# Física estatística

## Gases ideais: conjuntos canónico e grande canónico

MEFT, IST

"Fate laughs at probabilities"

Edward Bulwer-Lytton (1803–1973)

# Gás ideal no conjunto canónico

- A termodinâmica no conjunto canónico obtém-se a partir da função de partição

$$Q_N(V,T) = \sum_E g(E) \exp(-\beta E)$$

  - $E$ representa os valores próprios da energia do *sistema de $N$ partículas*.
  - $g(E)$ *o peso estatístico* da energia $E$, *i.e.*, o número de estados do sistema com energia $E$

- Cada valor de $E$ pode escrever-se como soma das energias das partículas individuais,

$$E = E\{n_p\} = \sum_p n_p E_p$$

# Gás ideal no conjunto canónico

- Em $E\{n_p\} = \sum_p n_p E_p$:
  - $n_p$ é o número de partículas no estado (de uma partícula) $p$;
  - os números $n_p$ têm que satisfazer

$$\sum_p n_p = N$$

- Vem então

$$Q_N(V,T) = \sum_{\{n_p\}} g\{n_p\} \exp\left(-\beta \sum_p n_p E_p\right)$$

$$= \sum_{\{n_p\}} g\{n_p\} \exp\left(-\beta E\{n_p\}\right)$$

# Pesos estatísticos

- Novamente, a soma é feita sobre todos os conjuntos $\{n_p\}$ compatíveis com $\sum_p n_p = N$.
- Atenção à notação: os factores $g$ já representaram várias grandezas (relacionadas, mas não iguais!).
- Os *pesos estatísticos* $g\{n_p\}$ correspondem à distribuição $\{n_p\}$ sobre *estados individuais* de uma partícula.
  - Bose: $g\{n_p\} = 1$
  - Fermi: $g\{n_p\} = 1$, se todos os $n_p = 0, 1$; $g\{n_p\} = 0$, caso contrário.
  - Boltzmann: $g\{n_p\} = \frac{1}{N!} \frac{N!}{\prod_p n_p!} = \frac{1}{\prod_p n_p!}$
- Note-se que os $g\{n_p\}$ se obtêm directamente dos factores $w$ para as "células" colocando todos os $g_i$ a um.

# O gás de Boltzmann no conjunto canónico

Voltemos a tratar o gás de Boltzmann:

- A função de partição é

$$Q_N(V,T) = \sum_{\{n_p\}} g\{n_p\} \exp\left(-\beta E\{n_p\}\right)$$

$$= \sum_{\{n_p\}} \left[ \left( \prod_p \frac{1}{n_p!} \right) \prod_p \left(\exp\left(-\beta E_p\right)\right)^{n_p} \right]$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\{n_p\}} \left[ N! \prod_p \frac{(\exp(-\beta E_p))^{n_p}}{n_p!} \right]$$

# O gás de Boltzmann no conjunto canónico (cont.)

- O resultado pode ser simplificado usando o teorema multinomial:

$$(x_1 + \cdots + x_m)^n = \sum_{k_1,\cdots,k_m} \begin{pmatrix} n \\ k_1, \cdots, k_m \end{pmatrix} x_1^{k_1} \cdots x_m^{k_m}$$

  onde

$$\begin{pmatrix} n \\ k_1, \cdots, k_m \end{pmatrix} = \frac{n!}{k_1! \cdots k_m!}$$

  e a soma se extende por todos os inteiros $k_i$ tais que $\sum_i k_i = n$.

- Segue-se que

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left[ \sum_p \exp\left(-\beta E_p\right) \right]^N = \frac{1}{N!} \left[ Q_1(V, T) \right]^N$$

# O gás de Boltzmann no conjunto canónico (cont.)

- Usando a aproximação contínua,

$$Q_1(V,T) = \sum_p \exp(-\beta E_p) \simeq \frac{V}{h^3} \int d^3p \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)$$

$$= \frac{V}{\lambda^3} \quad ; \quad \lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2}$$

- Finalmente,

$$Q_N(V,T) = \frac{V^N}{N!\lambda^{3N}}$$

donde se ontém a termodinâmica do sistema: equação de Sackur-Tetrode e $PV = NKT$ $\ddot\smile$

# Conjunto grande canónico: gás de Boltzmann

No conjunto grande canónico o gás de Boltzmann resolve-se facilmente:

- A função de grande partição é

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} z^N \frac{V^N}{\lambda^{3N}}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = \exp\left( \frac{zV}{\lambda^3} \right)$$

- É o resultado que obtivémos classicamente e já deduzimos a termodinâmica a partir daqui ($PV/kT = \log \Xi +$ $N = z\frac{\partial}{\partial z} \log \Xi$)

# Conjunto grande canónico: gases de Bose e de Fermi

Para o conjunto canónico, temos:

- A função de partição é

$$Q_N(V,T) = \sum_{\{n_p\}} g\{n_p\} \exp\left(-\beta E\{n_p\}\right)$$

$$= \sum_{\{n_p\}} \exp\left(-\beta \sum_p n_p E_p\right)$$

- A diferença entre os casos de Bose e de Fermi está nos valores que $\{n_p\}$ pode tomar.
- Devido à restrição $\sum_p n_p = N$, o cálculo explicito da função de partição é difícil...

# Conjunto grande canónico: gases de Bose e de Fermi

... mas o cálculo no conjunto grande canónico é mais fácil!

- A função de partição é

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \left[ z^N \sum_{\{n_p\}} \exp\left( -\beta \sum_p n_p E_p \right) \right]$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_p\}} \prod_p \left[ z \exp\left( -\beta E_p \right) \right]^{n_p}$$

- A dupla soma, em $N$ e em $n_0, n_1, \cdots$ com $n_0 + n_1 + \cdots = N$ é equivalente a somar $n_0$ em todos os valores possíveis, $n_1$ em todos os valores possíveis, etc.

# Conjunto g.c.: gases de Bose e de Fermi (cont.)

- Podemos então escrever

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{n_0, n_1, \cdots} \left\{ [z \exp(-\beta E_0)]^{n_0} [z \exp(-\beta E_1)]^{n_1} \cdots \right\}$$

$$= \left\{ \sum_{n_0} [z \exp(-\beta E_0)]^{n_0} \right\} \left\{ \sum_{n_1} [z \exp(-\beta E_1)]^{n_1} \right\} \cdots$$

$$= \prod_{p} \left\{ \sum_{n} [z \exp(-\beta E_p)]^{n} \right\}$$

- O soma $\sum_n$ abrange $n = 0, 1, 2 \cdots$ no caso de Bose, e $n = 0, 1$ para o gás de Fermi.

# Gases de Bose e de Fermi: função de grande partição

A função de grande partição é então:

- Gás de Bose:

$$\Xi(z, V, T) = \prod_p \frac{1}{1 - z\exp(-\beta E_p)}$$

  com $z\exp(-\beta E_p) < 1$;

- Gás de Fermi:

$$\Xi(z, V, T) = \prod_p [1 + z\exp(-\beta E_p)]$$

# Gases de Bose e de Fermi: equação de estado

A equação de estado corresponde a

$$\frac{PV}{kT} = \log \Xi(z, V, T)$$

- Gás de Bose:

$$\frac{PV}{kT} = -\sum_p \log\left[1 - z\exp(-\beta E_p)\right]$$

- Gás de Fermi:

$$\frac{PV}{kT} = +\sum_p \log\left[1 + z\exp(-\beta E_p)\right]$$

# Gases de Bose e de Fermi: número médio de partículas

Eliminamos $z$ como anteriormente:

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi$$

- Gás de Bose:

$$\langle N \rangle = \sum_p \frac{z \exp(-\beta E_p)}{1 - z \exp(-\beta E_p)}$$

- Gás de Fermi:

$$\langle N \rangle = \sum_p \frac{z \exp(-\beta E_p)}{1 + z \exp(-\beta E_p)}$$

- Para todas as estatísticas, com $a = -1, +1, 0$, respectivamente para BE, FD e MB,

$$\langle N \rangle = \sum_p \frac{z \exp(-\beta E_p)}{1 + az \exp(-\beta E_p)}$$

# Gases de Bose e de Fermi: números de ocupação

Os números de ocupação $\langle n_p \rangle$ são dados por

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\{n_{p'}\}} n_p \exp\left( -\beta \sum_{p'} n_{p'} E_{p'} \right)$$

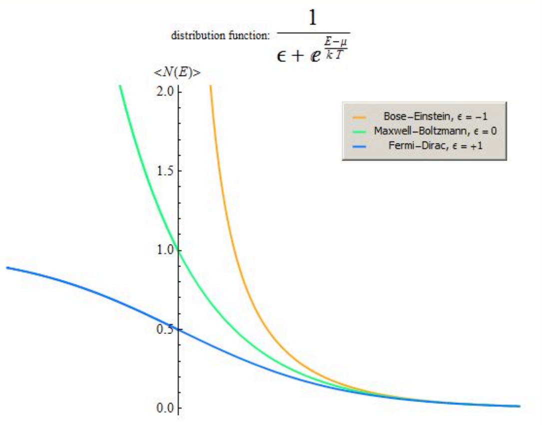
$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E_p} \log \Xi$$

$$\langle n_p \rangle = \frac{z \exp(-\beta E_p)}{1 + az \exp(-\beta E_p)} = \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta E_p) + a}$$

$\Rightarrow$ São os mesmos que os valores mais prováveis obtidos no conjunto microcanónico, $\bar{n}_p$!

$\Rightarrow$ As expressões do slide anterior são simplesmente $\langle N \rangle = \sum_p \langle n_p \rangle$

# As várias distribuições




$\langle n_p \rangle$ em função de $(E-\mu)/kT$

[note-se que $z = \exp(\beta\mu)$, pelo que $z^{-1}\exp(\beta E) = \exp[\beta(E-\mu)]$]

# As várias distribuições (cont.)

- A fugacidade tem que ser não negativa (ver expressões de $\langle N \rangle$).
- Para Bose-Einstein ($a = -1$), $\langle n_p \rangle > 0$ implica que

$$z^{-1} \exp(\beta E_i) = \exp[\beta(E_i - \mu)] > 1$$

  *i.e.*, $\mu < E_i$, para todos os $E_i$ ($\mu < 0$ se $E_0 = 0$).
- Para Fermi-Dirac, $\bar{n}_p < 1$ (como tinha que ser).
- No caso de Bose, se $\mu = E_0$ ($E_0$ é o menor valor de $E_i$), a ocupação desse nível $\to \infty$ (!)
  – *condensação de Bose-Einstein*.
- Caso de Maxwell-Boltzmann ($a = 0$) dá a distribuição exponencial.

# As várias distribuições (cont.)

- A diferença entre o limite clássico e as estatísticas quânticas torna-se imperceptível para

$$z^{-1} \exp\left(\beta E_i\right) = \exp\left[\left(E - \mu\right)/kT\right] \gg 1$$

- Este limite *não* corresponde a baixas temperaturas:
  - $\mu = \mu(T, N, V)$
  - caso clássico: $\mu$ grande e negativo, $-kT \log\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]$.
  - $|\mu|$ deve crescer com $T$ mais rapidamente que $T$
- Corresponde também a $\langle n_p \rangle \ll 1$ e $g\{n_p\} \simeq 1$ para o caso de Boltzmann.