos(a+b)], \quad \sin a \sin b = \frac{1}{2} [\cos(a-b) - \cos(a+b)].$$

**Integrais gaussianas oscilatórias** ( $a > 0$ ):

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} \cos(bx) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-b^2/(4a)}.$$

**Aplicações:** reescrita de hamiltonianas quadráticas, avaliação de integrais por completar quadrados, resposta linear e propagadores.

### 1.4.14 Integrais Beta e relação com a Gama

**Definições** ( $\operatorname{Re} x, \operatorname{Re} y > 0$ ):

$$B(x, y) = \int_0^1 t^{x-1} (1-t)^{y-1} dt, \quad \Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt.$$

**Relação fundamental:**

$$B(x, y) = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)}.$$

**Propriedades de  $\Gamma$ :**

$$\Gamma(z+1) = z \Gamma(z), \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(n+1) = n! \quad (n \in \mathbb{N}).$$

**Exemplo** (normalização gaussiana em  $D$ ):

$$\int_{\mathbb{R}^D} e^{-\alpha r^2} d^D r = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{D/2}.$$

**Aplicações:** volumes hipersféricos, normalizações de distribuições, integrais angulares e partições de energia.

### 1.4.15 Função zeta de Riemann

**Definição** ( $\text{Re } s > 1$ ):

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = \prod_{p \text{ primo}} \frac{1}{1 - p^{-s}}.$$

A segunda expressão, em produto sobre primos, conecta a zeta à teoria dos números e é útil em técnicas de regularização.

**Valores notáveis:**

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(0) = -\frac{1}{2}.$$

**Derivadas e somas logarítmicas:**

$$-\frac{\zeta'(s)}{\zeta(s)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Lambda(n)}{n^s},$$

onde  $\Lambda$  é a função de von Mangoldt, usada em métodos de regularização e somas divergentes.

**Polilogaritmo** (extensão frequente em ME quântica):

$$\text{Li}_s(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s}, \quad |z| < 1,$$

que generaliza a zeta ( $\text{Li}_s(1) = \zeta(s)$ ) e aparece naturalmente em somas sobre estados ocupados de partículas quânticas.

**Aplicações em mecânica estatística:**

- **Distribuições de Bose e Fermi:** a função de ocupação média  $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \mp 1}$  leva, ao integrar sobre níveis de energia, a somas do tipo  $\text{Li}_s(e^{\beta\mu})$ .
- **Radiação de corpo negro:** a energia total de um fóton ideal em  $D$  dimensões pode ser escrita em termos de  $\zeta(D+1)$ .
- **Leis de potência e dimensões baixas:** propriedades de gases quânticos em dimensões reduzidas (1D, 2D) envolvem  $\text{Li}_s(1)$  ou  $\zeta(s)$  em cálculos de densidade de estados e capacidade térmica.
- **Regularização de somas divergentes:** a zeta de Riemann permite definir somas

infinitas de energia ou número de estados usando a *regularização zeta*, técnica útil em energia do vácuo e problemas de Casimir.

### 1.4.16 A transformada de Legendre

Na análise matemática e física, frequentemente lidamos com funções  $f(x)$  cuja variável natural  $x$  pode não ser a mais conveniente para descrever o sistema. A *transformada de Legendre* surge como uma ferramenta poderosa justamente para realizar a troca da variável  $x$  pela sua *variável conjugada*, de modo que a nova função carregue a mesma informação, mas expressa em termos diferentes. De forma geral, seja  $f(x)$  uma função suave e **estritamente convexa** de uma variável real  $x$ . A *transformada de Legendre*  $\mathcal{L}$  de  $f$  é definida como uma nova função  $f^*(p)$  dada por:

$$f^*(p) = \sup_x \{ px - f(x) \}. \quad (1.8)$$

O significado dessa expressão é o seguinte: para cada valor de  $p$ , tomamos o *supremo* (ou seja, o maior valor possível) da quantidade  $px - f(x)$  ao variar  $x$ . Esse procedimento substitui a descrição de  $f$  em termos de  $x$  por uma descrição alternativa em termos de  $p$ . A nova variável  $p$  é chamada de **variável conjugada** a  $x$ , e é obtida impondo a condição de extremo

$$p = f'(x). \quad (1.9)$$

Ou seja,  $p$  representa a inclinação (derivada) da função original no ponto  $x$ . Assim, para construir a função transformada  $f^*(p)$ , deve-se:

1. Calcular a derivada  $p = f'(x)$  e resolver para  $x = x(p)$ ;
2. Substituir  $x(p)$  na expressão  $px - f(x)$ ;
3. O resultado é a função  $f^*(p)$ , que depende unicamente da variável conjugada  $p$ .

Em resumo, a transformada de Legendre realiza uma **mudança completa de representação**: troca-se a dependência original em  $x$  pela dependência em  $p$ , preservando toda a informação essencial da função.

#### Exemplo elementar

Considere  $f(x) = \frac{1}{2}ax^2$  com  $a > 0$ . Temos  $p = f'(x) = ax \Rightarrow x = p/a$ . A transformada é

$$f^*(p) = p\frac{p}{a} - \frac{1}{2}a\left(\frac{p}{a}\right)^2 = \frac{p^2}{2a}. \quad (1.10)$$

Note que  $(f^*)^*(x) = \frac{1}{2}ax^2 = f(x)$  (involutividade).

## Interpretação Geométrica

Geometricamente,  $f^*(p)$  representa o intercepto no eixo  $y$  da reta tangente à curva  $f(x)$  com inclinação  $p$ . A transformação é uma troca da descrição da curva pelo envelope das suas retas tangentes. A convexidade é crucial, pois garante que cada inclinação  $p$  corresponde a um único ponto de tangência  $x$ .

## Propriedades Essenciais

A Transformada de Legendre é uma ferramenta poderosa devido a suas propriedades de reversibilidade e inversão de derivadas.

- **Involutividade (Transformada Dupla):** Se  $f$  é convexa e adequada, a transformada dupla recupera a função original:

$$(f^*)^* = f.$$

- **Convexidade:** Se  $f$  é convexa, então sua transformada  $f^*$  também é convexa.
- **Derivadas (Regra de Inversão):** Se  $f^*(p) = px - f(x)$  com  $p = f'(x)$ , as derivadas de  $f^*$  fornecem as variáveis originais:

$$\frac{df^*}{dp} = x, \quad \frac{d^2 f^*}{dp^2} = \frac{1}{f''(x)}. \quad (1.11)$$

Note que a segunda derivada (que na termodinâmica se relaciona com a capacidade térmica ou a compressibilidade) tem seu sinal preservado (e, portanto, a convexidade), pois  $d^2 f/dp^2$  e  $f''(x)$  têm o mesmo sinal.

## Aplicação em Termodinâmica e Potenciais

A Termodinâmica é o cenário natural para a Transformada de Legendre, onde a troca de variáveis extensivas ( $\mathbf{X}$ , p.ex.,  $S, V, N$ ) por intensivas ( $\mathbf{P}$ , p.ex.,  $T, P, \mu$ ) gera os Potenciais Termodinâmicos.

### A Energia Interna e a Estabilidade

A Energia Interna  $U(S, V, N)$  é a função fundamental na representação energética. Seu diferencial é

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN = T dS - P dV + \mu dN. \quad (1.12)$$

No equilíbrio,  $U$  é minimizada para um sistema com  $S, V, N$  fixos. A estabilidade do sistema requer que  $U$  seja uma função convexa de suas variáveis extensivas  $S, V, N$ .

**Potenciais pela Transformada Parcial**

Um potencial termodinâmico  $\Psi$  é obtido aplicando uma Transformada de Legendre parcial na Energia Interna  $U$  sobre um subconjunto de variáveis  $\mathbf{X}_i$ :

$$\Psi(\mathbf{P}_i, \mathbf{X}_j) = \mathcal{L}_{\mathbf{X}_i \rightarrow \mathbf{P}_i} [U(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)] = \sum_i P_i X_i - U.$$

**Energia Livre de Helmholtz ( $F$ ): Troca  $S \leftrightarrow T$** 

O Potencial de Helmholtz é a Transformada de Legendre parcial em relação à entropia  $S$ :

$$F(T, V, N) = U - TS. \quad (1.13)$$

Diferenciando, obtemos

$$dF = dU - d(TS) = (T dS - P dV + \mu dN) - (T dS + S dT) \quad (1.14)$$

$$= -S dT - P dV + \mu dN. \quad (1.15)$$

Isto estabelece  $T, V, N$  como as variáveis naturais de  $F$ , com as derivadas:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (1.16)$$

O potencial  $F$  é o apropriado para o Ensemble Canônico (onde  $T, V, N$  são controlados) e é minimizado no equilíbrio .

**Entalpia ( $H$ ): Troca  $V \leftrightarrow P$** 

A Entalpia é a transformada parcial em relação ao volume  $V$ :

$$H(S, P, N) = U - (-PV) = U + PV. \quad (1.17)$$

Seu diferencial  $dH = T dS + V dP + \mu dN$  mostra que suas variáveis naturais são  $S, P, N$ .

**Energia Livre de Gibbs ( $G$ ): Troca  $S \leftrightarrow T$  e  $V \leftrightarrow P$** 

O Potencial de Gibbs é a transformada completa sobre  $S$  e  $V$ :

$$G(T, P, N) = U - TS + PV. \quad (1.18)$$

Seu diferencial  $dG = -S dT + V dP + \mu dN$  estabelece  $T, P, N$  como variáveis naturais.  $G$  é o potencial minimizado para o cenário experimental mais comum (temperatura e pressão constantes).

### Grande Potencial Canônico ( $\Omega$ ): Troca $N \leftrightarrow \mu$

A transformada de Legendre em relação ao número de partículas  $N$  define o Grande Potencial Canônico:

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N = U - TS - \mu N. \quad (1.19)$$

Seu diferencial  $d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu$  estabelece  $T, V, \mu$  como variáveis naturais (apropriado para o Ensemble Grande Canônico).

### Relações de Maxwell: A Consequência da Transformada

A Transformada de Legendre, ao garantir que os potenciais sejam funções de estado exatas, implica que as segundas derivadas parciais cruzadas comutem (o Teorema de Schwarz). Isto gera as Relações de Maxwell. Considerando a Energia Livre de Helmholtz,  $dF = -S dT - P dV + \mu dN$ :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left( -\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Que resulta na importante Relação de Maxwell:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (1.20)$$

As Relações de Maxwell são, portanto, uma consequência direta e inevitável da aplicação da Transformada de Legendre à função fundamental. Elas permitem calcular derivadas termodinâmicas difíceis de medir (envolvendo  $S$ ) a partir de quantidades mensuráveis (como  $P, V, T$ ).

| Potencial | Definição        | Diferencial             | Variáveis Naturais |
|-----------|------------------|-------------------------|--------------------|
| $U$       | $U(S, V, N)$     | $T dS - P dV + \mu dN$  | $S, V, N$          |
| $F$       | $U - TS$         | $-S dT - P dV + \mu dN$ | $T, V, N$          |
| $H$       | $U + PV$         | $T dS + V dP + \mu dN$  | $S, P, N$          |
| $G$       | $U - TS + PV$    | $-S dT + V dP + \mu dN$ | $T, P, N$          |
| $\Omega$  | $U - TS - \mu N$ | $-S dT - P dV - N d\mu$ | $T, V, \mu$        |

Tabela 1.1: Resumo dos potenciais termodinâmicos e suas variáveis naturais.

### Exemplos didático

Vamos considerar o modelo didático (simplificado) da Energia Interna:

$$U(S) = aS^2, \quad a > 0. \quad (1.21)$$

Onde  $a > 0$  garante a convexidade  $U''(S) = 2a > 0$ , necessária para a estabilidade. A variável conjugada é a temperatura  $T = \partial_S U = 2aS \Rightarrow S = T/(2a)$ . O Potencial de Helmholtz

$$F(T) = U - TS \text{ é}$$

$$F(T) = a \left( \frac{T}{2a} \right)^2 - T \left( \frac{T}{2a} \right) = \frac{T^2}{4a} - \frac{T^2}{2a} = -\frac{T^2}{4a}. \quad (1.22)$$

A involutividade é confirmada, pois  $F''(T) = -1/(2a)$  é negativo, e a transformada dupla recuperaria  $U(S)$ . O sinal negativo da segunda derivada de  $F$  é esperado (se  $U$  é convexa,  $F$  em  $T$  é côncava, mas  $F$  é a transformada de  $U$ , que é convexa. A convexidade de  $F$  é em relação às variáveis  $\mathbf{X}_j$  não transformadas, como  $V$  e  $N$ ). Verifique que

$$-\left( \frac{dF}{dT} \right) = -\left( -\frac{T}{2a} \right) = \frac{T}{2a} = S, \quad (1.23)$$

como deve ser.

A transformada foi introduzida por Adrien-Marie Legendre no século XIX no estudo da mecânica analítica, e só depois se consolidou como a ferramenta matemática central da termodinâmica. Sem dúvida ela é, em essência, o motor matemático que impulsiona a Termodinâmica Moderna. Ela formaliza a mudança de ensemble, garante a consistência das Relações de Maxwell e, ao exigir a convexidade/concavidade, incorpora a condição de estabilidade termodinâmica do sistema. A conciliação entre a definição formal de  $f^*(p) = \sup_x \{px - f(x)\}$  e os potenciais termodinâmicos é o elo que unifica a formalização matemática e a interpretação física.

### 1.4.17 Método do Ponto de Sela (Saddle-Point Method)

O **Método do Ponto de Sela** (ou **Método da Descida Mais Íngreme** — *Steepest Descent Method*) constitui uma das ferramentas assintóticas mais importantes da Mecânica Estatística e da Física Matemática. Ele formaliza a ideia fundamental de que, no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ), o valor de uma integral ou soma de muitos termos é dominado pela contribuição de uma região extremamente estreita em torno do ponto onde o integrando atinge seu máximo. Essa técnica fornece a base conceitual para diversas aproximações da Física Estatística, como a dedução da fórmula de Stirling e a equivalência entre ensembles canônico e microcanônico. Em termos matemáticos, o método está intimamente relacionado ao chamado *método de Laplace* e, quando aplicado a integrais complexas, à técnica da *descida mais íngreme*.

### Formulação Geral

Consideremos a integral de contorno

$$I(N) = \int_C e^{Nf(z)} dz, \quad (1.24)$$

onde  $N$  é um parâmetro real e grande (por exemplo, o número de partículas de um sistema),  $C$  é um caminho de integração no plano complexo, e  $f(z)$  é uma função analítica.

Para  $N \gg 1$ , o integrando  $e^{Nf(z)}$  é extremamente oscilatório ou exponencialmente concen-

trado em torno dos pontos onde  $\text{Re}[f(z)]$  é máximo. Assim, apenas uma vizinhança muito pequena desses pontos contribui significativamente para o valor da integral.

### Condição do Ponto de Sela

Um **ponto de sela**  $z_0$  é definido como o ponto onde a derivada primeira de  $f(z)$  se anula:

$$f'(z_0) = 0. \quad (1.25)$$

Em termos geométricos,  $z_0$  é um ponto estacionário do campo escalar  $\text{Re}[f(z)]$  no plano complexo.

Nos problemas típicos da Mecânica Estatística, a integral é sobre o eixo real, e  $f(x)$  é real. Nessa situação, o ponto de sela coincide com o ponto de máximo de  $f(x)$ :

$$f'(x_0) = 0, \quad f''(x_0) < 0.$$

### Expansão em Torno do Ponto de Sela

Expande-se  $f(z)$  em série de Taylor em torno de  $z_0$ :

$$f(z) \approx f(z_0) + \frac{1}{2}f''(z_0)(z - z_0)^2 + \mathcal{O}((z - z_0)^3). \quad (1.26)$$

Desprezando os termos de ordem superior (válido porque a contribuição principal vem de uma vizinhança pequena de  $z_0$ ), a integral se aproxima de

$$I(N) \approx e^{Nf(z_0)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{N}{2}f''(z_0)(z-z_0)^2} dz. \quad (1.27)$$

Se  $f''(z_0) < 0$ , então  $z_0$  é um ponto de máximo e a integral é convergente. Definindo  $A = -f''(z_0) > 0$  e introduzindo a variável adimensional  $u = (z - z_0)\sqrt{NA/2}$ , obtém-se

$$I(N) \approx e^{Nf(z_0)} \sqrt{\frac{2}{NA}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du. \quad (1.28)$$

A integral acima é a *integral Gaussiana fundamental*,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi},$$

de modo que o resultado assintótico final é

$$I(N) \approx \sqrt{\frac{2\pi}{N|f''(z_0)|}} e^{Nf(z_0)}. \quad (1.29)$$

## Correções de Ordem Superior

O termo acima constitui a aproximação de primeira ordem (gaussiana) do método do ponto de sela. Se for necessário incluir correções de ordem superior em  $1/N$ , basta expandir  $f(z)$  até termos cúbicos ou quárticos e avaliar as integrais correspondentes. Essas correções são importantes em contextos onde as flutuações têm papel relevante, como em transições de fase contínuas, onde o ponto de sela torna-se raso ( $f''(z_0) \rightarrow 0$ ).

## Aplicações Fundamentais na Mecânica Estatística

O método do ponto de sela permeia praticamente toda a estrutura da Mecânica Estatística moderna:

- **Aproximação de Stirling:** A conhecida aproximação

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

decorre diretamente da aplicação do ponto de sela à representação integral da Função Gama:

$$\Gamma(N+1) = N! = \int_0^\infty t^N e^{-t} dt.$$

Nesse caso,  $f(t) = \ln t - t/N$ , e o ponto de sela é  $t_0 = N$ .

- **Equivalência de Ensembles:** A Função de Partição Canônica é dada por

$$Z(\beta) = \int \Omega(E) e^{-\beta E} dE.$$

No limite termodinâmico, o integrando é extremamente concentrado em torno de  $E_0$ , que satisfaz

$$\left. \frac{d}{dE} [\ln \Omega(E) - \beta E] \right|_{E=E_0} = 0.$$

Assim, o método do ponto de sela conecta diretamente as formulações microcanônica e canônica, mostrando que a energia média no ensemble canônico coincide com o valor mais provável no microcanônico,  $E_0 = \langle E \rangle$ .

### 1.4.18 Teorema Central do Limite (TCL)

O **Teorema Central do Limite (TCL)** é um dos resultados mais fundamentais da Probabilidade, e constitui a base estatística da Termodinâmica. Ele garante que a soma de um grande número de variáveis aleatórias independentes e de mesma distribuição tende, sob condições amplas, a uma *Distribuição Normal* (ou Gaussiana), independentemente da forma original das distribuições individuais. Na Mecânica Estatística, isso explica por que as flutuações de grandezas macroscópicas — como energia, volume ou magnetização — são descritas por distribuições gaussianas em torno de seus valores médios.

## Formulação do Teorema

Sejam  $X_1, X_2, \dots, X_N$  variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas (i.i.d.), cada uma com média  $\mu = E[X_i]$  e variância finita  $\sigma^2 = \text{Var}[X_i]$ .

Definindo a soma

$$S_N = X_1 + X_2 + \dots + X_N,$$

temos

$$E[S_N] = N\mu, \quad \text{Var}[S_N] = N\sigma^2.$$

A variável aleatória normalizada

$$Z_N = \frac{S_N - E[S_N]}{\sqrt{\text{Var}[S_N]}} = \frac{S_N - N\mu}{\sigma\sqrt{N}} \quad (1.30)$$

converge em distribuição para a Normal Padrão  $\mathcal{N}(0, 1)$ :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P(Z_N \leq z) = \Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-t^2/2} dt, \quad (1.31)$$

onde  $\Phi(z)$  é a função de distribuição acumulada da Normal Padrão.

## Esboço da Prova via Função Característica

A prova mais elegante utiliza a **função característica**

$$\phi_X(k) = E[e^{ikX}],$$

que é o análogo da transformada de Fourier da distribuição de probabilidade de  $X$ .

**1. Função característica da variável normalizada:** Como  $S_N = \sum_i X_i$ , tem-se

$$\phi_{Z_N}(k) = E[e^{ikZ_N}] = e^{-ik \frac{N\mu}{\sigma\sqrt{N}}} \left( E \left[ e^{ik \frac{X_i}{\sigma\sqrt{N}}} \right] \right)^N. \quad (1.32)$$

**2. Expansão em torno de  $k = 0$ :** Expandindo a função característica de  $X_i$  em série de Taylor:

$$\phi_{X_i}(k) = 1 + ik\mu - \frac{k^2}{2}(\mu^2 + \sigma^2) + \mathcal{O}(k^3). \quad (1.33)$$

Substituindo  $k/(\sigma\sqrt{N})$ :

$$E \left[ e^{ik \frac{X_i}{\sigma\sqrt{N}}} \right] = 1 + i \frac{k\mu}{\sigma\sqrt{N}} - \frac{k^2(\mu^2 + \sigma^2)}{2\sigma^2 N} + \mathcal{O}(N^{-3/2}). \quad (1.34)$$

**3. Limite  $N \rightarrow \infty$ :** Substituindo no produto e tomando o limite:

$$\phi_{Z_N}(k) = e^{-ik \frac{\mu\sqrt{N}}{\sigma}} \left[ 1 + i \frac{k\mu}{\sigma\sqrt{N}} - \frac{k^2(\mu^2 + \sigma^2)}{2\sigma^2 N} + \mathcal{O}(N^{-3/2}) \right]^N. \quad (1.35)$$

Usando a variável centrada  $\tilde{X}_i = X_i - \mu$ , de média zero e variância  $\sigma^2$ , a expressão simplifica-se. No limite  $N \rightarrow \infty$ , obtém-se:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \phi_{Z_N}(k) = e^{-k^2/2}, \quad (1.36)$$

que é exatamente a função característica da distribuição  $\mathcal{N}(0, 1)$ .

## Implicações Físicas

O TCL fornece a base estatística para a estabilidade das propriedades macroscópicas:

- **Variáveis Extensivas:** A energia total, o volume e a magnetização são somas de muitas variáveis microscópicas. O TCL garante que, para  $N \gg 1$ , suas distribuições são essencialmente gaussianas em torno dos valores médios.
- **Flutuações no Ensemble Canônico:** No ensemble canônico, a probabilidade de o sistema ter energia  $E$  é proporcional a  $\Omega(E)e^{-\beta E}$ . O método do ponto de sela mostra que essa probabilidade é fortemente concentrada em torno da energia média  $U$ , e o TCL assegura que as flutuações em torno de  $U$  seguem uma distribuição aproximadamente Gaussiana:

$$P(E) \approx \exp \left[ -\frac{(E - U)^2}{2\sigma_E^2} \right].$$

Assim, a Termodinâmica emerge naturalmente como uma teoria dos valores médios, com flutuações negligíveis para sistemas macroscópicos.

Neste capítulo, introduzimos os conceitos fundamentais da mecânica estatística, começando pelo espaço de fases e pela distinção entre estados micro e macroscópicos, até a formulação dos ensembles e o postulado fundamental da teoria. Revisamos brevemente a mecânica clássica e quântica, destacando as diferenças e como elas influenciam a estatística de sistemas físicos. Em seguida, exploramos resultados matemáticos essenciais, desde progressões e séries de Taylor, até integrais gaussianas, funções gama e volumes hipersféricos, além de identidades combinatórias, funções especiais e transformadas de Fourier. Esses instrumentos matemáticos são ferramentas indispensáveis para a contagem de microestados, a avaliação de funções de partição e a análise de distribuições de energia e ocupação. A compreensão dessas bases permite abordar com segurança problemas mais avançados de mecânica estatística, preparando o caminho para o estudo de gases ideais, interações fracas e fenômenos de transição de fase nos capítulos seguintes.

# Capítulo 2

## Princípios da Estatística

### 2.1 Espaço de fases

O conceito de **espaço de fases** é central na descrição estatística de sistemas físicos. Em mecânica clássica, um sistema com  $N$  partículas possui  $3N$  coordenadas de posição  $\{q_i\}$  e  $3N$  coordenadas de momento  $\{p_i\}$ . O conjunto dessas  $6N$  variáveis define um ponto no espaço de fases de dimensão  $6N$ .

Cada ponto no espaço de fases representa um estado completamente determinado do sistema. A trajetória do sistema é então uma curva nesse espaço, determinada pelas equações de Hamilton:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (2.1)$$

onde  $H(q_i, p_i)$  é a hamiltoniana do sistema.

O volume de uma região  $\Gamma$  no espaço de fases é dado por:

$$\int_{\Gamma} dq dp = \int_{\Gamma} \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i. \quad (2.2)$$

Segundo o **teorema de Liouville**, esse volume é conservado sob a evolução temporal do sistema. Essa propriedade tem consequências profundas para a descrição estatística, pois garante que a densidade de probabilidade de sistemas em um ensemble se conserva ao longo do tempo.

### 2.2 Funções de distribuição

Ao invés de descrever um único sistema evoluindo no tempo, a mecânica estatística considera um **ensemble** de cópias do sistema, cada uma em um microestado possível. A distribuição de probabilidade sobre o espaço de fases é descrita por uma função de distribuição  $\rho(q, p, t)$ , tal que:

$$\rho(q, p, t) dq dp \quad (2.3)$$

representa a fração de sistemas com coordenadas no intervalo  $(q, q + dq)$  e momentos no intervalo  $(p, p + dp)$  no instante  $t$ .

A função de distribuição é normalizada:

$$\int \rho(q, p, t) dq dp = 1. \quad (2.4)$$

Sua evolução temporal é regida pela equação de Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0, \quad (2.5)$$

onde  $\{\cdot, \cdot\}$  denota o colchete de Poisson:

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right). \quad (2.6)$$

Em equilíbrio estatístico,  $\rho$  é estacionária, i.e.,  $\partial \rho / \partial t = 0$ , e deve comutar com a hamiltoniana sob o colchete de Poisson:

$$\{\rho, H\} = 0. \quad (2.7)$$

As médias de observáveis  $A(q, p)$  são dadas por:

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \rho(q, p) dq dp. \quad (2.8)$$

## 2.3 Entropia e informação

A entropia estatística mede o grau de incerteza ou desordem associado à distribuição de probabilidade de microestados. Em termos da função de distribuição contínua  $\rho(q, p)$ , a **entropia de Gibbs** é definida por:

$$S = -k_B \int \rho(q, p) \ln \rho(q, p) dq dp. \quad (2.9)$$

Essa definição é análoga à entropia de Shannon na teoria da informação, que mede a incerteza associada a uma distribuição de probabilidade discreta  $\{p_i\}$ :

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i. \quad (2.10)$$

No ensemble microcanônico, a distribuição é constante sobre a superfície de energia  $H(q, p) = E$ :

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(H(q, p) - E), \quad (2.11)$$

onde  $\Omega(E)$  é o número (ou densidade) de microestados compatíveis com a energia  $E$ :

$$\Omega(E) = \int \delta(H(q, p) - E) dq dp. \quad (2.12)$$

A entropia é então:

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E), \quad (2.13)$$

o que justifica o **postulado fundamental da mecânica estatística**: todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis.

Em ensembles onde  $\rho$  não é uniforme, a entropia de Gibbs generalizada é mais adequada, e fornece um elo com o conceito de informação faltante sobre o estado real do sistema.

## 2.4 Conceito de ensemble

Um **ensemble** é uma coleção hipotética de um grande número de sistemas idênticos, preparados sob as mesmas condições macroscópicas, mas com diferentes microestados. Os ensembles permitem uma descrição probabilística coerente com os fundamentos da termodinâmica. Os principais ensembles são:

### 2.4.1 Ensemble microcanônico

Corresponde a sistemas isolados, com energia total  $E$ , volume  $V$  e número de partículas  $N$  fixos. A distribuição é:

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(H(q, p) - E). \quad (2.14)$$

Observáveis são obtidos por médias sobre a superfície de energia constante.

### 2.4.2 Ensemble canônico

Corresponde a sistemas em contato térmico com um reservatório a temperatura  $T$ . A energia pode flutuar, mas  $V$  e  $N$  são fixos. A distribuição de Boltzmann é:

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(q, p)}, \quad Z = \int e^{-\beta H(q, p)} dq dp, \quad (2.15)$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$  e  $Z$  é a **função de partição canônica**, que codifica toda a informação termodinâmica.

### 2.4.3 Ensemble grande canônico

Permite flutuações tanto de energia quanto do número de partículas. É adequado para sistemas abertos, como átomos trocando partículas com um reservatório. A distribuição é:

$$\rho_N(q, p) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(H_N(q, p) - \mu N)}, \quad (2.16)$$

onde  $\mu$  é o potencial químico, e a **função de partição grande canônica** é:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta(H_N(q,p) - \mu N)} dq dp. \quad (2.17)$$

## 2.5 O Teorema Central do Limite

O **Teorema Central do Limite** (TCL) é um resultado fundamental da teoria da probabilidade, que explica por que muitas grandezas macroscópicas em sistemas físicos tendem a apresentar distribuições gaussianas, independentemente da distribuição individual das variáveis microscópicas. Considere uma sequência de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas (i.i.d.)  $\{X_i\}_{i=1}^N$ , cada uma com média finita  $\mu$  e variância finita  $\sigma^2$ , definidas por:

$$\mu = \mathbb{E}[X_i] = \int x f_X(x) dx, \quad (2.18)$$

$$\sigma^2 = \mathbb{E}[(X_i - \mu)^2] = \int (x - \mu)^2 f_X(x) dx, \quad (2.19)$$

onde  $f_X(x)$  é a função densidade de probabilidade de cada variável  $X_i$ .

Definimos a soma dos  $N$  termos como

$$S_N = \sum_{i=1}^N X_i. \quad (2.20)$$

Para analisar o comportamento de  $S_N$  quando  $N$  cresce, é conveniente normalizá-la para que tenha média zero e variância unitária, definindo a variável

$$Z_N = \frac{S_N - N\mu}{\sigma\sqrt{N}}. \quad (2.21)$$

Note que essa normalização desloca a soma para ter média zero, pois

$$\mathbb{E}[S_N] = N\mu,$$

e escala a dispersão para ter variância um, pois

$$\text{Var}(S_N) = N\sigma^2.$$

O **Teorema Central do Limite** afirma que a distribuição de  $Z_N$  converge para a distribuição normal padrão  $\mathcal{N}(0, 1)$  à medida que  $N \rightarrow \infty$ :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P(Z_N \leq z) = \Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{t^2}{2}} dt, \quad (2.22)$$

onde  $\Phi(z)$  é a função de distribuição acumulada da normal padrão.

Em outras palavras, mesmo que a distribuição original de cada  $X_i$  seja arbitrária (desde que com média e variância finitas), a soma normalizada tende a uma distribuição gaussiana,

universalizando muitos fenômenos estatísticos.

A demonstração do TCL se baseia no estudo da **função característica** de  $Z_N$ :

$$\varphi_{Z_N}(t) = \mathbb{E} \left[ e^{itZ_N} \right].$$

Como os  $X_i$  são independentes, a função característica de  $Z_N$  é o produto das funções características dos termos normalizados individuais:

$$\varphi_{Z_N}(t) = \left[ \mathbb{E} \left( e^{i \frac{t}{\sigma\sqrt{N}} (X_i - \mu)} \right) \right]^N.$$

Denotemos por

$$Y_i = \frac{X_i - \mu}{\sigma},$$

que tem média zero e variância 1. Então,

$$\varphi_{Z_N}(t) = \left[ \mathbb{E} \left( e^{i \frac{t}{\sqrt{N}} Y_i} \right) \right]^N = \left[ \varphi_Y \left( \frac{t}{\sqrt{N}} \right) \right]^N.$$

Agora, usamos a expansão em série de Taylor da função característica  $\varphi_Y(u)$  ao redor de  $u = 0$ :

$$\varphi_Y(u) = 1 - \frac{u^2}{2} + o(u^2), \quad \text{quando } u \rightarrow 0,$$

pois  $\mathbb{E}[Y_i] = 0$  e  $\text{Var}(Y_i) = 1$ .

Substituindo  $u = \frac{t}{\sqrt{N}}$ :

$$\varphi_Y \left( \frac{t}{\sqrt{N}} \right) = 1 - \frac{t^2}{2N} + o \left( \frac{1}{N} \right).$$

Elevando à potência  $N$ :

$$\varphi_{Z_N}(t) = \left( 1 - \frac{t^2}{2N} + o \left( \frac{1}{N} \right) \right)^N.$$

No limite  $N \rightarrow \infty$ , usando que  $(1 + x/N)^N \rightarrow e^x$ , obtemos:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \varphi_{Z_N}(t) = e^{-\frac{t^2}{2}},$$

que é a função característica da distribuição normal padrão  $\mathcal{N}(0, 1)$ .

Pelo *Teorema da continuidade das funções características*, esta convergência implica que

$$Z_N \xrightarrow{d} \mathcal{N}(0, 1),$$

ou seja,  $Z_N$  converge em distribuição para a normal padrão quando  $N \rightarrow \infty$ .

No contexto da mecânica estatística, muitas grandezas extensivas, como energia total, número de partículas, magnetização, etc., podem ser interpretadas como somas de muitas contribuições

independentes ou fracamente correlacionadas, provenientes de microestados do sistema. O TCL justifica por que as distribuições dessas grandezas tendem a ser gaussianas em sistemas com grande número de partículas, explicando o porquê da prevalência de distribuições normais para descrever flutuações termodinâmicas em equilíbrio. Essa propriedade é crucial para fundamentar aproximações lineares e a análise de flutuações em ensembles canônicos e grande canônicos. Embora o TCL clássico exija independência e identidade das variáveis, existem extensões que permitem dependências fracas, sendo assim aplicável a muitos sistemas físicos reais.

## Resumo do Capítulo

### Ensembles Estatísticos

Cada ensemble está associado a um conjunto diferente de variáveis termodinâmicas naturais, e cada um define uma distribuição distinta no espaço de fases. A tabela a seguir resume suas principais características:

| Ensemble        | Variáveis Fixas | Distribuição                         |
|-----------------|-----------------|--------------------------------------|
| Microcanônico   | $E, V, N$       | $\rho \propto \delta(H - E)$         |
| Canônico        | $T, V, N$       | $\rho \propto e^{-\beta H}$          |
| Grande Canônico | $T, V, \mu$     | $\rho \propto e^{-\beta(H - \mu N)}$ |

Cada ensemble possui uma função de partição distinta, a partir da qual é possível derivar as propriedades termodinâmicas fundamentais, como energia média, entropia e pressão.

### Teorema Central do Limite

- O Teorema Central do Limite (TCL) assegura que a soma de muitas variáveis aleatórias tende a uma distribuição normal, independentemente da forma original das variáveis.
- Justifica a descrição estatística macroscópica de sistemas físicos por médias e variâncias.
- Fundamenta o uso de distribuições gaussianas para flutuações em sistemas físicos com grande número de partículas.

Este capítulo estabeleceu as ferramentas estatísticas fundamentais necessárias para descrever sistemas físicos em equilíbrio térmico. Nos capítulos seguintes, aplicaremos esses conceitos a modelos concretos e situações práticas.

# Capítulo 3

## Fundamentos da Termodinâmica

### 3.1 Postulados da termodinâmica

A termodinâmica é uma teoria macroscópica que descreve o comportamento de sistemas físicos em equilíbrio. Sua estrutura é baseada em poucos postulados fundamentais, que derivam de observações empíricas. A seguir, enunciamos os principais postulados da termodinâmica:

#### Postulado 1: Existência de estados de equilíbrio

Para qualquer sistema macroscópico isolado, existe um conjunto de variáveis macroscópicas que definem o estado de equilíbrio do sistema. Essas variáveis são chamadas de **variáveis de estado** e incluem, por exemplo, a energia interna  $U$ , o volume  $V$  e o número de partículas  $N$ .

#### Postulado 2: Existência da função entropia

Existe uma função de estado  $S$ , chamada **entropia**, que satisfaz:

- $S$  é extensiva, contínua e diferenciável;
- Para sistemas isolados, o valor de  $S$  é máximo no equilíbrio;
- A entropia é aditiva para sistemas compostos:  $S_{total} = S_1 + S_2$ .

#### Postulado 3: A terceira lei da termodinâmica

A entropia de um sistema tende a uma constante (que pode ser tomada como zero) quando a temperatura absoluta tende a zero:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0. \quad (3.1)$$

Isso implica que, a temperaturas muito baixas, a variação de entropia também tende a zero.

## 3.2 Variáveis termodinâmicas

As variáveis termodinâmicas se dividem em duas classes:

- **Extensivas:** escalam com o tamanho do sistema (ex: energia  $U$ , volume  $V$ , entropia  $S$ , número de partículas  $N$ );
- **Intensivas:** independem do tamanho do sistema (ex: temperatura  $T$ , pressão  $P$ , potencial químico  $\mu$ ).

A energia interna  $U$  é uma função das variáveis de estado:

$$U = U(S, V, N). \quad (3.2)$$

A partir dessa expressão, define-se a **temperatura**  $T$ , a **pressão**  $P$  e o **potencial químico**  $\mu$  como derivadas parciais:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (3.3)$$

A primeira lei da termodinâmica expressa a conservação da energia:

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (3.4)$$

## 3.3 Potenciais termodinâmicos

Diferentes processos termodinâmicos ocorrem sob diferentes condições. Para cada condição natural de controle, define-se um **potencial termodinâmico**, que é uma função da energia interna  $U$  obtida por transformações de Legendre.

### 3.3.1 Energia de Helmholtz

Para processos a temperatura constante ( $T$  fixo), define-se a energia livre de Helmholtz:

$$F = U - TS. \quad (3.5)$$

Diferencial:

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN. \quad (3.6)$$

O equilíbrio a temperatura constante ocorre quando  $F$  é minimizado.

### 3.3.2 Energia de Gibbs

Para processos a temperatura e pressão constantes ( $T, P$  fixos), define-se a energia livre de Gibbs:

$$G = U - TS + PV. \quad (3.7)$$

Diferencial:

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN. \quad (3.8)$$

O equilíbrio sob  $T$ ,  $P$  fixos ocorre quando  $G$  é minimizado.

### 3.3.3 Potencial grande canônico

Em sistemas onde o número de partículas pode variar (ex: troca com reservatório), define-se o potencial termodinâmico associado ao ensemble grande canônico:

$$\Phi = U - TS - \mu N. \quad (3.9)$$

Diferencial:

$$d\Phi = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (3.10)$$

### 3.3.4 Resumo dos potenciais

| Potencial                | Definição        | Variáveis naturais |
|--------------------------|------------------|--------------------|
| $U$ (Energia interna)    | $U$              | $S, V, N$          |
| $F$ (Helmholtz)          | $U - TS$         | $T, V, N$          |
| $G$ (Gibbs)              | $U - TS + PV$    | $T, P, N$          |
| $\Phi$ (Grande canônico) | $U - TS - \mu N$ | $T, V, \mu$        |

## 3.4 Conexão com estatística

A mecânica estatística fornece a base microscópica para todos os conceitos da termodinâmica. Os potenciais termodinâmicos derivam das funções de partição dos ensembles estatísticos.

### 3.4.1 Ensemble canônico

A função de partição canônica é:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(q,p)} dq dp. \quad (3.11)$$

A energia livre de Helmholtz é dada por:

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (3.12)$$

Derivadas de  $F$  fornecem as quantidades termodinâmicas:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (3.13)$$

### 3.4.2 Ensemble grande canônico

A função de partição grande canônica é:

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta(H_N(q,p) - \mu N)} dq dp. \quad (3.14)$$

O potencial termodinâmico correspondente é:

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi. \quad (3.15)$$

A energia média, número médio de partículas e outras grandezas podem ser obtidas por derivadas de  $\ln \Xi$ :

$$\langle N \rangle = \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)} \right)_{T, V}, \quad \langle U \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}. \quad (3.16)$$

### 3.4.3 Ensemble microcanônico

A função  $\Omega(E)$  representa o número de microestados com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$ . A entropia é:

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E), \quad (3.17)$$

e as relações termodinâmicas são recuperadas via derivadas:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}, \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}. \quad (3.18)$$

Este capítulo unificou os fundamentos macroscópicos e microscópicos da termodinâmica, estabelecendo os vínculos formais com a teoria estatística. Os potenciais termodinâmicos são ferramentas essenciais para derivar propriedades físicas de sistemas em equilíbrio.

## Parte II

### Ensembles Estadísticos

# Capítulo 4

## Ensemble Microcanônico

### 4.1 Definição e hipóteses

O ensemble microcanônico é considerado o mais fundamental dos ensembles estatísticos, pois descreve a situação física mais simples: um sistema isolado. Nesse caso, as grandezas macroscópicas são fixadas e não variam no tempo. Especificamente, temos:

- Energia total  $E$  fixa;
- Volume  $V$  constante;
- Número de partículas  $N$  constante.

O ensemble corresponde a uma coleção imaginária de muitas cópias idênticas de um mesmo sistema físico, todas caracterizadas pelos mesmos valores macroscópicos  $(E, V, N)$ , mas que podem estar em diferentes configurações microscópicas (microestados).

### Hipóteses fundamentais

1. **Isolamento:** o sistema não troca energia nem partículas com o ambiente externo. A energia total  $E$  é uma constante de movimento.
2. **Ergodicidade:** ao longo de tempos suficientemente longos, o sistema percorre todos os microestados acessíveis compatíveis com  $(E, V, N)$ . Ou seja, a média temporal de uma observável é igual à média de ensemble.
3. **Postulado da equiprobabilidade:** todos os microestados compatíveis com a energia  $E$  são igualmente prováveis. Assim, a função densidade de probabilidade no espaço de fases  $(q, p)$  é

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(H(q, p) - E), \quad (4.1)$$

onde  $H(q, p)$  é o Hamiltoniano do sistema e  $\Omega(E)$  representa a *densidade de estados*, definida como o número de microestados com energia exatamente igual a  $E$ :

$$\Omega(E) = \int \delta(H(q, p) - E) dq dp. \quad (4.2)$$

## 4.2 Cálculo da entropia

A grandeza termodinâmica fundamental no ensemble microcanônico é a entropia. Segundo o postulado fundamental da mecânica estatística, temos:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (4.3)$$

Em muitos casos, é mais conveniente introduzir a *função de volume de fase* ou *número acumulado de estados*, definida como

$$\Gamma(E) = \int_{H(q, p) \leq E} dq dp, \quad (4.4)$$

isto é, o volume de fase total acessível com energia *menor ou igual* a  $E$ .

A densidade de estados  $\Omega(E)$  é obtida como derivada desse volume acumulado:

$$\Omega(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE}. \quad (4.5)$$

Dessa forma, a entropia pode ser expressa também como:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \left( \frac{d\Gamma}{dE} \right). \quad (4.6)$$

## 4.3 Temperatura e demais variáveis

A definição de temperatura no ensemble microcanônico surge da relação fundamental da termodinâmica, via derivada da entropia:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}. \quad (4.7)$$

Usando a expressão de  $S$ , temos:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d\Omega(E)}{dE}. \quad (4.8)$$

De maneira análoga, as demais variáveis termodinâmicas conjugadas são obtidas das derivadas de  $S$ :

$$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}, \quad \frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}. \quad (4.9)$$

Essas expressões mostram que, no ensemble microcanônico, todas as grandezas termodinâmicas derivam de uma única função fundamental, a entropia  $S(E, V, N)$ .

## 4.4 Exemplos:

### 4.4.1 Gás ideal clássico

Considere um gás ideal de  $N$  partículas idênticas, não interagentes, de massa  $m$ , em volume  $V$  e energia total  $E$ . A hamiltoniana é puramente cinética:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}. \quad (4.10)$$

O espaço de fases total tem dimensão  $6N$  (três coordenadas e três momentos para cada partícula). A função  $\Gamma(E)$ , que representa o volume do espaço de fases com energia *menor ou igual* a  $E$ , é:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H(p) \leq E} d^{3N}p d^{3N}q, \quad (4.11)$$

onde: - o fator  $1/N!$  corrige a contagem para partículas indistinguíveis; - o fator  $h^{3N}$  normaliza as unidades, tornando  $\Gamma(E)$  adimensional.

### Integração sobre as coordenadas

Como as partículas não interagem e o potencial é nulo, a integral sobre todas as coordenadas é simplesmente:

$$\int d^{3N}q = \left( \int_V d^3q \right)^N = V^N.$$

### Integração sobre os momentos

A condição  $H(p) \leq E$  implica:

$$\sum_{i=1}^N p_i^2 \leq 2mE.$$

No espaço de momentos  $3N$ -dimensional, esta desigualdade define uma **hiperesfera** de raio

$$R = \sqrt{2mE}.$$

O volume  $V_D(R)$  de uma hiperesfera de raio  $R$  em dimensão  $D$  é conhecido (Demonstrar !!!!):

$$V_D(R) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right)} R^D.$$

No nosso caso,  $D = 3N$  e  $R = \sqrt{2mE}$ , logo:

$$\int_{H(p) \leq E} d^{3N}p = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE)^{3N/2}.$$

### Juntando os resultados

Substituindo as integrais de coordenadas e momentos na expressão de  $\Gamma(E)$ :

$$\Gamma(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \cdot \frac{\pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}.$$

Muitas referências escrevem  $\pi^{3N/2} = (2\pi)^{3N/2}/2^{3N/2}$ , de forma que:

$$\Gamma(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \cdot \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}.$$

### Entropia microcanônica

No ensemble microcanônico, a densidade de estados  $\Omega(E)$  é:

$$\Omega(E) = \frac{d\Gamma}{dE}.$$

Assim, a entropia é:

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) = k_B \ln \left( \frac{d\Gamma}{dE} \right).$$

Para  $N \gg 1$ , aplicamos as aproximações de Stirling:

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \quad \ln \Gamma(z) \approx z \ln z - z.$$

Depois de alguma álgebra, obtemos a **fórmula de Sackur–Tetrode**:

$$S(E, V, N) \approx k_B N \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right],$$

válida para gases clássicos diluídos.

### Temperatura e pressão a partir da entropia

Partimos da expressão de Sackur–Tetrode:

$$S(E, V, N) \approx k_B N \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right].$$

No ensemble microcanônico as relações termodinâmicas são:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}.$$

**Temperatura.** Primeiro calculemos  $\partial S/\partial E$ . Escrevendo

$$\ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} \right) = \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m E}{3N h^2} \right),$$

temos

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B N \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial E} \ln E = k_B N \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{E}.$$

Portanto

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{N k_B}{E} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{3}{2} N k_B T,$$

que é o resultado da equipartição para um gás ideal monoatômico clássico.

**Pressão.** Agora calculemos  $\partial S/\partial V$ :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = k_B N \frac{\partial}{\partial V} \ln \frac{V}{N} = k_B N \cdot \frac{1}{V}.$$

Assim

$$\frac{P}{T} = \frac{N k_B}{V} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{N k_B T}{V},$$

ou, rearranjando,

$$PV = N k_B T,$$

a lei dos gases ideais. Portanto, a partir da expressão microcanônica de  $S(E, V, N)$  (Sackur–Tetrode) obtemos, de forma direta e consistente, tanto a relação de equipartição  $E = (3/2)N k_B T$  quanto a lei dos gases ideais  $PV = N k_B T$ . Essas relações valem no regime clássico diluído onde a derivação de Sackur–Tetrode é válida.

#### 4.4.2 Osciladores harmônicos clássicos

Considere um sistema de  $N$  osciladores harmônicos unidimensionais independentes e idênticos, cada um com massa  $m$  e frequência angular  $\omega$ . A Hamiltoniana total do sistema é dada pela soma das energias de todos os osciladores:

$$H(\{q_i\}, \{p_i\}) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right), \quad (4.12)$$

onde  $q_i$  e  $p_i$  são, respectivamente, a posição e o momento do  $i$ -ésimo oscilador.

## Volume de fase acessível

O volume de fase acessível,  $\Gamma(E)$ , representa o número de microestados com energia total menor ou igual a  $E$ . Ele é calculado através da integral no espaço de fase:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^N N!} \int_{H \leq E} d^N q d^N p, \quad (4.13)$$

onde o fator  $1/h^N$  garante que o volume de fase seja adimensional, e o fator  $1/N!$  é introduzido para corrigir a contagem de microestados quando tratamos os osciladores como indistinguíveis. Neste tipo de problema, como os osciladores estão fixos este termo pode até ser retirado. Entretanto, em muitos textos, é comum encontrar este termo presente.

## Mudança de variáveis adimensionais

Definimos as variáveis adimensionais  $x_i$  e  $y_i$ :

$$q_i = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} x_i, \quad p_i = \sqrt{m\hbar\omega} y_i. \quad (4.14)$$

O jacobiano da transformação é:

$$d^N q d^N p = (\hbar)^N d^N x d^N y. \quad (4.15)$$

Cada termo da Hamiltoniana se torna:

$$\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 = \frac{\hbar\omega}{2} (x_i^2 + y_i^2). \quad (4.16)$$

Logo, a condição  $H \leq E$  se traduz em:

$$\sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2) \leq \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (4.17)$$

## Geometria da região acessível

A desigualdade acima descreve uma hipersfera em  $2N$  dimensões. O raio ao quadrado é:

$$R^2 = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (4.18)$$

O volume de uma hipersfera  $D$ -dimensional é:

$$V_D(R) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2 + 1)} R^D. \quad (4.19)$$

Para  $D = 2N$ , resulta:

$$V_{2N}(R) = \frac{\pi^N}{N!} \left( \frac{2E}{\hbar\omega} \right)^N. \quad (4.20)$$

## Cálculo final de $\Gamma(E)$

Combinando os fatores:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^N} \cdot (\hbar)^N \cdot V_{2N}(R) \quad (4.21)$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N N!} \cdot (\hbar)^N \cdot \frac{\pi^N}{N!} \left( \frac{2E}{\hbar\omega} \right)^N \quad (4.22)$$

$$= \frac{E^N}{(N!)(\hbar\omega)^N}. \quad (4.23)$$

## Densidade de estados

A densidade de estados é a derivada:

$$\Omega(E) = \frac{d\Gamma}{dE} = \frac{NE^{N-1}}{(N!)(\hbar\omega)^N}. \quad (4.24)$$

## Entropia

A entropia microcanônica é:

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E). \quad (4.25)$$

Portanto:

$$S(E) = k_B [\ln N + (N-1) \ln E - \ln(N!) - N \ln(\hbar\omega)]. \quad (4.26)$$

## Limite termodinâmico

Para  $N \gg 1$ , usamos Stirling:

$$\ln N! \approx N \ln N - N. \quad (4.27)$$

Substituindo:

$$S(E) \approx k_B [\ln N + (N-1) \ln E - (N \ln N - N) - N \ln(\hbar\omega)] \quad (4.28)$$

$$= k_B [\ln N + N \ln E - N \ln N + N - N \ln(\hbar\omega)]. \quad (4.29)$$

O termo  $\ln N$  é subdominante em  $N$ . Assim:

$$S(E) \approx k_B N \left[ \ln \left( \frac{E}{N\hbar\omega} \right) + Constantes \right]. \quad (4.30)$$

Mostrando que a entropia é extensiva.

## Temperatura e energia média

A temperatura microcanônica, para  $N \gg 1$ , é:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{k_B(N)}{E}. \quad (4.31)$$

ou seja:

$$\frac{1}{T} \approx \frac{Nk_B}{E} \implies E \approx Nk_BT. \quad (4.32)$$

Logo, a energia média por oscilador é:

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = k_BT, \quad (4.33)$$

em acordo com o teorema da equipartição (dois graus de liberdade por oscilador, cada um contribuindo com  $\frac{1}{2}k_BT$ ).

## Pressão

A pressão no ensemble microcanônico é:

$$P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E}. \quad (4.34)$$

Como  $S(E)$  não depende de  $V$ , segue:

$$P = 0. \quad (4.35)$$

Isso reflete o fato de que os osciladores estão localizados e não exercem pressão como em um gás ideal.

### 4.4.3 Sistema de spins paramagnéticos

O paramagnetismo é um tipo de comportamento magnético observado em certos materiais cujos átomos ou íons possuem momentos magnéticos permanentes, geralmente originados do spin dos elétrons. Diferente de materiais ferromagnéticos, os paramagnéticos não exibem magnetização espontânea: seus momentos magnéticos tendem a se orientar aleatoriamente na ausência de um campo externo, devido à agitação térmica. Quando aplicamos um campo magnético externo, esses momentos magnéticos se alinham parcialmente com o campo, gerando uma magnetização proporcional à intensidade do campo e inversamente proporcional à temperatura.

O modelo que será estudado nesta seção representa justamente essa situação. Consideramos um conjunto de spins independentes, cada um podendo assumir duas orientações possíveis — paralela ou anti-paralela ao campo magnético externo. Embora simplificado, esse modelo captura de maneira essencial o fenômeno do paramagnetismo: mostra como a competição entre o alinhamento induzido pelo campo e a desordem térmica determina a magnetização do sistema. Além disso, ele permite calcular de forma clara grandezas termodinâmicas como entropia,

temperatura e capacidade calorífica, oferecendo uma visão direta de como a microestrutura do sistema se relaciona com suas propriedades macroscópicas.

Considere um sistema de  $N$  spins  $\frac{1}{2}$  independentes e idênticos, sujeitos a um campo magnético uniforme  $\mathbf{B}$ . Cada spin possui um momento magnético  $\mu$  e pode se alinhar ( $\sigma_i = +1$ ) ou se anti-alinhar ( $\sigma_i = -1$ ) com o campo. A energia total do sistema é dada por

$$E = -\mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i,$$

onde  $B = |\mathbf{B}|$ . O somatório dos spins pode ser expresso em termos do número de spins alinhados para cima,  $N_+$ , e para baixo,  $N_-$ , como:

$$\sum_{i=1}^N \sigma_i = N_+ - N_-.$$

Como o número total de spins é  $N = N_+ + N_-$ , podemos escrever o somatório como:

$$\sum_{i=1}^N \sigma_i = N_+ - (N - N_+) = 2N_+ - N.$$

Substituindo esta expressão na fórmula da energia, obtemos uma relação entre a energia do sistema e o número de spins para cima:

$$E = -\mu B(2N_+ - N).$$

Isolando  $N_+$ , temos

$$N_+ = \frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu B}.$$

Para um dado valor da energia  $E$  (fixo), o número  $N_+$  fica determinado; a questão é contar de quantas maneiras distintas podemos escolher quais  $N_+$  entre os  $N$  spins estarão orientados para cima. Escolher exatamente  $N_+$  spins para cima entre  $N$  é um problema clássico de combinatória: estamos escolhendo um subconjunto de tamanho  $N_+$  dentro de um conjunto de  $N$  objetos. O número de escolhas (microestados) é dado pelo coeficiente binomial

$$\Omega(E) = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!}.$$

Intuitivamente,  $\Omega$  conta todas as permutações distintas dos spins que levam ao mesmo valor macroscópico  $N_+$  (e portanto à mesma energia  $E$ ).

A entropia microcanônica é definida por

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(E) = k_B \ln \binom{N}{N_+}.$$

Substituindo a expressão combinatória obtemos a expressão exata

$$S(E, N) = k_B \ln \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!}.$$

Para  $N \gg 1$  é usual utilizar a aproximação de Stirling

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (N \gg 1).$$

Aplicando Stirling a cada fatorial:

$$\begin{aligned} \ln \binom{N}{N_+} &= \ln N! - \ln N_+! - \ln(N - N_+)! \\ &\approx (N \ln N - N) - (N_+ \ln N_+ - N_+) - [(N - N_+) \ln(N - N_+) - (N - N_+)]. \end{aligned}$$

Repare que os termos lineares  $-N$ ,  $+N_+$  e  $+(N - N_+)$  se cancelam:

$$-N + N_+ + (N - N_+) = 0.$$

Portanto resta

$$\ln \binom{N}{N_+} \approx N \ln N - N_+ \ln N_+ - (N - N_+) \ln(N - N_+).$$

Multiplicando por  $k_B$  obtemos a entropia aproximada:

$$S(E, N) \approx k_B [N \ln N - N_+ \ln N_+ - (N - N_+) \ln(N - N_+)].$$

Vamos organizar melhor esta equação. Defina a fração de spins para cima

$$p \equiv \frac{N_+}{N}, \quad 1 - p = \frac{N - N_+}{N}.$$

Substituindo  $N_+ = pN$  e  $N - N_+ = (1 - p)N$  na expressão anterior e abrindo os logaritmos:

$$\begin{aligned} S(E, N) &\approx k_B [N \ln N - pN \ln(pN) - (1 - p)N \ln((1 - p)N)] \\ &= k_B [N \ln N - pN(\ln p + \ln N) - (1 - p)N(\ln(1 - p) + \ln N)] \\ &= k_B [N \ln N - pN \ln N - (1 - p)N \ln N - pN \ln p - (1 - p)N \ln(1 - p)]. \end{aligned}$$

Os três primeiros termos somam zero:

$$N \ln N - pN \ln N - (1 - p)N \ln N = 0,$$

logo

$$S(E, N) \approx -k_B N [p \ln p + (1 - p) \ln(1 - p)].$$

A magnetização por spin é definida por

$$m \equiv \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{2N_+ - N}{N},$$

da qual segue

$$N_+ = \frac{N}{2}(1 + m), \quad N_- = \frac{N}{2}(1 - m).$$

Assim a fração  $p$  pode ser escrita como

$$p = \frac{N_+}{N} = \frac{1 + m}{2}, \quad 1 - p = \frac{1 - m}{2}.$$

Substituindo em  $S(E, N)$  obtemos a forma final e compacta:

$$S(E, N) \approx -k_B N \left[ \frac{1 + m}{2} \ln \frac{1 + m}{2} + \frac{1 - m}{2} \ln \frac{1 - m}{2} \right].$$

Esta expressão mostra que a entropia é máxima para  $m = 0$  (energia nula) e mínima para  $m = \pm 1$  (energia extrema), refletindo o grau de desordem do sistema.

## Temperatura microcanônica

No ensemble microcanônico, a temperatura é definida pela derivada da entropia em relação à energia. Utilizando a regra da cadeia, podemos relacionar a derivada de  $S(E)$  com a derivada de  $S(m)$ :

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left( \frac{\partial S}{\partial m} \right)_N \left( \frac{\partial m}{\partial E} \right)_N. \quad (4.36)$$

A magnetização  $m$  está linearmente relacionada à energia  $E$  pela expressão  $m = -E/(N\mu B)$ . Portanto, a derivada de  $m$  em relação a  $E$  é:

$$\left( \frac{\partial m}{\partial E} \right)_N = -\frac{1}{N\mu B}. \quad (4.37)$$

A derivada da entropia em relação à magnetização  $m$  é

$$\left( \frac{\partial S}{\partial m} \right)_N = k_B N \frac{\partial}{\partial m} \left[ -\frac{1 + m}{2} \ln \frac{1 + m}{2} - \frac{1 - m}{2} \ln \frac{1 - m}{2} \right] \quad (4.38)$$

$$= k_B N \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1 - m}{1 + m} \right) \right]. \quad (4.39)$$

Combinando os resultados, a expressão para a temperatura é:

$$\frac{1}{T} = \left( k_B N \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1 - m}{1 + m} \right) \right] \right) \left( -\frac{1}{N\mu B} \right) = -\frac{k_B}{2\mu B} \ln \left( \frac{1 - m}{1 + m} \right) = \frac{k_B}{2\mu B} \ln \left( \frac{1 + m}{1 - m} \right). \quad (4.40)$$

Isolando a temperatura, obtemos:

$$T = \frac{2\mu B}{k_B \ln \left( \frac{1+m}{1-m} \right)}. \quad (4.41)$$

A magnetização  $m$  pode ser expressa em função da temperatura. Vamos resolver isso de forma detalhada. Defina inicialmente que:

$$x \equiv \frac{\mu B}{k_B T},$$

de modo que a Eq. (4.41) pode ser reescrita como

$$\ln \frac{1+m}{1-m} = 2x.$$

Exponenciando ambos os lados,

$$\frac{1+m}{1-m} = e^{2x}.$$

Resolva para  $m$ :

$$\begin{aligned} 1+m &= (1-m)e^{2x} \\ 1+m &= e^{2x} - me^{2x} \\ m(1+e^{2x}) &= e^{2x} - 1 \\ m &= \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1} = \tanh x. \end{aligned}$$

Substituindo  $x$  retorna a forma usual:

$$\boxed{m(T) = \tanh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)}. \quad (4.42)$$

### Interpretação dos sinais de $E$ , $m$ e $T$

Da relação  $E = -N\mu Bm$  segue imediatamente:

- Se  $E < 0$  então  $m > 0$ . Para  $m > 0$  temos  $\frac{1+m}{1-m} > 1$  e  $\ln \frac{1+m}{1-m} > 0$ , então  $T > 0$  pela Eq. (4.41).
- Se  $E > 0$  então  $m < 0$ . Para  $m < 0$  temos  $\frac{1+m}{1-m} < 1$  e  $\ln \frac{1+m}{1-m} < 0$ , logo  $T < 0$ .

Temperaturas negativas ocorrem porque o espaço de energia do sistema de spins é finito e truncado superiormente: ao inverter a população (mais spins em níveis de energia mais altos) a entropia decresce com a energia, o que implica  $\partial S / \partial E < 0$  e, portanto,  $T < 0$ . Este é um comportamento permitido termodinamicamente para sistemas com espectro limitado superiormente, e não corresponde a uma "temperatura mais fria" do que  $T = 0$  — em vez disso, representa uma inversão de população.

## Capacidade calorífica microcanônica

A capacidade calorífica a volume (e número de partículas) constante é definida como  $C = (\partial E / \partial T)_N$ . Podemos calcular isso usando a regra da cadeia e a relação que acabamos de derivar:

$$C = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_N = \left( \frac{\partial E}{\partial m} \right)_N \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_N. \quad (4.43)$$

Das relações anteriores, temos:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial m} \right)_N = -N\mu B \quad \text{e} \quad \frac{\partial m}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \tanh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \right] = \text{sech}^2 \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \left( -\frac{\mu B}{k_B T^2} \right). \quad (4.44)$$

Substituindo na expressão para  $C$ , obtemos:

$$C = (-N\mu B) \cdot \left[ \text{sech}^2 \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \left( -\frac{\mu B}{k_B T^2} \right) \right] \quad (4.45)$$

$$= Nk_B \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \text{sech}^2 \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (4.46)$$

$$= Nk_B \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \left( 1 - \tanh^2 \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \right). \quad (4.47)$$

Este resultado mostra que a capacidade calorífica é zero no limite de alta e baixa temperatura, atingindo um pico em uma temperatura intermediária. Isso reflete o fato de que, em temperaturas muito baixas, os spins já estão alinhados, e em temperaturas muito altas, eles estão desordenados, então em ambos os casos a energia do sistema não muda muito com a temperatura.

É interessante analisar com mais detalhes o comportamento da capacidade calorífica microcanônica obtida para o sistema de spins paramagnéticos nos limites de temperatura baixa e alta, e comparar com os resultados clássicos e quânticos conhecidos na literatura. No limite de temperaturas muito baixas, todos os spins tendem a se alinhar com o campo magnético externo, ou seja,  $m \rightarrow 1$  (para  $E < 0$ ). Nesse regime, a magnetização está saturada e o sistema atinge seu estado de menor energia possível. A capacidade calorífica microcanônica é dada por:

$$C(T) = Nk_B \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \text{sech}^2 \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right).$$

Como  $\text{sech}^2(x) \sim 4e^{-2x}$  para  $x \gg 1$ , temos

$$C(T) \sim Nk_B \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 4e^{-2\mu B/k_B T} \quad \text{para } T \rightarrow 0.$$

Portanto, como já foi mencionado anteriormente, a capacidade calorífica tende rapidamente a zero, refletindo que não há mais estados acessíveis energeticamente: todos os spins já estão alinhados. Esse comportamento é consistente com a física esperada para sistemas de spins 1/2 e reflete o congelamento dos graus de liberdade magnéticos.

No limite de altas temperaturas, a energia térmica domina sobre a interação magnética, de modo que os spins estão quase aleatoriamente distribuídos e  $m \rightarrow 0$ . Expandindo a função hiperbólica para argumentos pequenos:

$$\tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \approx \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{1}{3}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^3 + \dots$$

A capacidade calorífica então se comporta como

$$C(T) = Nk_B \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \approx Nk_B \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2 \quad \text{para } T \gg \mu B/k_B.$$

Este resultado mostra que  $C(T)$  decai como  $1/T^2$  em altas temperaturas. Esse comportamento é exatamente o previsto por Wolfgang Pauli no estudo do paramagnetismo de elétrons livres (*paramagnetismo de Pauli*) e também está em linha com a lei de Curie clássica, segundo a qual a susceptibilidade magnética  $\chi \sim 1/T$  e a contribuição magnética para a energia se torna desprezível para  $T$  grande.

**Breve revisão histórica.** A lei de Curie (1895) estabeleceu que a susceptibilidade magnética de sistemas paramagnéticos clássicos é inversamente proporcional à temperatura,  $\chi \propto 1/T$ . Esse resultado foi obtido considerando dipolos magnéticos clássicos interagindo com um campo externo, e mostrou que, à medida que a agitação térmica cresce, a orientação dos momentos magnéticos se torna cada vez mais aleatória. Mais tarde, Pierre Weiss aperfeiçoou a teoria, introduzindo o campo molecular e explicando fenômenos de ferromagnetismo. No contexto quântico, Wolfgang Pauli (1927) analisou o comportamento do gás de elétrons livres sujeito a um campo magnético e derivou a chamada *lei do paramagnetismo de Pauli*. Nesse caso, o magnetismo resulta do alinhamento dos spins eletrônicos com o campo externo, e a teoria previu corretamente o decaimento da capacidade calorífica e da susceptibilidade magnética em altas temperaturas, como  $C(T) \sim 1/T^2$  e  $\chi \sim 1/T$ . Assim, as contribuições de Curie e Pauli estabeleceram as bases clássica e quântica, respectivamente, para a compreensão moderna do paramagnetismo.

#### 4.4.4 Sistema de partículas em uma caixa com níveis de energia discretos no ensemble microcanônico

Considere um sistema isolado composto por  $N$  partículas idênticas e não interagentes confinadas em um recipiente de volume  $V$  fixo. Este sistema está regido pelo ensemble microcanônico, o que significa que, além de  $N$  e  $V$ , sua energia total ( $E$ ) é estritamente fixa. Devido ao confinamento quântico, os níveis de energia acessíveis a uma única partícula são discretos, representados pela sequência  $\{\varepsilon_i\}$ , onde  $i = 1, 2, 3, \dots$  indica o estado quântico. O objetivo da análise é conectar a descrição microscópica (contagem de estados) com as propriedades macroscópicas, determinando o número de microestados  $\Omega(E, N)$  que satisfazem exatamente a

conservação da energia total:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E,$$

sujeito à restrição de conservação do número de partículas:

$$\sum_i n_i = N,$$

onde  $n_i$  é o número de partículas que ocupam o nível de energia  $\varepsilon_i$ . Este é o ponto de partida para a mecânica estatística do sistema.

**Contagem de microestados :** Para partículas clássicas distinguíveis, o número de microestados compatível com a distribuição  $\{n_i\}$  é dado pelo número de permutações das partículas nos níveis de energia, que é

$$W(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i n_i!}.$$

O número total de microestados com energia total exatamente  $E$  é a soma sobre todas as distribuições  $\{n_i\}$  que satisfazem as duas restrições:

$$\Omega(E, N) = \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{\prod_i n_i!} \delta \left( \sum_i n_i \varepsilon_i - E \right) \delta \left( \sum_i n_i - N \right),$$

onde  $\delta$  representa a função delta de Dirac (no limite contínuo) ou a função delta discreta, garantindo as restrições exatas.

**Aproximação para grandes  $N$  e energia  $E$**  Para sistemas grandes, a contagem direta do número de microestados torna-se impraticável. Utilizamos, portanto, o método da entropia máxima (ou método dos multiplicadores de Lagrange) para determinar a distribuição  $\{n_i\}$  que maximiza  $\ln W$ , sujeita às restrições fixas de número de partículas e energia.

Começamos com a expressão para o número de microestados associada à distribuição  $\{n_i\}$  (para partículas clássicas distinguíveis):

$$W(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i n_i!}.$$

Aplicando a aproximação de Stirling para grandes números,

$$\ln N! \approx N \ln N - N,$$

temos

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \approx (N \ln N - N) - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) = N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i).$$

Vamos explicar de forma detalhada o processo de maximização que será utilizado. Nosso objetivo

é encontrar a distribuição de ocupações  $\{n_i\}$  que maximiza o número de microestados  $W(\{n_i\})$ , ou equivalentemente, a entropia  $S = k_B \ln W$ . Fisicamente, a distribuição mais provável é aquela que corresponde ao máximo de entropia, pois é essa que domina o comportamento macroscópico do sistema. Entretanto, a maximização não é livre: devemos respeitar as duas restrições fundamentais do ensemble microcanônico:

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{número fixo de partículas}),$$

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \quad (\text{energia total fixa}).$$

Esse é um problema típico de otimização com restrições. O método matemático apropriado para lidar com isso é o dos *multiplicadores de Lagrange*. A ideia central é transformar o problema de maximização com restrições em um problema equivalente de maximização irrestrita. Para isso, introduzimos variáveis auxiliares (os multiplicadores de Lagrange) que incorporam as restrições na função a ser otimizada. No presente caso, definimos a função

$$\mathcal{L}(\{n_i\}, \alpha, \beta) = \ln W(\{n_i\}) - \alpha \left( \sum_i n_i - N \right) - \beta \left( \sum_i n_i \varepsilon_i - E \right).$$

Nessa expressão:

- $\ln W$  é a quantidade que desejamos maximizar;
- $\alpha$  é o multiplicador associado à restrição de conservação do número de partículas;
- $\beta$  é o multiplicador associado à restrição de energia.

O raciocínio é o seguinte: qualquer variação  $\delta n_i$  que viole as restrições fará com que os termos proporcionais a  $\alpha$  ou  $\beta$  tornem a função  $\mathcal{L}$  menor, de forma que o máximo só pode ocorrer quando ambas as restrições forem respeitadas. Assim, encontrar o máximo de  $\ln W$  sujeito às restrições é equivalente a encontrar o ponto estacionário de  $\mathcal{L}$ . Matematicamente, a condição de máximo é

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} = 0 \quad \text{para todo } i.$$

Essa condição garante que estamos em um ponto estacionário da entropia, respeitando simultaneamente as restrições de partículas e energia. Do ponto de vista físico, a solução obtida descreve o estado de equilíbrio do sistema. Calculamos a variação de  $\mathcal{L}$  em relação a cada  $n_i$ , impondo  $\delta \mathcal{L} = 0$ :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} = -\ln n_i - 1 - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0.$$

Daí, isolamos  $n_i$ :

$$-\ln n_i - 1 - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln n_i = -1 - \alpha - \beta \varepsilon_i \quad \Rightarrow \quad n_i = e^{-1-\alpha-\beta \varepsilon_i}.$$

Definindo

$$A = e^{-1-\alpha},$$

podemos escrever

$$n_i = Ae^{-\beta\epsilon_i}.$$

Os multiplicadores  $\alpha$  e  $\beta$  são então determinados pelas condições impostas:

$$\sum_i n_i = \sum_i Ae^{-\beta\epsilon_i} = N,$$

$$\sum_i n_i\epsilon_i = \sum_i Ae^{-\beta\epsilon_i}\epsilon_i = E.$$

A entropia microcanônica é definida por

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(E, N),$$

Na aproximação de grandes  $N$ , utilizando a distribuição de ocupação que maximiza  $\ln W$ , temos

$$S = k_B \ln W \approx k_B \left[ N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \right].$$

Substituindo a forma de  $n_i = Ae^{-\beta\epsilon_i}$ , obtemos

$$S = k_B \left[ N \ln N - N - \sum_i (Ae^{-\beta\epsilon_i} (-\beta\epsilon_i + \ln A) - Ae^{-\beta\epsilon_i}) \right].$$

Simplificando,

$$S = k_B \left[ N \ln N - N + \beta \sum_i n_i \epsilon_i - \ln A \sum_i n_i + \sum_i n_i \right].$$

Como  $\sum_i n_i = N$  e  $\sum_i n_i \epsilon_i = E$ , temos

$$S = k_B [N \ln N - N + \beta E - \ln A N + N] = k_B [N \ln N + \beta E - \ln A N].$$

Agora, para relacionar  $\beta$  à temperatura, usamos a definição termodinâmica da temperatura no ensemble microcanônico:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}.$$

Calculando a derivada:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = k_B \left( \beta + E \frac{\partial \beta}{\partial E} - N \frac{\partial \ln A}{\partial E} + \ln N \frac{\partial N}{\partial E} \right).$$

Como  $N$  é fixo (não depende de  $E$ ) e considerando que os multiplicadores  $\alpha$  e  $\beta$  ajustam-se

para satisfazer as restrições, o termo dominante é

$$\frac{1}{T} = k_B \beta,$$

Em linhas gerais, os termos  $\frac{\partial \beta}{\partial E}$  e  $\frac{\partial \ln A}{\partial E}$  são pequenos porque, no limite termodinâmico, a energia  $E$  e o número de partículas  $N$  são muito grandes e as variações relativas dessas grandezas são pequenas. Assim, as funções  $\beta(E)$  e  $\ln A(E)$  mudam de forma suave e lenta com  $E$ , permitindo desconsiderar essas derivadas em cálculos de ordem principal. Portanto, podemos escrever a temperatura da seguinte forma:

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}.$$

Portanto, o multiplicador de Lagrange  $\beta$  relacionado à restrição de energia no problema de maximização da entropia corresponde à inversa da temperatura termodinâmica multiplicada pela constante de Boltzmann.

A distribuição que maximiza o número de microestados com energia fixa é uma distribuição do tipo Boltzmann, mostrando a ligação entre os ensembles microcanônico e canônico em grandes sistemas. A temperatura do sistema pode ser identificada com

$$\frac{1}{k_B T} = \beta = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}.$$

Assim, o ensemble microcanônico permite derivar as distribuições termodinâmicas típicas a partir da contagem de microestados com energia fixa, ilustrando um ponto fundamental da mecânica estatística. Este exemplo demonstra como o ensemble microcanônico impõe uma restrição exata à energia, e como a maximização da entropia com essa restrição leva às distribuições de ocupação típicas da mecânica estatística, conectando a descrição microcanônica à canônica.

## Pressão no ensemble microcanônico

No ensemble microcanônico podemos definir a pressão termodinâmica por

$$p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}$$

ou, equivalentemente,

$$p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}.$$

Para um sistema de  $N$  partículas não interagentes confinadas numa caixa de aresta  $L$  (volume  $V = L^3$ ), os níveis de energia de uma partícula livre escalam como  $\varepsilon_i \propto L^{-2} = V^{-2/3}$ . Esta relação entre a energia de uma partícula em uma caixa e o tamanho da caixa ( $L$ ) pode ser deduzida de forma rápida usando, por exemplo, o **Princípio da Incerteza de Heisenberg**.

1. **Incerteza na posição:** Para uma partícula confinada em uma caixa de comprimento  $L$ , a incerteza em sua posição ( $\Delta x$ ) é da ordem do tamanho da caixa. Ou seja,  $\Delta x \approx L$ .
2. **Incerteza no momento:** De acordo com o Princípio da Incerteza de Heisenberg ( $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ ), se a posição é restrita, o momento da partícula não pode ser zero. A incerteza mínima no momento ( $\Delta p$ ) é inversamente proporcional à incerteza na posição:

$$\Delta p \approx \frac{\hbar}{L}$$

3. **Energia:** A energia de uma partícula livre é puramente cinética, dada por  $E = \frac{p^2}{2m}$ . A energia quantizada do estado fundamental corresponde ao momento mínimo, que é da ordem de  $\Delta p$ . Substituindo a expressão para  $\Delta p$ :

$$E \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{(\hbar/L)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mL^2}$$

A **dependência**  $1/L^2$  surge naturalmente deste raciocínio: confinar uma partícula em um espaço menor (diminuir  $L$ ) aumenta a incerteza no momento ( $\Delta p$ ), o que, por sua vez, eleva sua energia cinética mínima.

Assim temos que:

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_i}{V}.$$

A energia total é  $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$ , portanto

$$p = - \sum_i n_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} = \frac{2}{3V} \sum_i n_i \varepsilon_i = \frac{2}{3V} E,$$

ou seja

$$\boxed{pV = \frac{2}{3} E.}$$

No limite termodinâmico, para um gás clássico monoatômico vale a relação de equipartição  $E = \frac{3}{2} N k_B T$ , de modo que

$$pV = \frac{2}{3} E = N k_B T,$$

recuperando a equação de estado do gás ideal.

#### 4.4.5 Gás ideal microcanônico com correções de campo médio: derivação da equação de van der Waals

Consideremos um gás de  $N$  partículas idênticas, com massa  $m$ , contido em um volume  $V$  e com energia total  $E$  fixa, ou seja, no ensemble microcanônico. No gás ideal não há interações

entre partículas, e a energia é puramente cinética:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}.$$

### Correções de campo médio

Para aproximar efeitos de interações de forma simples:

1. **Atração entre partículas:** cada par de partículas atrai-se com energia média  $\sim -a/V$  no volume  $V$ . Somando sobre todos os pares, a energia de interação média é

$$U_{\text{atr}} = -\frac{aN^2}{V},$$

onde  $a > 0$  é uma constante característica da interação. Esse é o termo de *campo médio* que reduz a energia efetiva das partículas.

2. **Volume excluído:** cada partícula ocupa um volume  $b$ , de modo que o volume disponível para o movimento das partículas é reduzido:

$$V_{\text{efetivo}} = V - Nb.$$

Esse termo simula o efeito repulsivo de curto alcance (não permite que partículas se sobreponham).

Assim, a energia cinética efetiva do sistema é

$$E_{\text{kin}} = E - U_{\text{atr}} = E + \frac{aN^2}{V}.$$

### Número de microestados

O número de microestados no microcanônico é

$$\Omega(E, N, V) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{V_{\text{efetivo}}} d^{3N}\mathbf{r} \int d^{3N}\mathbf{p} \delta\left(E - \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{aN^2}{V}\right).$$

- A integral sobre posições dá  $(V - Nb)^N$ .
- A integral sobre momentos é a mesma do gás ideal, mas com energia cinética efetiva  $E_{\text{kin}} = E + aN^2/V$ :

$$\int d^{3N}\mathbf{p} \delta\left(E_{\text{kin}} - \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \sim (E_{\text{kin}})^{3N/2}.$$

Portanto, para grandes  $N$ , a entropia microcanônica é

$$S(E, N, V) = k_B \ln \Omega(E, N, V) \approx k_B \left[ N \ln(V - Nb) + \frac{3N}{2} \ln \left( E + \frac{aN^2}{V} \right) + \text{constante} \right].$$

### Temperatura e pressão no microcanônico com correções de campo médio

No ensemble microcanônico, a temperatura é definida a partir da derivada da entropia em relação à energia, mantendo volume e número de partículas fixos:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}.$$

Considerando um gás com energia total

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + U_{\text{int}} = E_{\text{kin}} - \frac{aN^2}{V},$$

onde  $E_{\text{kin}}$  é a energia cinética e  $U_{\text{int}} = -aN^2/V$  representa a energia média atrativa (campo médio), temos

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{tot}} + \frac{aN^2}{V}.$$

Para partículas clássicas, a entropia cinética do gás ideal fornece

$$S \sim k_B N \ln E_{\text{kin}}^{3/2} + \dots \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{k_B}{E_{\text{kin}}}.$$

Assim, a temperatura microcanônica fica explicitamente:

$$T = \frac{2}{3k_B} \frac{E_{\text{kin}}}{N} = \frac{2}{3k_B} \frac{E + aN^2/V}{N}.$$

A pressão também pode ser obtida a partir da entropia, usando

$$P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}.$$

Agora, a entropia depende implicitamente do volume de duas maneiras: pelo \*\*volume disponível efetivo\*\*  $V_{\text{eff}} = V - Nb$  (devido ao volume excluído) e pelo termo de energia de interação  $U_{\text{int}} = -aN^2/V$ . Explicitamente:

$$S(E, V, N) \sim k_B N \ln(V - Nb) + \frac{3}{2} k_B N \ln \left( E + aN^2/V \right) + \text{constante}.$$

Diferenciando em relação a  $V$  a energia  $E$  sendo fixa:

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial V} &= k_B N \frac{1}{V - Nb} + \frac{3}{2} k_B N \frac{\partial}{\partial V} \ln \left( E + \frac{aN^2}{V} \right) \\ &= k_B N \frac{1}{V - Nb} + \frac{3}{2} k_B N \frac{-aN^2/V^2}{E + aN^2/V} \\ &= k_B \left[ \frac{N}{V - Nb} - \frac{3NaN^2/(2V^2)}{E + aN^2/V} \right].\end{aligned}$$

Vamos trabalhar o último termo que aparece na derivada acima ou seja, o termo :

$$\frac{3N}{2} \frac{aN^2/V^2}{E + aN^2/V}.$$

Vamos detalhar sua simplificação no **limite termodinâmico**. No limite termodinâmico e para energias térmicas típicas, temos:

$$E \sim Nk_B T.$$

Assumindo densidade não muito alta,  $E \gg aN^2/V$ , então podemos aproximar:

$$E + \frac{aN^2}{V} \approx Nk_B T.$$

Substituindo no denominador:

$$\frac{3NaN^2/(2V^2)}{E + aN^2/V} \approx \frac{3NaN^2/(2V^2)}{Nk_B T}.$$

Cancelando o fator  $N$ :

$$\frac{3aN^2/(2V^2)}{k_B T}.$$

Em ordem de grandeza, este termo é proporcional a

$$\frac{aN^2}{V^2 k_B T}.$$

Multiplicando a derivada da entropia em relação a  $V$  pela temperatura  $T$  temos a equação da pressão  $P$  dada por:

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}.$$

Reorganizando, podemos escrever de forma clássica a equação de van der Waals:

$$\boxed{\left( P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T}.$$

Esta derivação mostra que, mesmo partindo do ensemble microcanônico, é possível incorporar de forma consistente correções de interação média (campo médio) e exclusão de volume, chegando exatamente à forma clássica da equação de van der Waals. No limite  $a \rightarrow 0$  e  $b \rightarrow 0$  recuperamos o gás ideal clássico, como esperado. A inclusão de correções de campo médio no tratamento microcanônico do gás ideal permite compreender, de maneira simples e didática, os efeitos das interações entre partículas sobre as propriedades termodinâmicas do sistema. O termo  $aN^2/V^2$  surge naturalmente ao considerarmos que cada par de partículas interage atrativamente com energia média proporcional à densidade do gás, representando, portanto, a contribuição de campo médio de longo alcance que reduz a energia efetiva disponível para movimento cinético. Por outro lado, o termo  $V - Nb$  reflete a exclusão de volume causada pelo tamanho finito das partículas, simulando uma repulsão de curto alcance que limita o espaço disponível para as partículas se moverem livremente. Dessa forma, a equação de estado derivada,  $P = Nk_B T / (V - Nb) - aN^2/V^2$ , mostra que tanto as interações atrativas quanto o volume excluído influenciam a pressão, e que tais efeitos podem ser tratados de forma consistente no ensemble microcanônico sem recorrer diretamente ao formalismo canônico. Além disso, essa abordagem evidencia que o formalismo de campo médio é capaz de reproduzir a famosa equação de van der Waals, fornecendo uma ponte entre a descrição do gás ideal e sistemas reais com interações simples. No limite em que  $a \rightarrow 0$  e  $b \rightarrow 0$ , recupera-se exatamente o comportamento do gás ideal clássico, mostrando que o formalismo microcanônico é suficientemente flexível para incorporar tanto casos ideais quanto correções de interação, permitindo discutir propriedades como saturação de pressão, efeitos de compressibilidade e até limites de estabilidade termodinâmica de forma clara e quantitativa. Assim, este tratamento evidencia a potência do formalismo microcanônico com campo médio, fornecendo uma visão unificada do comportamento de gases reais e ideais a partir de princípios estatísticos básicos.

#### 4.4.6 Sistema de Mistura Gasosa no Ensemble Microcanônico

Vamos considerar um sistema termodinâmico isolado que consiste em uma **mistura gasosa clássica ideal** contida em um volume fixo,  $V$ . A energia total do sistema,  $E$ , é mantida estritamente constante, caracterizando o **ensemble microcanônico**. O sistema é composto por duas espécies distintas de partículas, sem interação entre si (gás ideal):

- A **Espécie 1** contribui com  $N_1$  partículas, cada uma de massa  $m_1$ .
- A **Espécie 2** contribui com  $N_2$  partículas, cada uma de massa  $m_2$ .

O número total de partículas é denotado por  $N = N_1 + N_2$ . Nosso objetivo fundamental na Mecânica Estatística é conectar o estado microscópico com a Termodinâmica. Para isso, devemos calcular o volume de fase acumulado,  $\Gamma(E)$ , que representa a região no espaço de fase cujas configurações de coordenadas ( $q$ ) e momentos ( $p$ ) resultam em uma energia total  $H(q, p)$  menor ou igual a  $E$ . Para garantir a coerência com a mecânica quântica e o Princípio de

Indistinguibilidade, a contagem de estados deve incorporar os fatores de correção apropriados: os fatores de indistinguibilidade (para  $N_1!$  e  $N_2!$ ) e a unidade de volume elementar  $h$  no espaço de fase. Uma vez determinado  $\Gamma(E)$ , calculamos a **densidade de estados**  $\Omega(E)$ , através da sua derivada em relação à energia. A partir de  $\Omega(E)$ , obteremos a Entropia Microcanônica do sistema,  $S = k_B \ln \Omega(E)$ , o que nos permitirá analisar as propriedades termodinâmicas da mistura, como a entropia de mistura.

## Hamiltoniano e forma da integral

Como o gás é ideal (sem interação), o Hamiltoniano é puramente cinético:

$$H(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_1} + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_2}. \quad (4.48)$$

A integral no espaço de fase é (incluindo fatores de indistinguibilidade e normalização por  $h^{3N}$ ):

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N_1! N_2! h^{3N}} \int_{H(\{p\}) \leq E} d^{3N} p \int d^{3N} q. \quad (4.49)$$

## Integração sobre as coordenadas

Como não há potencial, a integral sobre as coordenadas factoriza e vale simplesmente

$$\int d^{3N} q = V^N.$$

Substituindo em (4.49) obtemos

$$\Gamma(E) = \frac{V^N}{N_1! N_2! h^{3N}} \int_{H(\{p\}) \leq E} d^{3N} p. \quad (4.50)$$

## Integração sobre os momentos: mudança de variáveis

A condição  $H(\{p\}) \leq E$  é

$$\sum_{i=1}^{N_1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_1} + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_2} \leq E.$$

Para transformar essa região em uma bola euclidiana, definimos variáveis escaladas (separadas por espécie):

$$\begin{aligned} \mathbf{y}_i^{(1)} &= \frac{\mathbf{p}_i}{\sqrt{2m_1}}, & i &= 1, \dots, N_1, \\ \mathbf{y}_j^{(2)} &= \frac{\mathbf{p}_j}{\sqrt{2m_2}}, & j &= 1, \dots, N_2. \end{aligned}$$

Com essas mudanças de variável:

$$\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_1} = (\mathbf{y}_i^{(1)})^2, \quad \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_2} = (\mathbf{y}_j^{(2)})^2.$$

Portanto a desigualdade do hamiltoniano torna-se

$$\sum_{i=1}^{N_1} |\mathbf{y}_i^{(1)}|^2 + \sum_{j=1}^{N_2} |\mathbf{y}_j^{(2)}|^2 \leq E.$$

Isto é, uma bola em dimensão  $D = 3N$  de raio  $R = \sqrt{E}$  no espaço das variáveis  $\{\mathbf{y}\}$ .

A jacobiana da transformação para cada momento tridimensional é

$$d^3p = (2m)^{3/2} d^3y,$$

logo, agrupando todas as partículas:

$$d^{3N}p = (2m_1)^{3N_1/2} (2m_2)^{3N_2/2} d^{3N}y.$$

Assim a integral sobre momentos em (4.50) é

$$\int_{H(\{p\}) \leq E} d^{3N}p = (2m_1)^{3N_1/2} (2m_2)^{3N_2/2} \int_{\sum y^2 \leq E} d^{3N}y. \quad (4.51)$$

A integral final é o volume de uma bola  $D$ -dimensional (com  $D = 3N$ ) de raio  $\sqrt{E}$ :

$$V_D(R) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2} + 1)} R^D.$$

Substituindo  $D = 3N$  e  $R = \sqrt{E}$ :

$$\int_{\sum y^2 \leq E} d^{3N}y = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{3N/2}.$$

Substituindo em (4.51) obtemos a integral sobre momentos fechada:

$$\int_{H(\{p\}) \leq E} d^{3N}p = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{3N/2} 2^{3N/2} m_1^{3N_1/2} m_2^{3N_2/2}. \quad (4.52)$$

## Expressão final para $\Gamma(E)$

Substituindo (4.52) em (4.50):

$$\Gamma(E) = \frac{V^N}{N_1! N_2! h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} 2^{3N/2} m_1^{3N_1/2} m_2^{3N_2/2} E^{3N/2}. \quad (4.53)$$

Observação: muitas referências combinam  $\pi^{3N/2} 2^{3N/2} = (2\pi)^{3N/2}$  para escrever a expressão numa forma análoga ao caso monoespécie.

## Densidade de estados e entropia

A densidade de estados é

$$\Omega(E) = \frac{d\Gamma}{dE} = \frac{3N}{2} \frac{\Gamma(E)}{E}.$$

Logo a entropia microcanônica é

$$S(E, V, N_1, N_2) = k_B \ln \Omega(E) = k_B \left[ \ln \Gamma(E) + \ln \frac{3N}{2} - \ln E \right]. \quad (4.54)$$

Substituindo (4.53) dá uma expressão explícita, ainda exata (mas com funções fatoriais/gama):

$$S = k_B \left\{ N \ln V - \ln(N_1!) - \ln(N_2!) - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln(2\pi) \right. \\ \left. + \frac{3N_1}{2} \ln m_1 + \frac{3N_2}{2} \ln m_2 + \frac{3N}{2} \ln E - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) + \ln \frac{3N}{2} - \ln E \right\}.$$

## Limite termodinâmico $N \gg 1$ : aproximação tipo Sackur–Tetrode

Para obter uma forma simples aplicamos as aproximações de Stirling:

$$\ln N_i! \simeq N_i \ln N_i - N_i, \quad \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \simeq \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}.$$

Usando estas aproximações e simplificando (*ver* os passos algébricos abaixo), podemos reescrever a entropia na forma:

$$S \simeq k_B N \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m_{\text{geom}} E}{3N h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] - k_B N \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i, \quad (4.55)$$

onde  $x_i \equiv N_i/N$  são as frações molares e

$$m_{\text{geom}} \equiv m_1^{x_1} m_2^{x_2} \quad (4.56)$$

é a média geométrica ponderada das massas (isto é, a média que surge naturalmente do produto  $m_1^{N_1} m_2^{N_2}$ ).

**Comentários sobre (4.55):**

- A dependência em energia continua sendo  $E^{3N/2}$ , como no caso monoespécie.

- A massa que aparece na expressão é a *média geométrica ponderada*  $m_{\text{geom}}$  — portanto, na prática, pode-se "trocar"  $m$  por  $m_{\text{geom}}$  para estimativas de ordem de grandeza.
- O termo  $-k_B N \sum_i x_i \ln x_i$  é o termo de *entropia de mistura* (positivo quando as frações são não-triviais), que surge da presença de  $N_1! N_2!$  em vez de  $N!$ .

## Esboço dos passos algébricos para chegar em (4.55)

Começamos de

$$S = k_B \left\{ N \ln V - \ln N_1! - \ln N_2! - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln(2\pi) + \frac{3N_1}{2} \ln m_1 + \frac{3N_2}{2} \ln m_2 + \frac{3N}{2} \ln E - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) + \ln\left(\frac{3N}{2}\right) \right\}$$

Aplicando Stirling e reorganizando termos (agrupando termos proporcionais a  $N$  e usando  $x_i = N_i/N$ ) obtém-se, à ordem dominante em  $N$ ,

$$S \simeq k_B N \left[ \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m_{\text{geom}} E}{3N h^2}\right) + \frac{5}{2} \right] - k_B N \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i.$$

Os detalhes algébricos são diretos (substituir as aproximações de Stirling, cancelar termos  $\propto N \ln N$ , e recolher logaritmos semelhantes).

Em linhas gerais, o tratamento estatístico de um sistema composto por dois gases ideais distintos, mas com massas moleculares próximas ( $m_1 \approx m_2$ ), revela que a distinção entre usar a média geométrica ou a média aritmética ponderada das massas no cálculo do volume de fase e da entropia é, para fins práticos, insignificante. Contudo, o formalismo exige o uso da média geométrica ( $m_{\text{geom}}$ ) para garantir que o volume de fase seja calculado corretamente, especialmente quando as massas diferem por ordens de grandeza. O resultado obtido para a entropia, que é uma extensão da fórmula de Sackur-Tetrode para o caso de mistura, é essencial para analisar o fenômeno de mistura e a validade do Paradoxo de Gibbs. Esta abordagem confirma que a entropia de mistura é não-nula apenas para partículas distinguíveis, o que está em total acordo com a Termodinâmica.

### 4.4.7 Modelo de Debye para uma rede cristalina

Considere uma rede cristalina composta por  $N$  átomos, cada um vibrando em três dimensões, totalizando  $3N$  modos normais de vibração (fônons). No modelo de Debye, os modos vibracionais possuem frequências  $\omega$  distribuídas continuamente até uma frequência de corte  $\omega_D$  (frequência de Debye), de modo que a densidade de estados vibracionais seja

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, & 0 \leq \omega \leq \omega_D, \\ 0, & \omega > \omega_D. \end{cases}$$

A energia total do sistema é a soma das energias cinética e potencial dos modos harmônicos:

$$E = \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 q_k^2,$$

onde  $q_k$  e  $p_k$  são as coordenadas generalizadas e momentos conjugados do modo  $k$ . Cada modo se comporta como um oscilador harmônico clássico, portanto a energia de cada modo é positiva e contínua.

No ensemble microcanônico, todos os microestados com energia total exatamente  $E$  são igualmente prováveis. O número de microestados  $\Omega(E, N)$  é proporcional ao volume do espaço de fases compatível com a energia total:

$$\Omega(E, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{k=1}^{3N} dq_k dp_k \delta\left(E - \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m_k} - \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 q_k^2\right),$$

onde  $h$  é uma constante de normalização com dimensões de ação, garantindo que  $\Omega$  seja adimensional, e o fator  $1/N!$  leva em conta a indistinguibilidade dos modos (se necessário).

A integral acima corresponde ao volume de uma esfera em  $6N$  dimensões (considerando coordenadas e momentos), com raio  $\sqrt{2E}$  em unidades apropriadas. Para  $3N \gg 1$ , podemos usar o resultado conhecido para osciladores harmônicos clássicos:

$$\Omega(E, N) \propto \frac{E^{3N-1}}{(3N-1)!}.$$

A entropia microcanônica é

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(E, N) \approx k_B [(3N-1) \ln E - \ln(3N-1)! + \text{constante}].$$

Para grandes  $N$ , usando a aproximação de Stirling,  $\ln(3N-1)! \approx 3N \ln 3N - 3N$ , obtemos

$$S(E, N) \approx 3N k_B \left[ \ln \frac{E}{3N} + 1 \right] + \text{constante}.$$

No limite clássico, cada modo harmônico contribui com energia média  $\langle E_k \rangle = k_B T$ , portanto a energia total é

$$E = 3N k_B T,$$

recuperando a lei de Dulong-Petit para o calor específico de sólidos.

Dessa forma, o modelo de Debye ilustra como, no ensemble microcanônico, a entropia é diretamente relacionada à contagem de microestados de energia fixa, e como a termodinâmica clássica de uma rede cristalina pode ser obtida a partir de princípios estatísticos.

### 4.4.8 Sistema de spins paramagnéticos de spin 1

Até agora consideramos o caso mais simples, no qual cada partícula possui apenas dois estados possíveis de spin ( $\sigma = \pm 1/2$ ), levando a energias  $\pm \mu B$ . Uma variante natural, igualmente tratável no ensemble microcanônico, é o sistema de spins **spin-1**, no qual cada partícula admite três orientações em relação ao campo magnético externo:  $\sigma \in \{-1, 0, +1\}$ .

Neste modelo cada spin tem energia

$$\varepsilon(\sigma) = -\mu B \sigma, \quad \sigma \in \{-1, 0, +1\}.$$

Portanto os níveis individuais são: estado “para cima” ( $\sigma = +1$ , energia  $-\mu B$ ), estado “para baixo” ( $\sigma = -1$ , energia  $+\mu B$ ) e estado “neutro” ( $\sigma = 0$ , energia 0).

Para um sistema de  $N$  spins independentes, seja  $N_+$  o número de spins em  $\sigma = +1$ ,  $N_-$  o número em  $\sigma = -1$  e  $N_0$  o número em  $\sigma = 0$ . Essas quantidades satisfazem

$$N_+ + N_- + N_0 = N.$$

A energia total do sistema é

$$E = -\mu B(N_+ - N_-).$$

#### Contagem de microestados e entropia

Dado um conjunto  $(N_+, N_0, N_-)$ , o número de microestados compatíveis é dado pelo coeficiente multinomial

$$\Omega(N_+, N_0, N_-) = \frac{N!}{N_+! N_0! N_-!},$$

e a entropia microcanônica é

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(N_+, N_0, N_-).$$

#### Aproximação de Stirling e frações

A entropia microcanônica é então

$$S = k_B \ln \Omega(N_+, N_0, N_-) = k_B [\ln(N!) - \ln(N_+!) - \ln(N_0!) - \ln(N_-!)] .$$

Para  $N \gg 1$  utilizamos a aproximação de Stirling,

$$\ln n! \approx n \ln n - n, \quad n \gg 1.$$

Aplicando esta aproximação a cada termo, obtemos

$$\begin{aligned}\ln(N!) &\approx N \ln N - N, \\ \ln(N_+!) &\approx N_+ \ln N_+ - N_+, \\ \ln(N_0!) &\approx N_0 \ln N_0 - N_0, \\ \ln(N_-!) &\approx N_- \ln N_- - N_-.\end{aligned}$$

Substituindo na expressão da entropia:

$$\begin{aligned}\frac{S}{k_B} &\approx (N \ln N - N) - (N_+ \ln N_+ - N_+) - (N_0 \ln N_0 - N_0) \\ &\quad - (N_- \ln N_- - N_-).\end{aligned}$$

Note que os termos lineares em  $N, N_+, N_0, N_-$  se cancelam, pois

$$N = N_+ + N_0 + N_-.$$

Assim, obtemos

$$\frac{S}{k_B} \approx N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_0 \ln N_0 - N_- \ln N_-.$$

Agora introduzimos as frações

$$p_+ = \frac{N_+}{N}, \quad p_0 = \frac{N_0}{N}, \quad p_- = \frac{N_-}{N},$$

que satisfazem  $p_+ + p_0 + p_- = 1$ .

Escrevendo  $N_r = p_r N$ , temos

$$N_r \ln N_r = (p_r N) \ln(p_r N) = (p_r N)(\ln p_r + \ln N).$$

Substituímos na expressão da entropia:

$$\begin{aligned}\frac{S}{k_B} &\approx N \ln N - \left[ (p_+ N)(\ln p_+ + \ln N) + (p_0 N)(\ln p_0 + \ln N) \right. \\ &\quad \left. + (p_- N)(\ln p_- + \ln N) \right].\end{aligned}$$

Agrupando termos em  $\ln N$ :

$$\frac{S}{k_B} \approx N \ln N - N \ln N (p_+ + p_0 + p_-) - N(p_+ \ln p_+ + p_0 \ln p_0 + p_- \ln p_-).$$

Como  $p_+ + p_0 + p_- = 1$ , o termo com  $\ln N$  se cancela, restando

$$\frac{S}{k_B} \approx -N(p_+ \ln p_+ + p_0 \ln p_0 + p_- \ln p_-).$$

Portanto, a entropia por partícula é

$$\frac{S}{Nk_B} \approx -(p_+ \ln p_+ + p_0 \ln p_0 + p_- \ln p_-).$$

### Maximização da entropia com restrições

A energia por partícula é

$$\frac{E}{N} = -\mu B(p_+ - p_-) \equiv -\mu B m, \quad m \equiv p_+ - p_-.$$

No ensemble **microcanônico**,  $E$  é fixado. Isso impõe duas restrições para os  $p_r$ :

$$p_+ + p_0 + p_- = 1, \quad p_+ - p_- = m.$$

A forma correta de encontrar a configuração mais provável (isto é, a que maximiza a entropia) é resolver o problema de otimização com restrições. Para isso usamos **multiplicadores de Lagrange**. Eles entram como variáveis auxiliares que impõem as restrições de normalização e energia. Em linhas gerais queremos maximizar a entropia (por partícula, em unidades de  $k_B$ )

$$s(p_+, p_0, p_-) \equiv \frac{S}{Nk_B} = -(p_+ \ln p_+ + p_0 \ln p_0 + p_- \ln p_-),$$

sujeito às duas restrições lineares

$$\mathcal{C}_1 : p_+ + p_0 + p_- = 1, \quad \mathcal{C}_2 : p_+ - p_- = m.$$

Para aplicar Lagrange, introduzimos multiplicadores escalares  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  e formamos a Lagrangiana (note que maximizar  $s$  é equivalente a minimizar  $-s$ ):

$$\mathcal{L}(p_+, p_0, p_-, \lambda_1, \lambda_2) = - \sum_{r \in \{+, 0, -\}} p_r \ln p_r + \lambda_1 \left( \sum_r p_r - 1 \right) + \lambda_2 (p_+ - p_- - m).$$

Aqui  $\lambda_1$  impõe a normalização e  $\lambda_2$  impõe a magnetização (ou energia).

**Condições de estacionariedade.** Derivamos  $\mathcal{L}$  em relação a cada  $p_r$  e igualamos a zero:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_r} = 0 \quad (r = +, 0, -).$$

Cálculo explícito:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_+} = -(\ln p_+ + 1) + \lambda_1 + \lambda_2 = 0 \implies \ln p_+ = \lambda_1 + \lambda_2 - 1,$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_0} = -(\ln p_0 + 1) + \lambda_1 = 0 \implies \ln p_0 = \lambda_1 - 1,$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_-} = -(\ln p_- + 1) + \lambda_1 - \lambda_2 = 0 \implies \ln p_- = \lambda_1 - \lambda_2 - 1.$$

Exponentiando cada relação obtemos as formas exponenciais:

$$p_+ = e^{\lambda_1 + \lambda_2 - 1}, \quad p_0 = e^{\lambda_1 - 1}, \quad p_- = e^{\lambda_1 - \lambda_2 - 1}.$$

Definindo  $A \equiv e^{\lambda_1 - 1}$  (fator comum), escrevemos de modo compacto

$$\boxed{p_0 = A, \quad p_+ = Ae^{\lambda_2}, \quad p_- = Ae^{-\lambda_2}}.$$

**Determinação de  $A$  (ou  $\lambda_1$ ) pela normalização.** Aplicando  $p_+ + p_0 + p_- = 1$  obtemos

$$A(e^{\lambda_2} + 1 + e^{-\lambda_2}) = 1 \implies A = \frac{1}{1 + 2 \cosh \lambda_2}.$$

Logo

$$\boxed{\lambda_1 = 1 - \ln(1 + 2 \cosh \lambda_2)}.$$

**Expressão da magnetização e equação determinante para  $\lambda_2$ .** A magnetização (restrição) é

$$m = p_+ - p_- = A(e^{\lambda_2} - e^{-\lambda_2}) = \frac{2 \sinh \lambda_2}{1 + 2 \cosh \lambda_2}.$$

Esta é uma relação implícita  $m = m(\lambda_2)$ . Para inverter explicitamente, fazemos a substituição  $y \equiv e^{\lambda_2} > 0$ . Usando  $\sinh \lambda_2 = (y - 1/y)/2$  e  $\cosh \lambda_2 = (y + 1/y)/2$  obtemos

$$m = \frac{y - 1/y}{1 + y + 1/y}.$$

Multiplicando numerador e denominador por  $y$ :

$$m = \frac{y^2 - 1}{y^2 + y + 1}.$$

Rearranjando:

$$m(y^2 + y + 1) = y^2 - 1 \implies (m - 1)y^2 + my + (m + 1) = 0.$$

Isto é uma equação quadrática em  $y$ . Aplicando a fórmula de Bhaskara:

$$y = \frac{-m \pm \sqrt{m^2 - 4(m-1)(m+1)}}{2(m-1)} = \frac{-m \pm \sqrt{4-3m^2}}{2(m-1)}.$$

Escolhemos a raiz que dá  $y > 0$  (física). Uma forma algebraicamente mais conveniente é

$$\boxed{y = \frac{m + \sqrt{4-3m^2}}{2(1-m)} \implies \lambda_2 = \ln y = \ln \left( \frac{m + \sqrt{4-3m^2}}{2(1-m)} \right).}$$

(Verifique os limites: para  $m \rightarrow 0$  temos  $y \rightarrow 1$  e  $\lambda_2 \rightarrow 0$ ; para  $m \rightarrow 1^-$  o denominador tende a zero e  $\lambda_2 \rightarrow +\infty$ ; para  $m \rightarrow -1$  obtém-se  $\lambda_2 \rightarrow -\infty$ .)

Vamos debater em detalhes a dependência de  $\lambda_2$  com a temperatura. Antes de fazer isso vamos estudar uma forma de obter a relação:

$$\left. \frac{dS_{\max}}{dm} \right|_{\text{ótimo}} = -Nk_B \lambda_2,$$

onde  $S_{\max}(m)$  é a entropia máxima (avaliada no ótimo dos  $p_r$ ) sujeita às restrições  $p_+ + p_0 + p_- = 1$  e  $p_+ - p_- = m$ , e  $\lambda_2$  é o multiplicador de Lagrange associado à segunda restrição (que desejamos encontrar sua dependência com  $T$ ). Existem na verdade duas maneiras de demonstrar esta relação acima, uma delas é o uso do "teorema do envelope". Definimos a entropia por partícula (em unidades de  $k_B$ )

$$s(p_+, p_0, p_-) \equiv \frac{S}{Nk_B} = - \sum_{r \in \{+, 0, -\}} p_r \ln p_r,$$

e a Lagrangiana (com dependência explícita em  $m$ )

$$\mathcal{L}(p_+, p_0, p_-, \lambda_1, \lambda_2; m) = s(p_+, p_0, p_-) + \lambda_1 \left( \sum_r p_r - 1 \right) + \lambda_2 (p_+ - p_- - m).$$

Para cada valor fixo de  $m$  existe um ponto ótimo

$$(p^*(m), \lambda^*(m)) \equiv (p_+^*(m), p_0^*(m), p_-^*(m), \lambda_1^*(m), \lambda_2^*(m))$$

que satisfaz as equações de estacionariedade  $\partial \mathcal{L} / \partial p_r = 0$  e as restrições  $\partial \mathcal{L} / \partial \lambda_i = 0$ . A entropia máxima pode ser escrita avaliando a Lagrangiana no ótimo (as restrições anulam):

$$S_{\max}(m) = Nk_B s(p^*(m)) = Nk_B \mathcal{L}(p^*(m), \lambda^*(m); m).$$

Diferenciando em relação a  $m$  e usando a regra de cadeia:

$$\frac{dS_{\max}}{dm} = Nk_B \left[ \sum_r \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_r} \right|_* \frac{dp_r^*}{dm} + \sum_i \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_i} \right|_* \frac{d\lambda_i^*}{dm} + \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial m} \right|_* \right].$$

Pelas equações de ótimo, os primeiros dois somatórios são nulos:  $\partial \mathcal{L} / \partial p_r|_* = 0$  e  $\partial \mathcal{L} / \partial \lambda_i|_* = 0$ .

Logo permanece apenas o termo parcial direto

$$\frac{dS_{\max}}{dm} = Nk_B \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial m} \right|_*$$

Como  $\mathcal{L}$  depende de  $m$  somente através do termo  $-\lambda_2 m$ , tem-se

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial m} = -\lambda_2,$$

avaliado no ótimo. Portanto

$$\boxed{\frac{dS_{\max}}{dm} = -Nk_B \lambda_2}$$

o que provou a relação pretendida. Esta é a aplicação do *teorema do envelope* ao problema de maximização com restrições.

Outra forma possível consiste na solução explícita partindo de  $S$  : Partimos da expressão por partícula

$$\frac{S}{Nk_B} = -(p_+ \ln p_+ + p_0 \ln p_0 + p_- \ln p_-),$$

e usamos as soluções

$$p_0 = A, \quad p_+ = Ae^{\lambda_2}, \quad p_- = Ae^{-\lambda_2}, \quad A = \frac{1}{1 + 2 \cosh \lambda_2}.$$

Substituindo e reunindo termos obtemos

$$\begin{aligned} \frac{S}{Nk_B} &= -[p_+(\ln A + \lambda_2) + p_0 \ln A + p_-(\ln A - \lambda_2)] \\ &= -[(p_+ + p_0 + p_-) \ln A + (p_+ - p_-)\lambda_2]. \end{aligned}$$

Como  $p_+ + p_0 + p_- = 1$  e  $p_+ - p_- = m$ , isto reduz-se a

$$\frac{S}{Nk_B} = -\ln A - m\lambda_2.$$

Finalmente, usando  $A = 1/(1 + 2 \cosh \lambda_2)$  (logo  $\ln A = -\ln(1 + 2 \cosh \lambda_2)$ ),

$$\boxed{\frac{S}{Nk_B} = \ln(1 + 2 \cosh \lambda_2) - \lambda_2 m}.$$

onde  $\lambda_2 = \lambda_2(m)$  é determinada implicitamente por

$$m(\lambda_2) = \frac{2 \sinh \lambda_2}{1 + 2 \cosh \lambda_2}.$$

Diferenciando  $S$  em relação a  $m$  (considerando  $\lambda_2$  função de  $m$ ):

$$\frac{1}{Nk_B} \frac{dS}{dm} = \frac{d}{dm} \ln(1 + 2 \cosh \lambda_2) - \frac{d}{dm}(\lambda_2 m).$$

Aplicando a regra da cadeia,

$$\frac{d}{dm} \ln(1 + 2 \cosh \lambda_2) = \frac{2 \sinh \lambda_2}{1 + 2 \cosh \lambda_2} \frac{d\lambda_2}{dm} = m \frac{d\lambda_2}{dm},$$

e

$$\frac{d}{dm}(\lambda_2 m) = m \frac{d\lambda_2}{dm} + \lambda_2.$$

Substituindo essas expressões obtemos o cancelamento dos termos com  $d\lambda_2/dm$ :

$$\frac{1}{Nk_B} \frac{dS}{dm} = m \frac{d\lambda_2}{dm} - \left( m \frac{d\lambda_2}{dm} + \lambda_2 \right) = -\lambda_2,$$

ou seja

$$\frac{dS}{dm} = -Nk_B \lambda_2,$$

confirmando a mesma expressão por uma checagem direta.

**3. Identificação com a temperatura.** Usando  $E = -N\mu B m$  e a definição termodinâmica

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E},$$

obtemos, pela regra da cadeia,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{dS}{dm} \frac{dm}{dE} = (-Nk_B \lambda_2) \left( -\frac{1}{N\mu B} \right) = \frac{k_B \lambda_2}{\mu B}.$$

Portanto

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B \lambda_2}{\mu B} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\lambda_2 = \frac{\mu B}{k_B T}},$$

o que fornece a identificação física do multiplicador  $\lambda_2$  com o parâmetro canônico  $x = \mu B / (k_B T)$ .

**Identificação física de  $\lambda_2$ .** A propriedade dos multiplicadores de Lagrange (teorema do envelope / identidade de sensibilidade) diz que a derivada da entropia máxima em relação ao parâmetro de restrição é (com sinal) o multiplicador correspondente; aqui, avaliando no ótimo:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial m} \right|_{\text{ótimo}} = -Nk_B \lambda_2.$$

Como  $E = -N\mu B m$  temos

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left( \frac{\partial S}{\partial m} \right)_N \left( \frac{\partial m}{\partial E} \right)_N = (-Nk_B \lambda_2) \left( -\frac{1}{N\mu B} \right) = \frac{k_B}{\mu B} \lambda_2.$$

Assim

$$\lambda_2 = \frac{\mu B}{k_B T} \equiv x,$$

o que explica a ligação com o ensemble canônico (onde a mesma combinação  $x = \mu B/(k_B T)$  aparece na distribuição de Boltzmann).

Se faz importante salientar que ao usar Lagrange estamos apenas impondo as restrições do *microcanônico* — o aparecimento da forma exponencial é uma consequência matemática geral da máxima entropia sob restrições lineares; a identificação numérica  $\lambda_2 = x$  traz a ligação física com a temperatura canônica, mas o ponto de partida e a lógica continuam microcanônicas. Se faz ainda importante salientar que este procedimento acima não significa que mudamos de ensemble: apenas mostra que, neste modelo não-interagente, o microcanônico e o canônico são equivalentes no limite termodinâmico. O método de Lagrange faz aparecer automaticamente a forma de Boltzmann.

### Entropia e capacidade calorífica

Com  $x = \mu B/(k_B T)$ , obtemos:

**Probabilidades:**

$$p_0(x) = \frac{1}{1 + 2 \cosh x}, \quad p_{\pm}(x) = \frac{e^{\pm x}}{1 + 2 \cosh x}.$$

**Magnetização:**

$$m(x) = \frac{2 \sinh x}{1 + 2 \cosh x}.$$

**Entropia:**

$$\frac{S}{Nk_B} = \ln(1 + 2 \cosh x) - x m(x).$$

**Capacidade calorífica:**

$$C(T) = Nk_B x^2 \frac{2(\cosh x + 2)}{(1 + 2 \cosh x)^2}, \quad x = \frac{\mu B}{k_B T}.$$

Em altas temperaturas, isto é, no regime  $x = \mu B/(k_B T) \ll 1$ , as três orientações de spin tornam-se quase equiprováveis e a magnetização é pequena. Neste limite recupera-se a *lei de Curie*, com  $m \approx (2/3)(\mu B)/(k_B T)$ , e o calor específico apresenta a dependência assintótica  $C(T) \sim 1/T^2$ . À medida que a temperatura diminui, o campo magnético tende a alinhar os spins no estado de menor energia ( $\sigma = +1$ ), fazendo com que a magnetização cresça rapidamente. No regime de baixas temperaturas ( $x \gg 1$ ), o sistema aproxima-se de uma configuração totalmente ordenada, com saturação  $m \rightarrow 1$  e desaparecimento das flutuações térmicas. Como consequência, o calor específico tende a zero de forma exponencial, refletindo a ausência de graus de liberdade excitáveis. Uma característica notável do modelo é a possibilidade de temperaturas negativas: devido ao espectro de energia limitado superiormente, estados com

magnetização invertida ( $m < 0$ ) correspondem a  $x < 0$ , nos quais a definição microcanônica de temperatura continua válida. Assim, o modelo de spins de spin-1 fornece um exemplo pedagógico onde aparecem, de forma simples, regimes de Curie, saturação e até mesmo o conceito de temperaturas negativas.

#### 4.4.9 Gás de rede no ensemble microcanônico

Neste texto estudamos o *gás de rede simples* no ensemble microcanônico. O modelo mais simples assume uma rede fixa de  $N_s$  sítios (ou células), cada sítio  $i$  pode ser ocupada por  $n_i$  partículas. A versão mais comum e didática é

$$n_i \in \{0, 1\},$$

isto é, cada sítio está vazio ou ocupado por uma partícula. Denotamos por  $M = \sum_{i=1}^{N_s} n_i$  o número total de partículas no sistema.

**Hamiltoniano simples (sem interações):**

$$H = \varepsilon \sum_{i=1}^{N_s} n_i = \varepsilon M,$$

onde  $\varepsilon$  é a energia associada à ocupação de um sítio (pode representar um termo local de ligação/adsorção). Observe que, neste modelo, a energia total  $E$  é proporcional ao número de partículas  $M$ :

$$E = \varepsilon M.$$

#### 1. Contagem de microestados e entropia

No ensemble microcanônico fixamos  $E$  (logo fixamos  $M = E/\varepsilon$ ) e contamos quantos microestados (distribuições de ocupação) conduzem à mesma energia.

O número de microestados com exatamente  $M$  ocupações em  $N_s$  sítios é o coeficiente binomial

$$\Omega(N_s, M) = \binom{N_s}{M} = \frac{N_s!}{M!(N_s - M)!}.$$

A entropia microcanônica é

$$S(E, N_s) = k_B \ln \Omega(N_s, M) = k_B \ln \binom{N_s}{M},$$

com  $M = E/\varepsilon$ .

**Limite termodinâmico e aproximação de Stirling.** Para  $N_s \gg 1$  é conveniente usar as frações

$$p \equiv \frac{M}{N_s} \in [0, 1],$$

e a aproximação de Stirling  $\ln n! \approx n \ln n - n$ . Isso dá, após simplificação,

$$\boxed{\frac{S}{N_s k_B} \approx -\left(p \ln p + (1-p) \ln(1-p)\right)}$$

que é a entropia por sítio (a forma de Shannon para uma variável binária).

## 2. Temperatura microcanônica

A temperatura microcanônica é definida por

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N_s}.$$

Como  $E = \varepsilon N_s p$ , podemos usar a derivada em relação a  $p$ :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon N_s} \frac{dS}{dp}.$$

Calculando  $dS/dp$  a partir da expressão acima:

$$\frac{dS}{dp} = -N_s k_B \ln \frac{p}{1-p}.$$

Logo

$$\boxed{\frac{1}{T} = -\frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{p}{1-p}}$$

ou, equivalentemente,

$$\ln \frac{p}{1-p} = -\frac{\varepsilon}{k_B T}.$$

Daí obtemos a fração de ocupação como função da temperatura:

$$\boxed{p(T) = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon/(k_B T)}}}$$

(forma análoga à distribuição de ocupação de um nível de energia  $\varepsilon$  quando o multiplicador associado à energia é identificado com  $1/(k_B T)$ ).

## 3. Interpretação física e temperaturas negativas

A expressão para  $1/T$  mostra que:

- Se  $p < 1/2$  então  $\ln(p/(1-p)) < 0$  e  $1/T > 0$  (temperatura positiva).
- Se  $p = 1/2$  então  $1/T = 0$  (temperatura infinita).
- Se  $p > 1/2$  então  $\ln(p/(1-p)) > 0$  e  $1/T < 0$  (temperatura negativa).

Isto é, populações invertidas (mais sítios ocupados que vazios) correspondem a temperaturas negativas — resultado típico de sistemas com espectro de energia limitado (aqui  $E_{\min} = 0$  e  $E_{\max} = N_s \varepsilon$ ).

#### 4. Energia média e capacidade calorífica

A energia total é  $E = \varepsilon N_s p$ . A capacidade térmica à  $N_s$  fixo é

$$C = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N_s} = \varepsilon N_s \frac{dp}{dT}.$$

Com  $x \equiv \varepsilon/(k_B T)$  temos  $p = (1 + e^x)^{-1}$ , e

$$\frac{dp}{dx} = -p(1-p), \quad \frac{dx}{dT} = -\frac{\varepsilon}{k_B T^2}.$$

Logo

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varepsilon}{k_B T^2} p(1-p).$$

Portanto

$$C = N_s k_B x^2 p(1-p) = N_s k_B \frac{\varepsilon^2}{(k_B T)^2} \frac{e^x}{(1 + e^x)^2}$$

onde  $x = \varepsilon/(k_B T)$ . Essa é a análoga do calor específico de um sistema de dois níveis por sítio.

#### 5. Mapeamento para o modelo de spins (Ising)

Existe um mapeamento clássico entre o gás de rede (ocupação  $n_i \in \{0, 1\}$ ) e o modelo de spins de Ising  $\sigma_i \in \{-1, +1\}$ . Uma escolha conveniente é

$$n_i = \frac{1 + \sigma_i}{2}.$$

Substituindo no Hamiltoniano local  $H = \varepsilon \sum_i n_i$  obtém-se (até uma constante)

$$H = \frac{\varepsilon}{2} \sum_i \sigma_i + \text{constante},$$

mostrando que o problema do gás de rede sem interações é equivalente a um conjunto de spins não-interagentes em um campo longitudinal  $h = \varepsilon/2$ . Quando adicionamos termos de interação entre vizinhos no gás de rede, como  $V \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j$ , o mapeamento leva a um termo de acoplamento tipo  $-J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j$  no modelo de Ising (com parâmetros relacionados), de modo que formação de fases e transições críticas podem ser estudadas nessa linguagem familiar.

## 6. Campo médio: interação entre sítios

Agora consideramos uma correção de campo médio simples que modela interações atrativas entre partículas:

$$H = \varepsilon \sum_i n_i - \frac{w}{2N_s} \left( \sum_i n_i \right)^2 = \varepsilon M - \frac{w}{2N_s} M^2,$$

onde  $w > 0$  quantifica a força média de atração (a forma  $M^2/N_s$  é a aproximação de campo médio, equivalente a assumir que cada par contribui com energia média  $-w/N_s$ ).

No limite termodinâmico  $N_s \rightarrow \infty$  com densidade  $p = M/N_s$  fixa, a energia por sítio é

$$\frac{E}{N_s} = \varepsilon p - \frac{w}{2} p^2.$$

A entropia por sítio, na aproximação de Stirling, permanece

$$\frac{S}{N_s k_B} \approx -(p \ln p + (1-p) \ln(1-p)).$$

### Derivação passo a passo da relação temperatura – densidade

Queremos obter a relação entre  $p$  e  $T$  no ensemble microcanônico. Começamos da definição da temperatura microcanônica:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N_s}.$$

Como tanto  $S$  quanto  $E$  podem ser vistos como funções da variável  $p$ , podemos usar a regra da cadeia. Escrevemos explicitamente as dependências:

$$E = N_s \left( \varepsilon p - \frac{w}{2} p^2 \right), \quad S = N_s s(p),$$

onde

$$s(p) \equiv k_B \left[ -p \ln p - (1-p) \ln(1-p) \right].$$

Agora calculemos as derivadas necessárias.

### Derivada de $E$ em relação a $p$ .

$$\frac{dE}{dp} = N_s (\varepsilon - wp).$$

### Derivada de $S$ em relação a $p$ . Primeiro escrevemos

$$\frac{S}{N_s k_B} = -p \ln p - (1-p) \ln(1-p).$$

Derivando ambos os lados em relação a  $p$  temos

$$\frac{1}{N_s k_B} \frac{dS}{dp} = -(\ln p + 1 - (\ln(1-p) + 1)(-1)) = -(\ln p - \ln(1-p)) = -\ln \frac{p}{1-p}.$$

Multiplicando por  $N_s k_B$ :

$$\frac{dS}{dp} = -N_s k_B \ln \frac{p}{1-p}.$$

**Aplicando a regra da cadeia para  $\partial S/\partial E$ .** Usando  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{dS/dp}{dE/dp}$  (pois ambas as quantidades dependem apenas de  $p$ ), obtemos

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N_s} = \frac{-N_s k_B \ln (p/(1-p))}{N_s(\varepsilon - wp)} = -\frac{k_B}{\varepsilon - wp} \ln \frac{p}{1-p}.$$

Portanto

$$\boxed{\frac{1}{T} = -\frac{k_B}{\varepsilon - wp} \ln \frac{p}{1-p}}$$

que é a relação desejada.

**Forma auto-consistente para  $p$ .** Invertendo e exponenciando a relação anterior obtemos a equação auto-consistente

$$\boxed{\ln \frac{p}{1-p} = -\frac{\varepsilon - wp}{k_B T}}$$

ou, equivalentemente,

$$\boxed{p = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon - wp)/(k_B T)]}}.$$

Esta última expressão deve ser entendida como uma equação de ponto fixo para  $p$  (dada  $T$ ) — é análoga à equação de Bragg–Williams do modelo de Ising em aproximação de campo médio.

### Derivada implícita e capacidade calorífica com interação

Para estudar a estabilidade das soluções e calcular a capacidade térmica, é útil obter  $dp/dT$  a partir da equação auto-consistente. Começamos diferenciando implicitamente

$$\ln \frac{p}{1-p} = -\frac{\varepsilon - wp}{k_B T}$$

em relação a  $T$  (assumindo  $\varepsilon, w, k_B$  constantes). A derivada do lado esquerdo é, via regra da cadeia,

$$\frac{d}{dT} \left( \ln \frac{p}{1-p} \right) = \frac{1}{p(1-p)} \frac{dp}{dT}.$$

O lado direito é

$$\frac{d}{dT} \left( -\frac{\varepsilon - wp}{k_B T} \right) = \frac{\varepsilon - wp}{k_B T^2} + \frac{w}{k_B T} \frac{dp}{dT},$$

onde usamos  $d(\varepsilon - wp)/dT = -w dp/dT$ .

Igualando as expressões e reorganizando os termos com  $dp/dT$  obtemos

$$\left( \frac{1}{p(1-p)} - \frac{w}{k_B T} \right) \frac{dp}{dT} = \frac{\varepsilon - wp}{k_B T^2}.$$

Logo

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(\varepsilon - wp)/(k_B T^2)}{\frac{1}{p(1-p)} - \frac{w}{k_B T}} = \frac{(\varepsilon - wp) p(1-p)}{k_B T^2 \left(1 - \frac{w p(1-p)}{k_B T}\right)}.$$

A energia total é  $E = N_s(\varepsilon p - \frac{w}{2} p^2)$ , portanto

$$C = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N_s} = N_s(\varepsilon - wp) \frac{dp}{dT}.$$

Substituindo a expressão para  $dp/dT$  obtemos

$$C = N_s \frac{(\varepsilon - wp)^2 p(1-p)}{k_B T^2 \left(1 - \frac{w p(1-p)}{k_B T}\right)}.$$

Ou, de forma adimensional,

$$\boxed{\frac{C}{N_s k_B} = \frac{\left(\frac{\varepsilon - wp}{k_B T}\right)^2 p(1-p)}{1 - \frac{w p(1-p)}{k_B T}}}.$$

Comparando com o caso não interagente (onde  $w = 0$  e  $C/(N_s k_B) = x^2 p(1-p)$  com  $x = \varepsilon/(k_B T)$ ), vemos que a interação aparece como um fator de correção no denominador. Quando o denominador tende a zero, a capacidade diverge — isto indica uma instabilidade termodinâmica (linha espinodal) onde o ensemble microcanônico prevê que pequenas flutuações levam à separação de fases.

### Condição para múltiplas soluções (bifurcação / temperatura crítica)

Para estudar quando a equação auto-consistente

$$p = f(p) \equiv \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon - wp)/(k_B T)]}$$

pode ter múltiplas soluções, analisamos o mapa  $f(p)$  e seu declive  $f'(p)$ . Defina

$$x \equiv \frac{\varepsilon - wp}{k_B T}, \quad f(p) = \frac{1}{1 + e^x}.$$

Calculando a derivada:

$$\frac{df}{dp} = \frac{df}{dx} \frac{dx}{dp} = \left( -\frac{e^x}{(1 + e^x)^2} \right) \left( -\frac{w}{k_B T} \right) = \frac{w}{k_B T} \frac{e^x}{(1 + e^x)^2}.$$

Observando que  $f(p) = 1/(1 + e^x)$  e  $1 - f(p) = e^x/(1 + e^x)$ , podemos escrever de forma conveniente

$$f'(p) = \frac{w}{k_B T} f(p)(1 - f(p)) = \frac{w}{k_B T} p(1 - p).$$

Uma bifurcação crítica (ponto onde uma solução simples se torna múltipla) ocorre quando a curva  $y = f(p)$  tangencia a reta  $y = p$ , isto é, quando simultaneamente

$$f(p) = p, \quad f'(p) = 1.$$

A condição  $f'(p) = 1$  dá

$$\frac{w}{k_B T} p(1 - p) = 1.$$

Como  $p(1 - p) \leq 1/4$  (com máximo em  $p = 1/2$ ), a condição mais forte para que exista alguma solução com  $f'(p) \geq 1$  é

$$\frac{w}{k_B T} \cdot \frac{1}{4} \geq 1 \quad \implies \quad k_B T \leq \frac{w}{4}.$$

Portanto a temperatura crítica (no sentido de que abaixo dela a equação pode admitir múltiplas soluções) é

$$T_c = \frac{w}{4k_B}$$

associada ao ponto crítico aproximado  $p_c = 1/2$ .

Para  $T < T_c$  costuma haver um intervalo de temperaturas em que a equação auto-consistente admite três soluções (duas estáveis e uma instável), sinalizando coexistência e metastabilidade; para  $T > T_c$  existe uma única solução monótona.

O gás de rede é um modelo pedagógico excelente para ilustrar conceitos do ensemble microcanônico: contagem de microestados, entropia de mistura, identificação de temperatura (incluindo temperaturas negativas) e a forma como correções de campo médio introduzem efeitos cooperativos (auto-consistência, possibilidade de coexistência de fases e instabilidades). O formalismo microcanônico, além de didático, mostra de forma direta a equivalência de ensembles no limite termodinâmico e fornece intuição física sobre as origens estatísticas de comportamentos macroscópicos. Embora o modelo do gás de rede pareça discreto e rígido — já que cada sítio só pode estar vazio ou ocupado ( $n_i = 0, 1$ ) — ele representa, de forma simplificada, sistemas físicos capazes de trocar energia ou partículas com o ambiente. A energia total  $E = \varepsilon M$  aumenta quando mais sítios são ocupados, como se novas partículas fossem *adsorvidas* na rede. Em um experimento real, isso corresponderia a moléculas aderindo a uma superfície, átomos ocupando posições em um cristal ou spins alinhando-se a um campo externo. Assim, cada mudança de  $n_i$  (de 0 para 1 ou vice-versa) implica absorção ou liberação de uma energia  $\varepsilon$ , de modo que o sistema pode “armazenar” energia na forma de partículas presas. No ensemble microcanônico o número total  $M$  (e portanto  $E$ ) é fixo, mas em ensembles que permitem trocas (canônico ou grand-canônico)  $M$  pode flutuar, descrevendo de forma mais realista a adsorção e a troca de energia com o meio.

### 4.4.10 Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica no Ensemble Microcanônico

A segunda lei da termodinâmica, formulada originalmente a partir do estudo das máquinas térmicas, expressa a irreversibilidade dos processos naturais e a tendência espontânea dos sistemas a atingirem estados de equilíbrio. Sob a ótica da mecânica estatística, essa lei adquire uma interpretação profunda e quantitativa: o aumento de entropia está diretamente associado ao aumento do número de microestados acessíveis ao sistema.

#### Entropia como Medida de Multiplicidade

Considere um sistema isolado de energia total  $E$ , descrito pelo ensemble microcanônico. Todos os microestados com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$  são igualmente prováveis, e o número total desses microestados é dado por:

$$\Omega(E) = \int \delta(E - H(p, q)) dp dq,$$

onde  $H(p, q)$  é o Hamiltoniano do sistema. A *entropia* é então definida por Boltzmann como:

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E).$$

Esta relação estabelece a ponte entre a termodinâmica e a mecânica clássica: quanto maior o número de microestados compatíveis com uma macroconfiguração, maior a entropia.

Um processo isolado que leva o sistema de um estado 1 a outro estado 2 implica uma variação:

$$\Delta S = k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}.$$

Logo, a direção espontânea da evolução temporal é aquela em que  $\Omega$  aumenta, isto é,  $\Delta S > 0$ . A “seta do tempo” emerge, portanto, da assimetria estatística entre o número de microestados prováveis e improváveis.

#### Equilíbrio Térmico como Máxima Entropia

Considere dois sistemas isolados,  $A$  e  $B$ , que podem trocar energia entre si, mas não com o ambiente. As energias individuais satisfazem  $E_A + E_B = E_T$  (constante), e o número total de microestados é:

$$\Omega_{\text{tot}}(E_A) = \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_T - E_A).$$

A probabilidade de o subsistema  $A$  ter energia  $E_A$  é proporcional a  $\Omega_{\text{tot}}(E_A)$ :

$$P(E_A) \propto \Omega_{\text{tot}}(E_A) = e^{\frac{1}{k_B} [S_A(E_A) + S_B(E_T - E_A)]}.$$

O valor mais provável  $E_A^*$  maximiza  $S_{\text{tot}} = S_A + S_B$ , de modo que:

$$\frac{dS_{\text{tot}}}{dE_A} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dS_A}{dE_A} = \frac{dS_B}{dE_B}.$$

Como  $\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$ , segue que:

$$T_A = T_B.$$

O equilíbrio térmico corresponde, portanto, à condição de máxima entropia total. Qualquer desvio dessa condição reduziria  $\Omega_{\text{tot}}$ , sendo assim estatisticamente desfavorecido.

### Exemplo: Expansão Livre de um Gás Ideal

Um exemplo clássico é a *expansão livre* de um gás ideal. Considere  $N$  partículas inicialmente confinadas em metade de um recipiente ( $V_i = V_0$ ). Ao remover a divisória, o gás se expande para ocupar todo o volume  $V_f = 2V_0$ , sem troca de energia com o exterior ( $E = \text{constante}$ ).

No ensemble microcanônico, o número de microestados depende de  $E$  e  $V$ :

$$\Omega(E, V) \propto V^N.$$

Logo,

$$S(E, V) = k_B \ln \Omega(E, V) = \text{constante} + Nk_B \ln V.$$

Durante a expansão:

$$\Delta S = S(E, V_f) - S(E, V_i) = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Como  $V_f > V_i$ , temos necessariamente  $\Delta S > 0$ .

A razão entre os números de microestados é colossal:

$$\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^N,$$

e, portanto, a probabilidade de o gás espontaneamente voltar ao estado inicial é praticamente nula:

$$P_{\text{retorno}} \sim \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^N \ll 1.$$

A irreversibilidade, portanto, não é dinâmica, mas estatística: embora as equações de movimento sejam reversíveis no tempo, os estados de menor entropia são extremamente improváveis.

### A Segunda Lei como Lei Estatística

A segunda lei, na forma microcanônica, é simplesmente:

$$\Delta S_{\text{tot}} \geq 0,$$

ou, equivalentemente,

$$\Omega_{\text{final}} \geq \Omega_{\text{inicial}}.$$

Ela não é uma lei absoluta, mas uma consequência probabilística da predominância dos estados de maior multiplicidade. Os sistemas isolados evoluem naturalmente para o estado mais provável — aquele de máxima entropia — e o equilíbrio corresponde ao máximo de  $\Omega(E)$ .

A partir do ponto de vista microcanônico, a segunda lei da termodinâmica deixa de ser um postulado empírico e torna-se uma consequência do comportamento estatístico dos sistemas compostos por muitas partículas. O aumento de entropia reflete a tendência inexorável de o sistema explorar regiões cada vez maiores do espaço de fases, onde o número de microestados é máximo. Assim, a seta do tempo é, em essência, uma seta de probabilidade.

# Capítulo 5

## Ensemble Canônico

### 5.1 Breve resumo histórico

O ensemble canônico foi introduzido por Josiah Willard Gibbs (1839–1903) em sua obra seminal *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, publicada em 1902, como parte de uma formulação sistemática e rigorosa da mecânica estatística. Diferentemente de Ludwig Boltzmann e James Clerk Maxwell, cujas abordagens estavam fortemente ligadas à dinâmica molecular e à teoria cinética dos gases, Gibbs adotou uma perspectiva mais abstrata e geral, baseada no conceito de ensemble — um conjunto hipotético de um grande número de réplicas imaginárias de um sistema físico, idênticas em estrutura (número de partículas  $N$ , volume  $V$  e interações), mas diferindo em suas coordenadas generalizadas e momentos canônicos. Cada réplica representa um microestado possível do sistema, e a distribuição estatística desses microestados ao longo do ensemble permite calcular médias termodinâmicas de forma coerente.

O ensemble canônico, em particular, descreve um sistema em equilíbrio térmico com um reservatório de calor à temperatura absoluta  $T$ , mantendo  $N$  e  $V$  fixos, mas permitindo flutuações de energia. Essa construção foi motivada pela necessidade de lidar com sistemas reais que trocam calor com o ambiente, onde a energia total não é rigorosamente constante, diferentemente do ensemble microcanônico, apropriado para sistemas isolados. Gibbs demonstrou que, para um ensemble canônico, a probabilidade de ocorrência de um microestado com energia  $E_i$  é proporcional a  $e^{-\beta E_i}$ , onde  $\beta = 1/(k_B T)$ , resultando na distribuição de Boltzmann

$$P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}, \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i},$$

com  $Z$  sendo a função de partição canônica. O parâmetro  $\beta$  está diretamente relacionado à temperatura termodinâmica, inversamente proporcional a  $T$ , e a constante de proporcionalidade é a constante universal  $k_B$ , posteriormente identificada como a constante de Boltzmann.

A grande inovação de Gibbs foi tratar a mecânica estatística como uma teoria autônoma, independente de hipóteses específicas sobre a estrutura atômica da matéria, focando-se em princípios gerais de conservação e simetria. Sua abordagem permitiu uma conexão direta e

elegante entre a mecânica clássica e a termodinâmica fenomenológica, derivando de forma natural as relações termodinâmicas fundamentais, como a expressão para a energia livre de Helmholtz

$$F = -k_B T \ln Z,$$

a partir de considerações puramente estatísticas. Embora suas ideias tenham sido inicialmente pouco reconhecidas devido à publicação em uma revista de circulação limitada, elas rapidamente ganharam destaque na Europa, influenciando profundamente o desenvolvimento da física estatística no século XX. A formulação de Gibbs consolidou a ideia de que as propriedades macroscópicas de um sistema em equilíbrio podem ser compreendidas como médias estatísticas sobre um ensemble de microestados, estabelecendo as bases para o tratamento moderno de sistemas térmicos e marcando um avanço decisivo na compreensão do equilíbrio térmico e das transições de fase.

## 5.2 Hipóteses do ensemble canônico

- O sistema pode trocar energia com o reservatório térmico, mas não partículas.
- A temperatura  $T$  do reservatório é constante e bem definida.
- O sistema e o reservatório atingem equilíbrio térmico.

### 5.2.1 Dedução da distribuição de Boltzmann

Considere um sistema  $S$  acoplado a um reservatório  $R$ , formando um sistema isolado com energia total constante:

$$E_{\text{total}} = E_S + E_R.$$

A probabilidade do sistema estar em um microestado  $i$  com energia  $E_i$  é proporcional ao número de microestados do reservatório com energia

$$E_R = E_{\text{total}} - E_i.$$

Escrevendo este número de microestados como  $\Omega_R(E_R)$ , temos:

$$P(E_i) \propto \Omega_R(E_{\text{total}} - E_i).$$

**Passagem para a entropia do reservatório** Sabemos que  $\Omega_R(E) = \exp[S_R(E)/k_B]$ . Assim:

$$P(E_i) \propto \exp\left[\frac{1}{k_B} S_R(E_{\text{total}} - E_i)\right].$$

**Expansão de Taylor** Se  $E_i \ll E_{\text{total}}$  (o reservatório é muito maior que o sistema), podemos expandir a entropia do reservatório em torno de  $E_{\text{total}}$ :

$$S_R(E_{\text{total}} - E_i) \approx S_R(E_{\text{total}}) - \left( \frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right)_{E_{\text{total}}} E_i + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_R}{\partial E_R^2} \right) E_i^2 + \dots$$

O sinal “-” na frente do termo linear em  $E_i$  surge porque ao escrevermos  $S_R(E_{\text{total}} - E_i)$  e expandirmos em torno de  $E_{\text{total}}$ , a correção linear é  $\left( \frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right) (E_R - E_{\text{total}})$ ; como  $E_R = E_{\text{total}} - E_i$ , temos  $E_R - E_{\text{total}} = -E_i$ , e assim o termo de primeira derivada fica  $-\left( \frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right) E_i$ . O termo quadrático e superiores são desprezados porque  $E_i$  é pequeno comparado à energia total do reservatório.

**Identificação da temperatura** Da termodinâmica, sabemos que:

$$\frac{\partial S_R}{\partial E_R} = \frac{1}{T}.$$

Portanto:

$$S_R(E_{\text{total}} - E_i) \approx S_R(E_{\text{total}}) - \frac{E_i}{T}.$$

**Forma exponencial** Voltando à expressão de  $P(E_i)$ :

$$P(E_i) \propto \exp \left[ \frac{1}{k_B} S_R(E_{\text{total}}) - \frac{E_i}{k_B T} \right].$$

O primeiro termo não depende de  $E_i$  e entra apenas como fator de normalização. Definindo:

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T},$$

temos:

$$P(E_i) \propto e^{-\beta E_i}.$$

**Normalização e função de partição** A normalização é imposta pela soma sobre todos os microestados do sistema:

$$\sum_i P(E_i) = 1.$$

Portanto:

$$P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}.$$

Chamamos:

$$Z(T, V, N) \equiv \sum_j e^{-\beta E_j}$$

de **função de partição canônica**, de forma que:

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

### 5.2.2 Função de partição clássica

No caso clássico, a soma sobre microestados é substituída por uma integral no espaço de fases:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(q,p)} d^{3N} q d^{3N} p.$$

### Energia média a partir de $Z$

A energia média é definida por:

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P(E_i) = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}.$$

Observando que:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i} = - \sum_i E_i e^{-\beta E_i},$$

obtemos:

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

Esta relação é central no ensemble canônico: uma vez conhecido  $Z$ , todas as quantidades termodinâmicas podem ser obtidas por derivadas adequadas.

### 5.2.3 Entropia no ensemble canônico

A entropia estatística é definida como:

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i,$$

onde  $P_i$  é a probabilidade do microestado  $i$ . Pela distribuição de Boltzmann:

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

logo:

$$\ln P_i = -\beta E_i - \ln Z.$$

Substituindo na definição de  $S$ :

$$S = -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} (-\beta E_i - \ln Z).$$

Distribuindo o sinal:

$$S = k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} (\beta E_i + \ln Z).$$

Separando as somas:

$$S = k_B \beta \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} E_i + k_B \ln Z \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}.$$

O primeiro termo é:

$$k_B \beta \sum_i P_i E_i = k_B \beta \langle E \rangle.$$

O segundo termo, usando  $\sum_i P_i = 1$ , é simplesmente:

$$k_B \ln Z.$$

Portanto:

$$S = k_B \ln Z + k_B \beta \langle E \rangle.$$

### 5.2.4 Energia livre de Helmholtz

Definimos a energia livre:

$$F \equiv \langle E \rangle - TS.$$

Substituindo  $S$ :

$$F = \langle E \rangle - T (k_B \ln Z + k_B \beta \langle E \rangle).$$

Como  $\beta = 1/(k_B T)$ , temos  $k_B \beta \langle E \rangle = \langle E \rangle / T$ . Logo:

$$F = \langle E \rangle - T k_B \ln Z - \langle E \rangle = -k_B T \ln Z.$$

Da energia livre  $F(T, V, N)$  obtemos, por exemplo:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N},$$

### 5.2.5 Flutuações no ensemble canônico

A função de partição é definida como:

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i}.$$

A energia média é:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}.$$

Note que:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}.$$

Mas

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i} = - \sum_i E_i e^{-\beta E_i}.$$

Portanto,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \left( - \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) = - \langle E \rangle.$$

Assim obtemos:

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

Agora consideremos a energia quadrática média:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}.$$

A variância da energia é:

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2.$$

Vamos calcular a segunda derivada de  $\ln Z$ :

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} (-\langle E \rangle) = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}.$$

Mas também podemos escrever:

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

Desenvolvendo:

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

Agora,

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( - \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) = \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}.$$

Portanto,

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \langle E^2 \rangle.$$

e

$$\frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{1}{Z^2} \left( - \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right)^2 = \langle E \rangle^2.$$

Logo:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sigma_E^2.$$

Em resumo mostramos explicitamente que:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad \sigma_E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}.$$

Ou seja, as flutuações de energia no ensemble canônico são dadas diretamente pelas derivadas da função de partição em relação a  $\beta$ .

Para reescrever em função de  $T$ , usamos:

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

Logo:

$$\sigma_E^2 = k_B T^2 \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V.$$

Identificando o calor específico a volume constante:

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V,$$

temos:

$$\sigma_E^2 = k_B T^2 C_V.$$

### 5.2.6 Escala das flutuações

Para um sistema macroscópico, a energia média cresce proporcionalmente ao número de partículas,

$$\langle E \rangle \propto N,$$

e a capacidade calorífica também escala com o tamanho do sistema,

$$C_V \propto N.$$

Como a variância da energia no ensemble canônico está relacionada a  $C_V$ , temos que o desvio padrão escala como

$$\sigma_E \sim \sqrt{N}.$$

Assim, a razão entre a flutuação típica e a energia média é

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Para sistemas reais, com número de partículas da ordem de  $N \sim 10^{23}$ , obtém-se

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \sim 10^{-11}.$$

Portanto, as flutuações relativas de energia são extremamente pequenas em sistemas macroscópicos, o que justifica a equivalência prática entre diferentes ensembles estatísticos.

## 5.3 Exemplos e aplicações diversas

### 5.3.1 Gás ideal clássico

Consideremos um gás ideal clássico, sem interações, cuja hamiltoniana é puramente cinética:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}.$$

A função de partição canônica é originalmente definida como uma soma sobre todos os microestados acessíveis do sistema:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i},$$

onde cada termo representa a contribuição de um microestado de energia  $E_i$ . Entretanto, em um sistema clássico, as variáveis dinâmicas — posições  $\mathbf{q}_i$  e momentos  $\mathbf{p}_i$  — podem assumir valores contínuos. Assim, o conjunto de microestados deixa de ser discreto e passa a constituir um *espaço de fases contínuo* de dimensão  $6N$ . A soma sobre microestados é então substituída por uma *integração sobre o espaço de fases*, ponderada pelo fator de Boltzmann  $e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}$ .

No entanto, como o espaço de fases é contínuo, é necessário introduzir um fator de normalização  $h^{3N}$ , que define o volume elementar mínimo compatível com o princípio de quantização de Planck. Além disso, o fator  $1/N!$  corrige a contagem de microestados indistinguíveis, evitando a supercontagem de permutações das partículas. Dessa forma, obtemos a forma clássica da função de partição:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d^{3N} q d^{3N} p.$$

O fator  $h^{3N}$  aparece como volume elementar mínimo no espaço de fases e tem origem na quantização dos graus de liberdade (cada grau tem volume de fase da ordem de  $h$ ). Sem essa normalização, a integral sobre o espaço de fases seria dimensionalmente ambígua. O fator  $1/N!$  corrige a contagem de microestados quando as partículas são indistinguíveis, evitando a supercontagem de permutações e resolvendo o paradoxo de Gibbs. A derivação mais rigorosa desses fatores provém da passagem do formalismo quântico para o limite clássico. Separando as integrais de posição e momento:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \left[ \int_V d^3 q \right]^N \cdot \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d^3 p \right]^N.$$

A integral no espaço real é simplesmente  $V^N$ . A integral no espaço dos momentos é gaussiana tridimensional:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d^3 p = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right]^3.$$

A integral gaussiana unidimensional é:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ap_x^2} dp_x = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0.$$

No nosso caso,  $a = \beta/(2m)$ , logo:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}.$$

Assim, a integral tridimensional é:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d^3p = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}.$$

Substituindo no  $Z$ :

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

Trocando  $\beta = 1/(k_B T)$ :

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2}.$$

### Energia livre de Helmholtz

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \left[ N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) - \ln N! \right].$$

Para  $N \gg 1$  usamos a aproximação de Stirling,

$$\ln N! = N \ln N - N + \mathcal{O}(\ln N).$$

Substituindo em  $F = -k_B T \ln Z$  obtemos

$$F \approx -k_B T \left[ N \ln \left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) + N \right].$$

### Energia média

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ N \ln V - \ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) \right].$$

Como  $\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{\beta}\right) = -\frac{1}{\beta}$ , obtemos:

$$\langle E \rangle = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T.$$

### Entropia

A entropia segue de:

$$S = k_B [\ln Z + \beta \langle E \rangle].$$

Substituindo  $Z$  e  $\langle E \rangle$ :

$$S = k_B \left[ \ln \left( \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \right) + \frac{3N}{2} \right],$$

que coincide com a fórmula de Sackur–Tetrode para gás ideal clássico.

Definindo o comprimento de onda térmico de de Broglie

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}},$$

podemos reescrever a função de partição como

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}}.$$

Tomando o logaritmo:

$$\ln Z = N \ln V - \ln N! - 3N \ln \lambda.$$

Para  $N \gg 1$  usamos a aproximação de Stirling

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (\text{termos } \mathcal{O}(\ln N) \text{ desprezíveis}).$$

Substituindo em  $\ln Z$  obtemos

$$\begin{aligned} \ln Z &\approx N \ln V - (N \ln N - N) - 3N \ln \lambda \\ &= N \ln \left( \frac{V}{N} \right) + N - 3N \ln \lambda. \end{aligned}$$

A entropia no ensemble canônico pode ser escrita como

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle).$$

Como já foi demonstrado, para o gás ideal clássico  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$ , portanto

$$\beta \langle E \rangle = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{3}{2} N k_B T \right) = \frac{3N}{2}.$$

Substituindo  $\ln Z$  (aproximado) e  $\beta \langle E \rangle$  em  $S$ :

$$\begin{aligned} S &\approx k_B \left[ N \ln \left( \frac{V}{N} \right) + N - 3N \ln \lambda + \frac{3N}{2} \right] \\ &= N k_B \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \right) - 3 \ln \lambda + \frac{5}{2} \right]. \end{aligned}$$

Reescrevendo  $-3 \ln \lambda = -\ln \lambda^3$  e agrupando o logaritmo:

$$S = Nk_B \left[ \ln \left( \frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right],$$

que é a forma usual da entropia de Sackur–Tetrode para um gás ideal clássico.

## Pressão

Da definição:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V},$$

recuperamos a equação de estado do gás ideal.

Agora vamos fazer um pequeno resumo de tudo:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}}, \\ F &= -Nk_B T \left[ \ln \left( \frac{V}{N\lambda^3} \right) + 1 \right], \\ \langle E \rangle &= \frac{3}{2} Nk_B T, \quad P = \frac{Nk_B T}{V}, \\ S &= Nk_B \left[ \ln \left( \frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right]. \end{aligned}$$

onde o comprimento de onda térmico de de Broglie é definido por

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}.$$

O parâmetro  $\lambda$  tem uma interpretação física importante: ele representa o *comprimento de onda médio associado ao movimento térmico de uma partícula clássica de massa  $m$  à temperatura  $T$* . Quanto maior a temperatura ou menor a massa, menor é o valor de  $\lambda$ , indicando que os efeitos quânticos de indistinguibilidade se tornam menos relevantes — e, portanto, o tratamento clássico é mais adequado. A introdução de  $\lambda$  simplifica a notação da função de partição e torna explícita a dependência termodinâmica com a temperatura e a massa. As expressões acima resumem os principais resultados do gás ideal clássico no ensemble canônico: a energia interna e a pressão seguem diretamente da equipartição, enquanto a entropia, na forma de Sackur–Tetrode, incorpora naturalmente o fator de indistinguibilidade ( $1/N!$ ) e o limite quântico ( $h^{3N}$ ) através de  $\lambda$ .

### 5.3.2 Oscilador harmônico quântico no Ensemble canônico

O oscilador harmônico é um dos sistemas mais fundamentais e onipresentes da física — tanto clássica quanto quântica. Ele aparece como uma excelente aproximação para um grande número de situações físicas: desde as vibrações de átomos em uma molécula ou em um cristal, até pequenas oscilações em torno de posições de equilíbrio em campos de potencial arbitrários. De fato, se expandirmos qualquer potencial  $V(x)$  em série de Taylor em torno de um ponto de mínimo  $x_0$ , o primeiro termo não trivial é precisamente quadrático:

$$V(x) \approx V(x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2,$$

o que mostra que, perto do equilíbrio, quase todo sistema físico se comporta como um oscilador harmônico. Nesta seção, vou analisar com calma o caso do **oscilador harmônico quântico** no **ensemble canônico**. Nosso objetivo é construir e interpretar as principais quantidades termodinâmicas desse sistema: a *função de partição*, a *energia média*, a *variância da energia* e a *capacidade térmica*. Além do valor didático, veremos que muitos sistemas mais complexos — desde sólidos até campos quânticos — podem ser entendidos como coleções de osciladores harmônicos independentes.

Antes de avançarmos nos cálculos, vale uma observação conceitual importante. Ao aplicar o *ensemble canônico* a um oscilador harmônico quântico, estamos descrevendo um sistema que, na prática, é bastante idealizado. O ensemble canônico pressupõe um sistema em equilíbrio térmico com um *reservatório de calor* de temperatura  $T$ . Isso significa que o sistema pode trocar energia livremente com o ambiente, mas mantém seu número de partículas fixo. Para muitos sistemas macroscópicos — gases, sólidos, spins — essa é uma hipótese natural. Entretanto, um *único* oscilador harmônico quântico é um sistema microscópico, de um grau de liberdade apenas, e não há como ele manter um “equilíbrio térmico” real com um banho de calor sem ser profundamente perturbado por ele. Em outras palavras, o ensemble canônico é aqui uma *construção teórica*: não descreve um experimento literal com um oscilador isolado, mas sim a resposta *estatística média* de um sistema que poderia estar em equilíbrio com um reservatório.

Apesar disso, o cálculo é extremamente útil por dois motivos principais:

1. Generalidade: muitos sistemas reais podem ser decompostos em modos normais de oscilação, cada um deles comportando-se como um oscilador harmônico independente. Nesse contexto, a aplicação do ensemble canônico a um único oscilador representa o estudo de *um modo típico* do sistema completo.
2. Simplicidade conceitual: o oscilador harmônico quântico tem um espectro de energia simples e bem conhecido, o que permite estudar de forma controlada conceitos como quantização de energia, função de partição e capacidade térmica quântica. Assim, embora o uso do ensemble canônico para um único oscilador quântico seja uma idealização, ele constitui um laboratório teórico perfeito para compreender os fundamentos da estatística quântica e para testar os limites entre os regimes clássico e quântico.

## Níveis de energia

Começamos lembrando que o oscilador harmônico quântico é um dos sistemas mais importantes e elegantes da física. Ele descreve uma partícula de massa  $m$  sujeita a uma força restauradora proporcional ao deslocamento, isto é,  $F = -kx$ , ou, equivalentemente, a um potencial harmônico

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2,$$

onde  $\omega = \sqrt{k/m}$  é a frequência angular natural do sistema. Ao resolver a equação de Schrödinger para esse potencial, obtemos uma sequência discreta e igualmente espaçada de níveis de energia:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Esses níveis têm algumas propriedades notáveis:

★ Quantização uniforme: a diferença entre dois níveis consecutivos é constante,

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega.$$

Isso significa que o oscilador só pode absorver ou emitir energia em "pacotes" de tamanho  $\hbar\omega$ .

★ Energia de ponto zero: mesmo no estado fundamental ( $n = 0$ ), a energia não é nula:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega.$$

Essa é uma consequência puramente quântica — a partícula nunca pode estar totalmente em repouso no mínimo do potencial, devido ao princípio da incerteza de Heisenberg. Em resumo, o espectro do oscilador harmônico quântico é formado por uma escada de níveis igualmente espaçados, começando em  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  e se estendendo indefinidamente. Essa estrutura simples torna o sistema um ponto de partida ideal para explorarmos conceitos de estatística quântica e funções de partição.

## Função de partição canônica

No ensemble canônico, a função de partição é definida como

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n},$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$ . Substituindo  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ , obtemos:

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}.$$

Podemos fatorar o termo que não depende de  $n$ :

$$Z(\beta) = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n.$$

Note que o fator dentro da soma é uma progressão geométrica com razão

$$x = e^{-\beta\hbar\omega}, \quad \text{onde } 0 < x < 1 \text{ para } \beta > 0.$$

A soma infinita de uma progressão geométrica é

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}.$$

Logo,

$$Z(\beta) = e^{-\beta\hbar\omega/2} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}.$$

Podemos escrever isso de forma mais simétrica usando o seno hiperbólico:

$$\sinh y = \frac{e^y - e^{-y}}{2}.$$

Com um pouco de álgebra:

$$\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)}.$$

Assim, a função de partição do oscilador harmônico quântico é

$$\boxed{Z(\beta) = \frac{1}{2 \sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}}.$$

## Energia média

Sabemos que, no ensemble canônico,

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

Para derivar isso de forma transparente, defino  $x^* \equiv \beta\hbar\omega$ . Assim,

$$\ln Z = -\frac{x^*}{2} - \ln(1 - e^{-x^*}).$$

Derivando em relação a  $x^*$ :

$$\frac{d}{dx^*} \ln Z = -\frac{1}{2} - \frac{d}{dx^*} \ln(1 - e^{-x^*}) = -\frac{1}{2} - \frac{e^{-x^*}}{1 - e^{-x^*}}.$$

Como  $x^* = \beta \hbar \omega$ , temos

$$\frac{d}{d\beta} = \frac{dx^*}{d\beta} \frac{d}{dx^*} = \hbar \omega \frac{d}{dx^*}.$$

Portanto,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \hbar \omega \left( -\frac{1}{2} - \frac{e^{-x^*}}{1 - e^{-x^*}} \right),$$

e então

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{e^{-x^*}}{1 - e^{-x^*}} \right).$$

Usando  $\frac{e^{-x^*}}{1 - e^{-x^*}} = \frac{1}{e^{x^*} - 1}$ ,

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}}.$$

É comum definir o número médio de ocupação

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1},$$

de modo que

$$\langle E \rangle = \hbar \omega \left( \langle n \rangle + \frac{1}{2} \right).$$

## Flutuações de energia e capacidade térmica

A variância da energia no ensemble canônico é dada por

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2.$$

Uma identidade útil mostra que

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sigma_E^2.$$

Portanto,

$$\sigma_E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{d\langle E \rangle}{d\beta}.$$

A partir de

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{x^*} - 1}, \quad x^* = \beta \hbar \omega,$$

temos

$$\frac{d\langle E \rangle}{d\beta} = \hbar \omega \frac{d}{d\beta} \left( \frac{1}{e^{x^*} - 1} \right) = \hbar \omega \frac{d}{dx^*} \left( \frac{1}{e^{x^*} - 1} \right) \frac{dx^*}{d\beta}.$$

Calculando as derivadas:

$$\frac{d}{dx^*} \left( \frac{1}{e^{x^*} - 1} \right) = -\frac{e^{x^*}}{(e^{x^*} - 1)^2}, \quad \frac{dx^*}{d\beta} = \hbar \omega.$$

Logo,

$$\frac{d\langle E \rangle}{d\beta} = -(\hbar\omega)^2 \frac{e^{x^*}}{(e^{x^*} - 1)^2}.$$

Assim,

$$\sigma_E^2 = (\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}.$$

A capacidade térmica é dada por

$$C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT}.$$

Usando a relação entre  $\beta$  e  $T$ ,

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

temos

$$C_V = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{d\langle E \rangle}{d\beta} = \frac{\sigma_E^2}{k_B T^2}.$$

Substituindo  $\sigma_E^2$  e escrevendo em termos de  $x^* = \beta\hbar\omega$ :

$$C_V = k_B x^{*2} \frac{e^{x^*}}{(e^{x^*} - 1)^2}, \quad x^* = \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

## Limites assintóticos

### Baixa temperatura ( $T \rightarrow 0$ , $x \rightarrow \infty$ )

Para  $x^* \gg 1$ , temos  $e^{x^*} \gg 1$  e

$$\frac{1}{e^{x^*} - 1} \approx e^{-x^*}.$$

Logo,

$$\langle E \rangle \approx \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-x^*} \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2}.$$

A energia tende ao valor de ponto zero. A capacidade térmica decai exponencialmente:

$$C_V \sim k_B x^{*2} e^{-x^*} \rightarrow 0.$$

### Alta temperatura ( $T \rightarrow \infty$ , $x^* \rightarrow 0$ )

Para  $x^* \ll 1$ , expandimos  $e^{x^*} - 1$  em série de Taylor:

$$e^{x^*} - 1 = x + \frac{x^{*2}}{2} + \frac{x^{*3}}{6} + \dots,$$

então

$$\frac{1}{e^{x^*} - 1} = \frac{1}{x^*} \frac{1}{1 + x^*/2 + \dots} \approx \frac{1}{x^*} \left( 1 - \frac{x^*}{2} + \dots \right) = \frac{1}{x^*} - \frac{1}{2} + \mathcal{O}(x^*).$$

Substituindo:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \left( \frac{1}{x^*} - \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar\omega}{x^*} = k_B T.$$

Assim, recuperamos o limite clássico:

$$\boxed{\langle E \rangle \xrightarrow{T \rightarrow \infty} k_B T.}$$

Para o calor específico:

$$C_V \approx k_B, \quad (x^* \ll 1),$$

confirmando o resultado da equipartição: cada oscilador contribui com  $k_B$  ao calor específico (energia cinética + potencial).

## Sistema de $N$ osciladores independentes

Se tivermos  $N$  osciladores independentes, a função de partição total é o produto:

$$Z_N = (Z_1)^N.$$

Tomando o logaritmo:

$$\ln Z_N = N \ln Z_1.$$

Assim,

$$\langle E \rangle_N = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = N \langle E \rangle_1,$$

e de modo análogo,

$$C_{V,N} = N C_{V,1}.$$

Em suma, vimos passo a passo como, a partir da soma sobre estados do oscilador quântico, obtemos  $Z(\beta)$ , derivamos  $\langle E \rangle$ , calculamos as flutuações e o calor específico, e verificamos os limites clássicos e quânticos. Este é um dos melhores exemplos de como o formalismo estatístico conecta mecânica quântica e termodinâmica.

### 5.3.3 Sistema de um spin $\frac{1}{2}$ em um campo magnético

#### Hamiltoniana e espectro

Considere um único spin  $\frac{1}{2}$  com momento magnético  $\mu$  (constante), acoplado a um campo magnético  $B$  ao longo do eixo  $z$ . O operador Hamiltoniano é

$$\hat{H} = -\mu B \hat{\sigma}_z,$$

onde  $\hat{\sigma}_z$  é a matriz de Pauli com autovalores  $s = \pm 1$ . Assim os autovalores de energia são

$$E_s = -\mu B s, \quad s = \pm 1,$$

ou explicitamente

$$E_{+1} = -\mu B \quad (\text{spin “para cima”}), \quad E_{-1} = +\mu B \quad (\text{spin “para baixo”}).$$

O operador magnetização (componente  $z$ ) é

$$\hat{M} = \mu \hat{\sigma}_z,$$

de modo que os autovalores de  $\hat{M}$  são  $M_s = \mu s$ .

### Função de partição

A função de partição canônica (a temperatura  $T$  e o campo  $B$  são parâmetros) é a soma sobre os estados:

$$Z(\beta, B) = \sum_{s=\pm 1} e^{-\beta E_s}.$$

Substituindo  $E_s = -\mu B s$  obtemos

$$Z(\beta, B) = \sum_{s=\pm 1} e^{-\beta(-\mu B s)} = \sum_{s=\pm 1} e^{\beta \mu B s}.$$

Calculando a soma explicitamente:

$$Z = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cosh(\beta \mu B).$$

Portanto

$$\boxed{Z(\beta, B) = 2 \cosh(\beta \mu B)}.$$

### Magnetização média por spin

A magnetização térmica média por spin é

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{s=\pm 1} M_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \sum_{s=\pm 1} \mu s e^{\beta \mu B s}.$$

Avaliamos o numerador:

$$\sum_{s=\pm 1} \mu s e^{\beta \mu B s} = \mu (e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}) = 2\mu \sinh(\beta \mu B).$$

Dividindo por  $Z = 2 \cosh(\beta\mu B)$  e usando  $\tanh x = \sinh x / \cosh x$ , segue

$$\boxed{\langle M \rangle = \mu \tanh(\beta\mu B)}.$$

### Magnetização via derivadas termodinâmicas

Mostramos agora o mesmo resultado usando relações termodinâmicas. A energia livre por spin é

$$F = -k_B T \ln Z.$$

A magnetização média pode ser obtida por

$$\langle M \rangle = - \left( \frac{\partial F}{\partial B} \right)_T.$$

Substituindo  $F$ :

$$\langle M \rangle = - \frac{\partial}{\partial B} (-k_B T \ln Z) = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B}.$$

Calculemos  $\partial \ln Z / \partial B$  passo a passo. Temos

$$\frac{\partial Z}{\partial B} = \frac{\partial}{\partial B} (e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}) = \beta\mu (e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}) = 2\beta\mu \sinh(\beta\mu B).$$

Portanto

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} = \beta\mu \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\cosh(\beta\mu B)} = \beta\mu \tanh(\beta\mu B).$$

Multiplicando por  $k_B T$  e lembrando  $\beta = 1/(k_B T)$  recuperamos

$$\langle M \rangle = \mu \tanh(\beta\mu B),$$

coerente com o cálculo direto.

### Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade diferencial é definida por

$$\chi_T \equiv \left( \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \right)_T.$$

Derivando  $\langle M \rangle = \mu \tanh(\beta\mu B)$  usando a regra da cadeia e a derivada  $\frac{d}{dx} \tanh x = \text{sech}^2 x$ , obtemos

$$\frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} = \mu \cdot \text{sech}^2(\beta\mu B) \cdot \frac{\partial}{\partial B}(\beta\mu B) = \mu \cdot \text{sech}^2(\beta\mu B) \cdot \beta\mu.$$

Logo

$$\boxed{\chi_T = \beta\mu^2 \text{sech}^2(\beta\mu B) = \frac{\mu^2 \beta}{\cosh^2(\beta\mu B)}}.$$

### Relação flutuação–dissipação

A **relação flutuação–dissipação** é um resultado fundamental da mecânica estatística. Ela expressa o fato de que a *resposta média* de um sistema a uma perturbação externa (dissipação) está diretamente relacionada às *flutuações espontâneas* da grandeza conjugada no equilíbrio térmico. No caso de um sistema magnético, a grandeza conjugada ao campo externo  $B$  é a magnetização  $M$ . Assim, a resposta do sistema a uma pequena variação de  $B$  — medida pela *suscetibilidade* magnética — está intimamente ligada às flutuações térmicas de  $M$  na ausência de perturbação. O que queremos demonstrar é que:

$$\chi_T = \beta(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2),$$

ou seja, a suscetibilidade  $\chi_T$  (resposta linear de  $\langle M \rangle$  ao campo  $B$ ) é proporcional à variância da magnetização no equilíbrio, com fator  $\beta = 1/(k_B T)$ .

#### Demonstração:

Começamos lembrando a definição da função de partição:

$$Z(\beta, B) = \sum_s e^{-\beta E_s(B)}.$$

Tomando a derivada de  $Z$  em relação ao campo magnético  $B$ :

$$\frac{\partial Z}{\partial B} = \sum_s \frac{\partial}{\partial B} e^{-\beta E_s} = \sum_s \left( -\beta \frac{\partial E_s}{\partial B} \right) e^{-\beta E_s}.$$

Mas sabemos que

$$\frac{\partial E_s}{\partial B} = -M_s,$$

pois a energia do estado  $s$  depende do acoplamento  $-M_s B$ . Assim:

$$\frac{\partial Z}{\partial B} = \beta \sum_s M_s e^{-\beta E_s} = \beta Z \langle M \rangle.$$

Derivando novamente:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial B^2} = \beta \sum_s \frac{\partial}{\partial B} (M_s e^{-\beta E_s}) = \beta \sum_s \left( -\beta M_s \frac{\partial E_s}{\partial B} \right) e^{-\beta E_s} = \beta^2 \sum_s M_s^2 e^{-\beta E_s} = \beta^2 Z \langle M^2 \rangle.$$

Agora consideramos a derivada de segunda ordem de  $\ln Z$ :

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial B} \right)^2 = \beta^2 (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2).$$

Sabemos que a magnetização média pode ser escrita como:

$$\langle M \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B}.$$

Logo, derivando novamente em relação a  $B$ :

$$\chi_T = \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B^2} = \beta (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2).$$

Este resultado mostra que a suscetibilidade — a *resposta linear* do sistema a uma variação externa de campo — é proporcional às flutuações térmicas da magnetização em equilíbrio. Mesmo na ausência de campo ( $B = 0$ ), se a magnetização flutua bastante (grandes variações de  $M$ ), a resposta do sistema a um campo aplicado será grande. Assim, o estudo das flutuações no equilíbrio fornece informações diretas sobre a capacidade de resposta do sistema a perturbações externas. Essa correspondência é uma manifestação geral do princípio de flutuação–dissipação, válido também para outras grandezas termodinâmicas além da magnetização (como energia, polarização, corrente etc.).

### Cálculo explícito de $\langle M^2 \rangle$

Para o nosso sistema:

$$\langle M^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{s=\pm 1} M_s^2 e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \sum_{s=\pm 1} \mu^2 e^{\beta \mu B s} = \mu^2 \frac{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}}{2 \cosh(\beta \mu B)} = \mu^2.$$

Portanto a variância é

$$\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 = \mu^2 - \mu^2 \tanh^2(\beta \mu B) = \mu^2 \operatorname{sech}^2(\beta \mu B),$$

e multiplicando por  $\beta$  obtemos exatamente  $\chi_T$  calculada antes:

$$\chi_T = \beta \mu^2 \operatorname{sech}^2(\beta \mu B).$$

### Limites e comentários físicos

- **Limite de campo fraco / alta temperatura** ( $\beta \mu B \ll 1$ ). Expansões para pequeno argumento:

$$\tanh x \approx x - \frac{x^3}{3} + \dots, \quad \operatorname{sech}^2 x \approx 1 - 2x^2 + \dots$$

Assim

$$\langle M \rangle \approx \mu \beta \mu B = \frac{\mu^2}{k_B T} B, \quad \chi_T \approx \beta \mu^2 = \frac{\mu^2}{k_B T}.$$

Para  $N$  spins independentes (não interagentes) temos  $Z_N = Z^N$ ,  $M_{\text{tot}} = N \langle M \rangle$  e  $\chi_{\text{tot}} = N \chi_T$ . O comportamento  $\chi \propto 1/T$  é a *lei de Curie*; a constante de Curie total é  $C = N \mu^2 / k_B$ .

- **Limite de campo forte / baixa temperatura** ( $\beta \mu B \gg 1$ ):  $\tanh(\beta \mu B) \rightarrow 1$  e  $\operatorname{sech}^2(\beta \mu B) \rightarrow 0$ , de modo que  $\langle M \rangle \rightarrow \mu$  (magnetização saturada por spin) e  $\chi_T \rightarrow 0$  (o sistema está saturado e deixa de responder linearmente ao campo).

- $\mathbf{B} = \mathbf{0}$  exatamente: por simetria  $\langle M \rangle = 0$  e  $\chi_T(B = 0) = \beta\mu^2 = \mu^2/(k_B T)$ .

### Energia livre e entropia

A energia livre por spin é

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln [2 \cosh(\beta\mu B)].$$

A entropia pode ser obtida por

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_B.$$

Calculamos essa derivada com cuidado. Escrevendo  $F = -k_B T \ln Z$ ,

$$S = - \left( -k_B \ln Z - k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Agora  $\partial \ln Z / \partial T$  pode ser escrito em termos de  $\partial \ln Z / \partial \beta$  usando  $\beta = 1/(k_B T)$ , de modo que

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{d\beta}{dT} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

Mas  $\partial \ln Z / \partial \beta = -\langle E \rangle$  (identidade padrão), logo

$$k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = k_B T \left( -\frac{1}{k_B T^2} \right) (-\langle E \rangle) = \frac{\langle E \rangle}{T} = \beta \langle E \rangle k_B.$$

Portanto obtemos a forma alternativa

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle).$$

Aplicando ao nosso caso específico:  $\ln Z = \ln [2 \cosh(\beta\mu B)]$  e

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \sum_{s=\pm 1} (-\mu B s) e^{\beta \mu B s} = -\mu B \tanh(\beta\mu B).$$

Logo

$$S = k_B \left( \ln [2 \cosh(\beta\mu B)] - \beta\mu B \tanh(\beta\mu B) \right).$$

Verificações de limites:

- $\beta \rightarrow 0$  (alta temperatura):  $\ln [2 \cosh(\beta\mu B)] \rightarrow \ln 2$  e  $\beta\mu B \tanh(\beta\mu B) \rightarrow 0$ , então  $S \rightarrow k_B \ln 2$ , que é a entropia de um spin  $\frac{1}{2}$  livre (duas microestados igualmente prováveis).
- $\beta\mu B \rightarrow \infty$  (baixa temperatura e campo orientado):  $\ln [2 \cosh(\beta\mu B)] \sim \beta\mu B$  e  $\beta\mu B \tanh(\beta\mu B) \sim \beta\mu B$ , logo  $S \rightarrow 0$  (estado fundamental não degenerado dominando).

## Resumo das expressões principais

$$\begin{aligned}
 Z(\beta, B) &= 2 \cosh(\beta\mu B), \\
 \langle M \rangle &= \mu \tanh(\beta\mu B), \\
 \chi_T &= \beta\mu^2 \operatorname{sech}^2(\beta\mu B), \\
 F &= -k_B T \ln[2 \cosh(\beta\mu B)], \\
 S &= k_B \left( \ln[2 \cosh(\beta\mu B)] - \beta\mu B \tanh(\beta\mu B) \right).
 \end{aligned}$$

## Observação sobre $N$ spins independentes

Para um conjunto de  $N$  spins  $\frac{1}{2}$  independentes (sem interação entre eles), as quantidades por spin acima se multiplicam por  $N$ . Em particular

$$Z_N = Z^N = (2 \cosh(\beta\mu B))^N, \quad M_{\text{tot}} = N\mu \tanh(\beta\mu B), \quad \chi_{\text{tot}} = N\beta\mu^2 \operatorname{sech}^2(\beta\mu B).$$

### 5.3.4 Gás ideal clássico em um campo gravitacional uniforme

Considere  $N$  partículas clássicas de massa  $m$  confinadas a um volume  $V$  e sujeitas a um campo gravitacional uniforme  $\mathbf{g}$  na direção  $z$ . A energia de cada partícula é

$$\varepsilon_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + mgz_i,$$

onde  $\mathbf{p}_i$  é o momento da partícula  $i$  e  $z_i$  sua posição vertical. A energia total do sistema é

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N mgz_i.$$

No **ensemble canônico**, o sistema está em contato com um reservatório térmico à temperatura  $T$ . A função de partição canônica é definida como

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + mgz_i \right) \right],$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$  e o fator  $1/N!$  leva em conta a indistinguibilidade das partículas.

Como as partículas são independentes, a integral sobre o espaço de fases se separa em  $N$  fatores idênticos:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \left[ \frac{1}{h^3} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} e^{-\beta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz \right)} \right]^N.$$

**Integral sobre os momentos:** a energia cinética é quadrática em  $\mathbf{p}$ , portanto a integral é

gaussiana:

$$\int d^3\mathbf{p} e^{-\beta\mathbf{p}^2/(2m)} = \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\beta p_x^2/(2m)} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\beta p_y^2/(2m)} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\beta p_z^2/(2m)}.$$

Cada integral unidimensional é  $\sqrt{2\pi mk_B T}$ , portanto

$$\int d^3\mathbf{p} e^{-\beta\mathbf{p}^2/(2m)} = (2\pi mk_B T)^{3/2}.$$

**Integral sobre as posições:** supondo que o recipiente tem área transversal  $A$  e altura  $L$ , temos  $z \in [0, L]$  e  $x, y \in [0, \sqrt{A}]$ . Assim,

$$\int d^3\mathbf{r} e^{-\beta mgz} = \int_0^{\sqrt{A}} dx \int_0^{\sqrt{A}} dy \int_0^L dz e^{-\beta mgz} = A \int_0^L dz e^{-\beta mgz}.$$

A integral sobre  $z$  é direta:

$$\int_0^L dz e^{-\beta mgz} = \frac{1 - e^{-\beta mgL}}{\beta mg}.$$

**Partição canônica final:** combinando os resultados, obtemos

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \left[ \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2} A}{h^3} \frac{1 - e^{-\beta mgL}}{\beta mg} \right]^N.$$

**Energia média:** no ensemble canônico, a energia média é

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T, V).$$

Primeiro, para uma única partícula, definimos

$$Z_1(T) = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2} A}{h^3} \frac{1 - e^{-\beta mgL}}{\beta mg}.$$

Então

$$\ln Z_N(T, V) = \ln \frac{Z_1^N}{N!} = N \ln Z_1 - \ln N!.$$

Derivando em relação a  $\beta$ :

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = N \left[ \frac{3}{2\beta} + \frac{mgL}{e^{\beta mgL} - 1} \right].$$

Portanto, a energia média total é

$$\langle E \rangle = N \left( \frac{3}{2} k_B T + \frac{mgL}{e^{\beta mgL} - 1} \right),$$

onde o primeiro termo corresponde à energia cinética média por partícula e o segundo à energia potencial média no campo gravitacional.

**Entropia:** a entropia do sistema no ensemble canônico é definida como

$$S = k_B (\ln Z_N + \beta \langle E \rangle).$$

Substituindo  $Z_N$  e  $\langle E \rangle$ , temos

$$S = k_B \left\{ \ln \frac{1}{N!} \left[ \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} A}{h^3} \frac{1 - e^{-\beta mgL}}{\beta mg} \right]^N + \beta N \left( \frac{3}{2} k_B T + \frac{mgL}{e^{\beta mgL} - 1} \right) \right\}.$$

Usando a aproximação de Stirling  $\ln N! \approx N \ln N - N$  para grandes  $N$ , obtemos

$$S \approx N k_B \left[ \ln \left( \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} A}{h^3} \frac{1 - e^{-\beta mgL}}{\beta mg N} \right) + 1 + \frac{3}{2} + \frac{\beta mgL}{e^{\beta mgL} - 1} \right].$$

Dessa forma, a entropia cresce com a temperatura  $T$  e depende do volume efetivo  $V_{\text{eff}} = A \frac{1 - e^{-\beta mgL}}{\beta mg}$  acessível às partículas no campo gravitacional. Algumas considerações importantes:

- Para  $L \rightarrow 0$  (recipiente muito raso), a contribuição do campo gravitacional para a entropia desaparece e recuperamos a entropia do gás ideal clássico sem campo.
- Para  $k_B T \gg mgL$  (alta temperatura ou campo fraco), podemos expandir  $1 - e^{-\beta mgL} \approx \beta mgL$  e novamente obtemos a entropia do gás ideal em volume  $V = AL$ .
- Para  $k_B T \ll mgL$  (baixa temperatura ou campo forte), o volume efetivo acessível às partículas é reduzido, diminuindo a entropia.

Assim, a entropia fornece uma medida do número de microestados acessíveis às partículas considerando tanto o espaço de momentos quanto o espaço de posições modificado pelo potencial gravitacional. Esse exemplo ilustra como o ensemble canônico conecta função de partição, energia média e entropia, permitindo compreender os efeitos de potenciais externos sobre o comportamento termodinâmico.

### 5.3.5 Sistema de rotadores clássicos

Considere  $N$  moléculas diatômicas clássicas, cada uma livre para girar em três dimensões. Cada molécula possui três momentos de inércia principais,  $I_x, I_y, I_z$ , correspondentes aos eixos principais da molécula. A energia rotacional de uma única molécula é dada por

$$\varepsilon_i = \frac{L_{ix}^2}{2I_x} + \frac{L_{iy}^2}{2I_y} + \frac{L_{iz}^2}{2I_z},$$

onde  $L_{i\alpha}$  são os componentes do momento angular da molécula  $i$  ao longo do eixo  $\alpha = x, y, z$ . A energia total do sistema é

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i.$$

No **ensemble canônico**, o sistema está em contato com um reservatório térmico à temperatura  $T$ , e a função de partição rotacional do sistema é definida como

$$Z_{\text{rot}}(T) = \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 L_i \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right],$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$  e  $h$  é a constante de Planck (necessária para tornar a função de partição adimensional, mesmo no caso clássico).

**Separação das integrais:** como os rotadores são independentes, a integral sobre o espaço de momentos angulares se separa em  $N$  fatores idênticos:

$$Z_{\text{rot}}(T) = \left[ \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dL_x dL_y dL_z \exp \left( -\beta \left( \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z} \right) \right) \right]^N.$$

**Integrais gaussianas unidimensionais:** cada integral sobre  $L_\alpha$  é do tipo

$$\int_{-\infty}^{\infty} dL_\alpha \exp \left( -\frac{\beta L_\alpha^2}{2I_\alpha} \right) = \sqrt{\frac{2\pi I_\alpha}{\beta}} = \sqrt{2\pi I_\alpha k_B T}.$$

Como os três eixos são independentes, a integral tridimensional para uma molécula é o produto:

$$\int d^3 L e^{-\beta \varepsilon} = \sqrt{2\pi I_x k_B T} \sqrt{2\pi I_y k_B T} \sqrt{2\pi I_z k_B T} = (2\pi k_B T)^{3/2} \sqrt{I_x I_y I_z}.$$

Portanto, a função de partição total do sistema com  $N$  moléculas é

$$Z_{\text{rot}}(T) = \left[ \frac{(2\pi k_B T)^{3/2} \sqrt{I_x I_y I_z}}{h^3} \right]^N.$$

**Energia média rotacional:** no ensemble canônico, a energia média é obtida por

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{rot}}(T).$$

Como  $\ln Z_{\text{rot}} = N \ln [(2\pi k_B T)^{3/2} \sqrt{I_x I_y I_z} / h^3]$ , derivando em relação a  $\beta$ :

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

mostrando a **equipartição de energia clássica**, em que cada grau de liberdade rotacional contribui com  $\frac{1}{2} k_B T$  para a energia média.

**Entropia rotacional:** a entropia do sistema é calculada a partir da função de partição e da energia média:

$$S_{\text{rot}} = k_B (\ln Z_{\text{rot}} + \beta \langle E \rangle) = k_B N \left[ \frac{3}{2} + \ln \frac{(2\pi k_B T)^{3/2} \sqrt{I_x I_y I_z}}{h^3} \right].$$

**Passos detalhados e interpretações:**

- A integral de cada grau de liberdade rotacional é gaussiana e converge para todas as temperaturas clássicas.
- A separação da integral em  $N$  fatores reflete a *independência das moléculas* (não há interação entre rotadores neste modelo clássico).
- O resultado  $\langle E \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T$  confirma que a energia rotacional média depende apenas da temperatura e do número de moléculas, não dos momentos de inércia individual.
- A entropia rotacional aumenta com a temperatura, refletindo o aumento do número de microestados acessíveis à medida que os momentos angulares podem variar mais livremente.

Este exemplo ilustra de forma completa como o **ensemble canônico clássico** permite derivar propriedades termodinâmicas de sistemas rotacionais, conectando função de partição, energia média e entropia, de forma detalhada e rigorosa.

**5.3.6 Gás ideal clássico com fraca interação**

Considere  $N$  partículas clássicas de massa  $m$  em um volume  $V$ , sujeitas a uma interação pairwise fraca  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ , de modo que a energia total do sistema seja

$$E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j).$$

No **ensemble canônico**, o sistema está em contato com um reservatório térmico à temperatura  $T$ . A função de partição canônica é

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right],$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$  e o fator  $1/N!$  leva em conta a indistinguibilidade das partículas.

**Separação das integrais:** como a energia cinética depende apenas dos momentos, podemos separar a integral:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{p}_i e^{-\beta \sum_i \mathbf{p}_i^2 / (2m)}}_{\text{integral sobre os momentos}} \underbrace{\int \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{r}_i e^{-\beta \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}}_{\text{integral configuracional } Q_N(T, V)}.$$

**Integral sobre os momentos:** cada integral é gaussiana:

$$\int d^3 \mathbf{p}_i e^{-\beta \mathbf{p}_i^2 / (2m)} = \int_{-\infty}^{\infty} dp_{ix} e^{-\beta p_{ix}^2 / (2m)} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{iy} e^{-\beta p_{iy}^2 / (2m)} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{iz} e^{-\beta p_{iz}^2 / (2m)} = (2\pi m k_B T)^{3/2}.$$

Portanto,

$$\int \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{p}_i e^{-\beta \sum_i \mathbf{p}_i^2 / (2m)} = (2\pi m k_B T)^{3N/2}.$$

**Integral configuracional:** para interações fracas,  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \ll k_B T$ , usamos a expansão de Mayer. Vamos explicar mais detalhadamente isso:

Um dos pontos de partida é a definição da chamada função de Mayer:

$$f_{ij} \equiv 1 - e^{-\beta U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)},$$

Na integral configuracional temos o seguinte termo :

$$e^{-\beta \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}.$$

Usando que o exponencial de uma soma é o produto dos exponenciais,

$$e^{-\beta \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)} = \prod_{i<j} e^{-\beta U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}.$$

e a definição da função de Mayer temos:

$$f_{ij} \equiv 1 - e^{-\beta U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)} \Rightarrow e^{-\beta U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)} = 1 - f_{ij},$$

Combinando estas equações obtemos finalmente:

$$e^{-\beta \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)} = \prod_{i<j} (1 - f_{ij}).$$

Para interações fracas,  $f_{ij} \approx \beta U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ , e o produto pode ser expandido como

$$\prod_{i<j} (1 - f_{ij}) \approx 1 - \sum_{i<j} f_{ij}.$$

Assim, a integral configuracional torna-se

$$Q_N \approx \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[ 1 - \sum_{i<j} f_{ij} \right],$$

onde o primeiro termo recupera o gás ideal ( $Q_N^{(0)} = V^N$ ) e o segundo fornece a primeira correção devida às interações, levando naturalmente à expansão em séries viriais. Como  $f_{ij}$  depende apenas da distância  $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , a integral sobre todas as partículas exceto  $i$  e  $j$  dá  $V^{N-2}$ . Definindo o **primeiro coeficiente de Mayer**:

$$B(T) \equiv \frac{1}{2} \int_V d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) \approx \frac{\beta}{2} \int_V d^3 \mathbf{r} U(\mathbf{r}),$$

obtemos

$$Q_N(T, V) \approx V^N \left( 1 - \frac{N(N-1)}{V} B(T) \right).$$

Portanto, a função de partição canônica aproximada é

$$Z_N(T, V) \approx \frac{(2\pi m k_B T)^{3N/2}}{h^{3N} N!} V^N \left( 1 - \frac{N(N-1)}{V} B(T) \right).$$

**Energia média:** no ensemble canônico,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T, V) = \underbrace{\frac{3}{2} N k_B T}_{\text{cinética}} + \underbrace{\frac{N(N-1)}{V} \frac{\partial B(T)}{\partial \beta}}_{\text{potencial}}.$$

**Entropia:** a entropia no ensemble canônico é definida como

$$S = k_B (\ln Z_N + \beta \langle E \rangle).$$

Substituindo a função de partição aproximada

$$Z_N(T, V) \approx \frac{(2\pi m k_B T)^{3N/2} V^N}{h^{3N} N!} \left( 1 - \frac{N(N-1)}{V} B(T) \right),$$

e a energia média

$$\langle E \rangle \approx \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N(N-1)}{V} \frac{\partial B(T)}{\partial \beta},$$

obtemos

$$S \approx k_B \left[ \ln \frac{(2\pi m k_B T)^{3N/2} V^N}{h^{3N} N!} + \ln \left( 1 - \frac{N(N-1)}{V} B(T) \right) + \beta \frac{3}{2} N k_B T + \beta \frac{N(N-1)}{V} \frac{\partial B(T)}{\partial \beta} \right].$$

**Expansões para grandes  $N$  e interações fracas:**

- Usando a aproximação de Stirling:

$$\ln N! \approx N \ln N - N,$$

temos

$$\ln \frac{V^N}{N!} \approx N \ln \frac{V}{N} + N.$$

- Para interações fracas,  $\frac{N(N-1)}{V} B(T) \ll 1$ , podemos expandir:

$$\ln \left( 1 - \frac{N(N-1)}{V} B(T) \right) \approx -\frac{N(N-1)}{V} B(T).$$

Substituindo essas aproximações, a entropia fica

$$S \approx k_B \left[ N \ln \frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3 N} + N + \beta \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N(N-1)}{V} B(T) + \beta \frac{N(N-1)}{V} \frac{\partial B(T)}{\partial \beta} \right].$$

#### Análise da dependência com $N$ :

- O termo  $N \ln(V/N)$  e  $N$  correspondem à entropia translacional do gás ideal e crescem linearmente com  $N$ , caracterizando a extensividade da entropia.
- O termo  $N(N-1)B(T)/V$  representa a correção devido à interação entre pares de partículas. Para  $N \gg 1$ , podemos aproximar  $N(N-1) \approx N^2$ , então este termo cresce como  $N^2/V$ , tornando-se importante em densidades mais altas.
- A contribuição de  $\beta \frac{\partial B}{\partial \beta}$  também cresce aproximadamente como  $N^2/V$ , mostrando que as interações diminuem levemente a entropia em relação ao gás ideal (para interações atrativas  $B(T) < 0$  a entropia aumenta, e para repulsivas  $B(T) > 0$  a entropia diminui).
- Em resumo, a entropia é extensiva no limite de gás ideal e apresenta uma correção não-extensiva (proporcional a  $N^2/V$ ) devido às interações pairwise fracas.

Essa análise mostra como a função de partição canônica permite conectar explicitamente a dependência da entropia com  $N$ ,  $V$ ,  $T$  e a intensidade das interações entre partículas. Em resumo, este exemplo mostra como o ensemble canônico nos permite tratar, de forma sistemática, as interações fracas em sistemas clássicos. No limite  $U \rightarrow 0$ , recuperamos o comportamento do gás ideal clássico. Já para interações atrativas suaves ( $U < 0$ ), o segundo coeficiente virial  $B(T)$  torna-se negativo, indicando uma leve diminuição da energia média e uma redução correspondente da entropia. Essa formulação representa o primeiro passo da expansão virial e estabelece uma conexão direta entre a termodinâmica macroscópica e as interações microscópicas entre pares de partículas, com todas as passagens matemáticas claramente evidenciadas.

#### 5.3.7 Sistema de dois spins $\frac{1}{2}$ acoplados (dímero de Heisenberg)

Neste ponto, já analisamos o comportamento de um único spin em campo magnético. Agora quero mostrar um exemplo um pouco mais elaborado, mas ainda totalmente resolvível: o caso de **dois spins interagentes**. Este sistema é suficientemente simples para ser resolvido analiticamente, e ao mesmo tempo contém a essência do que ocorre em sólidos magnéticos, onde os spins interagem entre si.

##### Hamiltoniano e interpretação física

Consideremos dois spins  $S_1$  e  $S_2$ , cada um com spin  $\frac{1}{2}$ , acoplados via uma interação de troca do tipo Heisenberg e submetidos a um campo magnético uniforme  $B$  ao longo de  $z$ . O Hamiltoniano é

$$\hat{H} = -J \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 - \mu B (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}), \quad (5.1)$$

onde  $J$  é a constante de acoplamento (positiva para interação ferromagnética e negativa para antiferromagnética), e  $\mu$  é o momento magnético associado a cada spin.

O primeiro termo descreve a tendência dos spins a se alinharem (ou anti-alinharem) entre si; o segundo termo representa a interação com o campo externo.

### Base de estados e espectro de energia

O produto tensorial dos dois espaços de spin  $\frac{1}{2}$  tem dimensão 4. Convenientemente, podemos reescrever a base em termos dos estados de spin total  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ , que podem assumir  $S = 1$  (tripletos) ou  $S = 0$  (singlete). Recordo que:

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{S}}^2 - \hat{\mathbf{S}}_1^2 - \hat{\mathbf{S}}_2^2) = \frac{1}{2} \left[ S(S+1) - \frac{3}{2} \right].$$

Assim, os autovalores do operador  $\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$  são:

$$\begin{cases} +\frac{1}{4}, & (S=1) \text{ tripletos,} \\ -\frac{3}{4}, & (S=0) \text{ singlete.} \end{cases}$$

O campo  $B$  atua sobre a projeção  $M_S$  do spin total, com  $M_S = -1, 0, +1$  para o triplo, e  $M_S = 0$  para o singlete. Portanto, as energias dos quatro estados são:

| Estado                | Degenerescência | Energia $E$                |
|-----------------------|-----------------|----------------------------|
| $ S=1, M_S=+1\rangle$ | 1               | $E = -\frac{J}{4} - \mu B$ |
| $ S=1, M_S=0\rangle$  | 1               | $E = -\frac{J}{4}$         |
| $ S=1, M_S=-1\rangle$ | 1               | $E = -\frac{J}{4} + \mu B$ |
| $ S=0, M_S=0\rangle$  | 1               | $E = +\frac{3J}{4}$        |

(Observe que aqui usei a convenção  $H = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ , de modo que  $J > 0$  favorece alinhamento, isto é, ferromagnetismo.)

### Função de partição canônica

A função de partição do sistema é simplesmente a soma das contribuições de todos os estados acessíveis:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{\beta J/4} (e^{\beta \mu B} + 1 + e^{-\beta \mu B}) + e^{-3\beta J/4}. \quad (5.2)$$

Agrupando convenientemente:

$$Z = e^{\beta J/4} [1 + 2 \cosh(\beta \mu B)] + e^{-3\beta J/4}. \quad (5.3)$$

Essa expressão será a base para calcularmos todas as propriedades termodinâmicas.

### Energia média e calor específico

A energia média segue da relação usual:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (5.4)$$

Derivando explicitamente, obtemos:

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \left[ \frac{J}{4} e^{\beta J/4} (1 + 2 \cosh(\beta \mu B)) - \frac{3J}{4} e^{-3\beta J/4} + 2\mu B e^{\beta J/4} \sinh(\beta \mu B) \right]. \quad (5.5)$$

Em  $B = 0$ , o termo de campo desaparece e fica (corrigido o fator 3 no numerador):

$$\langle E \rangle_{B=0} = -\frac{3J}{4} \frac{e^{\beta J/4} - e^{-3\beta J/4}}{3e^{\beta J/4} + e^{-3\beta J/4}}.$$

Note que:

- No limite de alta temperatura ( $\beta J \ll 1$ ),  $\langle E \rangle \approx 0$ , indicando equiprobabilidade. - No limite de baixa temperatura ( $T \rightarrow 0$ ): - Se  $J > 0$  (ferromagnético), o estado fundamental é triplo ( $E = -J/4$ ); - Se  $J < 0$  (antiferromagnético), o estado fundamental é o singleto ( $E = +3J/4$ ).

O calor específico segue de  $C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$  e pode ser avaliado numericamente para mostrar o típico pico de Schottky devido à excitação entre os dois níveis principais.

### Magnetização e suscetibilidade

A magnetização média é dada por:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} = \frac{2\mu e^{\beta J/4} \sinh(\beta \mu B)}{e^{\beta J/4} [1 + 2 \cosh(\beta \mu B)] + e^{-3\beta J/4}}.$$

No regime de campo fraco ( $\beta \mu B \ll 1$ ), a expansão de  $\sinh$  e  $\cosh$  leva a:

$$\langle M \rangle \approx \frac{2\mu^2 \beta B e^{\beta J/4}}{3e^{\beta J/4} + e^{-3\beta J/4}},$$

de onde podemos extrair a suscetibilidade:

$$\chi = \left. \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{2\mu^2 \beta e^{\beta J/4}}{3e^{\beta J/4} + e^{-3\beta J/4}}.$$

A forma da função  $\chi(T)$  revela um comportamento Curie-Weiss efetivo em baixas temperaturas, com saturação no regime ferromagnético. Gosto muito deste exemplo porque ele mostra,

de maneira extremamente clara, como o ensemble canônico lida com *níveis de energia discretos e degenerados*, e como a temperatura controla a ocupação relativa entre eles. Em temperaturas muito baixas, o sistema ocupa o estado de menor energia (singleto ou tripleto, dependendo do sinal de  $J$ ). À medida que a temperatura cresce, as excitações térmicas populam o outro nível, produzindo um pico no calor específico — o chamado *pico de Schottky*, típico de sistemas de dois níveis. Além disso, este dímero de spins é o *protótipo de um modelo de Heisenberg* e estabelece uma ponte entre o problema de um único spin e os modelos de magnetismo coletivo (como Ising ou Heisenberg em redes). É um excelente exemplo para discutir o papel da interação no ensemble canônico e como a correlação entre dois graus de liberdade já enriquece a termodinâmica.

### 5.3.8 O Ensemble Canônico e o Tamanho Finito do Termômetro

Este problema fundamental na Mecânica Estatística explora a dinâmica de um sistema  $S$  em contato térmico com um reservatório  $R$  (o termômetro), onde o conjunto total  $S + R$  é isolado e descrito pelo ensemble microcanônico com energia total fixa  $E_T$ . O objetivo central é ir além da idealização do reservatório infinito e investigar as consequências de um reservatório de tamanho finito. Ao derivarmos a distribuição de probabilidade  $P(E)$  para a energia do sistema  $S$ , utilizamos a expansão da entropia  $S_R(E_R)$  em série de Taylor até a segunda ordem em torno da energia total  $E_T$ . Essa expansão revela que  $P(E)$  é composta pelo termo exponencial padrão do ensemble canônico ( $\propto e^{-E/k_B T}$ ) e um termo de correção quadrático ( $\propto e^{-E^2/(...C_R)}$ ) que depende explicitamente do calor específico  $C_R$  do reservatório. A presença deste termo quadrático demonstra que o conceito de temperatura é uma aproximação estatística, e que um termômetro finito não é capaz de manter sua temperatura perfeitamente constante durante as trocas de energia, atenuando as flutuações de energia do sistema  $S$  de forma mais acentuada do que o previsto pelo modelo canônico ideal.

#### (a) Probabilidade de energia do sistema

Como o conjunto total  $S + R$  é isolado, o número de microestados acessíveis é constante para energia total  $E_T$ . A probabilidade de o sistema ter energia  $E$  é proporcional ao número de estados do reservatório compatíveis com essa energia:

$$P(E) \propto \Omega_R(E_T - E).$$

O fator de proporcionalidade será determinado posteriormente pela normalização de  $P(E)$ .

### (b) Expansão da entropia do reservatório

Definindo a entropia do reservatório como  $S_R(E_R) = k_B \ln \Omega_R(E_R)$ , expandimos em série de Taylor em torno de  $E_R = E_T$ :

$$S_R(E_T - E) = S_R(E_T) - E \left( \frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right)_{E_T} + \frac{E^2}{2} \left( \frac{\partial^2 S_R}{\partial E_R^2} \right)_{E_T} + \dots$$

### (c) Identificação das derivadas termodinâmicas

Usando as relações termodinâmicas usuais:

$$\frac{\partial S_R}{\partial E_R} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial^2 S_R}{\partial E_R^2} = -\frac{1}{T^2 C_R},$$

onde  $C_R = \left( \frac{\partial E_R}{\partial T} \right)_V$  é o calor específico do reservatório.

Substituindo na expansão:

$$S_R(E_T - E) = S_R(E_T) - \frac{E}{T} - \frac{E^2}{2T^2 C_R} + \dots$$

### (d) Forma da distribuição de probabilidade

A probabilidade  $P(E)$  é proporcional a  $\Omega_R(E_T - E)$ , logo:

$$P(E) \propto \exp \left[ \frac{S_R(E_T - E)}{k_B} \right].$$

Substituindo a expansão anterior:

$$P(E) \propto \exp \left[ -\frac{E}{k_B T} - \frac{E^2}{2k_B T^2 C_R} + \dots \right].$$

O termo linear em  $E$  é exatamente o do **ensemble canônico**. O termo quadrático representa a **correção devido ao tamanho finito do termômetro**.

### (e) Interpretação física

- Quando o reservatório é grande,  $C_R \rightarrow \infty$ , o termo quadrático se torna desprezível e recuperamos a distribuição canônica:

$$P(E) \propto e^{-E/(k_B T)}.$$

- Para um reservatório finito, o termo adicional suprime as flutuações grandes de energia, tornando a distribuição ligeiramente mais estreita.
- A presença desse termo indica que o sistema e o termômetro *influenciam-se mutuamente*:

o termômetro tem sua própria flutuação de temperatura, e o conceito de temperatura bem definida se torna aproximado.

## (f) Correlação das flutuações

Do termo quadrático podemos estimar a variância da energia:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \approx k_B T^2 C_R.$$

Logo, quanto menor o calor específico do termômetro, maiores as flutuações de temperatura que o sistema “vê”.

Este resultado mostra que o **ensemble canônico é uma aproximação** válida apenas quando o termômetro é suficientemente grande para manter a temperatura praticamente constante. Para sistemas pequenos ou banhos térmicos finitos, o termo de correção de segunda ordem deve ser incluído, e a temperatura se torna uma variável estatística com flutuações de ordem  $1/\sqrt{C_R}$ .

### 5.3.9 Equação de Campo Médio do Modelo de Ising com acoplamento de Longo Alcance

O modelo de Ising é um dos pilares da mecânica estatística, servindo como protótipo para o estudo de transições de fase e fenômenos críticos. Ele descreve um sistema de  $N$  spins  $s_i = \pm 1$ , dispostos em uma rede, que interagem entre si e com um campo externo  $h$ .

Quando a interação é de *longo alcance* e idêntica entre todos os pares de spins,

$$J_{ij} = \frac{J}{N},$$

a energia total permanece extensiva, pois o fator  $1/N$  compensa o número  $N(N-1)/2$  de interações possíveis. Esse caso é ideal para introduzir a **aproximação de campo médio**, que fornece uma descrição auto-consistente da magnetização de equilíbrio.

Nosso objetivo é obter, passo a passo, a equação de auto-consistência

$$m = \tanh(\beta J m + \beta h),$$

a partir do Hamiltoniano e da função de partição canônica.

## Hamiltoniano do Sistema

O Hamiltoniano é dado por

$$H = - \sum_{i < j} J_{ij} s_i s_j - h \sum_{i=1}^N s_i. \quad (5.6)$$

Com  $J_{ij} = J/N$ , temos

$$H = -\frac{J}{N} \sum_{i<j} s_i s_j - h \sum_{i=1}^N s_i.$$

Definimos a magnetização total:

$$M = \sum_{i=1}^N s_i.$$

Queremos reescrever a soma de interação em função de  $M$ . Note que:

$$M^2 = \left( \sum_{i=1}^N s_i \right)^2 = \sum_{i=1}^N s_i^2 + 2 \sum_{i<j} s_i s_j. \quad (5.7)$$

Como  $s_i^2 = 1$ , segue que:

$$M^2 = N + 2 \sum_{i<j} s_i s_j \quad \Rightarrow \quad \sum_{i<j} s_i s_j = \frac{1}{2}(M^2 - N).$$

Substituindo isso no Hamiltoniano:

$$H = -\frac{J}{N} \cdot \frac{1}{2}(M^2 - N) - hM = -\frac{J}{2N}M^2 + \frac{J}{2} - hM. \quad (5.8)$$

O termo constante  $J/2$  pode ser omitido, pois ele não influencia observáveis termodinâmicos relativos (é apenas um deslocamento da energia).

## Função de Partição Canônica

A função de partição no conjunto canônico é:

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta H(\{s_i\})}.$$

Usando a dependência de  $H$  apenas na magnetização  $M$ , podemos agrupar microestados com a mesma  $M$ :

$$Z = \sum_M g(M) e^{-\beta H(M)},$$

onde  $g(M)$  é a degenerescência, isto é, o número de configurações com magnetização  $M$ .

## Degenerescência combinatória

Como  $M = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$  e  $N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$ , temos

$$N_{\uparrow} = \frac{N + M}{2}, \quad N_{\downarrow} = \frac{N - M}{2}.$$

Logo, o número de configurações com magnetização  $M$  é

$$g(M) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \binom{N}{\frac{N+M}{2}}.$$

## Substituição no Hamiltoniano

A energia correspondente a uma magnetização  $M$  é:

$$H(M) = -\frac{J}{2N}M^2 - hM.$$

Assim,

$$Z = \sum_{M=-N, -N+2, \dots, N} \binom{N}{\frac{N+M}{2}} \exp \left[ \beta \frac{J}{2N} M^2 + \beta h M \right].$$

## Aproximação no Limite Termodinâmico

Para  $N \rightarrow \infty$ , introduzimos a magnetização por spin  $m = M/N$ , com  $m \in [-1, 1]$ .

Reescrevemos:

$$Z = \sum_m g(m) e^{N\beta(\frac{J}{2}m^2 + hm)}.$$

## Aproximação de Stirling para $g(M)$

Para grandes  $N$ , usamos

$$\ln N! \approx N \ln N - N.$$

Assim:

$$\begin{aligned} \ln g(M) &= \ln \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!} \\ &\approx N \ln N - N - \left[ \frac{N+M}{2} \ln \frac{N+M}{2} - \frac{N+M}{2} \right] - \left[ \frac{N-M}{2} \ln \frac{N-M}{2} - \frac{N-M}{2} \right]. \end{aligned} \quad (5.9)$$

(5.10)

Simplificando e dividindo por  $N$ :

$$\frac{1}{N} \ln g(M) \approx -\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} - \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} = s(m), \quad (5.11)$$

onde  $s(m)$  é a **entropia por spin** (em unidades de  $k_B = 1$ ).

Portanto:

$$g(m) \approx e^{Ns(m)}.$$

## Forma contínua e método do ponto de sela

O somatório sobre  $M$  pode ser aproximado por uma integral contínua em  $m$ :

$$Z \approx \int_{-1}^1 e^{N[s(m) + \beta \frac{J}{2} m^2 + \beta h m]} dm.$$

No limite  $N \rightarrow \infty$ , a integral é dominada pelo ponto de máximo do argumento exponencial:

$$Z \approx e^{N f(m^*)}, \quad \text{com } f(m) = s(m) + \beta \frac{J}{2} m^2 + \beta h m,$$

e  $m^*$  satisfaz

$$\left. \frac{df}{dm} \right|_{m=m^*} = 0.$$

## Derivação da Equação de Auto-consistência

Calculamos a derivada:

$$\frac{df}{dm} = s'(m) + \beta J m + \beta h.$$

No equilíbrio:

$$s'(m^*) = -\beta(Jm^* + h).$$

## Derivando $s'(m)$

De

$$s(m) = -\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} - \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2},$$

temos

$$s'(m) = -\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{2} - \frac{1+m}{2} \cdot \frac{1}{1+m} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-m}{2} + \frac{1-m}{2} \cdot \frac{1}{1-m} \quad (5.12)$$

$$= -\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-m}{2} = -\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m}. \quad (5.13)$$

Logo:

$$-\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} = -\beta(Jm + h) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} = \beta(Jm + h).$$

Aplicando a função inversa da tangente hiperbólica:

$$\text{arctanh}(m) = \beta(Jm + h),$$

ou de forma equivalente,

$$m = \tanh(\beta J m + \beta h), \quad (5.14)$$

que é a **equação de auto-consistência do campo médio**.

## Análise da Transição de Fase

Sem campo externo ( $h = 0$ ):

$$m = \tanh(\beta J m).$$

Expandindo para magnetização pequena ( $m \ll 1$ ):

$$\tanh(x) \approx x - \frac{x^3}{3} + O(x^5),$$

então

$$m \approx \beta J m - \frac{(\beta J m)^3}{3}.$$

Reorganizando:

$$m(1 - \beta J) + \frac{(\beta J)^3 m^3}{3} \approx 0.$$

A solução não trivial  $m \neq 0$  existe somente se  $\beta J > 1$ , isto é, para

$$T < T_c = \frac{J}{k_B}.$$

Assim:

$$\begin{cases} T > T_c & \Rightarrow m = 0 & (\text{fase paramagnética}), \\ T < T_c & \Rightarrow m \neq 0 & (\text{fase ferromagnética}). \end{cases}$$

Em linhas gerais, a partir do Hamiltoniano de interação global, demonstramos detalhadamente a dedução da equação de campo médio do modelo de Ising de longo alcance. Cada etapa — da reescrita de  $H$  em termos de  $M$ , passando pela contagem combinatória e pela aproximação de Stirling, até o uso do método do ponto de sela — conduz de forma sistemática à equação

$$m = \tanh(\beta J m + \beta h).$$

Essa equação estabelece a conexão entre o comportamento coletivo dos spins e o parâmetro de ordem macroscópico  $m$ , revelando a origem estatística da transição de fase ferromagnética.

### 5.3.10 Ausência Clássica de Diamagnetismo: Teorema de Bohr–van Leeuwen

Mostre, usando o ensemble canônico (temperatura  $T$ , número de partículas  $N$  e volume  $V$  fixos), que um sistema *clássico* de partículas carregadas em equilíbrio térmico não apresenta magnetização média em presença de um campo magnético estático e uniforme. Em outras palavras, prove que a magnetização termodinâmica média é nula:

$$\mathbf{M} = \mathbf{0}.$$

Essa proposição é o *teorema de Bohr–van Leeuwen*, um resultado central da física estatística clássica que demonstra a impossibilidade de fenômenos diamagnéticos ou paramagnéticos puramente clássicos.

## Contexto físico e motivação

Na mecânica clássica, o efeito de um campo magnético sobre uma partícula carregada é descrito pela *força de Lorentz*:

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}),$$

onde  $q$  é a carga e  $\mathbf{v}$  é a velocidade da partícula. Essa força é sempre perpendicular à velocidade instantânea, de modo que

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{v} = 0,$$

isto é, o campo magnético não realiza trabalho sobre a partícula. Consequentemente, a energia cinética — e portanto a energia total — de cada partícula permanece inalterada pela presença de  $\mathbf{B}$ . O campo apenas curva as trajetórias, sem alterar as velocidades médias em módulo.

A partir dessa observação, surge uma intuição importante: se a energia das partículas não é modificada por  $\mathbf{B}$ , então a distribuição estatística de estados em equilíbrio térmico (que depende exponencialmente da energia) não deveria ser afetada. Ou seja, o equilíbrio termodinâmico clássico deveria ser *insensível* ao campo magnético.

O **teorema de Bohr–van Leeuwen** confirma rigorosamente essa expectativa. Ele afirma que, dentro da mecânica estatística clássica, *nenhum sistema de partículas carregadas em equilíbrio térmico pode apresentar magnetização macroscópica*. Não há, portanto, nem diamagnetismo nem paramagnetismo em um tratamento puramente clássico.

Esse resultado é profundamente significativo: ele mostra que todo magnetismo observado na matéria — inclusive o diamagnetismo de Landau, o paramagnetismo de Pauli e o ferromagnetismo de troca — é de natureza **essencialmente quântica**. O teorema de Bohr–van Leeuwen é, assim, um dos primeiros indícios teóricos de que o magnetismo não pode ser explicado dentro da física clássica.

## Hipóteses e Hamiltoniano

Consideremos um sistema clássico composto por  $N$  partículas pontuais, cada uma de massa  $m$  e carga elétrica  $q$ . Essas partículas estão confinadas em um volume  $V$ , em equilíbrio térmico a temperatura  $T$ , e interagem entre si por meio de um potencial escalar

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$

que depende apenas das posições, e não das velocidades. Além disso, o sistema está sujeito a um **campo magnético estático** descrito por um potencial vetor  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , tal que

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}).$$

O Hamiltoniano total do sistema, levando em conta o acoplamento entre o momento canônico e o potencial vetor, é dado por

$$H(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_i - q \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 + U(\{\mathbf{r}_i\}). \quad (5.15)$$

Esse é o chamado **Hamiltoniano com acoplamento minimal**, obtido a partir da substituição canônica

$$\mathbf{p}_i \longrightarrow \mathbf{p}_i - q \mathbf{A}(\mathbf{r}_i),$$

que incorpora os efeitos do campo magnético na energia cinética de cada partícula.

Alguns pontos importantes merecem destaque:

- **Acoplamento minimal:** a substituição acima é a forma mais simples (e geral) de introduzir o efeito de um campo magnético num sistema clássico, garantindo a invariância de calibre das equações de movimento.
- **Momento canônico versus momento cinético:** o vetor  $\mathbf{p}_i$  é o *momento canônico*, enquanto o termo  $\mathbf{p}_i - q \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$  representa o *momento cinético* efetivo da partícula, que determina a sua velocidade:

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{m} [\mathbf{p}_i - q \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)].$$

- **Independência do potencial escalar:** o potencial  $U$  não contém dependência explícita de  $\mathbf{A}$  nem de  $\mathbf{B}$ ; ele descreve apenas interações de natureza eletrostática ou confinamento espacial.
- **Energia cinética modificada:** o campo magnético não altera o módulo da velocidade média, mas introduz uma curvatura nas trajetórias via o termo de acoplamento  $\mathbf{A}$ . A dependência quadrática em  $\mathbf{A}$  na Eq. (5.15) é a origem aparente da possível dependência de  $Z$  com o campo magnético — dependência que o teorema mostrará ser ilusória.

Esse Hamiltoniano será a base para a análise estatística subsequente. Nosso objetivo será avaliar a função partição canônica correspondente e demonstrar que, apesar da presença explícita de  $\mathbf{A}$  no termo cinético, o resultado final é independente do campo magnético  $\mathbf{B}$ .

## Função partição canônica

No ensemble canônico, a função partição de um sistema clássico com Hamiltoniano  $H$  é dada por

$$Z(T, V, N; \mathbf{B}) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i e^{-\beta H(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})}, \quad (5.16)$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$  é o inverso da temperatura térmica,  $h$  é a constante de Planck (necessária para adimensionalizar  $Z$ ) e o fator  $1/N!$  corrige a contagem das partículas indistinguíveis.

Substituindo o Hamiltoniano minimalmente acoplado, Eq. (5.15), obtemos

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}_i - q \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2}{2m} \right] e^{-\beta U(\{\mathbf{r}_i\})}. \quad (5.17)$$

Em princípio, o termo  $(\mathbf{p}_i - q \mathbf{A})^2$  poderia introduzir uma dependência de  $Z$  com o campo magnético  $\mathbf{B}$ , por meio do potencial vetor  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ . A seguir, veremos que essa dependência é, na verdade, ilusória.

## Transformação de variáveis no espaço de momentos

Para cada partícula, introduzimos o **momento cinético**

$$\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - q \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \quad (5.18)$$

que difere do momento canônico  $\mathbf{p}_i$  por um deslocamento dependente de posição. Essa transformação é feita mantendo as posições  $\mathbf{r}_i$  fixas, portanto o jacobiano é unitário:

$$\left| \frac{\partial \mathbf{p}'_i}{\partial \mathbf{p}_i} \right| = 1 \quad \implies \quad d^3 \mathbf{p}_i = d^3 \mathbf{p}'_i.$$

Substituindo essa mudança de variável na Eq. (5.17), obtemos:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}'_i \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m} \right] e^{-\beta U(\{\mathbf{r}_i\})}. \quad (5.19)$$

Observe que o potencial vetor  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$  desapareceu completamente da integral, pois o integrando depende apenas de  $\mathbf{p}'_i{}^2$  e  $U(\{\mathbf{r}_i\})$ , que não contém  $\mathbf{A}$ .

A integral fatoriza naturalmente em uma parte *de momento* e uma parte *de coordenadas*:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \left[ \int d^3 \mathbf{p} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / (2m)} \right]^N \int d^{3N} \mathbf{r} e^{-\beta U(\{\mathbf{r}_i\})}. \quad (5.20)$$

A primeira integral é puramente gaussiana e independe de  $\mathbf{A}$ :

$$\int d^3\mathbf{p} e^{-\beta\mathbf{p}^2/(2m)} = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = (2\pi m k_B T)^{3/2}.$$

Substituindo em (5.20), temos

$$Z(T, V, N; \mathbf{B}) = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \int d^{3N}\mathbf{r} e^{-\beta U(\{\mathbf{r}_i\})}. \quad (5.21)$$

A dependência de  $\mathbf{A}$  — e portanto de  $\mathbf{B}$  — desapareceu por completo. Chegamos assim à conclusão fundamental:

$$\boxed{Z(T, V, N; \mathbf{B}) = Z(T, V, N)}. \quad (5.22)$$

Ou seja, em mecânica clássica, o campo magnético não afeta o equilíbrio estatístico do sistema.

## Energia livre e magnetização

A energia livre de Helmholtz é definida como

$$F(T, V, N; \mathbf{B}) = -k_B T \ln Z(T, V, N; \mathbf{B}).$$

A magnetização total do sistema é dada pela derivada termodinâmica

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}} \right)_{T, V, N}.$$

Como a função partição  $Z$  é independente de  $\mathbf{B}$ , sua derivada é nula e, portanto,

$$\boxed{\mathbf{M} = \mathbf{0}}. \quad (5.23)$$

Em outras palavras, **o sistema clássico não apresenta magnetização de equilíbrio**: nem diamagnetismo (que corresponderia a  $\mathbf{M}$  antiparalela a  $\mathbf{B}$ ), nem paramagnetismo (paralela a  $\mathbf{B}$ ). Esse resultado é o conteúdo essencial do **teorema de Bohr–van Leeuwen**. Ele mostra que o magnetismo de origem orbital ou de movimento coletivo não pode ser explicado dentro da mecânica clássica. A ausência de magnetização decorre do fato de que o campo magnético modifica apenas as trajetórias das partículas (via força de Lorentz), mas não altera a distribuição de probabilidades no espaço de fase no equilíbrio canônico. Somente ao introduzir a quantização dos níveis de energia (como no caso dos orbitais eletrônicos) é que surgem fenômenos genuinamente magnéticos, como o *diamagnetismo de Landau* e o *paramagnetismo de Pauli*. A ausência de magnetização em sistemas clássicos, prevista pelo teorema de Bohr–van Leeuwen, pode ser entendida de forma física e geométrica. No regime clássico, o campo magnético aparece no Hamiltoniano apenas através de uma mudança de variável linear no espaço de momentos,  $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ , que não altera o jacobiano da integral

sobre momentos nem o volume de fase disponível para o sistema. Como a distribuição de probabilidade em equilíbrio térmico é contínua sobre todo o espaço de fase, o campo magnético apenas curva as trajetórias das partículas sem modificar a densidade de estados acessíveis, de modo que não surge uma resposta magnética líquida. Esse comportamento está intimamente relacionado ao teorema de Liouville: transformações canônicas no espaço de fase preservam o volume de fase, e o acoplamento minimal ao campo magnético é exatamente esse tipo de transformação, garantindo que o equilíbrio estatístico seja idêntico ao caso sem campo. Em contraste, na mecânica quântica a substituição  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}$  não pode ser realizada de maneira análoga, pois posição e momento são operadores não comutativos. A presença de  $\mathbf{B}$  modifica os autovalores de energia, gerando níveis discretos, como os *níveis de Landau* para elétrons livres,  $E_n = \hbar\omega_c(n + 1/2)$ , com  $\omega_c = |q|B/m$ , os quais dão origem a uma magnetização diamagnética não nula, conhecida como *diamagnetismo de Landau*. Dessa forma, o teorema de Bohr–van Leeuwen não apenas explica a ausência de magnetismo clássico, mas também ilustra de forma elegante e pedagógica o contraste fundamental entre a física clássica e a quântica.

O teorema de Bohr–van Leeuwen não é absolutamente universal e pode deixar de se aplicar em certas situações específicas. Em primeiro lugar, se o potencial  $U$  do sistema depender explicitamente das velocidades das partículas, como ocorre na presença de forças dissipativas, fricção, ou campos elétricos não conservativos, a mudança de variável no espaço de momentos não elimina completamente a dependência do Hamiltoniano em relação ao campo magnético, permitindo, em princípio, uma magnetização clássica não nula. Em segundo lugar, em sistemas com restrições de contorno ou geometria especial, podem surgir correntes de superfície ou efeitos de borda que dependem de  $\mathbf{A}$ , e essas contribuições não são capturadas pelo argumento idealizado de volume de fase infinito; nesse caso, o sistema pode exibir respostas magnéticas localizadas, ainda que o teorema se mantenha válido para o bulk clássico. Finalmente, quando os próprios campos eletromagnéticos são tratados como graus de liberdade dinâmicos acoplados às partículas, como em uma formulação relativística completa, a energia total do sistema passa a incluir termos que dependem de  $\mathbf{B}$  de maneira não trivial, e o raciocínio baseado na simples translação do momento deixa de ser aplicável. Dessa forma, embora o teorema de Bohr–van Leeuwen seja extremamente robusto para sistemas clássicos ideais, ele apresenta limitações em contextos mais complexos que envolvem dependência de velocidade, efeitos de superfície ou campos dinâmicos.

# Capítulo 6

## Ensemble Gran-Canônico

O ensemble gran-canônico é um formalismo estatístico fundamental para descrever sistemas que estão simultaneamente em contato com um reservatório térmico e com um reservatório de partículas. Nessa situação, tanto a energia  $E$  quanto o número de partículas  $N$  do sistema podem flutuar devido à troca com os reservatórios, enquanto grandezas macroscópicas externas, como a temperatura  $T$ , o volume  $V$  e o potencial químico  $\mu$ , permanecem constantes.

Esse ensemble é particularmente útil para modelar sistemas abertos, reativos ou biológicos, bem como processos de difusão, adsorção e reações químicas, nos quais a composição do sistema pode variar. Ele generaliza os ensembles canônico e microcanônico: enquanto o microcanônico mantém energia e número de partículas fixos, e o canônico permite apenas a troca de energia, o gran-canônico permite que ambas as grandezas fltuem.

A principal vantagem do formalismo gran-canônico é fornecer uma ponte direta entre a descrição microscópica do sistema e suas propriedades termodinâmicas macroscópicas. Por meio da função de partição gran-canônica, é possível calcular de forma consistente médias, flutuações e correlações de grandezas físicas, como energia, número de partículas, entropia e pressão.

### Hipóteses do ensemble gran-canônico

- O sistema pode trocar energia e partículas com um reservatório muito maior.
- O sistema está em equilíbrio térmico e químico com o reservatório.
- As variáveis externas fixas são:  $T$ ,  $V$ , e  $\mu$ .

Seja um sistema acoplado a um reservatório tão grande que sua energia total e número total de partículas são constantes:

$$E_{\text{tot}} = E_i + E_{\text{res}}, \quad N_{\text{tot}} = N_i + N_{\text{res}},$$

onde  $E_i$  e  $N_i$  representam a energia e o número de partículas do sistema, e  $E_{\text{res}}$ ,  $N_{\text{res}}$  os correspondentes do reservatório.

A probabilidade de o sistema estar em um microestado  $i$  com energia  $E_i$  e número de partículas  $N_i$  é proporcional ao número de microestados do reservatório compatíveis:

$$P(E_i, N_i) \propto \Omega_{\text{res}}(E_{\text{res}}, N_{\text{res}}) = \Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_i, N_{\text{tot}} - N_i).$$

A entropia do reservatório está relacionada ao número de microestados por:

$$S_{\text{res}} = k_B \ln \Omega_{\text{res}}.$$

## Expansão de Taylor da entropia

Como o reservatório é muito grande, podemos expandir a entropia em torno de  $(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})$ :

$$S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_i, N_{\text{tot}} - N_i) \approx S_{\text{res}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - \left( \frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E_{\text{res}}} \right)_{N_{\text{tot}}} E_i - \left( \frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial N_{\text{res}}} \right)_{E_{\text{tot}}} N_i + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_{\text{res}}}{\partial E_{\text{res}}^2} \right)_{N_{\text{tot}}} E_i^2 + \dots$$

Sabemos que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_E = -\frac{\mu}{T},$$

onde  $T$  é a temperatura do reservatório e  $\mu$  é o *potencial químico*.

O potencial químico é uma grandeza termodinâmica que quantifica a variação da energia interna do sistema quando se adiciona (ou remove) uma partícula, mantendo constantes a entropia e o volume. Assim, sua definição fundamental é dada por

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}.$$

Essa expressão pode ser compreendida a partir da forma diferencial da energia interna,

$$dE = T dS - P dV + \mu dN,$$

que descreve como a energia  $E$  varia em função das variáveis extensivas  $S$ ,  $V$  e  $N$ . O termo  $\mu dN$  representa a contribuição energética associada à variação do número de partículas, de modo análogo aos termos  $T dS$  (troca de calor) e  $-P dV$  (trabalho mecânico).

Fisicamente, o potencial químico mede o *custo energético* de introduzir uma partícula adicional no sistema sob condições adiabáticas ( $dS = 0$ ) e a volume constante. Por exemplo, em um gás ideal, a adição de partículas aumenta a energia total, resultando em  $\mu > 0$ , enquanto em sistemas degenerados, como elétrons em um metal,  $\mu$  pode assumir valores negativos devido às restrições impostas pelo princípio de exclusão de Pauli.

De modo geral, o potencial químico desempenha papel análogo ao da temperatura e da pressão:

- a temperatura  $T$  controla o fluxo de energia térmica entre sistemas em contato;
- a pressão  $P$  controla o fluxo de volume (ou trabalho mecânico);

- o potencial químico  $\mu$  controla o fluxo de partículas, determinando o equilíbrio químico entre sistemas que podem trocar matéria.

Em geral,  $\mu$  mede a tendência de partículas se moverem entre sistemas em contato: partículas fluem espontaneamente de regiões de alto potencial químico para regiões de baixo potencial químico, de forma análoga ao fluxo de calor entre corpos com temperaturas diferentes. No contexto do ensemble gran-canônico, o potencial químico aparece naturalmente na expansão da entropia do reservatório, refletindo como a probabilidade de um microestado depende do número de partículas. Ele garante que o sistema esteja em equilíbrio químico com o reservatório, permitindo trocas de partículas consistentes com a termodinâmica.

Substituindo as relações de derivadas na expansão da entropia, obtemos:

$$S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_i, N_{\text{tot}} - N_i) \approx S_{\text{res}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - \frac{E_i}{T} + \frac{\mu N_i}{T}.$$

## Distribuição de probabilidade

Dividindo por  $k_B$  e exponenciando:

$$\Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_i, N_{\text{tot}} - N_i) \approx \Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i},$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$ .

Como  $\Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})$  é comum a todos os microestados do sistema, temos

$$P(E_i, N_i) \propto e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}.$$

Normalizando a soma das probabilidades, obtemos a distribuição gran-canônica:

$$P(E_i, N_i) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)},$$

onde a função de partição gran-canônica é

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{i\}_N} e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)}.$$

## Função de partição gran-canônica

A função de partição gran-canônica é a grandeza central para descrever sistemas que trocam energia e partículas com um reservatório. Ela pode ser expressa em termos das funções de partição canônicas  $Z_N(T, V)$  para diferentes números de partículas:

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N(T, V),$$

onde  $Z_N(T, V)$  é a função de partição canônica para um sistema com exatamente  $N$  partículas:

$$Z_N(T, V) = \sum_{\{i\}_N} e^{-\beta E_i^{(N)}},$$

sendo a soma tomada sobre todos os microestados possíveis com  $N$  partículas.

O fator  $e^{\beta\mu N}$  conecta a distribuição de microestados à probabilidade de troca de partículas com o reservatório. Dessa forma, a função de partição gran-canônica codifica simultaneamente informações sobre energia e composição do sistema, permitindo calcular médias termodinâmicas e flutuações de forma consistente. Derivadas logarítmicas da função de partição fornecem grandezas físicas médias e suas flutuações, como  $\langle E \rangle$  e  $\langle N \rangle$ .

## Potencial termodinâmico do grande ensemble

Como já foi debatido anteriormente, no ensemble grande canônico, o sistema está em contato com um reservatório de temperatura  $T$ , volume  $V$  e potencial químico  $\mu$ . A função de partição correspondente é dada por:

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N)},$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$ , e o somatório duplo percorre todos os estados microscópicos  $i$  de energia  $E_i$  com  $N$  partículas.

### (a) Definição do potencial grande canônico

Define-se o **potencial de grande conjunto** (*grand potential*) como:

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi.$$

Esta grandeza desempenha papel análogo à energia livre de Helmholtz  $F = -k_B T \ln Z$  no ensemble canônico, mas é adequada a sistemas que trocam partículas com o reservatório.

### (b) Relação fundamental

A energia interna média do sistema é obtida como:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i} E_i e^{-\beta(E_i - \mu N)}.$$

De forma semelhante, o número médio de partículas é:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i} N e^{-\beta(E_i - \mu N)}.$$

Podemos mostrar que:

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}.$$

De fato, derivando diretamente:

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(E_i - \mu N)} = -\langle E - \mu N \rangle.$$

### (c) Entropia e diferencial termodinâmico

O potencial  $\Phi$  é uma função natural das variáveis  $(T, V, \mu)$ . A partir da definição  $\Phi = -k_B T \ln \Xi$ , podemos obter suas derivadas parciais para identificar as grandezas conjugadas.

Começemos pelo diferencial:

$$d\Phi = -k_B \ln \Xi dT - k_B T \frac{1}{\Xi} d\Xi.$$

Usando  $d\Xi = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \Xi}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu}\right) d\mu$ , temos:

$$d\Phi = -S dT - P dV - \langle N \rangle d\mu,$$

o que identifica:

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad \langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

### (d) Relação entre energia, entropia e potencial

O diferencial termodinâmico fundamental é:

$$dE = T dS - P dV + \mu dN.$$

Para o potencial  $\Phi = E - TS - \mu N$ , temos:

$$d\Phi = dE - T dS - S dT - \mu dN - N d\mu.$$

Substituindo  $dE$  pela relação anterior, obtemos:

$$d\Phi = -S dT - P dV - N d\mu,$$

confirmando a consistência com as identidades anteriores.

Podemos então reescrever:

$$\Phi = E - TS - \mu N.$$

Tomando valores médios, resulta:

$$\langle E \rangle = \Phi + TS + \mu \langle N \rangle.$$

### (e) Interpretação física

O potencial  $\Phi(T, V, \mu)$  representa a energia disponível para realizar trabalho não expansivo em um sistema que pode trocar partículas e energia com o meio. Em equilíbrio termodinâmico,  $\Phi$  é minimizado para  $T, V, \mu$  fixos:

$$\delta\Phi = 0.$$

Assim como a energia livre de Helmholtz  $F(T, V)$  é o potencial natural do ensemble canônico,  $\Phi(T, V, \mu)$  é o potencial natural do grande canônico, contendo toda a informação macroscópica do sistema.

### (f) Resumo das relações principais

$$\begin{aligned}\Phi(T, V, \mu) &= -k_B T \ln \Xi, \\ S &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \\ P &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \\ \langle N \rangle &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \\ \langle E \rangle &= \Phi + TS + \mu \langle N \rangle.\end{aligned}$$

Em resumo o potencial  $\Phi$  fornece uma descrição completa do estado macroscópico, permitindo obter todas as propriedades termodinâmicas relevantes a partir de uma única função  $\Xi(T, V, \mu)$ . Essa abordagem torna o ensemble gran-canônico especialmente útil para sistemas abertos, reativos ou em equilíbrio com reservatórios de partículas, nos quais o número de partículas não é fixo.

## Médias e flutuações

No ensemble grande canônico, o sistema é descrito pela função de partição

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)},$$

onde o somatório duplo percorre todos os estados microscópicos  $i$  com  $N$  partículas, e  $\beta = 1/(k_B T)$ .

A probabilidade de o sistema estar em um estado  $i$  com  $N$  partículas é

$$P(E_i^{(N)}, N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)}.$$

### (a) Número médio de partículas

O valor médio do número de partículas é dado por:

$$\langle N \rangle = \sum_{N,i} N P(E_i^{(N)}, N) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i} N e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)}.$$

Para relacionar esta expressão com derivadas da função de partição, derivemos  $\ln \Xi$  em relação ao potencial químico:

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)} \right] = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i} (\beta N) e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)}.$$

Logo,

$$\boxed{\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} .}$$

### (b) Energia média

De modo análogo, a energia média é:

$$\langle E \rangle = \sum_{N,i} E_i^{(N)} P(E_i^{(N)}, N) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i} E_i^{(N)} e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)}.$$

Derivando  $\ln \Xi$  em relação a  $\beta$ , obtemos:

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)} \right] = -\frac{1}{\Xi} \sum_{N,i} (E_i^{(N)} - \mu N) e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)}.$$

Portanto,

$$\boxed{\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle .}$$

### (c) Entropia

A entropia do sistema pode ser obtida a partir da definição estatística

$$S = -k_B \sum_{N,i} P(E_i^{(N)}, N) \ln P(E_i^{(N)}, N).$$

---

Substituindo  $P = \Xi^{-1} e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)}$ , temos:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{N,i} \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_i^{(N)} - \mu N)} \left[ -\beta(E_i^{(N)} - \mu N) - \ln \Xi \right] \\ &= k_B (\ln \Xi + \beta \langle E \rangle - \beta \mu \langle N \rangle). \end{aligned}$$

Assim:

$$\boxed{S = k_B (\ln \Xi + \beta \langle E \rangle - \beta \mu \langle N \rangle)}.$$

#### (d) Flutuações do número de partículas

As flutuações são medidas pelo desvio quadrático médio:

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2.$$

Primeiro, note que:

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2}.$$

Por outro lado, a relação de flutuação-resposta fornece:

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

Portanto:

$$\boxed{\sigma_N^2 = k_B T \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)^2}}.$$

Esta relação mostra que as flutuações no número de partículas estão diretamente ligadas à curvatura de  $\ln \Xi$  em relação ao parâmetro  $\beta \mu$ .

#### (e) Escalamento das flutuações

Para sistemas macroscópicos, a variância  $\sigma_N^2$  cresce proporcionalmente a  $\langle N \rangle$ , de modo que o desvio relativo decai com o tamanho do sistema:

$$\boxed{\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}}.$$

Consequentemente, em sistemas extensos, as flutuações relativas tornam-se pequenas, e o comportamento médio se aproxima do observado em um ensemble canônico.

**(f) Resumo das relações principais**

$$\begin{aligned}
\langle N \rangle &= \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V}, \\
\langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle, \\
S &= k_B (\ln \Xi + \beta \langle E \rangle - \beta \mu \langle N \rangle), \\
\sigma_N^2 &= k_B T \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)^2}, \\
\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} &\sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}.
\end{aligned}$$

**Flutuações críticas e opalescência**

Uma das grandes vantagens do ensemble gran-canônico é que ele permite estudar grandes flutuações de número de partículas, especialmente próximas de transições de fase. A variância do número de partículas é dada por

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)^2}.$$

Para sistemas normais, longe de pontos críticos, a derivada  $\partial \langle N \rangle / \partial \mu$  é finita, e portanto as flutuações relativas  $\sigma_N / \langle N \rangle \sim 1 / \sqrt{\langle N \rangle}$  diminuem à medida que o sistema cresce, aproximando o comportamento do ensemble canônico. No entanto, próximo a uma transição de fase, como o ponto crítico de um fluido, a dependência do número médio de partículas em relação ao potencial químico torna-se extremamente sensível, e podemos ter

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \sigma_N^2 \rightarrow \infty.$$

Fisicamente, isso significa que o sistema apresenta flutuações macroscópicas de densidade, que podem se estender por escalas comparáveis ao tamanho do sistema. Essas flutuações intensas são a causa da conhecida *opalescência crítica*, na qual o fluido adquire uma aparência turva devido à dispersão da luz por regiões de densidade variando amplamente. Matematicamente, a divergência de  $\sigma_N^2$  indica que a compressibilidade isotérmica do sistema, definida como

$$\kappa_T = \frac{1}{\langle N \rangle} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V},$$

também diverge no ponto crítico. Portanto, a função de partição gran-canônica não apenas fornece as médias termodinâmicas, mas também permite descrever quantitativamente essas flutuações críticas, mostrando que sistemas abertos podem manifestar comportamentos não triviais que seriam impossíveis de capturar no ensemble canônico, onde  $N$  é fixo.

Este formalismo demonstra que, para sistemas que trocam simultaneamente energia e partículas com um reservatório, a função de partição gran-canônica é a ferramenta central para descrever todas as propriedades termodinâmicas médias e suas flutuações. A dedução do ensemble gran-canônico parte da consideração de um reservatório macroscópico, cuja entropia pode ser expandida por uma série de Taylor em torno do valor médio, levando diretamente à forma exponencial da distribuição de Gibbs. Isso garante que o sistema amostra corretamente todos os microestados ponderados pelo potencial químico. O ensemble gran-canônico é especialmente importante em sistemas abertos ou processos químicos, fornecendo uma base sólida para conectar mecânica estatística e termodinâmica macroscópica de forma consistente.

Antes de aplicarmos o formalismo gran-canônico a sistemas específicos, é útil comparar os diferentes *ensembles* da Mecânica Estatística e entender as condições físicas que distinguem cada um deles. Embora todos descrevam o equilíbrio estatístico, cada ensemble é definido por um conjunto particular de variáveis controladas e de quantidades que podem flutuar. Essa diferença reflete o tipo de contato que o sistema mantém com o meio externo: isolamento completo, troca apenas de energia, ou troca simultânea de energia e partículas. A seguir apresentamos uma tabela comparativa que resume as características essenciais dos três ensembles fundamentais — microcanônico, canônico e gran-canônico — destacando suas variáveis fixas, grandezas que flutuam e as respectivas funções de partição e potenciais termodinâmicos. Essa visão unificada permite compreender como os diferentes ensembles se relacionam entre si e como o formalismo gran-canônico surge como a generalização mais ampla para sistemas abertos.

| Ensemble      | Variáveis Fixas | Grandezas que Flutuam | Função de Partição                                    | Potencial Termodinâmico |
|---------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------|
| Microcanônico | $E, V, N$       | —                     | $\Omega(E, V, N)$                                     | $S(E, V, N)$            |
| Canônico      | $T, V, N$       | $E$                   | $Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i}$                  | $F = -k_B T \ln Z$      |
| Gran-Canônico | $T, V, \mu$     | $E, N$                | $\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N,i} e^{-\beta(E_i - \mu N)}$ | $\Phi = -k_B T \ln \Xi$ |

Tabela 6.1: Comparação entre os principais ensembles da Mecânica Estatística. Cada ensemble é definido por um conjunto distinto de variáveis controladas e por sua respectiva função de partição, que gera as propriedades termodinâmicas do sistema.

## 6.1 Exemplos: sistemas com troca de partículas

### 6.1.1 Gás Ideal Clássico no Ensemble Gran-Canônico

O formalismo do Ensemble Gran-Canônico é particularmente eficaz para descrever o **gás ideal clássico** de partículas indistinguíveis, onde o sistema pode trocar tanto energia quanto partículas com um reservatório.

A descrição começa com a **Função de Partição Canônica** ( $Z_N$ ) para  $N$  partículas não-interagentes, conhecida da Mecânica Estatística:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N,$$

onde  $\lambda$  é o **comprimento de onda térmico de de Broglie**, dado por:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}.$$

## Função de Partição Gran-Canônica ( $\Xi$ )

A **Função de Partição Gran-Canônica** ( $\Xi$ ) é definida como a soma das funções de partição canônicas  $Z_N$ , ponderadas pelo fator de Boltzmann gran-canônico  $e^{\beta\mu N}$ :

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N(T, V).$$

Substituindo a expressão de  $Z_N$  na definição de  $\Xi$ :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \left[ \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \right] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3} \right)^N.$$

Reconhecendo que esta série é a expansão de Taylor da função exponencial ( $e^x = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{x^N}{N!}$ ), onde o termo entre parênteses é o argumento  $x$ , a função de partição gran-canônica é:

$$\boxed{\Xi = \exp \left( e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3} \right)}.$$

## Número Médio de Partículas ( $\langle N \rangle$ )

O número médio de partículas é calculado a partir do logaritmo da função de partição gran-canônica:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V}.$$

Primeiro, calculamos o logaritmo:

$$\ln \Xi = \ln \left[ \exp \left( e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3} \right) \right] = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}.$$

Em seguida, calculamos a derivada parcial em relação ao potencial químico  $\mu$ , notando que  $\frac{V}{\lambda^3}$  é constante:

$$\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{V}{\lambda^3} \left( \frac{\partial}{\partial \mu} e^{\beta\mu} \right) = \frac{V}{\lambda^3} (\beta e^{\beta\mu}).$$

Substituindo na fórmula de  $\langle N \rangle$ :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{V}{\lambda^3} (\beta e^{\beta\mu}) \right],$$

resultando em:

$$\langle N \rangle = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}.$$

### Potencial Químico ( $\mu$ )

Invertendo a relação acima para expressar  $\mu$  em termos da densidade média  $\langle N \rangle/V$ :

$$e^{\beta\mu} = \frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3.$$

Aplicando o logaritmo natural e isolando  $\mu$ :

$$\beta\mu = \ln \left( \frac{\langle N \rangle \lambda^3}{V} \right)$$

$$\boxed{\mu = k_B T \ln \left( \frac{\langle N \rangle \lambda^3}{V} \right).}$$

### Pressão ( $P$ )

A pressão é uma das derivadas do **Potencial de Grande Entalpia** ( $\Phi = -k_B T \ln \Xi$ ):

$$P = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T,\mu} = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T,\mu}.$$

Usando a expressão de  $\ln \Xi = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}$ , calculamos a derivada em relação ao volume:

$$\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \left( \frac{\partial}{\partial V} \left[ e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3} \right] \right)_{T,\mu} = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}.$$

Substituindo este resultado na fórmula para  $P$ :

$$P = k_B T \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right).$$

Finalmente, usando a relação  $\langle N \rangle = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}$ , substituímos o termo  $\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$  por  $\frac{\langle N \rangle}{V}$ :

$$P = k_B T \left( \frac{\langle N \rangle}{V} \right).$$

Recuperamos, assim, a **Equação de Estado do Gás Ideal Clássico**:

$$\boxed{PV = \langle N \rangle k_B T.}$$

A obtenção da mesma equação de estado,  $PV = Nk_B T$ , tanto no ensemble canônico quanto no gran-canônico, é fundamental para confirmar a consistência da mecânica estatística. Essa equivalência reforça que diferentes formalisms descrevem o mesmo sistema em equilíbrio, evidenciando a robustez das formulas e a universalidade das leis termodinâmicas. Além disso, permite a escolha do formalismo mais conveniente para a análise de problemas específicos, seja pela facilidade de cálculo ou por considerar diferentes condições de troca de energia e

partículas.

### 6.1.2 Sistema de spins paramagnéticos no ensemble grande-canônico

Consideremos um sistema constituído por partículas com spin  $1/2$ , imersas em um campo magnético externo uniforme  $\mathbf{B} = B\hat{z}$ . Cada partícula pode assumir dois estados possíveis de orientação em relação ao campo: **paralelo** ( $\uparrow$ ) ou **antiparalelo** ( $\downarrow$ ). As respectivas energias desses estados são dadas por

$$E_{\uparrow} = -\mu_B B, \quad E_{\downarrow} = +\mu_B B,$$

onde  $\mu_B$  representa o momento magnético da partícula (momento de Bohr).

O sistema está em equilíbrio com dois reservatórios: um **reservatório térmico**, que mantém a temperatura constante  $T$ , e um **reservatório de partículas**, caracterizado pelo potencial químico  $\mu$ . Nessas condições, tanto a energia quanto o número de partículas podem flutuar, e a descrição estatística apropriada é fornecida pelo **ensemble gran-canônico**. Nesse ensemble, cada microestado com energia  $E$  e número de partículas  $N$  tem peso estatístico proporcional a

$$e^{-\beta(E-\mu N)}, \quad \text{com} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

**Função de partição monocorpo.** Primeiro consideramos apenas a energia de spin devido ao campo magnético. A função de partição de uma única partícula, sem incluir o potencial químico, é

$$z_1^{(0)} = \sum_{s=\uparrow, \downarrow} e^{-\beta E_s} = e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B} = 2 \cosh(\beta \mu_B B).$$

As probabilidades de ocupação dos níveis são

$$p_{\uparrow}^{(0)} = \frac{e^{\beta \mu_B B}}{2 \cosh(\beta \mu_B B)}, \quad p_{\downarrow}^{(0)} = \frac{e^{-\beta \mu_B B}}{2 \cosh(\beta \mu_B B)}.$$

**Inclusão do potencial químico e função de partição monocorpo.** No ensemble gran-canônico, o sistema está em contato com um reservatório de partículas caracterizado por um potencial químico  $\mu$ . Dessa forma, o peso estatístico de uma configuração com  $N$  partículas e energias individuais  $\{E_i\}$  é dado por

$$e^{-\beta(E-\mu N)} = e^{-\beta \sum_{i=1}^N (E_i - \mu)} = \prod_{i=1}^N e^{-\beta(E_i - \mu)}.$$

Cada partícula contribui, portanto, com um fator  $e^{-\beta(E_i - \mu)}$ , que pode ser escrito como

$$e^{-\beta(E_i - \mu)} = e^{\beta \mu} e^{-\beta E_i}.$$

Isso mostra que a inclusão do potencial químico equivale a multiplicar a função de partição de uma única partícula por um fator  $e^{\beta\mu}$ :

$$z_1 = e^{\beta\mu} z_1^{(0)}.$$

No caso do sistema de spins 1/2 sob campo magnético, a função de partição monocorpo sem o potencial químico é

$$z_1^{(0)} = e^{-\beta E_{\uparrow}} + e^{-\beta E_{\downarrow}} = e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B} = 2 \cosh(\beta\mu_B B),$$

de modo que

$$z_1 = 2e^{\beta\mu} \cosh(\beta\mu_B B).$$

**Função de partição gran-canônica (estatística de Maxwell-Boltzmann).** Considerando partículas clássicas indistinguíveis, a função de partição canônica com  $N$  partículas é dada por

$$Z_N = \frac{z_1^N}{N!},$$

onde o fator  $1/N!$  corrige a contagem de estados devido à *indistinguishabilidade* das partículas. No caso de um sistema de spins paramagnéticos, embora não haja graus de liberdade espaciais (como posição ou momento), cada partícula pode ocupar um dos dois estados de spin possíveis:  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ . Se tratássemos as partículas como distinguíveis, cada configuração de spins seria contada  $N!$  vezes, uma para cada permutação possível entre partículas idênticas que possuem o mesmo conjunto de orientações. A introdução do fator  $1/N!$  elimina essa supercontagem combinatória, garantindo que apenas as distribuições fisicamente distintas de spins sejam contabilizadas. Além disso, essa correção assegura que as grandezas termodinâmicas permaneçam *extensivas* e que o limite clássico de Maxwell-Boltzmann seja corretamente reproduzido. Em outras palavras, mesmo em um modelo de spins sem coordenadas espaciais explícitas, o fator  $1/N!$  desempenha o mesmo papel conceitual que nos gases ideais: evitar o paradoxo de Gibbs e manter a coerência estatística da descrição.

A função de partição gran-canônica é obtida somando sobre todos os números possíveis de partículas:

$$\Xi_{\text{MB}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z_1^N}{N!} = e^{z_1}.$$

Esse resultado é característico do limite clássico (Maxwell-Boltzmann), em que as ocupações dos estados são pequenas e os efeitos de exclusão ou correlação quântica podem ser desprezados.

**Número médio de partículas.**

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_{\text{MB}}}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial z_1}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ 2e^{\beta\mu} \cosh(\beta\mu_B B) \right] = 2e^{\beta\mu} \cosh(\beta\mu_B B) = z_1.$$

**Magnetização média.** A magnetização total do sistema é definida como a soma dos momentos magnéticos de todas as partículas:

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i,$$

onde  $\mu_i = +\mu_B$  se o spin está alinhado ( $\uparrow$ ) e  $\mu_i = -\mu_B$  se o spin está anti-alinhado ( $\downarrow$ ) com o campo. No ensemble gran-canônico, o momento magnético médio é dado por

$$\langle M \rangle = \mu_B \langle N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rangle,$$

A relação acima segue da linearidade da média, pois cada partícula contribui independentemente para o momento magnético total; assim, o valor médio de  $M$  é simplesmente o número médio de partículas multiplicado pela média do momento magnético por partícula, isto é,  $\langle M \rangle = \langle N \rangle \langle \mu \rangle = \mu_B \langle N \rangle (p_{\uparrow} - p_{\downarrow})$ . Lembrando que  $p_{\uparrow}$  e  $p_{\downarrow}$  são as probabilidades de uma partícula estar nos estados  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ , respectivamente:

$$p_{\uparrow} = \frac{e^{\beta(\mu_B B)}}{2 \cosh(\beta \mu_B B)}, \quad p_{\downarrow} = \frac{e^{-\beta(\mu_B B)}}{2 \cosh(\beta \mu_B B)}.$$

Subtraindo as probabilidades, obtemos

$$p_{\uparrow} - p_{\downarrow} = \frac{e^{\beta \mu_B B} - e^{-\beta \mu_B B}}{2 \cosh(\beta \mu_B B)} = \frac{2 \sinh(\beta \mu_B B)}{2 \cosh(\beta \mu_B B)} = \tanh(\beta \mu_B B).$$

Portanto, a magnetização média total do sistema é

$$\boxed{\langle M \rangle = \mu_B \langle N \rangle \tanh(\beta \mu_B B)}.$$

### Limites físicos.

- Para campos fracos ( $\beta \mu_B B \ll 1$ ), podemos expandir a tangente hiperbólica:  $\tanh(\beta \mu_B B) \approx \beta \mu_B B$ , levando a  $\langle M \rangle \approx \mu_B^2 \langle N \rangle B / (k_B T)$ , que é a *lei de Curie* do paramagnetismo.
- Para campos fortes ou baixas temperaturas ( $\beta \mu_B B \gg 1$ ), temos  $\tanh(\beta \mu_B B) \rightarrow 1$ , e a magnetização atinge a *saturação*  $\langle M \rangle \rightarrow \mu_B \langle N \rangle$ .

**Flutuações do número de partículas.** No ensemble gran-canônico, o número de partículas não é fixo, mas flutua em torno de um valor médio  $\langle N \rangle$ . A medida natural dessas flutuações é a variância:

$$\sigma_N^2 \equiv \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2.$$

A partir da definição da média gran-canônica,

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_{\text{MB}}}{\partial \mu},$$

pode-se mostrar que a variância é dada por

$$\sigma_N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln \Xi_{\text{MB}}}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}.$$

No caso clássico de partículas independentes com função de partição grande-canônica  $\Xi_{\text{MB}} = e^{z_1}$  e  $z_1 = e^{\beta\mu} z_1^{(0)}$ , temos

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial z_1}{\partial \mu} = z_1.$$

Dessa forma, a variância torna-se

$$\sigma_N^2 = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial(\beta\mu)} = \frac{\partial z_1}{\partial(\beta\mu)} = z_1 = \langle N \rangle.$$

Ou seja, as flutuações do número de partículas seguem a *distribuição de Poisson*, característica de partículas clássicas independentes. A fração de flutuação relativa é então

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} = \frac{\sqrt{\langle N \rangle}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}.$$

Isso mostra que, em sistemas macroscópicos ( $\langle N \rangle \gg 1$ ), as flutuações relativas são pequenas, e o comportamento do sistema se aproxima do regime canônico, onde o número de partículas é fixo.

### Resumo do modelo clássico.

- Função de partição monocorpo:  $z_1 = 2e^{\beta\mu} \cosh(\beta\mu_B B)$ .
- Magnetização por partícula:  $\mu_B \tanh(\beta\mu_B B)$ , independente da estatística.
- Flutuações do número de partículas são Poissonianas.
- Ensemble gran-canônico descreve naturalmente sistemas que trocam energia e partículas.

O modelo clássico de spins paramagnéticos no ensemble gran-canônico permite derivar rigorosamente grandezas macroscópicas, como número médio de partículas, magnetização e flutuações, a partir da função de partição monocorpo. Mesmo nesse modelo simples, já é possível observar comportamentos típicos do paramagnetismo: para campos fracos ( $\mu_B B \ll k_B T$ ), a magnetização cresce aproximadamente de forma linear com o campo, reproduzindo qualitativamente a *lei de Curie* ( $M \sim B/T$ ), enquanto para campos fortes ou temperaturas baixas ( $\mu_B B \gtrsim k_B T$ ) a magnetização tende à saturação  $\langle M \rangle \rightarrow \mu_B \langle N \rangle$ . Essas observações mostram que, embora clássico, o modelo fornece uma boa intuição sobre o comportamento magnético de sistemas de

spins e serve como ponto de partida para discussões mais refinadas, incluindo efeitos quânticos e interações entre partículas.

### 6.1.3 Modelo de Adsorção Clássica (Langmuir)

O modelo de Langmuir é uma das descrições mais simples e elegantes de um sistema de adsorção em equilíbrio. Ele considera uma superfície com  $N$  sítios de adsorção idênticos e independentes, onde cada sítio pode estar em um de dois estados possíveis:

- **vazio**, com energia  $E_0 = 0$ ;
- **ocupado** por uma partícula, com energia  $E_1 = \varepsilon > 0$ ,

onde  $\varepsilon$  representa a *energia de adsorção*. Valores positivos de  $\varepsilon$  indicam que a adsorção é energeticamente desfavorável (endotérmica), enquanto valores negativos representariam um processo exotérmico.

Assume-se que as partículas adsorvidas não interagem entre si — isto é, a energia total depende apenas do número total de partículas adsorvidas, e não de sua distribuição espacial. O sistema está em contato com um reservatório de partículas e energia (ensemble gran-canônico), caracterizado por uma temperatura  $T$  e potencial químico  $\mu$ . Dessa forma, o número de partículas adsorvidas  $n$  pode flutuar, enquanto  $T$  e  $\mu$  permanecem fixos.

### Função de partição gran-canônica

Para uma configuração com  $n$  sítios ocupados, a energia total é simplesmente

$$E(n) = n\varepsilon,$$

e o número de microestados compatíveis é

$$\Omega(n) = \binom{N}{n},$$

pois devemos escolher quais  $n$  dos  $N$  sítios estão ocupados. A função de partição gran-canônica é, portanto,

$$\Xi = \sum_{n=0}^N \Omega(n) e^{-\beta(E(n)-\mu n)} = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)n}.$$

Note que o termo  $\mu N$  da expressão geral  $e^{-\beta(E-\mu N)}$  torna-se  $\mu n$  neste caso porque, para cada configuração específica, o número de partículas efetivamente presentes no sistema é  $N \rightarrow n$ ; ou seja, o reservatório pondera o peso estatístico de acordo com o número real de sítios ocupados naquela configuração. Definindo a *atividade efetiva*

$$z = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} = e^{\beta(\mu-\varepsilon)},$$

a expressão simplifica para

$$\Xi = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} z^n.$$

Reconhecendo a soma como o desenvolvimento binomial de  $(1+z)^N$ , obtemos

$$\Xi = (1+z)^N = (1+e^{\beta(\mu-\varepsilon)})^N.$$

Essa função de partição contém toda a informação estatística sobre o sistema: dela podemos derivar a ocupação média, flutuações e propriedades termodinâmicas associadas.

## Probabilidade de ocupação de $n$ partículas

A probabilidade de que exatamente  $n$  sítios estejam ocupados é

$$P(n) = \frac{1}{\Xi} \Omega(n) e^{-\beta(E(n)-\mu n)} = \frac{1}{(1+z)^N} \binom{N}{n} z^n.$$

Essa é precisamente a *distribuição binomial* com parâmetro de sucesso

$$p = \frac{z}{1+z} = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon)}},$$

que representa a probabilidade de um sítio individual estar ocupado. Cada sítio se comporta, portanto, como um sistema independente com dois estados possíveis (vazio ou ocupado).

## Número médio de partículas adsorvidas

O número médio de sítios ocupados é dado por

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P(n).$$

Para distribuições binomiais, o valor médio é simplesmente  $\langle n \rangle = Np$ . Alternativamente, podemos deduzir este resultado diretamente da função de partição:

$$\langle n \rangle = z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} = z \frac{\partial}{\partial z} [N \ln(1+z)] = N \frac{z}{1+z}.$$

Substituindo  $z = e^{\beta(\mu-\varepsilon)}$ , obtemos:

$$\langle n \rangle = N \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}.$$

A fração média de sítios ocupados, ou *cobertura*, é então

$$\theta = \frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}.$$

Esta relação expressa a **isoterma de Langmuir**, que conecta a cobertura  $\theta$  ao potencial químico do reservatório. Ela mostra como a ocupação cresce de forma contínua de 0 a 1 conforme o potencial químico aumenta — comportamento análogo a um sistema de spins paramagnéticos sob campo externo.

## Flutuações do número de partículas

As flutuações podem ser obtidas a partir da derivada de  $\langle n \rangle$  em relação à atividade:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = z \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial z}.$$

Derivando o resultado anterior,

$$\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial z} = N \frac{1}{(1+z)^2},$$

temos

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = N \frac{z}{(1+z)^2} = Np(1-p).$$

Assim, a flutuação relativa é

$$\frac{\langle (\Delta n)^2 \rangle}{\langle n \rangle^2} = \frac{1}{N} \frac{1-p}{p} = \frac{1}{N} \frac{1+z}{z},$$

que decai como  $1/N$  no limite termodinâmico, mostrando que o comportamento médio se torna cada vez mais determinístico para grandes sistemas.

## Interpretação física e limites

O modelo de Langmuir fornece uma descrição estatística simples e precisa para a adsorção de partículas em superfícies. A dependência da cobertura  $\theta$  com o potencial químico  $\mu$  (ou, experimentalmente, com a pressão do gás) revela três regimes importantes:

- **Regime de baixa pressão (ou baixo potencial químico):** Quando  $\mu \rightarrow -\infty$ , a atividade  $z = e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \rightarrow 0$ , e

$$\langle n \rangle \approx Nz = Ne^{\beta(\mu-\varepsilon)}.$$

A superfície está quase completamente *vazia*.

- **Regime de saturação:** Quando  $\mu \rightarrow +\infty$ ,  $z \rightarrow \infty$ , e

$$\langle n \rangle \rightarrow N,$$

ou seja, todos os sítios estão praticamente *ocupados*.

- **Ponto de meia-ocupação:** Para  $\mu = \varepsilon$ , temos  $z = 1$  e

$$\langle n \rangle = \frac{N}{2},$$

indicando que metade dos sítios estão ocupados em média.

## Conexão com a Pressão (Isoterma de Langmuir Clássica)

A isoterma de Langmuir,  $\theta = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}$ , expressa a cobertura em termos do potencial químico  $\mu$  do reservatório de partículas (o gás). Para conectar este resultado à prática experimental, usamos a relação entre o potencial químico e a pressão  $P$  para um gás ideal em equilíbrio térmico e de partículas. Vamos relembrar aqui rapidamente como deduzir tal expressão: O sistema de adsorção de Langmuir está em equilíbrio com um reservatório de partículas (o gás), o qual é modelado como um Gás Ideal Clássico. Para expressar o potencial químico  $\mu$  em função da pressão  $P$  do gás, partimos de duas relações fundamentais obtidas do *ensemble* Gran-Canônico para um Gás Ideal, onde  $\Xi_{gs} = e^{e^{\beta\mu}V/\lambda^3}$  e a densidade média é  $\langle N \rangle = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}$ :

1. **A Equação de Estado (Pressão  $P$ ):** A pressão é dada pela derivada do Grande Potencial ( $\Phi = -k_B T \ln \Xi_{gs}$ ) em relação ao volume  $V$ :

$$P = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi_{gs}}{\partial V} \right)_{T,\mu} = k_B T \left( \frac{\partial}{\partial V} \left[ e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3} \right] \right)_{T,\mu} = k_B T \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}.$$

2. **A Relação da Densidade ( $\langle N \rangle$ ):** O número médio de partículas é dado por:

$$\langle N \rangle = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi_{gs}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}.$$

Combinando os resultados acima, podemos eliminar o termo  $e^{\beta\mu}/\lambda^3$  da equação da pressão para isolar o potencial químico  $\mu$ :

$$P = k_B T \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \quad \Rightarrow \quad e^{\beta\mu} = \frac{P\lambda^3}{k_B T}.$$

Aplicando o logaritmo natural e isolando  $\mu$ :

$$\beta\mu = \ln \left( \frac{P\lambda^3}{k_B T} \right) \quad \Rightarrow \quad \mu = k_B T \ln \left( \frac{P}{k_B T / \lambda^3} \right).$$

Definindo a constante  $P_0(T)$  (que depende da temperatura e contém o comprimento de onda térmico de de Broglie  $\lambda$  e outras constantes) como  $P_0(T) = k_B T / \lambda^3$ :

$$\boxed{\mu = k_B T \ln \left( \frac{P}{P_0(T)} \right)}.$$

Esta é a expressão do potencial químico do gás ideal em função da pressão, a qual é utilizada na derivação final da isoterma de Langmuir. Substituindo esta expressão na equação para a cobertura  $\theta$ :

$$\theta = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}} = \frac{\exp \left[ \beta \left( k_B T \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) - \varepsilon \right) \right]}{1 + \exp \left[ \beta \left( k_B T \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) - \varepsilon \right) \right]}.$$

Lembrando que  $\beta = 1/(k_B T)$ , e que  $\beta k_B T \ln(P/P_0) = \ln(P/P_0)$ , a expressão se simplifica:

$$\theta = \frac{\exp \left[ \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) - \beta \varepsilon \right]}{1 + \exp \left[ \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) - \beta \varepsilon \right]} = \frac{\left( \frac{P}{P_0} \right) e^{-\beta \varepsilon}}{1 + \left( \frac{P}{P_0} \right) e^{-\beta \varepsilon}}.$$

Definindo a *constante de Langmuir*  $K(T)$  (que é dependente da temperatura) como

$$K(T) = \frac{1}{P_0(T)} e^{-\beta \varepsilon},$$

chegamos à forma mais comum da isoterma de adsorção:

$$\boxed{\theta = \frac{KP}{1 + KP}}.$$

Esta relação é a **Isoterma de Langmuir** no contexto de um gás em equilíbrio com a superfície, e é amplamente utilizada para ajustar dados experimentais de adsorção em monocamadas.

O modelo de Langmuir é, portanto, um exemplo paradigmático de sistema clássico tratado pelo ensemble gran-canônico. Ele mostra como leis empíricas simples — como a *isoterma de Langmuir* — emergem de princípios estatísticos fundamentais e de contagens combinatórias elementares. Além disso, observa-se uma analogia direta com o modelo de *spins de Ising* não interagentes, em que cada sítio pode estar em um de dois estados (ocupado/vazio ou spin para cima/para baixo), com o potencial químico desempenhando papel análogo a um campo magnético efetivo. Extensões do modelo que introduzem interações entre sítios (*adsorção cooperativa*) podem exibir comportamentos coletivos e transições de fase superficiais, ilustrando como fenômenos complexos podem emergir de regras simples de ocupação estatística.

#### 6.1.4 Sistema Químico Clássico: $A \rightleftharpoons B$

Consideremos um sistema constituído por  $N$  partículas idênticas, cada uma das quais pode existir em dois estados químicos distintos,  $A$  e  $B$ , associados às energias individuais  $\epsilon_A$  e  $\epsilon_B$ , respectivamente. Tais estados podem corresponder, por exemplo, a diferentes níveis eletrônicos, estados de ligação ou conformações moleculares.

O sistema está em contato com um reservatório térmico e de partículas, de modo que tanto a energia quanto o número de partículas em cada estado podem flutuar. Assim, a descrição estatística apropriada é o *ensemble gran-canônico*. As variáveis termodinâmicas de controle são a temperatura  $T$  e os potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$ , que caracterizam o reservatório para as

espécies  $A$  e  $B$ .

### Energia de uma configuração

Uma microconfiguração do sistema é especificada pelos números  $n_A$  e  $n_B$  de partículas nos estados  $A$  e  $B$ , respectivamente, de modo que

$$n_A + n_B = N. \quad (6.1)$$

A energia total da configuração é simplesmente a soma das energias individuais das partículas:

$$E(n_A, n_B) = n_A \epsilon_A + n_B \epsilon_B = n_A \epsilon_A + (N - n_A) \epsilon_B. \quad (6.2)$$

### Função de partição gran-canônica

No ensemble gran-canônico, o peso estatístico de uma configuração é proporcional a

$$\exp[\beta(\mu_A n_A + \mu_B n_B - E(n_A, n_B))],$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$ . Como as partículas são indistinguíveis, devemos multiplicar esse peso pelo fator combinatório  $\binom{N}{n_A}$ , que representa o número de maneiras de escolher quais partículas ocupam o estado  $A$ .

Portanto, a função de partição gran-canônica do sistema é

$$\Xi = \sum_{n_A=0}^N \binom{N}{n_A} \exp[\beta(\mu_A n_A + \mu_B (N - n_A) - E(n_A, n_B))]. \quad (6.3)$$

Substituindo a energia da Eq. (6.2), obtemos:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n_A=0}^N \binom{N}{n_A} \exp\{\beta[\mu_A n_A + \mu_B (N - n_A) - n_A \epsilon_A - (N - n_A) \epsilon_B]\} \\ &= \sum_{n_A=0}^N \binom{N}{n_A} \exp\{\beta N(\mu_B - \epsilon_B)\} [\exp\{\beta((\mu_A - \epsilon_A) - (\mu_B - \epsilon_B))\}]^{n_A}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

O fator global  $\exp[\beta N(\mu_B - \epsilon_B)]$  é comum a todos os termos e pode ser retirado da soma, o que não afeta propriedades relativas. Definindo os fatores de atividade

$$z_A = e^{\beta(\mu_A - \epsilon_A)} \quad \text{e} \quad z_B = e^{\beta(\mu_B - \epsilon_B)},$$

a função de partição toma a forma compacta

$$\Xi = \sum_{n_A=0}^N \binom{N}{n_A} z_A^{n_A} z_B^{N-n_A}. \quad (6.5)$$

### Redução à soma binomial

Reconhecendo a soma acima como o desenvolvimento binomial de  $(z_A + z_B)^N$ , obtemos:

$$\Xi = (z_A + z_B)^N = \left( e^{\beta(\mu_A - \epsilon_A)} + e^{\beta(\mu_B - \epsilon_B)} \right)^N. \quad (6.6)$$

Esse resultado mostra que cada partícula contribui de forma independente à função de partição total, refletindo a ausência de interações entre elas.

### Distribuição de ocupação

A probabilidade de que uma dada configuração apresente exatamente  $n_A$  partículas no estado  $A$  é então

$$P(n_A) = \frac{\binom{N}{n_A} z_A^{n_A} z_B^{N-n_A}}{\Xi}. \quad (6.7)$$

Substituindo a expressão de  $\Xi$  da Eq. (6.6), obtemos explicitamente:

$$P(n_A) = \binom{N}{n_A} \frac{z_A^{n_A} z_B^{N-n_A}}{(z_A + z_B)^N}. \quad (6.8)$$

Portanto,  $P(n_A)$  segue uma distribuição **binomial**, com probabilidade de ocupação individual

$$p = \frac{z_A}{z_A + z_B} = \frac{e^{\beta(\mu_A - \epsilon_A)}}{e^{\beta(\mu_A - \epsilon_A)} + e^{\beta(\mu_B - \epsilon_B)}}.$$

### Valores médios de ocupação

A partir das propriedades da distribuição binomial, o valor médio do número de partículas no estado  $A$  é:

$$\begin{aligned} \langle n_A \rangle &= Np \\ &= N \frac{e^{\beta(\mu_A - \epsilon_A)}}{e^{\beta(\mu_A - \epsilon_A)} + e^{\beta(\mu_B - \epsilon_B)}}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Analogamente, o número médio de partículas no estado  $B$  é:

$$\begin{aligned} \langle n_B \rangle &= N(1 - p) \\ &= N \frac{e^{\beta(\mu_B - \epsilon_B)}}{e^{\beta(\mu_A - \epsilon_A)} + e^{\beta(\mu_B - \epsilon_B)}}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Essas expressões revelam que o *equilíbrio químico* entre  $A$  e  $B$  é determinado pelas diferenças entre energias e potenciais químicos: quando  $\mu_A - \epsilon_A = \mu_B - \epsilon_B$ , ambas as espécies têm igual probabilidade de ocupação média.

## Flutuações de ocupação

Da teoria das distribuições binomiais, a variância do número de partículas em  $A$  é

$$\langle (\Delta n_A)^2 \rangle = Np(1-p) = N \frac{z_A z_B}{(z_A + z_B)^2}. \quad (6.11)$$

Em termos explícitos:

$$\langle (\Delta n_A)^2 \rangle = N \frac{e^{\beta(\mu_A - \epsilon_A)} e^{\beta(\mu_B - \epsilon_B)}}{(e^{\beta(\mu_A - \epsilon_A)} + e^{\beta(\mu_B - \epsilon_B)})^2}. \quad (6.12)$$

A razão entre a flutuação típica e o valor médio decai como

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta n_A)^2 \rangle}}{\langle n_A \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (6.13)$$

o que mostra que as flutuações relativas se tornam desprezíveis para sistemas macroscópicos ( $N \gg 1$ ), e o comportamento médio domina — uma manifestação do limite termodinâmico.

A análise do modelo revela de maneira bastante clara como a diferença entre os potenciais químicos e as energias individuais das partículas determina a composição média do sistema. Quando o termo  $(\mu_A - \epsilon_A)$  é muito maior que  $(\mu_B - \epsilon_B)$ , a probabilidade de ocupação do estado  $A$  tende a um, o que significa que quase todas as partículas se encontram nesse estado de menor potencial efetivo. De forma análoga, quando  $(\mu_B - \epsilon_B)$  domina, a probabilidade  $p$  tende a zero e a espécie  $B$  passa a ser fortemente favorecida, indicando que o sistema se encontra praticamente todo convertido nesse estado. A situação intermediária, em que  $(\mu_A - \epsilon_A) \approx (\mu_B - \epsilon_B)$ , corresponde à condição de **equilíbrio químico**, na qual as duas espécies coexistem com populações comparáveis, sem predominância significativa de uma sobre a outra. Essa igualdade de potenciais químicos efetivos reflete precisamente o ponto em que a reação  $A \rightleftharpoons B$  atinge o equilíbrio, e nenhuma conversão líquida ocorre em média. Assim, o modelo fornece uma ilustração quantitativa e intuitiva de como o balanço entre energia interna e potencial químico governa a composição de um sistema químico clássico em contato com um reservatório. Além disso, o fato de que as flutuações relativas na ocupação decaem como  $1/\sqrt{N}$  demonstra que, à medida que o tamanho do sistema aumenta, as variações estatísticas se tornam desprezíveis em comparação com os valores médios. Essa característica traduz o surgimento do comportamento determinístico na escala macroscópica, um resultado fundamental da mecânica estatística que assegura a estabilidade e previsibilidade dos sistemas termodinâmicos reais. Em resumo, o modelo binário  $A \rightleftharpoons B$  representa o exemplo mais simples, porém extremamente elucidativo, da conexão entre grandezas microscópicas (energias e potenciais químicos) e propriedades macroscópicas observáveis (composição média e flutuações), servindo como uma ponte conceitual entre a descrição estatística e as leis empíricas da termodinâmica química.

### 6.1.5 Difusão de Partículas entre Dois Volumes

A presente análise estatística aborda um cenário fundamental de transporte de matéria em equilíbrio: a difusão de partículas entre dois volumes interconectados. Considera-se um sistema composto por dois subsistemas macroscópicos, de volumes  $V_1$  e  $V_2$ , que estão em comunicação através de um canal aberto. Esta comunicação permite a troca livre de partículas entre as duas regiões, estabelecendo uma dinâmica que leva ao equilíbrio químico. O sistema total, com volume  $V_{\text{total}} = V_1 + V_2$ , é tratado dentro da estrutura do Ensemble Gran-Canônico. Este ensemble é o formalismo apropriado, pois o sistema está em contato com um reservatório que impõe uma temperatura ( $T$ ) e um potencial químico ( $\mu$ ) constantes. O potencial químico ( $\mu$ ) atua como a variável intensiva que rege o equilíbrio e regula o número total médio de partículas no sistema. As partículas constituintes são modeladas sob as aproximações do gás ideal clássico: são clássicas, indistinguíveis e não-interativas. Sob estas condições, o número de partículas em cada volume,  $n_1$  e  $n_2$ , não é fixo, mas sim uma variável flutuante, cuja distribuição de probabilidade é determinada pela função de partição gran-canônica. O objetivo desta seção é aplicar rigorosamente o formalismo para descrever como essas flutuações e as médias de ocupação se manifestam, culminando na recuperação das leis termodinâmicas do gás ideal.

#### Função de Partição Canônica ( $Z_n$ )

Para um gás ideal clássico de  $n$  partículas em um volume  $V$ , a função de partição canônica é obtida pela integral de fase:

$$Z_n(V, T) = \frac{1}{n! h^{3n}} \int d^{3n} \mathbf{r} d^{3n} \mathbf{p} \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right].$$

Esta integral pode ser fatorada em  $n$  integrais de posição e  $n$  integrais de momento:

$$Z_n(V, T) = \frac{1}{n! h^{3n}} \left( \prod_{i=1}^n \int_V d^3 \mathbf{r}_i \right) \left( \prod_{i=1}^n \int d^3 \mathbf{p}_i \exp \left[ -\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] \right).$$

A integral sobre posições resulta em  $V^n$ . A integral sobre momentos é uma integral Gaussiana que resulta em  $(2\pi m k_B T)^{3/2}$  para cada partícula. Assim, a integral total sobre momentos é  $((2\pi m k_B T)^{3/2})^n$ .

Combinando os termos e definindo o **Comprimento de Onda Térmico de de Broglie** como  $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ :

$$Z_n(V, T) = \frac{V^n}{n! h^{3n}} (2\pi m k_B T)^{3n/2} = \frac{1}{n!} \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^n.$$

### Função de Partição Gran-Canônica ( $\Xi$ )

A função de partição gran-canônica para um único volume  $V$  é definida como:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} Z_n(V, T).$$

Definimos a **atividade** como  $z = e^{\beta \mu}$ . Substituindo  $Z_n$ :

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} z^n \frac{1}{n!} \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{zV}{\Lambda^3} \right)^n.$$

Esta soma é o reconhecimento da série de Taylor da função exponencial ( $\exp(x)$ ):

$$\Xi = \exp \left( \frac{zV}{\Lambda^3} \right).$$

**Função de Partição Total:** Como os volumes  $V_1$  e  $V_2$  são independentes e estão em equilíbrio com o mesmo reservatório (mesmos  $T$  e  $\mu$ ), a função de partição total é o produto das funções parciais:

$$\begin{aligned} \Xi_{\text{total}} &= \Xi_1 \Xi_2 = \exp \left( \frac{zV_1}{\Lambda^3} \right) \exp \left( \frac{zV_2}{\Lambda^3} \right) \\ \Xi_{\text{total}} &= \exp \left( \frac{z(V_1 + V_2)}{\Lambda^3} \right). \end{aligned}$$

### Distribuição de Probabilidade e Média

A probabilidade de o sistema ter exatamente  $n_1$  partículas em  $V_1$  e  $n_2$  em  $V_2$  é dada por:

$$P(n_1, n_2) = \frac{z^{n_1} Z_{n_1}(V_1) z^{n_2} Z_{n_2}(V_2)}{\Xi_{\text{total}}} = \left( \frac{z^{n_1} Z_{n_1}(V_1)}{\Xi_1} \right) \left( \frac{z^{n_2} Z_{n_2}(V_2)}{\Xi_2} \right).$$

A probabilidade se fatoriza,  $P(n_1, n_2) = P(n_1)P(n_2)$ , indicando a independência dos volumes.

Para o volume 1:

$$P(n_1) = \frac{\frac{1}{n_1!} \left( \frac{zV_1}{\Lambda^3} \right)^{n_1}}{\exp \left( \frac{zV_1}{\Lambda^3} \right)}.$$

Se definirmos  $\langle n_1 \rangle_0 = \frac{zV_1}{\Lambda^3}$ , esta é a **Distribuição de Poisson**:

$$P(n_1) = \frac{\langle n_1 \rangle_0^{n_1}}{n_1!} e^{-\langle n_1 \rangle_0}.$$

**Número Médio de Partículas ( $\langle n_i \rangle$ ):** O valor médio de partículas em  $V_1$  é calculado pela derivada do logaritmo da função de partição parcial  $\Xi_1$ :

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi_1}{\partial \mu} \right)_{T, V_1}.$$

Usando  $\ln \Xi_1 = e^{\beta\mu} \frac{V_1}{\Lambda^3}$ :

$$\frac{\partial \ln \Xi_1}{\partial \mu} = \frac{V_1}{\Lambda^3} \left( \frac{\partial e^{\beta\mu}}{\partial \mu} \right) = \frac{V_1}{\Lambda^3} (\beta e^{\beta\mu}) = \beta \frac{z V_1}{\Lambda^3}.$$

Portanto:

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{\beta} \left( \beta \frac{z V_1}{\Lambda^3} \right) = z \frac{V_1}{\Lambda^3}.$$

As médias são:

$$\langle n_1 \rangle = z \frac{V_1}{\Lambda^3}, \quad \langle n_2 \rangle = z \frac{V_2}{\Lambda^3}, \quad \langle n_{\text{total}} \rangle = \langle n_1 \rangle + \langle n_2 \rangle = z \frac{V_1 + V_2}{\Lambda^3}.$$

## Flutuações

No ensemble gran-canônico, a variância do número de partículas é dada pela segunda derivada:

$$\langle (\Delta n_i)^2 \rangle = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{\partial^2 \ln \Xi_i}{\partial \mu^2} \right)_{T, V_i}.$$

Usando a relação alternativa  $\langle (\Delta n_i)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, V_i}$ . Derivando  $\langle n_1 \rangle$ :

$$\left( \frac{\partial \langle n_1 \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, V_1} = \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ e^{\beta\mu} \frac{V_1}{\Lambda^3} \right] \right)_{T, V_1} = \beta e^{\beta\mu} \frac{V_1}{\Lambda^3} = \beta \langle n_1 \rangle.$$

Portanto, a variância é igual à média:

$$\boxed{\langle (\Delta n_1)^2 \rangle = \langle n_1 \rangle, \quad \langle (\Delta n_2)^2 \rangle = \langle n_2 \rangle.}$$

Este resultado é uma característica fundamental da Distribuição de Poisson.

A análise do modelo de difusão de partículas entre dois volumes conectados constitui uma demonstração clara e didática do papel do Ensemble Gran-Canônico na descrição de sistemas abertos em equilíbrio químico. Primeiramente, o modelo estabelece que a condição de equilíbrio químico é alcançada quando a densidade média de partículas ( $\rho_i = \langle n_i \rangle / V_i$ ) é idêntica em ambos os volumes:  $\rho_i = z / \Lambda^3$ . Isso confirma o potencial químico ( $\mu$ ) como a variável intensiva que uniformiza a distribuição de matéria, garantindo a homogeneidade do sistema, independentemente das dimensões individuais  $V_1$  e  $V_2$ . Em segundo lugar, o modelo fornece uma descrição precisa das flutuações relativas, intrínsecas ao formalismo gran-canônico. Como a distribuição de partículas segue a lei de Poisson, a variância do número de partículas é igual à sua média ( $\langle (\Delta n_i)^2 \rangle = \langle n_i \rangle$ ). Consequentemente, as flutuações relativas, dadas por  $\frac{\sqrt{\langle (\Delta n_i)^2 \rangle}}{\langle n_i \rangle} = 1 / \sqrt{\langle n_i \rangle}$ , tendem a zero para sistemas macroscópicos (onde  $\langle n_i \rangle \sim 10^{23}$ ). Este resultado é crucial, pois garante a estabilidade termodinâmica e justifica a substituição de variáveis estatísticas por suas médias, validando a abordagem termodinâmica clássica para o estudo de sistemas em equilíbrio químico.

### 6.1.6 Expansão do Virial para Gases Imperfeitos Clássicos

O Ensemble Gran-Canônico fornece uma estrutura elegante e eficiente para o estudo de gases imperfeitos (ou reais), onde as interações interpartículas não podem ser desprezadas. A aplicação direta leva à **Expansão do Virial**, que expressa a equação de estado do gás como uma série de potências da densidade.

**Função de Partição Gran-Canônica Geral** Para um gás com interações, a função de partição canônica  $Z_N$  não é trivial. No entanto, a função de partição gran-canônica é sempre definida em termos de  $Z_N$ :

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V),$$

onde  $z = e^{\beta\mu}$  é a atividade.

**Função de Partição Canônica com Interações** Para o gás imperfeito,  $Z_N$  é geralmente escrita como:

$$Z_N = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Q_N,$$

onde  $\Lambda$  é o comprimento de onda térmico de de Broglie, e  $Q_N$  é a **integral de configuração**, que inclui as interações:

$$Q_N = \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)].$$

$U$  é a energia potencial de interação entre as  $N$  partículas.

**Função de Partição Gran-Canônica em Termos de Coeficientes** Substituindo  $Z_N$  na expressão de  $\Xi$ :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \left( \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Q_N \right) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{z}{\Lambda^3} \right)^N Q_N.$$

Para simplificar a notação, define-se  $y = z/\Lambda^3$ . A expansão da pressão  $P$  em termos de  $y$  (ou  $z$ ) é dada pela relação termodinâmica fundamental:

$$\beta P = \frac{1}{V} \ln \Xi = \frac{1}{V} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N Q_N}{N!}.$$

É conveniente introduzir os **coeficientes do cluster**  $b_j$ , que dependem apenas da temperatura:

$$b_j = \frac{1}{j! V} \int_V \dots \int_V \sum_{\text{clusters } j} \left( \prod_{k>l} f_{kl} \right) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_j,$$

onde  $f_{kl} = e^{-\beta u(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l)} - 1$  é a **função de Mayer** e  $u$  é o potencial de interação par. Com esses coeficientes, a pressão é escrita como uma série de potências em termos da atividade  $z$ :

$$\beta P = \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j \quad (\text{Expansão de Pressão}).$$

**A Expansão do Virial** A Expansão do Virial é a série de potências da pressão em termos da **densidade numérica**  $\rho = \langle N \rangle / V$ . A densidade média  $\rho$  é dada por:

$$\rho = \frac{1}{V} \left( z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right)_{T,V} = z \frac{\partial(\beta P)}{\partial z}.$$

Derivando a expansão de pressão em relação a  $z$ :

$$\rho = z \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^{j-1} = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j.$$

Esta é uma relação entre  $\rho$  e  $z$ . Invertendo esta série (um processo não trivial) para expressar  $z$  em termos de  $\rho$  e substituindo de volta na série da pressão, obtemos a **Expansão do Virial**:

$$\frac{P}{k_B T \rho} = 1 + B_2(T) \rho + B_3(T) \rho^2 + \dots$$

Os coeficientes  $B_j(T)$  são os **Coeficientes do Virial**, que são relacionados aos coeficientes do cluster  $b_j$ :

$$\begin{aligned} B_2(T) &= -b_2 \\ B_3(T) &= 4b_2^2 - 2b_3 \\ &\vdots \end{aligned}$$

A Expansão do Virial é o padrão ouro para descrever a equação de estado de gases reais. O formalismo Gran-Canônico é essencial porque **separa** a dificuldade matemática do problema. A dificuldade das interações (contidas em  $Q_N$  e nos coeficientes  $b_j$ ) é separada da dificuldade das somas sobre o número de partículas. O Ensemble Gran-Canônico permite que a pressão seja expressa elegantemente como uma série em função da atividade  $z$ , facilitando a posterior transição para a expansão em termos da densidade  $\rho$ .

## Parte III

### Estatísticas Quânticas

# Capítulo 7

## Conceitos Básicos

Neste capítulo, introduzimos os conceitos fundamentais que distinguem a **mecânica estatística quântica** da sua contraparte clássica. A formulação quântica parte da descrição probabilística da mecânica quântica — onde os estados são representados por vetores ou operadores no espaço de Hilbert, e os observáveis por operadores hermitianos — e a estende para sistemas em equilíbrio térmico. Estabeleceremos aqui a base conceitual e matemática que permitirá compreender, nos capítulos seguintes, o comportamento de sistemas de partículas indistinguíveis, como os gases de Fermi e Bose.

### 7.1 Estados e Operadores

Na mecânica quântica, a descrição completa de um sistema físico é feita em um **espaço de Hilbert**  $\mathcal{H}$ , que é um espaço vetorial complexo dotado de um produto interno  $\langle\phi|\psi\rangle$ . Os *estados físicos* do sistema são representados por vetores normalizados de  $\mathcal{H}$ , enquanto as *observáveis físicas* são operadores lineares e hermitianos definidos sobre esse espaço. Essa estrutura formaliza o princípio da superposição e introduz uma natureza probabilística fundamental às medições.

#### Estados puros e mistos

Um **estado puro** é representado por um vetor normalizado  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ , satisfazendo

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1.$$

Esse vetor contém a informação máxima que se pode obter sobre o sistema — qualquer observável  $\hat{A}$  tem valor médio dado por

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle.$$

Contudo, em sistemas estatísticos, frequentemente não conhecemos o estado puro exato do sistema. Em vez disso, o sistema está em uma mistura probabilística de diferentes estados

puros. Tal situação é descrita por um **estado misto**, formalizado por meio do **operador densidade** (ou matriz densidade):

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|, \quad p_i \geq 0, \quad \sum_i p_i = 1.$$

Esse operador codifica uma distribuição estatística de probabilidades  $p_i$  sobre os possíveis estados quânticos  $|\psi_i\rangle$ .

O operador densidade é hermitiano e positivo semi-definido ( $\hat{\rho} \geq 0$ ), e possui traço unitário:

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1.$$

Além disso, estados puros são casos particulares de estados mistos, correspondendo a operadores projetores:

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}.$$

Já para estados genuinamente mistos,  $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ .

## Valores médios e o traço

O valor médio (esperado) de um observável  $\hat{A}$  em um estado arbitrário descrito por  $\hat{\rho}$  é definido como

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}),$$

onde o traço é a soma das diagonais da matriz que representa o operador na base de estados ortonormal escolhida:

$$\text{Tr}(\hat{X}) = \sum_n \langle\phi_n|\hat{X}|\phi_n\rangle.$$

Essa forma é independente da base utilizada e garante consistência probabilística. Para um estado puro, substituindo  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ , recuperamos a expressão usual:

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle.$$

## Operador Hamiltoniano

O **Hamiltoniano quântico**  $\hat{H}$  é o operador hermitiano associado à energia total do sistema. Ele determina a evolução temporal via a equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle.$$

A resolução do problema espectral

$$\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$$

fornece os autovalores  $E_n$  (níveis de energia permitidos) e os autovetores  $|\phi_n\rangle$  (estados estacionários). A base  $\{|\phi_n\rangle\}$  forma um conjunto completo ortonormal em  $\mathcal{H}$ :

$$\langle\phi_m|\phi_n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \hat{1}.$$

Essa decomposição espectral será a base para a formulação quântica da função de partição e das médias termodinâmicas.

## 7.2 Densidade de Estados

A **densidade de estados** (DOS) é uma função que expressa quantos estados quânticos existem por unidade de energia. Ela fornece a ponte entre a descrição microscópica (níveis discretos) e a descrição macroscópica (quantidades termodinâmicas contínuas). Formalmente, define-se:

$$\Omega(E) = \sum_n \delta(E - E_n),$$

onde a soma percorre todos os autovalores de energia  $E_n$  do Hamiltoniano. Assim, a quantidade de estados em um intervalo infinitesimal  $[E, E + dE]$  é  $\Omega(E) dE$ .

### Propriedades e interpretação

A função  $\Omega(E)$  mede a “densidade” do espectro de energia. Em sistemas com poucos graus de liberdade, ela é composta por deltas de Dirac, refletindo o caráter discreto do espectro. Para sistemas macroscópicos ( $N \gg 1$ ), o espaçamento entre níveis torna-se extremamente pequeno, e  $\Omega(E)$  pode ser tratada como uma função contínua e suave.

### Aproximação semiclassica

Em sistemas com muitos graus de liberdade, podemos aproximar a soma discreta sobre os níveis quânticos por uma integral no espaço de fases clássico:

$$\Omega(E) \approx \frac{1}{h^{3N} N!} \int \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d^{3N}q d^{3N}p,$$

onde  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  é o Hamiltoniano clássico,  $h$  é a constante de Planck e o fator  $1/N!$  corrige a contagem de partículas indistinguíveis. Essa expressão mostra como a DOS quântica se reduz à contagem clássica de microestados, ponderada por volumes mínimos de tamanho  $h^{3N}$  no espaço de fases — ilustrando a correspondência entre as duas teorias.

## Relação com a função de partição

A função de partição canônica quântica é definida como

$$Z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Usando a definição de  $\Omega(E)$ , podemos reescrever essa soma como uma integral:

$$Z(\beta) = \int_0^\infty \Omega(E) e^{-\beta E} dE.$$

Assim, a função de partição é a **transformada de Laplace** da densidade de estados. Essa relação é de importância central, pois permite:

- calcular  $Z(\beta)$  a partir de  $\Omega(E)$ ;
- ou, inversamente, reconstruir  $\Omega(E)$  a partir de  $Z(\beta)$  via transformada inversa de Laplace.

A partir de  $Z(\beta)$ , obtemos todas as quantidades termodinâmicas médias, como energia interna, entropia e calor específico, de modo análogo ao caso clássico.

## 7.3 Exemplo: Oscilador Harmônico Quântico

Para ilustrar esses conceitos, consideremos o **oscilador harmônico quântico unidimensional**, um dos sistemas mais fundamentais da física. Seu Hamiltoniano é

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right),$$

onde  $\hat{a}$  e  $\hat{a}^\dagger$  são, respectivamente, os operadores de aniquilação e criação, que satisfazem  $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ .

### Espectro de energia

Os autovalores de energia são discretos e igualmente espaçados:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Cada nível tem degenerescência unitária. A diferença constante entre níveis,  $\Delta E = \hbar\omega$ , é característica da oscilação harmônica quântica.

### Densidade de estados

Formalmente,

$$\Omega(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta \left( E - \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \right).$$

Para energias muito maiores que  $\hbar\omega$  (isto é,  $E \gg \hbar\omega$ ), o espaçamento entre níveis é pequeno e podemos aproximar a soma por uma densidade constante:

$$\Omega(E) \approx \frac{1}{\hbar\omega}.$$

Essa aproximação semicontínua corresponde ao limite clássico, no qual os níveis de energia são praticamente contínuos.

## Função de partição quântica

A soma sobre os estados energéticos dá:

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n.$$

Como a série é geométrica, resulta

$$Z(\beta) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}.$$

## Energia média e limite clássico

A energia média é obtida pela relação termodinâmica:

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

Derivando explicitamente,

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$

O primeiro termo representa a **energia de ponto zero**, presente mesmo a  $T = 0$ , enquanto o segundo termo descreve a contribuição térmica associada à ocupação dos níveis excitados.

No limite de altas temperaturas ( $k_B T \gg \hbar\omega$ , ou  $\beta\hbar\omega \ll 1$ ), podemos expandir o denominador:

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \approx \frac{1}{\beta\hbar\omega} - \frac{1}{2} + \dots,$$

o que fornece

$$\langle E \rangle \approx k_B T,$$

recuperando o **teorema da equipartição da energia**, segundo o qual cada grau de liberdade quadrático contribui com  $k_B T/2$  para a energia média.

Assim, o oscilador harmônico quântico é um exemplo notável de como o formalismo quântico reproduz o comportamento clássico no limite térmico apropriado, ao mesmo tempo em que incorpora efeitos puramente quânticos — como a energia de ponto zero — que não têm análogo clássico.

## 7.4 Ligação com Ensembles Clássicos

A transição entre a descrição quântica e a clássica ocorre em regimes de altas temperaturas, grandes números quânticos ou quando o espaçamento médio entre os níveis de energia torna-se pequeno frente à energia térmica  $k_B T$ . Nesses limites, os efeitos da quantização tornam-se desprezíveis e o comportamento coletivo do sistema é adequadamente descrito pelas leis da mecânica estatística clássica.

### Limite clássico do ensemble canônico

Na mecânica clássica, a função de partição canônica para um sistema de  $N$  partículas idênticas é dada por

$$Z_{\text{cl}}(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d^{3N} q d^{3N} p,$$

onde  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  é o Hamiltoniano clássico,  $\beta = 1/(k_B T)$ , e o fator  $1/N!$  corrige a contagem de estados indistinguíveis. Por outro lado, na mecânica quântica, a função de partição assume a forma discreta

$$Z_{\text{qu}}(T, V, N) = \sum_n e^{-\beta E_n},$$

onde  $\{E_n\}$  são os autovalores do operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ .

Quando o espectro é quase contínuo (regime semiclássico), a soma sobre níveis pode ser aproximada por uma integral contínua usando a densidade de estados  $\Omega(E)$ :

$$Z_{\text{qu}} \approx \int_0^\infty \Omega(E) e^{-\beta E} dE.$$

Substituindo a expressão semiclássica da densidade de estados,

$$\Omega(E) \approx \frac{1}{h^{3N} N!} \int \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d^{3N} q d^{3N} p,$$

recupera-se imediatamente o resultado clássico:

$$Z_{\text{qu}} \approx Z_{\text{cl}}.$$

Esse limite expressa o **princípio da correspondência de Bohr**, segundo o qual a teoria quântica deve reproduzir as previsões clássicas quando os efeitos de  $\hbar$  se tornam negligenciáveis.

### Correspondência entre operadores e funções no espaço de fases

Para estabelecer um paralelo formal entre os observáveis quânticos e as variáveis clássicas, pode-se associar a cada operador  $\hat{A}$  uma função no espaço de fases, como nas transformações de Wigner ou de Weyl. No limite  $\hbar \rightarrow 0$ , o produto de operadores se reduz ao produto comum de funções, e o comutador  $[\hat{A}, \hat{B}]$  tende ao colchete de Poisson  $\{A, B\}$ , de modo que as médias

quânticas se aproximam das médias estatísticas clássicas:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \longrightarrow \frac{1}{Z_{\text{cl}}} \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d^{3N} q d^{3N} p.$$

## Distribuições de equilíbrio: comparação entre as formulações

A estrutura formal das distribuições de equilíbrio em ambas as teorias é notavelmente análoga:

- **Distribuição de Boltzmann clássica:**

$$\rho_{\text{cl}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z_{\text{cl}}} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}.$$

- **Distribuição de Gibbs quântica:**

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}.$$

Enquanto a primeira é uma densidade de probabilidade real e positiva no espaço de fases, a segunda é um operador que codifica probabilidades de ocupação nos estados quânticos. A média de um observável  $A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  é, no caso clássico, obtida por integração sobre o espaço de fases, enquanto na formulação quântica é dada pelo traço  $\text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A})$ . No limite semiclassico, a função de Wigner correspondente à matriz densidade  $\hat{\rho}$  converge para  $\rho_{\text{cl}}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ , estabelecendo a ponte entre ambas as descrições.

## Função de Wigner e o espaço de fases quântico

A **função de Wigner** constitui a ferramenta mais útil para representar estados quânticos no espaço de fases. Ela é definida, para um operador densidade  $\hat{\rho}$ , como

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{y}/\hbar} \left\langle \mathbf{q} - \frac{\mathbf{y}}{2} \left| \hat{\rho} \right| \mathbf{q} + \frac{\mathbf{y}}{2} \right\rangle d^3 y.$$

Essa função real, porém não positiva definida, pode assumir valores negativos em regiões onde os efeitos puramente quânticos — como interferência e coerência — são significativos. Apesar disso, suas integrais marginais reproduzem as distribuições de probabilidade de posição e de momento:

$$\int W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^3 p = \langle \mathbf{q} | \hat{\rho} | \mathbf{q} \rangle, \quad \int W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^3 q = \langle \mathbf{p} | \hat{\rho} | \mathbf{p} \rangle,$$

e as médias de observáveis assumem a forma

$$\langle \hat{A} \rangle = \int W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^3 q d^3 p,$$

onde  $A_W$  é o símbolo de Wigner associado ao operador  $\hat{A}$ . No limite  $\hbar \rightarrow 0$ ,  $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  torna-se positiva e tende exatamente à distribuição clássica  $\rho_{\text{cl}}$ .

Neste capítulo, estabelecemos as bases conceituais da mecânica estatística quântica e sua conexão com o formalismo clássico. Mostramos que os estados físicos são descritos por operadores densidade, que generalizam o conceito clássico de distribuição de probabilidade, e que a densidade de estados conecta diretamente a estrutura espectral microscópica às grandezas termodinâmicas macroscópicas. Através da aproximação semiclássica e do limite  $\hbar \rightarrow 0$ , compreende-se de forma natural como a mecânica estatística clássica emerge como um caso limite da teoria quântica. Esses fundamentos conceituais e matemáticos serão essenciais nos capítulos seguintes, dedicados às estatísticas de Bose–Einstein e Fermi–Dirac, e à análise de gases quânticos, condensação e transições de fase em sistemas de muitos corpos.

# Capítulo 8

## Estatística de Bose-Einstein

A estatística de Bose-Einstein descreve partículas indistinguíveis com spin inteiro, chamadas **bósons**, que diferem das partículas férmicas por não obedecerem ao princípio de exclusão de Pauli. Consequentemente, múltiplas partículas podem ocupar simultaneamente o mesmo estado quântico. Essa propriedade é fundamental para compreender diversos fenômenos físicos, como a radiação do corpo negro, a física dos fônons em sólidos, a superfluidez e, especialmente, a condensação de Bose-Einstein observada em gases atômicos ultra-frios.

### 8.1 Distribuição de Bose

Considere um sistema quântico de partículas bosônicas indistinguíveis em equilíbrio térmico, cujos estados de energia estão discretizados em níveis  $\varepsilon_i$ . Cada nível pode conter um número arbitrário de partículas, pois bósons não obedecem ao princípio de exclusão de Pauli e, portanto, múltiplas partículas podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. A ocupação média do nível  $i$  é dada pela **distribuição de Bose-Einstein**, que pode ser derivada rigorosamente a partir do formalismo do ensemble gran-canônico, onde a temperatura  $T$ , o volume  $V$  e o potencial químico  $\mu$  são mantidos fixos, enquanto o número de partículas e a energia podem variar.

### Dedução da distribuição de Bose-Einstein

No ensemble gran-canônico, a função de partição total do sistema é dada por

$$\Xi = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)},$$

onde a soma é feita sobre todas as configurações possíveis de ocupação  $\{n_i\}$ , com

$$n_i = 0, 1, 2, \dots, \infty,$$

pois não há limite para a ocupação de estados bosônicos. Como os estados são independentes, a função de partição fatoriza-se em um produto sobre os níveis de energia:

$$\Xi = \prod_i \left( \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)} \right).$$

Cada soma geométrica dentro do produto é dada por

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} \left( e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \right)^{n_i} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}},$$

desde que a série convir, ou seja, para

$$e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} < 1 \implies \mu < \varepsilon_i.$$

Assim, a função de partição gran-canônica do sistema é

$$\boxed{\Xi = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}.}$$

A média do número de partículas ocupando o estado  $i$  é obtida pelo valor esperado da ocupação  $n_i$ :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_i},$$

onde  $\mu_i$  é o potencial químico associado ao nível  $i$  (no caso, todos iguais a  $\mu$ ). Escrevendo explicitamente,

$$\ln \Xi = - \sum_i \ln (1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}).$$

Calculando a derivada,

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = - \sum_i \frac{\partial}{\partial \mu} \ln (1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) = \beta \sum_i \frac{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}.$$

Multiplicando por  $1/\beta$ ,

$$\langle N \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}.$$

Como essa soma é separável em cada estado, obtemos finalmente a ocupação média do nível  $i$ :

$$\boxed{\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}.}$$

## Condições para validade da distribuição

Para que a ocupação média seja finita, o denominador da expressão não pode se anular, o que implica a condição fundamental para o potencial químico:

$$\mu < \varepsilon_0,$$

onde  $\varepsilon_0$  é a energia do estado fundamental. Caso contrário, a ocupação do estado fundamental diverge, sinalizando o surgimento da condensação de Bose-Einstein.

## Resumo

A distribuição de Bose-Einstein é, portanto, a distribuição estatística que descreve sistemas de partículas bosônicas indistinguíveis em equilíbrio térmico, permitindo a ocupação arbitrária dos estados quânticos. Ela difere da distribuição de Fermi-Dirac, válida para férmions, que impõe a restrição  $n_i \leq 1$ . Em regimes de alta temperatura ou baixa densidade, a distribuição de Bose se aproxima da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann, recuperando o comportamento esperado da física clássica.

## Propriedades da distribuição

- **Ausência de exclusão:** Como não existe restrição na ocupação dos estados, a média  $\langle n_i \rangle$  pode crescer arbitrariamente, tendendo ao infinito conforme  $\varepsilon_i \rightarrow \mu$  pelo limite inferior da energia. Isso caracteriza a possibilidade de acumulação macroscópica de partículas no estado fundamental.
- **Condicionalidade da validade:** Para que a ocupação média seja finita e a distribuição bem definida, é necessário que o denominador nunca se anule, o que implica que  $\mu < \varepsilon_0$ . Caso contrário, a ocupação do estado fundamental diverge, indicando o surgimento da condensação.
- **Limite clássico:** Em regime de alta temperatura ( $k_B T \gg |\varepsilon_i - \mu|$ ) ou baixa densidade ( $\langle n_i \rangle \ll 1$ ), a distribuição de Bose se aproxima da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann,

$$\langle n_i \rangle \approx e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)},$$

recuperando a estatística clássica.

## 8.2 Condensação de Bose-Einstein

### Conceito físico

A **condensação de Bose-Einstein** (CBE) é um fenômeno de transição de fase quântica que ocorre quando, abaixo de uma temperatura crítica  $T_c$ , um número macroscópico de partículas

ocupa o estado fundamental do sistema. Essa acumulação macroscópica leva a propriedades coletivas, como coerência quântica e superfluidez, que não podem ser explicadas pela mecânica clássica.

## Equação de número total de partículas

A condição de equilíbrio exige que o número total de partículas seja

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}.$$

Para sistemas macroscópicos, com espectro quase contínuo, podemos substituir a soma por uma integral sobre a densidade de estados  $g(\varepsilon)$ , separando a contribuição do estado fundamental ( $\varepsilon_0$ ):

$$N = N_0 + N_{\text{exc}} = N_0 + \int_{\varepsilon > \varepsilon_0} \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon,$$

onde

$$N_0 = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)} - 1}$$

é o número médio de partículas no estado fundamental, e

$$N_{\text{exc}} = \int_{\varepsilon > \varepsilon_0} \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon$$

é o número médio de partículas nos estados excitados.

## Temperatura crítica e limite $\mu \rightarrow \varepsilon_0$

No limite em que a temperatura se aproxima do ponto crítico  $T \rightarrow T_c$  pela redução do valor de  $\mu$  para  $\mu \rightarrow \varepsilon_0$ , o número máximo de partículas que pode ser distribuído nos estados excitados é dado por

$$N_{\text{exc}}^{\text{max}} = \lim_{\mu \rightarrow \varepsilon_0^-} \int_{\varepsilon > \varepsilon_0} \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon.$$

Para um gás ideal tridimensional, sem potenciais externos, de partículas de massa  $m$  em volume  $V$ , a densidade de estados é:

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_0}.$$

Considerando  $\varepsilon_0 = 0$  (definindo o zero da energia no estado fundamental), temos

$$N_{\text{exc}}^{\text{max}} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta \left( \frac{3}{2} \right),$$

onde  $\zeta(s)$  é a função zeta de Riemann e  $\zeta(3/2) \approx 2.612$ .

## Definição da temperatura crítica

A temperatura crítica  $T_c$  é definida pela condição que o número total de partículas coincide com o número máximo de partículas nos estados excitados:

$$N = N_{\text{exc}}^{\text{max}}(T_c) \implies T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{N}{V\zeta(3/2)} \right)^{2/3}.$$

Para temperaturas  $T < T_c$ , não é possível acomodar todas as partículas nos estados excitados, e a diferença é então condensada no estado fundamental:

$$N_0 = N - N_{\text{exc}}(T),$$

com

$$N_{\text{exc}}(T) = V \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

## Frações condensada e excitada

O número de partículas no estado condensado abaixo da temperatura crítica é

$$N_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right],$$

enquanto o número nas partículas excitadas é

$$N_{\text{exc}} = N \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}.$$

## Resumo e comentários

- A condensação de Bose-Einstein é um fenômeno coletivo, originado da estatística quântica dos bósons e da maciça ocupação do estado fundamental a temperaturas suficientemente baixas.
- A aproximação do gás ideal é válida para gases muito diluídos, onde as interações entre partículas podem ser desprezadas. Em gases reais, interações e potenciais externos modificam a temperatura crítica e as propriedades da condensação.
- O fenômeno da CBE foi previsto teoricamente na década de 1920 por Satyendra Nath Bose e Albert Einstein, e observado experimentalmente somente em 1995 em gases atômicos ultrafrios, abrindo caminho para uma nova área de pesquisa em física da matéria condensada e óptica quântica.

## 8.3 Exemplos: fótons, fônons e átomos frios

A estatística de Bose-Einstein tem uma vasta gama de aplicações físicas. A seguir, discutimos três exemplos fundamentais que ilustram a importância prática e teórica dessa estatística.

### 8.3.1 Fótons

Os fótons são partículas bosônicas sem massa e com spin 1, responsáveis pela radiação eletromagnética. Uma característica crucial é que o número total de fótons *não é conservado* — eles podem ser criados e destruídos, por exemplo, na emissão e absorção de radiação.

**Potencial químico dos fótons** Devido à não conservação do número de fótons, o potencial químico é necessariamente nulo:

$$\mu = 0.$$

Isso implica que a distribuição de ocupação dos modos de campo é dada pela distribuição de Bose-Einstein com  $\mu = 0$ ,

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1},$$

onde  $\hbar \omega_{\mathbf{k}}$  é a energia do fóton no modo  $\mathbf{k}$ .

**Lei de Planck da radiação do corpo negro** A energia média por unidade de volume e por unidade de frequência na radiação térmica do corpo negro é

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1},$$

que é obtida integrando a energia de cada modo, ponderada pela ocupação média  $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ , e levando em conta a densidade de estados por frequência para fótons em cavidades tridimensionais.

*Derivação esquemática:*

- O número de modos de fótons por unidade de volume com frequências entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  é

$$g(\nu) d\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} d\nu.$$

- A energia média por modo é  $\langle \epsilon \rangle = h\nu \langle n_{\nu} \rangle$ .
- Multiplicando, obtemos a densidade espectral de energia

$$u(\nu, T) d\nu = g(\nu) \langle \epsilon \rangle d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} d\nu.$$

Essa fórmula, conhecida como **lei de Planck**, foi um marco na física, combinando mecânica quântica e estatística.

### 8.3.2 Fônons

Fônons são as quantizações dos modos normais de vibração do retículo cristalino em sólidos. Como bosons, os fônons também obedecem à estatística de Bose-Einstein, mas diferentemente dos fótons, o número total de fônons não é conservado — eles podem ser criados e destruídos por interações no sólido. A ocupação média dos modos vibracionais é dada por

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1},$$

onde  $\omega_{\mathbf{k}}$  é a frequência do modo  $\mathbf{k}$ .

**Calor específico e modelo de Debye** O calor específico de sólidos em baixas temperaturas é explicado pela distribuição de fônons através do modelo de Debye. A energia interna total dos fônons é

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle.$$

No limite de grandes sistemas, essa soma é substituída por uma integral usando a densidade de estados fonônica, e a temperatura crítica do comportamento térmico pode ser obtida. O modelo de Debye prevê que o calor específico varia como

$$C_V \propto T^3,$$

para temperaturas baixas, em excelente acordo com experimentos.

### 8.3.3 Gases de átomos frios bosônicos

Avanços experimentais desde a década de 1990 possibilitaram o resfriamento de gases atômicos bosônicos a temperaturas da ordem do nano-Kelvin, permitindo a observação direta da **condensação de Bose-Einstein** (CBE).

#### Características dos gases condensados

- Ao reduzir a temperatura abaixo da temperatura crítica  $T_c$ , uma fração macroscópica dos átomos ocupa o estado fundamental, manifestando propriedades quânticas macroscópicas como coerência e superfluidez.
- Esses gases são confinados em potenciais magnéticos ou ópticos, e suas propriedades são estudadas experimentalmente e teoricamente com base no formalismo da estatística de Bose e na equação de Gross-Pitaevskii para o estado condensado.
- A flexibilidade experimental desses sistemas permite explorar transições quânticas, interferência entre condensados, dinâmica de vortices e efeitos de interação entre partículas.

Esses exemplos ilustram a abrangência da estatística de Bose-Einstein:

- Os **fótons** representam um sistema bosônico sem conservação de partículas, com distribuição especial ( $\mu = 0$ ) e cuja estatística leva à famosa lei de Planck.
- Os **fônons** são excitações bosônicas em sólidos, explicando propriedades térmicas dos materiais.
- Os **gases de átomos frios** demonstram experimentalmente a condensação de Bose, fenômeno coletivo diretamente previsto pela estatística de Bose-Einstein.

Esse formalismo é fundamental para a compreensão e descrição de fenômenos quânticos coletivos em sistemas macroscópicos, constituindo uma das bases da física moderna da matéria condensada e da óptica quântica.

### 8.3.4 Análise Dimensional e Propriedades Termodinâmicas da condensação de Bose-Einstein

Como já debatemos anteriormente, a condensação de Bose-Einstein (CBE) é um fenômeno quântico em que um número significativo de bósons ocupa o estado de mais baixa energia (estado fundamental) quando o sistema é resfriado abaixo de uma temperatura crítica  $T_c$ . A análise da ocorrência da CBE e suas propriedades termodinâmicas dependem fundamentalmente da dimensão do espaço  $d$  e das relações integrais que descrevem o número total de partículas  $N$  e a energia interna  $U$ . A expressão geral para o número total de partículas  $N$  de um gás de bósons, em termos da densidade de estados  $\mathcal{D}(\varepsilon)$ , é dada por:

$$N = N_0 + \int_0^\infty \frac{\mathcal{D}(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

onde  $N_0$  é o número de partículas no estado fundamental,  $\beta = 1/(k_B T)$  e  $\mu$  é o potencial químico.

Para um gás ideal de bósons de massa  $m$  em um volume  $V$  na dimensão  $d$ , a densidade de estados para partículas não relativísticas ( $\varepsilon = p^2/2m$ ) é proporcional a  $\varepsilon^{d/2-1}$ :

$$\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon = C_d V \varepsilon^{d/2-1} d\varepsilon$$

onde  $C_d$  é uma constante que depende de  $m$  e  $\hbar$ .

Na condensação, o potencial químico  $\mu$  se aproxima de zero ( $\mu \rightarrow 0$ ), mas permanece não positivo ( $\mu \leq 0$ ).

### Inexistência de Condensação em 1D e 2D

A condensação de Bose-Einstein ocorre quando o potencial químico  $\mu$  é fixado em  $\mu = 0$  e o número de partículas nos estados excitados  $N_{\text{exc}}$  é menor que o número total  $N$ . O excesso de partículas,  $N - N_{\text{exc}}$ , forma o condensado  $N_0$ . A condição para a existência da CBE é que o número máximo de partículas excitadas, obtido para  $\mu = 0$ , seja finito e menor que  $N$ .

O número de partículas nos estados excitados ( $N_{\text{exc}}$ ) para  $\mu = 0$  é dado por:

$$N_{\text{exc}}^{\text{máx}} = \int_0^\infty \frac{C_d V \varepsilon^{d/2-1}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

Analisamos o comportamento da integral para  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Para a integral convergir, o integrando deve ter um comportamento  $\propto \varepsilon^\alpha$  com  $\alpha > -1$  na vizinhança de  $\varepsilon = 0$ . O termo  $(e^{\beta\varepsilon} - 1)$  comporta-se como  $\beta\varepsilon$  para  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Assim, o integrando se comporta como:

$$f(\varepsilon) \propto \frac{\varepsilon^{d/2-1}}{\beta\varepsilon} \propto \varepsilon^{d/2-2} \quad \text{para } \varepsilon \rightarrow 0$$

A integral converge se o expoente  $\alpha = d/2 - 2 > -1$ , ou seja,  $d/2 > 1$ , ou  $d > 2$ .

**d = 1:** O expoente é  $d/2 - 2 = 1/2 - 2 = -3/2$ . Como  $-3/2 \leq -1$ , a integral diverge para  $\mu = 0$ .

$$N_{\text{exc}}^{\text{máx}} \propto \int_0^\delta \varepsilon^{-3/2} d\varepsilon \rightarrow \infty$$

**d = 2:** O expoente é  $d/2 - 2 = 2/2 - 2 = -1$ . Como  $-1 \leq -1$ , a integral diverge para  $\mu = 0$ .

$$N_{\text{exc}}^{\text{máx}} \propto \int_0^\delta \varepsilon^{-1} d\varepsilon \rightarrow \infty$$

Em  $d = 1$  e  $d = 2$ , a integral para  $N_{\text{exc}}$  diverge (ou converge para  $\infty$ ) quando  $\mu \rightarrow 0$ . Isso significa que mesmo no limite de  $\mu = 0$ , os estados excitados podem acomodar um número infinito de partículas. Assim, nunca há partículas suficientes para forçar um excesso no estado fundamental, e o potencial químico  $\mu$  sempre pode ser ajustado para acomodar todas as partículas nos estados excitados ( $\mu \neq 0$ ). Portanto, a condensação de Bose-Einstein não ocorre em dimensões  $d \leq 2$  para um gás ideal de bósons.

### Temperatura Crítica em 3D

Em  $d = 3$ , a integral para  $N_{\text{exc}}$  converge. A condensação ocorre quando o número de partículas nos estados excitados,  $N_{\text{exc}}$ , atinge seu valor máximo,  $N_{\text{exc}}^{\text{máx}}$ , que é igual ao número total de partículas  $N$ . Isso define a temperatura crítica  $T_c$ .

Em  $d = 3$ , a densidade de estados é  $\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$ . A expressão para  $N$  no ponto de condensação ( $\mu = 0$ ) é:

$$N = N_{\text{exc}}^{\text{máx}} = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta_c\varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

onde  $\beta_c = 1/(k_B T_c)$ .

Fazendo a substituição  $x = \beta_c \varepsilon$ , temos  $\varepsilon = x/\beta_c$  e  $d\varepsilon = dx/\beta_c$ .

$$N = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \left(\frac{1}{\beta_c}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx$$

A integral é relacionada à função zeta de Riemann,  $\zeta(s)$ , e à função gama,  $\Gamma(s)$ :

$$\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx = \Gamma(s)\zeta(s)$$

Para  $s = 3/2$ , temos  $\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \Gamma(3/2)\zeta(3/2)$ . Como  $\Gamma(3/2) = 1/2\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}/2$ , a integral é  $\frac{\sqrt{\pi}}{2}\zeta(3/2)$ .

Substituindo de volta:

$$N = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \left( \frac{k_B T_c}{\hbar} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2)$$

Reordenando para isolar  $T_c$ :

$$T_c^{3/2} = \frac{N}{V} \frac{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}{m^{3/2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}k_B^{3/2}\zeta(3/2)}$$

$$T_c^{3/2} = n \frac{4\pi^2\hbar^3}{\sqrt{2}\pi^{1/2}m^{3/2}k_B^{3/2}\zeta(3/2)} = n \frac{2^{3/2}\pi^{3/2}\hbar^3}{m^{3/2}k_B^{3/2}\zeta(3/2)}$$

Elevando ambos os lados à potência  $2/3$ :

$$T_c = \left( n \frac{2^{3/2}\pi^{3/2}\hbar^3}{m^{3/2}k_B^{3/2}\zeta(3/2)} \right)^{2/3} = n^{2/3} \frac{(2\pi)\hbar^2}{mk_B\zeta(3/2)^{2/3}}$$

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3}$$

## Frações Condensada e Excitada

Para temperaturas  $T < T_c$ , o potencial químico é  $\mu = 0$ . O número total de partículas  $N$  é fixo, mas é dividido entre o condensado  $N_0$  e os estados excitados  $N_{\text{exc}}$ :

$$N = N_0 + N_{\text{exc}}(T)$$

$N_{\text{exc}}(T)$  é dado pela mesma integral do item 9, mas com  $\beta = 1/(k_B T)$  em vez de  $\beta_c$ :

$$N_{\text{exc}}(T) = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2)$$

Do item 9, temos  $N_{\text{exc}}^{\text{máx}} = N$  para  $T = T_c$ :

$$N = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \left( \frac{k_B T_c}{\hbar} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2)$$

Comparando as duas expressões, a razão  $N_{\text{exc}}(T)/N$  é:

$$\frac{N_{\text{exc}}(T)}{N} = \frac{\left(\frac{k_B T}{h}\right)^{3/2}}{\left(\frac{k_B T_c}{h}\right)^{3/2}} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

A fração de partículas no estado fundamental,  $N_0/N$ , é:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{N - N_{\text{exc}}(T)}{N} = 1 - \frac{N_{\text{exc}}(T)}{N}$$

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

### Energia Interna Abaixo de $T_c$

A energia interna  $U$  de um gás de bósons é dada pela integral:

$$U = \int_0^\infty \frac{\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

Para  $T < T_c$ , temos  $\mu = 0$ . Em  $d = 3$ , com  $\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon = C_3 V \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$ :

$$U = C_3 V \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

Usando a substituição  $x = \beta\varepsilon$  ( $\varepsilon = x/\beta$ ,  $d\varepsilon = dx/\beta$ ), temos:

$$U = C_3 V \left(\frac{1}{\beta}\right)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx$$

Usando a relação integral com a função zeta e gama para  $s = 5/2$ :

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx = \Gamma(5/2)\zeta(5/2)$$

Como  $\Gamma(5/2) = 3/2\Gamma(3/2) = 3/2(\sqrt{\pi}/2) = 3\sqrt{\pi}/4$ :

$$U = C_3 V (k_B T)^{5/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta(5/2)$$

A constante  $C_3$  é  $C_3 = \frac{m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}$ .

$$U = \frac{V m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} (k_B T)^{5/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta(5/2)$$

Podemos reescrever  $U$  usando a expressão para  $N$ :

$$N = \frac{V m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} (k_B T_c)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2)$$

Isolando o termo comum:

$$\frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} = \frac{N}{(k_B T_c)^{3/2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}\zeta(3/2)}$$

Substituindo esta expressão em  $U$ :

$$U = \left[ \frac{N}{(k_B T_c)^{3/2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}\zeta(3/2)} \right] (k_B T)^{5/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta(5/2)$$

$$U = Nk_B \frac{2}{\sqrt{\pi}\zeta(3/2)} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta(5/2) \frac{T^{5/2}}{T_c^{3/2}}$$

$$U = Nk_B \frac{3}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{T^{5/2}}{T_c^{3/2}}$$

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

Este resultado mostra que a energia interna abaixo de  $T_c$  é proporcional a  $T^{5/2}$ .

### 8.3.5 Expansão em Baixas Temperaturas e Propriedades Críticas da Condensação

Continuamos a análise das propriedades termodinâmicas do gás ideal de bósons, focando no regime de baixas temperaturas ( $T < T_c$ ) e nas propriedades críticas na temperatura de condensação  $T_c$ .

#### Calor Específico Abaixo de $T_c$

O calor específico a volume constante,  $C_V$ , é definido como a derivada da energia interna  $U$  em relação à temperatura  $T$ :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

No Item 11, determinamos a expressão para a energia interna  $U$  abaixo da temperatura crítica  $T_c$  (onde  $\mu = 0$ ):

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

Podemos reescrever  $U$  agrupando as constantes:

$$U = \left[ \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{T_c^{3/2}} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \right] T^{5/2}$$

onde o termo entre colchetes é uma constante independente de  $T$ .

Derivando  $U$  em relação a  $T$ :

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} (\text{Constante} \times T^{5/2})$$

$$C_V = \text{Constante} \times \frac{5}{2} T^{5/2-1}$$

$$C_V = \left[ \frac{3 N k_B \zeta(5/2)}{2 T_c^{3/2} \zeta(3/2)} \right] \frac{5}{2} T^{3/2}$$

O calor específico a volume constante, para  $T < T_c$ , é:

$$C_V = \frac{15}{4} N k_B \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

Portanto, mostramos que o calor específico abaixo de  $T_c$  é proporcional a  $T^{3/2}$ :

$$C_V \propto T^{3/2}$$

Este comportamento contrasta com o calor específico de fônons em um sólido (que é  $\propto T^3$  em baixas temperaturas) ou com o de férmions livres (que é  $\propto T$ ).

### Descontinuidade em $C_V$

Para mostrar que  $C_V$  apresenta uma descontinuidade em  $T = T_c$ , precisamos calcular o calor específico no ponto  $T_c$  a partir dos dois regimes:  $T \rightarrow T_c^-$  (abaixo) e  $T \rightarrow T_c^+$  (acima).

**Regime  $T \rightarrow T_c^-$  (Abaixo de  $T_c$ )** Usando a expressão do Item 12:

$$C_V(T_c^-) = \lim_{T \rightarrow T_c^-} \left[ \frac{15}{4} N k_B \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$

Em  $T = T_c$ , o termo  $(T/T_c)^{3/2} = 1$ , então:

$$C_V(T_c^-) = \frac{15}{4} N k_B \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$$

Numerando as constantes,  $\zeta(3/2) \approx 2.612$  e  $\zeta(5/2) \approx 1.341$ .

$$C_V(T_c^-) \approx \frac{15}{4} N k_B \frac{1.341}{2.612} \approx 1.926 N k_B$$

**Regime  $T \rightarrow T_c^+$  (Acima de  $T_c$ )** Para  $T > T_c$ , todo o gás está nos estados excitados,  $N_0 = 0$ , e  $\mu < 0$ .  $N_{\text{exc}} = N$  e a expressão para  $N$  é:

$$N = \frac{V m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} (k_B T)^{3/2} g_{3/2}(-\beta \mu)$$

onde  $g_{3/2}(z)$  é a função de Bose-Einstein com  $z = e^{\beta \mu}$ . A energia interna  $U$  para  $T > T_c$  é:

$$U = \frac{3}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(-\beta \mu)}{g_{3/2}(-\beta \mu)} N$$

Em  $T = T_c$ , o potencial químico  $\mu \rightarrow 0$ , o que implica  $g_{3/2}(-\beta\mu) \rightarrow g_{3/2}(1) = \zeta(3/2)$  e  $g_{5/2}(-\beta\mu) \rightarrow g_{5/2}(1) = \zeta(5/2)$ . Assim,  $U(T_c^+) = U(T_c^-)$ .

O calor específico é:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{2} N k_B T \frac{g_{5/2}(-\beta\mu)}{g_{3/2}(-\beta\mu)} \right)$$

Em  $T = T_c$ ,  $\mu = 0$ , mas  $\mu$  varia com  $T$  para  $T > T_c$ . A derivada deve ser cuidadosamente avaliada e resulta em:

$$C_V(T_c^+) = \left[ \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} - \frac{9}{4} \frac{\zeta(3/2)}{\zeta(1/2)} \right] N k_B$$

A função  $\zeta(1/2)$  é  $\zeta(1/2) \approx -1.460$ .

$$C_V(T_c^+) \approx \left[ 1.926 - \frac{9}{4} \frac{2.612}{-1.460} \right] N k_B \approx (1.926 + 4.032) N k_B$$

$$C_V(T_c^+) \approx 5.958 N k_B$$

Comparando os resultados:

$$C_V(T_c^-) \approx 1.926 N k_B$$

$$C_V(T_c^+) \approx 5.958 N k_B$$

Como  $C_V(T_c^-) \neq C_V(T_c^+)$ , o calor específico  $C_V$  apresenta uma descontinuidade em  $T = T_c$ .

**Transição de Fase de Segunda Ordem** A descontinuidade finita (salto) no calor específico indica que a transição de fase de Bose-Einstein é de **segunda ordem** (ou lambda), de acordo com a classificação de Ehrenfest, pois a primeira derivada da energia livre de Gibbs ( $S = -(\partial G / \partial T)_P$ , volume  $V = (\partial G / \partial P)_T$ ) é contínua, mas a segunda derivada ( $C_P = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_P$ ) é descontínua.

## 14. Compressibilidade Isotérmica

A compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  é definida por:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Usando a relação termodinâmica de Maxwell para o Gás Ideal,  $PV = -\Omega$  (onde  $\Omega$  é o potencial termodinâmico de grande canônico), e a relação  $P = -(\partial \Omega / \partial V)_{T,\mu}$ , temos, a partir da lei dos gases ideais de bósons,  $PV = \frac{2}{3}U$ .

Uma abordagem mais simples, mas igualmente válida, é usar a identidade:

$$\kappa_T = \frac{V}{N^2} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Para o número de partículas  $N$  em  $d = 3$ :

$$N = N_0 + N_{\text{exc}} = N_0 + CV(k_B T)^{3/2} g_{3/2}(-\beta\mu)$$

onde  $C$  é a constante que agrupa  $m$  e  $\hbar$ .

Para a condensação ocorrer,  $\mu \rightarrow 0$  no limite. A condensação é um processo em que o condensado ( $N_0$ ) atua como um reservatório de partículas.

**Comportamento da Derivada** Para  $T < T_c$ , o potencial químico  $\mu$  é fixo em zero ( $\mu = 0$ ).

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial N_0}{\partial \mu} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial N_{\text{exc}}}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Se  $\mu = 0$  é fixo (constante), a derivada  $\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)$  torna-se complexa, pois  $\mu$  não varia com  $N$ .

No limite de  $\mu \rightarrow 0^-$ , a derivada de  $N_{\text{exc}}$  é:

$$\frac{\partial N_{\text{exc}}}{\partial \mu} \propto \frac{\partial}{\partial \mu} g_{3/2}(-\beta\mu) \propto \frac{1}{-\mu^{1/2}} \quad \text{para } \mu \rightarrow 0^-$$

Mais precisamente, usando a expansão da função  $g_s(z)$ :

$$\lim_{\mu \rightarrow 0^-} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \propto \lim_{\mu \rightarrow 0^-} \frac{1}{\sqrt{|\mu|}} \rightarrow \infty$$

Portanto, a compressibilidade isotérmica diverge quando  $\mu \rightarrow 0$ :

$$\lim_{\mu \rightarrow 0^-} \kappa_T = \lim_{\mu \rightarrow 0^-} \frac{V}{N^2} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \rightarrow \infty$$

**Interpretação Física** A divergência da compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  em  $T \leq T_c$  significa que, uma vez que a condensação ocorre ( $\mu = 0$  fixo), a pressão  $P$  torna-se independente do volume  $V$  (em sistemas de volume infinito).

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Se  $\kappa_T \rightarrow \infty$ , então  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0$ . Isso implica que a pressão é constante.

Fisicamente, abaixo de  $T_c$ , a pressão é determinada unicamente pela componente excitada,  $P \propto (T/T_c)^{5/2}$ . Se tentarmos comprimir o sistema ( $\partial V < 0$ ), o único efeito é transferir mais partículas dos estados excitados para o condensado (o  $\mu = 0$  garante que o número de partículas excitadas permanece fixo e independente do volume). O condensado, por ser um reservatório, absorve esse excesso sem alterar a pressão, mantendo  $\partial P / \partial V = 0$ .

Essa divergência é uma patologia do **gás de bósons ideal**. Em bósons interagentes (como o Hélio-4 superfluido), a compressibilidade é finita e pequena. A  $\kappa_T \rightarrow \infty$  no modelo ideal indica que o sistema é extremamente "macio" e facilmente comprimível sem resistência, o que

não reflete a realidade de um superfluido.

# Capítulo 9

## Estatística de Fermi-Dirac

A estatística de Fermi-Dirac descreve partículas quânticas de spin semi-inteiro (férmions) que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, ou seja, não pode haver mais de uma partícula ocupando o mesmo estado quântico. Essa estatística é fundamental para compreender o comportamento de elétrons em metais, neutrinos, prótons, nêutrons e outros férmions.

### 9.1 Distribuição de Fermi

A ocupação média do nível  $i$  com energia  $\varepsilon_i$  para partículas férmions em equilíbrio térmico é dada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1},$$

onde

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{e} \quad \mu \text{ é o potencial químico.}$$

#### Características da distribuição

- Para  $T = 0$ , a distribuição torna-se uma função degrau:

$$\langle n_i \rangle = \begin{cases} 1, & \varepsilon_i < \mu \equiv \varepsilon_F, \\ 0, & \varepsilon_i > \varepsilon_F, \end{cases}$$

onde  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi.

- Para temperaturas baixas ( $T \ll T_F$ ), a distribuição apresenta uma transição suave em torno de  $\varepsilon_F$ .
- A ocupação máxima de cada estado é 1, devido ao princípio de exclusão de Pauli.

## 9.2 Gás de elétrons livres

### Modelo do gás de elétrons

Consideramos um gás ideal de elétrons, não interagentes, em um volume  $V$ . Cada elétron é descrito por um estado quântico com energia:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

onde  $k$  é o vetor de onda.

A densidade de estados por unidade de energia, para partículas em três dimensões, é:

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$

### Número total de elétrons e energia

O número total de partículas é:

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) \langle n(\varepsilon) \rangle d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon.$$

A energia total do sistema é:

$$E = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) \langle n(\varepsilon) \rangle d\varepsilon.$$

### Temperatura zero

No limite  $T \rightarrow 0$ , o potencial químico coincide com a energia de Fermi  $\varepsilon_F$ . O número de partículas define a energia de Fermi:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon.$$

A integral resulta em:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

A energia total no zero absoluto é:

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F.$$

## 9.3 metais e estrelas anãs brancas

### Metais

Os elétrons de valência nos metais podem ser aproximados como um gás de férmions livres. A estatística de Fermi-Dirac é fundamental para explicar diversas propriedades eletrônicas nos metais, tais como:

- **Condutividade elétrica e térmica:** A presença de elétrons degenerados próximos ao nível de Fermi determina a resposta do sistema a campos elétricos e gradientes térmicos, explicando a condutividade elétrica finita e a lei de Wiedemann-Franz que relaciona condutividade térmica e elétrica.
- **Calor específico eletrônico:** Em temperaturas muito baixas, apenas os elétrons próximos à energia de Fermi  $\varepsilon_F$  podem ser excitados termicamente, pois estados mais profundos estão bloqueados pelo princípio de exclusão de Pauli. Essa restrição reduz significativamente o número de elétrons que contribuem para o calor específico, levando à relação

$$C_V \propto T.$$

*Demonstração esquemática:*

- O número de elétrons excitados a uma temperatura  $T$  é da ordem de  $\sim k_B T / \varepsilon_F$ .
- A energia média por elétron excitado é  $\sim k_B T$ .
- Portanto, a energia térmica armazenada é proporcional a

$$E_{\text{térmica}} \sim N \times \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \times k_B T = N k_B^2 \frac{T^2}{\varepsilon_F}.$$

- O calor específico é a derivada da energia térmica em relação à temperatura:

$$C_V = \frac{\partial E_{\text{térmica}}}{\partial T} \propto T.$$

- **Pressão eletrônica (pressão de degenerescência):** Mesmo a temperaturas próximas do zero absoluto, a pressão exercida pelo gás de elétrons não desaparece, devido à exclusão de Pauli que impede a compressão ilimitada dos estados eletrônicos. Essa pressão é essencial para a estabilidade da estrutura eletrônica dos metais e tem papel fundamental na física de corpos compactos, como estrelas anãs brancas.

A pressão degenerada no zero absoluto pode ser calculada a partir da energia total do gás de elétrons:

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F.$$

## Estrelas anãs brancas

Em astrofísica, as estrelas anãs brancas são objetos compactos formados principalmente por matéria degenerada, onde a pressão de degenerescência dos elétrons descrita pela estatística de Fermi-Dirac é fundamental para evitar o colapso gravitacional.

### Pressão degenerada dos elétrons

A pressão degenerada resulta diretamente do princípio de exclusão de Pauli: em um gás de férmions (elétrons) a temperatura muito baixa, todos os estados de energia abaixo da energia de Fermi  $\varepsilon_F$  ficam ocupados e os elétrons não podem se condensar para estados de energia mais baixa; assim surge uma pressão mesmo na ausência de agitação térmica. Nesta seção apresentamos a dedução completa — desde a contagem de estados em  $k$ -espaço até as fórmulas não-relativística, relativística e a expressão geral válida para todo regime.

**1. Contagem de estados em  $k$ -espaço** Considere partículas livres em um caixa de volume  $V$  com condições de contorno periódicas. Cada estado de onda é associado a um vetor de onda  $\mathbf{k}$  e ocupa um volume elementar  $(2\pi)^3/V$  em  $k$ -espaço. Incluindo degenerescência de spin  $g_s = 2$ , o número de estados com módulo de onda menor que  $k$  é

$$N(k) = g_s \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi k^3}{3} = \frac{V k^3}{3\pi^2}.$$

O número de estados num intervalo  $dk$  é, portanto,

$$dN = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk.$$

Para passar à densidade de estados por energia  $g(\varepsilon) d\varepsilon$  fazemos a mudança de variável apropriada usando a relação entre  $\varepsilon$  e  $k$ .

**2. Caso não-relativístico (energia cinética  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ )** Da relação  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  temos

$$k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}, \quad dk = \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{k} d\varepsilon = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon.$$

Substituindo em  $dN$  obtemos a densidade de estados por energia (contando o fator  $V$ ):

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Esta é a expressão usada comumente em 3D.

**3. Energia total e relação com  $\varepsilon_F$**  No zero térmico todos os estados até  $\varepsilon_F$  estão ocupados, logo a energia total é

$$E = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon.$$

A integral dá  $\frac{2}{5}\varepsilon_F^{5/2}$ , de modo que

$$E = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{2}{5}\varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5}N\varepsilon_F,$$

onde usamos a relação entre  $N$  e  $\varepsilon_F$  (ver abaixo). Note também a identidade útil

$$\frac{E}{V} = \frac{3}{5}n\varepsilon_F.$$

**4. Relação entre densidade e  $\varepsilon_F$**  O número de elétrons por volume  $n = N/V$  é

$$n = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{g(\varepsilon)}{V} d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_F \right)^{3/2}.$$

Isto é normalmente escrito em termos do número de onda de Fermi  $k_F$  como

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

**5. Pressão degenerada — via derivada termodinâmica** A pressão a  $T \approx 0$  é obtida de

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N.$$

Com  $E = \frac{3}{5}N\varepsilon_F$  e  $\varepsilon_F \propto n^{2/3} \propto V^{-2/3}$  verifica-se

$$P = \frac{2}{5}n\varepsilon_F.$$

Usando a expressão de  $\varepsilon_F$  obtemos a forma final (não-relativística)

$$P_{\text{NR}} = \frac{\hbar^2}{5m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}.$$

Uma alternativa rápida é usar a identidade  $P = \frac{2}{3}(E/V)$  válida para partículas não-relativísticas livres; usando  $E/V = \frac{3}{5}n\varepsilon_F$  recupera-se a mesma expressão.

**6. Caso ultra-relativístico** ( $\varepsilon \approx pc$ ) Para partículas ultra-relativísticas  $\varepsilon(p) = pc$ . A contagem de estados em função de  $p$  dá (novamente com  $g_s = 2$ )

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V \varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} d\varepsilon.$$

Calculando a energia e a pressão (usar  $P = \frac{1}{3} E/V$  para partículas ultra-relativísticas) obtém-se

$$E/V = \frac{\varepsilon_F^4}{4\pi^2 \hbar^3 c^3}, \quad P_{\text{UR}} = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_F^4}{4\pi^2 \hbar^3 c^3} = \frac{\varepsilon_F^4}{12\pi^2 \hbar^3 c^3}.$$

Como  $\varepsilon_F = \hbar c (3\pi^2 n)^{1/3}$ , isto conduz à lei de potência

$$P_{\text{UR}} = \frac{\hbar c}{4} (3\pi^2)^{1/3} n^{4/3}.$$

Assim, nos dois limites:

$$P_{\text{NR}} \propto n^{5/3}, \quad P_{\text{UR}} \propto n^{4/3}.$$

**7. Expressão geral (todos os regimes) — fórmula em termos de  $p_F$**  Defina o momento de Fermi  $p_F = \hbar k_F$  e a quantidade adimensional

$$x \equiv \frac{p_F}{mc}.$$

A densidade de elétrons é

$$n = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3},$$

e a pressão degenerada no zero absoluto pode ser escrita em forma fechada (integração explícita do termo cinético)

$$P = \frac{m^4 c^5}{24\pi^2 \hbar^3} \left[ x(2x^2 - 3)\sqrt{1 + x^2} + 3 \sinh^{-1} x \right],$$

onde  $\sinh^{-1} x = \ln(x + \sqrt{1 + x^2})$ . Esta expressão reduz-se aos limites não-relativístico (pequeno  $x$ ) e ultra-relativístico (grande  $x$ ) mostrados acima.

**8. Equação de estado polytrópica e aplicação a anãs brancas** Para relacionar a pressão à massa volumétrica  $\rho$  introduzimos a média de massa por elétron  $\mu_e$  (número médio de unidades de massa atômica por elétron). Aproximando  $n = \rho/(\mu_e m_u)$  (com  $m_u \approx m_p$  a unidade de massa atômica), obtemos equações de estado polytrópicas:

$$P_{\text{NR}} = K_{\text{NR}} \rho^{5/3}, \quad K_{\text{NR}} = \frac{\hbar^2}{5m_e} (3\pi^2)^{2/3} \left( \frac{1}{\mu_e m_p} \right)^{5/3},$$

e

$$P_{\text{UR}} = K_{\text{UR}} \rho^{4/3}, \quad K_{\text{UR}} = \frac{\hbar c}{4} (3\pi^2)^{1/3} \left( \frac{1}{\mu_e m_p} \right)^{4/3}.$$

Estas correspondem a polytropes com índice  $n_{\text{poly}} = 3/2$  (não-rel.) e  $n_{\text{poly}} = 3$  (rel.).

**9. Limite de Chandrasekhar — esboço da dedução** Ao considerar equilíbrio hidrostático (força gravitacional versus pressão degenerada), resolve-se a equação de Lane–Emden para o polytrope apropriado. No regime ultra-relativístico (polytrope  $n = 3$ , i.e.  $P \propto \rho^{4/3}$ ) a massa resultante da solução não depende da densidade central: obtém-se um limite máximo de massa que a pressão degenerada eletrônica consegue sustentar — o *Limite de Chandrasekhar*. Em termos de constantes físicas e  $\mu_e$  a forma padrão é

$$M_{\text{Ch}} \simeq \frac{5.83}{\mu_e^2} M_{\odot},$$

o que para composição típica com  $\mu_e \approx 2$  dá  $M_{\text{Ch}} \approx 1.44 M_{\odot}$ . (A dedução numérica envolve a constante adimensional da solução de Lane–Emden para  $n = 3$ ; aqui mostramos apenas o resultado final e sua dependência em  $\mu_e$ .)

## 10. Consequências físicas e comentários adicionais

- **Independência da temperatura:** Para  $T \ll T_F$  (temperatura de Fermi), correções térmicas à pressão degenerada são da ordem de  $(k_B T / \varepsilon_F)^2$  (pela expansão de Sommerfeld), portanto negligenciáveis para estrelas frias.
- **Massa–raio:** No regime não-relativístico obtém-se a relação de escala  $R \propto \mu_e^{5/3} M^{-1/3}$  (raios diminuem quando a massa aumenta). Quando a estrela se aproxima de  $M_{\text{Ch}}$  a relação cai e o raio tende a zero na idealização de elétrons cada vez mais relativísticos.
- **Correções físicas:** Interações coulombianas entre partículas, efeitos de rede cristalina do íon, efeitos finitos de temperatura, e correções relativísticas gerais podem modificar levemente os valores numéricos; além disso, reações de captura eletrônica (neutronização) em densidades muito altas tornam a matéria favorecida a colapsar a estrela de nêutrons.

**11. Estimativa numérica ilustrativa** Para dar uma ideia de ordens de grandeza: tome densidade  $\rho \sim 10^9 \text{ kg m}^{-3}$  e  $\mu_e = 2$ . Então

$$n \approx \frac{\rho}{\mu_e m_p} \sim 3 \times 10^{35} \text{ m}^{-3}.$$

Isto leva a um momento de Fermi  $p_F \sim 2 \times 10^{-22} \text{ kg m/s}$  e uma energia de Fermi do elétron da ordem de  $10^5 \text{ eV}$  (centenas de keV); os elétrons já estão em regime transicional (moderadamente relativísticos), justificando a necessidade de usar a expressão geral apresentada no item 7 para tratar com precisão o equilíbrio da estrela.

**Resumo** A pressão degenerada dos elétrons é um efeito puramente quântico (Pauli) que em regimes de alta densidade domina a termodinâmica e fornece suporte contra colapso

gravitacional em anãs brancas. Sua dependência de  $n^{5/3}$  (não-rel.) e  $n^{4/3}$  (rel.) conduz à existência de uma massa máxima estável (Limite de Chandrasekhar); compreender tanto os limites assintóticos quanto a fórmula geral em termos de  $x = p_F/(mc)$  é essencial para modelar corretamente anãs brancas e a transição para regimes de estrelas de nêutrons.

## 9.4 Níveis de Landau

Quando elétrons são submetidos a um campo magnético uniforme  $\mathbf{B}$  perpendicular a um plano (digamos, ao eixo  $z$ ), sua energia cinética se quantiza em níveis discretos chamados *níveis de Landau*. Esses níveis são fundamentais para descrever propriedades magnéticas e de transporte de elétrons em metais e semicondutores, além de serem essenciais para fenômenos como o efeito Hall quântico.

### Hamiltoniano e quantização

Considere um elétron com carga  $-e$  (com  $e > 0$ ) e massa  $m$  em um campo magnético uniforme  $\mathbf{B} = B\hat{z}$ . O Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})^2,$$

onde  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  é o operador momento e  $\mathbf{A}$  é o potencial vetor tal que  $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$ .

Uma escolha conveniente é o *gauge de Landau*:

$$\mathbf{A} = (0, Bx, 0).$$

Assim, o Hamiltoniano torna-se

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} [\hat{p}_x^2 + (\hat{p}_y + eBx)^2 + \hat{p}_z^2].$$

### Resolução do problema

Note que  $\hat{p}_y$  e  $\hat{p}_z$  comutam com  $\hat{H}$ , então podemos tomar estados próprios simultâneos de  $\hat{p}_y$  e  $\hat{p}_z$ :

$$\hat{p}_y\psi = \hbar k_y\psi, \quad \hat{p}_z\psi = \hbar k_z\psi.$$

Fixando esses valores, o Hamiltoniano reduz-se a um oscilador harmônico no eixo  $x$ :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_c^2 \left( x + \frac{\hbar k_y}{eB} \right)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m},$$

onde

$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

é a frequência ciclotrônica.

As soluções desse Hamiltoniano têm energias quantizadas, dadas por:

$$\varepsilon_{n,k_z} = \hbar\omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

## Degenerescência dos níveis de Landau

Cada nível  $n$  apresenta degenerescência, pois os valores possíveis de  $k_y$  são infinitos. No espaço  $xy$  de área  $A = L_x L_y$ , a degenerescência é dada por:

$$g = \frac{eBA}{2\pi\hbar}.$$

Ou seja, para cada nível  $n$ , existem  $g$  estados possíveis.

## Função de distribuição e ocupação

A ocupação média dos níveis de Landau para um sistema de elétrons em equilíbrio térmico é dada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$\langle n_{n,k_z} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{n,k_z} - \mu)} + 1}.$$

Dado que os níveis são discretos na direção perpendicular ao campo e contínuos na direção  $z$ , as somas e integrais devem ser feitas adequadamente:

$$N = \sum_{n=0}^{\infty} g \int \frac{L_z dk_z}{2\pi} \frac{1}{e^{\beta \left[ \hbar\omega_c (n+1/2) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu \right]} + 1}.$$

- A quantização em níveis de Landau modifica a densidade de estados, alterando propriedades termodinâmicas como energia, magnetização e calor específico. - Em campos magnéticos muito fortes, a ocupação dos primeiros níveis de Landau determina fenômenos como o efeito Hall quântico. - A pressão degenerada dos elétrons em presença de campo magnético deve considerar essa quantização para descrever sistemas como semicondutores e gases de elétrons em laboratório.

**Resumo:** Os níveis de Landau representam a quantização da energia dos elétrons em campo magnético, com degenerescência proporcional ao campo e área do sistema. A ocupação desses níveis segue a distribuição de Fermi-Dirac, essencial para a descrição estatística e termodinâmica do sistema.

Este capítulo apresentou a estatística de Fermi-Dirac e suas implicações para sistemas de férmions, com ênfase no gás de elétrons livres e suas aplicações físicas fundamentais.

## 9.5 Lista de Problemas – Gás de Fermi

### Definições e conceitos fundamentais

1. **Função de partição grande-canônica** Mostre que, para férmions não interagentes, a função de partição grande-canônica pode ser fatorada como

$$\Xi = \prod_i (1 + ze^{-\beta\epsilon_i}),$$

onde  $\epsilon_i$  são os níveis de energia de partícula única.

2. **Distribuição de ocupação** A partir da função de partição, derive a distribuição de ocupação média:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}.$$

3. **Limite clássico** Mostre que, quando  $\mu \ll -k_B T$ , a distribuição de Fermi-Dirac se reduz à distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann.

### Densidade de estados e grandezas médias

4. **Densidade de estados em 3D** Mostre que, para partículas livres em três dimensões,

$$g(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}.$$

5. **Número médio de partículas** Mostre que

$$N = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}.$$

6. **Energia média** Mostre que

$$U = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}.$$

7. **Pressão do gás de Fermi** Usando o grande potencial  $\Omega = -k_B T \ln \Xi$ , mostre que a pressão pode ser escrita como

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}.$$

### Limite de temperatura zero

8. **Energia de Fermi** Defina a energia de Fermi  $\epsilon_F$  e mostre que, em  $T = 0$ ,

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

9. **Energia interna em  $T = 0$**  Mostre que, em  $T = 0$ ,

$$U = \frac{3}{5}N\epsilon_F.$$

10. **Pressão de degenerescência** Mostre que, em  $T = 0$ ,

$$P = \frac{2}{5}n\epsilon_F, \quad n = \frac{N}{V}.$$

11. **Densidade de energia no espaço- $k$**  Mostre que o número de estados ocupados em  $T = 0$  corresponde a uma esfera de raio  $k_F$  no espaço- $k$ , onde

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}.$$

### Expansão em baixas temperaturas

12. **Expansão de Sommerfeld** Use o método de Sommerfeld para mostrar que, em baixas temperaturas,

$$U(T) \approx U(0) + \frac{\pi^2}{6}N \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F}.$$

13. **Calor específico eletrônico** Mostre que o calor específico é linear em  $T$  para  $T \ll T_F$ :

$$C_V \approx \gamma T, \quad \gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{N k_B^2}{\epsilon_F}.$$

14. **Correção da função de distribuição** Mostre que a distribuição de Fermi-Dirac, em baixas temperaturas, pode ser aproximada por um degrau em  $\epsilon_F$  com uma região de largura  $\sim k_B T$  de transição.
15. **Comparação com o gás clássico** Discuta as diferenças qualitativas entre o gás de Fermi e o gás clássico no comportamento do calor específico, pressão e ocupação dos níveis de energia.

## Parte IV

# Aplicações e Extensões

# Capítulo 10

## Transições de fase

### 10.1 Funções de correlação

As funções de correlação são ferramentas fundamentais para descrever a organização espacial e temporal das flutuações em sistemas físicos, especialmente próximos a transições de fase. Elas quantificam como a presença de uma perturbação ou uma variação em uma região do sistema influencia outra região a uma certa distância.

#### Definição geral

Considere uma variável física local  $A(\mathbf{r})$  (por exemplo, magnetização, densidade, etc.). A função de correlação de dois pontos é definida como:

$$G_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle A(\mathbf{r})A(\mathbf{r}') \rangle - \langle A(\mathbf{r}) \rangle \langle A(\mathbf{r}') \rangle,$$

onde  $\langle \cdot \rangle$  indica a média de ensemble ou temporal em equilíbrio.

Em sistemas homogêneos e isotrópicos, essa função depende apenas da distância relativa:

$$G_A(r) = \langle A(\mathbf{0})A(\mathbf{r}) \rangle - \langle A \rangle^2.$$

#### Interpretação física

- $G_A(r)$  mede o grau de correlação entre as flutuações da variável  $A$  em dois pontos separados por uma distância  $r$ .
- Para  $r$  pequeno, espera-se forte correlação ( $G_A(r)$  positivo e próximo do valor máximo).
- Para  $r \rightarrow \infty$ , geralmente  $G_A(r) \rightarrow 0$ , indicando que pontos muito distantes são estatisticamente independentes.

## 10.2 Comportamento próximo à transição de fase

Perto de uma transição de fase contínua, as flutuações tornam-se correlacionadas em escalas muito maiores que a distância intermolecular típica. A função de correlação típica apresenta um decaimento do tipo:

$$G_A(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}},$$

onde

- $\xi$  é o **comprimento de correlação**, que diverge na transição de fase;
- $d$  é a dimensionalidade do sistema;
- $\eta$  é um expoente crítico universal característico da classe de universalidade.

### Comprimento de correlação

O comprimento de correlação  $\xi$  define a escala espacial na qual as flutuações permanecem correlacionadas. Próximo do ponto crítico:

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu},$$

onde  $\nu$  é outro expoente crítico universal.

## 10.3 Exemplo: modelo de Ising

Para o modelo de Ising, em que  $A(\mathbf{r})$  é o spin local  $s_i = \pm 1$ , a função de correlação entre spins  $i$  e  $j$  é:

$$G_s(r) = \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle,$$

onde  $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ .

No estado paramagnético (acima da temperatura crítica  $T_c$ ),  $G_s(r)$  decai exponencialmente, indicando ausência de ordem de longo alcance:

$$G_s(r) \sim e^{-r/\xi}.$$

No ponto crítico  $T = T_c$ , o decaimento é do tipo lei de potência, característico de um sistema crítico:

$$G_s(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}.$$

## Função de correlação e susceptibilidade

A susceptibilidade  $\chi$  está relacionada à integral da função de correlação:

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \sum_j G_s(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \approx \frac{1}{k_B T} \int G_s(r) d^d r.$$

Próximo ao ponto crítico, a divergência da susceptibilidade reflete a divergência do comprimento de correlação.

## Funções de correlação temporais

Além das correlações espaciais, as correlações temporais também são importantes para estudar a dinâmica das transições de fase e relaxamento dos sistemas. Definimos:

$$C_A(t) = \langle A(0)A(t) \rangle - \langle A \rangle^2.$$

A análise dessas funções ajuda a compreender fenômenos como o tempo de relaxação crítico.

Em resumo, as funções de correlação são essenciais para caracterizar a organização espacial das fases, a natureza das transições de fase e a presença de simetrias ou sua quebra no sistema. O estudo detalhado das suas propriedades, especialmente a escala de correlação e os expoentes críticos, é central na teoria da matéria condensada e da física estatística.

# Capítulo 11

## Informação e Entropia Generalizada

A entropia é um conceito fundamental que aparece em diversas áreas, desde a termodinâmica até a teoria da informação e o estudo de sistemas complexos. Neste capítulo discutimos a entropia de Shannon, suas generalizações — como a entropia de Tsallis — e as conexões com sistemas complexos.

### 11.1 Entropia de Shannon

A entropia de Shannon foi originalmente formulada na teoria da informação para quantificar a incerteza ou o conteúdo informacional de uma distribuição de probabilidades.

Dada uma variável aleatória discreta  $X$  com possíveis estados  $\{x_i\}$  e probabilidades  $p_i = P(X = x_i)$ , a entropia de Shannon é definida como:

$$H = - \sum_i p_i \log p_i,$$

onde o logaritmo pode ser em base 2 (bits) ou base  $e$  (nats).

#### Propriedades da entropia de Shannon

- **Positividade:**  $H \geq 0$ , com  $H = 0$  se e somente se a distribuição é determinística.
- **Máximo para distribuição uniforme:** Para um sistema com  $W$  estados equiprováveis,  $p_i = 1/W$ , temos  $H = \log W$ .
- **Additividade:** Para sistemas independentes  $A$  e  $B$ ,  $H(A, B) = H(A) + H(B)$ .
- **Continuidade e expansibilidade:** pequenas variações nas probabilidades causam pequenas variações em  $H$ .

## Entropia e termodinâmica

Na mecânica estatística, a entropia de Shannon está relacionada à entropia de Boltzmann-Gibbs por:

$$S = k_B H = -k_B \sum_i p_i \ln p_i,$$

sendo  $p_i$  a probabilidade de ocorrência do microestado  $i$ . Essa relação conecta informação, incerteza e irreversibilidade física.

## 11.2 Entropia de Tsallis e generalizações

A entropia de Shannon é extensiva e adequada para sistemas com interações curtas e ausência de correlações de longo alcance. Para sistemas complexos, com correlações de longo alcance, memória, ou estruturas fractais, surgem generalizações da entropia.

### Entropia de Tsallis

Proposta por Constantino Tsallis em 1988, a entropia de Tsallis é definida como:

$$S_q = k_B \frac{1 - \sum_i p_i^q}{q - 1},$$

onde  $q \in \mathbb{R}$  é o parâmetro de não-extensividade.

**Limite  $q \rightarrow 1$**

Recupera-se a entropia de Shannon/Boltzmann-Gibbs:

$$\lim_{q \rightarrow 1} S_q = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = S.$$

### Propriedades

- **Não-extensividade:** Para dois sistemas independentes  $A$  e  $B$ , a entropia composta satisfaz:

$$S_q(A + B) = S_q(A) + S_q(B) + (1 - q) \frac{S_q(A) S_q(B)}{k_B}.$$

- **Adequação a sistemas complexos:** Modela sistemas com interações de longo alcance, estruturas fractais, processos não-Markovianos e dinâmicas não ergódicas.
- **Maximização da entropia:** Ao maximizar  $S_q$  sob restrições adequadas, obtém-se distribuições do tipo poder, que descrevem muitos fenômenos naturais complexos.

### Outras generalizações

Além da entropia de Tsallis, outras generalizações importantes incluem:

- **Entropia de Rényi:**

$$H_\alpha = \frac{1}{1-\alpha} \log \left( \sum_i p_i^\alpha \right),$$

que é aditiva mas não extensiva.

- **Entropias de Abe, Kaniadakis, e outras,** que buscam generalizar conceitos termodinâmicos para sistemas fora do escopo clássico.

## 11.3 Conexões com sistemas complexos

Sistemas complexos — como redes sociais, ecossistemas, mercados financeiros, plasmas e turbulências — frequentemente exibem comportamentos não ergódicos, longas memórias e interações de longo alcance, onde a termodinâmica clássica baseada na entropia de Boltzmann-Gibbs é insuficiente.

### Aplicações da entropia generalizada

- **Distribuições de potência:** Fenômenos com caudas longas em distribuições são naturalmente descritos por distribuições obtidas pela maximização da entropia de Tsallis.
- **Análise de redes complexas:** Métricas baseadas em entropias generalizadas ajudam a caracterizar a heterogeneidade e modularidade das redes.
- **Turbulência e dinâmica caótica:** Modelagem estatística de sistemas com dinâmica multifractal usa entropias generalizadas para capturar escalas e auto-similaridades.
- **Física de plasmas e sistemas astrofísicos:** Descrições termodinâmicas não extensivas são empregadas para explicar estados fora do equilíbrio clássico.

### Perspectivas

O estudo da entropia generalizada abre caminhos para uma termodinâmica ampliada, capaz de descrever a complexidade natural e artificial em níveis fundamentais e aplicados. Compreender as propriedades matemáticas e físicas dessas entropias é crucial para avançar na física estatística, ciência da computação, biologia e economia.

Este capítulo apresentou conceitos centrais sobre informação e entropia, a formulação de Shannon, sua extensão pela entropia de Tsallis e as importantes aplicações em sistemas complexos, fornecendo uma base para o estudo da física estatística moderna e suas generalizações.