

Sistemas de gerados e não-degerados

(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)

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

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

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 de gerado 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 n.º de partículas, a competição pelos estados, praticamente, não existe, e o sistema exibe comportamento não-degerado. Nesse limite, a natureza das partículas não importa.

Temperatura de degenerescência

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

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

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:

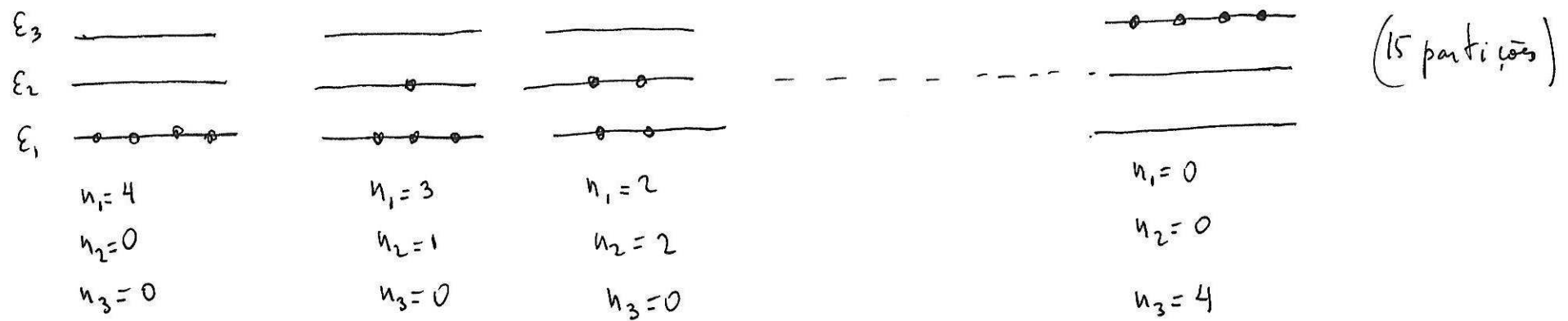
$$\begin{cases} E = \sum_i n_i \epsilon_i \\ N = \sum_i n_i \end{cases}$$

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.

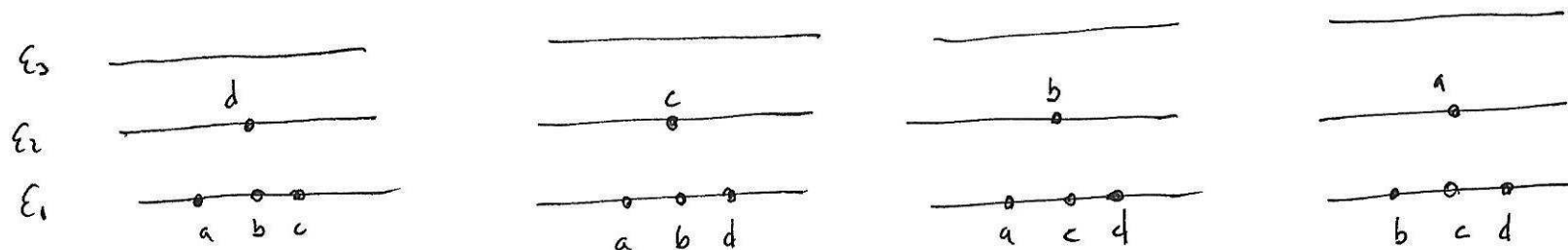
Essa característica (indistinguibilidade) implica restrição na distribuição das partículas pelos níveis de energia.

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.

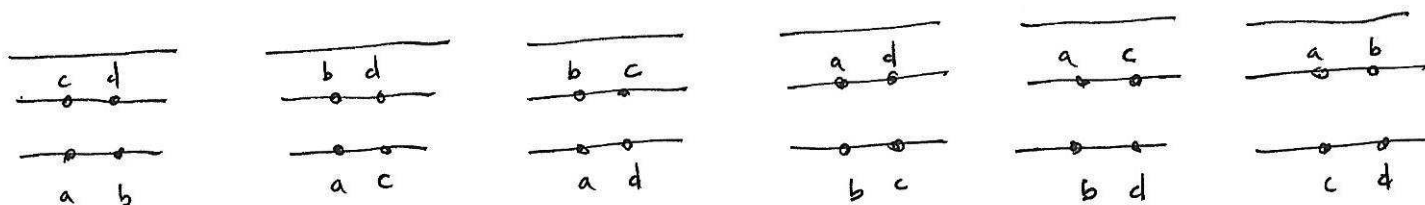


Se as partículas são indistinguíveis, cada partição é única, pois não se pode identificar quais partículas ocupam um determinado nível de energia. Diz-se que a multiplicidade de cada partição é igual a 1.

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,

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

$\Rightarrow$

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

(multiplicidade de uma partição)

$$\sum_i n_i = N$$

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,

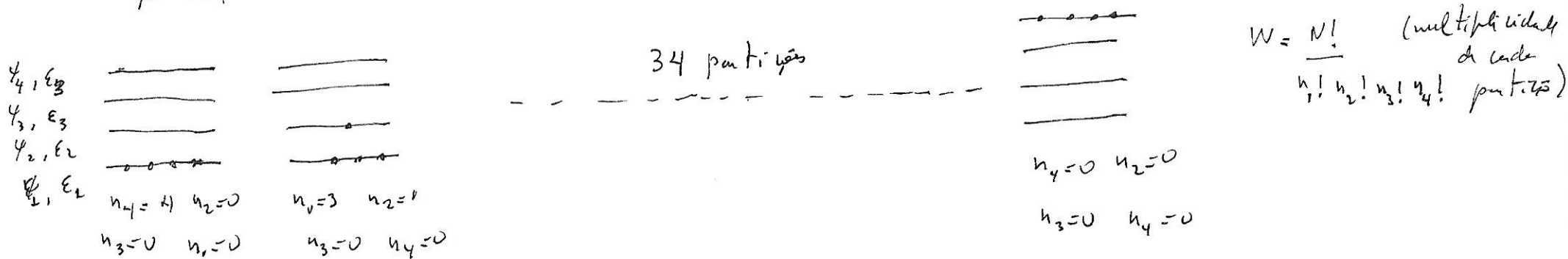
$$\boxed{\langle n_i \rangle \ll 1} \quad (\text{gases não-degenerados})$$

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

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

se o espectro da partícula for degenerado, ou seja, a cada nível de energia E_i corresponder a vários estados, $\psi_i^1, \psi_i^2, \dots, \psi_i^{g_i}$ onde g_i é o grau de degenerescência do nível E_i .
 pode-se ordenar a distribuição das partículas em termos do nível E_i no total de estados.

Por exemplo, p/ um sistema de $N=4$ partículas que possuem 3 níveis de energia (E_1, E_2, E_3), sendo E_1 e E_2 não-degenerados e E_3 com grau de degenerescência $g_3=2$, pode-se ordenar a distribuição das 4 partículas em termos dos 4 estados do sistema obtendo-se as seguintes partições



Nesse contexto, n_i é a população do estado ψ_i , e não a população do nível de energia E_i .

Dessa modo, a função de partição canônica, pode ser expressa pela soma sobre todas as possíveis partições,

$$(j\text{-ésima}) \quad Z_c = \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} W(n_1, n_2, \dots) e^{-\sum_i n_i E_i / kT}$$

← soma sobre os estados ψ_i

Se as partículas são distinguíveis, $W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$ (clássico)

resulta que

$$Z_{\text{disting.}} = \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots$$

ou

$$Z_{\text{class.}} = (e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + \dots)^N = Z^N \quad \text{onde}$$

$$Z = \sum_{i = \text{estados da partícula}} e^{-\beta \epsilon_i}$$

a função de partição canônica p/ gases de partículas distinguíveis pode ser factorada sobre as partículas individuais.

Se as partículas são indistinguíveis ($W=1$),

$$Z_{\text{indisting.}} = \sum_{n_1} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \sum_{n_2} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots$$

As ~~partículas~~ somas ~~não~~ são independentes, devido ao vínculo $\sum_i n_i = N$

Distribuição de Planck

Se a população de cada estado é indefinida, como no caso dos fótons e dos fônons, as somas são independentes, e a função de partição canônica pode ser facilmente calculada.

$$Z = \sum_{n_1} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \sum_{n_2} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots = \prod_i Z_i \quad \text{onde } Z_i = \sum_{n_i} (e^{-\beta \epsilon_i})^{n_i}$$

independentes

Considerando que $n_i \gg 1$ ^{podem} $\Rightarrow Z_i = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}}$

a energia interna do sistema pode ser expressa como

$$U = - \sum_i \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\partial \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_i})}{\partial \beta} = \sum_i \left(\frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}} \right) \epsilon_i = \sum_i \underbrace{\left(\frac{1}{e^{\epsilon_i/kT} - 1} \right)}_{\langle n_i \rangle} \epsilon_i$$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\epsilon_i/kT} - 1}$$

(distribuição de Planck)

- no meio de ocupação
dos ^{auto.} estados de um gás c/ ne independentes
de partículas.

Distribuição canônica p/ sistemas não-degenerados

ao se calcular a função de partição p/ partículas idênticas (indistinguíveis) não se ignoram os estados de ocupação que não sejam 0 ou 1 (razão de duas partículas competem pelo mesmo estado)

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{indist}}(N=1) &= (e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + e^{-\beta \epsilon_3} + \dots) \approx Z \quad \left(\begin{array}{l} \text{desprezando} \\ \text{termos p/ os} \\ \text{quais } n=2 \end{array} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_i n_i = 1 \\ n_1=1, n_2=0, n_3=0, \dots \\ n_1=0, n_2=1, n_3=0, \dots \\ n_1=0, n_2=0, n_3=1, \dots \end{array} \right. \\
 Z_{\text{indist}}(N=2) &= e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_1)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_4)} + \dots \\
 &\quad + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_4)} + \dots \\
 Z^2 &= \underline{e^{-2\beta \epsilon_1}} + 2 e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + 2 e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + \dots \\
 &\quad + \underline{e^{-2\beta \epsilon_2}} + 2 e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} + 2 e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_4)} + \dots \\
 &\quad \left| \begin{array}{l} \text{ignorando termos que correspondem a } n_1=2, n_2=2, \dots \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum n_i = 2 \\ n_1=1, n_2=1, n_3=0, \dots \\ n_1=1, n_2=0, n_3=1, \dots \\ n_1=1, n_2=0, n_3=0, n_4=1, \dots \\ n_1=0, n_2=1, n_3=1, n_4=0, \dots \\ n_1=0, n_2=1, n_3=0, n_4=1, \dots \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

$$Z_{\text{indist}}(N=2) = \frac{Z^2}{2}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{indist}}(N=3) &\rightarrow e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2+\epsilon_3)} + \dots \\
 Z^3 &= 3! e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2+\epsilon_3)} + \dots \\
 Z_{\text{indist}}(N=3) &= \frac{Z^3}{3!}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{indist}}(N) = \frac{Z^N}{N!} \Rightarrow Z = \frac{Z_{\text{indist}}}{N!}$$

$$\begin{aligned}
 Z^3 &= Z^2 \times Z = \left(2e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2)} + 2e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_3)} + \dots + 2e^{-\beta(\epsilon_2 + \epsilon_3)} + 2e^{-\beta(\epsilon_2 + \epsilon_4)} + \dots \right) \times \\
 &\quad \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3} + \dots \right) \\
 &= \underbrace{2e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} + 2e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_3 + \epsilon_2)} + 2e^{-\beta(\epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_1)} + \dots}_{3 \times 2 e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)}} + \underbrace{2e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_4 + \epsilon_2)} + 2e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_3 + \epsilon_4)} + 2e^{-\beta(\epsilon_3 + \epsilon_4 + \epsilon_1)} + \dots}_{6 e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_4 + \epsilon_2)}} + \dots \\
 &\quad \underbrace{3 \times 2}_{3!} e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} + \underbrace{6}_{3!} e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_4 + \epsilon_2)} + \dots
 \end{aligned}$$

$$Z^3 = 3! \left[e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_4 + \epsilon_2)} + \dots \right]$$

$Z_{\text{indist}} (N=3)$

$$Z_{\text{indist}} (N=3) = \frac{Z^3}{3!}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{indist. n\u00e3o-degenerado}} = \frac{Z_{\text{classico}}}{N!}$$

sistemas n\u00e3o-degenerados
de part\u00edculas id\u00eantica

Gás molecular não-degenerado (monoatômico)

$$Z_{\text{clássico}} = \int g(\epsilon) e^{-\beta \epsilon} d\epsilon = \int e^{-\beta \epsilon} dG \quad (\text{usando } dG = g(\epsilon) d\epsilon)$$

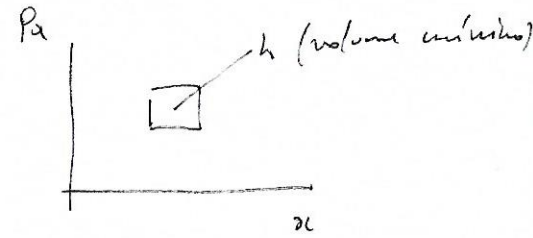
$$= \frac{1}{h} \int e^{-\beta \epsilon} d^3 \vec{x} d^3 \vec{p}$$

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

$$= \frac{1}{h} \underbrace{\int d^3 \vec{x}}_V \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3 \vec{p} = \frac{V}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} dp_z$$

$$= \frac{V}{h} \underbrace{\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right]^3}_{\sqrt{\pi/\alpha}} = \frac{V}{h} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{V}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h} \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} = V T^{3/2} \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\Delta x \Delta p \sim h$$



$$dG = \frac{d^3 \vec{x} d^3 \vec{p}}{h}$$

$$\alpha = \frac{\beta}{2m} = \frac{1}{2mkT}$$

$$Z_{\text{não-degenerado}} = \frac{\left[V T^{3/2} \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N}{N!} \Rightarrow \ln Z_{\text{não-degen.}} = N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{2m\pi k}{h^2} \right] - \ln N!$$

$$\ln Z_{\text{não-degen.}} = N \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2m\pi k}{h^2} + 1 \right] \Rightarrow U = - \frac{\partial \ln Z_{\text{não-degen.}}}{\partial \beta} = \boxed{\frac{3}{2} N k T = U}$$

$$F = - kT \ln Z_{\text{não-degen.}} = - N k T \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2m\pi k}{h^2} \right) + 1 \right]$$

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m T h}{h^2} \right) + 1 \right] + \frac{3}{2} Nk$$

$\nwarrow$
 $\frac{2}{3k} \frac{U}{N}$

$$S = Nk \left[\frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Equation de Sackur-Tetrode

$$S = k \ln \left(\frac{I}{T_d} e^{5/2} \right)^N$$

W (no total de auto estados (micro))

$$P = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{Nk}{V} \Rightarrow PV = NkT$$

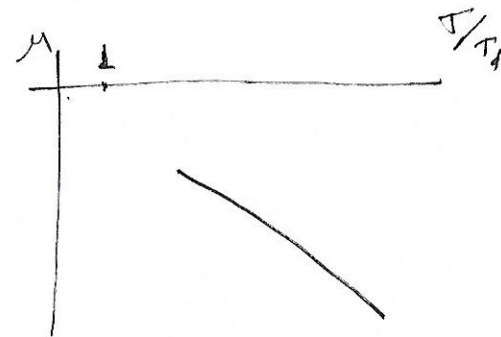
$$\frac{-\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = k \left(\frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right) + Nk \left(-\frac{3}{2} \frac{1}{N} - \frac{1}{N} \right)$$

$$= \frac{3}{2} k \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) \right]$$

$$\mu = \frac{3}{2} kT \ln \left[\left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{h^2}{2\pi m k} \right) \frac{1}{T} \right] = \frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{T_d}{T} \right) < 0$$

temperatura crítica

$$T_d = \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi m k}$$



$$S = \frac{3}{2} Nk \ln \left[T \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) e^{5/2} \right] = \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{T}{T_d} \right)$$

$$S = Nk \left[\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_d} + \frac{5}{2} \right]$$

$T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow -\infty$ (viola 3^a lei)

$T \gg T_d$ (válida de)

Na prática, só não é válida nos vizinhos de 0K, pois $T_d \approx 0.1K$ para os moléculas.

$$S = Nk \left[\frac{3}{2} \ln T + f(V, N) \right] \Rightarrow \boxed{C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} Nk}$$

$$S = Nk \ln \left[\underbrace{\left(\frac{V}{N} \right)}_{\frac{V}{N} \sim \frac{T}{P}} T^{\frac{3}{2}} \cdot \text{cte} \right] = Nk \left[\frac{5}{2} \ln T + f(P) \right] \Rightarrow \boxed{C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N} = \frac{5}{2} Nk}$$

$$\boxed{C_p - C_v = Nk}$$

Interpretação de Einstein ($S = k \ln W \Rightarrow W = e^{S/k}$)

$P(U, N, V) \propto W(U, N, V)$ probab. de um macroestado é
proporcional ao no de microestados correspondentes

$$P(U, N, V) \propto e^{S(U, N, V)/k}$$

$$\frac{S}{k} = \ln \left[\frac{V}{N} T^{\frac{3}{2}} \cdot \text{cte} \right]^N$$

$$P(U, N, V) \propto \left(\frac{V}{N} \right)^N T^{\frac{3}{2}N} (\text{cte})^N$$

razão entre as
probabilidades de um
gás em eq. térmica (T, N, cte) ocupar
um volume V passar a ocupar metade do volume

$$\rightarrow \frac{P_{V/2}}{P_V} = \left(\frac{V/2}{V} \right)^N = \frac{1}{2^N} \approx \frac{1}{2^{10^{23}}} \ll 1 \quad (\text{constante térmica da 2ª lei})$$