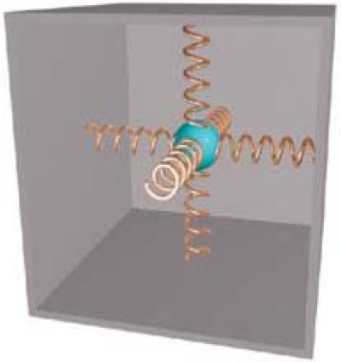
4300259 – Termoestatística

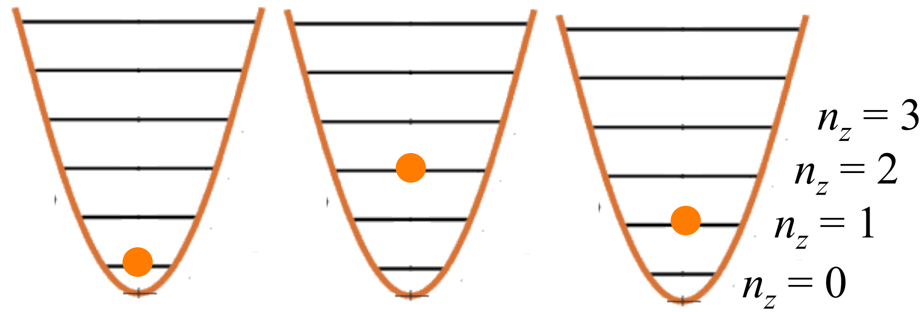
Postulado Fundamental da Física Estatística

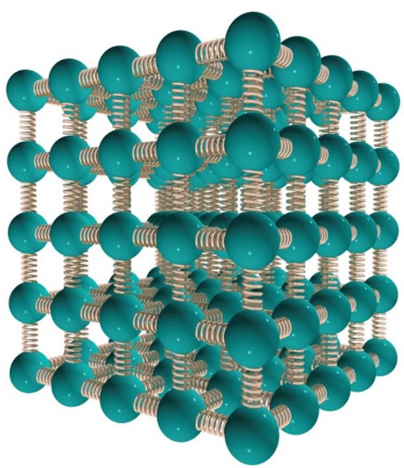
Sólido de Einstein



$$E = \left(\tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}m\omega_0^2x^2\right) + \left(\tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}m\omega_0^2y^2\right) +$$
$$+ \left(\tfrac{1}{2}mv_z^2 + \tfrac{1}{2}m\omega_0^2z^2\right)$$

– Representação de um átomo no Sólido de Einstein:





$$E = n_x\hbar\omega_0 + n_y\hbar\omega_0 + n_z\hbar\omega_0$$
$$= \underbrace{(n_x + n_y + n_z)}\hbar\omega_0 = \underbrace{N}\hbar\omega_0$$

quanta associados às vibrações ao longo das direções *Ox*, *Oy*, Oz.

N é o número de quanta de energia do átomo

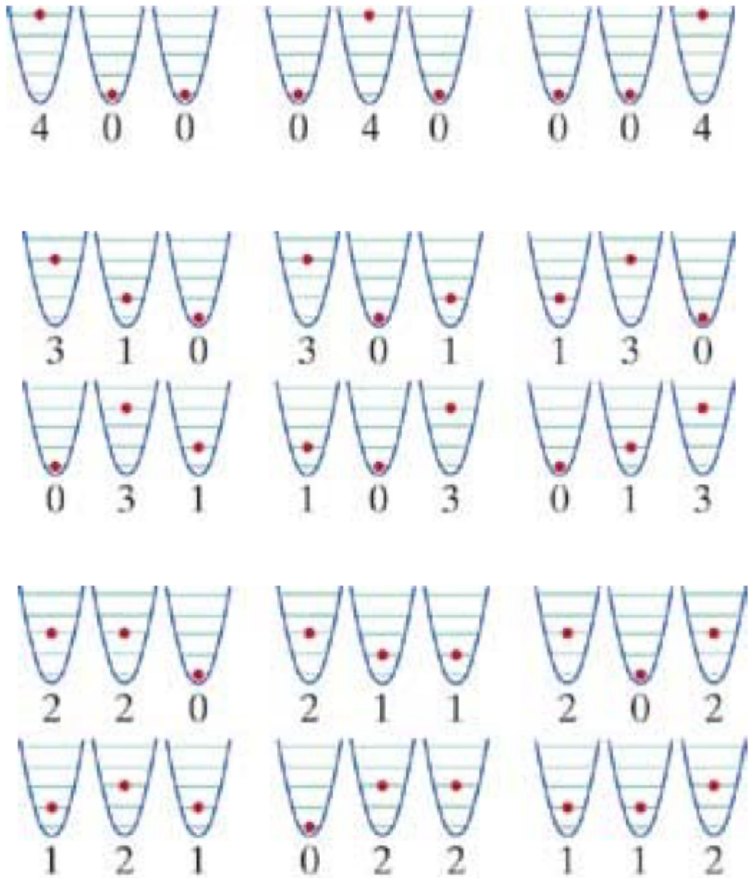
Microestados e Macroestados

– A termodinâmica se ocupa de sistemas macroscópicos dotados de estrutura microscópica. Por exemplo, tanto o gás ideal monoatômico quanto o sólido de Einstein (macroscópicos) são constituídos por átomos (microscópicos).

– Os estados dos sistemas macroscópicos, denominados *macroestados*, se caracterizam por condições impostas às macrovariáveis. Por exemplo: sólido com energia interna constante, $U = q\hbar\omega_0$.

– Em geral, há vários arranjos das partículas microscópicas que constituem o sistema, denominados *microestados*, compatíveis com um dado macroestado. Por exemplo, há vários arranjos possíveis para os quanta de energia entre os átomos de um sólido compatíveis com uma dada energia interna $U = q\hbar\omega_0$.

Microestados de Energia: átomo (3 osciladores) com energia de 4 quanta, $U = 4\hbar\omega_0$.



3 possibilidades com $n_{max} = 4$ por oscilador

6 possibilidades com $n_{max} = 3$ por oscilador

6 possibilidades com $n_{max} = 2$ por oscilador

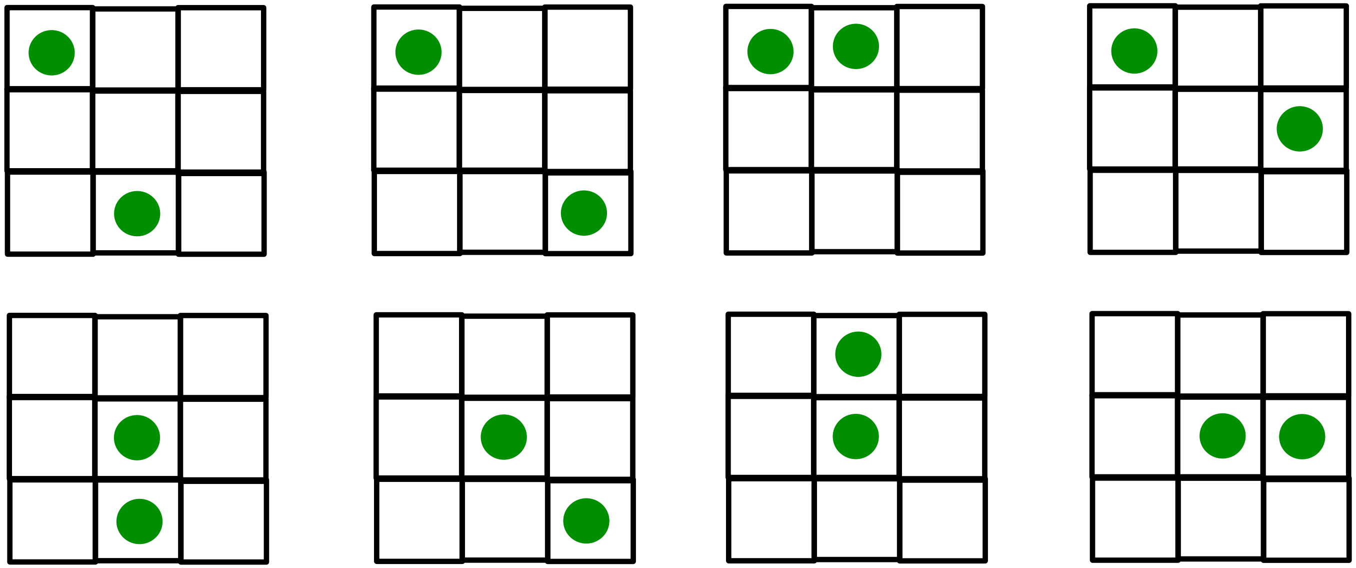
Total: 15 possibilidades

Em geral, para um sistema composto por N osciladores com energia interna dada por q quanta de energia:

$$\Omega = \frac{(q + N - 1)!}{q!\,(N - 1)!}$$

– **Microestados de Posição:** No modelo do gás de rede, definimos os macroestados pelo número de partículas (q) e células (N). Os microestados são construídos respeitando a regra de, no máximo, uma partícula por célula (devemos ter $N > q$).

Exemplos de microestados para $N = 9$ e $q = 2$.



Em geral, para um sistema composto por q partículas distribuídas em N células:

$$\Omega = \frac{N!}{q!\,(N-q)!}$$

Postulado (Suposição) Fundamental da Física Estatística:

Em um sistema *isolado* (com macroestado bem definido), todos os microestados compatíveis são *equiprováveis* (mesma probabilidade).

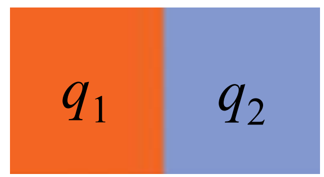
Como devo entender a afirmação "*são equiprováveis*" ? De duas maneiras (equivalentes segundo a Hipótese Ergódica):

1) Suponha que tenhamos um sistema isolado com N microestados (compatíveis com o macroestado). Se realizarmos um grande número de observações do sistema anotando a distribuição dos microestados, iremos obter o mesmo número de ocorrências para cada microestado.

2) Suponha que tenhamos um grande número de sistemas idênticos (no mesmo macroestado). Se realizarmos uma observação em cada um deles, iremos obter o mesmo número de ocorrências para cada microestado.

Átomos em Contato Térmico:

Exercício: Considere um sistema formado por dois átomos iguais (6 osciladores com o mesmo $\hbar\omega_0$) em contato térmico. O sistema tem q = 4 quanta de energia, de forma que $q_1 + q_2 = 4$, onde $q_1\hbar\omega_0$ é a energia do átomo 1 e $q_2\hbar\omega_0$ a energia do átomo 2. Preencha a tabela abaixo, expressando o número de microestados do átomo 1 (Ω_1), do átomo 2 (Ω_2) e do sistema de dois átomos (Ω), em função de q_1.



q_1	q_2	Ω_1	Ω_2	Ω
0				
1				
2				
3				
4				

Átomos em Contato Térmico:

Perceba que, embora mais restritivas do que a condição $q = 4$, as condições $q_1 = 0, 1, 2, 3$ e 4, as quais estabelecem a divisão da energia entre os subsistemas (átomos 1 e 2), ainda caracterizam *macroestados*, ao quais correspondem Ω microestados. Notando que $N_1 = N_2 = 3$ (número de osciladores em cada átomo), e $N = N_1 + N_2 = 6$, teremos:

q_1	q_2	Ω_1	Ω_2	Ω
0	4	1	15	15
1	3	3	10	30
2	2	6	6	36
3	1	10	3	30
4	0	15	1	15

OBS1:

$$q_2 = q - q_1$$

$$\Omega_1 = \frac{(q_1 + N_1 - 1)!}{q_1!\,(N_1 - 1)!}$$

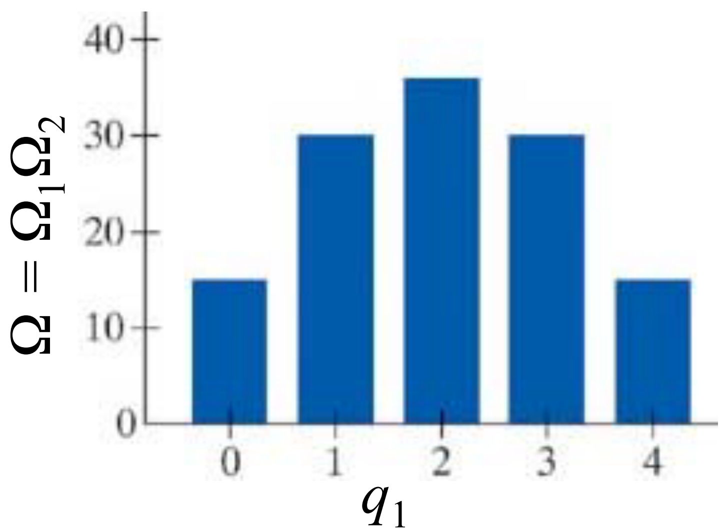
$$\Omega_2 = \frac{(q_2 + N_2 - 1)!}{q_2!\,(N_2 - 1)!}$$

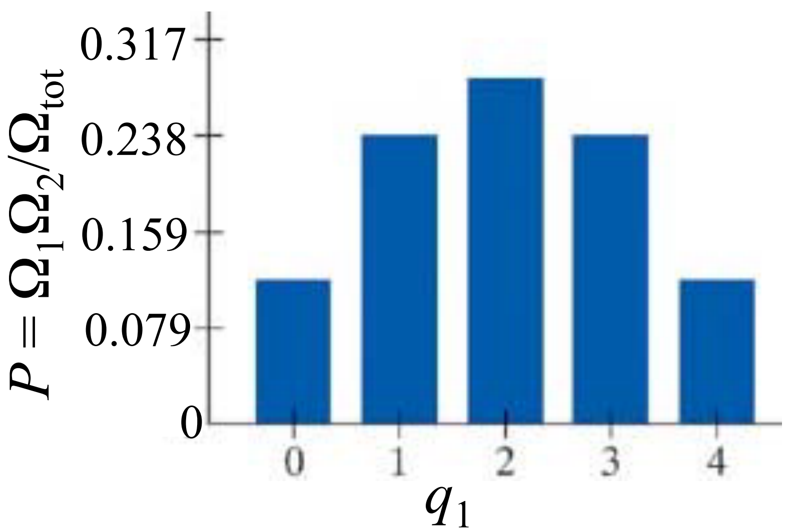
$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

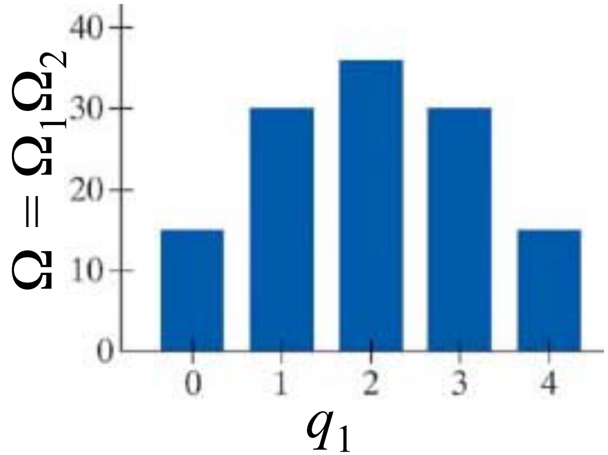
OBS2: As distribuições de q_1 quanta no átomo 1 e q_2 quanta no átomo 2 são *eventos independentes*. Portanto, $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$.

Átomos em Contato Térmico:

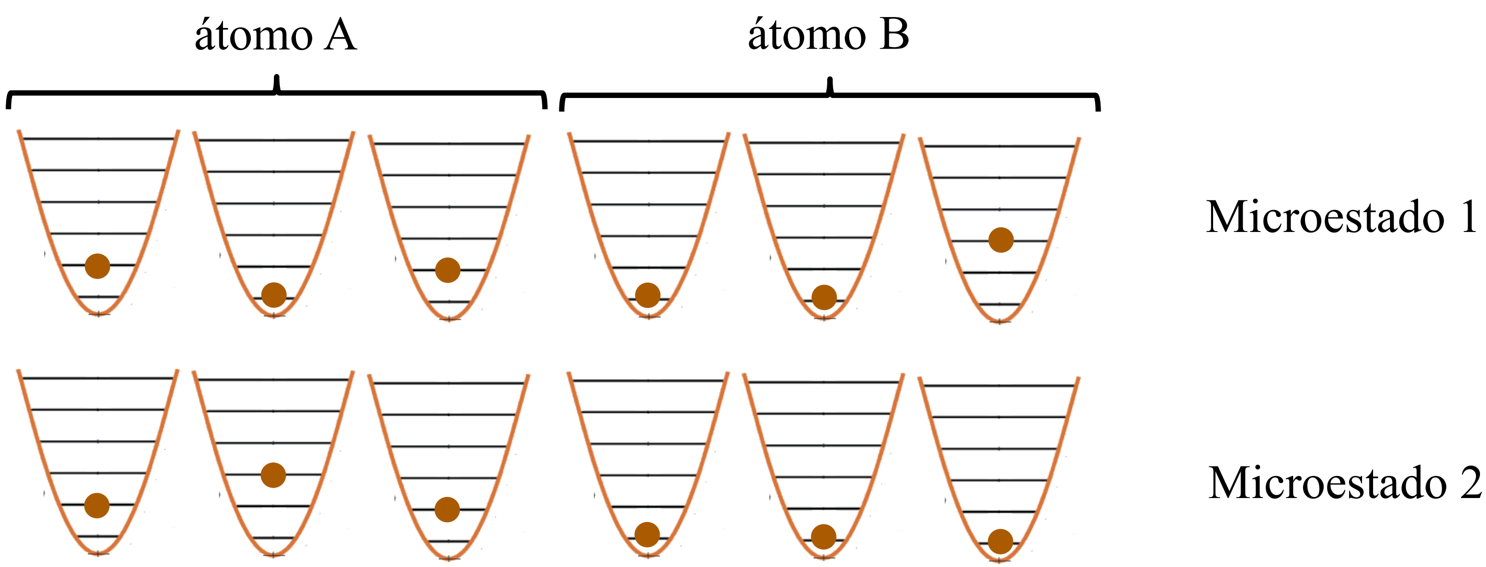
Os dados da tabela podem ser lançados em um histograma (esquerda). Sendo o número total de microestados $\Omega_{tot} = (q+N-1)!/[q!\,(N-1)!] = 9!/[4!5!] = 126$, poderemos também expressar o resultado em termos da probabilidades dos macroestados, $P(q_1) = \Omega_1\Omega_2/\Omega_{tot}$ (direita).

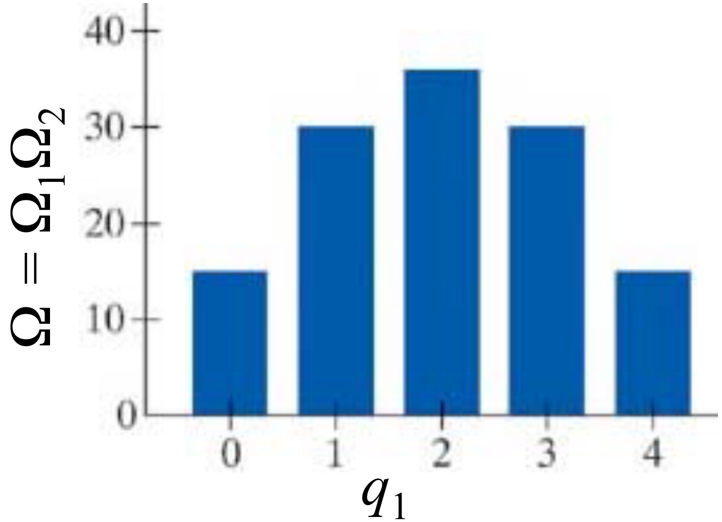






– **Questão**: o histograma acima representa o número de microestados compatíveis com os macroestados (definidos por q = 4 e q_1) do sistema formado por dois átomos. Os diagramas abaixo representam dois microestados possíveis do sistema. Qual dos dois é mais provável?





– O macroestado mais provável é $q_1 = 2$. Isso *<u>não</u>* significa que um microestado compatível com $q_1 = 2$ seja mais provável que um microestado compatível com $q_1 = 0$, 1 ou 3 (*os microestados são equiprováveis*, com probabilidade 1/126 neste exemplo).

– O macroestado $q_1 = 2$ é mais provável por ser *compatível com o maior número* de microestados ($\Omega = 36$).

– Como veremos, o macroestado mais provável em geral corresponde à distribuição equitativa da energia por oscilador, $q_1/N_1 \approx q_2/N_2$.

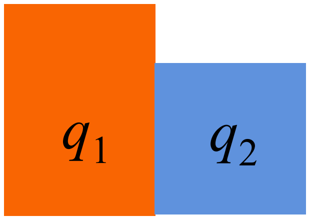
Nanoblocos em Contato Térmico:

– A Termodinâmica se ocupa de objetos macroscópicos. Embora os sistemas com 1 ou 2 átomos sejam úteis para apresentar conceitos, não constituem de forma alguma sistemas termodinâmicos.

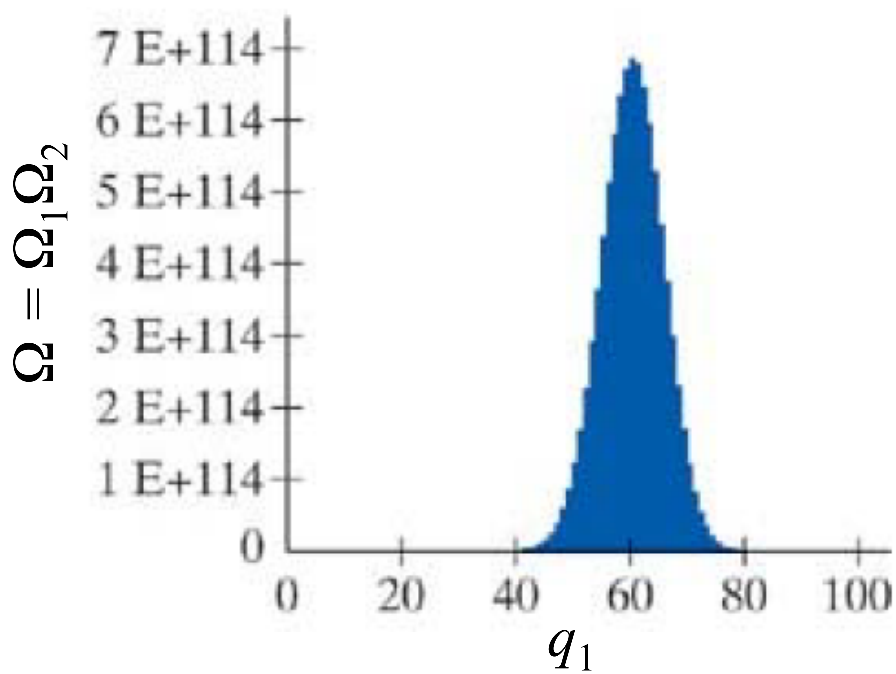
– Uma pequena melhoria consiste em utilizar nanopartículas. Assim, vamos tomar um sistema formado por dois "blocos", um dos quais com 100 átomos (N_1 = 300 osciladores), e o outro com 67 átomos (201 osciladores, mas, por simplicidade, $N_2 = 200$).

– Os blocos são constituídos do mesmo elemento, tendo o mesmo quantum de energia $\hbar\omega_0$ (mesmas massa m e constante de mola k_e).

– Iremos repetir o procedimento anterior para $q = q_1 + q_2 = 100$ quanta.



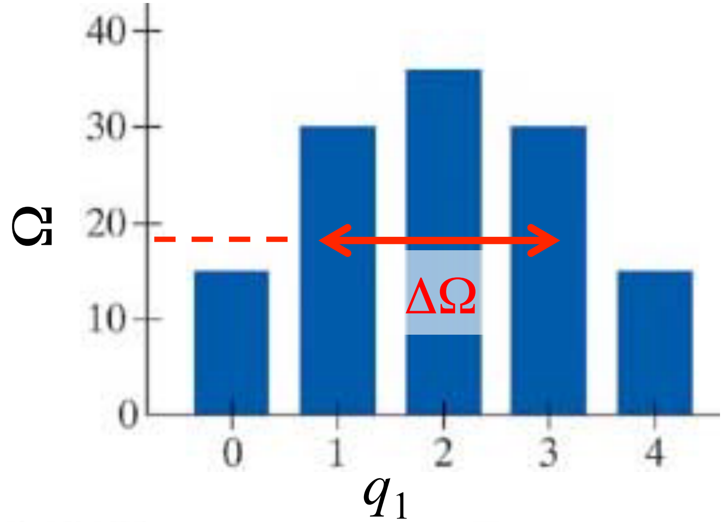
q_1	$q_2 = (100 - q_1)$	$\Omega_1 = \frac{(q_1 + 300 - 1)!}{q_1!(300-1)!}$	$\Omega_2 = \frac{(q_2 + 200 - 1)!}{q_2!(200-1)!}$	Total # of Ways $\Omega_1\Omega_2$
0	100	1	2.772 E+81	2.772 E+81
1	99	300	9.271 E+80	2.781 E+83
2	98	4.515 E+04	3.080 E+80	1.391 E+85
3	97	4.545 E+06	1.016 E+80	4.619 E+86
4	96	3.443 E+08	3.331 E+79	1.147 E+88



Não deixe de perceber: $7{\times}10^{114}$ (nada menos que 10^{91} mols!) é um número **GIGANTESCO**.

Poderíamos utilizar o desvio padrão, mas iremos caracterizar a largura da distribuição (Δq_1) pela "Largura à Meia Altura". Também indicaremos o macroestado de máxima probabilidade, q_1^{mp}.

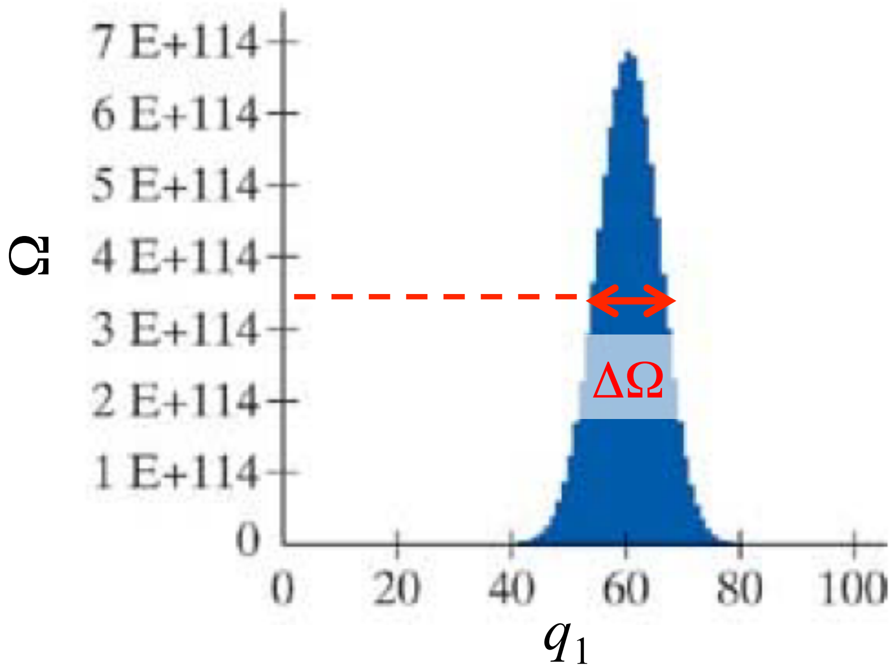
$N_1 = 3$
$N_2 = 3$
$q = 4$



$$\langle q_1 \rangle = q_1^{\text{mp}}$$

$$\frac{\Delta q_1}{q_1^{\text{mp}}} \approx \frac{2}{2} = 1$$

$N_1 = 300$
$N_2 = 200$
$q = 100$

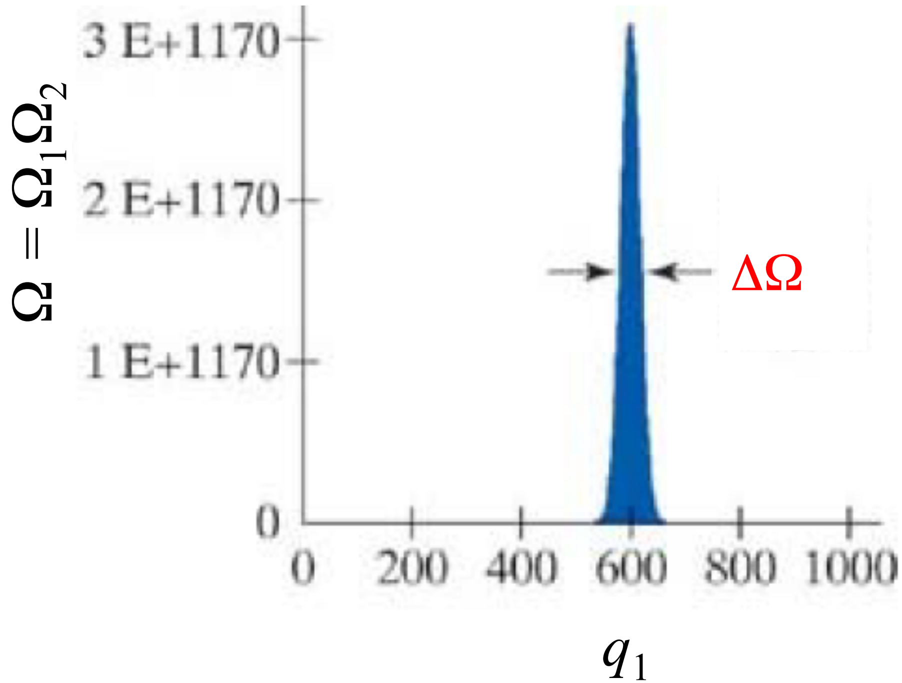


$$\langle q_1 \rangle = q_1^{\text{mp}}$$

$$\frac{\Delta q_1}{q_1^{\text{mp}}} \approx \frac{20}{60} = 0.33$$

Atente para a diminuição da largura relativa dos histogramas!

$N_1 = 3000$
$N_2 = 2000$
$q = 1000$



$$\langle q_1 \rangle = q_1^{\text{mp}}$$

$$\frac{\Delta q_1}{q_1^{\text{mp}}} \approx \frac{50}{600} = 0.083$$

– Sendo η o máximo entre N e q, demonstra-se que: $$\frac{\Delta q_1}{q_1^{\text{mp}}} \sim \eta^{-1/2}$$

– Não deixe de notar que o sistema ainda é **muito** pequeno (milhares de átomos), mas o número de microestados é **GIGANTESCO**. Como ilustração, observemos que o raio de um próton é $\sim 10^{-15}$ m, e o raio do universo é $\sim 10^{27}$ m. Assim, "caberiam" $\sim (10^{27}/10^{-15})^3 = 10^{126}$ prótons no universo.