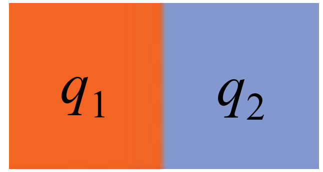
4300259 – Termoestatística

Equilíbrio Térmico



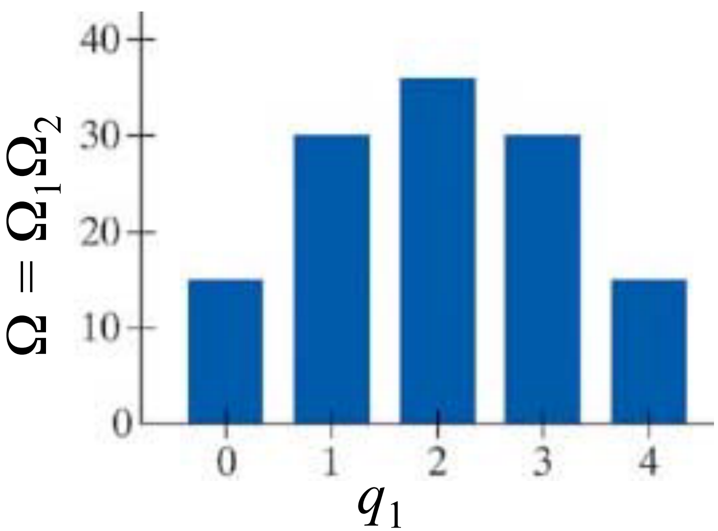
q_1	q_2	Ω_1	Ω_2	Ω
0	4	1	15	15
1	3	3	10	30
2	2	6	6	36
3	1	10	3	30
4	0	15	1	15

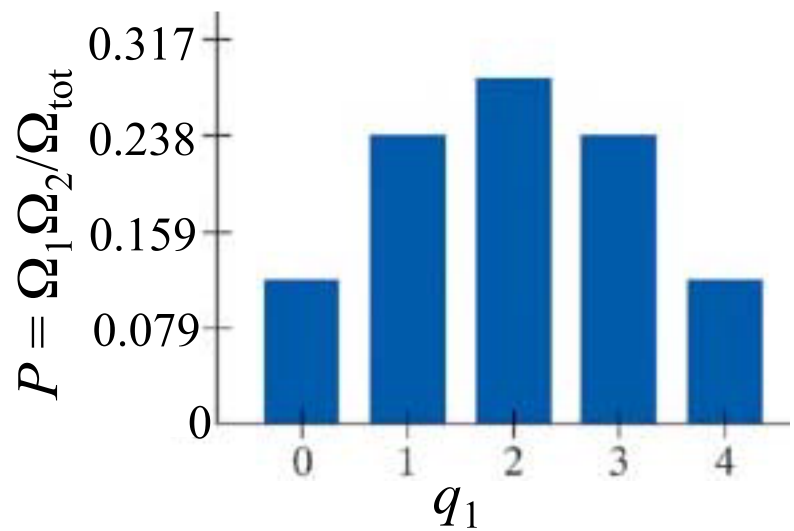
$$q_2 = q - q_1$$

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

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

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





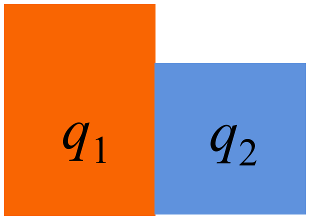
Nanoblocos em Contato Térmico:

– 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.

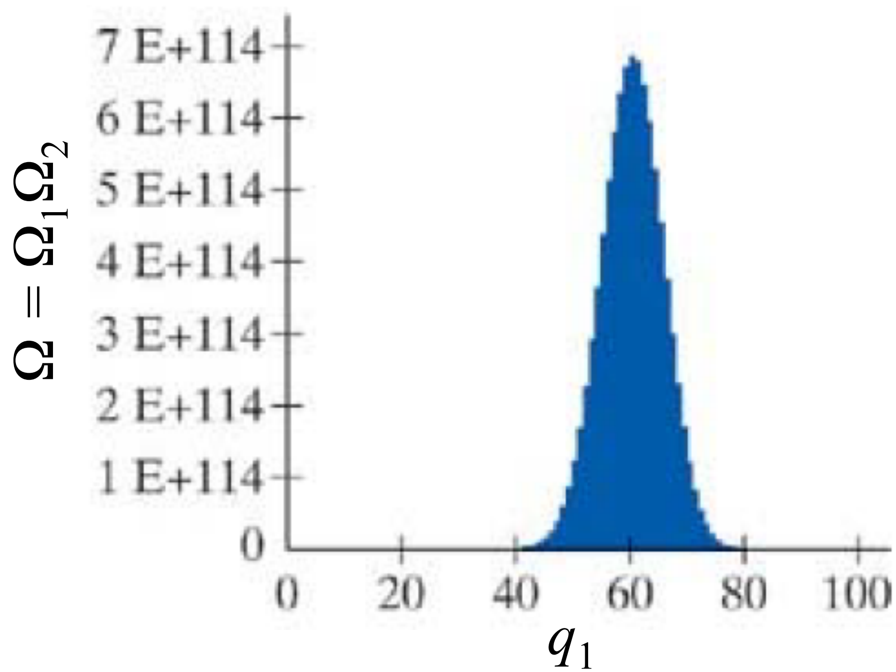
– Uma pequena melhoria consiste em utilizar nanopartículas. Assim, vamos tomar um sistema formado por dois "blocos", um dos quais com 100 átomos (N_1 = 300 osciladores), e o outro com 67 átomos (201 osciladores, mas, por simplicidade, $N_2 = 200$).

– 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.



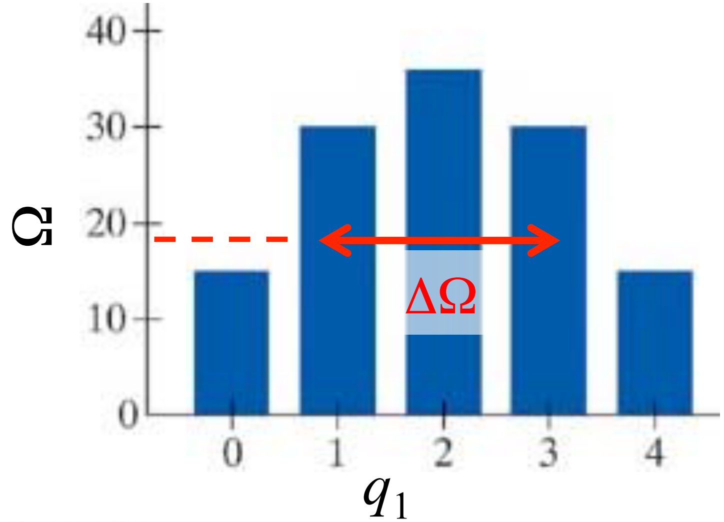
q_1	$q_2 = (100 - q_1)$	$\Omega_1 = \dfrac{(q_1 + 300 - 1)!}{q_1!(300-1)!}$	$\Omega_2 = \dfrac{(q_2 + 200 - 1)!}{q_2!(200-1)!}$	Total # of Ways $\Omega_1\Omega_2$
0	100	1	2.772 E+81	2.772 E+81
1	99	300	9.271 E+80	2.781 E+83
2	98	4.515 E+04	3.080 E+80	1.391 E+85
3	97	4.545 E+06	1.016 E+80	4.619 E+86
4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



Não deixe de perceber: 7×10^{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}.

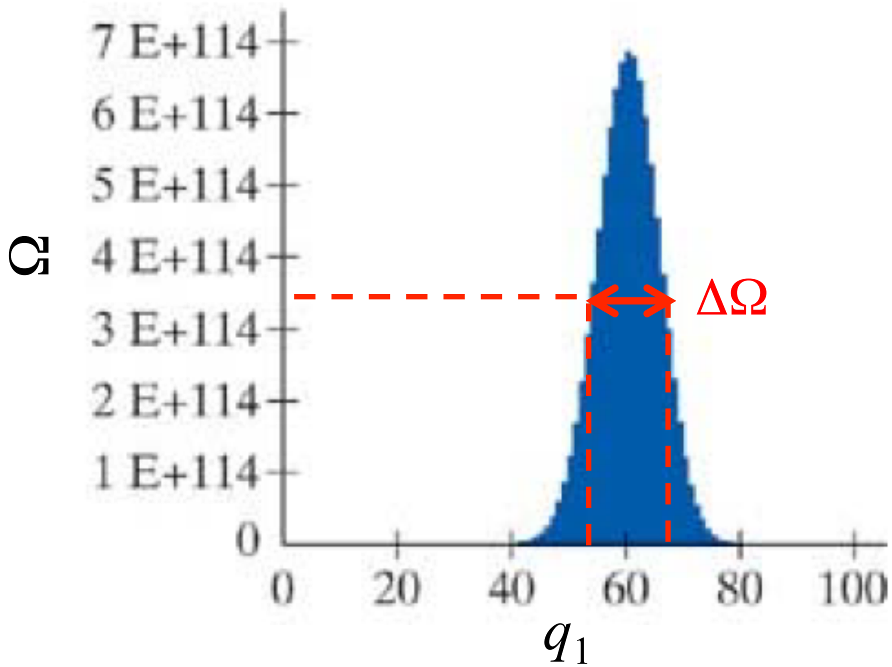
$N_1 = 3$
$N_2 = 3$
$q = 4$



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

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

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

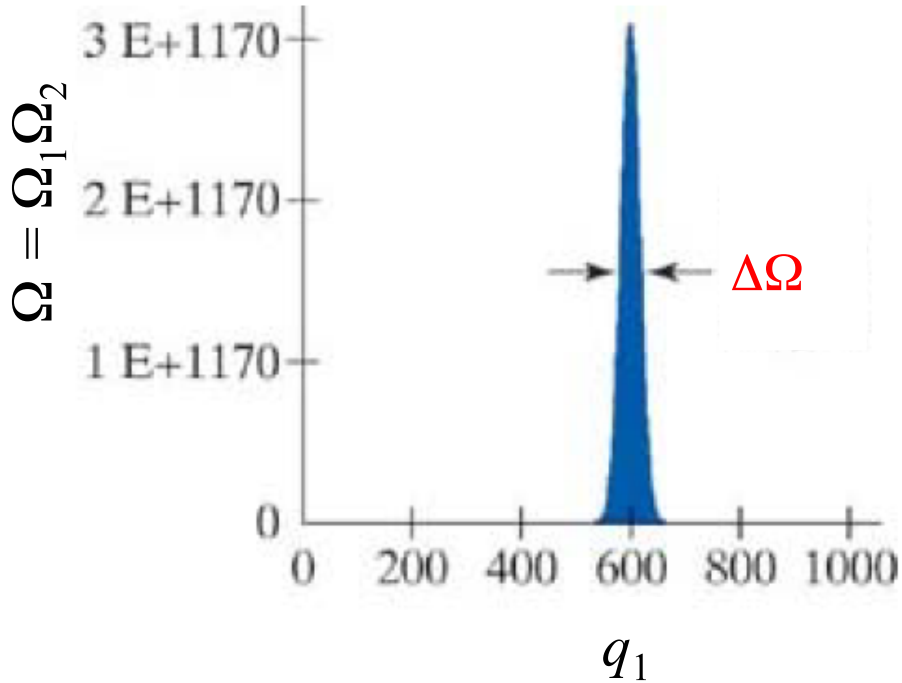


$$\langle q_1 \rangle = q_1^{\text{mp}}$$

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

Atente para a diminuição da largura relativa dos histogramas!

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



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

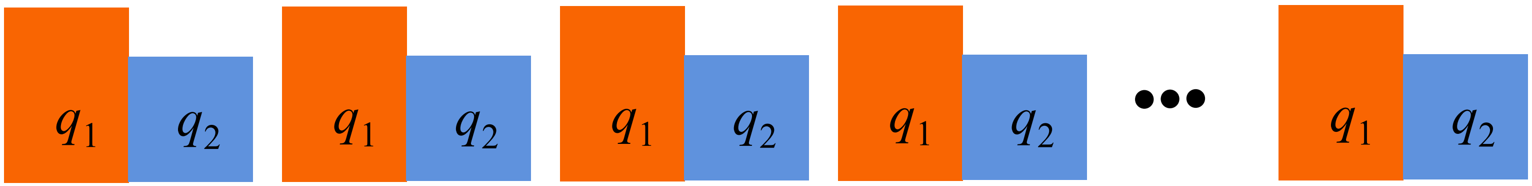
$$\frac{\Delta q_1}{q_1^{\mathrm{mp}}} \approx \frac{50}{600} = 0.083$$

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

– 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.

Entendendo as Probabilidades dos Macroestados

– O ponto de vista usual da Física Estatística é admitir a existência de uma grande coleção, denominada *ensemble*, de sistemas idênticos.

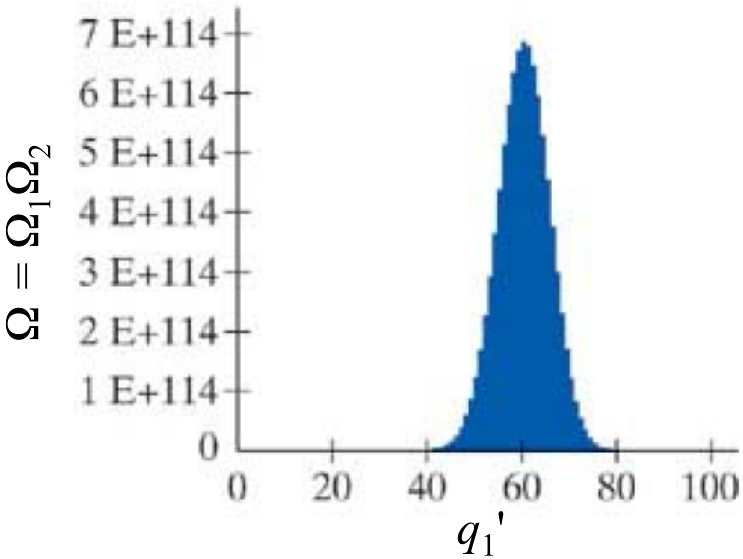


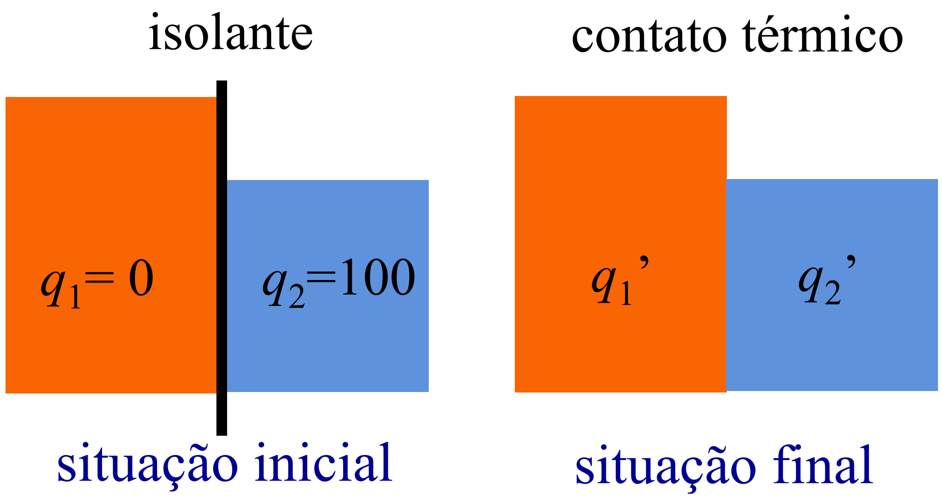
– Assim, os histogramas representam o resultado de um *grande* número de experimentos – um para cada sistema do ensemble – medindo a energia $q_1\hbar\omega_0$ do bloco 1.

– Caso tenhamos $q \sim 10^{24}$ e $N \sim 10^{24}$, razoável para um objeto macroscópico, a largura relativa da distribuição será $\Delta q_1/q_1^{\mathrm{mp}} \sim 10^{-12}$.

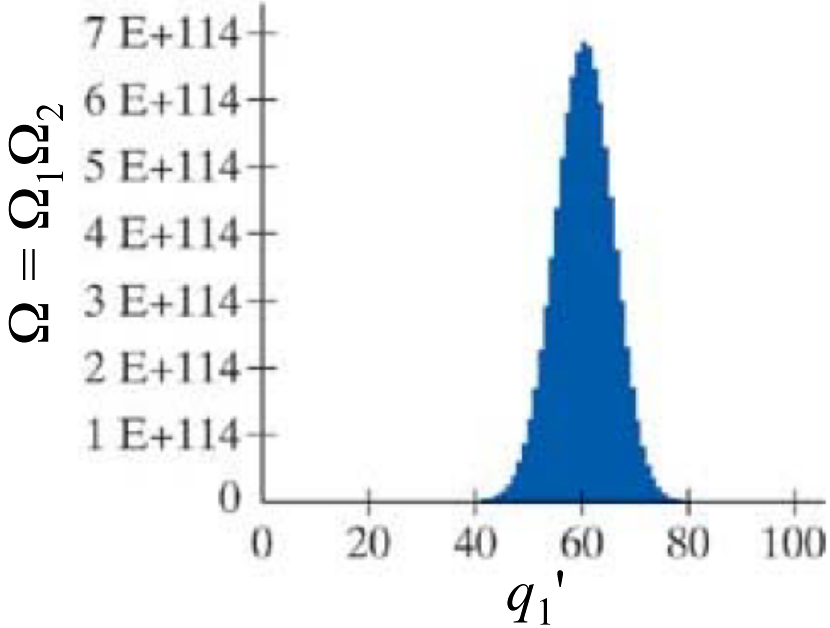
– Isso significa que, na prática, o único macroestado observado seria q_1^{mp}, por ser *enormemente mais provável* que os demais. Em outras palavras, “o mais provável é a única real possibilidade”.

Exercício: Retome o exemplo de dois blocos com N_1 = 300 e N_2 = 200 osciladores, contendo q = 100 quanta de energia. Desta vez, vamos admitir que, inicialmente, haja um isolante térmico ideal entre os blocos, com 100 quanta no bloco 2. Se o isolante for retirado, os blocos entrarão em *equilíbrio térmico* após algum tempo (estando sempre isolados do entorno).





(a) Na situação final, estime as densidades de energia por oscilador (E/N) em cada bloco, no macroestado mais provável. (b) Estime a probabilidade relativa entre os macroestados q_1' = 0 e q_1' = 60 na situação final, isto é, $P(q_1'=0)/P(q_1'=60)$. Embora não seja legível na escala do gráfico de histogramas, $\Omega(q_1'=0) = 2.77\times10^{81}$.



(a) No gráfico de histogramas, é imediato notar que o macroestado mais provável é q_1' = 60 quanta no bloco 1 (40 no bloco 2). Assim:

$$\frac{E_1}{N_1} = \hbar\omega_0 \frac{60}{300} = \frac{1}{5}\hbar\omega_0$$

$$\frac{E_2}{N_2} = \hbar\omega_0 \frac{40}{200} = \frac{1}{5}\hbar\omega_0$$

(b) Uma vez que o número de microestados compatíveis com o macroestado q_1'=0 é $\Omega(q_1'=0) = 2.77\times10^{81}$, e que a leitura do gráfico indica $q_1' = q_1'^{mp} = 60$, com $\Omega(q_1'=60) \approx 7\times10^{114}$, a probabilidade relativa será:

$$\frac{P(q_1'=0)}{P(q_1'=60)} = \frac{\Omega(q_1'=0)}{\Omega_{\text{tot}}}\frac{\Omega_{\text{tot}}}{\Omega(q_1'=60)}$$

$$= \frac{\Omega(q_1'=0)}{\Omega(q_1'=60)} \approx \frac{2.77\times10^{81}}{7\times10^{114}} \approx 4\times10^{-34}$$

Equilíbrio Térmico

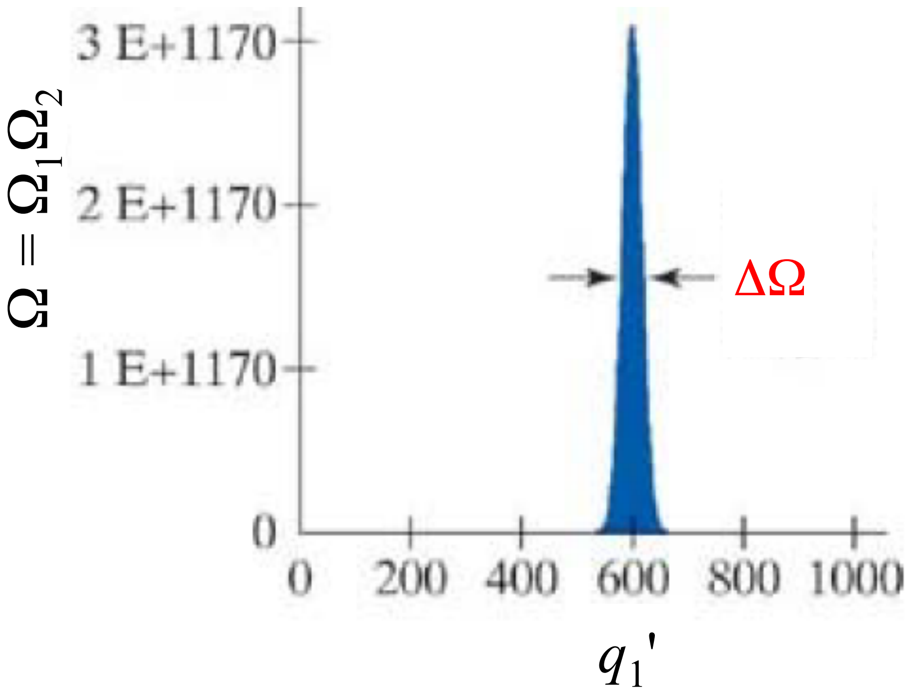
– Na situação inicial, cada bloco encontrava-se em equilíbrio. Porém, o isolamento térmico limitava o número de microestados acessíveis a $\Omega = \Omega_1(q_1{=}0) \times \Omega_2(q_2{=}100) = 2.77\times10^{81}$.

– A situação de contato térmico entre os blocos amplia enormemente o número de microestados acessíveis, pois a energia passa a transitar entre os blocos. Estimando a área total dos histogramas, teremos, após o contato térmico, $\Omega_{tot} \approx \frac{1}{2}\,(80 - 40)\; 7\times10^{114} = 1.4\times10^{115}$ (aplicar a fórmula para $N = 500$ osciladores e $q = 100$ quanta seria inviável sem o auxílio de um computador).

– Como *o número* de microestados compatíveis com macroestados em torno de q_1'$= 60$ é *muito maior*, é essencialmente impossível observar o sistema, após o contato térmico, com energias q_1'< 40 ou q_1'$ > 80$.

– Os macroestados com probabilidades apreciáveis têm densidades de energia semelhantes nos dois blocos, $q_1'\hbar\omega_0/N_1 \approx q_2'\hbar\omega_0/N_2 \approx 1/5\ \hbar\omega_0$.

Equilíbrio Térmico



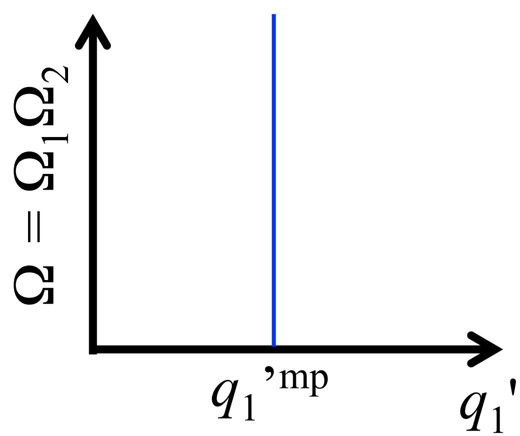
– Poderíamos repetir a discussão anterior para o caso N_1 = 3000, N_2 = 2000, e q = 1000. Os argumentos seriam essencialmente os mesmos, havendo apenas uma diferença significativa: *a distribuição seria mais estreita*. Haveria, em termos relativos ($\Delta q_1'/q_1'^{mp}$), um número menor de macroestados com probabilidades apreciáveis em torno de $q_1'^{mp} = 600$.

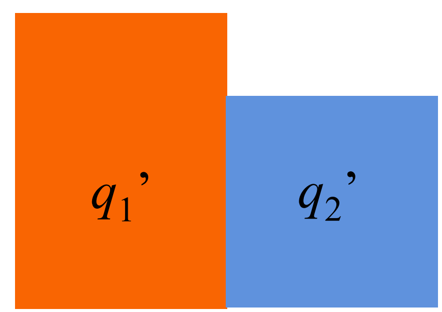
– Em particular, a afirmação sobre densidades de energia semelhantes nos dois blocos, $q_1'\hbar\omega_0/N_1 \approx q_2'\hbar\omega_0/N_2 \approx 1/5\ \hbar\omega_0$, é válida com maior precisão, pois a distribuição é mais estreita.

Equilíbrio Térmico: Sistema Macroscópico

– No caso do sistema macroscópico, $q \sim 10^{24}$ e $N \sim 10^{24}$, para o qual, $\Delta q_1/q_1^{\mathrm{mp}} \sim 10^{-12}$, existe, na prática, apenas a possibilidade de observar o macroestado mais provável (para perceber a largura da distribuição, seria necessário medir a energia com cerca de 12 ou 13 algarismos significativos!).

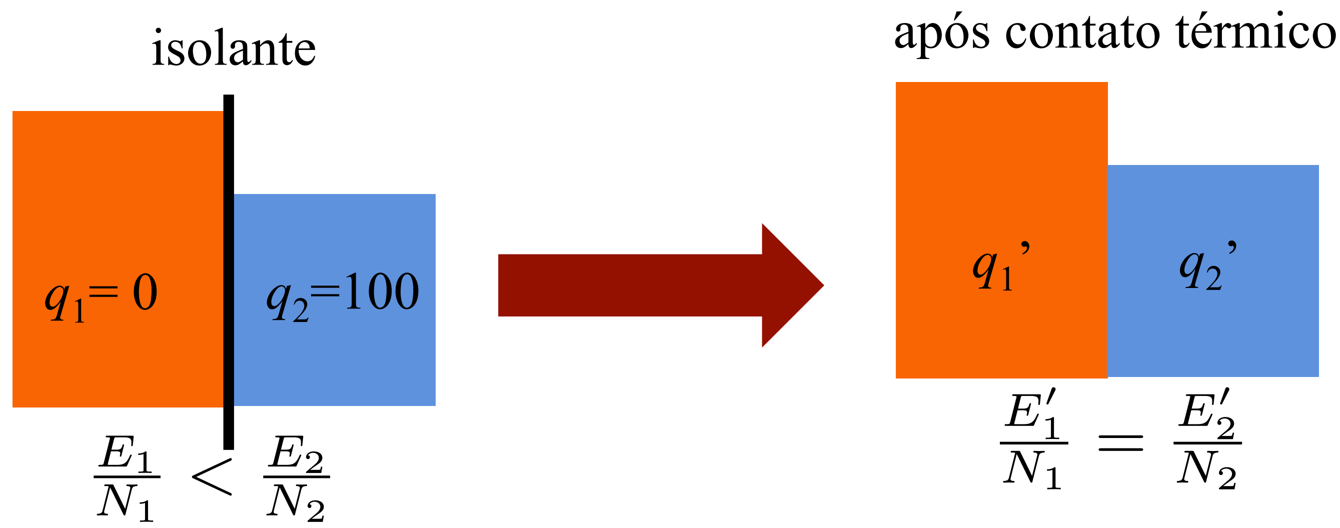
– Na situação final, as densidades de energia seriam iguais nos dois blocos, isto é, $q_1'\hbar\omega_0/N_1 = q_2'\hbar\omega_0/N_2$. Essa situação caracteriza o *equilíbrio térmico* entre os blocos macroscópicos.





$$\frac{E_1'}{N_1} = \frac{E_2'}{N_2}$$

Equilíbrio Térmico: Sistema Macroscópico

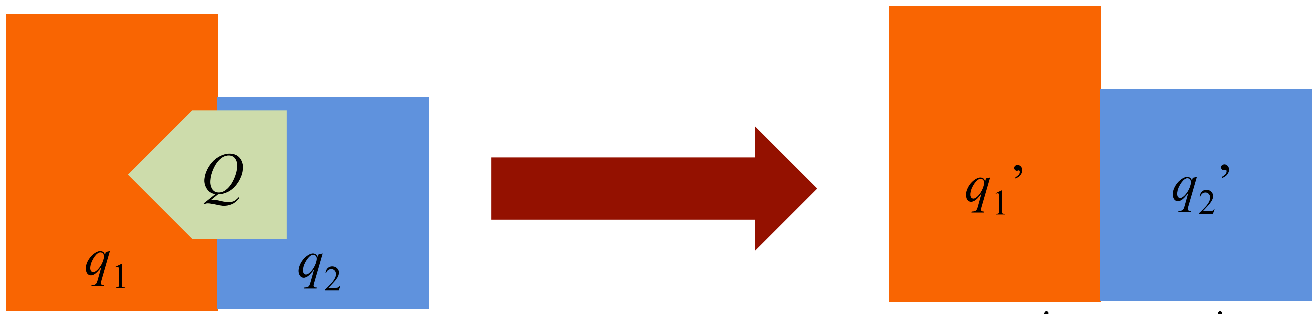


– Imediatamente após a retirada do isolante, há mais energia por oscilador (ou por átomo) no bloco 2. Isso estabelece um sentido preferencial do trânsito de energia, do bloco 2 para o bloco 1 ($2 \rightarrow 1$).

– Uma vez atingido o equilíbrio térmico, a energia pode transitar nos dois sentidos, $2 \rightarrow 1$ ou $1 \rightarrow 2$, com igual probabilidade, pois as densidades de energia por oscilador (ou por átomo) são iguais. Dessa forma, as densidades $E_1'/N_1 = E_2'/N_2$ não mais se alteram.

Equilíbrio Térmico: Sistema Macroscópico

antes do equilíbrio | após o equilíbrio



$$\frac{E_1}{N_1} < \frac{E_2}{N_2} \qquad\qquad \frac{E_1'}{N_1} = \frac{E_2'}{N_2}$$

– Segundo a Termodinâmica, o contato térmico entre os blocos resulta em trânsito de *calor* do corpo de temperatura mais alta para o de temperatura mais baixa, até que as *temperaturas sejam iguais*.

– Assim, poderemos associar a energia que se redistribui entre os blocos (aumentando o número de microestados acessíveis) ao calor.

– A densidade de energia por oscilador (ou por átomo), que também podemos denominar energia média por oscilador (ou por átomo), deverá estar relacionada à temperatura: $T \propto E/N = \langle E \rangle$.