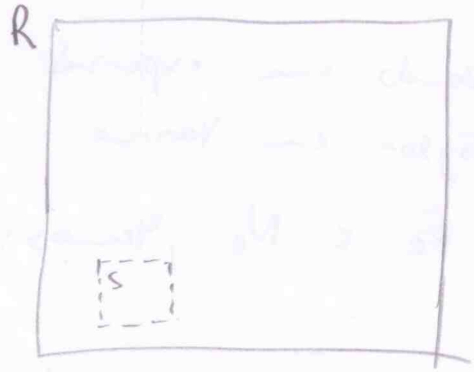
→ **Ensemble**

Grande Canônico

→ Considere um sistema "s" contido num reservatório "R";



→ A parede que separa os dois sistemas, representada por ⬚, é "diatérmica" e "permeável".

No entanto, esta parede permanece fixa, impedindo quaisquer alterações no volume.

→ Por simplicidade, vamos considerar aqui um sistema puro*, com um único tipo de componente.

→ O sistema composto ($R \cup s$) possui as seguintes características:

E_0 : energia total ($= E_R + E_s$)

N_0 : total de partículas ($= N_R + N_s$)

E_0 e N_0 são constantes, pois o sistema composto está isolado do resto do mundo.

② Considere:

→ P_γ: Probabilidade de encontrar o sistema "S" num particular estado microscópico "γ" com:

$$\begin{cases} \text{energia } E_\gamma \\ \# \text{ partículas } N_\gamma \end{cases}$$

→ Pelo postulado fundamental da Mec. Estatística:

$$P_\gamma \propto \frac{1}{\Omega_S(E_\gamma)}$$

Mas $\Omega = \Omega_R \cdot \Omega_S$

Como Ω é uma cte

Ω é o # estados microscópicos do sistema composto

então:

$$\boxed{P_\gamma \propto \Omega_R(E_R, N_R)}$$

Como $\begin{cases} E_R = E_0 - E_\gamma \\ N_R = N_0 - N_\gamma \end{cases}$

temos que:

$$P_\gamma = C \cdot \Omega_R(E_0 - E_\gamma, N_0 - N_\gamma)$$

ou

$$\log P_\gamma = cte + \log \Omega_R(E_0 - E_\gamma, N_0 - N_\gamma)$$

→ Fazendo uma expansão em Taylor em torno de E_0 e N_0, temos:

$$\log P_\gamma = cte + \left.\frac{\partial}{\partial E_R} \log \Omega_R\right)_{E_R = E_0} (E_R - E_0)$$

$$+ \left.\frac{\partial}{\partial N_R} \log \Omega_R\right)_{N_R = N_0} (N_R - N_0) + \cdots$$

$$\log P_\gamma = cte - \left.\frac{\partial}{\partial E_R} \log \Omega_R\right)_{E_R = E_0} E_\gamma +$$

$$- \left.\frac{\partial}{\partial N_R} \log \Omega_R\right)_{N_R = N_0} \cdot N_\gamma$$

Obs.: No limite de um reservatório muito grande, podemos abandonar os termos de 2º ordem.

→ Lembre-se que:

$$dU = dQ - dW + dW_{químico}$$

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Além disso

$$S = S(\underbrace{U, V, N}_{\text{Parâmetros Macroscópicos (Extensivos)}})$$

$$S = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} dN$$

$$\therefore \boxed{\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}}$$

$$\boxed{\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T}}$$

→ Pelo segundo Postulado da Mec. Estatística:

$$\boxed{S = k_B \log \Omega}$$

→ Vemos então que

$$\frac{\partial S_R}{\partial E_R} = k_B \frac{\partial}{\partial E_R}\log \Omega_R = \frac{1}{T_R}$$

$$\hookrightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial E_R}\log \Omega_R = \frac{1}{k_B T_R}}$$

$$\frac{\partial S_R}{\partial N_R} = k_B \frac{\partial}{\partial N_R}\log \Omega_R = -\frac{\mu}{T_R}$$

$$\hookrightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial N_R}\log \Omega_R = -\frac{\mu}{k_B T_R}}$$

→ Voltando à Expansão em Taylor:

$$\log P_\nu = cte - \frac{E_\nu}{k_B T_R} + \frac{\mu N_\nu}{k_B T_R}$$

④

Temos então que

$$\boxed{P_\nu = \frac{1}{\Xi}\, e^{-\beta\left[E_\nu - \mu N_\nu\right]}}$$

onde

$$\boxed{\Xi = \sum_\nu e^{-\beta\left(E_\nu - \mu N_\nu\right)}}$$

Grande Função de Partição.

obs.: Ξ é o maiúsculo (em grego) de ξ (xi)

→ Flutuações da Energia e # de Partículas

→ No ensemble Grande Canonico, a energia E e o # de partículas N, podem flutuar em torno dos valores esperados

$$\langle E_\nu \rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu \Rightarrow \langle E_\nu \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_\nu E_\nu \, e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu}$$

Mas note que:

$$\frac{\partial}{\partial \beta}\left[e^{-\beta E_\nu} \cdot e^{\beta \mu N_\nu}\right] = -E_\nu e^{-\beta E_\nu} \cdot e^{\beta \mu N_\nu} + e^{-\beta E_\nu} \cdot \mu N_\nu e^{\beta \mu N_\nu}$$

$$\Rightarrow \sum_\nu E_\nu \, e^{-\beta E_\nu + \mu \beta N_\nu} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_\nu e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu} + \mu \sum_\nu N_\nu e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu}$$

$$\therefore \Xi \langle E_\nu \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \Xi + \mu \sum_\nu N_\nu e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu}$$

Mas note também:

$$\frac{\partial}{\partial \mu}\left[e^{-\beta E_\nu} \cdot e^{\beta \mu N_\nu}\right] = e^{-\beta E_\nu} \cdot \beta N_\nu e^{\beta \mu N_\nu} = \beta \cdot N_\nu e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu}$$

$$\Rightarrow \langle E_\nu \rangle = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \Xi + \frac{\mu}{\beta} \cdot \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu}}_{\Xi}$$

$$\boxed{\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi}$$

de forma análoga:

$$\boxed{\langle N_\nu \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi}$$

$$\langle N_\nu \rangle = \sum_\nu P_\nu N_\nu = \frac{1}{\Xi} \sum_\nu N_\nu \, e^{-\beta E_\nu + \beta\mu N_\nu}$$

obs.: $$\frac{\partial}{\partial\mu}\left[e^{-\beta E_\nu} \cdot e^{\beta\mu N_\nu} \right] = e^{-\beta E_\nu} \beta N_\nu \, e^{\beta\mu N_\nu} = \beta N_\nu \, e^{-\beta E_\nu + \beta\mu N_\nu}$$

$$\therefore \quad \langle N_\nu \rangle = \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \underbrace{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu + \beta\mu N_\nu}}_{\Xi}$$

$$\hookrightarrow \quad \boxed{\langle N_\nu \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \log \Xi}$$

$$e^{iKL} = 1$$

$\therefore \quad KL = 2\pi . n \quad , n = 1,2,3,\dots$

ou $\boxed{K_n = \frac{2\pi}{L} . n}$

ou também

$$\sqrt{\frac{2m\varepsilon_n}{\hbar^2}} = \frac{2\pi}{L} n$$

$$\Rightarrow \quad \varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2$$

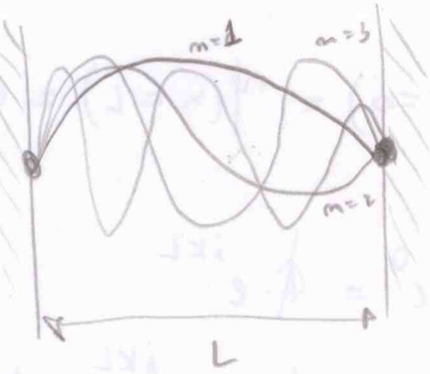
$$\boxed{\varepsilon_n = \frac{2}{m}\left(\frac{\hbar\pi n}{L}\right)^2}$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

→ Note que a energia é quantizada !!

Isso só foi obtido introduzindo as condições de contorno

$$\psi(x=0) = \psi(x=L) = 0$$



→ A energia ε_n está associada às autofunções ψ_n, de modo que

$$\boxed{\mathcal{H}\psi_n = \varepsilon_n \psi_n}$$

→ Obs: note que ψ_n adquire as configurações dos modos normais de uma "corda vibrante"

→ ψ está relacionado com a probabilidade de encontrar a partícula numa certa posição x:

$P(x)$: probabilidade de encontrar a partícula na posição x

$$P(x) = |\psi(x)|^2$$

→ Considere agora duas partículas idênticas e não interagentes

Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$$

$$\mathcal{H}_i = \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i)$$

$i = 1, 2$

As autofunções do Hamiltoniano estão associadas à auto-estados das energias

$$\begin{cases} \mathcal{H}_1 \psi_{n1} = \varepsilon_{n1} \psi_{n1} \\ \mathcal{H}_2 \psi_{n2} = \varepsilon_{n2} \psi_{n2} \end{cases}$$

→ Considerando o Hamiltoniano do sistema, teremos

$$\mathcal{H} \psi = E \psi$$

onde $E = \varepsilon_{n1} + \varepsilon_{n2}$

$$\psi = f(\psi_{n1}, \psi_{n2})$$

Gas ideal Monoatômico Clássico no Contexto Grand-Canônico

→ Grande Função de Partição

$$\Xi = \sum_{\nu} e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)}$$

que também pode ser escrita como

$$\Xi = \sum_{N} e^{\mu N \beta} \cdot \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu(N)}$$

identificando

$$\boxed{Z(\beta, N) = \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu(N)}}$$ ← função canônica de partição

$$\boxed{z \equiv e^{\beta \mu}}$$ ← fugacidade

temos então que

$$\boxed{\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot Z(\beta, N)}$$

→ Vimos nas aulas anteriores que um gas ideal monoatômico no contexto canônico, apresenta a função de partição canônica:

$$\boxed{Z(\beta, N) = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}N} \cdot V^N}$$

∴ Voltando ao contexto grande-canônico, temos para o gás ideal:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \cdot V^N$$

lembrando que: $e^x = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{m!}$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\left[z \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot V\right]^N$$

$$\Xi = e^{z\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot V}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{V} \log \Xi = z\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

②

→ Vimos que a energia de um sistema no contexto grande-canônico, é dada por

$$\boxed{\langle E_V \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi}$$

$$-\frac{3}{2} - \frac{2}{2} = -\frac{5}{2}$$

$$\log \Xi = V \cdot e^{\beta \mu} \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \beta^{-\frac{3}{2}}$$

$$\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} = V \mu z \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \beta^{-\frac{3}{2}} + V z \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(-\frac{3}{2} \right) \beta^{-\frac{5}{2}}$$

$$\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} = V \beta \cdot z \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\therefore \boxed{\langle E_V \rangle = \frac{3}{2} \frac{z}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V} = U$$

→ Valor esperado do # de partículas:

$$\langle N_V \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi$$

$$\boxed{\langle N_V \rangle = z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V}$$

→ fazendo a identificação

$$U = \langle E_\nu \rangle$$

$$N = \langle N_\nu \rangle$$

temos

$$\frac{\langle E_\nu \rangle}{\langle N_\nu \rangle} = \frac{U}{N} = \frac{\frac{3}{2}\,\frac{z}{\beta}\cancel{\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}}\cdot \cancel{V}}{\cancel{z\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot V}}$$

$$\therefore \boxed{U = \frac{3}{2} N k_B T}$$

→ O grande potencial termodinâmico do gas ideal será:

$$\Phi = -\frac{1}{\beta}\log \Xi$$

$$\boxed{\Phi = -V\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}(k_B T)^{\frac{5}{2}}\, e^{\frac{\mu}{k_B T}}}$$

→ Conexão com a termodinâmica

$$\Xi = \sum_{\nu} e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)}$$

Vamos agora somar primeiro sobre os estados com número fixo de partículas e depois efetuar uma soma sobre os valores de N

$$\Xi = \sum_{\nu} e^{\beta\mu N_\nu} \, e^{-\beta E_\nu}$$

$$\Xi = \sum_{N} e^{\mu\beta N} \cdot \underbrace{\sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu(N)}}_{\text{função canônica de partição}}$$

$$\boxed{\Xi = \sum_{N} e^{\mu\beta N} \cdot Z(\beta, N)}$$

→ Algumas manipulações Algebricas:

$$\Xi = \sum_{N} e^{\mu\beta N} \cdot e^{\log Z(\beta,N)}$$

$$= \sum_{N} e^{-\beta\left(-N\mu - \frac{1}{\beta}\log Z\right)}$$

→ No ensemble canônico tínhamos:

$$\boxed{F = -\frac{1}{\beta}\log Z}$$ ← Energia livre de Helmholtz

$$\therefore \Xi = \sum_{N} e^{-\beta(-N\mu + F)}$$

→ Substituindo a soma pelo seu termo mais significativo temos:

$$\Xi \sim e^{-\beta \min_N \{F - \mu N\}}$$

ou também $\boxed{\Xi \sim e^{-\beta\Phi}}$

onde $\boxed{\Phi \equiv \min_N \{F - \mu . N\}}$

↳ Grande Potencial termodinâmico

(2)

→ Concluímos que

$$\boxed{\Xi \sim e^{-\beta\Phi}}$$

com $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$

→ No limite termodinâmico

i.e. $V \to \infty$

e considerando

$$\phi(T,\mu) = \frac{\Phi}{V}$$

que é o grande potencial termodinâmico por volume

teremos:

$$\Xi \sim e^{-\beta V \phi}$$

$$\log \Xi = cte - \beta V \phi$$

$$\Rightarrow \boxed{\phi(T,\mu) = -\frac{1}{\beta} \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \log \Xi}$$

Gases Quânticos

→ Num gás clássico as partículas são independentes e "DESTINGUÍVEIS" e portanto, precisamos saber quais partículas estão em cada nível de energia

→ Pelo princípio da Incerteza da Mecânica Quântica, esta distinguibilidade não faz mais sentido

∴ Em um "gás quântico" seu estado fica inteiramente caracterizado pelo número de partículas em cada Nível

∴ Basta saber quantas partículas estão em cada nível e NÃO quais

→ Lembrando que vimos anteriormente, no contexto do gás clássico, a função de partição

Z_{clas}

apresentava inconsistências, o que era resolvido por (Paradoxo de Gibbs):

$$Z = \frac{Z_{clas}}{N!}$$

→ Pelo princípio da incerteza identificamos que a divisão por $N!$ representa que estamos lidando não com partículas distinguíveis mas sim com partículas indistinguíveis

Lembre-se que:

configurações p/ bolinhas distinguíveis $A = \frac{N!}{(N-m)!}$

configurações p/ bolinhas Indistinguíveis $C = \frac{A}{m!}$

②

→ Vamos agora distinguir 2 tipos de partículas:

- Bosons
- Fermions

→ **Bosón**

→ Partícula de spin inteiro
→ Cada estado pode suportar qualquer número de partículas bosônicas

→ **Fermion**

→ Partícula de spin semi-inteiro (múltiplos inteiros de $\frac{1}{2}$)

→ Para estas partículas vale o "Princípio da Exclusão de Pauli"

∴ cada estado suporta, no máximo, 1 fermion

obs.: o princípio de exclusão introduz uma interação fundamental entre as partículas quânticas de modo que as partículas não são independentes

→ **Formulação do Problema Estatístico**

Considere:

ϵ_γ : energia do estado γ

n_γ : # de partículas do estado "γ"

Claro que

$$\begin{cases} n_\gamma = 0,1 & \text{p/ fermions} \\ n_\gamma = 0,1,2,3,\ldots & \text{p/ Bosons} \end{cases}$$

→ Energia total: $E = \sum_\gamma n_\gamma \epsilon_\gamma$

total partículas $N = \sum_\gamma n_\gamma$

→ Pelo Princípio da Incerteza:

Um estado quântico de um gás ideal fica inteiramente caracterizado pelo conjunto

$$\{n_\gamma\}_\gamma$$

→ No ensemble Microcanônico vínhamos

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_\nu n_\nu!}$$

com o vínculo: $\begin{cases} N = \sum_\nu n_\nu \\ E = \sum_\nu n_\nu \varepsilon_\nu \end{cases}$

→ No ensemble Canônico:

$$Z = \sum_{\{n_\nu\}} e^{-\beta \sum_\nu \varepsilon_\nu n_\nu}$$

$\left(\begin{array}{c}\text{com vínculo} \\ N = \sum_\nu n_\nu\end{array}\right)$

↳ Note que não se fatoriza ?!

→ No ensemble Grande-Canônico

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \cdot Z(\beta, N)$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_{\{n_\nu\}} e^{-\beta \sum_\nu \varepsilon_\nu n_\nu}$$

$\left(N = \sum_\nu n_\nu\right)$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_\nu\}} e^{-\beta \sum_\nu (\varepsilon_\nu - \mu) n_\nu}$$

$\left(N = \sum_\nu n_\nu\right)$

→ Podemos agora fazer simplesmente uma soma múltipla sobre todos os números de ocupação sem qualquer tipo de restrição

→ Na verdade, isso corresponde a um mero rearranjo dos termos da soma

$$\Xi = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots e^{-\beta \sum_\nu (\varepsilon_\nu - \mu) n_\nu}$$

↳ que agora se fatoriza

$$\boxed{\Xi = \prod_\nu \left[\sum_n e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n} \right]}$$

↳ Assim podemos calcular o valor esperado de partículas por nível quântico:

$$\boxed{\langle n_\nu \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \log \Xi}$$

Prova a seguir

4

· Provar:

$$\Xi = \prod_{\nu} \left[\sum_{n} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n} \right]$$

→ Ξ_ν: funçaõ grande-canônica de partícula p/ o ν-ésimo estado quântico

$$\Xi_\nu = \sum_{n} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) \cdot n}$$

→ $P_\nu(n)$: probabilidade de que o estado quântico "ν" contenha "n" partículas

$$\therefore \langle n_\nu \rangle = \sum_{n} P_\nu(n) \cdot n$$

▷ Pela observação de Ξ_ν temos que

$$\boxed{P_\nu(n) = \frac{1}{\Xi_\nu} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n}}$$

$$\therefore \boxed{\langle n_\nu \rangle = \sum_{n} n\, e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n}}$$

Mas

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} e^{-\beta \varepsilon_\nu n} \cdot e^{\beta \mu n} = -\beta n\, e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n}$$

$$\therefore n\, e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n}$$

$$\hookrightarrow \langle n_\nu \rangle = -\frac{1}{\Xi} \cdot \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \sum_{\nu} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n}$$

$$\langle n_\nu \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \log \Xi_\nu$$

Mas Note que

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \log \Xi = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \left[\sum_{\nu'} \log \left[\sum_{n} e^{-\beta(\varepsilon_{\nu'} - \mu) n} \right] \right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \log \left[\sum_{n} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n} \right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \log \Xi_\nu$$

$$\therefore \boxed{\langle n_\nu \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \log \Xi}$$

Estatística de Bose-Einstein

→ Vamos considerar nesta seção que as partículas são bósons

$\therefore \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$\rightarrow \Xi = \prod_{\nu} \left[\sum_{n} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n} \right]$$

Neste caso temos:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} + e^{-2\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} + \dots$$

P.A. infinita de razão $e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}$

$$S = a_1 + q a_1 + q^2 a_1 + \dots q^n a_1$$

$$q \cdot S = q a_1 + q^2 a_2 + \dots + q^{n+1} \cdot a_1$$

$$q \cdot S - S = -a_1 + q^{n+1} \cdot a_1$$

$$S(q-1) = -a_1 (1 + q^{n+1})$$

p/ $q < 1$ e $n \to \infty$

$$\boxed{S = \frac{a_1}{1-q}}$$

p/ $e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} < 1$

$$\boxed{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n} = \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \right]^{-1}}$$

Esta restrição implica que

$$-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) < 0$$

ou $(\varepsilon_\nu - \mu) > 0$ ... pois $\beta > 0$

$$\therefore \quad \varepsilon_\nu > \mu$$

→ Como $\varepsilon_\nu \geq 0$ (energia do estado quântico ν)

então $\boxed{\mu < 0}$!!

$\therefore$ Potencial químico deve ser sempre Negativo !

→ obs.: A situação $\mu \to 0^-$ dá origem ao fenômeno da condensação Bose-Einstein

⑥

→ Vamos então determinar o # partículas por estado quântico

$$\Xi = \prod_\nu \left[\sum_n e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)n} \right]$$

$$\Xi = \prod_\nu \left[\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}\right)^{-1} \right]$$

$$\boxed{\langle n_\nu \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \log \Xi}$$

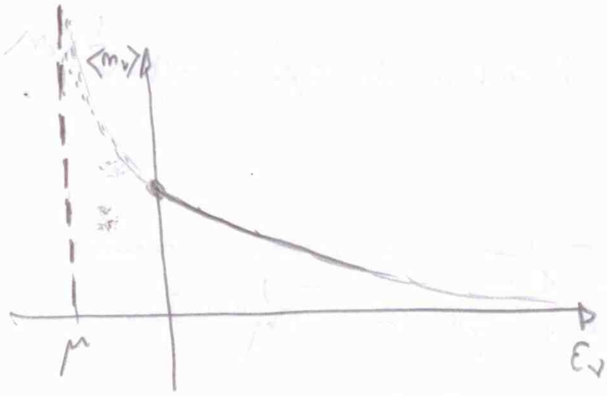
$$\log \Xi = -\sum_\nu \log\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}\right]$$

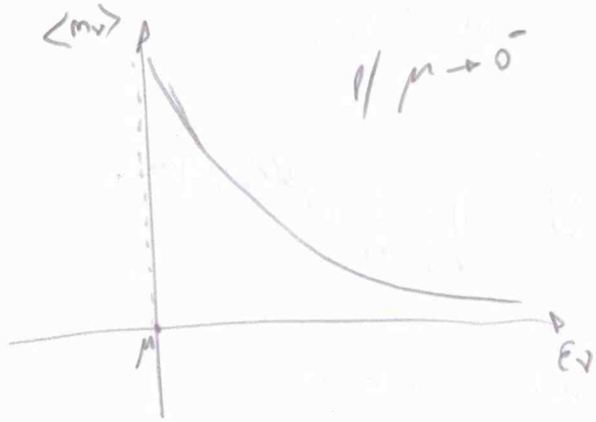
$$\frac{\partial \log \Xi}{\partial \varepsilon_\nu} = -\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}} \left(+(+\beta)\, e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}\right)$$

$$\therefore \langle n_\nu \rangle = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}}$$

ou
$$\boxed{\langle n_\nu \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} - 1}}$$

Note que $e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} < 1$ está relacionado à exigência física de que $\langle n_\nu \rangle \geq 0$ p/ $\forall \nu$





→ Estatística de Fermi-Dirac

Para o caso de Fermions

$$n = 0, 1$$

$$\Xi = \prod_{\nu} \left[\sum_{n} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n} \right]$$

Neste caso (Fermions):

$$\sum_{n=0}^{1} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu) n} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}$$

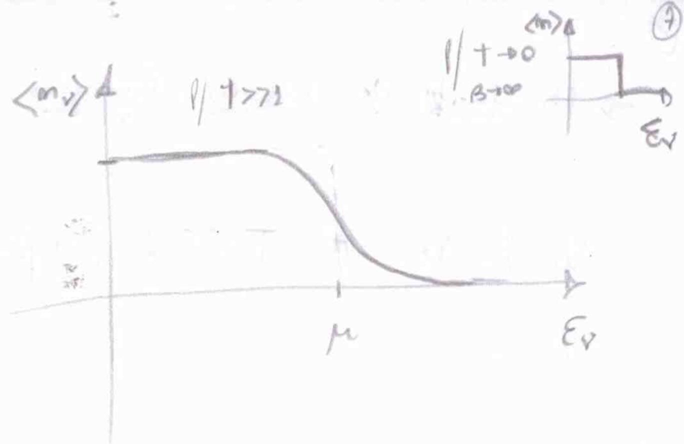
$$\therefore \Xi = \prod_{\nu} \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \right]$$

$$\boxed{\log \Xi = \sum_{\nu} \log \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \right]}$$

→ O número de partículas por estado quântico será

$$\langle n_\nu \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\nu} \log \Xi$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle n_\nu \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} + 1}}$$



obs.: Note que p/ Fermions

$$0 \leq \langle n_\nu \rangle \leq 1$$

→ Resultado Geral:

$$\boxed{\log \Xi_{\substack{FD \\ BE}} = \pm \sum_{\nu} \log \left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \right]}$$

$$\boxed{\langle n_\nu \rangle_{\substack{FD \\ BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \pm 1}}$$

→ No limite de Baixas Energias

No limite de $T << 1$ $(\Rightarrow \beta \rightarrow \infty)$ temos:

- Fermions:

$$\langle n_\nu \rangle = \frac{1}{e^{+\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}+1}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \langle n_\nu \rangle \approx 1 \quad p/ \quad \varepsilon_\nu < \mu \\ \text{(orbitais com energias mais baixas)} \\ \langle n_\nu \rangle \approx 0 \quad p/ \quad \varepsilon_\nu > \mu \\ \text{(orbitais com maiores energias)} \end{cases}$$

- Bósons

$\langle n_\nu \rangle \approx 0$ (para orbitais com energias maiores)

$\langle n_\nu \rangle >> 1$ (orbitais com energias menores)

→ Limite Clássico: $T \rightarrow \infty$

Na situação clássica não devemos distinguir bosons de fermions e portanto, devemos observar

$$\langle n_\nu \rangle << 1$$

Como $\langle n_\nu \rangle_{FD/BE} = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \pm 1}$

No limite clássico, deve corresponder a

$$e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} >> 1$$

$$\cancel{\Rightarrow z = e^{\beta\mu} << 1}$$

→ Função de Partição Grande Canonica para Fermions e Bósons:

$$\boxed{\log \Xi_{FD/BE} = \pm \sum_\nu \log\left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}\right]}$$

Com $e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} >> 1 \Rightarrow e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \rightarrow 0$

mas

$$\log(1+x) \approx x + \frac{1}{2}x^2 + O(x^3)$$

p/ $x \approx 0$

$$\therefore \log \Xi_{\substack{FD\\BE}} = \pm \sum_r \left[\pm e^{-\beta(\varepsilon_r-\mu)} \pm \frac{1}{2} e^{-2\beta(\varepsilon_r-\mu)} \pm \dots \right]$$

No limite clássico só deve prevalecer o termo dominante

$$\boxed{\log \Xi_{cl} \approx \sum_\nu e^{-\beta(\varepsilon_r-\mu)}}$$

$$\langle n_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_r} \log \Xi_{\substack{FD\\BE}}$$

$$\langle n_r \rangle_{class} = +\frac{1}{\beta}(+\beta)\, e^{-\beta(\varepsilon_r-\mu)}$$

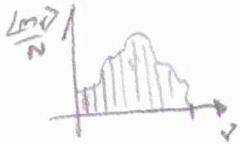
$$\therefore \boxed{\langle n_r \rangle_{class} = e^{-\beta(\varepsilon_r-\mu)}}$$

→ Numero total de partículas:

$$N = \sum_r \langle n_r \rangle$$

$$N = \sum_\nu e^{-\beta(\varepsilon_r-\mu)} =$$

$$\therefore \boxed{N = \log \Xi_{class}}$$



→ Considere agora

$$\boxed{\frac{\langle n_r \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}}}$$

$$\sum_r \frac{\langle n_r \rangle}{N} = 1$$

o que é a forma discreta para a função distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann

→ Considere, no limite termodinâmico:

$$\varepsilon_r = \frac{m\vec{v}^2}{2}$$

$$\frac{\langle n_r \rangle}{N} \longrightarrow P(\vec{v})\, d^3\vec{v}$$

$$\frac{\langle n_r \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta \frac{m\vec{v}^2}{2}} \cdot d^3\vec{v}}{\int e^{-\beta \frac{m\vec{v}^2}{2}} d^3\vec{v}}$$

$$d^3\vec{v} = v^2 \cdot \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi\, dv$$

não distinguindo direções temos

$$d^3\vec{v} = 4\pi v^2\, dv$$

10

$$\frac{\langle n_v \rangle}{N} = \frac{4\pi \, e^{-\beta \frac{v^2}{2m}} \cdot v^2 \, dv}{4\pi \int_0^\infty e^{-\beta \frac{v^2}{2m}} v^2 \, dv}$$

$\vdots$

$$\boxed{P(v) = 4\pi \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-\frac{3}{2}} v^2 \, e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}}$$

distribuição de Maxwell !!

↳ Com essa distribuição podemos determinar o valor esperado da velocidade, por exemplo:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty P(v) \, v \cdot dv$$

$$\langle v \rangle = (???)$$

ou a energia cinética média

$$\langle E_c \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = (???)$$