



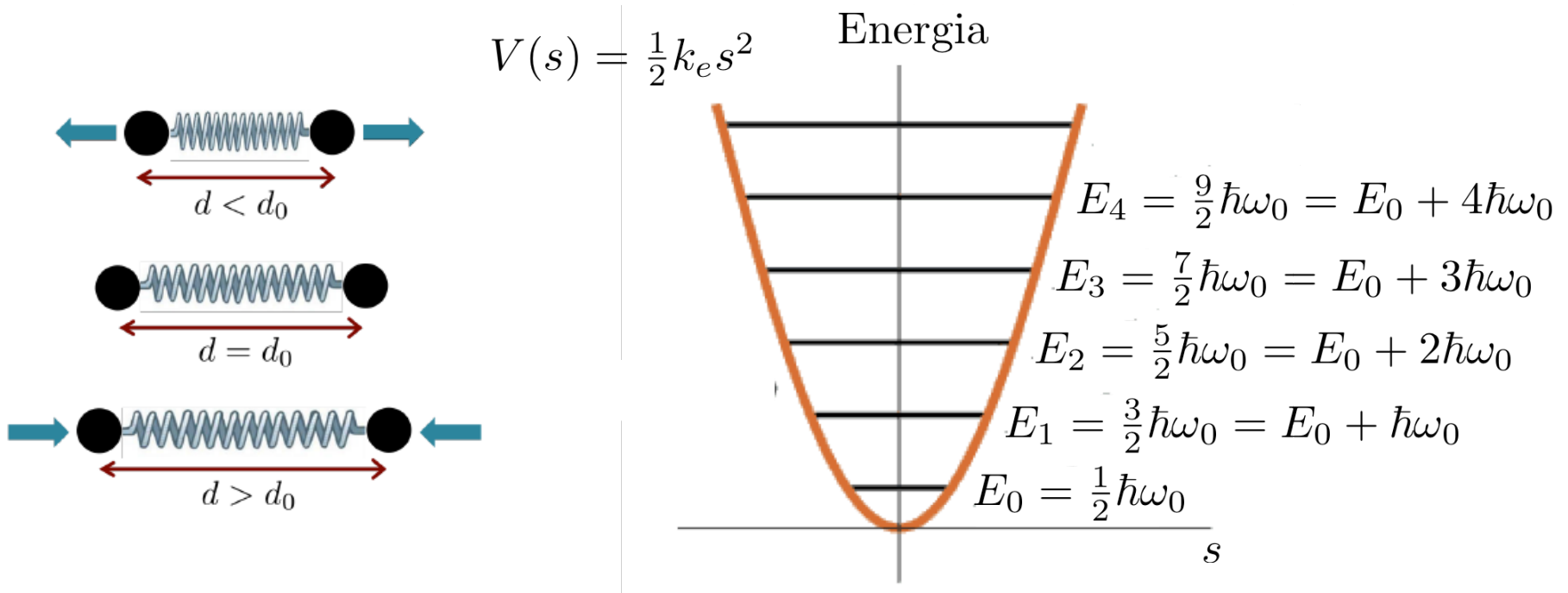
4300259 – Termodinâmica

Sólido de Einstein:

Microestados e Macroestados

Bibliografia principal: Chabay & Sherwood, *Matéria e Interações*, Vol. 1, Cap. 12, *Entropia: Limites do Possível*.

Quantização da Energia: Oscilador Harmônico Simples



Níveis de Energia do Oscilador Harmônico Quântico:

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

- Nível de energia mais baixo: $n = 0$, com $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$.
- Níveis de energia igualmente espaçados, $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_0$.
- $\hbar = h/2\pi$ é a constante de Planck reduzida (“h cortado”).

Convenções Importantes

– Os níveis de energia são $\varepsilon_n = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 + n\hbar\omega_0$. A constante $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$, chamada energia de ponto zero, não será relevante à discussão que realizaremos na Disciplina. Assim, iremos expressar a energia do oscilador *em relação ao nível mais baixo*, $E_n = \varepsilon_n - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$, isto é,

$$\boxed{E_n = n\hbar\omega_0} \quad \text{(energias em relação ao nível } \varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \text{)}$$

– As energias do oscilador são dadas por múltiplos da constante $\hbar\omega_0$, denominada *quantum* de energia. Assim, o nível mais baixo é $E_0 = 0$, o nível $E_1 = \hbar\omega_0$ tem um *quantum* de energia acima de E_0 , o nível $E_2 = 2\hbar\omega_0$ tem dois *quanta*, o nível $E_3 = 3\hbar\omega_0$ tem três *quanta*, etc.

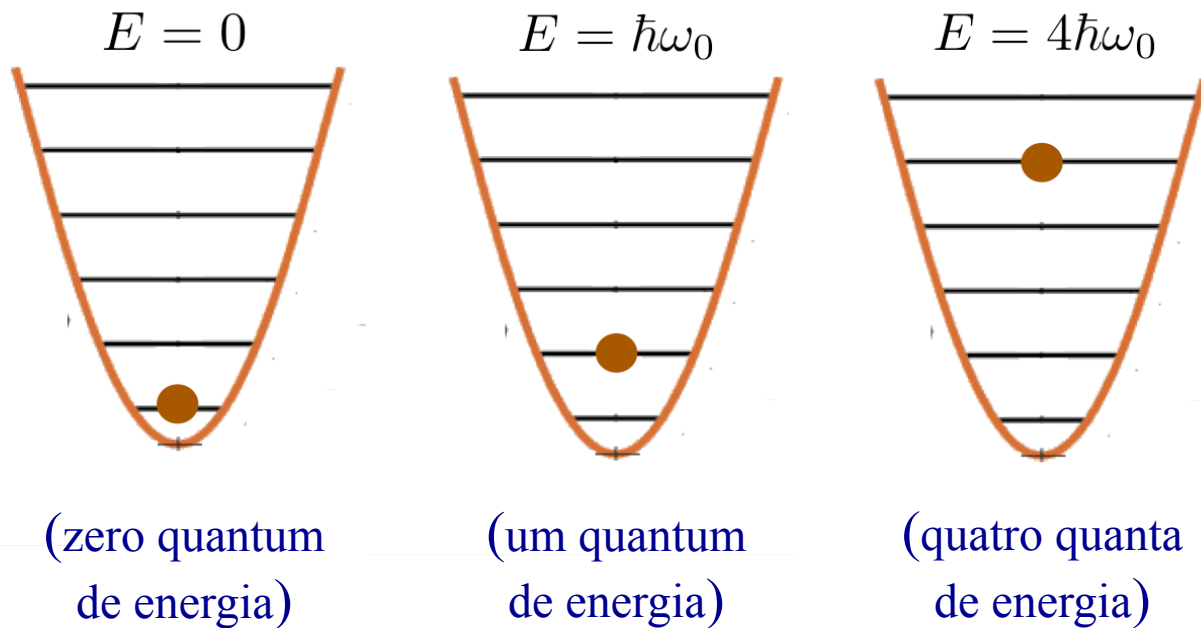
$$E_0 = 0 \quad \text{(zero quantum)}$$

$$E_1 = \hbar\omega_0 \quad \text{(um quantum)}$$

$$E_2 = 2\hbar\omega_0 \quad \text{(dois quanta)}$$

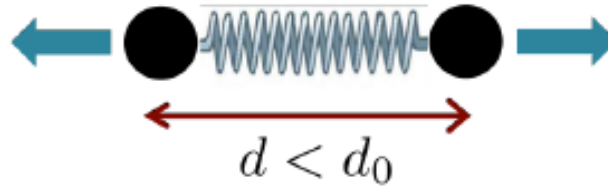
Convenções Importantes

– A energia do oscilador quântico será representada pelo diagrama abaixo, composto pela curva de energia potencial $V(s) = \frac{1}{2} k_e s^2$ (linha laranja), níveis de energia (linhas horizontais), e por um círculo que indica a energia do oscilador (em qual dos níveis o sistema se encontra):

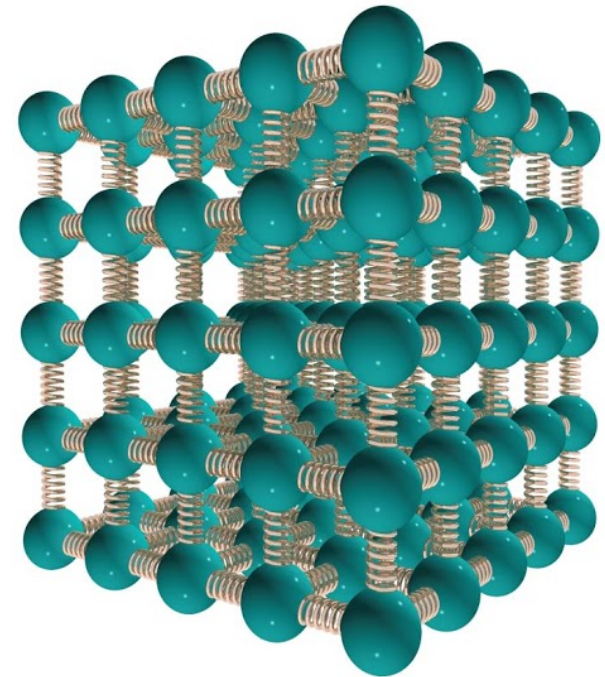


Sólido de Einstein

– Modelo de Molécula Diatômica: interação elétrica (restauradora) entre os átomos representada por uma mola:

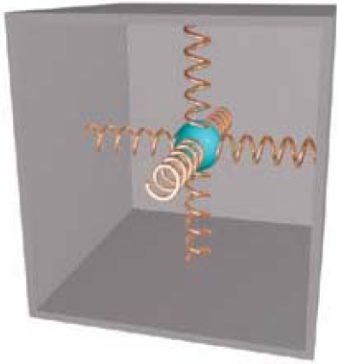


– Modelo de Sólido: tipicamente em metais, os átomos vibram em torno de posições médias que formam arranjos regulares. Um exemplo é mostrado na figura ao lado, na qual as posições médias dos átomos recaem sobre arestas de cubos (representação de esferas e molas):



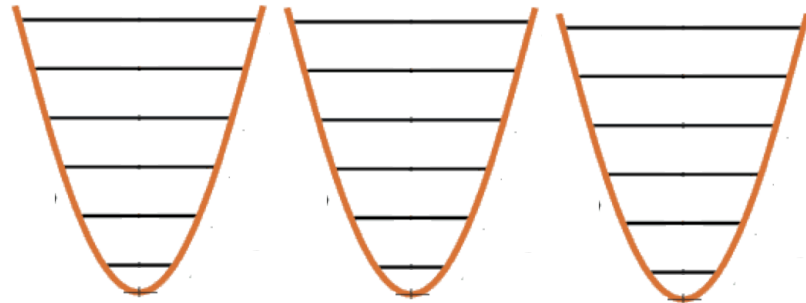
Sólido de Einstein

– No Modelo de Einstein, cada átomo é representado por um oscilador tridimensional (vibrando ao longo das direções cartesianas). Admite-se que as vibrações atômicas sejam *independentes*.



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

– Representação de um átomo no Sólido de Einstein:

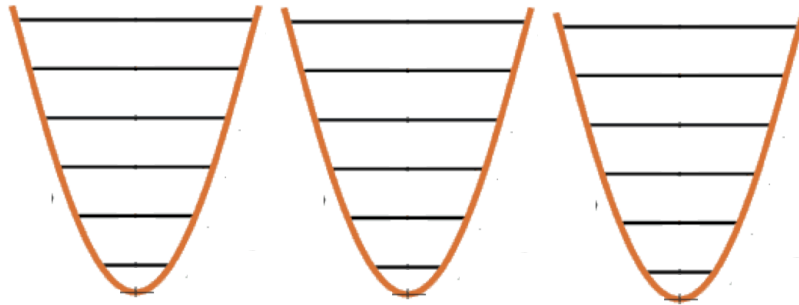


$$E = n_x \hbar \omega_0 + n_y \hbar \omega_0 + n_z \hbar \omega_0 \\ = \underbrace{(n_x + n_y + n_z)}_{\text{quanta associados às vibrações ao longo das direções } Ox, Oy, Oz} \hbar \omega_0 = \underbrace{N}_{\text{N é o número de quanta de energia do átomo}} \hbar \omega_0$$

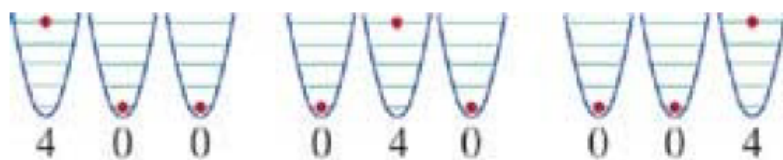
quanta associados às vibrações ao longo das direções Ox , Oy , Oz .

N é o número de quanta de energia do átomo

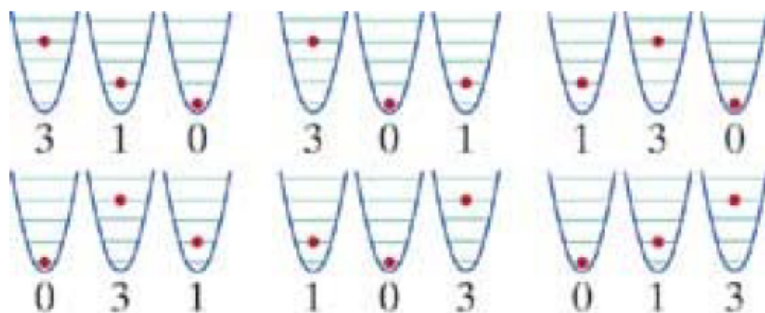
Exercício: Suponha que um átomo, representado por um sistema de três osciladores, tenha 4 quanta de energia. De quantas maneiras podemos distribuir essa energia entre os osciladores?



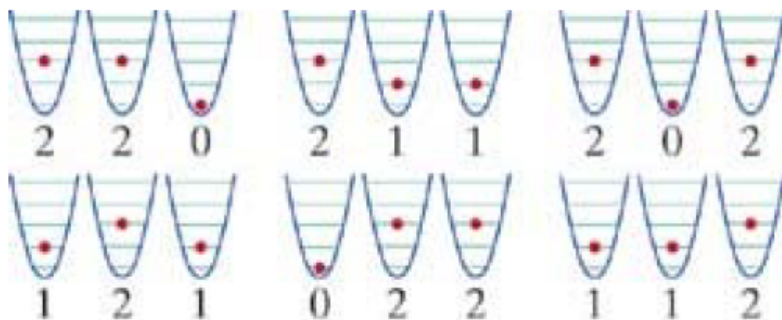
Uma resolução do tipo “força bruta”, consiste em verificar, termo a termo, todas as possibilidades. Denotando por (n_x, n_y, n_z) o número de quanta nos três osciladores, deveremos contabilizar todas as possibilidades compatíveis com a condição $n = n_x + n_y + n_z = 4$ (total de 4 quanta de energia no átomo). Existem as possibilidades $(4,0,0)$, $(0,4,0)$, $(0,0,4)$, $(3,1,0)$, $(3,0,1)$, etc. Graficamente:



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

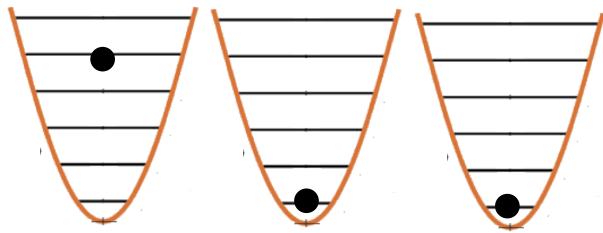


6 possibilidades com $n_{\max} = 3$ por oscilador



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

Total: 15 possibilidades

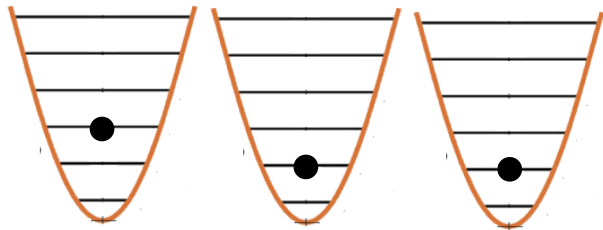


$$= \bullet \bullet \bullet \bullet \mid \mid$$

$$(4, 0, 0)$$

Sistema físico
(Sólido de Einstein):

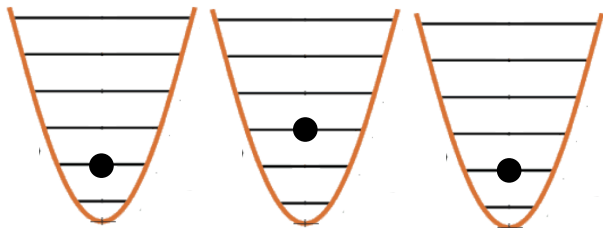
N osciladores
 q quanta



$$= \bullet \bullet \mid \bullet \mid \bullet$$

$$(2, 1, 1)$$

Representação por
separadores e esferas:



$$= \bullet \mid \bullet \bullet \mid \bullet$$

$$(1, 2, 1)$$

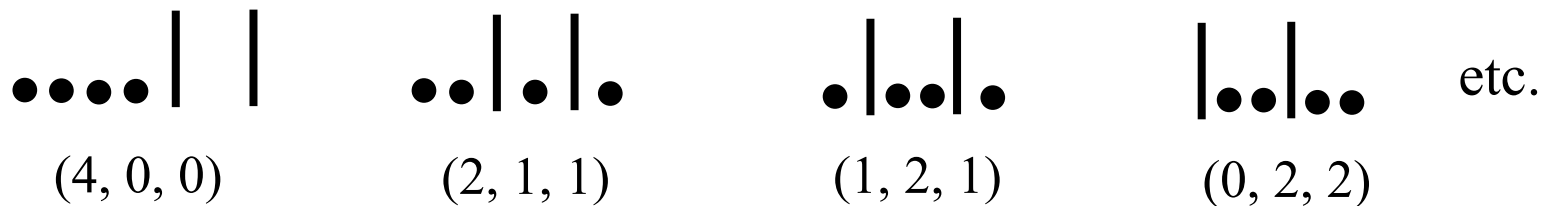
$(N - 1)$ separadores
 q esferas

- As $(N - 1 + q)!$ permutações dos objetos representa microestados.
- Há $(N - 1)!$ permutações redundantes de separadores.
- Há $q!$ Permutações redundantes de esferas.

$$\Omega = \frac{\text{no. de permutacoes dos objetos}}{\text{no. de permutacoes redundantes}} = \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!}$$

Um argumento mais geral consiste em observar que se trata de um problema semelhante a “quantas maneiras existem de acomodar 4 bolas iguais em 3 caixas”, situação em que geralmente recorreremos à análise combinatória.

Perceba que as possibilidades de distribuir q quanta de energia entre N osciladores podem ser representadas por q círculos e $(N - 1)$ separadores (barras). No exemplo de interesse, no qual $q = 4$ e $N = 3$, teremos:



Qualquer permutação dos objetos, q círculos e $(N - 1)$ barras, representa uma possibilidade. Porém, como os círculos e esferas são idênticos entre si, há muitas permutações redundantes (por exemplo, permutar barra com barra não muda nada). O número de possibilidades (Ω) será dado pelo número de permutações dos $(q + N - 1)$ objetos dividido pelo número de permutações redundantes:

$$\Omega = \frac{\text{no. de permutacoes dos objetos}}{\text{no. de permutacoes redundantes}} = \frac{(q+N-1)!}{q! (N-1)!}$$

No exemplo de interesse, $\Omega = (4+3-1)!/[4! (3-1)!] = 6!/[4! 2!] = 15$.

Exercício: De quantas maneiras podemos distribuir:

(a) 4 quanta entre 3 osciladores (1 átomo) ?

(b) 8 quanta entre 3 osciladores (1 átomo) ?

(c) 4 quanta entre 6 osciladores (2 átomos) ?

(d) 8 quanta entre 6 osciladores (2 átomos) ?

(a) 4 quanta entre 3 osciladores (1 átomo) ?

$$q = 4 \text{ e } N = 3 : \quad \Omega = \frac{(q+N-1)!}{q! (N-1)!} = \frac{6!}{4! 2!} = 15$$

(b) 8 quanta entre 3 osciladores (1 átomo) ?

$$\Omega = \frac{10!}{8! 2!} = 45$$

(c) 4 quanta entre 6 osciladores (2 átomos) ?

$$\Omega = \frac{9!}{4! 5!} = 126$$

(d) 8 quanta entre 6 osciladores (2 átomos) ?

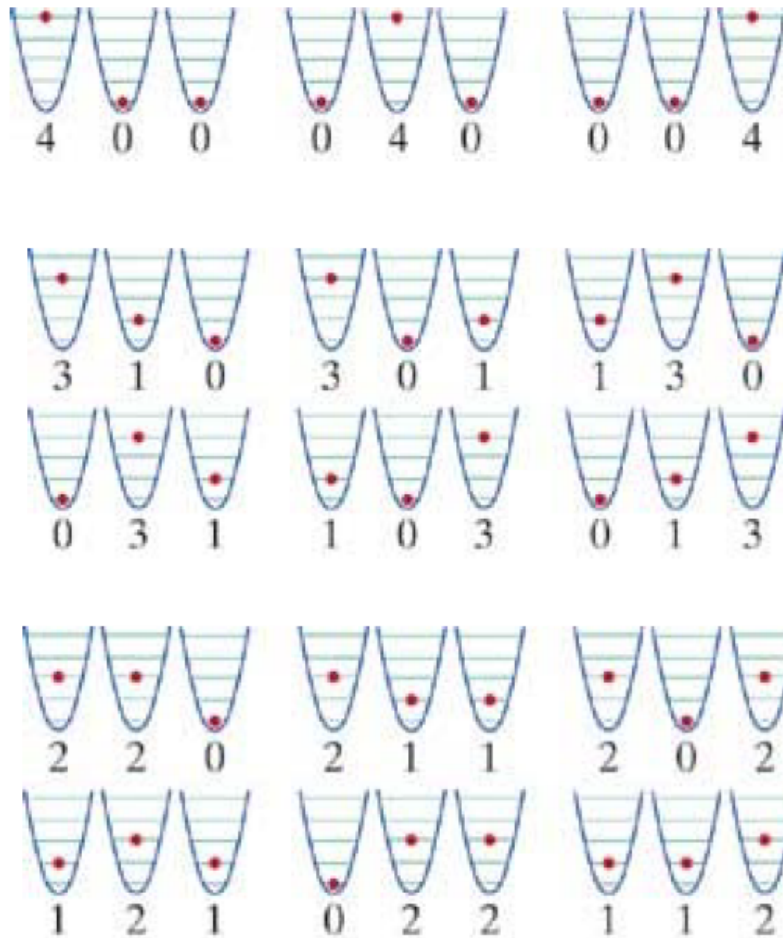
$$\Omega = \frac{13!}{8! 5!} = 1287$$

Importante: Note que Ω cresce significativamente quando aumentamos q ou N , e ainda mais significativamente quando aumentamos q e N mantendo a densidade de energia $q\hbar\omega_0/N$ constante.

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 $U = q\hbar\omega_0$.

– **Exemplo: Distribuição da Energia.** Se definimos 1 átomo como sistema de interesse, a condição $U = 4\hbar\omega_0$ (energia interna igual a 4 quanta) define um *macroestado* do átomo. Todos os arranjos dos quanta entre os osciladores compatíveis com esta condição são *microestados*.

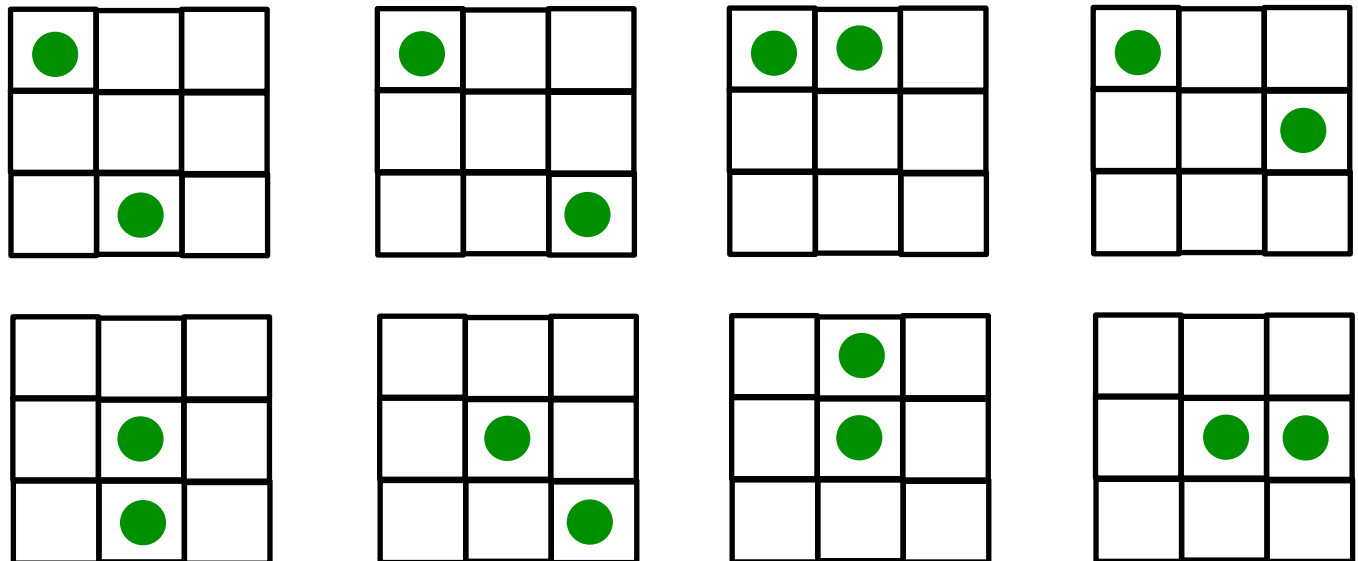


$\Omega = 15$ microestados

– **Exemplo: Distribuição das Posições.** Vamos construir um modelo simplificado de gás ideal, denominado *gás de rede*. O volume do gás é subdividido em N células (sítios), onde podem ser acomodadas q partículas não interagentes. Como as partículas colidem elasticamente quando muito próximas (no gás ideal), admite-se que duas partículas não podem ocupar o mesmo sítio (no gás de rede).

Definimos um *macroestado* do gás de rede com N sítios especificando seu número de partículas (q). Todas as combinações (permitidas) para as q partículas nos N sítios definem *microestados*:

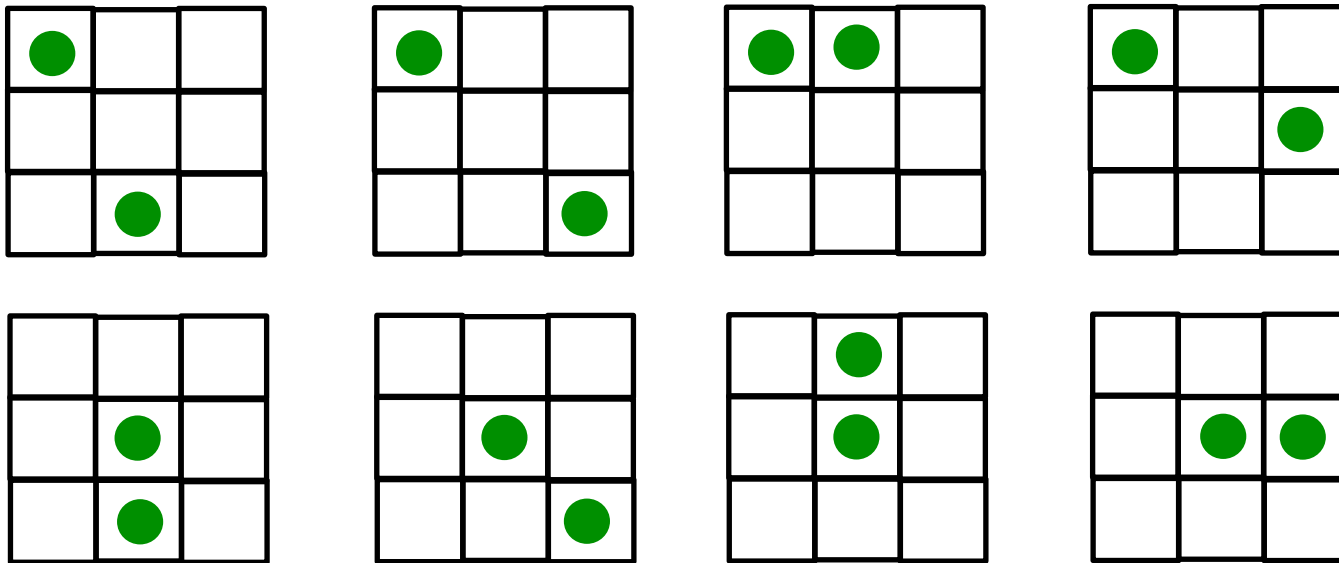
Exemplos de microestados para $N = 9$ e $q = 2$.



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

$$= 36$$

Macroestados do Gás de Rede. N sítios (células) e q partículas.



- Há q células ocupadas e $(N - q)$ células vazias.
- Há $N!$ Permutações de células (vazias ou ocupadas).
- Há $(N - q)!$ permutações redundantes de células vazias e $q!$ permutações redundantes de células ocupadas.

No. de microestados do gás de rede:
$$\Omega = \frac{N!}{q! (N - q)!}$$

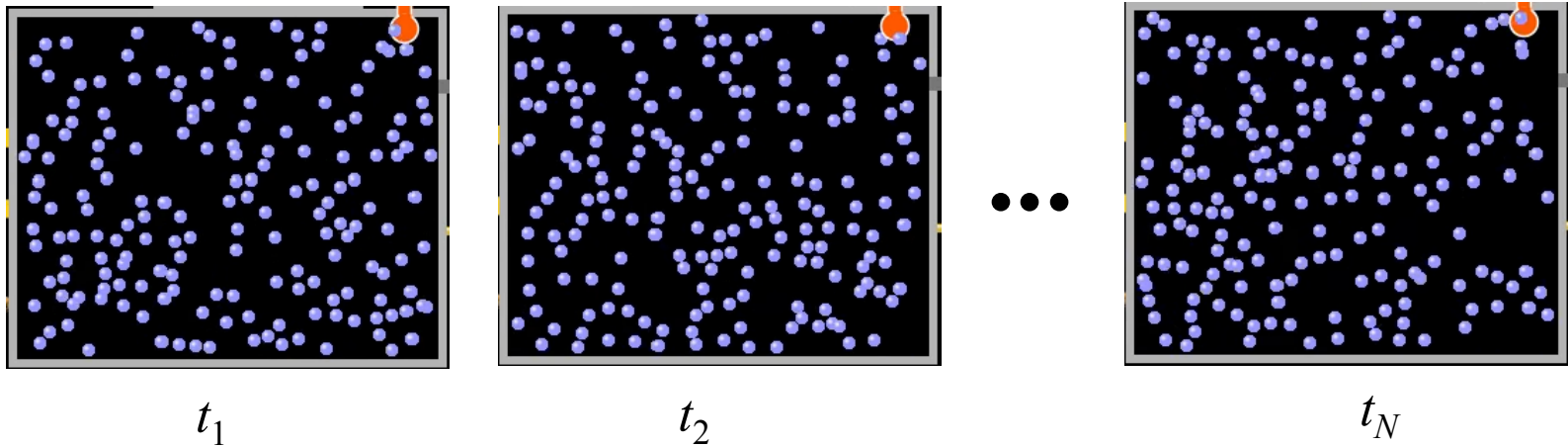
Postulado (Suposição) Fundamental da Física Estatística:

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 Ω 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.

1) Tomando vários ($N \gg \gg 1$) instantâneos de 1 sistema, podemos calcular a probabilidade de um microestado qualquer a partir de sua ocorrência, n/N .



2) Tomando 1 instantâneo de uma grande coleção ($N \gg \gg 1$) de cópias do sistema (*ensemble*), podemos calcular a probabilidade de um microestado qualquer a partir de sua ocorrência, n/N .

