Termo-Estatística – Licenciatura: 19ª *Aula* (17/05/2013)

Prof. Alvaro Vannucci

RELEMBRANDO

►Sendo E_i a energia correspondente a um micro-estado de um sistema quantizado (com estados discretos de energia), a probabilidade de o sistema ser encontrado neste micro-estado será:

$$P_i = P(E_i) = Ce^{-\beta E_i} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

►Da condição de normalização:

$$\boxed{\sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} Ce^{-\beta E_i} = 1} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{C} = Z = \sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} e^{-\beta E_i}} \equiv \text{"Função Partição"}$$

► De forma que: $$\boxed{P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}}$$

► Agora, sendo $\Omega(E_i)$ a degenerescência do sistema, isto é, o número de micro-estados que têm o mesmo valor de energia, então a probabilidade do sistema ser encontrado em um estado (*nível*) quantizado com uma energia ***E*** será:

$$\boxed{P_l = P(E) = \sum_{E_i = E} P(E_i) = \Omega(E_i) P(E_i)}$$

Sempre lembrando que $P_l \; ou \, P(E) \equiv$ probabilidade do sistema ser encontrado em certo estado (*nível*) energético; $P(E_i) \equiv$ probabilidade de se encontrar o sistema em certo micro-estado específico.

► Começamos a resolver o exercício 2 da lista 5, que envolve um sistema de 5 partículas, cada uma com energia $E_j = n_j \varepsilon_0$; sendo ε_0 uma constante e $n_j = 0,1,2,3...$

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 $P(E_i), \Omega(E_i), P_l(E_i) = P(E_i)\Omega(E_i)$.

► Nos itens ***(a)*** e ***(b)*** foram pedidos os arranjos possíveis para a energia de cada nível do sistema e a degenerescência $\Omega(E_i)$ de cada estado.

► Construímos então uma tabela do tipo (para $E_{TOTAL} = 4\varepsilon_0$, por exemplo):

E(*nível*)	*energia* <u>*part. 1*</u>	*energia* <u>*part. 2*</u>	*energia* <u>*part. 3*</u>	*energia* <u>*part. 4*</u>	*energia* <u>*part. 5*</u>	arranjos possíveis	$\Omega(E_i)$
	$4\varepsilon_0$	0	0	0	0	$C_4^5 = \frac{5!}{4!} = 5$	
	$3\varepsilon_0$	ε_0	0	0	0	$C_3^5 = \frac{5!}{3!} = 20$	
$E = 4\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	$2\varepsilon_0$	0	0	0	$C_{3,2}^5 = \frac{5!}{3!2!} = 10$	70
	$2\varepsilon_0$	ε_0	ε_0	0	0	$C_{2,2}^5 = \frac{5!}{2!2!} = 30$	
	ε_0	ε_0	ε_0	ε_0	0	$C_4^5 = 5$	

► ***c)*** Pede-se a função partição (*Z*) deste sistema:

► Como sabemos: $Z = \sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} e^{-\beta E_i}$; sendo $\beta = \frac{1}{kT}$ e E_i a energia de cada micro-estado, determinada pela soma das energias que cada uma das 5 partículas possui:

$E_i = E_j^{(1)} + E_j^{(2)} + E_j^{(3)} + E_j^{(4)} + E_j^{(5)}$; sendo que cada $E_j = n_j \varepsilon_0$ $(n_j = 0,1,2,3...)$

► Então: $$Z = \sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} e^{-\beta(E_j^{(1)} + E_j^{(2)} + E_j^{(3)} + E_j^{(4)} + E_j^{(5)})} =$$

$$= \sum_{\substack{\text{todos os}\\ \text{micro-estados}\\ \text{possíveis}}} e^{-\beta(E_j^{(1)})} . e^{-\beta(E_j^{(2)})} e^{-\beta(E_j^{(3)})} e^{-\beta(E_j^{(4)})} e^{-\beta(E_j^{(5)})}$$

► E como a energia de cada partícula independe da energia das demais (*pensar em termos de integrais*):

$$Z = \sum_{n_{1j}}^{\infty} e^{-\beta n_{1j}\varepsilon_0} . \sum_{n_{2j}}^{\infty} e^{-\beta n_{2j}\varepsilon_0} . \sum_{n_{3j}}^{\infty} e^{-\beta n_{3j}\varepsilon_0} . \sum_{n_{4j}}^{\infty} e^{-\beta n_{4j}\varepsilon_0} . \sum_{n_{5j}}^{\infty} e^{-\beta n_{5j}\varepsilon_0}$$

► Chamando agora $e^{-\beta\varepsilon_0} = x$, sendo que $x \leq 1$ para qualquer valor de $\beta\varepsilon_0$, note que podemos escrever:

$$Z = \sum_{n_{1j}}^{\infty} x^{n_{1j}} . \sum_{n_{2j}}^{\infty} x^{n_{2j}} . \sum_{n_{3j}}^{\infty} x^{n_{3j}} . \sum_{n_{4j}}^{\infty} x^{n_{4j}} . \sum_{n_{5j}}^{\infty} x^{n_{5j}}$$

► Porém, com cada um destes termos acima podemos fazer:

$$\sum_{n_j=0}^{\infty} x^{n_j} = (1-x)^{-1}$$

► Isto porque, fazendo uma expansão em série de Taylor da função $f(x) = (1-x)^{-1}$, em torno de *x = 0*, teremos:

$$\left[f(x) = f(0) + f'(0)(x-x_0) + \frac{1}{2!} f''(0)(x-x_0)^2 + \frac{1}{3!} f'''(0)(x-x_0)^3 + \ldots \right]$$

$$\begin{cases} f(x=0) = 1 \\ f'(x=0) = (1-x)^{-2}(-1)\big|_{x=0} = 1 \\ f''(x=0) = -2(1-x)^{-3}(-1)\big|_{x=0} = 2 \\ f'''(x=0) = -6(1-x)^{-4}(-1)\big|_{x=0} = 6 \\ . \\ . \\ . \end{cases}$$

► Então: $(1-x)^{-1} = 1 + x + \frac{1}{\cancel{2}}\cancel{2}x^2 + \frac{1}{\cancel{6}}\cancel{6}x^3 + \ldots = \sum_{n_j=0}^{\infty} x^{n_j}$

► Portanto: $Z = (1-x)^{-1}(1-x)^{-1} \ldots .(1-x)^{-1} = (1-x)^{-5} \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{Z = (1-e^{-\beta\varepsilon_0})^{-5}}$; que é uma constante (para um dado valor de temperatura *T*)

► ***d)*** Como já discutimos, a probabilidade de encontrar o sistema em um certo nível de energia E: $P_\ell = P(E) = \Omega(E_i)P(E_i)$; $P(E_i) = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_i}$

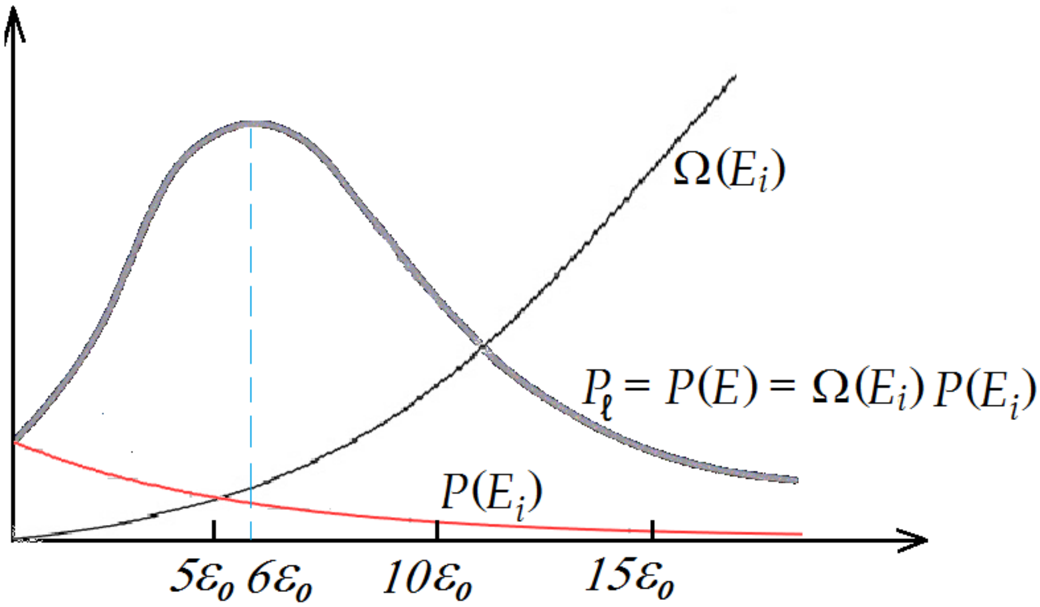
► Neste problema: $E_i = E_j^{(1)} + E_j^{(2)} + E_j^{(3)} + E_j^{(4)} + E_j^{(5)}$; $E_j = n_j\varepsilon_0; (n_j = 0,1,2,3\ldots)$

► Para melhor visualização, vamos considerar $\beta\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_0}{kT} = \frac{1}{2}$; de forma que, então: $z = (1-e^{-\beta\varepsilon_0})^{-5} = 106$ e, portanto: $P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{106}$

► Montando a tabela correspondente:

$E_i^{(micro\ estado)} = E^{(estado)}$	$P(E_i)$	$\Omega(E_i)$	$P(E) = P_l = \sum_{E_i=E} P(E_i) = \Omega(E_i)P(E_i)$
1 ε_0	$\frac{e^0}{106} = 9,4x10^{-3}$	1	0,009
2 ε_0	$\frac{e^{-1/2}}{106} = 5,7x10^{-3}$	5	0,029
3 ε_0	$\frac{e^{-1}}{106} = 3,5x10^{-3}$	15	0,052
4 ε_0	$\frac{e^{-3/2}}{106} = 2,1x10^{-3}$	35	0,073
5 ε_0	$\frac{e^{-2}}{106} = 1,4x10^{-3}$	70	0,101
6 ε_0	$\frac{e^{-2,5}}{106} = 8,8x10^{-4}$	126	0,110
7 ε_0	$\frac{e^{-3}}{106} = 5,3x10^{-4}$	210	0,112
8 ε_0	$\frac{e^{-3,5}}{106} = 3,2x10^{-4}$	330	0,106
9 ε_0	$\frac{e^{-4}}{106} = 2,0x10^{-4}$	495	0,097
10 ε_0	$\frac{e^{-5}}{106} = 7,2x10^{-5}$	1001	0,072
...	...	...	...

► Com a qual podemos construir o gráfico:



► Ou seja, muito embora a probabilidade P(E_i) de encontrar o sistema em um dado micro-estado decrescer exponencialmente com a energia, vai haver um valor de energia mais provável, correspondente a um nível energético específico ($6\varepsilon_0$, no caso), devido ao fato da degenerescência Ω(E_i) aumentar rapidamente com a energia do sistema (dos micro-estados).