Termo-Estatística

Prof. Thales Souza Freire

30 de novembro de 2023

Q 1. Uma caixa contém N partículas idênticas e independentes, que podem assumir infinitos valores quantizados de energia: $E_n = n\varepsilon$, onde $n = 0, 1, 2, \ldots, \infty$, satisfazendo a distribuição de energia de Boltzmann. Nesse sistema, determine:

(a) a função de partição de uma partícula, z, e a função de partição do sistema todo, Z;

(b) a probabilidade de uma partícula i apresentar a energia $E_n = 4\varepsilon$, $P(\varepsilon_n = 4\varepsilon)$;

(c) a probabilidade do sistema inteiro apresentar a energia total $E_{\text{total}} = 4\varepsilon$, $P(\varepsilon_{\text{total}} = 4\varepsilon)$.

Q 2. Considere um sistema de N partículas, em que cada partícula pode ter somente dois estados acessíveis, um com energia 0 e outro com energia ε. A energia total das N partículas pode ser escrita da seguinte forma:

$E = \sum_{i=1}^{N} n_i\varepsilon$, onde $n_i = 0, 1$.

(a) Determine a função de partição deste sistema,

(b) Calcule a energia interna a partir da função de partição, $U = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$.

(c) Escreva a expressão para a energia livre de Helmholtz (F) a partir da função de partição, $F = -\dfrac{1}{\beta}\ln Z$.

(d) Calcule a entropia do sistema a partir da energia livre de Helmholtz, $S = -\dfrac{\partial F}{\partial T}$.

Q 3. Considere que um sistema hipotético com 2 moléculas de H_2 que só podem assumir os 3 valores de energia de rotação (ε_1, ε_2 e ε_3), com

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar}{2I}\ell(\ell+1)$$

, onde $\hbar$ é a constante de Dirac e I é o momento de inércia da partícula. Determine:

(a) a função de partição de uma partícula, z, e a função de partição do sistema todo, Z;

(b) a probabilidade de uma molécula apresentar cada energia ε_1, ε_2 e ε_3;

(c) a energia média do sistema.

Q 4. Uma caixa contém 5 partículas idênticas e independentes, que só podem assumir três valores de energia: 0, $-\varepsilon$, e $+\varepsilon$, satisfazendo a distribuição de energia de Boltzmann e com $\varepsilon = k_B T/10$. Nesse sistema, determine:

(a) a função de partição de uma partícula, z, e a função de partição do sistema todo, Z;

(b) a probabilidade de uma molécula apresentar cada energia 0, $-\varepsilon$ e $+\varepsilon$,

(c) a probabilidade de ter duas partículas com $-\varepsilon$, duas partículas com $+\varepsilon$ e uma partícula com 0;

(d) a probabilidade de aparecer cada valor de energia total, P(E).

(e) o valor médio da energia total, $\langle E \rangle$.

Q1 a) $z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \epsilon} = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon} + \dots$

$e^{-\beta\epsilon} = q \rightarrow$ P.G. infinita

Se $\epsilon > 0$, então

$$z = S_{PG} = \frac{a_1}{1-q} = \frac{1}{1-e^{-\beta\epsilon}}$$

$$\Rightarrow Z = z^N = (1 - e^{-\beta\epsilon})^{-N}$$

b) $P_i(4\epsilon) = \dfrac{e^{-\beta 4\epsilon}}{z} = \dfrac{e^{-4\beta\epsilon}}{(1-e^{-\beta\epsilon})^{-1}} = e^{-4\beta\epsilon} - e^{-3\beta\epsilon} = e^{-3\beta\epsilon}(e^{-\beta\epsilon} - 1)$

c) $P(4\epsilon) = \left(\dfrac{e^{-\beta 4\epsilon}}{z}\right)^N \rightarrow P_1(4\epsilon)$ e $P_2(4\epsilon)$ e $P_3(4\epsilon) \dots$ e $P_N(4\epsilon)$

$$P(4\epsilon) = e^{-4N\beta\epsilon} \cdot (1 - e^{-\beta\epsilon})^N = e^{-3N\beta\epsilon}(e^{-\beta\epsilon} - 1)^N$$

Q2. a) Para 1 partícula:

$$z = \sum_{n=0}^{1} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}$$

Mas $E_{tot} = \sum_{i=1}^{N} E_{n_i}$, onde $E_{n_i} = n_i \epsilon$, com $n_i = 0$ ou 1

$\Rightarrow E_0 = 0$ e $E_1 = \epsilon \Rightarrow z = 1 + e^{-\beta\epsilon}$

$$Z = z^N = (1 + e^{-\beta\epsilon})^N$$

b) $U = -\dfrac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -N \dfrac{\partial}{\partial\beta} \ln z = -N \dfrac{\partial}{\partial\beta} \ln(1 + e^{-\beta\epsilon}) = -\dfrac{N}{1+e^{-\beta\epsilon}} \cdot (-\epsilon)\, e^{-\beta\epsilon}$

$$U = \frac{N\epsilon}{e^{\beta\epsilon} + 1}$$

c) No ensemble Canônico, cada estado do sistema é definido pela distribuição de Boltzmann, que se conecta à termodinâmica do sistema pela equação da energia livre de Helmholtz:

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln(1 + e^{-\beta\epsilon})$$

d) Os observáveis do sistema são obtidos por derivadas de F, como a entropia:

regra da cadeia

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial \beta}{\partial T}\frac{\partial F}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{k_B T}\right)\frac{\partial}{\partial \beta}\left[-\frac{N}{\beta}\ln(1 + e^{-\beta\epsilon})\right]$$

$$= \frac{1}{k_B T^2}(-N)\left[-\frac{1}{\beta^2}\ln(1 + e^{-\beta\epsilon}) + \frac{1}{\beta}\cdot\frac{(-\epsilon)\, e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}\right]$$

$$= -\frac{k_B \beta^2}{\beta}\left[-\frac{N}{\beta}\ln(1 + e^{-\beta\epsilon}) - \frac{N\epsilon}{e^{\beta\epsilon} + 1}\right]$$

$$= -\frac{1}{T}\left[\underbrace{-\frac{N}{\beta}\ln(1 + e^{-\beta\epsilon})}_{F} - \underbrace{\frac{N\epsilon}{e^{\beta\epsilon} + 1}}_{-U}\right]$$

Note que os termos dentro dos colchetes são conhecidos, ou seja:

$$TS = F + U \Rightarrow F = U - TS$$

Exatamente como é definido na termodinâmica!

Q3. a) $\varepsilon_l = \frac{\hbar}{2I} l(l+1) = \varepsilon_r l(l+1)$

$$z = \sum_{l=1}^{3} e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + e^{-\beta \varepsilon_3}$$

$\varepsilon_1 = 2\varepsilon_r$, $\varepsilon_2 = 6\varepsilon_r$, $\varepsilon_3 = 12\varepsilon_r$

$$\Rightarrow \quad z = e^{-2\beta\varepsilon_r}\left(1 + e^{-4\beta\varepsilon_r} + e^{-10\beta\varepsilon_r}\right)$$

$$Z = z^2 = e^{-4\beta\varepsilon_r}\left(1 + e^{-4\beta\varepsilon_r} + e^{-10\beta\varepsilon_r}\right)^2$$

b) $$P(\varepsilon_l) = \frac{e^{-\beta\varepsilon_l}}{z} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_r l(l+1)}}{e^{-2\beta\varepsilon_r}\left(1+e^{-4\beta\varepsilon_r}+e^{-10\beta\varepsilon_r}\right)} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_r(l^2+l-2)}}{1+e^{-4\beta\varepsilon_r}+e^{-10\beta\varepsilon_r}}$$

- substitui os valores de l

c) $$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -2\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z$$

$$= -2\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln e^{-2\beta\varepsilon_r} + \ln\left(1+e^{-4\beta\varepsilon_r}+e^{-10\beta\varepsilon_r}\right)\right]$$

$$= -2\left[-2\varepsilon_r - \frac{4\varepsilon_r - 10\varepsilon_r}{1+e^{-4\beta\varepsilon_r}+e^{-10\beta\varepsilon_r}}\right] = 4\varepsilon_r\left(1 + \frac{7}{1+e^{-4\beta\varepsilon_r}+e^{-10\beta\varepsilon_r}}\right)$$

Q4. a) $$z = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon} = 1 + 2\cosh(\beta\epsilon)$$

$$Z = \left(1 + 2\cosh(\beta\epsilon)\right)^5$$

b) $$P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{z}$$

$$P(0) = \frac{1}{1+2\cosh(\beta\epsilon)} \quad ; \quad P(\pm\epsilon) = \frac{e^{\mp\beta\epsilon}}{1+2\cosh(\beta\epsilon)}$$

c) $P(-\epsilon \text{ e } -\epsilon \text{ e } +\epsilon \text{ e } +\epsilon \text{ e } 0) = \Omega\, P^2(-\epsilon)\, P^2(\epsilon)\, P(0) = \dfrac{e^{-\beta(-2\epsilon+2\epsilon+0)}}{(1+2\cosh(\beta\epsilon))^5} \cdot 5!/2!2!$

$$= \frac{30}{Z^5} = \frac{30}{Z}$$

d) $-5\epsilon \leq E \leq 5\epsilon$

$-\epsilon \to -$

$0 \to 0$

$+\epsilon \to +$

E	Sequência	Ω	$P(E_i)$	$P(E)$
-5ϵ :	$- - - - -$	1	$e^{5\beta\epsilon}$	$\frac{e^{5\beta\epsilon}}{Z}$
-4ϵ :	$- - - - 0$	$5!/4! = 5$	$e^{4\beta\epsilon}$	$5\frac{e^{4\beta\epsilon}}{Z}$
-3ϵ :	$- - - 0 0$	$5!/3!2! = 10$	$e^{3\beta\epsilon}$	$15\frac{e^{3\beta\epsilon}}{Z}$
	$- - - - +$	$5!/4! = 5$		
-2ϵ :	$- - 0 0 0$	$5!/3!2! = 10$	$e^{2\beta\epsilon}$	$30\frac{e^{2\beta\epsilon}}{Z}$
	$- - - + 0$	$5!/3! = 20$		
-1ϵ :	$- 0 0 0 0$	$5!/4! = 5$	$e^{\beta\epsilon}$	$45\frac{e^{\beta\epsilon}}{Z}$
	$- - + 0 0$	$5!/2!2! = 30$		
	$- - - + +$	$5!/3!2! = 10$		
0 :	$0 0 0 0 0$	1	1	$\frac{51}{Z}$
	$- - + + 0$	$5!/2!2! = 30$		
	$- + 0 0 0$	$5!/3! = 20$		

O restante segue o mesmo padrão das energias negativas

e) $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -5 \frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left[1 + 2\cosh(\beta\epsilon)\right] = -5 \cdot \frac{2\epsilon\, \mathrm{senh}(\beta\epsilon)}{1 + 2\cosh(\beta\epsilon)}$

$$= -10\,\epsilon \frac{\mathrm{senh}(\beta\epsilon)}{1 + 2\cosh(\beta\epsilon)}$$