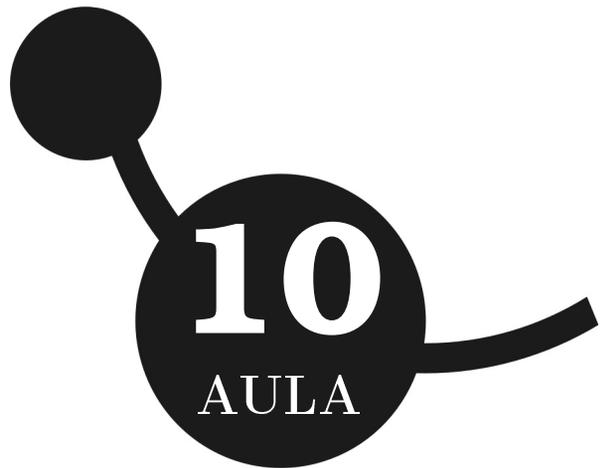


# Comparação das três estatísticas



## **META**

Comparar as estatísticas de Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac e Bose-Einstein.

## **OBJETIVOS**

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

Entender a influência das propriedades quânticas nas propriedades termodinâmicas de gases ideais quânticos.

Conhecer as condições termodinâmicas em que os efeitos quânticos podem ser desprezados.

Resolver problemas envolvendo estes conceitos.

## **PRÉ-REQUISITOS**

Aulas anteriores e cálculo diferencial e integral.

## Comparação das três estatísticas

### 10.1 Introdução

Prezado aluno, até aqui estudamos a estatística de Maxwell-Boltzmann (MB), a qual possui fundamentação clássica, a de Fermi-Dirac (FD) e a de Bose-Einstein (BE), as quais são baseadas em princípios quânticos para, respectivamente, férmions e bósons.

Vamos agora comparar estas três estatísticas. Para isso, iremos estudar o gás ideal quântico via FD e BE, onde calcularemos propriedades termodinâmicas que serão comparadas entre si e com os resultados do gás ideal clássico, que foi estudado por nós via MB (aulas 5, 6 e 7). Além disso, iremos verificar quais as situações que as três estatísticas são equivalentes.

### 10.2 Gás ideal quântico

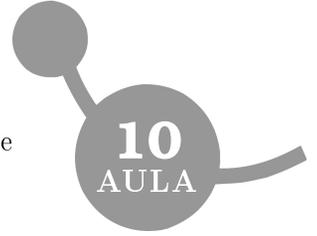
Vamos estudar um gás ideal quântico, o qual é composto por moléculas que são férmions ou bósons. Sendo assim, este gás deve seguir a estatística de FD ou a de BE.

#### 10.2.1 Gás ideal bosônico

Inicialmente, vamos considerar um gás formado por  $N$  moléculas bosônicas monoatômicas e não interagentes. Por simplicidade, não iremos desprezar o spin das moléculas. Como neste caso o bóson é massivo, podemos usar o resultado da densidade de estados obtido na eq. (8.11), sem considerar o fator multiplicativo 2 ocasionado pelo spin. Sendo assim, dividindo esta equação por 2, temos

$$g(\epsilon) = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \epsilon^{1/2}. \quad (10.1)$$

## Introdução à Física Estatística



Podemos usar este resultado para escrevermos a distribuição de energia de BE através da versão contínua da eq. (9.4)

$$\begin{aligned}\rho(\epsilon) &= \frac{g(\epsilon)}{N} \frac{1}{\exp(\alpha + \epsilon/k_B T) - 1} \\ &= \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{Nh^3} \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\alpha + \epsilon/k_B T) - 1}.\end{aligned}\quad (10.2)$$

Devemos considerar a condição de normalização da densidade de probabilidade

$$\begin{aligned}1 &= \int_0^\infty \rho(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{Nh^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\alpha + \epsilon/k_B T) - 1} d\epsilon.\end{aligned}\quad (10.3)$$

Com isso, temos

$$N = \frac{2Z}{\sqrt{\pi}h^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp(\alpha + x) - 1} dx,$$

onde  $Z = V(2\pi mk_B T)^{3/2}$  é a função de partição do gás ideal clássico [eq. (5.27)]. Fizemos a seguinte mudança de variável:  $x = \epsilon/k_B T$ . Resolvendo a integral, obtemos

$$N = \frac{Z}{h^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp(-j\alpha)}{j^{3/2}}.$$

Note que esta soma é convergente, visto que para bósons  $\alpha \geq 0$  [eq. (9.5)]. Sendo assim, vamos aproximar este somatório considerando apenas seus dois primeiros termos

$$N \approx \frac{Z}{h^3} \exp(-\alpha) \left[ 1 + \frac{\exp(-\alpha)}{2^{3/2}} \right].\quad (10.4)$$

Agora, podemos isolar  $\alpha$

$$\exp(-\alpha) \approx \frac{Nh^3}{Z} \left( 1 + \frac{Nh^3}{Z2^{3/2}} \right)^{-1}.\quad (10.5)$$

## Comparação das três estatísticas

Através da eq. (10.4) podemos notar que o somatório atinge o valor máximo quando  $\alpha = 0$ , ou seja

$$\frac{Nh^3}{Z} \leq \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{3/2}} = \zeta(3/2) \approx 2,612375349,$$

onde  $\zeta(x) \equiv \sum_{j=1}^{\infty} j^{-x}$  é a função Zeta de Riemann. Consequentemente,

$$\frac{Nh^3}{Z2^{3/2}} \leq \frac{\zeta(3/2)}{2^{3/2}} \approx 0,9236141622.$$

Sendo assim, podemos reescrever a eq. (10.5), como a soma de uma P.G. infinita de razão  $-Nh^3/Z2^{3/2}$ . Logo,

$$\exp(-\alpha) \approx \frac{Nh^3}{Z} \sum_{j=0}^{\infty} \left( -\frac{Nh^3}{Z2^{3/2}} \right)^j.$$

Como esta soma também é convergente, vamos usar uma aproximação de primeira ordem,

$$\exp(-\alpha) \approx \frac{Nh^3}{Z} \left( 1 - \frac{Nh^3}{Z2^{3/2}} \right), \quad (10.6)$$

onde conseguimos escrever  $\alpha$  em função de  $Z$  e de  $N$ .

Agora, vamos calcular a energia interna do gás

$$U \equiv N\langle\epsilon\rangle = N \int_0^{\infty} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon.$$

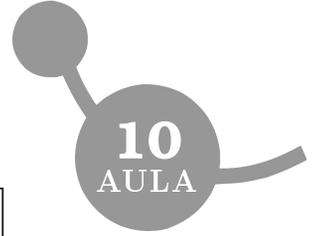
Substituindo a eq. (10.2) na equação acima e fazendo a mudança de variável,  $x = \epsilon/k_B T$ , obtemos

$$\begin{aligned} U &= \frac{2Zk_B T}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{\exp(\alpha + x) - 1} dx \\ &= \frac{3}{2} k_B T \frac{Z}{h^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp(-j\alpha)}{j^{5/2}}. \end{aligned}$$

Como esta soma também é convergente, podemos aproximá-la considerando apenas seus dois primeiros termos, ou seja,

$$U \approx \frac{3}{2} k_B T \frac{Z}{h^3} \exp(-\alpha) \left[ 1 + \frac{\exp(-\alpha)}{2^{5/2}} \right].$$

## Introdução à Física Estatística



Substituindo na equação acima a eq. (10.6), temos

$$\begin{aligned} U &\approx \frac{3}{2}k_B T \frac{Z}{h^3} \frac{Nh^3}{Z} \left(1 - \frac{Nh^3}{Z2^{3/2}}\right) \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{Nh^3}{Z} \left(1 - \frac{Nh^3}{Z2^{3/2}}\right)\right] \\ &= \frac{3}{2}Nk_B T \left\{1 - \frac{Nh^3}{Z2^{5/2}} + \mathcal{O}\left[\left(\frac{Nh^3}{Z}\right)^2\right]\right\}. \end{aligned}$$

Para mantermos nossas aproximações coerentes, vamos desprezar os termos de ordem quadrática e superiores. Com isso, temos

$$U \approx \frac{3}{2}Nk_B T \left(1 - \frac{Nh^3}{Z2^{5/2}}\right). \quad (10.7)$$

Comparando com o resultado do gás ideal clássico,  $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ , vemos que o efeito quântico bosônico é diminuir a energia do gás.

É possível obter a pressão do gás através da seguinte relação:

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad (10.8)$$

onde o subscripto representa que a derivada deve ser calculada mantendo a entropia,  $S$ , constante (processo adiabático reversível ou isentrópico). Com esta equação é possível demonstrar que para um gás ideal, clássico ou quântico, a seguinte relação é válida

$$P = \frac{2U}{3V}. \quad (10.9)$$

Substituindo a eq. (10.7) na eq. (10.9), encontramos a pressão do gás ideal bosônico

$$P \approx \frac{Nk_B T}{V} \left(1 - \frac{Nh^3}{Z2^{5/2}}\right). \quad (10.10)$$

Note que, da mesma forma que acontece para a energia interna, aqui também percebemos que o efeito quântico bosônico para a pressão é reduzi-la.

O desvio das propriedades termodinâmicas de um gás quântico em relação a um gás clássico é denominado de degeneração do gás\*.

\*O termo “degeneração” empregado aqui não tem nenhuma relação direta com a degenerescência de estados quânticos.

## Comparação das três estatísticas

Note que, temos três condições distintas para obtermos o resultado clássico nas eqs. (10.7) e (10.10). A primeira é tomando o limite clássico da mecânica quântica, que corresponde a  $h \rightarrow 0$ . A segunda é tomando o limite  $T \rightarrow \infty$ , visto que  $Z \propto T^{3/2}$ . A terceira condição é tomando o limite de um gás muito diluído, pois  $N/Z \propto N/V$ . Perceba que a primeira condição é justificada por argumentos puramente quânticos, enquanto a segunda e a terceira ocorrem por questões estatísticas, que serão melhor discutidas na sec. 10.3.

### 10.2.2 Gás ideal fermiônico

Agora, vamos considerar que nosso gás é formado por  $N$  moléculas fermiônicas, não interagentes e sem spin. Neste caso, a densidade de níveis é a mesma do caso bosônico [eq. (10.1)]. Portanto, seguindo a distribuição de FD, temos

$$\rho(\epsilon) = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{Nh^3} \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\alpha + \epsilon/k_B T) + 1}.$$

No entanto, para férmions,  $\alpha$  pode assumir qualquer valor real. No caso de  $\alpha \geq 0$ , que normalmente é válido para altas temperaturas, pode ser feito um desenvolvimento análogo ao que fizemos no caso bosônico e obtemos

$$U \approx \frac{3}{2} N k_B T \left( 1 + \frac{N h^3}{Z 2^{5/2}} \right), \quad (10.11)$$

$$P \approx \frac{N k_B T}{V} \left( 1 + \frac{N h^3}{Z 2^{5/2}} \right), \quad (10.12)$$

onde percebemos que, ao contrário do caso bosônico, o efeito quântico fermiônico é de aumentar a energia e a pressão do gás. É possível perceber que as três condições necessárias para obtermos os resultados clássicos são idênticas às apresentadas no caso bosônico.

Para  $\alpha < 0$ , que ocorre em baixas temperaturas, não podemos usar o mesmo método matemático do caso bosônico, por questões de não convergência de somatórios que precisaríamos utilizar. Fazendo uso de técnicas matemáticas mais sofisticadas [2], é possível encontrar

$$U \approx \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right], \quad (10.13)$$

$$P \approx \frac{2}{5} \frac{N \epsilon_F}{V} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (10.14)$$

Note que a eq. (10.13) está de acordo com a eq. (8.15), a qual é válida para  $T = 0$ .

### 10.3 Comparação das três estatísticas

Na seção anterior vimos que gases ideais possuem pequenos efeitos quânticos quando duas condições associadas a questões estatísticas são estabelecidas, as quais iremos abordar nesta seção. Estas condições são: alta temperatura e alta diluição.

Vamos reescrever a distribuição de MB da seguinte forma

$$\rho_{MB}(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{Z} \exp(-\beta\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{N} \exp(-\alpha - \beta\epsilon),$$

onde  $\alpha \equiv \ln(Z/N)$ , pode ser interpretado estatisticamente como uma constante de normalização da densidade de probabilidade e  $\beta = 1/k_B T$ . Da mesma forma, podemos usar a mesma interpretação estatística para  $\alpha$  e  $\beta$  para escrevermos as distribuições de FD e BE

$$\rho_{FD}(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{N} \frac{1}{\exp(\alpha + \beta\epsilon) + 1},$$

$$\rho_{BE}(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{N} \frac{1}{\exp(\alpha + \beta\epsilon) - 1}.$$

## Comparação das três estatísticas

Perceba que podemos escrever as três distribuições compactadamente, como

$$\frac{g(\epsilon)}{N\rho(\epsilon)} + \delta = \exp(\alpha + \beta\epsilon), \quad (10.15)$$

onde

$$\delta = \begin{cases} -1, & \text{para FD;} \\ 0, & \text{para MB;} \\ 1, & \text{para BE.} \end{cases} \quad (10.16)$$

Sabemos que o número de partículas com energia entre  $\epsilon$  e  $\epsilon+d\epsilon$  é  $n(\epsilon)d\epsilon$ , onde

$$n(\epsilon) \equiv N\rho(\epsilon).$$

Sendo assim,  $n(\epsilon)$  pode ser chamado de densidade de partículas em função da energia, pois sua integração resulta no número total de partículas

$$\int_0^\infty n(\epsilon)d\epsilon = \int_0^\infty N\rho(\epsilon)d\epsilon = N \underbrace{\int_0^\infty \rho(\epsilon)d\epsilon}_1 = N.$$

Sendo assim, podemos reescrever a eq. (10.15) da seguinte forma:

$$\frac{g(\epsilon)}{n(\epsilon)} + \delta = \exp(\alpha + \beta\epsilon), \quad (10.17)$$

Note que se  $n(\epsilon) \ll g(\epsilon)$ , para todo valor de  $\epsilon$ , o termo  $\delta$  pode ser desprezado, implicando que as estatísticas quânticas de FD e BE se tornam aproximadamente iguais à estatística clássica de MB

$$n_{FD}(\epsilon) \approx n_{BE}(\epsilon) \approx n_{MB}(\epsilon) = \frac{N}{Z}g(\epsilon)\exp(-\epsilon/k_B T).$$

Isto acontece em altas temperaturas e em sistemas diluídos, visto que para  $k_B T \gg \epsilon$ , a equação acima nos indica que

$$\frac{n_{MB}(\epsilon)}{g(\epsilon)} \approx \frac{N}{Z}$$

e, conseqüentemente, a função de partição corresponde ao número total de níveis,

$$Z = \int_0^{\infty} g(\epsilon),$$

que em geral é aproximadamente proporcional ao volume do sistema. Sendo assim, como  $N/Z \sim N/V$ , para altas temperaturas

$$\frac{n_{MB}(\epsilon)}{g(\epsilon)} \approx \frac{N}{Z} \ll 1, \quad \text{para } k_B T \gg \epsilon.$$

Diante desta análise, podemos desprezar os efeitos quântico-estatísticos, abordados nas aulas 8 e 9, para altas temperaturas. Isto justifica o emprego da estatística de MB em abordagens semi-clássicas, como feito na aula 7, desde que a temperatura do sistema seja muito maior que a temperatura característica em questão.

### 10.4 Conclusão

Vimos que as propriedades termodinâmicas que emergem das três estatísticas, em geral são distintas. No entanto, em altas temperaturas os efeitos quânticos responsáveis por esta distinção são desprezíveis.

### 10.5 Resumo

Para um gás ideal quântico, em altas temperatura, temos

$$U \approx \frac{3}{2} N k_B T \left( 1 \pm \frac{N h^3}{Z 2^{5/2}} \right),$$

$$P \approx \frac{N k_B T}{V} \left( 1 \pm \frac{N h^3}{Z 2^{5/2}} \right).$$

## Comparação das três estatísticas

onde o sinal positivo é para o caso fermiônico e o negativo é para o bosônico. Em baixas temperaturas, para o gás fermiônico, temos

$$U \approx \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right],$$
$$P \approx \frac{2}{5} \frac{N \epsilon_F}{V} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right].$$

As distribuições das três estatísticas podem ser escritas como

$$\frac{g(\epsilon)}{N\rho(\epsilon)} + \delta = \exp(\alpha + \beta\epsilon),$$

onde

$$\delta = \begin{cases} -1, & \text{para FD;} \\ 0, & \text{para MB;} \\ 1, & \text{para BE.} \end{cases}$$

Em altas temperaturas,

$$\rho_{FD}(\epsilon) \approx \rho_{BE}(\epsilon) \approx \rho_{MB}(\epsilon).$$

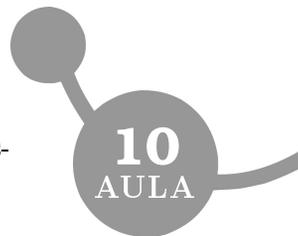
## 10.6 Atividades

**ATIV. 10.1.** Demonstre a relação termodinâmica exibida pela eq. (10.8).

**Comentário:** Uma consulta na ref. [1] poderá auxiliar na resolução desta atividade.

**ATIV. 10.2.** Demonstre que para gases ideais monoatômicos, clássico ou quântico, a eq. (10.9) é válida.

## Introdução à Física Estatística



**Comentário:** Uma consulta na ref. [1] poderá auxiliar na resolução desta atividade.

**ATIV. 10.3.** Mostre que um gás ideal monoatômico fermiônico, desprezando os efeitos de spin, possui as seguintes equações de estado aproximadas

$$U \approx \frac{3}{2} N k_B T \left( 1 + \frac{N h^3}{Z 2^{5/2}} \right),$$
$$P \approx \frac{N k_B T}{V} \left( 1 + \frac{N h^3}{Z 2^{5/2}} \right).$$

**Comentário:** Que tal seguir o roteiro desenvolvido na sec. 10.2.1?

**ATIV. 10.4.** (a) Mostre que para um gás ideal monoatômico fermiônico, o calor específico molar à volume constante é

$$c_V \approx \frac{1}{2} R \pi^2 \frac{T}{\Theta_F},$$

para  $T \ll \Theta_F$ . Este resultado pode servir como uma boa estimativa para o calor específico provocada pelos elétrons livres em um metal. Sendo assim, (b) compare este resultado com o da ativ. 9.7, para temperaturas baixas, mostrando que a razão entre o calor específico da vibração da rede e o dos elétrons é

$$\frac{24}{5} \pi^2 \frac{\Theta_F}{\Theta_D^3} T^2.$$

(c) Justifique o limite

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_V}{T} = \text{constante},$$

usado na sec. 3.5.

**Comentário:** Use o resultado da energia interna da atividade anterior para obter o resultado do item (a).

## Comparação das três estatísticas

### Referências

- [1] ALONSO, M; FINN, E. J. *Física. Volumen III: Fundamentos Cuánticos y Estadísticos*. Edición Revisada y Aumentada. Wilmigton: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.
- [2] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. 1.ed. Nova Iorque: Harcourt, 1976.