

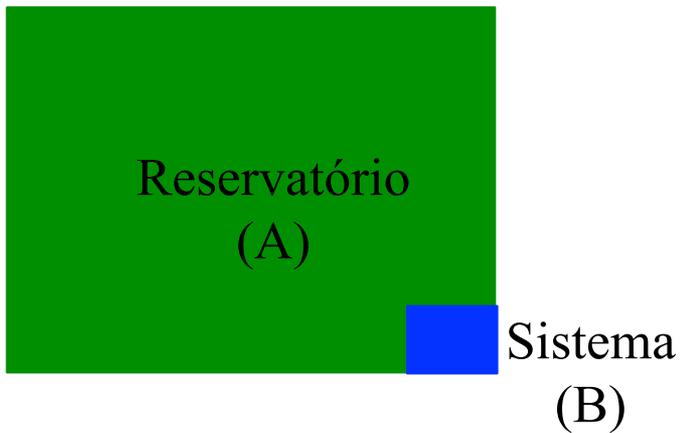


# 4300259 – Termodinâmica

Distribuição de Boltzmann

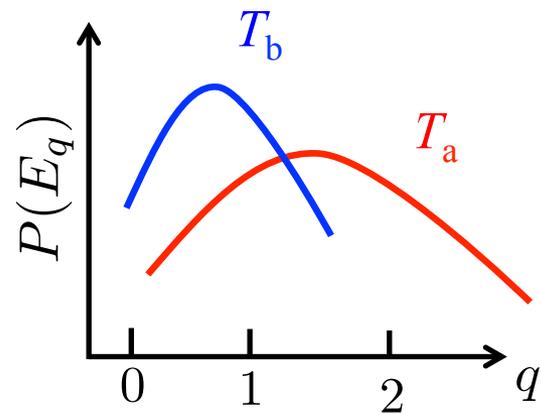
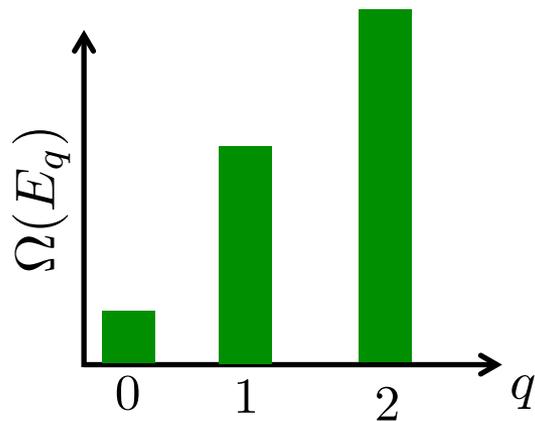
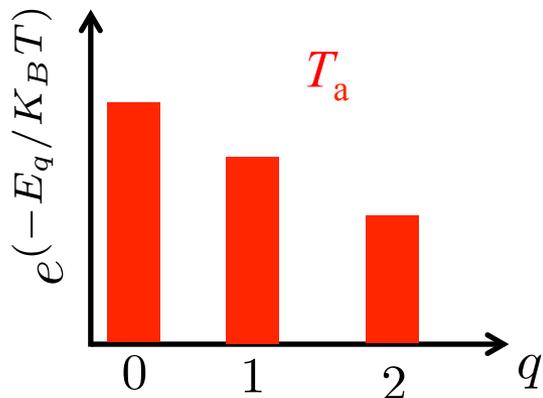
e

Função de Partição



$$P(U) = \frac{\Omega_{\text{res}}(U_{\text{res}}) \times \Omega_B(U)}{\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})}$$

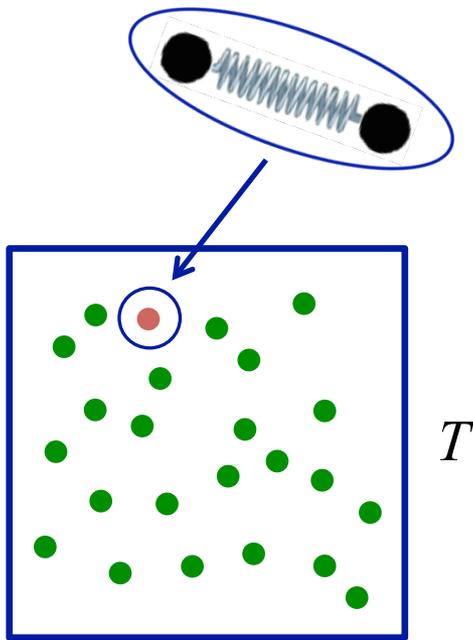
$$P(U) = C(T) \Omega_B(U) \times \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$



$$P(U) = C(T) \Omega(U) \times \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$

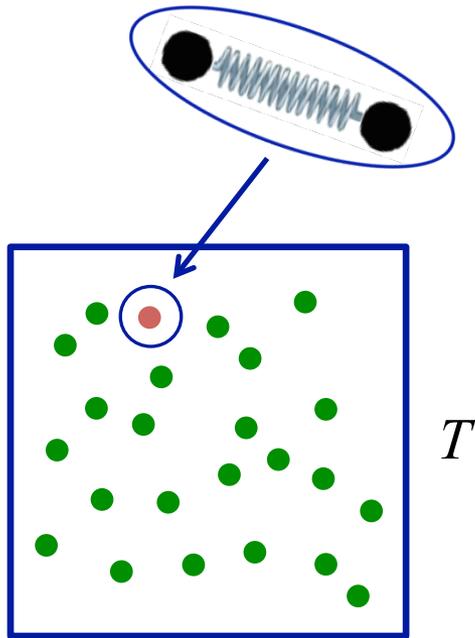
– Na última aula vimos que, para o caso de um oscilador, a constante de normalização (a uma dada temperatura) pode ser obtida analiticamente:

$$C(T) = \left[ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} \right] \quad \Omega(U) = 1 \text{ (apenas 1 oscilador)}$$



– Iremos revisitar o gás ideal diatômico, *nos restringindo ao movimento vibracional* (o translacional já foi estudado e o rotacional exigiria conhecimento adicional de Mecânica Quântica).

– O “sistema” será uma molécula (1 oscilador), enquanto o “reservatório” será constituído pelas demais moléculas.

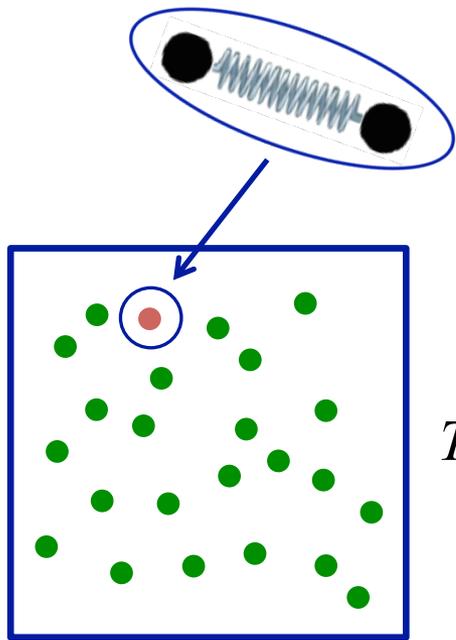


$T$

– **Exercício:** Seja  $\hbar\omega_0$  o quantum de energia vibracional das moléculas do gás diatômico contendo  $N$  moléculas. Utilizando a Distribuição de Boltzmann, e admitindo que o gás esteja à temperatura  $T$ , obtenha expressões para:

(a) A energia média de uma molécula.

(b) A energia interna do gás.



A energia média de uma molécula pode ser obtida diretamente da função de distribuição. Lembrando que a energia da molécula é dada por  $\epsilon_q = q\hbar\omega_0$ , teremos:

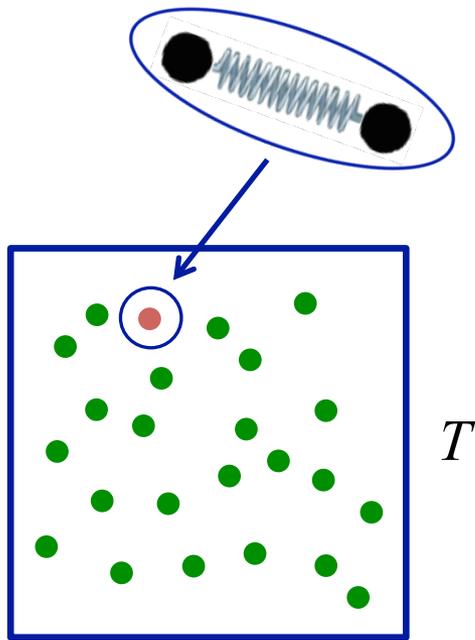
$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= C(T) \sum_{q=0}^{\infty} \epsilon_q e^{-\epsilon_q/k_B T} = \\ &= \left[ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} \right] \hbar\omega_0 \sum_{q=0}^{\infty} q e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} q} \end{aligned}$$

Poderemos resolver o somatório explorando a expressão da progressão geométrica (ver aula passada). Fazendo  $\alpha = (\hbar\omega_0/k_B T)$ , teremos:

$$\sum_{q=0}^{\infty} q e^{-\alpha q} = -\frac{d}{d\alpha} \sum_{q=0}^{\infty} e^{-\alpha q} = -\frac{d}{d\alpha} \left( \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} \right) = \frac{e^{-\alpha}}{[1 - e^{-\alpha}]^2}$$

Portanto:

$$\langle \epsilon \rangle = \hbar\omega_0 \left[ \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)} \right] = \hbar\omega_0 \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1} \right]$$



– Lembrando que a energia interna é dada por  $U = N\langle\epsilon\rangle$ , teremos:

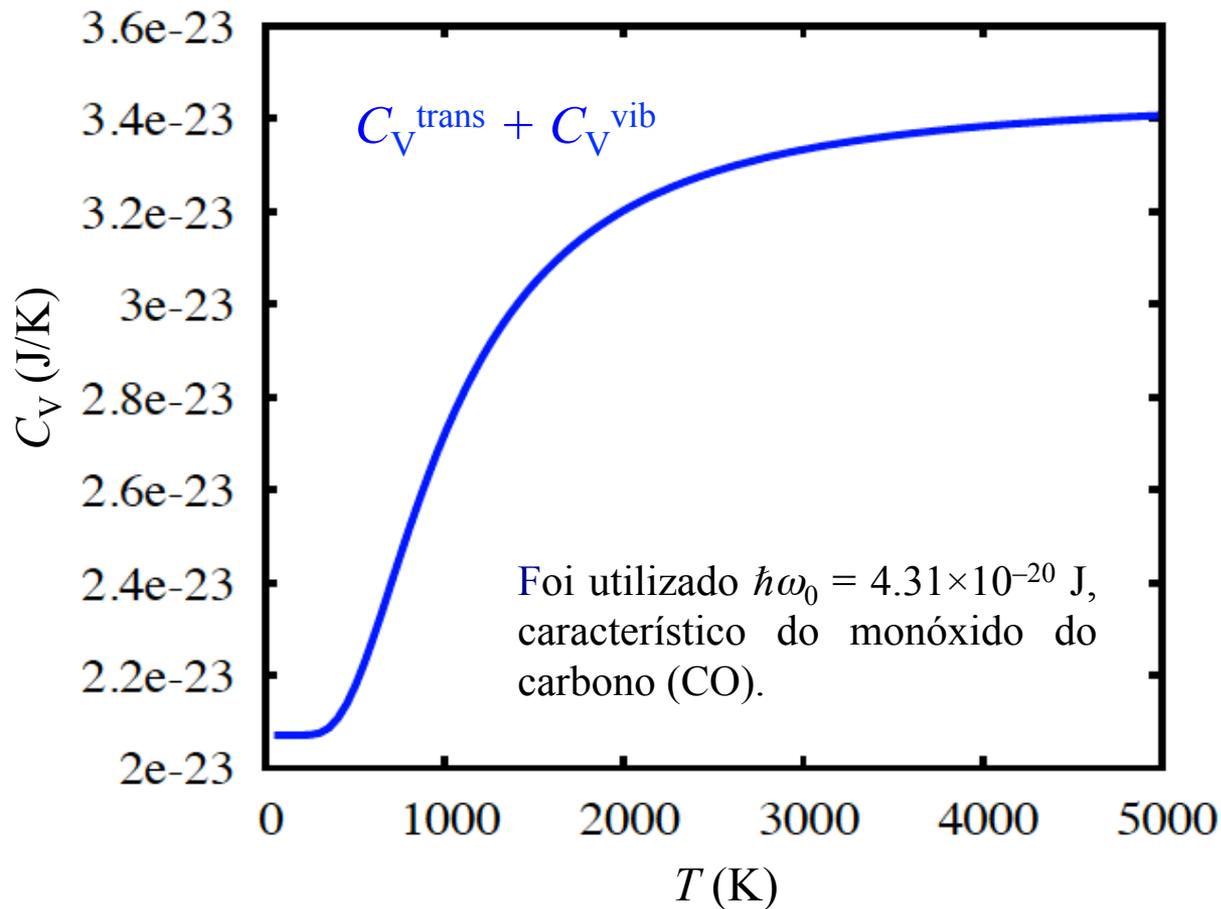
$$U_{\text{vib}} = N\langle\epsilon\rangle = N\hbar\omega_0 \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1} \right]$$

– Em geral, a energia interna do gás diatômico pode ser decomposta na forma  $U = U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}}$ . A componente rotacional não será abordada aqui, mas sabemos que  $U_{\text{trans}} = (3/2)Nk_B T$ .

– Como sugestão, calcule o calor específico por molécula a volume constante, desprezando a contribuição rotacional (o resultado é mostrado no próximo slide).

$$C_V = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U_{\text{trans}}}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = \underbrace{\frac{3}{2}k_B}_{\text{translacional}} + \underbrace{\frac{(\hbar\omega_0)^2}{k_B^2 T} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1\right]^2}}_{\text{vibracional}}$$



# Função de Partição

– A Função de Partição,  $Z(T)$ , do sistema em contato com o reservatório é definida como a soma dos pesos de Boltzmann ponderados pelos correspondentes números de microestados:

$$Z(T) = \sum_n \Omega(U_n) e^{-U_n/k_B T}$$

– É usual representar a FP em termos dos microestados. Para tanto, basta somar sobre os microestados com mesma energia (equiprováveis). Abaixo, o índice  $n$  corre sobre os macroestados, enquanto  $i_n$  corre sobre seus microestados compatíveis:

$$Z(T) = \sum_n \Omega(U_n) e^{-U_n/k_B T} = \sum_n \left[ \sum_{i_n=1}^{\Omega(U_n)} e^{-U_{i_n}/k_B T} \right]$$

# Função de Partição

$$Z(T) = \sum_n \Omega(U_n) e^{-U_n/k_B T} = \sum_n \left[ \sum_{i_n=1}^{\Omega(U_n)} e^{-U_{i_n}/k_B T} \right]$$

– Não deixe de perceber que  $U_{i_n} = U_n$  (o termo entre colchetes contabiliza microestados equiprováveis, compatíveis com a energia do n-ésimo macroestado).

– Assim, a forma mais usual de representar a FP é simplesmente como soma de microestados (sem indicar os macroestados). Caso dois ou mais microestados tenham energias iguais, simplesmente aparecem mais de uma vez no somatório abaixo (o índice  $\nu$  conta microestados com energia  $\epsilon_\nu$ ):

$$Z(T) = \sum_{\nu} e^{-\frac{\epsilon_\nu}{k_B T}}$$

# Função de Partição

$$Z(T) = \sum_{\nu} e^{-\frac{\epsilon_{\nu}}{k_B T}}$$

– Note que o peso de Boltzmann,  $\exp(-\epsilon_{\nu}/k_B T)$ , corresponde à probabilidade de um microestado (para um sistema em contato com um reservatório).

– Retomando o problema de um oscilador em contato com um reservatório à temperatura  $T$ , poderemos expressar sua energia média na forma:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{Z(T)} \sum_{q=0}^{\infty} q \hbar \omega_0 \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} q\right)$$

onde

$$Z(T) = \sum_{q=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} q\right)$$

# Função de Partição

– **Exercício:** Iremos denotar  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , de forma que a FP possa ser escrita mais compactamente:

$$Z(T) = \sum_{\nu} e^{-\beta \epsilon_{\nu}}$$

(a) Mostre que a energia média (dos microestados) do sistema pode ser obtida como

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}$$

(b) Aplique a fórmula ao problema de um oscilador em contato com o reservatório, e compare com o resultado calculado no início da aula.

(a) Derivando a FP em relação a  $\beta$ :

$$-\frac{d}{d\beta}Z = -\frac{d}{d\beta} \left[ \sum_{\nu} e^{-\beta\epsilon_{\nu}} \right] = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} e^{-\beta\epsilon_{\nu}}$$

Para que a expressão acima seja igual à energia média, basta normalizá-la adequadamente pelo fator  $1/Z$ :

$$-\frac{1}{Z} \frac{d}{d\beta}Z = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} e^{-\beta\epsilon_{\nu}} = \langle \epsilon \rangle$$

(b) No caso do oscilador, já conhecemos  $Z(T) = 1/C(T)$ :

$$-\frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d}{d\beta} \frac{1}{[1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}]} = \frac{\hbar\omega_0 e^{-\beta\omega_0}}{[1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}]^2}$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = \frac{\hbar\omega_0 e^{-\beta\omega_0}}{[1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}]} = \frac{\hbar\omega_0}{e^{\beta\hbar\omega_0} - 1} = \langle \epsilon \rangle \quad (\text{comparar com slide5})$$

# Função de Partição

– Além da energia interna, outras propriedades termodinâmicas podem ser obtidas da FP. Não iremos levar a discussão adiante aqui, mas mencionaremos alguns exemplos:

(i) Calor Específico: 
$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} \right)_V$$

(ii) Entropia: 
$$S = k_B \left( \frac{\partial}{\partial T} T \ln(Z) \right)_V$$

(iii) Pressão: 
$$P = k_B T \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z) \right)_T$$