CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE PARTIÇÃO

Estatística de MB

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}$$

em que a soma em R é sobre todos os estados possíveis do gás tendo em conta que $\sum_s n_s = N$ e que as partículas são distinguíveis. Tendo em conta que há $N!/(n_1! n_2! \dots)$ maneiras distintas de distribuir as N partículas distinguíveis pelos níveis de energia de tal forma que a energia do gás seja $E_R = \sum_s n_s \varepsilon_s$ (n_1 partículas no nível 1, n_2 partículas no nível 2, ...)

tem-se

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}$$

A expressão anterior é um desenvolvimento multinomial:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots} \left(e^{-\beta \varepsilon_1}\right)^{n_1} \left(e^{-\beta \varepsilon_2}\right)^{n_2} \ldots =$$

$$= \left(e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + \ldots\right)^N = \left(\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}\right)^N,$$ donde

$$\ln Z = N \ln \left(\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}\right)$$, vindo

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s} = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}}$$

que é a distribuição de Maxwell-Boltzmann, idêntica do resultado encontrado quando se aplicou a distribuição canónica (ou de Boltzmann) a uma partícula (quando esta era distinguível do resto das outras partículas, que constituíam o reservatório)

Quanto à dispersão:

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s} = -\frac{N}{\beta}\left[\frac{-\beta e^{-\beta\varepsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}} - \frac{-\beta e^{-\beta\varepsilon_s} e^{-\beta\varepsilon_s}}{\left(\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}\right)^2}\right] = \bar{n}_s - \frac{\bar{n}_s^2}{N} =$$

$$= \bar{n}_s\left(1 - \frac{\bar{n}_s}{N}\right) \simeq \bar{n}_s$$

sendo a última aproximação válida quando T não é demasiadamente pequeno (para evitar estados com $\bar{n}_s \approx N$).

Para a dispersão relativa:

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} \simeq \frac{1}{\bar{n}_s}$$

que se torna arbitrariamente pequena quando $\bar{n}_s \gg 1$.

Estatística dos fotões

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)} = \prod_s \left(\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \right) = \prod_s \left(\frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon_s}} \right),$$

donde

$$\ln Z = -\sum_s \ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon_s}\right) \quad \text{e} \quad \bar{n}_s = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s}-1}$$

que é a distribuição de Planck. Para a dispersão:

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s} = \frac{e^{\beta\varepsilon_s}}{(e^{\beta\varepsilon_s}-1)^2} = \frac{(e^{\beta\varepsilon_s}-1)+1}{(e^{\beta\varepsilon_s}-1)^2} = \bar{n}_s + \bar{n}_s^2 = \bar{n}_s(1+\bar{n}_s)$$

e ainda

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} = \frac{1}{\bar{n}_s} + 1$$

sendo esta dispersão maior do que a de MB, e nunca se tornando arbitrariamente pequena, mesmo quando $\bar{n}_s \gg 1$.

Estatística de BE

$$Z = \sum_R e^{-\beta(\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \dots)} \quad , \; n_s = 0, 1, 2, \dots \text{ e } \sum_s n_s = N$$

Devido a esta última restrição, o somatório em R é bastante difícil. Contudo, pode-se usar uma técnica semelhante à usada quando aproximámos o microcanónico pelo canónico. A restrição no número de partículas faz com que

$$Z \equiv Z(N)$$

Se em vez de N partículas, tivéssemos N' partículas, teríamos $Z(N')$. Como $Z(N')$ tem um número elevadíssimo de termos, deve ser uma função muitíssimo rapidamente crescente com N'; mas nós só estamos interessados no valor de Z para $N' = N$.

Podemos, então, considerar a função

$$Z(N')\, e^{-\alpha N'}$$

que terá um máximo muito pronunciado em torno de $N' = N$, mediante uma escolha apropriada do parâmetro α.
Uma soma desta função sobre todos os valores de N' seleccionará apenas aqueles termos na vizinhança de $N' = N$:

$$\mathcal{Z} \equiv \sum_{N'} Z(N')\, e^{-\alpha N'} \simeq Z(N)\, e^{-\alpha N}\, \Delta^* N'$$

com $\Delta^* N'$ a largura em torno do máximo, tendo-se obviamente $\Delta^* N' \ll N$. Desprezando, como habitualmente fazemos, o termo em $\ln \Delta^* N'$,

$$\boxed{\ln Z(N) \simeq \alpha N + \ln \mathcal{Z}}$$

Tem-se a função de grande partição

$$\mathcal{Z} = \sum_{N'=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1, n_2, \ldots \\ \sum_s n_s = N'}} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)} e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \cdots)}$$

que é, de facto, uma soma sem restrições sobre todos os números $n_s = 0, 1, 2, 3, \ldots \infty$:

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \ldots = 0}^{\infty} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_1)n_1 - (\alpha+\beta\varepsilon_2)n_2 + \cdots} = \prod_s \left(\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_s)n_s} \right)$$

$$= \prod_s \left(\frac{1}{1 - e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_s)}} \right)$$

ou

$$\ln \mathcal{Z} = -\sum_s \ln\left(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon_s}\right)$$

Então,

$$\ln Z(N) = \alpha N - \sum_s \ln\left(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}\right)$$

que define também

$$\alpha \equiv \alpha(N)$$

Lembrar que α é determinado de forma que $Z(N')\, e^{-\alpha N'}$ (ou o seu logaritmo) seja máximo para $N' = N$:

$$\frac{\partial}{\partial N'} \ln\left[Z(N')\, e^{-\alpha N'}\right]\Big|_N = 0$$

ou

$$\frac{\partial \ln Z(N)}{\partial N} - \alpha = 0$$

$$\cancel{\alpha} + \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial N} - \cancel{\alpha} = 0$$

ou seja,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = N - \sum_s \frac{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}}{1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}} = 0$$

ou ainda

$$\boxed{\sum_s \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}-1} = N}$$

que é a expressão que permite calcular o parâmetro α, e que também define $\alpha \equiv \alpha(\varepsilon_s)$. Assim:

$$\bar{m}_s = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s} = -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s} + \cancel{\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha}}\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_s}\right) = \frac{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}}{1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}}$$

Ou

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}-1} \, ,$$

que é a distribuição de Bose-Einstein.

Para a dispersão:

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s} = \frac{1}{\beta}\frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}}{\left(e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}-1\right)^2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_s}+\beta\right) =$$

$$= \frac{\left(e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}-1\right)+1}{\left(e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}-1\right)^2}\left(1+\frac{1}{\beta}\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_s}\right) = \bar{n}_s\left(1+\bar{n}_s\right)\left(1+\frac{1}{\beta}\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_s}\right)$$

Diferenciando a relação

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_r}-1} = N$$

$$-\frac{\beta e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}}{(e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}-1)^2} - \sum_r \frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_r}}{(e^{\alpha+\beta\varepsilon_r}-1)^2}\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_s} = 0$$

ou

$$-\beta(\bar{n}_s + \bar{n}_s^2) - \sum_r (\bar{n}_r + \bar{n}_r^2)\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_s} = 0$$

donde

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_s} = -\beta\,\frac{\bar{n}_s(1+\bar{n}_s)}{\sum_r \bar{n}_r(1+\bar{n}_r)}$$

e, finalmente,

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s(1+\bar{n}_s)\left[1-\frac{\bar{n}_s(1+\bar{n}_s)}{\sum_r \bar{n}_r(1+\bar{n}_r)}\right]$$

O segundo termo no parêntesis recto é importante no limite $T \to 0$ (quando $\bar{n}_1 \simeq N$ e $\bar{n}_{s \neq 1} \simeq 0$) por forma a garantir que $\overline{(\Delta n_s)^2} \simeq 0$ neste limite. De facto, as flutuações no número de partículas no estado fundamental devem tender para zero quando $T \to 0$ e, consequentemente, $\bar{n}_1 \simeq N$.

Para temperaturas normais, e com α determinado pela condição $\sum_s \left(e^{+\alpha+\beta\varepsilon_s} - 1\right)^{-1} = N$, e contendo esta soma um número de vastíssimo de termos, uma pequena variação num ε_s deixa aquela soma essencialmente inalterada, ou seja, $\partial\alpha/\partial\varepsilon_s \simeq 0$

e $\overline{(\Delta n_s)^2} \simeq \bar{n}_s(1+\bar{n}_s)$

e $\dfrac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} \simeq \dfrac{1}{\bar{n}_s} + 1$, como para os fotões.

De facto, só quando $T \to 0$ ($e\ \beta \to \infty$) é que apenas um número muito pequeno de termos naquela soma tem uma magnitude apreciável.

Estatística de FD

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \quad , \; n_s = 0, 1 \text{ e } \sum_s n_s = N$$

O problema é resolvido de forma idêntica ao de BE, tendo-se a função de grande partição

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{1} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots) - \alpha(n_1 + n_2 + \dots)} =$$

$$= \prod_s \left(\sum_{n_s = 0}^{1} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_s) n_s} \right) = \prod_s \left(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s} \right)$$

ou $\ln \mathcal{Z} = \sum_s \ln\left(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}\right)$, vindo

$$\ln Z = \alpha N + \sum_s \ln\left(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}\right)$$

com $$\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = N - \sum_s \frac{e^{-\alpha-\beta \varepsilon_s}}{1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}} = 0$$

tendo-se, então,

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}+1}, \quad \text{com} \sum_s \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}+1} = N$$

que é a distribuição de Fermi-Dirac.

Para a dispersão:

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s} = \frac{1}{\beta}\frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}}{(e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}+1)^2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_s}+\beta\right) =$$

$$= \bar{n}_s(1-\bar{n}_s)\left(1+\frac{1}{\beta}\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_s}\right) \simeq \bar{n}_s(1-\bar{n}_s)$$

e ainda

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^{\,2}} \simeq \frac{1}{\bar{n}_s} - 1,$$ dispersão menor do que em MB

Quando $\bar{n}_s \to 1$ (valor máximo permitido pelo princípio de exclusão de Pauli), $\overline{(\Delta n_s)^2} \to 0$, i.e., não há flutuações em $\bar{n}_s$ para estados completamente preenchidos.