1.

a) Para o gás i, $\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{N} \mathcal{H}_j = \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{p_j^2}{2m} - E \right]$, onde se omitiu o índice i.

$$Q_N = \frac{1}{N!} \frac{g^N}{h^{3N}} \int d^{3N}p \, d^{3N}q \, \exp\left[-\frac{\mathcal{H}}{kT} \right] = \frac{1}{N!} \frac{g^N}{h^{3N}} \int d^{3N}p \, d^{3N}q \, \exp\left[\sum_{j=1}^{N} \left(\frac{p_j^2}{2m} - E \right) \frac{1}{kT} \right]$$

onde a degenerescência aparece pois para cada configuração (p,q) temos g microestados (correspondentes aos possíveis valores do spin) por partícula.

$$Q_N = \frac{1}{N!} \frac{g^N}{h^{3N}} \underbrace{\int d^{3N}q}_{V^N} \prod_{j=1}^{N} \int d^3p \, \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right) \exp\left(+\frac{E}{kT} \right)$$

$$= \frac{1}{N!} \Bigg[\underbrace{\frac{g}{h^3} V \int d^3p \, \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right) \exp\left(\frac{E}{kT} \right)}_{Q_1} \Bigg]^N$$

$$\int d^3p \, \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right) = \int_0^{+\infty} 4\pi p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right) dp =$$

$$= 4\pi \times \frac{1}{4\pi} (2\pi m kT)^{3/2}$$

$$Q_1 = g \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \exp\left(\frac{E}{kT} \right) = g V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E}{kT} \right).$$

Usando $\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{1/2}$ e retomando os índices i,

$$Q_{N_i} = \frac{1}{N_i!} (Q_1^i)^{N_i}, \quad Q_1^i = g \frac{V}{\lambda_i^3} \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)$$

b) $$A_i = -kT \log Q_{N_i} = -kT \log\left[\frac{g_i}{N_i!} (Q_1^i)^{N_i}\right] =$$

$$= -kT\left[N_i \log Q_1^i - \log N_i!\right] = -kT\left[N_i \log Q_1^i - N_i \log N_i + N_i\right]$$

$$= -kT N_i \left[\log Q_1^i - \log N_i + 1\right] = -kT N_i \left[\log\left(\frac{Q_1^i}{N_i}\right) + 1\right]$$

c) $$\mu_i = \left(\frac{\partial A_i}{\partial N_i}\right)_{V,T} = -kT\left[\log\left(\frac{Q_1^i}{N_i}\right) + 1\right] + kT N_i \frac{\partial}{\partial N_i} \log N_i$$

$$= -kT \log\left(\frac{Q_1^i}{N_i}\right) = -kT \log\left[g_i \frac{V}{N_i} \frac{1}{\lambda_i^3} \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)\right]$$

$$= -kT \log\left[g_i \frac{1}{n_i \lambda_i^3}\right] - E_i = kT \log\left(\frac{n_i \lambda_i^3}{g_i}\right) - E_i$$

d) Para o sistema completo temos, de modo análogo à alínea a)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_H,$$

$$Q = \int d^3p_e\, d^3q_e\, d^3p_p\, d^3q_p\, d^3p_H\, d^3q_H \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(p_e, q_e, p_p, q_p, p_H, q_H)}{kT}\right] \times$$

$$\times \underbrace{g_e^{N_e} g_p^{N_p} g_H^{N_H}}_{\text{"degenerescência total" para uma dada configuração microscópica}} \times \underbrace{\frac{1}{N_e!\, N_p!\, N_H!}}_{\text{indistinguibilidade das partículas de cada tipo}} \times \underbrace{\frac{1}{h^{3(N_e+N_p+N_H)}}}_{\text{número de pares de variáveis canónicas conjugadas}}$$

$$= \frac{1}{N_e!} g_e^{N_e} \int d^{3N_e}p_e\, d^{3N_e}q_e \exp\left[-\frac{\mathcal{H}_e(p_e,q_e)}{kT}\right] \times \frac{1}{N_p!} g_p^{N_p} \int d^{3N_p}p_p\, d^{3N_p}q_p \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(p_p,q_p)}{kT}\right]$$

$$\times \frac{1}{N_H!} g_H^{N_H} \int d^{3N_H}p_H\, d^{3N_H}q_H \exp\left[-\frac{\mathcal{H}_H(p_H,q_H)}{kT}\right] =$$

$$= Q^e_{N_e} \times Q^p_{N_p} \times Q_{N_H}^H$$

$$A = -kT\log Q = -kT\log Q^e_{N_e} - kT\log Q^p_{N_p} - kT\log Q^H_{N_H}$$

$$\equiv A_e + A_p + A_H$$

—u—

$$\mu_e = \left(\frac{\partial A}{\partial N_e}\right)_{T,V,N_p,N_H} = \left(\frac{\partial A_e}{\partial N_e}\right)_{T,V} \equiv \mu_e \text{ já calculado.}$$

De igual modo, μ_p e μ_H para o sistema completo são dados pelas expressões já obtidas.

e) $\mu_e + \mu_p = \mu_H \rightarrow \log\left(\frac{Q_1^e}{N_e}\right) + \log\left(\frac{Q_1^p}{N_p}\right) = \log\left(\frac{Q_1^H}{N_H}\right)$

$$\log\left(\frac{Q_1^e\, Q_1^p}{Q_1^H} \times \frac{N_H}{N_e N_p}\right) = 0 \quad , \quad \frac{Q_1^e\, Q_1^p}{Q_1^H} = \frac{N_e N_p}{N_H}$$

$$g_e \frac{V}{\lambda_e^3} \times g_p \frac{V}{\lambda_p^3} \times \frac{\lambda_H^3}{g_H V} \exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right) = \frac{(xN)^2}{(1-x)N}$$

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{2x^2}{4}\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi KT}{h^2}\frac{m_e m_p}{m_H}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{E_I}{KT}\right)$$

$$N = N_H + N_p \quad ; \quad \frac{N}{V} = n_H + n_p$$

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{1}{n_H + n_p}\left(\frac{2\pi KT}{h^2}\frac{m_e m_p}{m_H}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{E_I}{KT}\right)$$

— // —

Os termos do lado direito são conhecidos em função do desvio para o vermelho, z : $T = 2{,}728\,(1+z)$ K ; $n_p + n_H = 1{,}6\,(1+z)^3$

Resolvendo para $x = 0{,}5$, $z \simeq 1375$, $T \simeq 3750$ K. É também possível estimar a partir de z há quanto tempo se deu a recombinação.

— // —

f) i) $$\lim_{T\to+\infty}\frac{x^2}{1-x} = \lim_{T\to+\infty}\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m_e m_p}{h^2 m_H}\right)^{3/2}(k_B T)^{3/2}\underbrace{\exp\left(-\frac{E_I}{KT}\right)}_{\to e^0 = 1}$$

$$= +\infty \,.$$

Assim, neste limite $x \to 1$, ou seja, todos os átomos de hidrogénio são ionizados e transformados em pares electrão/protão. Isto seria de esperar, pois a energia térmica é suficiente para vencer a barreira de ionização (energia cinética associada à agitação térmica >> energia potencial de ligação)

ii) $\lim_{T\to 0} \frac{x^2}{1-x} = \lim_{T\to 0} \frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m_e m_p}{h^2 m_H}\right)^{3/2}(k_BT)^{3/2}\exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right) = 0$

Neste limite temos então $x=0$, ou seja todos os pares electrão/protão recombinaram. O resultado também é o esperado, pois neste limite a energia térmica não é suficiente para vencer a barreira de ionização (energia cinética associada à agitação térmica << energia de ligação).

Na transição de altas para baixas temperaturas os electrões e protões livres recombinam e emitem fotões (radiação de fundo).

g) Conjunto grande canónico:

$$\Xi(z,V,T) = \sum_{N=0}^{+\infty} z^N Q_N(V,T)$$

(não confundir a fugacidade z com o desvio para o vermelho :-)).

Para um dos gases $\{e,p,H\}$, usando os resultados da alínea a)

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!}Q_1^N \quad ; \quad Q_1 = g\frac{V}{\lambda^3}\exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

Assim, $\Xi(z,V,T) = \sum_{N=0}^{+\infty} z^N \frac{1}{N!} Q_1^N = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!}(zQ_1)^N = \exp(zQ_1)$

$$N = z\frac{\partial}{\partial z}\log \Xi(z,V,T) = z\frac{\partial}{\partial z}\log\left[\exp(zQ_1)\right] = z\frac{\partial(zQ_1)}{\partial z} =$$

$$= zQ_1 \quad \to \quad z = \frac{N}{Q_1}$$

como $z = \exp(\beta\mu) = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$, $\frac{\mu}{kT} = \log\left(\frac{N}{Q_1}\right)$

$\mu = kT \log\left(\frac{N}{Q_1}\right) = -kT \log\left(\frac{Q_1}{N}\right)$, de acordo com 1c).