

Capítulo 6 - Termodinâmica Estatística

①

Todos os conceitos e relações desenvolvidas no texto de Dettorf até agora visualizam um sistema termodinâmico consistindo de algum meio contínuo ou uma coleção de meios separados, cada um deles sendo por sua vez contínuo. Um sistema é dotado com propriedades tais como capacidade térmica, coeficiente de expansão, uma equação de estado, e assim por diante. O conhecimento da variação dessas propriedades com o estado do sistema é suficiente para descrever os fenômenos macroscópicos que o sistema pode experimentar. Esse nível de descrição do comportamento da matéria é chamado "fenomenológico" (termodinâmica fenomenológica). ~~Nenhuma~~ Nenhum uso foi feito da ideia de que a substância desse contínuo é na verdade composta de átomos ou moléculas e que o comportamento do sistema é de alguma forma relacionado às propriedades das partículas que o compõem.

O desenvolvimento da conexão entre o comportamento termodinâmico de sistemas macroscópicos esquematizados na Figura 1.4 e dos átomos em escala submicroscópica é útil por uma série de razões. Um novo nível de entendimento de como a matéria se comporta emerge dessa conexão. Na descrição em nível fenomenológico, é suficiente saber que medidas experimentais demonstram que a capacidade térmica da substância A é diferente da substância B, por exemplo. Na descrição em nível atômico, é possível prever não somente que as substâncias A e B têm diferentes capacidades térmicas mas também ^{de} quanto essa diferença deve ser. Modelos atômicos fornecem um

nível de explicação do comportamento de uma subs- (2)
tância; informação fenomenológica meramente fornece
uma descrição consistente de como ela se comporta.
O ponto de vista atomístico fornece uma perspectiva que aj-
da a fixar sentido da descrição ^{de} contínua da matéria.
Além disso, a descrição atomística pode fornecer enten-
dimento do significado físico de alguns conceitos fe-
nomenológicos que não sejam familiares. Realmente,
umito da abordagem atomística desenvolvida neste capítu-
lo é centrada no conceito de entropia, aumentando
o nível de sofisticação de um entendimento do significa-
do dessa propriedade fenomenológica escura.

Uma descrição atomística do comportamento da
matéria começa com a ideia que ^{para} cada átomo no
sistema podem ser associados valores de propriedades
que descrevem sua condição. Por exemplo, cada áto-
mo em um gás tem um vetor posição, $\mathbf{r}$, e um
vetor velocidade, $\mathbf{v}$. O estado de um átomo em uma
fase condensada é geralmente descrito por sua energia,
 ϵ . Tal descrição tem um problema óbvio: um centí-
metro cúbico de uma fase condensada típica contém
aproximadamente 10^{22} átomos (aproximadamente 1 dúzimo
de mol). A especificação das propriedades (por exem-
plo, o nível de energia) de 10^{22} átomos é uma tarefa
sem esperança de ser finalizada. Até um moderno
computador listando uma entrada de dados a cada
pico segundo (10^{12} entradas por segundo) levaria mais de
três séculos para completar a tarefa. A especificação
do estado termodinâmico de um sistema com uma ta-
bela tão grande listando separadamente a energia de
cada átomo é chamada de microestado de um sistema.

(área da) ③
A disciplina matemática que fornece as ferramentas necessárias para analisar coleções muito grandes de números é a estatística. A ferramenta principal à disposição para esse objetivo é o conceito de função de distribuição. Átomos com propriedades de valor similar são agrupados em classes (neste caso, em níveis de energia); a função de distribuição simplesmente reporta o número de partículas em cada classe (nível de energia). Dessa forma, a quantidade de informação necessária para especificar a condição do sistema é muito reduzida. A descrição do comportamento da matéria em termos da distribuição de partículas em estados permitidos (ou possíveis) é a base para a termodinâmica estatística. A especificação do estado termodinâmico de um sistema em termos de tais funções de distribuição é chamada de macroestado do sistema.

Esse capítulo começa com um desenvolvimento mais detalhado dos conceitos de microestado e macroestado recentemente introduzidos. O número de microestados ~~disponíveis~~ distintos correspondendo a um dado macroestado é calculado aplicando-se conceitos de análise combinatória adaptados da área da estatística. Uma hipótese fundamental da termodinâmica estatística, devida a Boltzmann, é introduzida; essa hipótese relaciona a entropia do sistema ao número de microestados que correspondem a um dado macroestado. Em seguida a estratégia geral para determinar as condições de equilíbrio desenvolvida no capítulo 5 é aplicada a essa descrição estatística do comportamento da

materia. Nesse caso, a condição de equilíbrio é descrita por uma distribuição de átomos específica ao longo de seus estados permitidos, chamada de função de distribuição de Boltzmann. A quantidade física mais importante que se pode distinguir contida na descrição dessa distribuição de equilíbrio é a função de partição para o sistema. A função de partição para um dado sistema pode ser calculada a partir de uma lista de níveis de energia que as partículas em um sistema podem apresentar. Finalmente, demonstra-se que, dada a função de partição para um sistema, todas as propriedades fenomenológicas macroscópicas do sistema definido podem ser calculadas. Isso completa a conexão entre um modelo atômico para o sistema, formulado em termos da lista de estados de energia permitidos, e as propriedades termodinâmicas mensuráveis experimentalmente. Aplicação desse algoritmo é ilustrada para o modelo de gás ideal e o modelo de um sólido cristalino de Einstein.

6.1 - Microestados, macroestados e entropia

Um sistema termodinâmico unário é composto de um número muito grande de partículas (átomos ou moléculas) estruturalmente idênticas. A condição de tal coleção de partículas em qualquer instante (tempo) poderia, em princípio, ser descrita listando-se a condição de cada partícula no universo. A frase "em princípio" é incluída pois, na prática, tal especificação não é possível como

notado na introdução desse capítulo. Não obstante (5) tal descrição seja impraticável, o conceito de tal especificação do estado do sistema pode ser contemplado. Tal descrição, a especificação da condição ou estado de cada partícula que compõe o sistema, é definida como um microestado que o sistema pode exibir. Se qualquer dado ou entrada dessa lista for alterado, isto é, se qualquer partícula mudar de condição, o sistema é considerado estar em um microestado diferente. Evidentemente, como o número de partículas e condições é muito grande, o número de microestados diferentes que um dado sistema pode exibir ao longo de sua transformação ou existência é enorme. Isso é ilustrado na Tabela 6.1 para um sistema consistindo apenas de quatro partículas, cada uma das quais podendo assumir somente dois estados (ϵ_1 e ϵ_2).

TABLE 6.1
Microstates and Macrostates for a Simple System

List of Microstates					
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	Number 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

Particles: a,b,c,d; States: ϵ_1 , ϵ_2 ; Number of microstates = $2^4 = 16$.

a, b, c, d

assume-se que

Como as partículas são fisicamente idênticas, o comportamento macroscopicamente observável do sistema não depende de qual partículas estejam em um dado estado, mas meramente quantas partículas estão naquele

estado. As propriedades macroscópicas serão as mesmas ~~quanto~~ ^{as} as partículas a e b ^{que} estão no estado E_2 , ~~ou se~~ ^{quanto} as partículas c e d ^{que} estão em tal estado. Então os microestados listados como B, C, D e E na Tabela 6.1 darão os mesmos valores para as propriedades macroscópicas do sistema. Cada um desses microestados corresponde à condição "duas partículas no estado E_1 e duas partículas no estado E_2 ". Essa observação faz surgir uma forma muito mais eficiente e útil de descobrir o estado de um sistema em um nível atômico, o chamado macroestado do sistema.

Para especificar o macroestado de um sistema em um dado instante, o foco não é nas partículas mas na lista de condições ou estados possíveis que os átomos individuais podem exibir. Na Tabela 6.1, o n.º de estados é dois. De forma mais geral, ~~a especificação de um dado macroestado~~ suponhamos que existam r estados que cada átomo pode exibir. Na Tabela 6.1, a especificação de um dado macroestado requer dois números: o número de partículas no estado E_1 e o número no estado E_2 . A especificação do macroestado chamado Π requer dois números: 3 e 1. Esse par de números constitui uma função de distribuição rudimentar: "3 partículas no estado E_1 e 1 partícula no estado E_2 ". No caso geral, um macroestado é especificado associando-se um número de partículas para cada estado.

atômico r disponível. Considerando a lista de estados possíveis como $E_1, E_2, E_3, \dots, E_i, \dots, E_r$, então um macroestado particular é dado por

$$\begin{array}{ccccccc} E_1 & E_2 & E_3 & \dots & E_i & \dots & E_r \\ n_1 & n_2 & n_3 & \dots & n_i & \dots & n_r \end{array}$$

onde n_i é o número de partículas no estado E_i . O conjunto de números $(n_1, \dots, n_r)$ é uma função de distribuição especificando como os átomos estão distribuídos nos níveis de energia. Essa distribuição descreve o macroestado do sistema.

Para o exemplo de quatro partículas que podem ocupar dois estados de energia, a Tabela 6.1 mostra que o sistema pode exibir 16 microestados. O número de macroestados possíveis é significativamente menor: há 5 macroestados possíveis para o sistema. Evidentemente um dado macroestado pode corresponder a um número de microestados diferentes. Essas relações são mostradas ~~de forma~~ explicitamente para o exemplo simples da Tabela 6.1. A medida que o número de partículas e níveis de energia aumentam, o nº de microestados que pode corresponder a um dado macroestado pode se tornar muito grande. Por exemplo, ~~o número de microestados~~ para um sistema consistindo de apenas dez partículas distribuídas em três níveis de energia, o nº total de microestados é $3^{10} = 59.049$. O número de macroestados distintos para esse sistema é 60. Então, para esse sistema,

na média, um macroestado corresponde a aproximadamente 1000 microestados. Sistemas termodinâmicos reais podem conter 10^{22} partículas e 10^{15} níveis de energia. Pode-se apreciar que o nº de microestados correspondendo ao macroestado típico é quase inacreditável de tão grande. O número de microestados que correspondem a um dado macroestado é uma quantidade central no desenvolvimento da termodinâmica estatística. ⑧

Do ponto de vista atômico um processo termodinâmico, isto é, uma mudança no estado macroscópico do sistema corresponde a uma redistribuição dos átomos em seus estados permitidos, isto é, a uma colocação de mudanças no número de partículas em cada estado de energia atômico. A medida que os átomos experimentam mudanças em suas condições, pela alteração de um estado para o estado vizinho, o sistema com um todo evolui através de uma sequência de microestados. A fração de tempo que cada partícula gasta em um dado estado de energia pode ao longo de ^{um extenso} caminho ser considerado o mesmo para todas as partículas, já que elas são idênticas. Assim, pode-se argumentar que o tempo que o sistema permanece em um ^{dado} microestado ~~para~~ ~~é~~ o mesmo para ~~todos~~ ^{todos} microestados. O tempo que o sistema permanece em um macroestado em particular é a soma dos tempos que ele gasta nos vários microestados que correspondem a aquele

macroestado. A fração de tempo que ele per- ⑧
manece em qualquer macroestado dado é então a
razão entre o nº de microestados que corresponde
a aquele macroestado e o número total de micros-
tados que o sistema é capaz de exibir. Essa fração
pode ser interpretada de forma plausível como a pró-
babilidade que o sistema exibe o dado macroestado
em qualquer instante randomicamente selecionado.

O sistema simples analisado na Tabela 6.1 serve
para ilustrar esse princípio. Há um total de 16 micro-
estados para esse sistema de quatro partículas e
dois níveis de energia (2^4). Se todos são igual-
mente prováveis, o sistema gasta $\frac{1}{16}$ do seu tempo
em cada microestado. Há 5 macroestados indicados
com números romanos. Como exemplo, fiquem no
macroestado denominado II. Ele ocorre quando
um dos quatro microestados B, C, D ou E existe.
Como cada um desses microestados existe por $\frac{1}{16}$
do tempo, o macroestado II ocorrerá $\frac{4}{16}$ ou $\frac{1}{4}$ do
tempo. A probabilidade do macroestado II ser observa-
do em um determinado instante é $\frac{1}{4}$.

Para se aplicar tais idéias a um sistema termodi-
nâmico, é necessário generalizar o cálculo do nú-
mero total de microestados que um sistema pode
exibir e o número de microestados que corresponde
a qualquer macroestado dado. Considere um sistema
que contém um número grande, N_0 , de partículas.
(Por exemplo, para um sistema de um mol, N_0 é $6,023 \times 10^{23}$.)

(10)

Suponha que cada uma dessas partículas possa existir em qualquer um de um número muito grande de condições ou estados: considere o número de tais estados ser r . Na Tabela 6.1, N é 4 e r é 2. O número total de microestados que um sistema assim pode exibir pode ser calculado através do seguinte exercício de indução. A partícula a pode ser colocada em qualquer um dos r estados. A partícula b também pode ser independentemente colocada em qualquer um dos r estados. Se só houvesse essas duas partículas no sistema, o número de arranjos possíveis nos r estados seria $r \cdot r$. Se uma terceira partícula é adicionada ao sistema, ela também poderá ser colocada independentemente em qualquer um dos r estados. O número de arranjos aumenta para $r \cdot r \cdot r$. Cada partícula adicionada ao sistema pode ser adicionada em qualquer um dos r estados. Então, o nº de modos diferentes ~~de~~ de N partículas serem arranjadas em r estados é r^N . Mesmo se r não é grande, elevando-o a uma potência de 10^{23} resulta em um número de microestados enorme.

O nº de microestados que corresponde a cada um dos 5 macroestados disponíveis para o sistema de 4 partículas e 2 estados está listado na Tabela 6.1. Para um sistema geral composto de N partículas distribuídas em r estados, a descrição de um macroestado

particular tem a forma de uma função de distribuição: (11)

$$(n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_r)$$

onde n_i é o número de partículas no estado E_i .
Por exemplo, para um sistema de 20 partículas com sete estados de energia, esta lista ~~deve~~ ser:

$$(1, 3, 4, 6, 3, 3, 1)$$

para um determinado macroestado. O uso de microestados que corresponde a um dado macroestado é um problema padrão no ramo dos fundamentos da estatística conhecido como análise combinatória. O enunciado do problema, "Quantos microestados corresponde ao macroestado $(n_1, n_2, \dots, n_r)$?" pode ser reformulado: "De quantas formas diferentes as bolas podem ser arranjadas em r caixas de forma que existam n_1 bolas na primeira caixa, n_2 na segunda, e assim por diante até n_r bolas na r -ésima caixa?" A resposta a esta questão, familiar na análise combinatória é:

$$\Omega = \frac{N_0!}{n_1! n_2! \dots n_r!} \quad (6.1)$$

Ω é então o número de microestados que corresponde ao macroestado dado pelo conjunto de n_i valores no denominador. A notação $n!$, lê-se "n fatorial", representa o produto da sequência de números:

$$n! \equiv n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1$$

Note que a medida que n aumenta, $n!$ aumenta muito rápido.

Aplicação da Equação (6.1) para cada um dos 5 macroestados listados para o sistema considerado na Tabela 6.1 demonstra a validade da fórmula. Lembre-se que $0! = 1$. (12)

$$\text{Macroestado I: } \Omega_I = \frac{4!}{4!0!} = \frac{4(3 \cdot 2 \cdot 1)}{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)(1)} = 1$$

$$\text{Macroestado II: } \Omega_{II} = \frac{4!}{3!1!} = \frac{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)}{(3 \cdot 2 \cdot 1)(1)} = 4$$

$$\text{Macroestado III: } \Omega_{III} = \frac{4!}{2!2!} = \frac{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)}{(2 \cdot 1)(2 \cdot 1)} = 6$$

$$\text{Macroestado IV: } \Omega_{IV} = \frac{4!}{1!3!} = \frac{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)}{(1)(3 \cdot 2 \cdot 1)} = 4$$

$$\text{Macroestado V: } \Omega_V = \frac{4!}{0!4!} = \frac{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)}{(1)(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)} = 1$$

Argumentou-se que a probabilidade de que o sistema existe em um dado macroestado, interpretada como a fração do tempo que ele permanece nos microestados que correspondem àquele macroestado, é a razão entre o número de microestados, Ω_j , que corresponde ao j -ésimo macroestado e o número total de microestados que o sistema pode exibir. Essa probabilidade é então

$$P_j = \frac{\Omega_j}{\Omega_0} = \frac{N_0!}{\prod_{i=1}^r n_i!} \cdot \frac{1}{r^{N_0}} \quad (6.2)$$

A notação $\prod_{i=1}^r n_i!$ é indicativa do produto $n_1! n_2! \dots n_r!$.

Macroestados para os quais Ω_j é grande existirão no (13) sistema por uma fração de tempo maior que aqueles para os quais Ω_j é pequeno. Por exemplo, na Tabela 6.1, o macroestado III é seis vezes mais provável que os estados I e V.

De todos os macroestados que podem existir para um sistema um irá conter mais microestados que qualquer outro. Esse macroestado tem o máximo valor de Ω e a máxima probabilidade de existir a qualquer momento. O exame da função P_j para uma variedade de macroestados demonstra que, para sistemas com grande número de partículas, esta função apresenta um pico extremamente intenso (ou agudo) no macroestado que contém o número máximo de microestados (Figura 6.1). Macroestados que são apenas um pouco diferentes do estado de probabilidade máxima tem uma probabilidade muito menor de ser observado. Macroestados que diferem significativamente do estado de probabilidade máxima tem probabilidade insignificante (negligível) de vir a existir. Fato,

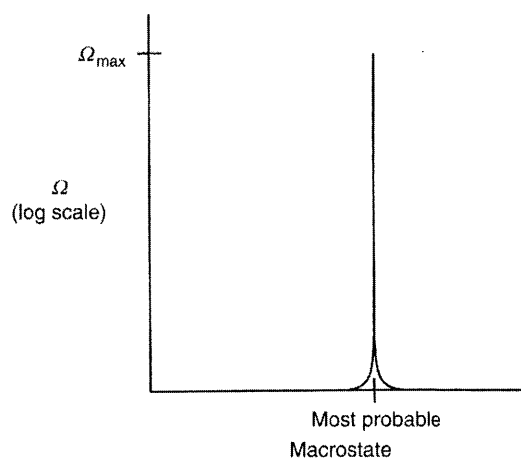


FIGURE 6.1 The probability distribution for macrostates has an extremely sharp peak for systems with large numbers of particles and energy levels.

O estado de máxima probabilidade, ou aqueles muito próximos a ele, serão observados quase a totalidade do tempo de existência do sistema. Se esse estado mais provável for interpretado como o macroestado que corresponde ao estado

de equilíbrio para o sistema, então essa hipótese forma (14) a base para a conexão da descrição estatística, atomística do sistema com a termodinâmica fenomenológica.

Na termodinâmica fenomenológica, o estado de equilíbrio é também caracterizado por um extremo: a entropia de um sistema isolado é um máximo no equilíbrio. Essa correspondência sugere uma conexão entre entropia e Ω , o número de microestados correspondendo a um dado macroestado. Se a relação funcional entre essas quantidades for monotônica (isto é, ambas ou aumentam simultaneamente, ou diminuem simultaneamente) então quando uma função encontra um máximo a outra também encontrará (alcançará). Ainda mais, se se compararmos os valores dessas duas quantidades para o intervalo de condições que um sistema pode exibir, é evidente que Ω varia muitas "ordens de magnitude" de "ordens de magnitude", enquanto valores de entropia variam, no máximo, uma ou duas ordens de magnitude. Essas considerações levam à consideração básica que conecta as descrições atomística e fenomenológica conhecida como hipótese de Boltzmann:

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (6.3)$$

onde k resulta em uma constante universal, chamada constante de Boltzmann. Será demonstrado posteriormente que o valor de k é simplesmente R/N_0 , onde R é a constante dos gases ideais e N_0 é o n.º de Avogadro. Então, k é simplesmente o valor da constante dos gases por átomo (ou molécula) ao invés de por mol de gás. As consequências dessa hipótese serão agora exploradas.

6.2 Condições para o equilíbrio em termodinâmica estatística

(15)

Na descrição atômica do ^{comportamento} termodinâmico de um sistema, o estado de equilíbrio é aquele macroestado particular que maximiza a entropia do sistema quando ele está isolado. Então, o estado de equilíbrio é um conjunto particular de valores numéricos que definem um macroestado: $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_r)$ etc. Para encontrar esse conjunto de valores e ~~relacioná-los~~ relacioná-los a especificação original do comportamento do sistema contida na lista de estados que os átomos ~~podem~~ indivíduos podem exibir ($\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_r$), é somente necessário aplicar a estratégia geral para encontrar condições p o equilíbrio desenvolvida no capítulo 5. Essa estratégia envolve os seguintes passos:

1. Escrever uma expressão para a variação de entropia do sistema em termos das variáveis que definem o seu estado. Na termodinâmica estatística, essas variáveis são $(n_1, n_2, \dots, n_r)$
2. Escrever expressões para as restrições nas variações dessas variáveis impostas pelas limitações de um sistema isolado.
3. Derivar o conjunto de equações que devem ser satisfeitas no sentido de maximizar a função de entropia, sujeita às restrições do isolamento.

Esses passos são levados em consideração nesta seção.

6.2.1 Avaliação (cálculo) da entropia

Uma relação explícita entre a entropia de um macroestado e o conjunto de números (valores) que especificam sua

distribuição é obtida combinando as equações (6.1) (16) e (6.3):

$$S = K \cdot \ln \left[\frac{N_0!}{\prod_{i=1}^r n_i!} \right] \quad (6.4)$$

O cálculo dos fatoriais necessários para se avaliar S é um processo muito demorado, mesmo para computadores muito rápidos. O cálculo de $1000!$ requer o cálculo de 1000 produtos de números. Como o numerador na Eq. (6.4) é da ordem de 10^{23} , seu cálculo seria impraticável. Felizmente, o valor de fatoriais de grandes números pode ser estimado com grande precisão através de uma fórmula simples conhecida como aproximação de Stirling:

$$\ln x! \approx x \ln x - x \quad (6.5)$$

Por exemplo, para $x = 100$, $\ln x! = 364$, enquanto $x \ln x - x$ resulta em 364 , um erro de menos de 1% . A precisão da estimativa aumenta à medida que x aumenta e é excelente para x muito grande, que são características de n_i na termodinâmica estatística.

~~Use~~ Use as propriedades dos ~~logaritmos~~ logaritmos para simplificar a Eq. (6.4). Primeiro, o logaritmo de uma razão de números é a diferença de seus logaritmos:

$$S = K \left[\ln N_0! - \ln \left(\prod_{i=1}^r n_i! \right) \right]$$

No segundo termo, o log de um produto de números é a soma de seus logs:

$$S = K \left[\ln N_0! - \sum_{i=1}^r \ln(n_i!) \right]$$

Aplicando-se a aproximação de Stirling em ambos (17)
lúa! nesta equação:

$$S = K \left[(N_0 \ln N_0 - N_0) - \sum_{i=1}^r (n_i \ln n_i - n_i) \right] \quad (6.6)$$

A soma pode ser expressa como a diferença entre dois somatórios:

$$S = K \left[(N_0 \ln N_0 - N_0) - \sum_{i=1}^r n_i \ln n_i + \sum_{i=1}^r n_i \right]$$

Reconheça que ^{número} total de partículas no sistema é a soma do número de partículas em cada nível E_i :

$$N_0 = \sum_{i=1}^r n_i \quad (6.7)$$

Então:

$$S = K \left[N_0 \ln N_0 - \cancel{N_0} - \sum_{i=1}^r n_i \ln n_i + \cancel{N_0} \right]$$

ou

$$S = K \left[N_0 \ln N_0 - \sum_{i=1}^r n_i \ln n_i \right]$$

Substitua a Eq. (6.7) no coeficiente do 1º termo acima:

$$S = K \left[\sum_{i=1}^r n_i \cdot \ln N_0 - \sum_{i=1}^r n_i \ln n_i \right]$$

Recombinando na forma de uma única somatória:

$$S = K \left[\sum_{i=1}^r n_i (\ln N_0 - \ln n_i) \right]$$

A diferença entre dois logs é o log de sua razão:

$$S = K \cdot \sum_{i=1}^r n_i \ln \left(\frac{N_0}{n_i} \right)$$

Finalmente, use a propriedade de que o log de um inverso de uma razão é igual ao negativo do log da razão: (18)

$$S = -k \sum_{i=1}^r n_i \ln\left(\frac{n_i}{N_0}\right) \quad (6.8)$$

Esse desenvolvimento então converte a Eq. (6.4) a partir de um problema intratável envolvendo cálculos de fatoriais em um problema muito mais simples envolvendo logaritmos de grandes números. A Eq. (6.8) pode ser usada para calcular a entropia de qualquer macroestado que pode existir para qualquer modelo atomístico dado para o sistema.

Na termodinâmica estatística, um processo, isto é, uma mudança no estado termodinâmico, é descrito por uma mudança no macroestado para o sistema. Mais explicitamente, um processo envolve mudanças no número de partículas em alguns ou todos estados de energia, isto é, uma redistribuição das partículas ~~por todos~~ ao longo dos níveis de energia do sistema. O número de partículas em alguns níveis de energia aumenta enquanto que o número em outros diminui. Matematicamente, um processo pode ser representado por uma coleção de mudanças em n_i :

$$(\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_i, \dots, \Delta n_r)$$

Como o número de partículas em cada nível de energia é muito grande, para uma mudança infinitesimal no estado macroscópico do sistema essas mudanças finitas, Δn_i , podem ser substituídas por mudanças infinitesimais nas variáveis, dn_i . Então, para uma mudança infinitesimal no estado termodinâmico do sistema,

A correspondente redistribuição de partículas ao longo (19) dos estados de energia pode ser descrita por um conjunto de mudanças infinitesimais nos (grandes) números, ~~na~~ n_i :

$$(dn_0, dn_1, \dots, dn_i, \dots, dn_r)$$

Como a Equação (6.8) descreve a entropia para qualquer estado macroscópico, a mudança de entropia para uma mudança arbitrária de estado pode ser obtida diferenciando-se essa equação:

$$dS = -k \cdot d \left[\sum_{i=1}^r n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right) \right]$$

$$dS = -k \cdot \sum_{i=1}^r d \left[n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right) \right]$$

$$dS = -k \cdot \sum_{i=1}^r d \left[n_i \ln n_i - n_i \ln N_0 \right]$$

$$dS = -k \sum_{i=1}^r \left[\ln n_i \cdot dn_i + n_i \left(\frac{1}{n_i} \right) dn_i - \ln N_0 \cdot dn_i - n_i \left(\frac{1}{N_0} \right) dN_0 \right]$$

$$dS = -k \left[\sum_{i=1}^r (\ln n_i - \ln N_0) dn_i + \sum_{i=1}^r dn_i - \sum_{i=1}^r \left(\frac{n_i}{N_0} \right) dN_0 \right]$$

Da Equação 6.4,

$$dN_0 = \sum_{i=1}^r dn_i \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^r \frac{n_i}{N_0} = 1$$

Então:

$$dS = -k \left[\sum_{i=1}^r (\ln n_i - \ln N_0) dn_i + \cancel{dN_0} - \cancel{1 dN_0} \right]$$

$$\text{Finalmente:} \quad dS = -k \sum_{i=1}^r \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right) dn_i \quad (6.9)$$

Essa expressão descreve a mudança de entropia para qualquer processo através do qual o sistema pode passar; nenhuma restrição foi imposta sobre a natureza da redistribuição das partículas ^{em} ~~sobre~~ seus níveis de energia. (20)

6.2.2. Avaliação das Restrições devidas às Isolações

Recorde que a aplicação do critério para o equilíbrio requer que o sistema seja isolado de suas vizinhanças. Essa restrição coloca algumas restrições sobre as trocas que podem ocorrer durante a redistribuição das partículas ao longo de seus níveis de energia. Isolamento das vizinhanças implica que, independente do processo que ocorra dentro do sistema, o número total de partículas não pode mudar e a energia interna do sistema não pode mudar. O número total de partículas é relacionado ao número em cada nível de energia na Equação (6.7). O cálculo da energia interna do sistema é direto. Se ϵ_i é o nível de energia de uma partícula no estado i -ésimo, então $n_i \cdot \epsilon_i$ é a energia de todas as partículas naquele estado. A energia total da coleção completa é simplesmente a soma das energias em cada nível:

$$U = \sum_{i=1}^r \epsilon_i n_i \quad (6.10)$$

Como N_0 e U não podem mudar em um sistema isolado, as redistribuições de partículas pelos níveis de energia são sujeitas às restrições:

$$dU = \sum_{i=1}^r \epsilon_i dn_i = 0 \quad (6.11)$$

$$dN_0 = \sum_{i=1}^r dn_i = 0 \quad (6.12)$$

Um segundo termo na diferenciação do produto $\epsilon_i n_i$ não é necessário pois os níveis de energia ao longo dos quais as partículas são distribuídas, ϵ_i , não mudam durante um processo; proceros são vistos como a redistribuição de partículas em um conjunto fixo de níveis de energia. (21)

6.2.3 O máximo restrito na função entropia

O passo final na aplicação da estratégia para encontrar condições para o equilíbrio envolve determinar o conjunto de valores das variáveis que resultam em um máximo para a entropia em um sistema sujeito às restrições impostas pelo isolamento. As Eqs. (6.11) e (6.12) devem ser usadas para eliminar as variáveis dependentes na expressão para a mudança de entropia, Eq. (6.9). Na Eq. (6.9) a mudança de entropia é expressa como uma função de r variáveis, isto é, um valor de dn_i para cada um dos r níveis de energia. Em um sistema isolado somente $(r-2)$ desses dn_i 's são independentes pois eles são relacionados pelas equações 6.11 e 6.12. O procedimento simples de substituição usado para eliminar variáveis dependentes na aplicação anterior dessa estratégia no Cap. 5 não pode ser aplicado nesse caso; o grande número de variáveis envolvidas torna a álgebra nesse caso

Felizmente, ^{existe} um procedimento geral para resolver esta classe de problemas matemáticos, e é conhecido como método dos multiplicadores de Lagrange. Para

presente objetivo, é suficiente apresentar os passos (2d) do procedimento e aplicá-lo ao problema em questão. Os passos envolvidos para se encontrar um extremo restrito em uma função de muitas variáveis (tal como 5) sujeita a equações restritivas, tais como as Equações (6.11) e (6.12), são:

1. Multiplicar cada uma das formas diferenciais das equações restritivas por uma constante arbitrária.
2. Adicionar essas formas à diferencial da função cujo extremo é procurado.
3. Juntar os termos semelhantes e fazer a combinação de formas diferenciais resultante igual a zero.
4. Fazer os coeficientes de cada uma das diferenciais (ou derivadas) que aparecem nessa equação igual a zero.
5. Resolver o conjunto de equações resultante, avaliando-se os multiplicadores de Lagrange no processo.

Esse procedimento resolve o problema matemático geral de encontrar um extremo restrito. Se a função cujo valor extremo é procurado é a entropia, a Eq. (6.9), e as equações restritivas são as restrições do isolamento, Equações (6.11) e (6.12), então esse conjunto de soluções derivado fazendo-se os coeficientes igual a zero são as condições para o equilíbrio para o sistema.

Para aplicar essa estratégia ao problema em questão, primeiro multiplicamos as equações de restrição por constantes

arbitrários:

(23)

Da equação 6.11:

$$\alpha \cdot dN_0 = \alpha \sum_{i=1}^r dn_i = 0$$

Da equação 6.12:

$$\beta \cdot dU = \beta \sum_{i=1}^r \epsilon_i dn_i = 0$$

onde α e β são os multiplicadores de Lagrange.
Adicione estes termos à expressão para dS , Eq. (6.9)
e faça o resultado igual a zero:

$$dS + \alpha dN_0 + \beta dU = 0 \quad (6.13)$$

Substitua as expressões para dS , dN_0 e dU :

$$-k \sum_{i=1}^r \ln\left(\frac{n_i}{N_0}\right) dn_i + \alpha \sum_{i=1}^r dn_i + \beta \sum_{i=1}^r \epsilon_i dn_i = 0$$

junte os termos:

$$\sum_{i=1}^r \left[-k \ln\left(\frac{n_i}{N_0}\right) + \alpha + \beta \epsilon_i \right] dn_i = 0$$

Essa equação contém r termos idênticos no formato, mas cada um com seu próprio valor de ϵ_i e n_i . Para encontrar o máximo S sujeito à restrição de isolamento, iguale-se cada um desses coeficientes ~~igual~~ a zero. Isso resulta em r equações da forma:

$$-k \cdot \ln\left(\frac{n_i}{N_0}\right) + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, r)$$

Manipulação algébrica desse resultado dá:

(24)

$$\frac{n_i}{N_0} = e^{\frac{\alpha}{k}} \cdot e^{\frac{\beta \cdot \epsilon_i}{k}} \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (6.15)$$

Esse conjunto de r equações constitui as condições para o equilíbrio na descrição estatística do comportamento termodinâmico. O macroestado de equilíbrio é caracterizado por essa relação: a fração de partículas no i -ésimo nível de energia $\left(\frac{n_i}{N_0}\right)$ é exponencialmente relacionado com o nível de energia ϵ_i do nível em questão.

Falta encontrar os multiplicadores de Lagrange, α e β , em termos das propriedades estatísticas do sistema. As restrições do isolamento expressas nas equações (6.7) e (6.10) são usadas para esse objetivo. Substitua o resultado obtido na Eq. (6.15) na Eq. (6.7)

$$\sum_{i=1}^r \frac{n_i}{N_0} = 1 = \sum_{i=1}^r e^{\frac{\alpha}{k}} \cdot e^{\frac{\beta \cdot \epsilon_i}{k}} = e^{\frac{\alpha}{k}} \cdot \sum_{i=1}^r e^{\frac{\beta \cdot \epsilon_i}{k}}$$

Resolvendo para o fator contendo α :

$$e^{\frac{\alpha}{k}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^r e^{\frac{\beta \cdot \epsilon_i}{k}}} \quad (6.16)$$

A somatória no denominador no lado direito dessa equação tem um papel central na termodinâmica estatística. Definindo essa quantidade como sendo a

função de partição, $\mathcal{P}$, para o sistema:

(25)

$$\mathcal{P} = \sum_{i=1}^r e^{\frac{\beta \epsilon_i}{k}} \quad (6.17)$$

Será demonstrado que todas as ~~funções~~ propriedades termodinâmicas do sistema podem ser calculadas se a função de partição é conhecida.

A equação 6.16 permite ~~se~~ eliminar o multiplicador de Lagrange, α , da expressão da distribuição de equilíbrio, Eq. 6.15:

$$\frac{n_i}{N_0} = \frac{1}{\mathcal{P}} \cdot e^{\frac{\beta \cdot \epsilon_i}{k}} \quad (6.18)$$

Falta avaliar β .

O multiplicador de Lagrange associado com a restrição da energia pode ser determinado comparando-se a expressão para a mudança de entropia para um processo reversível computado através da termodinâmica estatística com aquela calculada através da termodinâmica fenomenológica. A expressão da termodinâmica estatística para a mudança de entropia é dada pela Eq. (6.9). Um processo reversível é uma sequência de estados de equilíbrio. Então, a razão $\left(\frac{n_i}{N_0}\right)$ que aparece na Eq. (6.9) pode ser avaliada aplicando-se a Eq. (6.18):

$$dS = -k \sum_{i=1}^r \ln\left(\frac{n_i}{N_0}\right) dn_i = -k \sum_{i=1}^r \ln\left(\frac{1}{\mathcal{P}} \cdot e^{\frac{\beta \cdot \epsilon_i}{k}}\right) dn_i \quad (6.19)$$

Usando as propriedades dos logaritmos, incluindo $\ln(e^x) = x$

$$dS = -k \sum_{i=1}^r \left(\frac{\beta \epsilon_i}{k} - \ln \mathcal{P} \right) dn_i = -\beta \sum_{i=1}^r \epsilon_i dn_i + k \ln \mathcal{P} \sum_{i=1}^r dn_i$$

Aplicando-se as equações (6.11) e (6.12) para identificar as somatórias nesta expressão:

(26)

$$dS = -\beta dU + k \ln p dN_0 \quad (6.20)$$

O enunciado combinado das 1ª e 2ª leis fornece a expressão fenomenológica análoga. Para um sistema aberto:

$$dU = T dS - P dV + \mu dN_0$$

(N_0 é o número total de átomos no sistema; μ é então o potencial químico por ~~um~~ átomo). Resolvendo para dS :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN_0 \quad (6.21)$$

O termo de volume na Eq. 6.21 não tem correspondente na expressão estatística para a entropia, ~~Eq.~~ Eq. (6.20), pois nesse desenvolvimento introdutório da termodinâmica estatística assume-se que o volume médio ocupado por um átomo é o mesmo para todos os níveis de energia. Comparando as Equações (6.20) e (6.21):

$$\beta = - \frac{1}{T} \quad (6.22)$$

$$\mu = kT \ln p \quad (6.23)$$

Então β é encontrado como sendo mesmo o recíproco da temperatura absoluta.

Substituindo-se esse resultado nas Eqs. (6.17) e (6.18) obtém-se a expressão completa para a distribuição de partículas no equilíbrio ao longo dos níveis de energia:

$$\frac{n_i}{N_0} = \frac{1}{\Phi} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (6.24)$$

(27)

onde Φ , a função de partição é

$$\Phi = \sum_{i=1}^r e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (6.25)$$

Uma lista dos níveis de energia disponíveis para as partículas no sistema, o conjunto de ϵ_i 's, constitui um modelo para o comportamento dos átomos no sistema. De acordo com a Eq. (6.25), a função de partição para o modelo pode ser calculada a partir de tal lista. A Eq. (6.24) então fornece o número de partículas em cada nível de energia no equilíbrio. Essa descrição do comportamento do sistema é completa e detalhada: todas as propriedades termodinâmicas macroscópicas do sistema podem ser derivadas desses resultados.

6.2.4 Cálculo das Propriedades Macroscópicas a partir da função de partição

A Equação (6.8) dá a entropia de um sistema para qualquer distribuição de partículas ao longo de seus níveis de energia. O valor da entropia para a distribuição de equilíbrio é obtido substituindo-se a equação (6.24) na Eq. (6.8):

$$S = -k \sum_{i=1}^r n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right) = -k \sum_{i=1}^r n_i \ln \left[\frac{1}{\Phi} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \right] = -$$

$$\Rightarrow -S = -k \sum_{i=1}^r n_i \left[-\frac{\epsilon_i}{kT} - \ln \phi \right] \quad (28)$$

$$S = \frac{k}{kT} \sum_{i=1}^r \epsilon_i n_i + k \ln \phi \sum_{i=1}^r n_i$$

A soma no 2º termo é o número total de partículas no sistema, N_0 ; a soma no 1º termo é a energia interna do sistema, U .

$$S = \frac{1}{T} U + k N_0 \ln \phi \quad (6.26)$$

lembre-se ~~da~~ da definição de energia livre de Helmholtz, F , Eq. (4.7) A Eq. (6.26) pode ser escrita:

$$F \equiv U - TS = U - T \left[\frac{1}{T} U + k N_0 \ln \phi \right]$$

$$F = -N_0 k T \ln \phi \quad (6.27)$$

Então, a função energia livre de Helmholtz pode ser calculada, se a função de partição é conhecida: nenhuma outra informação é necessária.

Em seguida, recorde a combinação da 1ª e 2ª leis para a função energia livre de Helmholtz, Eq. (4.8):

$$dF = -SdT - PdV + \sum \omega' \quad (4.8)$$

A relação de coeficiente correspondente a dT é:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (\text{sistema simples})$$

Aplique essa relação à Eq. (6.27) para calcular a entropia do sistema em termos da função de partição:

$$S = - \left[\frac{\partial}{\partial T} (-N_0 k T \ln \mathcal{Q}) \right]_V$$

(29)

$$S = N_0 k \ln \mathcal{Q} + N_0 k T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial T} \right)_V \quad (6.28)$$

A energia interna do sistema pode agora ser computada rearranjando-se a relação de definição de F :

$$U = F + TS = -N_0 k T \ln \mathcal{Q} + T \left[N_0 k \ln \mathcal{Q} + N_0 k T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial T} \right)_V \right]$$

$$U = N_0 k T^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial T} \right)_V \quad (6.29)$$

Para se testar a validade de um modelo atômístico é necessário comparar suas previsões com observações experimentais. Como a informação experimental determina-la diretamente dos bancos de dados é a capacidade térmica, será útil obter uma expressão para C_V em termos da função de partição. A equação (4.40) dá a relação entre capacidade térmica e a dependência da temperatura da energia interna:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2 N_0 k T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial T} \right)_V + N_0 k T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Q}}{\partial T^2} \right)_V \quad (6.30)$$

O cálculo das funções ^{de estado} termodinâmicas restantes, V , H , G , C_p , requer uma formulação que inclua a dependência da pressão da função de partição, a qual é desconsiderada nessa introdução à termodinâmica estatística.

Equações (6.24) a (6.30) completam o algoritmo.

Um modelo atômístico para o comportamento termodinâmico de um sistema começa com uma lista completa dos níveis de energia que as partículas

las em um sistema podem exibir. Dada uma lista e mais nenhuma informação, a função de partição para o modelo pode ser calculada. Dada a função de partição, todas as ~~funções~~ propriedades termodinâmicas macroscópicas do sistema podem ser calculadas. De particular interesse é a capacidade térmica já que ela provém o teste mais direto das previsões de tal modelo atômico. Então, a termodinâmica estatística fornece um algoritmo que converte um modelo atômico para o comportamento de um sistema, como entrada, em valores das propriedades termodinâmicas macroscópicas como saída. Exemplos da aplicação desse algoritmo são apresentados na próxima seção.

6.3 - Aplicação do algoritmo.

Três modelos para a avaliação dos níveis de energia de um sistema são explorados. O primeiro visualiza um sistema que exibe somente dois níveis de energia: esse modelo simples ilustra os procedimentos envolvidos na aplicação do algoritmo. O segundo, o modelo de cristal de Einstein é mais realista e mais sofisticado. O terceiro exemplo, o modelo de gás ideal, é matematicamente avançado, embora fisicamente fácil de entender: ele resulta em soluções plausíveis e familiares (* nota do professor: iremos ^{ver} até o 2º modelo).

6.3.1 Um modelo com dois níveis de energia (31)

Considere um sistema com N_0 partículas que podem existir em somente dois estados de energia: E_1 e E_2 . Suponha ademais que E_2 tem um valor duas vezes maior que E_1 . Por simplicidade, deixe E ser a energia de uma partícula no nível 1; então $E_2 = 2E$ nesse modelo. A lista $(E, 2E)$ completa a descrição do modelo. A distribuição de equilíbrio das partículas nesses dois estados pode agora ser calculada, assim como suas propriedades termodinâmicas macroscópicas.

A função de partição para o modelo é dada por

$$\begin{aligned} \phi &= \sum_{i=1}^2 e^{-\frac{E_i}{kT}} = e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} = e^{-\frac{E}{kT}} + e^{-\frac{2E}{kT}} \\ &= e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 + e^{-\frac{E}{kT}} \right] \quad (6.31) \end{aligned}$$

Aplique a Eq. 6.24 para encontrar a distribuição de equilíbrio de partículas ("distribuição de partículas de equilíbrio"):

$$\frac{n_1}{N_0} = \frac{1}{\phi} \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 + e^{-\frac{E}{kT}} \right]} = \frac{1}{\left[1 + e^{-\frac{E}{kT}} \right]}$$

$$\frac{n_2}{N_0} = \frac{1}{\phi} \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}} = \frac{e^{-\frac{2E}{kT}}}{e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 + e^{-\frac{E}{kT}} \right]} = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{\left[1 + e^{-\frac{E}{kT}} \right]}$$

A razão de ocupação dos estados é:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{E}{kT}} \quad (6.32)$$

A ocupação relativa dos níveis de energia é determinada pela magnitude de ϵ em comparação com o nível de energia térmica representado por kT . Em temperaturas muito baixas, $\frac{\epsilon}{kT} \gg 1$, a razão é pequena e a maioria das partículas ocupam o nível 1. Em temperaturas suficientemente altas no sistema $\frac{\epsilon}{kT} \ll 1$, aproximando-se de zero e as partículas tendem a se tornar igualmente distribuídas entre os dois estados.

O cálculo das propriedades termodinâmicas, aplicam-se as equações (6.27) a (6.30), requer a avaliação da derivada em relação à temperatura do logaritmo natural da função de partição. Da equação (6.31), após alguma manipulação,

$$\ln \phi = -\frac{\epsilon}{kT} + \ln \left(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right)$$

$$* \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right)_V = \frac{\epsilon}{kT^2} \frac{[1 + 2e^{-\frac{\epsilon}{kT}}]}{[1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}]} \quad (6.34)$$

Substituindo esses resultados na Eqs. (6.27) a (6.29), depois de alguma simplificação algébrica:

$$F = -N_0 kT \ln \phi = N_0 \epsilon - N_0 kT \ln \left[1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right] \quad (6.35)$$

$$S = N_0 k \ln \phi + N_0 kT \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right)_V$$

$$= N_0 k \left[-\frac{\epsilon}{kT} + \ln \left(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right) \right] + N_0 kT \left[\frac{\epsilon}{kT^2} \frac{[1 + 2e^{-\frac{\epsilon}{kT}}]}{[1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}]} \right]$$

$$* \frac{N_0 \epsilon}{T} \cdot \frac{e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{[1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}]} + N_0 k \ln \left[1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right] \quad (6.36)$$

$$* U = N_0 \cdot E \left[\frac{1 + 2 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E}{kT}}} \right] \quad (6.37) \quad (33)$$

A capacidade térmica pode ser avaliada a partir da relação de coeficientes:

$$C_V = \frac{N_0 \cdot E^2}{kT^2} \cdot \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{\left[1 + e^{-\frac{E}{kT}}\right]^2} \quad (6.38)$$

As propriedades desse modelo atômístico são determinadas a partir de um único parâmetro: E .

Exemplo 6.1 Para ilustrar o cálculo das mudanças de propriedades para um processo simples, escolha um valor para este parâmetro: faça $E = 2 \times 10^{-20} \text{ J/átomo}$.

Calcule a mudança de entropia para esse sistema quando um mol é aquecido de 300 a 1000K.

A partir da Eq. 6.36 a entropia a 300K é calculada como sendo 0.38 J/mol ; a 1000K, o valor é 4.05 J/mol . A mudança de entropia para o processo é então:

$$\Delta S = S_{1000} - S_{300} = 4.05 - 0.38 = 3.66 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Deve-se observar que esse modelo simples não é realista. Por exemplo, em temperaturas baixas, C_V se aproxima do infinito, enquanto em altas temperaturas C_V aproxima-se de zero. Ele é apresentado aqui somente para ilustrar a aplicação da termodinâmica estatística ao cálculo das propriedades termodinâmicas macroscópicas a partir de um modelo atômístico proposto para o comportamento do sistema.

A maioria dos sólidos é cristalina. Os átomos se arranjam em uma rede que repete uma unidade estrutural simples em três dimensões. Einstein desenvolveu um modelo conceitualmente simples como uma primeira tentativa para entender o comportamento termodinâmico de sólidos cristalinos. Embora o modelo proveja ser inadequado em comparação quantitativa com o comportamento de cristais reais, ele precisa com sucesso a forma qualitativa de aspectos importantes do comportamento. Essa teoria fornece a base para descrições subsequentes mais bem sucedidas e que ainda estão sendo aperfeiçoadas. Ela também é muito útil como uma ilustração da aplicação do algoritmo da termodinâmica estatística.

Para fazer o modelo concreto, suponha que os átomos se arranjam em uma estrutura cúbica simples, isto é, a célula unitária é um cubo com um átomo em cada vértice. Cada átomo tem seis vizinhos mais próximos. A energia do cristal é assumida residir inteiramente nas ligações entre pares de vizinhos mais próximos; a energia total do cristal é vista como a soma das energias das ligações que ele contém. A ligação entre pares de átomos é modelada como uma mola simples com uma constante de mola que representa a força da liga-

ção. Os átomos vibram em torno de suas posições de equilíbrio, cada um conectado por molas a seus vizinhos mais próximos, Figura 6.2. A energia do cristal é a energia cinética dos átomos enquanto eles vibram em torno de suas posições de equilíbrio. Em física demonstra-se que a energia cinética do movimento de partículas conectadas por molas é proporcional a sua frequência de vibração, ν .

Um cristal cúbico consiste de N átomos contendo $3N$ ligações; cada uma das seis ligações associadas com um átomo específico é compartilhada entre dois vizinhos. Como todas as molas conectando pares de átomos são acopladas juntas no cristal, a análise de osciladores acoplados tem mostrado que somente certas frequências vibracionais discretas podem ocorrer em tal sistema.

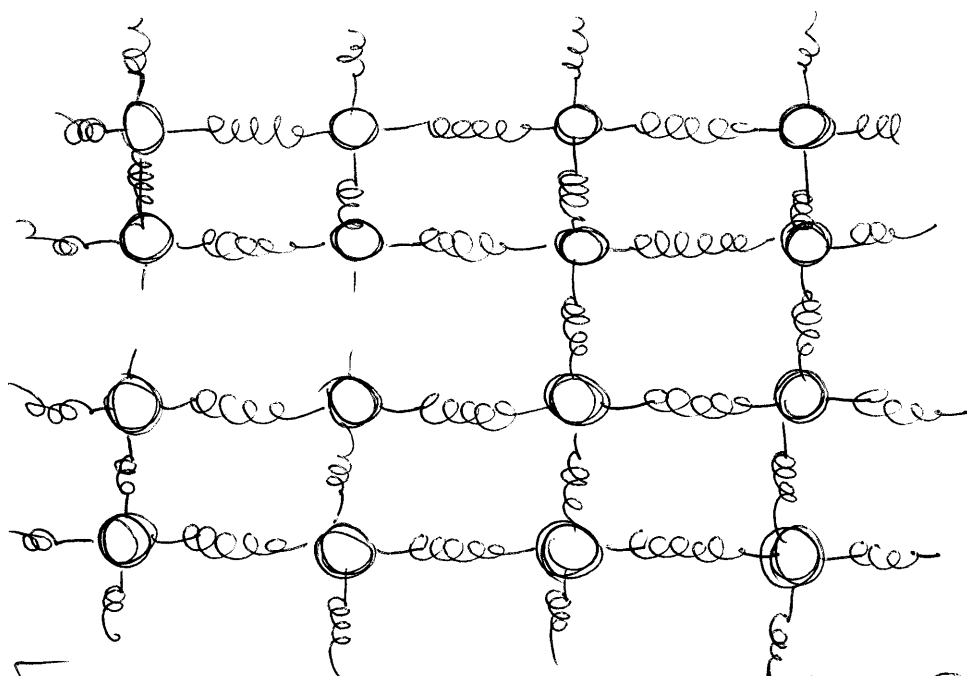


Figura 6.2 : modelo de cristal de Einstein.

Como cada frequência é associada com um correspondente valor de energia, as energias de ligação no sistema podem exibir apenas valores discretos. As energias de ligação são então quantizadas. Einstein mostrou que a lista de energias permitidas para ligações poderia ser descrita pela expressão:

$$E_i = \left(i + \frac{1}{2}\right) h \nu \quad (6.39)$$

onde i é um inteiro, h é a constante de Planck (uma constante universal igual a $6,624 \times 10^{-34}$ e conhecida ^{erg. s/átomo} ~~na~~ teoria quântica), e ν é uma frequência vibracional característica a partir da qual todas as frequências das ligações podem ser computadas. A frequência característica, ν , é relacionada com a constante de mola e consequentemente com a resistência da ligação no cristal. Esse modelo tem um único parâmetro ajustável, ν , que pode ser usado em uma tentativa de explicar as diferenças observadas entre o comportamento dos elementos. Não é surpresa que um modelo de um parâmetro não seja suficiente para esse objetivo.

A lista de níveis de energia no cristal dada na Eq. 6.39 é uma descrição completa do modelo. A aplicação do algoritmo da termodinâmica estatística permite prever as propriedades termodinâmicas de tal sistema. Primeiro, avalie a função de partição:

$$Q = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{E_i}{kT}} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{(i+\frac{1}{2})h\nu}{kT}} \quad 6.40$$

Como a contribuição dos níveis de energia mais altos (grandes valores de i) é pequena (ou seja, é pequena a quantidade de átomos nesses níveis, a ponto de soma de suas energias ser desprezível), esta soma pode ser aproximada pela soma infinita:

$$\phi = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i \frac{h\nu}{kT}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}} = e^{-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i \frac{h\nu}{kT}}$$

Fazendo $x = \exp(-\frac{h\nu}{kT})$. Então a série infinita na expressão acima, pode ser reconhecida como a familiar série geométrica com uma soma que converge para

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}$$

Assim, a função de partição pode ser avaliada:

$$\phi = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right]} \quad (6.41)$$

Portanto:

$$\ln \phi = -\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} - \ln \left[1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right]$$

Dada a função de partição, as propriedades termodinâmicas do sistema podem ser calculadas aplicando-se as Equações (6.24) a (6.30). Nesses cálculos, as "partículas" que exibem os valores de energia na Eq. (6.29) são as ligações (molos) no sistema. Então, para um cristal cúbico simples contendo N_0 átomos existem $3N_0$ "partículas".

$$F = -3N_0 kT \ln \phi = \frac{3}{2} N_0 h\nu + 3N_0 kT \ln \left[1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right] \quad (6.42)$$

$$S = 3 \frac{N_0 h \nu}{T} \left[\frac{e^{-\frac{h \nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h \nu}{kT}}} \right] - 3 N_0 k \ln \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{kT}} \right) \quad (6.43) \quad (38)$$

$$U = \frac{3 N_0 h \nu}{2} \left[\frac{1 + e^{-\frac{h \nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h \nu}{kT}}} \right] \quad (6.44)$$

$$C_v = 3 N_0 k \left(\frac{h \nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h \nu}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h \nu}{kT}} \right)^2} \quad (6.45)$$

A validade deste modelo para a descrição do comportamento termodinâmico dos cristais pode ser testada comparando-se medidas experimentais da capacidade térmica em função da temperatura com a curva calculada pela Eq. (6.45). A frequência característica, ν , o único parâmetro ajustável na teoria, pode ser estatisticamente selecionado (por regressão, por exemplo) para resultar no melhor ajuste. Tal comparação (teoria versus experimentos) é mostrada na Figura 6.3. A forma qualitativa da curva calculada concorda bem com a dependência da temperatura da capacidade térmica observada experimentalmente. Entretanto, o acordo não é quantitativo. Teorias mais sofisticadas, incorporando uma distribuição de valores de ν e levando em consideração as contribuições das energias do cristal outros além da energia cinética das vibrações da rede, têm sido imaginadas e aplicadas com mais sucesso. Entretanto, este modelo simples de um parâmetro ajustável fornece uma base plausível sobre a qual construir sofisticadas racionalizações do comportamento termodinâmico dos cristais.

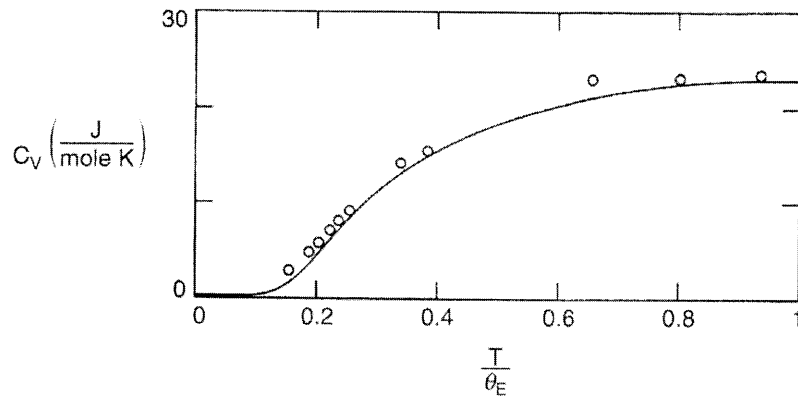


FIGURE 6.3 Comparison of experimentally measured heat capacity for diamond with that computed from the Einstein one parameter model, the Einstein temperature, $\theta_E = (h\nu/kT) = 1320$ K. Source: From Kittel, C, *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed., Wiley, New York, NY, 1971.

