

§ Mecânica Estatística de um gás de moléculas

No caso de um gás ideal negligenciamos as interações intermoleculares. Na verdade estas existem e as colisões entre as moléculas levam o sistema para o equilíbrio (mas supomos que as colisões são raras e que a energia média de interação é pequena em relação à média da energia cinética).

Uma molécula tem estrutura e outros graus de liberdade, além das translações. Separamos então a energia de cada molécula em partes:

- H_{tr} , energia de translação da molécula como um todo;
- H_{rot} , energia de rotação como um corpo rígido;
- H_{vib} , energia das vibrações em relação ao centro de massa;
- H_{ee} , energia do movimento eletrónico.

$$H = H_{tr} + H_{rot} + H_{vib} + H_{ee}$$

A função partição do ensemble canónico pode ser duplamente fatorada, no número de partículas e no número de graus de liberdade de cada molécula:

$$Z(1,2,\dots,N) = (Z_m)^N,$$

$$\text{onde } Z_m = \sum_v \exp[-E(v)\beta],$$

com $E = E(v)$ sendo a energia de uma molécula individual. Se supomos que os graus de liberdade não interagem (não é rigorosamente verdade, mas os efeitos são pequenos):

$$Z_m = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{el}$$

Com

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{el}$$

$$e \quad Z_{tr} = (z_{tr})^N, \quad Z_{rot} = (z_{rot})^N, \dots \text{ etc}$$

Os fatores individuais têm a forma:

$$z_{tr} = \sum_{k,m,n} \exp(-\beta E_{kmm}^{(tr)}),$$

$$z_{rot} = \sum_{\lambda,\nu} g_{\lambda\nu} \exp(-\beta E_{\lambda\nu}^{(rot)}), \dots \text{ etc},$$

onde (k,m,n) são números quânticos para o movimento de translação da molécula; (λ,ν) para o movimento de rotação (momentum angular e projeção do momentum angular; etc...). Os fatores $g_{\lambda\nu}$ são as multiplicidades dos estados quânticos:

$$g_{kmm} = 1, \quad g_{\lambda\nu} : \text{multiplicidade dos estados de rotação},$$

e assim por diante.

A separação entre níveis de estados translacionais é muito menor que a correspondente aos estados rotacionais. Este último, por sua vez é muito menor que a separação entre estados vibracionais. Os estados eletrônicos são uma ordem de grandeza maior que os vibracionais. De maneira que as escalas da energia são bastante diferentes. Comentaremos mais a frente, dando números. Para temperatura suficientemente baixa, podemos considerar os graus de liberdade de translação (os outros graus estão congelados):

$$Z \approx Z_{tr} \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 = \left[\sum_{kmm} \exp\{-\beta E_{kmm}^{(tr)}\} \right]^N$$

O fator de translação

Para calcular Z , neste limite, precisamos resolver a eq. de Schrödinger para uma partícula numa caixa de volume $V = L_x L_y L_z$. Se as paredes são perfeitamente refletoras (coeficiente de transmissão são nulo), a função de onda tem a forma (Lista #1)

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = A \sin(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \sin(k_z z).$$

A condição de contorno exige que a função de onda seja nula nas paredes da caixa. Obtemos:

$$\sin(k_x L_x) = \sin(k_y L_y) = \sin(k_z L_z) = 0,$$

fornece:

$$k_i = \left(\frac{\pi}{L_i}\right) n_i, \quad i = x, y, z$$

$$n_i = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

O volume associado a um estado no espaço \vec{k} é $\frac{\pi^3}{V}$.

Números:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2M} \pi^2 \left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2 \right]$$

Seja $M \approx 30$, $L_x = L_y = L_z = 1 \text{ cm}$

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} \approx 10^{-31} \text{ (erg)} = 6.2 \times 10^{-20} \text{ (eV)} \approx 10^{-15} - 10^{-16} \text{ (}^\circ\text{K)}$$

$$E_{\text{rot}} \sim 5 - 50 \text{ (}^\circ\text{K)} \approx (5 - 5) \times 10^{-3} \text{ (eV)}$$

$$E_{\text{vib}} \sim 0.1 \text{ (eV)} \approx 10^3 \text{ (}^\circ\text{K)}$$

$$E_{\text{el}} \sim 1 \text{ (eV)} \approx 10^4 \text{ (}^\circ\text{K)}$$

Mesmo para temperaturas muito baixas, $T \approx 1^\circ\text{K}$, o espaçamento dos níveis de translação é muito menor que $k_B T$. Neste caso podemos aproximar a soma da função partição por uma integração:

$$\mathcal{Z}_{tr} = \left(\sum_{n_x, n_y, n_z} \exp\left\{ \beta \varepsilon_{n_x, n_y, n_z} \right\} \right)^N$$

$$\sum_{\vec{k}} \exp(-\beta \varepsilon) \rightarrow \frac{V}{\pi^3} \int_0^\infty dk_x \int_0^\infty dk_y \int_0^\infty dk_z \times \\ \times \exp\left\{ -\beta \frac{\hbar^2}{2M} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \right\}$$

$$\mathcal{Z}_{tr} = \frac{V}{\pi^3} \left[\int_0^\infty dk \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{2M} k^2\right) \right]^3 \\ = \frac{V}{\pi^3} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2\hbar} \sqrt{2M k_B T} \right)^3 = \frac{V}{h^3} (2M\pi k_B T)^{3/2}$$

$$\mathcal{Z}_{tr} = \frac{V^N}{h^{3N}} (2M\pi k_B T)^{3N/2}$$

É interessante notar que este mesmo resultado pode ser obtido a partir do caso clássico, observando:

(i) devemos integrar sobre todo o espaço de fase;

(ii) o volume elementar associado a um estado no espaço de fase é h^3

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{\text{class}} &= \frac{1}{h^3} \int_0^{L_x} dx \int_0^{L_y} dy \int_0^{L_z} dz \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2M}\right) \\ &= \frac{V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2M}\right) \right]^3 = \frac{V}{h^3} (2\pi M k_B T)^{3/2} \end{aligned}$$

Temos obtido então a função partição:

$$\mathcal{Z} \approx \mathcal{Z}_{\text{cl}} = (\mathcal{Z}_{\text{cl}})^N = e^{-\beta F(T, V)}$$

$$\Rightarrow F(T, V) = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -N k_B T \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right) \right\}$$

e dessa expressão podemos calcular a entropia por:

$$\begin{aligned} \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= N k_B \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right) \right\} + \\ &+ \frac{3}{2} N k_B \end{aligned}$$

► Problema: As expressões acima, para F e S , não são extensivas !!

$$N \rightarrow \lambda N, \quad V \rightarrow \lambda V$$

$$\begin{aligned} F(\lambda V, T, \lambda N) &\rightarrow -\lambda N k_B T \left\{ \ln(\lambda V) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right) \right\} \\ &\neq \lambda F(T, V, N) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(T, \lambda V, \lambda N) &\rightarrow \lambda N k_B \left\{ \ln(\lambda V) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right) \right\} \\ &+ \frac{3}{2} (\lambda N) k_B \neq \lambda S(T, V, N) \end{aligned}$$

Solução de Gibbs:

$$\mathcal{Z} \rightarrow \frac{1}{N!} \mathcal{Z}$$

Usar a aproximação de Stirling para N grande:

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

Com o fator de Gibbs obtemos:

$$F(T, V, N) = -N k_B T \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right) \right\},$$

e

$$S(T, V, N) = N k_B \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right) \right\} + \frac{3}{2} N k_B,$$

que agora são extensivas (resolução do paradoxo de Gibbs).

► Origem do fator de Gibbs: partículas idênticas

A mecânica Quântica possui uma simetria fundamental: não podemos distinguir entre moléculas individuais. Isso altera de forma significativa a contagem dos estados acessíveis de um gás (quântico): uma permutação de partículas idênticas não é observável. Intuímos que o fator de Gibbs esteja relacionado com esse fato. Porém, fazemos uma análise mais acurada do problema.

- Exemplo simples: Seja o caso de $N=5$ partículas (moléculas), cada uma das quais pode estar em dois estados quânticos

de energia $\epsilon_0 = 0$ e $\epsilon_1 = \epsilon$. Todos os possíveis níveis E_ν do sistema de 5 partículas são:

$$\begin{aligned} E_0 &= 0, & n_0 &= 5, & n_1 &= 0 \\ E_1 &= \epsilon, & n_0 &= 4, & n_1 &= 1 \\ E_2 &= 2\epsilon, & n_0 &= 3, & n_1 &= 2 \\ E_3 &= 3\epsilon, & n_0 &= 2, & n_1 &= 3 \\ E_4 &= 4\epsilon, & n_0 &= 1, & n_1 &= 4 \\ E_5 &= 5\epsilon, & n_0 &= 0, & n_1 &= 5 \end{aligned}$$

(A) Partículas distinguíveis.

Para calcular as multiplicidades w_ν de cada nível E_ν , contamos o número de maneiras de escolher n_0 partículas com energia ϵ_0 e n_1 com energia ϵ_1 :

$$w_0 = \binom{5}{0} = 1, \quad w_1 = \binom{5}{1} = 5, \quad w_2 = \binom{5}{2} = 10,$$

$$w_3 = \binom{5}{3} = 10, \quad w_4 = \binom{5}{4} = 5, \quad w_5 = 1$$

A função partição do sistema fica:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\nu=0}^5 w_\nu e^{-\beta E_\nu} = \sum_{\nu=0}^5 \binom{5}{\nu} (e^{-\beta \epsilon})^\nu \cdot 1^{5-\nu} \\ &= (1 + e^{-\beta \epsilon})^5 = z^5, \end{aligned}$$

onde $z = 1 + e^{-\beta \epsilon}$ é a função partição de uma única molécula.

Assim, a função partição total \mathcal{Z} fatora em termos correspondentes a moléculas individuais.

(B) Partículas não-distinguíveis (indistinguíveis)

Não podemos distinguir que partícula está em ϵ_0 ou em ϵ_1 . Assim todas as multiplicidades são a unidade:

$$w_0 = w_1 = w_2 = w_3 = w_4 = w_5 = 1$$

e a função partição é dada por

$$Z = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5, \quad x \equiv e^{-\beta \epsilon}$$

que não falora em cinco termos de partícula individual. Este caso apresenta dificuldades de cálculo no ensemble canônico.

Generalização do exemplo: N partículas distribuídas em M diferentes estados quânticos de uma partícula de energia ϵ_j e número de ocupação n_j .

Possíveis energias de uma partícula: $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_j, \dots, \epsilon_M$
 Números de ocupação: $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_M,$

com
$$N = \sum_{j=1}^M n_j.$$

Energias dos estados do sistema: $E_\nu, \{\nu\} \equiv \{n_1, n_2, \dots, n_M\}$

$$E_\nu = \sum_{j=1}^M n_j \epsilon_j$$

(A) Partículas distinguíveis:

Só não contam as permutações dentro dos números de

ocupação n_j :

$$W_v = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots n_M!}$$

Definimos: $x_j \equiv \exp(-\beta \epsilon_j)$

e obtemos a função partição neste caso:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{dis}} &= \sum_{\{v\}} W_v \exp\left(-\sum_j n_j \epsilon_j \beta\right) \\ &= \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_M\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_j^{n_j} \dots x_M^{n_M}, \end{aligned}$$

com $N = \sum_{j=1}^M n_j = n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots + n_M.$

Aplicamos o teorema do 'multinômio' com

$$\mathcal{Z} \equiv x_1 + x_2 + \dots + x_j + \dots + x_M = \sum_{j=1}^M e^{-\beta \epsilon_j},$$

sendo a função partição associada a uma molécula:

$$\mathcal{Z}_{\text{dis}} = \sum_{\{v\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_M^{n_M} = \mathcal{Z}^N.$$

Outra vez obtemos a fatoração em termos (N) de uma molécula (como no exemplo simples anterior)(B) moléculas indistinguíveis

$$W_v = 1, \text{ para todo } \{v\} = \{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_M\}$$

$$\Rightarrow Z_{ind} = \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_M\}} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_j^{n_j} \dots x_M^{n_M},$$

que não pode ser colocada numa forma simples. Veremos posteriormente, que a 'natureza' das partículas idênticas impõe condições suplementares sobre os números de ocupação. Temos dois tipos de partículas idênticas:

Férmions, $n_j = 0, 1$ (vale Princípio de Exclusão),

Bósons, $n_j = 0, 1, 2, \dots, \infty$.

As razões colocadas acima, mostram que o cálculo da função partição é muito difícil de ser realizado no ensemble canônico.

Mas agora queremos pesquisar a situação na qual se aplica o fator de Gibbs:

$$Z_{ind} \approx \frac{1}{N!} Z_{dis}$$

Em Z_{dis} , analisamos dois tipos de estados:

i) estados esparsos: $n_j = 0, 1$,

No máximo, cada estado está ocupado por uma molécula. Aqui temos

$$W_{\nu} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!} = N!$$

ii) estados densos: $n_j > 1$ e $n_j \gg 1$

Compararemos o estado esparsos de menor energia com o estado denso de menor energia

i) _a O estado esparsos de maior peso é aquele com $n_1 = n_2 = \dots = n_j = \dots = n_M = 1, n_j = 0, \text{ para } j > M$

Este estado tem energia $E_{\{n_j\}}^{\text{exp}} = \sum_{j=1}^M \epsilon_j = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_M$ e

seu peso é $W_{\{n_j\}}^{\text{exp}} = N!$, com $M = N$ (temos mais níveis disponíveis que partículas);

ii) _a O estado denso de maior peso e menor energia é aquele com:

$$n_1 = N, n_2 = n_3 \dots = n_M = 0$$

Este estado tem energia $E_{\{n_j\}}^{\text{den}} = N\epsilon_1$ e sua multiplicidade de e' $W_{\{n_j\}}^{\text{den}} = 1$.

Para comparar ambas contribuições, definiremos

$$\bar{E} \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \epsilon_j, = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N}{N}$$

e usamos a aproximação de Stirling:

$$N! \approx \exp(N \ln N)$$

$$\frac{e^{-\beta E_{\{n_j\}}^{\text{exp}}} W_{\{n_j\}}^{\text{exp}}}{e^{-\beta E_{\{n_j\}}^{\text{den}}} W_{\{n_j\}}^{\text{den}}} = \frac{\exp[N(\ln N - \beta \bar{E})]}{1 \cdot \exp(-N\beta\epsilon_1)} = \exp\left\{N[\ln N - \beta(\bar{E} - \epsilon_1)]\right\}$$

Resultado: toda vez que $\ln N \gg \beta(\bar{E} - \epsilon_1) = \frac{\bar{E} - \epsilon_1}{k_B T}$,

a soma da função partição é dominada pelos estados esparsos. O lado da direita da desigualdade pode ser feito cada vez menor, para temperaturas $k_B T$ muito maior que o espaçamento dos níveis de uma partícula \Rightarrow limite clássico!

Nessa situação, temos como muito boa aproximação:

$$Z_{\text{ind}} = \frac{1}{N!} Z_{\text{dis}} \quad (\text{Gibbs})$$

Exercício. Analise o 'paradoxo de Gibbs' sobre a entropia da mistura de dois gases ideais (Patrícia, pag. 24)

§ Estatística Quântica

Mostraremos aqui a utilidade do ensemble grande canônico. A aproximação do fator de Gibbs ($1/N!$) não é válida para temperaturas 'baixas' ou densidades altas. Precisamos discutir mais em detalhe a contagem para partículas idênticas.

Números de ocupação

Na comparação das funções de partição para partículas distinguíveis e não distinguíveis, percebemos que é útil falar dos chamados 'números de ocupação', isto é do número de partículas que ocupam um dado estado quântico (de uma partícula). Se as partículas são indistinguíveis, não tem sentido falar de que partícula está em tal estado. O estado quântico $\{v\}$ é totalmente especificado pelo conjunto n_j de partículas que ocupam o estado de energia ϵ_j

$$\{v\} = \{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\} \Rightarrow |v\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle$$

O suposto essencial é que podemos falar de estados de uma partícula $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots < \epsilon_j < \dots$ e de seus correspondentes números de ocupação $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$, que nesta representação são considerados como variáveis dinâmicas. Os autoestados são rotulados com os autovalores dessas variáveis. A energia e o número total de partículas de uma dada configuração são dados por:

$$N = \sum_j n_j, \quad E = \sum_j n_j \epsilon_j$$

Escrevemos a função partição do Grande canônico como:

$$Q = \sum_{\{v\}} W_{\{v\}} \exp\left[\beta \sum_j n_j (\mu - \epsilon_j)\right],$$

onde não temos nenhuma restrição sobre as somas em relação aos números de ocupação: $\{v\} = \{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\}$ e as multiplicidades $W_{\{v\}}$ são escolhidas de acordo ao 'grau de distinguibilidade' das partículas.

Sabemos que Q pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\beta\mu})^N Z_N(V, T) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\beta\mu})^N \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots = N}} W_N(n_1, n_2, \dots) e^{-\beta \sum_j n_j \epsilon_j} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ n_1 + n_2 + \dots = N}} W_N(n_1, n_2, \dots) \exp\left[\sum_j \beta n_j (\mu - \epsilon_j)\right] \end{aligned}$$

Os 'números (quânticos) de ocupação' são a base de uma representação muito útil dos estados de muitas partículas 'idênticas', chamado 'Segunda Quantização'.

Estatística de Maxwell-Boltzmann (MB)

Consideramos o caso (clássico) de partículas distinguíveis. No caso da função partição do ensemble canônico, encontramos que

$$W_N = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots}$$

Para o ensemble Grande Canônico, como temos $0! = 1$, os estados não ocupados podem ser escritos (sem problema) no denominador:

$$Q_{\text{dis}} = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots} \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots)!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} \exp\left[\beta \sum_i n_i (\mu - \epsilon_i)\right]$$

Se, como no caso do ensemble canônico, definirmos

$$x_j \equiv \exp[\beta(\mu - \epsilon_j)],$$

temos:

$$\begin{aligned} Q_{\text{dis}} &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ n_1 + n_2 + \dots = N}} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_j^{n_j} \dots \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \left(\sum_j x_j \right)^N, \end{aligned}$$

que não é mais fatorável num produto de N fatores de uma partícula (como no caso de ensemble canônico). Mas veremos que uma outra fatoração é possível. Para resolver o paradoxo de Gibbs, perto do limite clássico, devemos introduzir o fator de Gibbs:

$$\mathcal{Z}_N^{\text{dis}} \longrightarrow \frac{1}{N!} \mathcal{Z}_N^{\text{dis}}.$$

A grande função partição obtida assim será chamada de Maxwell-Boltzmann:

$$Q_{\text{MB}}$$

$$Q_{MB} = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots} \frac{1}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_j^{n_j} \dots$$

que sim pode ser separada em um produto na forma:

$$Q_{MB} = \left(\sum_{n_1} \frac{1}{n_1!} x_1^{n_1} \right) \left(\sum_{n_2} \frac{1}{n_2!} x_2^{n_2} \right) \dots$$

$$= z_1 \cdot z_2 \cdot \dots \cdot z_j \cdot \dots,$$

onde cada fator $z_j = \sum_{n_j=0}^{\infty} \frac{1}{n_j!} x_j^{n_j} = \exp x_j$

$$= \exp [e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}]$$

corresponde a um estado de uma partícula (e não a uma partícula ou molécula). Obtemos:

$$Q_{MB} = \prod_j \exp [e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}]$$

O grande potencial está ligado à grande função partição por:

$$Q_{MB} = e^{-\beta \Omega_{MB}} \Leftrightarrow \Omega_{MB} = -k_B T \ln Q_{MB},$$

logo

$$\Omega_{MB} = -k_B T \left[\sum_j e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} \right] = -PV$$

O valor médio dos números de ocupação pode ser obtido facilmente pela fórmula

$$\bar{n}_j \equiv [n_j] = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ n_1 + n_2 + \dots = N}} n_j e^{+\beta \sum_i n_i (\mu - \epsilon_i)}$$

$$\bar{n}_j = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln \Omega$$

que é uma fórmula geral, que no caso MB fornece:

$$\bar{n}_j = \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} (-k_B T \ln \Omega) = k_B T \cdot \beta \cdot e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}$$

$$\boxed{\bar{n}_j^{(MB)} = [n_j]_{MB} = e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} \quad (\text{Distribuição de Maxwell-Boltzmann})$$

Em contraste com $\bar{n}_j = \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \Omega$, para o número 'total' de partículas (valor médio em equilíbrio termodinâmico), temos a relação da termodinâmica:

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

e para MB:

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial \Omega_{MB}}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \sum_j e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} = \sum_j \bar{n}_j^{(MB)}$$

como deve ser. O potencial químico μ (que é um multiplicador de Lagrange) pode ser obtido dessa última relação:

$$\sum_j e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} = PV/k_B T = e^{\beta\mu} \sum_j e^{-\beta\epsilon_j}$$

ou

$$e^{-\beta\mu} = \frac{k_B T}{PV} \sum_j e^{-\beta\epsilon_j} \Rightarrow$$

$$\mu = -k_B T \ln \left\{ \frac{k_B T}{PV} \sum_j e^{-\beta \epsilon_j} \right\}.$$

O valor do multiplicador de Lagrange é ajustado de maneira que $-\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$ seja igual a um valor prescrito \bar{N} .

A solução completa para \bar{n}_j é agora:

$$\bar{n}_j = \left(\frac{PV}{k_B T} \right) \frac{e^{-\beta \epsilon_j}}{\sum_i \exp(-\beta \epsilon_i)},$$

que é proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-\beta \epsilon_j}$. Somando sobre j nesta última relação, obtemos

$$\sum_j \bar{n}_j = \bar{N} = \frac{PV}{k_B T},$$

que é a equação de estado de um gás ideal clássico. Nenhum sistema de partículas corresponde a esta distribuição para todas as temperaturas e densidades. Mas mostraremos que os gases quânticos se aproximam dessa distribuição em determinados limites.

Bósons e férmions

Para partículas idênticas (no contexto da Mec. Quântica), os fatores de multiplicidade são

$$W_{\{n\}} = 1,$$

pois o único que tem sentido físico são os números de ocupação

Isto é, não podemos distinguir que partícula está num determinado estado. Só tem sentido falar do número de partículas no estado.

Dependendo dos valores possíveis dos números de ocupação, temos dois tipos de partículas:

a) Bósons, $n_j = 0, 1, 2, \dots, \infty$,

b) Fermions, $n_j = 0, 1$.

Para fermions vale o Princípio de Exclusão (de Pauli), de maneira que não podemos ter duas partículas com os mesmos números quânticos.

A) Bósons ou estatística de Bose-Einstein (BE)

$$n_j = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

$$\begin{aligned} Q_{BE} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \underbrace{W_{\text{conf}}}_{\text{}} \cdot \exp\left[\beta \sum_i n_i (\mu - \epsilon_i)\right] \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} x_1^{n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} x_2^{n_2} \right) \dots \left(\sum_{n_j=0}^{\infty} x_j^{n_j} \right) \dots \end{aligned}$$

A série infinita $\sum_{n=0}^{\infty} x^n$ converge para $x = e^{\beta(\mu - \epsilon)} < 1$,

isto é para $\epsilon > \mu$. Neste caso temos

$$\begin{aligned} Q_{BE} &= \prod_j \frac{1}{1 - x_j} = \prod_j \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} \\ &= z_1 \cdot z_2 \cdots z_j \cdots \end{aligned}$$

que outra vez pode ser fatorado em termos correspondentes a estados de uma partícula:

$$g_j = \frac{1}{1 - \exp[\beta(\mu - \epsilon_j)]}$$

O grande potencial Ω_{BE} é:

$$\Omega_{BE} = k_B T \sum_j \ln[1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}] = -PV$$

O valor médio do número de ocupação é obtido por:

$$\bar{n}_j^{(BE)} = \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \Omega_{BE} = k_B T \cdot \beta \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}}$$

⇒

$$\bar{n}_j^{(BE)} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] - 1}$$

(Distribuição de Bose-Einstein)

e para o valor médio do número total:

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1} = \sum_j \bar{n}_j$$

Esta última equação é uma equação implícita para determinar o potencial químico, dado o valor $[N] = \bar{N}$, conhecido o espectro de uma partícula e dada a temperatura T .

B) Férmions ou estatística de Fermi-Dirac (FD)

$$n_j = 0, 1,$$

$$W_{\{n_j\}} = 1$$

$$\begin{aligned} \Omega_{FD} &= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots} 1 \cdot \exp\left[\beta \sum_i n_i (\mu - \epsilon_i)\right] \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^1 x_1^{n_1}\right) \left(\sum_{n_2=0}^1 x_2^{n_2}\right) \dots \left(\sum_{n_j=0}^1 x_j^{n_j}\right) \dots \\ &= (1+x_1)(1+x_2) \dots (1+x_j) \dots \\ &= \prod_j (1+x_j) = \prod_j \left[1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}\right] \\ &= z_1 \cdot z_2 \dots z_j \dots \end{aligned}$$

Ω pode ser fatorada em termos de estados de uma partícula:

$$z_j = 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}$$

$$\Omega_{FD} = -k_B T \sum_j \ln \left[1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}\right] = -P V,$$

e para o valor médio do número de ocupação:

$$\bar{n}_j = [n_j] = \frac{\partial \Omega_{FD}}{\partial \epsilon_j} = k_B T \cdot \beta \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}}$$

$$\boxed{\bar{n}_j = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1}}$$

(Distribuição de Fermi-Dirac)

Também temos:

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega_{FD}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} = \sum_j \bar{n}_j,$$

que é uma equação implícita para determinar o potencial químico uma vez que \bar{N} é dado.

§ Entropia dos gases ideais

No esquema do grande potencial Ω , a entropia fica dada por:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta} \right)_{V, \mu}$$

Para gases ideais temos:

$$\Omega = \prod_j z_j \Rightarrow \Omega = -k_B T \sum_j \ln z_j$$

$$\Rightarrow S = + \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T \sum_j \ln z_j \right) = k_B \sum_j \ln z_j +$$

$$+ k_B T \sum_j \frac{1}{z_j} \left(\frac{\partial z_j}{\partial T} \right)$$

$$S = k_B \left[\sum_j \ln z_j + T \sum_j \frac{\partial}{\partial T} \ln z_j \right]$$

Aplicamos esta fórmula às três estatísticas:

(i) Maxwell-Boltzmann

$$z_j = \exp x_j = \exp \left[e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} \right]$$

$$\frac{\partial \ln z_j}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} \right] = -\frac{1}{k_B T^2} (\mu - \epsilon_j) e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}$$

$$S = k_B \left[\sum_j \left\{ e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} - \beta(\mu - \epsilon_j) e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} \right\} \right]$$

Temos: $\bar{n}_j = e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}$, $\ln \bar{n}_j = \beta(\mu - \epsilon_j)$.

Obtemos então uma fórmula simples para a entropia em termo dos números de ocupação:

$$S = k_B \sum_j \bar{n}_j (1 - \ln \bar{n}_j)$$

$$S = k_B \bar{N} - k_B \sum_j \bar{n}_j \ln \bar{n}_j$$

(Entropia de Maxwell-Boltzmann)

(ii) Bose-Einstein

$$\begin{aligned} z_j &= \frac{1}{1 - \exp[\beta(\mu - \epsilon_j)]} = \frac{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)}}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1} \\ &= e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} \bar{n}_j \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln z_j = \beta(\epsilon_j - \mu) + \ln \bar{n}_j$$

Neste caso é mais simples derivar diretamente a fórmula para Ω :

$$\Omega_{BE} = k_B T \sum_j \ln [1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}]$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} = k_B \left[\sum_j \ln \left\{ \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} \right\} - \right. \\ &\quad \left. - T \sum_j \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} \frac{1}{k_B T^2} e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} (\mu - \epsilon_j) \right] \\ &= k_B \left[\sum_j \ln \left\{ \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} \right\} + \sum_j \beta(\epsilon_j - \mu) \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} \right] \\ &= k_B \left[\sum_j \ln z_j + \sum_j \beta(\epsilon_j - \mu) \bar{n}_j \right] \end{aligned}$$

Temos a identidade: $z_j = \bar{n}_j + 1 = e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} \bar{n}_j$

$$\Rightarrow \beta(\epsilon_j - \mu) = \ln(\bar{n}_j + 1) - \ln \bar{n}_j$$

Assim:

$$S = k_B \sum_j \left[\ln(\bar{n}_j + 1) + \bar{n}_j \{ \ln(\bar{n}_j + 1) - \ln \bar{n}_j \} \right]$$

$$S = k_B \sum_j \left[(\bar{n}_j + 1) \ln(\bar{n}_j + 1) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j \right]$$

(Entropia de um gás de Bose-Einstein)

(iii) Fermi-Dirac

$$\Omega_{FD} = -k_B T \sum_j \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}]$$

$$\Rightarrow S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = k_B \left[\sum_j \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}] + \right.$$

$$\left. + T \sum_j \frac{(\mu - \epsilon_j)}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} \right] =$$

$$= k_B \left[\sum_j \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}] - \sum_j \beta(\mu - \epsilon_j) \bar{n}_j \right]$$

Agora temos a identidade:

$$1 - \bar{n}_j = \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} = \bar{g}_j^{-1} = e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} \bar{n}_j$$

Dai: $\beta(\epsilon_j - \mu) = \ln(1 - \bar{n}_j) - \ln \bar{n}_j$

Assim:

$$S = k_B \left\{ - \sum_j \ln(1 - \bar{n}_j) + \sum_j [\ln(1 - \bar{n}_j) - \ln \bar{n}_j] \bar{n}_j \right\}$$

$$S = -k_B \sum_j \left[(1 - \bar{n}_j) \ln(1 - \bar{n}_j) + \bar{n}_j \ln \bar{n}_j \right]$$

(Entropia de um gás de Fermi-Dirac)

As fórmulas para a entropia podem ser obtidas com argumentos puramente combinatórios para as diferentes estatísticas (ver Cap. 9 do livro de L. P. Kadanoff, "Statistical Physics: Statics, Dynamics and Renormalization").

Como subproduto temos obtido as equações de estado para os gases:

a) Maxwell-Boltzmann

$$\frac{PV}{k_B T} = \sum_j e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} = \bar{N} = \sum_j \ln z_j$$

b) Bose-Einstein:

$$\frac{PV}{k_B T} = - \sum_j \ln [1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}] = \sum_j \ln z_j$$

c) Fermi-Dirac:

$$\frac{PV}{k_B T} = \sum_j \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}] = \sum_j \ln z_j$$

Em todas as situações, o potencial químico é obtido da equação:

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