

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

Chapter 6 Statistical Thermodynamics

(Thermodynamics in Materials Science, DeHoff)

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Capítulo 6

6.1 Microstates, macrostates and entropy

Combinatorial analysis, probability that the system exist in a given macrostate.

Boltzmann hypothesis: $S = k \ln \Omega$

connects the atomistic and phenomenological descriptions

6.2 - Conditions for equilibrium in statistical thermodynamics

Partition function:

$$P = \sum_1^r \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)$$

Calculation of the macroscopic properties from the Partition function

6.3 - Applications

6.3.1 - A model with two energy levels

6.3.2 - Einstein model of a crystal (C_v)

6.3.3 - Monoatomic gas model (traslational partition function)

Interpretação Estatística da Entropia

- 1- A irreversibilidade encontrada nos fenômenos macros está ligada a 2ª Lei, expressa como $\Delta S \geq 0$ (com $\Delta S > 0$ nos processos irreversíveis)
- 2- As leis básicas da física (mecânica) regem os processos reversíveis

Como conciliar os fatos?

Exemplo: difusão de moléculas de ar numa sala. As colisões entre moléculas é reversível. Uma concentração de moléculas é extremamente improvável (condensação espontânea de 10^{27} moléculas de ar.

Examinamos as configurações possíveis de um gás teórico e calculamos a **probabilidade** de encontrar n moléculas numa dada configuração

A caracterização de um estado do gás pela densidade em diferentes regiões define um **macroestado** do gás, ao qual podemos associar diversos **microestados**

Os processos físicos devem ocorrer no sentido em que a **probabilidade** associada ao macroestado do sistema aumenta, tendendo ao equilíbrio termodinâmico, que deve corresponder ao macroestado de máxima probabilidade

⇒ **S** deve ser uma medida da probabilidade termodinâmica

Seja W o peso estatístico associado a um macroestado. Como a probabilidade é o produto das probabilidades $P = P_1 P_2$ e a entropia é uma propriedade aditiva, $S = S_1 + S_2$, se recorre a função logarítmica:

$$S = k \ln W \quad (\text{Boltzmann, 1872})$$

W é o número de **microestados** compatíveis com o macroestado:

$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln(W_f / W_i)$$

(Ref: Moysés Nussenzweig)

Interpretação Estatística da Entropia

Tabela 6.1- microestados de $n = 4$ partículas idênticas distribuídas em dois níveis de energia, ε_1 e ε_2

Numero de **microestados**: $N = r^n$; onde r é o # estados e n o # de partículas

$$N = 2^4 = 16 \quad (\text{A, B, C ... na tabela})$$

Macroestados : I, II, III, IV e V

Interpretação alternativa:

O sistema consome $(1/16)$ do tempo em cada microestado

Consideremos o macroestado II, constituído dos microestados B,C,D e E, cada um deles existindo por $(1/16)$ do tempo. Este macroestado ocorre então

$$4 \times (1/16) = 1/4 \text{ do tempo.}$$

\Rightarrow A probabilidade de observar o macroestado II em qualquer instante é $1/4$

TABLE 6.1
Microstates and macrostates for a simple system

Particles: a, b, c, d

States: ϵ_1, ϵ_2

List of Microstates (Number of microstates = $2^4 = 16$)

State	ϵ_1	ϵ_2	State	ϵ_1	ϵ_2
A	abcd	—	I	bc	ad
B	abc	d	J	bd	ac
C	abd	c	K	cd	ab
D	acd	b	L	a	bcd
E	bcd	a	M	b	acd
F	ab	cd	N	c	abd
G	ac	bd	O	d	abc
H	ad	bc	P	—	abcd

List of Macrostates

State	No. of particles		Corresponding microstates	Number	Probability
	ϵ_1	ϵ_2			
I	4	0	A	1	1/16
II	3	1	B,C,D,E	4	4/16
III	2	2	F,G,H,I,J,K	6	6/16
IV	1	3	L,M,N,O	4	4/16
V	0	4	P	1	1/16

Analisis de combinações

total de partículas: N_o

de estados: r

de estados das N_o partículas: r^{N_o}

(corresponde ao número de diferentes maneiras que N_o partículas podem ser arranjadas nos r estados)

Macroestados do sistema: (n_1, n_2, \dots, n_r) onde n_i corresponde ao # de partículas em cada estado ϵ_i . O # de microestados que correspondem ao macroestado (n_1, n_2, \dots, n_r) , ou seja, de quantas maneiras posso arranjar N_o bolinhas em r caixinhas, tendo n_1 bolinhas na primeira caixa, n_2 na segunda, etc.:

$$\Omega = \frac{N_o!}{n_1!n_2!\dots n_r!}$$

A **probabilidade** do sistema estar num determinado macroestado:

$$P_J = \frac{\Omega_J}{r^{N_o}} = \frac{N_o!}{\prod_{i=1}^r n_i!} \frac{1}{r^{N_o}}$$

Analisis de combinações

Macroestados: I, II, III, IV e V (Tabela 6.1)

Ω_i é o número de microestados que correspondem ao macroestado I, II, etc

I:	$\Omega_I = \frac{4!}{4!0!} = \frac{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)}{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1) \cdot (1)} = 1$
II:	$\Omega_{II} = \frac{4!}{3!1!} = \frac{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)}{(3 \cdot 2 \cdot 1) \cdot (1)} = 4$
III:	$\Omega_{III} = \frac{4!}{2!2!} = \frac{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)}{(2 \cdot 1) \cdot (2 \cdot 1)} = 6$
IV:	$\Omega_{IV} = \frac{4!}{1!3!} = \frac{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)}{(1) \cdot (3 \cdot 2 \cdot 1)} = 4$
V:	$\Omega_V = \frac{4!}{0!4!} = \frac{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)}{(1) \cdot (4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)} = 1$

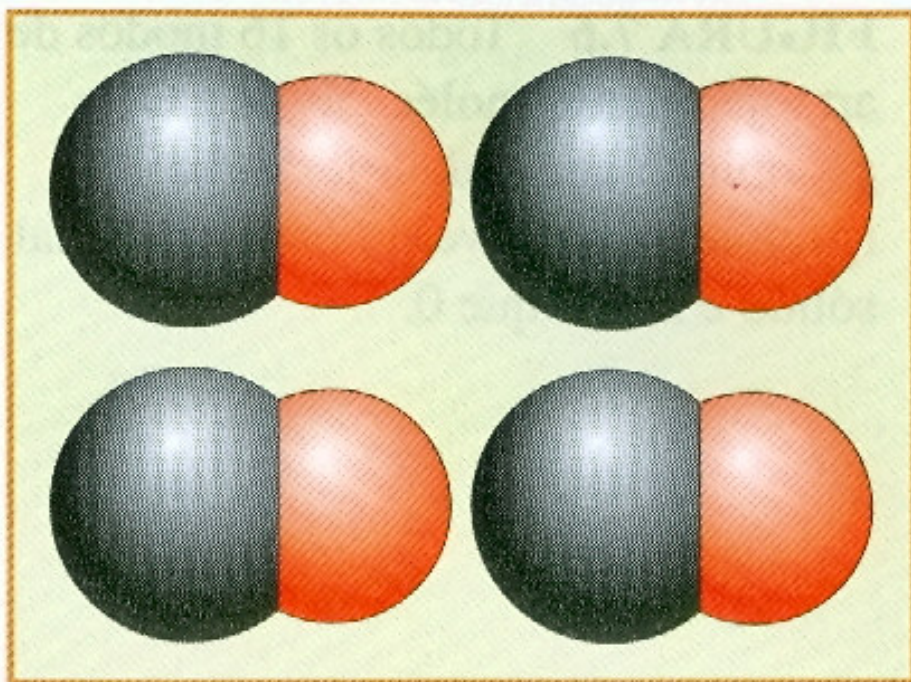


FIGURA 7.5 Uma amostra pequena de monóxido de carbono sólido consistindo de quatro moléculas. Quando existe somente uma maneira de arranjar as moléculas na qual todas as moléculas apontam em uma direção, a entropia do sólido é 0.

Entropia a $T = 0$ K

A entropia *residual* é originada na desordem molecular que ainda existe a $T = 0$ K

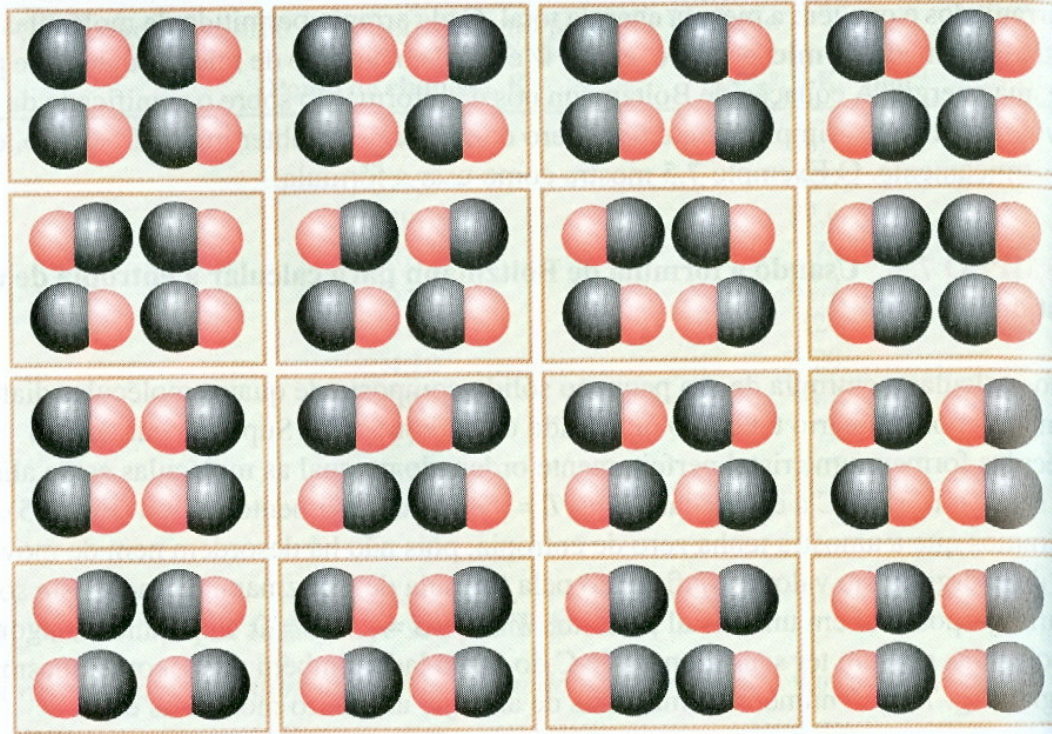
Cálculo da entropia residual de uma substância utilizando a relação de Boltzmann

$$S = k \ln \Omega$$

Atkins: *Princípios de Química*

Atkins: *Físico Química*

Rock: *Chemical Thermodynamics*



Entropia a $T = 0$ K (*entropia residual*)

Estrutura aleatoria:
CO, CO, OC, CO,...

1 mol de CO contém
 $N_o = 6.02 \times 10^{23}$ moléculas

Na molécula CO, a entropia residual medida é cerca de 5 J/mol-K.
Nesta estrutura, cada molécula pode adotar 2 orientações de igual energia a $T = 0$ K, então:

$$S = k \ln \Omega = k \ln 2 = (1.38 \times 10^{-23})(6.02 \times 10^{23}) \ln 2 = 5.76 \text{ J/K}$$

⇒ sugere que no cristal, as moléculas estão arranjadas de forma aleatória

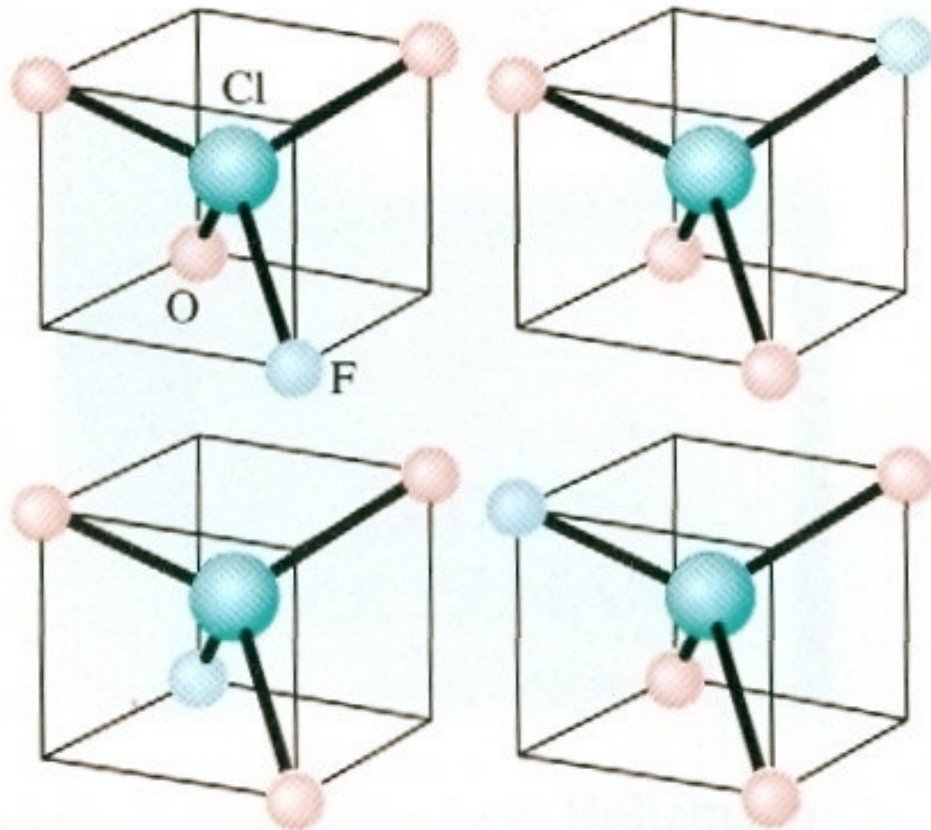


FIGURA 7.7 Os quatro arranjos possíveis de uma molécula de FCIO_3 em uma disposição tetraédrica.

Entropia residual do FeClO_3

O numero total de modos de arranjar as molécula num cristal contendo N moléculas é:

$$\Omega = (4 \cdot 4 \cdot 4 \dots)_N = 4^N$$

$$\text{Entropia: } S = k \ln 4^N = k N \ln 4$$

Como 1 mol de FCIO_3 contém N_0 moléculas, então

$$\begin{aligned} S &= (1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(6.02 \times 10^{23}) \ln 4 \\ &= 11.5 \text{ J/K-mol} \end{aligned}$$

Valor experimental: 10.1 J/K-mol

6.2 - Conditions for equilibrium in statistical thermodynamics

$$S = k \ln \left(\frac{N_o!}{\prod n_i!} \right)$$

Usando as propriedades dos logaritmos:

$$S = k \left[\ln N_o! - \sum \ln(n_i!) \right]$$

Aplicando a aproximação de Stirling e lembrando que o número total de partículas no sistema é a soma do número em cada nível:

$$\ln x! \cong x \ln x - x$$

$$N_o = \sum_1^r n_i$$

$$S = k \left[\sum n_i (\ln N_o - \ln n_i) \right] = -k \sum n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_o} \right)$$

Esta relação pode ser usada para calcular a entropia de qualquer macroestado

O processo termodinâmico envolve a mudança do número de partículas nos estados. A mudança de entropia é

$$dS = -k \sum d[n_i \ln n_i - n_i \ln N_o] = -k \sum \ln\left(\frac{n_i}{N_o}\right) dn_i$$

Esta expressão descreve a mudança de entropia para qualquer processo no Sistema, sem restrições sobre a natureza da redistribuição das partículas nos níveis de energia ε_i

Aplicando o método dos multiplicadores de Lagrange o autor impõe a condição de equilíbrio: o maximo na entropia:

$$dS = -k \sum \ln\left(\frac{n_i}{N_o}\right) dn_i = -k \sum \ln\left(\frac{1}{P} \exp(\varepsilon_i / kT)\right) dn_i$$

$$\left(\frac{n_i}{N_o}\right) = \frac{1}{P} \exp(-\varepsilon_i / kT)$$

$$P = \sum_1^r \exp(-\varepsilon_i / kT)$$

onde P é a **Função de partição** do sistema.

Calculations of the macroscopic properties from the partition function

O valor da entropia para a distribuição de equilíbrio é:

$$S = -k \sum \ln \left(\frac{1}{P} \exp(\varepsilon_i / kT) \right) = \frac{k}{kT} \sum \varepsilon_i n_i + k \ln P \sum n_i$$

$$\Rightarrow S = \frac{1}{T} U + k \ln P N_o$$

Da definição da energia livre de Helmholtz: $F = U - TS = -N_o kT \ln P$

Calculamos S em função da função de partição P : $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = N_o k \ln P + N_o kT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_v$

A energia interna do sistema: $U = F + TS = N_o kT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)$

e o calor específico: $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 2N_o kT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right) + N_o kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln P}{\partial T^2}\right)_v$

Aplicação: gas ideal monoatômico

Função de partição: $P = V \left[\frac{2\pi kT}{m} \right]^{3/2}$

$$\ln P = \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi k}{m} \right) + \frac{3}{2} \ln T$$

Entropia:

$$S = N_o k \ln P + N_o k T \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V = N_o k \ln \left[V \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N_o k$$

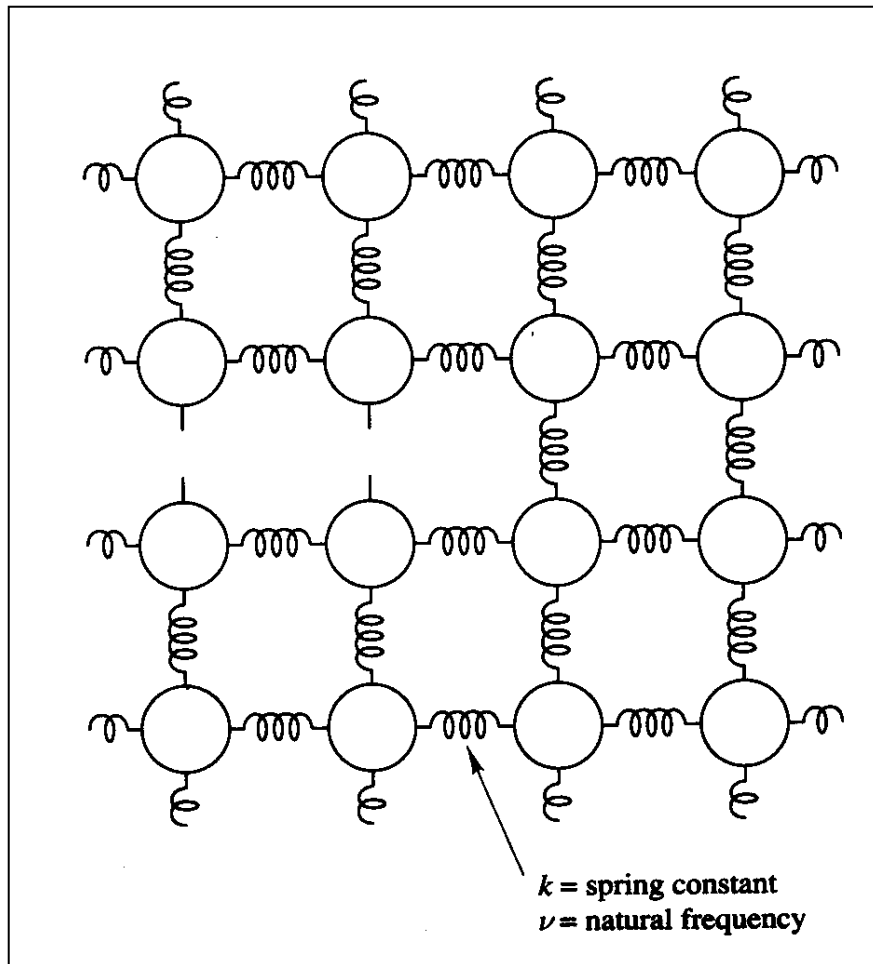
Energia interna:

$$U = N_o k T^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} N_o k T$$

Calor específico:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N_o k = \frac{3}{2} R$$

Aplicação : modelo de Einstein de um cristal



Einstein desenvolveu um modelo simples para descrever a termodinâmica de um sólido cristalino

-Os átomos estão arranjados numa estrutura cúbica

-Um cristal de N_0 átomos contém $3N_0$ ligações

-Os átomos vibram em torno de suas posições de equilíbrio. As energias estão quantizadas:

$$\epsilon_i = \left(i + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu$$

Função de partição:
$$P = \sum_0^r e^{-\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)} = \sum e^{-[(i+1/2)\hbar\nu/kT]} = e^{-\left(\frac{1}{2}\right)(\hbar\nu/kT)} \sum e^{-i(\hbar\nu/kT)}$$

Expansão em série:

$$\sum_0^{\infty} \left(e^{-\hbar\nu/kT} \right)^i = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\nu/kT}} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{e^{-(1/2)(\hbar\nu/kT)}}{1 - e^{-\hbar\nu/kT}}$$

$$\ln P = -\frac{1}{2} \frac{\hbar\nu}{kT} - \ln \left[1 - e^{-\hbar\nu/kT} \right]$$

Energia livre de Helmholtz:

$$F = -3N_o kT \ln P = \frac{3}{2} N_o \hbar\nu + 3N_o kT \ln \left[1 - e^{-\hbar\nu/kT} \right]$$

Entropia e Energia interna:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad U = F + TS$$

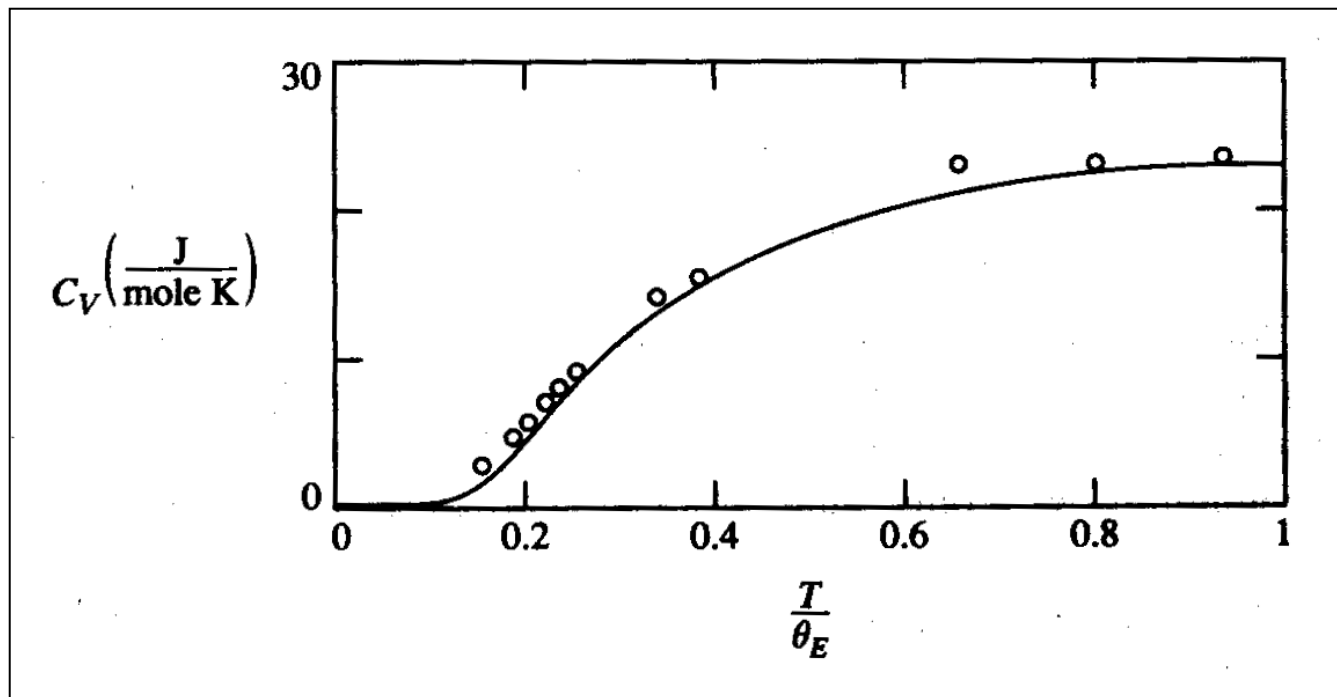
Calor específico:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_o k \left(\frac{\hbar \nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-(\hbar \nu / kT)}}{\left(1 - e^{-(\hbar \nu / kT)} \right)^2}$$

Atkins:

$$\frac{C_{Vm}}{R} = \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \quad \Rightarrow \quad x \equiv \hbar \nu / kT$$

onde ν é a frequência vibracional obtida por espectroscopia Infravermelha ou Raman



C_V do diamante:
Teoria e medidas
experimentais.
($\theta_E = 1320$ K)

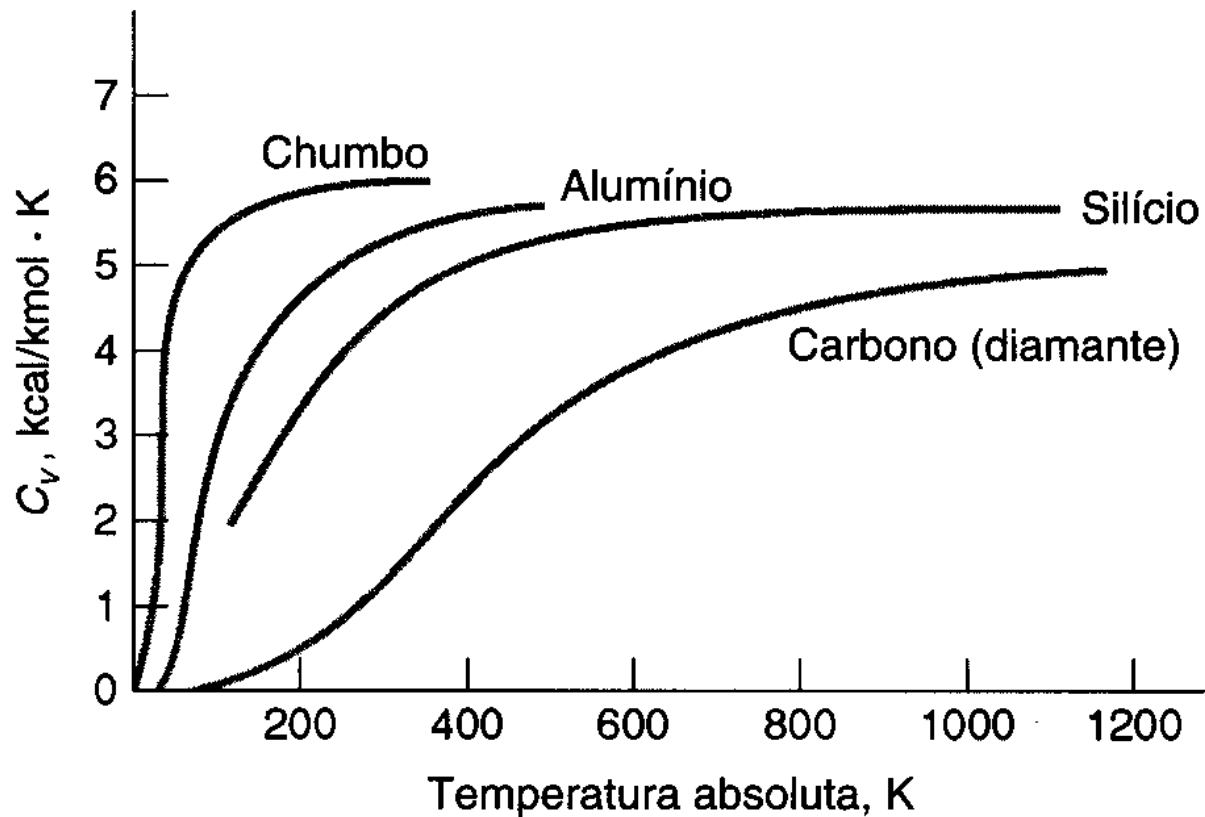
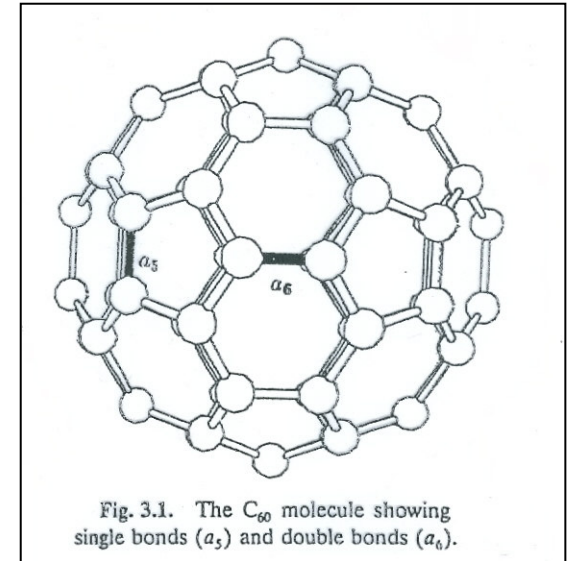


Fig. 8-14 Variação do calor específico de vários sólidos com a temperatura. Em altas temperaturas, C_v é igual a $3R$, como prevê o teorema da equipartição. Em baixas temperatura, porém, C_v tende a zero. A temperatura crítica na qual C_v se aproxima de $3R$ varia de acordo com o material.

Calor específico C_V da molécula C_{60} fullerene

Num estudo de espectroscopia da molécula C_{60} , Negri e col. (*J. Phys. Chem.* 100, 10849, 1996) observaram as seguintes bandas vibracionais:



- um modo com simetria A_u (degenerescência 1) em 976 cm^{-1}
- quatro modos T_{1u} (degenerescência 3) em $525, 578, 1180, 1430 \text{ cm}^{-1}$
- cinco modos T_{2u} em $354, 715, 1037, 1190, 1540 \text{ cm}^{-1}$
- seis modos G_u (degenerescência 4) em $345, 757, 776, 963, 1315, 1410 \text{ cm}^{-1}$
- sete modos H_u (degenerescência 5) em $403, 525, 667, 738, 1215, 1342, 1566$

O calor específico, obtido da função partição do oscilador harmônico:

$$\left(\frac{C_V}{R}\right)_V = \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\exp(h\nu/kT)}{(\exp(h\nu/kT) - 1)^2} = \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$$

Estimar o calor específico da molécula C_{60} a 1000 K

Consideramos os modos ativos com temperatura vibracional $\theta_v = (kT/hc) < 1000$

Solução: Para $T = 1000$ K, $(kt/hc) = 694$ cm^{-1}

ν (cm^{-1})	degenerescência	$X = \nu/694$	(C_{vm}/R)
525	3	0.757	0.953
354	3	0.51	0.98
345	4	0.497	0.977
403	5	0.581	0.97
525	5	0.757	0.953
667	5	0.961	0.929
578	3	0.833	0.964

$$(C_v/R) = 3(0.953) + 3(0.98) + 4(0.977) + 5(0.953) + 5(0.929) + 3(0.964) = 26.86$$

Somando a contribuição vibracional ($26.86R$), rotacional ($3R/2$), translacional ($3R/2$) e a eletrônica (R), obtemos $C_v = 31R = 31(8.31) = 258$ J/mol K

Ref: Atkins, Físico Química

Calor específico dos sólidos

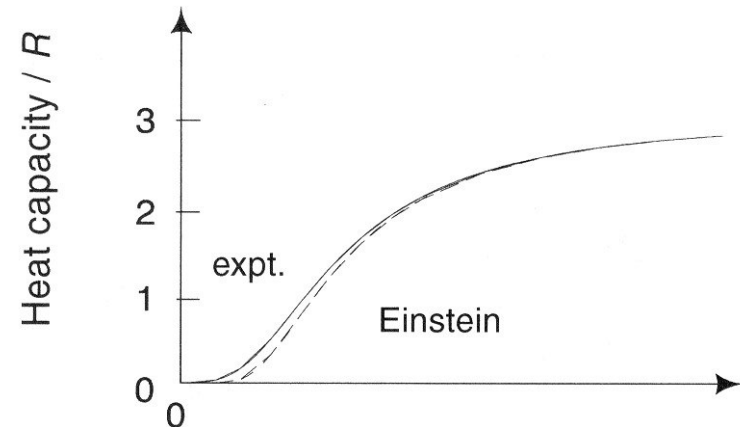
1819 - Pierre Louis Dulong e Alexis T. Petit encontram experimentalmente para sólidos não metálicos que:

$$C_{V,m} \approx 3R = 25 \left(\frac{J}{molK} \right)$$

Porém, a Lei de Dulong e Petit não explica que $C_{V,m} \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$

1906 - Albert Einstein:

$$C_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\exp(h\nu/kT)}{(\exp(h\nu/kT) - 1)^2}$$

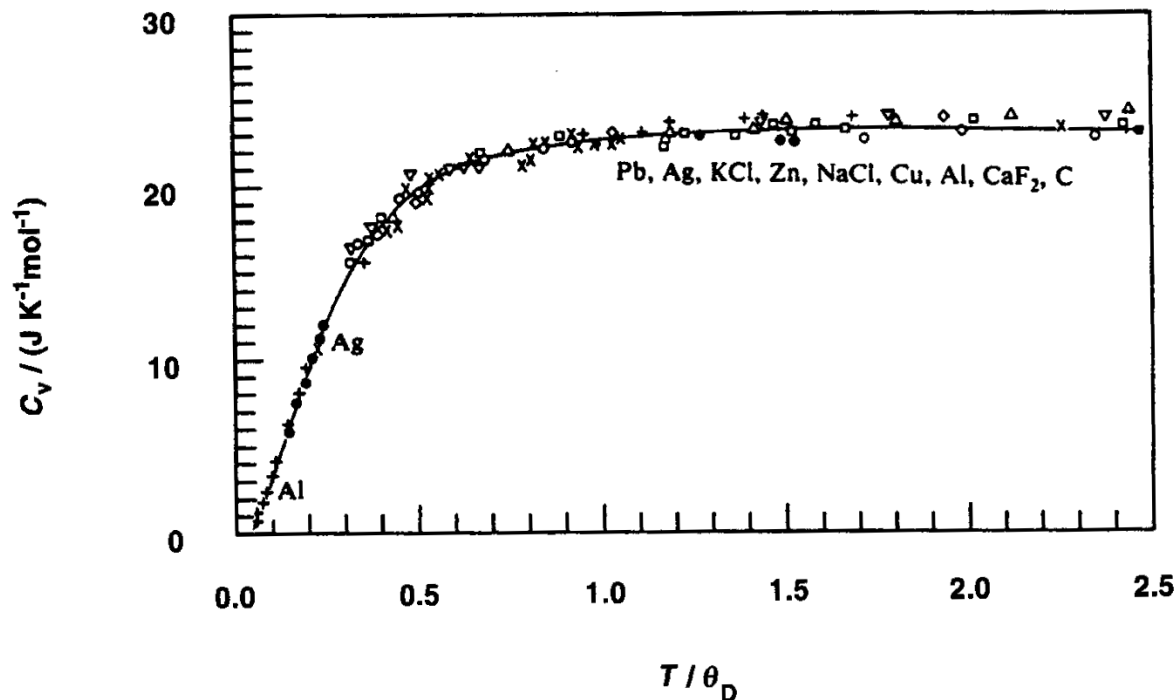


Este modelo prediz $C_V \rightarrow 3R$ quando $T \rightarrow \infty$ (Dulong e Petit) e explica que $C_{V,m} \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$. Mais o modelo falha a baixas temperaturas.

1912 - Peter Joseph William Debye propõe seu modelo de calor específico dos sólidos, que assume uma distribuição contínua de frequências até ν_D :

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{onde} \quad x = \frac{h\nu}{kT}$$

Temperaturas de Debye:

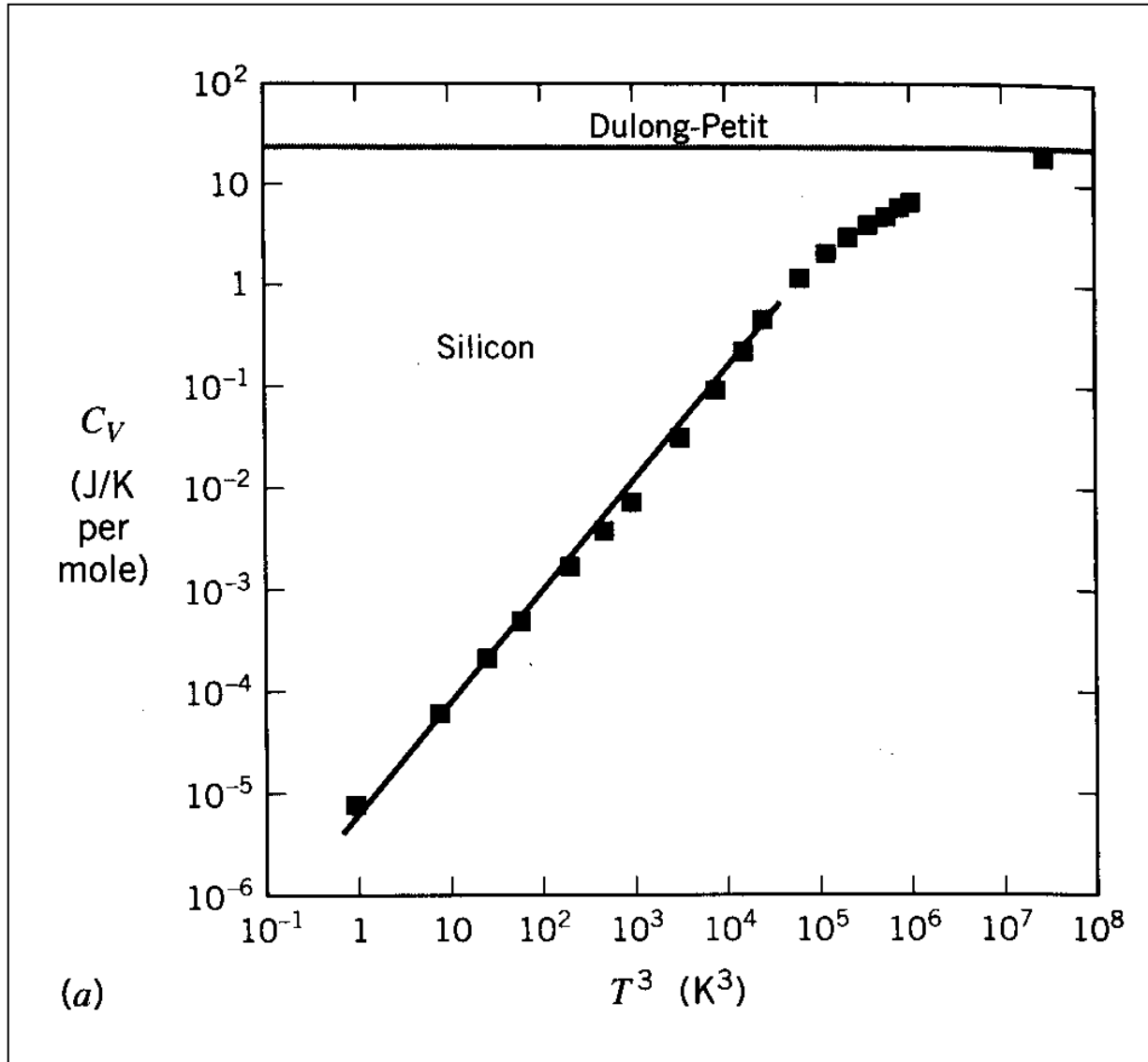


Material	θ_D (K)
Diamante	2230
Ouro	225
Neon	75
Mercurio (s)	72

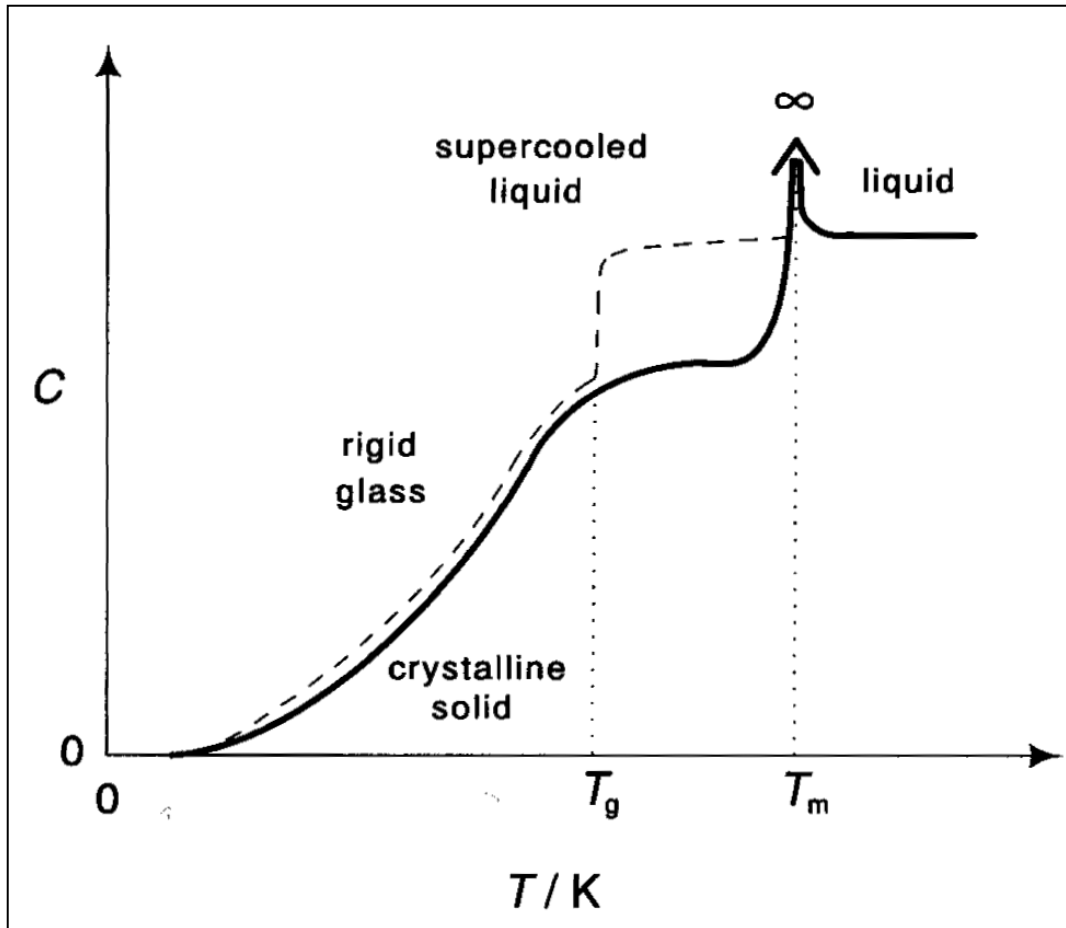
limite $T \rightarrow 0$:

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Calor específico do Silício (lei T^3)



Calor específico de sistemas complexos: vidro



$\text{SiO}_2 : T_g \approx 1200^\circ\text{C}, T_m = 1610^\circ\text{C}$

Ref: Mary Anne White: *Properties of Materials*

$C(T)$ de um sólido cristalino, um líquido e um vidro.

O $C(T)$ de um líquido é mais elevado que o de um cristal devido ao maior número de graus de liberdade no líquido.

A queda de $C(T)$ abaixo de T_g resulta da mudança nos graus de liberdade do líquido superesfriado para o vidro.

Supercooled liquid: a liquid cooled below its normal freezing point (metastable)

Entropia molecular: O₂ a 298 K

Função de Partição translacional: $q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$

Entropia: $S_t = Nk \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) + \ln \frac{q}{N} + 1 \right] = R \left[\ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{P} \right] + \frac{5}{2} R$

Atomo de oxigênio ($m_H = 16 \text{ uma} = 2.657 \times 10^{-26} \text{ kg}$) $\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{P^o} = 2.55 \times 10^6$

$$S^o_t = (8.314) [2.5 + \ln(2.55 \times 10^6)] = 143.4 \frac{\text{J}}{\text{K} - \text{mol}}$$

Molécula O₂: Como $m = 2m_H$, S^o aumenta em $R \ln 2^{3/2}$

$$S^o_t = 143.4 + R \ln 2^{3/2} = 152.08 \frac{\text{J}}{\text{K} - \text{mol}}$$

Contribuição Rotacional

Função de Partição:

$$q_r = \frac{T}{\sigma\theta} \qquad \theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

σ vale 2 moléculas homonucleares e 1 para as heteronucleares

Molécula O_2 a 298 K: $I = 1.937 \times 10^{-46} \text{ kg}\cdot\text{m}^2 \Rightarrow \theta_r = 2.08$

Entropia:

$$S^{\circ}_r = R \ln \left(\frac{e^1 T}{\sigma \theta_r} \right) = 8.314 \left(\frac{(2.718)(298)}{2(2.08)} \right) = 43.84 \frac{J}{K - mol}$$

Contribuição vibracional

Função de Partição:

$$q_v = \left(\frac{1}{1 + e^{-\theta/T}} \right) \qquad \theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc\bar{\nu}}{k}$$

Frequência vibracional: 1580.25 cm^{-1}

$$S^{\circ}_v = R \left[\left(\frac{\theta/T}{(e^{-\theta/T} - 1)} \right) - \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] = 0.035 \frac{J}{mol - K}$$

Contribuição Eletrônica

Função de Partição:

$$q_e = g_0 + g_1 e^{-\theta/T} + g_2 e^{-\theta/T} + \dots = g_0 e^{D/kT}$$

onde ε_i é a energia do estado, D é a energia de dissociação e g_i é degenerescência do nível, $g_i = (2J+1)$. Na molécula de O_2 , o estado fundamental é um tripleto e $D = 491.89$ kJ/mol (os estados excitados estão muito longe)

Entropia: $S^o_e = R \ln g_0 = (8.314) \ln(3) = 9.13 \text{ J/mol-K}$

Entropia padrão do O_2 : $S^o = S^o_t + S^o_r + S^o_v + S^o_e = 205.09 \text{ (J/K-mol)}$

Valor tabelado: 205.14 J/K-mol

Da mesma forma:

$$C_P^o = (C_P^o)_t + (C_P^o)_r + (C_P^o)_v + (C_P^o)_e = \left(\frac{5}{2}\right)R + R + 0.24R + 0 = 29.34$$

Valor tabelado: 29.355 J/K-mol. (Ref: *Physical Chemistry*, Alberty + Silbey)

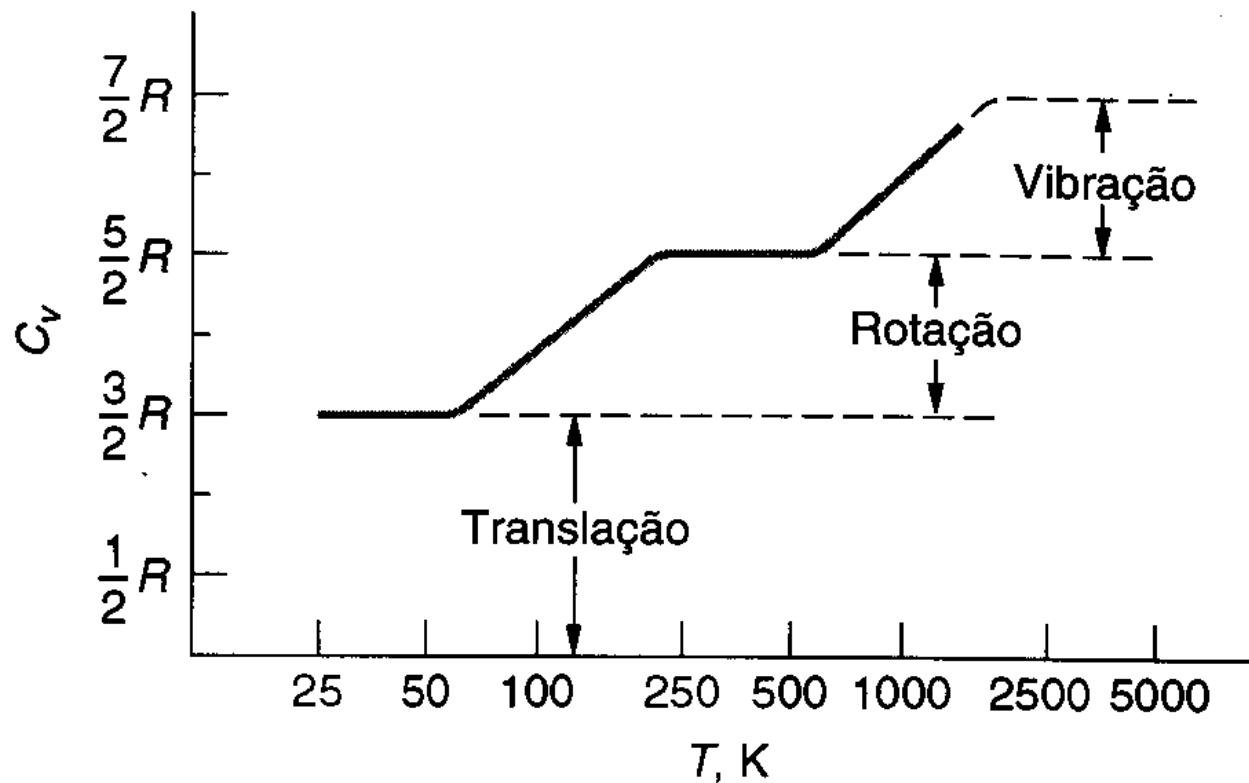


Fig. 8-12 Variação com a temperatura do calor específico molar da molécula de hidrogênio. Entre 250 e 1.000 K, o valor de C_v é $5R/2$, como prevê o modelo do haltere. Em baixas temperaturas, o valor de C_v diminui para $3R/2$, como se a molécula não pudesse mais girar. Em altas temperaturas, C_v parece tender para $7R/2$, como se a molécula começasse também a vibrar, mas a molécula se dissocia antes que um novo patamar seja atingido.

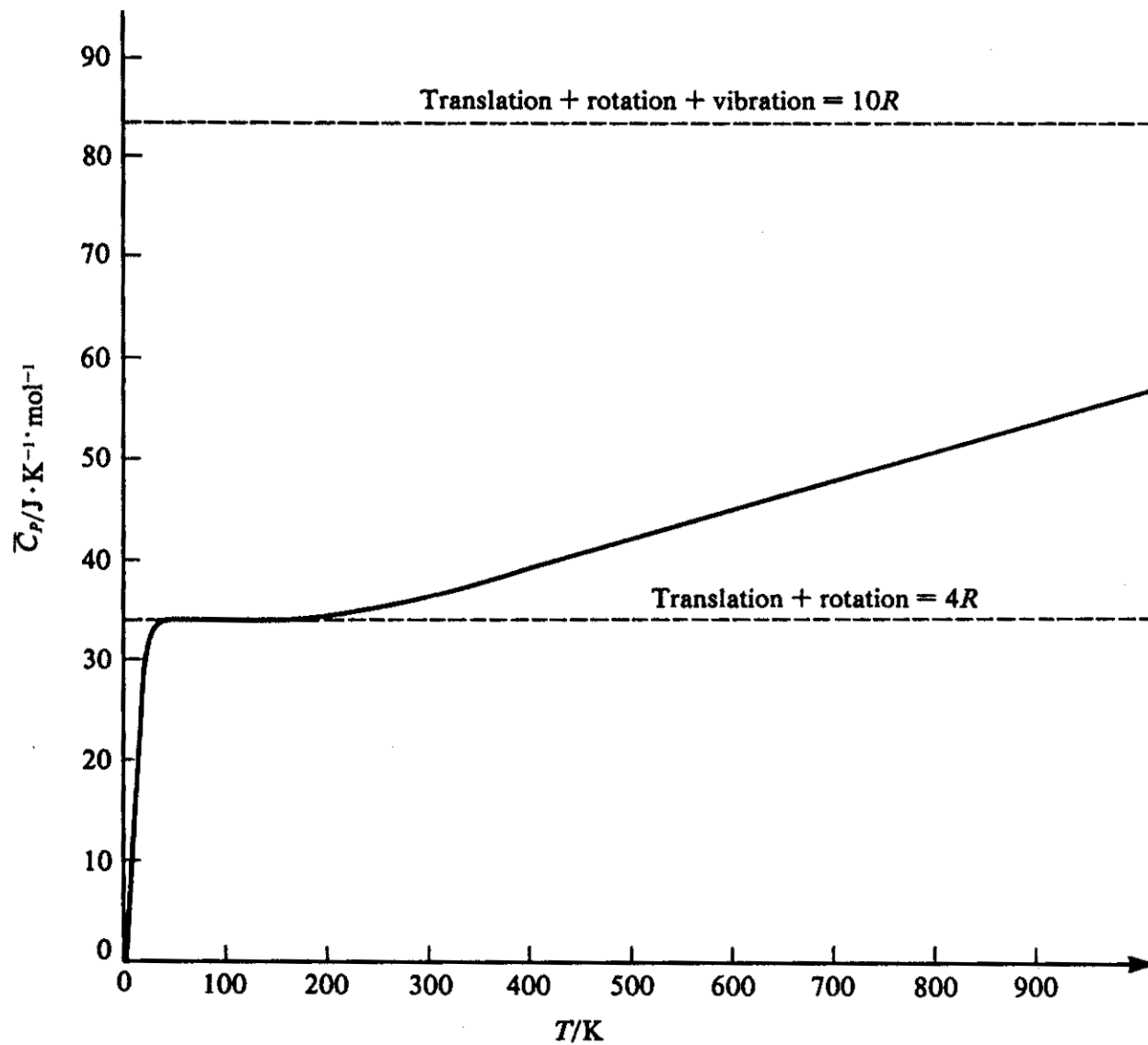


Figure 5-2. Plot of \bar{C}_p versus T for $\text{NH}_3(\text{g})$ at 1 atm over the temperature range 0 K to 900 K. Note that $\bar{C}_p = \bar{C}_v + R$ for an ideal gas. We have neglected the contribution to \bar{C}_p arising from nonideality.

6.4 - Alternate Statistical Formulations

1	2	3
AB		
	AB	
		AB
A	B	
B	A	
A		B
B		A
	A	B
	A	B

Estatística de Maxwell - Boltzmann

Consideremos um sistema de duas partículas (A e B) que podem ocupar os níveis de energia (1, 2 e 3):

-as duas partículas são distinguíveis

-a partícula pode estar em qualquer estado

⇒ há $3^2 = 9$ estados possíveis

Estatística de Bose - Einstein

1	2	3
AA		
	AA	
		AA
A	A	
A		A
	A	A

Duas partículas (A e B) e três níveis de energia

-as duas partículas são *indistinguíveis*

-o estado pode estar ocupado por qualquer número de partículas

-há 3 maneiras de colocar as partículas no mesmo estado

-há 3 formas diferentes de colocar as partículas em diferentes estados

⇒ há $3 + 3 = 6$ estados possíveis para o gás

Estatística de Fermi - Dirac

Duas partículas (A e B) e três níveis de energia

1	2	3
A	A	
A		A
	A	A

-as duas partículas são *indistinguíveis*

-apenas uma partícula pode ocupar um dado estado

⇒ há 3 estados possíveis para o gás

0	ϵ	3ϵ	M-B	B-E	F-D
xx			1	1	0
	xx		1	1	0
		xx	1	1	0
x	x		2	1	1
x		x	2	1	1
	x	x	2	1	1

Aplicação:

Consideremos um sistema de 2 partículas cada uma das quais pode ocupar qualquer um dos três estados quânticos de energia 0, ϵ e 3ϵ

Função de partição:

$$z = \sum g_i e^{-\beta(n_1\epsilon + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3)}$$

$$z_{MB} = 1e^{-\beta 0} + 1e^{-2\beta\epsilon} + 1e^{-2\beta(3\epsilon)} + 2e^{-\beta(0+\epsilon)} + 2e^{-\beta(0+3\epsilon)} + 2e^{-\beta(\epsilon+3\epsilon)}$$

$$z_{BE} = 1e^{-\beta 0} + 1e^{-2\beta\epsilon} + 1e^{-2\beta(3\epsilon)} + e^{-\beta(\epsilon)} + e^{-\beta(3\epsilon)} + e^{-\beta(\epsilon+3\epsilon)}$$

$$z_{FD} = e^{-\beta(0+\epsilon)} + e^{-\beta(0+3\epsilon)} + e^{-\beta(\epsilon+3\epsilon)}$$

Problemas propostos pelo autor

6.3 - Sistema de duas partículas e 4 níveis de energia: número de microestados e macroestados

6.4 - Numero de microestados de diferentes sistemas

6.5 - Sistema de 10 partículas e níveis de energia: $E_n = (n+1/2)E_0$

6.7 - Mudança de entropia associada a um processo no qual muda o número de partículas em cada nível de energia

6.9 - ΔU : cristal aquecido reversivelmente de 90 K \rightarrow 210 K

6.10 - ΔS gas ideal (273 K,, 1 atm) \rightarrow (500 K, 3.5 atm) usando a (a) termodinâmica fenomenológica e (b) termodinâmica estatística