

QFL 404 Físico-Química IV

Distribuição de Boltzmann e base estatística da entropia

Pode ser mostrado matematicamente que a distribuição com o maior valor de W , a chamada distribuição mais provável, é aquela na qual a população obedece à distribuição de Boltzmann:

$$n_i = n_0 e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$

Duas implicações: (1) Essa distribuição prediz que à medida que o nível de energia aumenta, sua população correspondente diminui; (2) A população de um nível de energia ε_i somente será significativo se $\varepsilon_i \leq k_B T$. Se $\varepsilon_i > k_B T$ o termo exponencial será muito pequeno de modo que a população será muito pequena.

1. Para um dado sistema para a qual a Distribuição de Boltzmann se aplica, os 5 primeiros níveis de energia molecular permitidos são $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = 1,106 \times 10^{-20}$ J, $\varepsilon_2 = 2,212 \times 10^{-20}$ J, $\varepsilon_3 = 3,318 \times 10^{-20}$ J, $\varepsilon_4 = 4,424 \times 10^{-20}$ J, respectivamente.

(a) Calcule $e^{-\varepsilon_i/k_B T}$ para cada um dos 5 níveis quando o sistema está a 300 K e 500 K.

(b) Calcule $\sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$ para ambas as temperaturas.

(c) Determine a porcentagem de moléculas em cada nível, em ambas as temperaturas. Faça um gráfico de barras da população em função do nível de energia para ambas as temperaturas e discuta.

2) Oito partículas distinguíveis com uma energia total igual a 4 (unidades arbitrárias) podem ocupar níveis de energia com 0, 1, 2, 3 e 4 ua. (a) Escreva todas as possíveis configurações e determine o peso de cada uma. (b) Qual é o macroestado mais provável? (c) Calcule a entropia do estado mais provável.

3) A entropia de um certo sólido cristalino é $3,68 \times 10^{-4} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 1 K. Calcule W e compare-o com o correspondente a 0 K. Discuta.