Termo-Estatística – Licenciatura: 18ª *Aula* (15/05/2013)

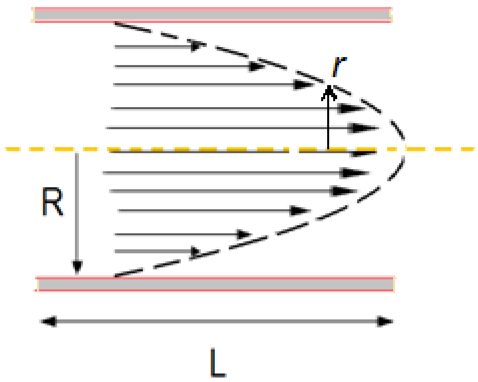
Prof. Alvaro Vannucci

RELEMBRANDO

► Definição de Viscosidade: $\eta \equiv \dfrac{\text{força de cizalhamento}}{\text{gradiente de velocidade}}$; $\eta = \dfrac{f_r/A}{dv/dr}$

►Velocidade de um fluido através de um tubo cilíndrico de raio R e comprimento L:

$$\boxed{v(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L}(R^2 - r^2)}$$



► Taxa de colisão, ou frequência de colisão: $\boxed{\tau = \dfrac{1}{t} = \dfrac{v_{qm}}{\lambda}}$

SISTEMAS QUANTIZADOS – ESTADOS DISCRETOS DE ENERGIA

►Pelo procedimento proposto por Maxwell-Boltzmann para se obter a função distribuição de energia das moléculas de um gás, obtivemos que a probabilidade de se encontrar moléculas com componentes do momento linear (entre $\vec{p}$ e $\vec{p} + d\vec{p}$) e da posição (entre $\vec{r}$ e $\vec{r} + d\vec{r}$) era dada por:

$$f(x,y,z,p_x,p_y,p_z)d\tau = Ce^{-\frac{E}{kT}}d\tau$$; sendo que:

$$\begin{cases} d\tau = dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z \\ E = E_{TOTAL}\,(E_c + E_{pot}\text{, por exemplo}) \\ \text{C} \equiv \text{ constante de normalização} \end{cases}$$

► Da mesma forma, no caso de sistemas quantizados, com várias moléculas que podem estar em diferentes estados discretos de energia, a densidade de probabilidade de se encontrar o sistema em um dos diversos micro-estados possíveis, caracterizados pela energia E_i, é dada por:

$$P(E_i) = P_i = Ce^{-\frac{E_i}{kT}}$$; $E_i \equiv$ energia de um micro-estado

► Agora, se P_i representa a probabilidade do sistema se encontrar em um dado micro-estado, então a condição de normalização impõe:

$$\sum_{\substack{\text{todos os}\\\text{micro-estados}\\\text{possíveis}}} P_i = \sum_{\substack{\text{todos os}\\\text{micro-estados}\\\text{possíveis}}} P(E_i) = 1 \Rightarrow \boxed{\sum_{\substack{\text{todos os}\\\text{micro-estados}\\\text{possíveis}}} Ce^{-\frac{E_i}{kT}} = 1}$$

► Como iremos perceber, será muito útil escrever esta última equação em termos do inverso da constante de normalização, que chamaremos de ***"função partição"* (*Z*)**:

$$\boxed{\frac{1}{C} = Z = \sum_{\substack{\text{todos os}\\\text{micro-estados}\\\text{possíveis}}} e^{-\frac{E_i}{kT}} = \sum_{\substack{\text{todos os}\\\text{micro-estados}\\\text{possíveis}}} e^{-\beta E_i}} \; ; \; \beta = \frac{1}{kT}$$

► Como se observa, ***"Z"*** é chamada ***"Função Partição"*** porque indica <u>como</u> a probabilidade ***"se divide"*** entre os vários diferentes ***micro-estados***, cada um com certo valor de energia.

►De forma que a probabilidade do sistema ser encontrado no micro-estado (*i*) será: $$\boxed{P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}}$$

► Agora, é muito comum os sistemas quantizados apresentarem diversos micro-estados com o mesmo valor de energia E_i.

► Nestas situações dizemos que o sistema é "***degenerado***", e a sua "***degenerescência***", encontrando-se ele em certo estado (nível) energético, é quantificada pelo número de micro-estados $\Omega(E_i)$ [que possuem a mesma energia (E_i)].

► Ou seja, em um sistema com ***N*** partículas, sendo que cada uma delas possui certo valor (quantizado) de energia, não nos interessa saber o valor de energia de cada uma delas; e a soma da energia de todas as ***N*** partículas fornecerá a energia total do sistema (***E***) que também assumirá apenas valores quantizados.

► Note que, para um dado nível (estado energético do sistema), $E = E_i$

► De maneira que a probabilidade de se encontrar o sistema com certo valor de energia E será a soma das probabilidades relacionadas a cada micro-estado (com energia Ei) que caracteriza este valor de energia do sistema:

$$P_l = P(E) = \sum_{E_i = E} P(E_i) = \Omega(E_i)P(E_i)$$; onde:

$\Omega(E_i) \equiv$ número de micro-estados degenerados (com a mesma energia E_i); $P(E) \equiv$ probabilidade de encontrar o sistema em um dado nível (estado) energético; $P(E_i) \equiv$ probabilidade de encontrar o sistema em certo micro-estado específico.

► No nosso curso, nos restringiremos aos sistemas termodinâmicos que mantêm a ***T***emperatura, o ***V***olume e o número de partículas ***N*** constantes; e por isso são chamados "***Sistemas Canônicos***".

► Exercício 2 – Lista 5:

2. Considere um sistema constituido por 5 partículas independentes (que não interagem entre si), em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T. Cada uma destas partículas pode assumir um valor de energia $E_i = n_i\varepsilon_0$, sendo ε_0 uma constante e $n_i = 0, 1, 2, ...$ Note que então, a energia total do sistema será a soma da energia de cada partícula $E = E_1 + E_2 + ... + E_5$.
(a) Determine (e construa uma tabela) os arranjos possíveis para a energia total de cada nível.
(b) Determine a degenerescência de cada estado, ou seja, o número de microestados $\Omega(E_i)$.
(c) Determine a correspondente função de partição Z do sistema. $Resp: (1 - e^{-\beta\varepsilon_0})^{-5}$.
(d) Mostre, em um mesmo gráfico, a forma das curvas correspondentes à $P(E_i), \Omega(E_i), P_l(E_i) = P(E_i)\Omega(E_i)$.

► 5 partículas, cada uma com energia $E_j = n_j\varepsilon_0$;

$n_j = 0,1,2,3,4,5,6,7...$

$E_{TOTAL}^{sistema} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$ (que define um certo estado de energia acessível)

► ***a)*** e ***b)*** pedem os arranjos possíveis para a energia *E* de cada nível (cada estado acessível) e a degenerescência $\Omega(E_i)$ de cada estado energético do sistema (o número de micro-estados)

► Estado (nível) de menor energia: E = 0; e apenas um arranjo (apenas um micro-estado) satisfaz esta condição: ($E_1 = E_2 = E_3 = E_4 = E_5 = 0$)

► Estado (nível) $E = 1\varepsilon_0$; neste caso <u>apenas uma</u> das partículas tem energia ε_0; e as demais terão energia *zero*. Portanto, temos cinco arranjos (5 micro-estados) possíveis:

$$C_4^5 = \frac{5!}{4!} = 5$$

► Fazendo o mesmo para os outros estados (níveis) de energia e construindo uma tabela:

Energia (total) de cada nível (estado)	*energia* ***part. 1***	*energia* ***part. 2***	*energia* ***part. 3***	*energia* ***part. 4***	*energia* ***part. 5***	**Número de arranjos** (para fornecer a mesma E_{TOTAL})	**Degenerescência** $\Omega(E_i)$ de cada estado (***nº de micro-estados***)
$E=0$	0	0	0	0	0	1	1
$E=1\varepsilon_0$	ε_0	0	0	0	0	$C_4^5=\frac{5!}{4!}=5$	5
$E=2\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	0	0	0	0	$C_4^5=\frac{5!}{4!}=5$	15
	ε_0	ε_0	0	0	0	$C_{3,2}^5=\frac{5!}{3!2!}=10$	
$E=3\varepsilon_0$	$3\varepsilon_0$	0	0	0	0	$C_4^5=\frac{5!}{4!}=5$	35
	$2\varepsilon_0$	ε_0	0	0	0	$C_3^5=\frac{5!}{3!}=20$	
	ε_0	ε_0	ε_0	0	0	$C_{3,2}^5=\frac{5!}{3!2!}=10$	
$E=4\varepsilon_0$	$4\varepsilon_0$	0	0	0	0	$C_4^5=\frac{5!}{4!}=5$	70
	$3\varepsilon_0$	ε_0	0	0	0	$C_3^5=\frac{5!}{3!}=20$	
	$2\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	0	0	0	$C_{3,2}^5=\frac{5!}{3!2!}=10$	
	$2\varepsilon_0$	ε_0	ε_0	0	0	$C_{2,2}^5=\frac{5!}{2!2!}=30$	
	ε_0	ε_0	ε_0	ε_0	0	$C_4^5=\frac{5!}{4!}=5$	
	$5\varepsilon_0$	0	0	0	0	$C_4^5=\frac{5!}{4!}=5$	
	$4\varepsilon_0$	ε_0	0	0	0	$C_3^5=\frac{5!}{3!}=20$	

$E=5\varepsilon_0$	$3\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	0	0	0	$C_3^5=\frac{5!}{3!}=20$	126
	$3\varepsilon_0$	ε_0	ε_0	0	0	$C_{2,2}^5=\frac{5!}{2!2!}=30$	
	$2\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	ε_0	0	0	$C_{2,2}^5=\frac{5!}{2!2!}=30$	
	$2\varepsilon_0$	ε_0	ε_0	ε_0	0	$C_3^5=\frac{5!}{3!}=20$	
	ε_0	ε_0	ε_0	ε_0	ε_0	$C_5^5=\frac{5!}{5!}=1$	
$E=6\varepsilon_0$	$6\varepsilon_0$	0	0	0	0	$C_4^5=\frac{5!}{4!}=5$	210
	$5\varepsilon_0$	ε_0	0	0	0	$C_3^5=\frac{5!}{3!}=20$	
	$4\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	0	0	0	$C_3^5=\frac{5!}{3!}=20$	
	$4\varepsilon_0$	ε_0	ε_0	0	0	$C_{2,2}^5=\frac{5!}{2!2!}=30$	
	$3\varepsilon_0$	$3\varepsilon_0$	0	0	0	$C_{3,2}^5=\frac{5!}{3!2!}=10$	
	$3\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	ε_0	0	0	$C_2^5=\frac{5!}{2!}=60$	
	$3\varepsilon_0$	ε_0	ε_0	ε_0	0	$C_3^5=\frac{5!}{3!}=20$	
	$2\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	0	0	$C_{3,2}^5=\frac{5!}{3!2!}=10$	
	$2\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	ε_0	ε_0	0	$C_{2,2}^5=\frac{5!}{2!2!}=30$	
	$2\varepsilon_0$	ε_0	ε_0	ε_0	ε_0	$C_4^5=\frac{5!}{4!}=5$	

... e assim por diante

► Observe que a degenerescência $\Omega(E_i)$ ***aumenta muito rapidamente*** com o aumento de energia (*E*) do sistema (há um aumento no número de micro-estados).