

Sistemas de gerados e não-gerados

(partículas)

$$G = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

(partículas de um gás ideal em um volume V , c/ momentum de 0 a p)

$$G = f \frac{V}{h^3} \left(\frac{4}{3} \pi p^3 \right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{N}{G} \ll 1 \quad (\text{sistemas não-degenerados}) \\ \frac{N}{G} \gg 1 \quad (\text{sistemas degenerados}) \end{array} \right.$$

f - fator que depende de natureza das partículas.

$$\left\{ \begin{array}{l} f=1 \quad (\text{moléculas de um gás}) \\ f=2 \quad (\text{elétrons-spin, fótons}) \\ f=3 \quad (\text{vibrações em um cristal}) \end{array} \right.$$

- Comportamento degenerado manifesta-se a baixas temperaturas, ou altas densidades, quando as partículas tendem a se agrupar nos estados de menores valores de energia e, portanto, têm de competir pelos estados acessíveis.
- Em altas temperaturas, ou baixas densidades, quando o número de estados acessíveis torna-se muito maior que o nº de partículas, a competição pelos estados, praticamente, não existe, e o sistema exibe comportamento não-degenerado. Nesse limite, a natureza das partículas não importa.

Temperatura de degenerescência

Explicitando o n.º de estados de uma partícula em termos da energia,

$$G(p) = f \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi}{3} p^3 \right) \implies G(E) = \begin{cases} \left(\frac{4\pi f}{3} \right) \frac{V}{h^2} (2mE)^{3/2} & (p = \sqrt{2mE}) \rightarrow \text{partículas massivas não-relativ.} \\ \left(\frac{4\pi f}{3} \right) \frac{V}{(ch)^3} E^3 & (p = E/c) \rightarrow \text{partículas não-massivas ou ultrarelativ.} \end{cases}$$

Uma vez que os gases ideais, p/ os quais a energia média por partícula é da ordem de kT , são os protótipos de sistemas não-degenerados, a condição p/ a degenerescência pode ser expressa como

$$\frac{G}{N} \approx \begin{cases} \left(\frac{4\pi f}{3} \right) \left(\frac{2mk}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} T^{3/2} \gg 1 \\ \left(\frac{4\pi f}{3} \right) \left(\frac{k}{ch} \right)^3 \frac{V}{N} T^3 \gg 1 \end{cases}$$

ou, em termos da chamada temperatura de degenerescência.

$$\boxed{\frac{T}{T_d} \gg 1}$$

$$T_d = \begin{cases} T_F = \left(\frac{3}{4\pi f} \right)^{2/3} \left(\frac{h^2}{2mk} \right) \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \rightarrow \text{temperatura de Fermi} \\ T_D = \left(\frac{3}{4\pi f} \right)^{1/3} \left(\frac{ch}{k} \right) \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \rightarrow \text{temperatura de Debye} \end{cases}$$

Gases ideais e indistinguibilidade

O procedimento usual para a abordagem estatística dos gases é a utilização dos níveis de energia de suas partículas para caracterizar os estados do sistema.

- Cada estado do sistema é caracterizado pela energia (E) e pelo número total de partículas (N), sujeito às condições:

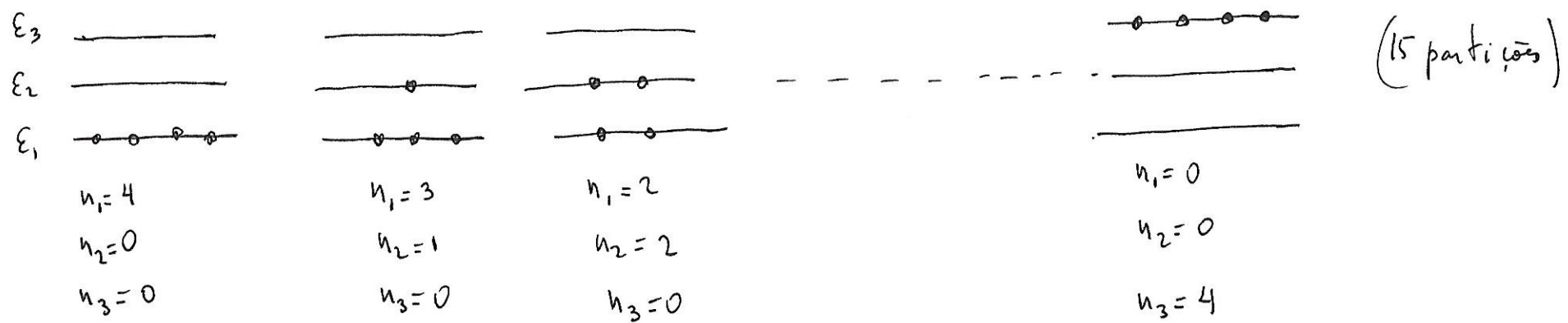
$$\begin{cases} E = \sum_i n_i \epsilon_i \\ N = \sum_i n_i \end{cases}$$

onde $\{\epsilon_i\}$ é o espectro de energia da partícula e n_i é o chamado número de ocupação ou população.

- A característica fundamental de partículas como as moléculas de uma mesma espécie, os átomos de uma substância homogênea, prótons, elétrons ou fótons, é a indistinguibilidade. Ou seja, elas são realmente idênticas e, por isso, não podem ser diferenciadas.

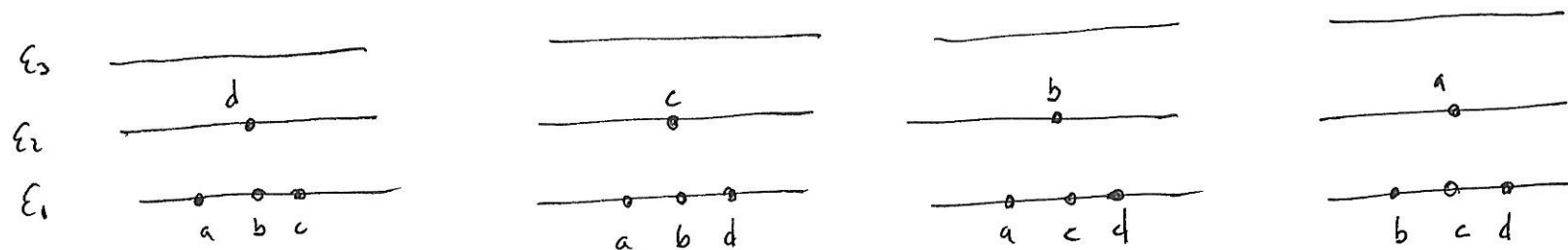
Essa característica (indistinguibilidade) implica restrição na distribuição das partículas pelos níveis de energia.

Por exemplo, se as partículas de um sistema ($N=4$) possuem apenas 3 níveis de energia, a distribuição (ou ocupação) das partículas pelos níveis de energia pode-se apresentar de 15 modos distintos, denominados partição.

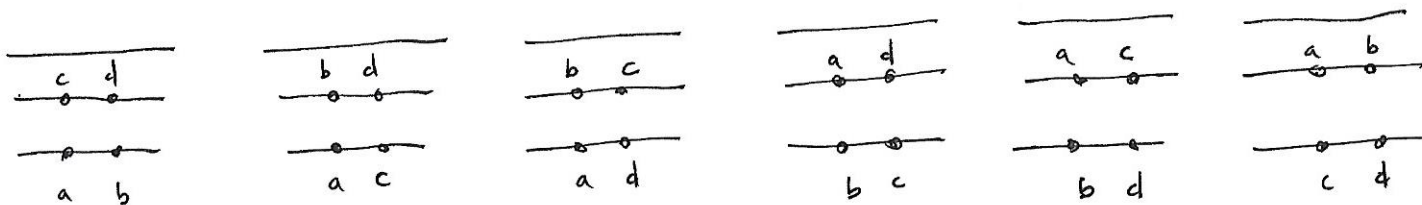


Se as partículas são indistinguíveis, cada partição é única, pois não se pode identificar quais partículas ocupam um determinado nível de energia. Diz-se que a multiplicidade de cada partição é igual a 1.

Se as partículas são distinguíveis, a multiplicidade (W) da partição $(n_1=3, n_2=1, n_3=0)$ é igual a 4,



e a multiplicidade da partição $(n_1=2, n_2=2, n_3=0)$ é igual a 6.



Assim,

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3!} = \frac{4!}{2! 2! 0!} = 6$$

$\Rightarrow$

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad \left(\text{multiplicidade de uma partição} \right)$$

$$\sum_i n_i = N$$

Apesar do espectro da partícula de um gás ideal (moléculas, elétrons, fótons, ...) depender de vários externos (volume, campos eletromagnéticos) e ser infinito, os níveis acessíveis às partículas dependem do equilíbrio térmico com sua vizinhança (temperatura).

Em altas temperaturas, quando o número de estados acessíveis é muito maior que o no de partículas, os números de ocupação de um gás não-degenerado são, praticamente, 0 ou 1, ou seja, o número médio de ocupação ($\langle n_i \rangle$) dos níveis de energia de um gás não-degenerado é muito menor que 1,

$$\boxed{\langle n_i \rangle \ll 1} \quad (\text{gases não-degenerados})$$

Para gases não-degenerados, a multiplicidade de cada partícula é praticamente igual a $N!$, ou seja,

$$W \approx N! \quad (\text{multiplicidade p/ gases não-degenerados})$$

Ensembles de Gibbs

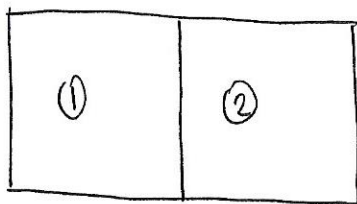
- A rigor, o macroestado de um sistema em equilíbrio é único e tem energia constante apenas para sistemas isolados. Em eq. térmico c/ sua vizinhança, a energia de um sistema não-isolado não é constante.
- Em vez de tentar determinar o número de microestados associado a cada valor de energia, Gibbs (1900) imagina uma coleção (ensemble) de réplicas de um sistema, onde cada réplica (ou membro do ensemble) tem energia e número total de constituintes compatíveis com os vínculos externos impostos ao sistema.
- Desse modo, a probabilidade de ocorrência de um estado com uma dada energia (E) é igual a fração de réplicas com essa energia (E)

$$P_{\text{estado}}(E) = \frac{\text{nº de réplicas c/ energia } E}{\text{nº total de réplicas}}$$

- Para sistemas isolados, todos os membros do ensemble têm a mesma energia, e só existe um macroestado. Ensembles associados a sistemas isolados são denominados microcanônico.
- Gibbs considera ainda dois tipos de ensemble:
 - O ensemble canônico, onde os membros possuem o mesmo nº de partículas, mas a energia de cada membro é distinta dos demais e não é constante.
 - O ensemble gran-canônico, onde além da energia, o nº de partículas também não é constante.
- Enquanto o ensemble canônico descreve o comportamento de um sistema fechado (nº fixo de partículas) em equilíbrio térmico com sua vizinhança, o ensemble gran-canônico descreve o comportamento de sistemas abertos em equilíbrio térmico e difusivo com sua vizinhança.

Distribuição de estados no ensemble canônico

Sejam 2 membros de um ensemble em equilíbrio térmico



$$E = E_1 + E_2$$

hipótese (i): $P_{\text{estado } (i)}(E_i)$ (probabilidade de ocorrência de um estado com energia E_i)

hipótese (ii): $\frac{dP(E_i)}{dE_i} < 0$ $\left(\frac{d \ln P(E_i)}{dE_i} < 0 \right)$ (estados com maior energia são menos prováveis)

hipótese (iii): $P(E_1 + E_2) = P_1(E_1) \times P_2(E_2)$ $\left(\ln P = \ln P_1 + \ln P_2 \right)$ (independentes)

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E_1} = \frac{d \ln P}{dE} \left(\frac{\partial E}{\partial E_1} \right) = \frac{d \ln P_1}{dE_1}$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E_2} = \frac{d \ln P}{dE} \left(\frac{\partial E}{\partial E_2} \right) = \frac{d \ln P_2}{dE_2}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln P_1}{dE_1} = \frac{d \ln P_2}{dE_2} = \text{cte (negativa)}$$

$$\frac{d \ln P(E)}{dE} = -\beta$$

cte positiva que caracteriza o eq. térmico

$$P_{\text{estado}}(E) \sim e^{-\beta E}$$

Função de partição

$$\sum_{\text{estados}} P(E) = 1 \text{ (normalização)} \implies \begin{cases} P_{\text{estados}}(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z} & \text{(distribuição canônica)} \\ Z = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta E} & \text{(função de partição canônica)} \end{cases}$$

Funções e leis da Termodinâmica

$$\langle E \rangle = U = \sum_{\text{estados}} E P(E) \text{ (energia interna)}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum E e^{-\beta E} = -Z \sum E \overbrace{\left(\frac{e^{-\beta E}}{Z} \right)}^{P(E)} = -Z \langle E \rangle$$

$$\boxed{U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \text{ (energia interna)}$$

$$\begin{cases} P(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z} & Z = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta E} \\ \Downarrow \\ \ln P = -\beta E - \ln Z \end{cases}$$

$$dU = \sum E dP + \sum P dE$$

$$\frac{1}{\beta} (\ln P + \ln Z) \quad \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial X} dX$$

$E(V, X)$ - energia depende do volume e outras variáveis como no de partículas, magnetização, - - -

$$dU = -\frac{1}{\beta} \left(\sum \ln P dP + \ln Z \sum dP \right) + \sum P \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) dV + \sum P \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right) dX$$

$$\underbrace{d(\sum P \ln P) - \sum P d \ln P}_{\langle \ln P \rangle} \quad \underbrace{d(\sum P) = 0}_{\sum dP = 0} \quad \underbrace{\sum P \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)}_{\langle \frac{\partial E}{\partial V} \rangle} dV + \underbrace{\sum P \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)}_{\langle \frac{\partial E}{\partial X} \rangle} dX$$

analogia
de
Gibbs

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \frac{d\langle -\ln P \rangle}{\beta} + \langle \frac{\partial E}{\partial V} \rangle dV + \langle \frac{\partial E}{\partial X} \rangle dX \\ dU = T ds - p dV + Y dX \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{1}{kT} \quad S = -k \langle \ln P \rangle \text{ (entropia de Gibbs)} \\ p = -\langle \frac{\partial E}{\partial V} \rangle \quad Y = \langle \frac{\partial E}{\partial X} \rangle \end{array} \right.$$

$$E = -\frac{1}{\beta} \ln P - \frac{\ln Z}{\beta} \Rightarrow \langle E \rangle = \underbrace{\frac{\langle -\ln P \rangle}{\beta}}_U = -\frac{\ln Z}{\beta} = -kT \ln Z$$

$$\boxed{F = -kT \ln Z} \quad (\text{função de Helmholtz})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = Tds - PdV + YdX \quad U(s, V, X) \\ \quad \downarrow \\ \quad d(TS) - SdT \\ d(\underbrace{U - TS}_F) = -SdT - PdV + YdX \quad F(T, V, X) = -kT \ln Z \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, X} = \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z) \Big|_{V, X} \\ P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, X} = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, X} \\ Y = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_{T, V} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X} \right)_{T, V} \\ U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, X} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, X} \end{array} \right.$$

Enquanto no ensemble microcanônico as propriedades termodinâmicas derivam da entropia, no ensemble canônico derivam da função de partição..