

Entropia: limites sobre o possível

IRREVERSIBILIDADE

Uma caneta repousando sobre uma mesa não pula subitamente para cima, apesar do fato de que há muita energia na mesa sob a forma de energia cinética e potencial microscópica. Por que isso não acontece? Não representaria uma violação do Princípio da Energia se houvesse um fluxo de energia da mesa para a caneta. De fato, se ao invés de uma caneta você colocasse um único átomo sobre a mesa, em temperatura ambiente, ele em média obteria tanta energia da mesa que poderia saltar milhares de metros para cima (se não houvesse ar ou outros obstáculos no caminho). Este capítulo lida com a análise estatística da energia microscópica que impõe limites sobre o que é possível.

O que é temperatura?

Encontramos repetidas vezes uma conexão entre a temperatura de um objeto e o movimento médio dos átomos que o compõem, mas nossa compreensão do significado e do papel da temperatura está incompleto. Qual é a relação quantitativa entre temperatura e energia microscópica?

Por que a energia flui do quente para o frio?

Quando dois blocos em diferentes temperaturas são postos em contato, observamos que a energia flui do bloco mais quente para o bloco mais frio (figura 12.1). Podemos entender isso de forma aproximada. A energia média dos átomos no bloco mais quente é maior que a energia média dos átomos no bloco mais frio. Na região da interface, onde os átomos dos dois blocos estão em contato, parece mais provável que um átomo do bloco mais quente perca energia ao invés de ganhá-la ao colidir com um átomo do bloco mais frio.

Figura 12.1 Observamos que a energia flui de um objeto mais quente para um objeto mais frio.

A energia não poderia fluir no sentido contrário? Afinal, algumas vezes pode ocorrer que um átomo específico no bloco mais frio possua uma energia muito maior que a média. Nesse caso a energia seria transferida do bloco mais frio para o bloco mais quente (figura 12.2).

Figura 12.2 Poderia a energia ser transferida do objeto mais frio para o mais quente?

Esse movimento da energia “morro acima” parece improvável, mas quanto? Deveríamos ocasionalmente observar um bloco quente tornar-se mais quente quando posto em contato com um bloco frio? Se você colocar um cubo de gelo na sua bebida, poderia ela tornar-se mais quente e o bloco de gelo tornar-se mais frio? Isso não violaria a conservação da energia, porque a energia total dos dois objetos ainda seria a mesma. Então que princípio físico seria violado?

Por que as coisas esgotam-se?

Uma questão relacionada, e muito profunda, tem a ver com a “reversibilidade” dos processos. As interações físicas fundamentais parecem ser completamente “reversíveis” no seguinte sentido técnico de física: filme uma partícula alfa sendo espalhada pelo núcleo de um átomo de ouro, e depois exiba o filme para frente ou para trás. Ambas as exibições parecem inteiramente razoáveis. Em comparação, filme uma bola quicando

no chão com altura decrescente a cada pulo, e exiba o filme para frente ou para trás. O filme ao contrário parece tolo: você vê uma bola saltando cada vez mais alto a cada pulo! Esse movimento violaria a conservação da energia? Não necessariamente. Seria possível que os átomos no chão em média cedessem energia para a bola, e que o chão esfriasse como resultado da perda contínua de energia. Então que princípio físico é violando por um processo representado pelo filme ao contrário?

Modelos estatísticos

Este capítulo aborda essas questões aplicando ideias probabilísticas e estatísticas ao comportamento de sistemas. Esse assunto é conhecido como “mecânica estatística”. Primeiramente aplicaremos a mecânica estatística a um modelo simples de um sólido, e descobriremos que podemos ir surpreendentemente longe com apenas uns poucos conceitos novos. Os principais conceitos que desenvolveremos para o caso específico de um sólido aplicam-se em geral a uma grande variedade de sistemas.

Como saberemos se nosso modelo estatístico explica alguma coisa? Nosso critério para compreensão é se as previsões de nosso modelo microscópico concordam com medidas de sistemas macroscópicos, tais como medidas de capacidade térmica (a quantidade de energia requerida para elevar a temperatura de um objeto em um grau.)

UM MODELO ESTATÍSTICO DOS SÓLIDOS

Mencionamos em capítulos anteriores que as interações entre os átomos em um sólido são de natureza elétrica, mas um modelo detalhado para elas envolve a mecânica quântica. A função energia potencial de interação encontrada no capítulo 7 fornece uma descrição razoavelmente precisa dessas interações. Em virtude da semelhança entre essa função e a curva de energia potencial para um oscilador harmônico (uma massa presa a uma mola), em capítulos anteriores modelamos um sólido como um grande número de pequenas massas (os átomos) conectados aos seus vizinhos por molas (as ligações interatômicas), como mostrado na figura 12.3. Esse modelo nos permitiu compreender qualitativamente como os sólidos interagem com outros objetos. Agora gostaríamos de usar esse modelo para fazer perguntas quantitativas sobre a distribuição de energia em um sólido.

Figura 12.3 O modelo familiar de um sólido como bolas com massa conectadas por molas.

Neste capítulo nos concentramos em calcular qual seria a probabilidade de uma distribuição particular de velocidades e energias em um sólido. Fazemos isso para um sólido porque ocorre de ser mais fácil calcular probabilidades para um modelo simples de um sólido do que para um gás ou um líquido. Os átomos em um sólido são praticamente fixos em suas posições, de modo que não temos que considerar quão prováveis podem ser os diferentes arranjos espaciais (ao contrário da situação em um gás). Raciocinar sobre a distribuição de energia em um sólido também nos permitirá extrair conclusões sobre a transferência de energia térmica de um objeto sólido para outro.

O modelo de Einstein para um sólido

Como nosso objetivo é calcular a probabilidade de distribuições particulares de energia entre os átomos, podemos simplificar ainda mais nosso modelo de um sólido. Podemos pensar em cada átomo como se movendo independentemente de seus vizinhos, como se fossem conectados a paredes rígidas ao invés de a outros átomos (figura 12.4). É claro que em um sólido real a energia é trocada entre átomos vizinhos. Entretanto, para abordar nossas perguntas presentes não precisamos nos preocupar com o mecanismo de troca de energia entre os átomos, já que nos concentraremos em calcular probabilidades para várias distribuições de energia entre os átomos de um sólido.

Figura 12.4 Um único átomo pode oscilar em três dimensões. Simplificamos nosso modelo supondo que cada átomo move-se independentemente dos átomos circundantes – efetivamente, que está conectado a paredes rígidas ao invés de átomos.

Esse é um tipo de modelo diferente daqueles que construímos até aqui, porque esse modelo muito simples não nos permitiria prever em detalhe a dinâmica de cada átomo em um sólido, nem perguntar quanto tempo levaria para que a energia fluísse de um extremo do sólido até o outro. De fato, não poderia haver propagação do som em um tal sólido, com suas “paredes rígidas”. O modelo não iluminará os detalhes de um processo, mas de fato nos permite fazer perguntas sobre estados iniciais e finais. Como neste momento as perguntas que queremos abordar envolvem estados iniciais e finais, esse modelo é útil, e é matematicamente muito mais simples que o modelo de átomos interligados.

Einstein propôs esse modelo simples em 1907, e descobriu que algumas propriedades básicas dos sólidos como a capacidade térmica podem de fato ser compreendidas usando esse modelo. O modelo também nos permite compreender em detalhe a natureza estatística da transferência de energia entre um objeto quente e um objeto frio, e por que dois objetos chegam ao “equilíbrio térmico” (à mesma temperatura final). Esse modelo simples de um sólido nos ajudará a adquirir um entendimento mais sofisticado e poderoso do conceito de temperatura.

Um oscilador tridimensional — três osciladores unidimensionais

Vamos considerar cada átomo de um sólido como conectado por molas a paredes imóveis. Cada átomo isolado é um sistema massa–mola tridimensional, em que \vec{s} representa o vector deslocamento tridimensional em relação a uma posição de equilíbrio fixa. Como $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ e $s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$, podemos escrever a energia de um oscilador clássico tridimensional como a soma de três partes, correspondentes a oscilações em x , y e z :

$$K_{\text{vib}} + U_s = \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}k_s s_x^2 \right) + \left(\frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}k_s s_y^2 \right) + \left(\frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}k_s s_z^2 \right)$$

Lembre-se do capítulo 8 que um oscilador quantizado (um sistema “massa mola” em mecânica quântica) tem níveis de energia igualmente espaçados. Uma análise quântica completa de um oscilador que é livre para oscilar em três dimensões ao invés de apenas uma leva à conclusão de que o movimento de oscilador em 3D pode ser separado nas componentes x , y e z , cada uma das quais tem a mesma estrutura de níveis de energia que o oscilador unidimensional que já conhecemos. Isso é matematicamente equivalente a substituir cada oscilador tridimensional (que estamos usando para modelar um átomo) por três osciladores unidimensionais usuais, o que faremos para simplificar o modelo. Pensaremos em um bloco como contendo N osciladores unidimensionais, correspondentes a $N/3$ átomos (figura 12.5).

No capítulo 8, discutimos os níveis de energia em sistemas atômicos massa–mola. Como previsto pela mecânica quântica, os níveis de energia estáveis de um oscilador quântico unidimensional, acima do estado fundamental, são múltiplos inteiros de um “quantum” de energia $\hbar\omega_0$, em que $\omega_0 = \sqrt{k_{s,i}/m_a}$ (figura 12.6). Aqui $\hbar = h/(2\pi) = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $k_{s,i}$ é a constante de mola interatômica, e m_a é a massa de um átomo. O estado fundamental de um oscilador quântico, $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$, não corresponde ao fundo do poço de energia potencial. Esse deslocamento não importa para o que vamos fazer; ele apenas estabelece o nível de energia basal, e mediremos energias começando do estado fundamental.

Figura 12.5 Como estamos considerando os átomos como independentes, em nosso modelo vamos substituir um único oscilador tridimensional (um átomo) por três osciladores unidimensionais independentes.

Figura 12.6 Os níveis de energia de um oscilador atômico unidimensional.

Distribuindo a energia entre objetos

Quando dois blocos idênticos são postos em contato, sua energia total é dividida entre todos os osciladores (átomos) em ambos os blocos. Parece plausível que o resultado mais provável seja que a energia térmica total divida-se igualmente entre os blocos idênticos. Entretanto, poderia haver alguma probabilidade de que o primeiro bloco tenha mais energia que o outro, ou mesmo toda a energia? Para um grande número de átomos a probabilidade de mesmo um pequeno desvio da distribuição mais provável mostra-se enormemente pequena. Para poder olhar essa questão em maior detalhe, precisamos descobrir uma forma de calcular a probabilidade das várias possíveis distribuições de energia. Se pudermos encontrar a distribuição de energia mais provável, poderemos prever a distribuição de energia final de equilíbrio entre dois objetos postos em contato.

Distribuindo a energia: um único átomo em um sólido

Considere um único átomo em um sólido, cuja energia modelamos em termos da energia de três osciladores unidimensionais (x, y, z), desprezando interações entre vizinhos. Cada um desses osciladores pode ter 0, 1, 2 ou mais “quanta” de energia vibracional ($\hbar\omega_0$) acrescentados ao seu estado fundamental.

Suponha que a energia vibracional total acrescentada ao átomo seja quatro quanta, e perguntamos como podemos distribuir essa energia entre os três osciladores. Veremos em breve que enumerar todas as formas possíveis de distribuir a energia entre os osciladores leva a uma compreensão mais profunda do comportamento estatístico de um sólido. Poderíamos dar toda a energia ao primeiro oscilador unidimensional e nenhuma aos restantes, ou toda ao segundo, ou toda ao terceiro, como mostrado na figura 12.7.

Figura 12.7 Três formas de distribuir quatro quanta de energia vibracional entre três osciladores unidimensionais.

Poderíamos também dar três quanta a um oscilador e dar o quantum restante a um dos outros, como mostrado na figura 12.8.

Figura 12.8 Seis outras maneiras de distribuir quatro quanta de energia vibracional entre três osciladores unidimensionais.

Ou poderíamos dar dois quanta a um oscilador, e distribuir os dois restantes aos outros, como mostrado na figura 12.9.

Figura 12.9 Mais outras formas de distribuir quatro quanta de energia vibracional entre osciladores tridimensionais.

Isso é tudo — não há mais formas de distribuir a energia. (Verifique para garantir que você não consegue pensar em outros arranjos.) Ao listarmos explicitamente todos os arranjos possíveis, vemos que há 15 diferentes formas de distribuir quatro quanta de energia entre os três osciladores unidimensionais.

Em cada um desses 15 casos a energia total do átomo de três osciladores é exatamente a mesma. Quando fazemos medidas macroscópicas da energia de um bloco, não sabemos e em geral não nos importa como a energia está distribuída entre os átomos que compõem o bloco, porque a energia interna de um bloco é a mesma para todas essas distribuições. Entretanto, o número de diferentes arranjos influencia as interações com outros objetos, como veremos.

Microestados e macroestados

No contexto do modelo de Einstein para um sólido, o termo “macroestado” refere-se a uma quantidade total de energia no sistema. Para cada macroestado (por exemplo, um total de quatro quanta de energia no sistema), há um número de possíveis “microestados”. Cada microestado reflete uma forma diferente de distribuir a energia total entre todos os osciladores no sistema. A figura 12.10 ilustra os 15 diferentes microestados (possíveis formas de arranjar a energia) correspondentes a um macroestado de um sistema

de três osciladores com um total de quatro quanta de energia. Esses mesmos microestados são mostrados pictoricamente nas figuras 12.7 a 12.9.

Figura 12.10 [Ausente na 3a. ed.] Os 15 microestados correspondentes a um macroestado de um sistema de três osciladores com quatro quanta de energia. Segundo a suposição fundamental da mecânica estatística, cada um desses microestados é igualmente provável.

A SUPosição FUNDAMENTAL DA MECÂNICA ESTATÍSTICA

A suposição fundamental da mecânica estatística é de que, ao longo do tempo, um sistema isolado em um dado macroestado tem igual probabilidade de ser encontrado em qualquer dos seus possíveis microestados.

Por exemplo, isolamos três osciladores (correspondentes a um átomo), contendo uma energia total de quatro quanta, definindo um macroestado (não especificamos quais osciladores contêm quantos quanta). A suposição fundamental da mecânica estatística implica que se observássemos repetidamente o arranjo detalhado dos quatro quanta entre os três osciladores (o microestado), ao longo do tempo descobriríamos que em média cada um desses microestados ocorreria $1/15$ das vezes que olhássemos. Essa suposição fundamental é plausível, mas em última análise justifica-se pelo fato de que as deduções baseadas nessa suposição de fato concordam com as observações experimentais.

Em princípio você poderia preparar um sistema em um microestado particular e esperar que ele permanecesse ali, mas se houver a mínima interação entre as porções do sistema, ou com as cercanias, ao longo do tempo a suposição fundamental da mecânica estatística afirma que todos os microestados ocorrerão com igual probabilidade. O modelo de Einstein é simplificado pelo fato de não fornecer um mecanismo para a energia transferir-se de um átomo ao outro (uma mudança de microestado) ou mesmo de um oscilador para outro dentro do mesmo átomo. O modelo de Einstein é útil para contar microestados, mas para outros propósitos precisa ser suplementado pela noção de que alguma interação de fato existe.

Distribuindo a energia: dois átomos interagentes

Podemos agora considerar o caso de dois blocos em contato térmico (figura 12.11). A importância de contar os arranjos (“microestados”) pode ser vista quando temos sistemas de osciladores interagindo entre si. Considere os menores “blocos” possíveis, dois átomos vizinhos (um total de seis osciladores unidimensionais), e suponha que quatro quanta de energia vibracional, $4\hbar\omega_0$, são distribuídos entre esses seis osciladores. Já sabemos que há 15 formas de distribuir os quatro quanta entre os três osciladores unidimensionais do primeiro átomo, e nesse caso há apenas uma forma de distribuir zero quanta para o segundo átomo. De modo semelhante, na figura 12.12 vemos que há 15 formas de distribuir os quatro quanta entre os três osciladores unidimensionais do segundo átomo, e nesse caso há apenas uma forma de distribuir zero quanta para o primeiro átomo.

Figura 12.11 [12.10 3a. ed.] Dois pequenos blocos em contato térmico.

Figura 12.12 [12.11 3a. ed.] Se damos todos os quatro quanta para um átomo ou para o outro, há 30 formas de distribuir quatro quanta de energia entre dois átomos (ou seja, entre seis osciladores independentes).

Entretanto, já que os dois átomos estão em contato entre si, os quatro quanta poderia ser divididos entre os átomos. Por exemplo, o primeiro átomo poderia ter apenas três quanta, com o segundo átomo ficando com o outro quantum.

PERGUNTA Há quantas formas de distribuir três quanta de energia entre três osciladores unidimensionais? Tente listar todas as possibilidades, como fizemos para o caso de quatro quanta.

Você deveria ter encontrado 10 formas, que podemos listar como 300 (isto é, três quanta no primeiro oscilador, zero no segundo e zero no terceiro), 030, 003, 201, 210, 021, 120, 012, 102 e 111.

PERGUNTA Para cada um desses arranjos, há quantas formas de distribuir o quantum restante entre os outros três osciladores unidimensionais?

Há apenas três formas de arranjar um quantum entre os outros três osciladores: 100, 010 e 001.

O produto desses dois números é o número total de formas de distribuir os quatro quanta de tal modo que haja três quanta no primeiro átomo e um quantum no outro. Esse produto é $10 \cdot 3 = 30$ formas. Esses resultados são resumidos na figura 12.13.

Figura 12.13 [12.12 3a. ed.] Encontramos 60 outras formas de distribuir quatro quanta entre dois átomos (seis osciladores) se damos três quanta a um átomo e um quantum ao outro.

Vamos agora dar apenas dois quanta ao primeiro átomo (deixando dois quanta para o outro átomo.)

PERGUNTA Há quantas formas de distribuir dois quanta entre três osciladores unidimensionais?

Você deveria descobrir que há seis formas: 200, 020, 002, 101, 110 e 011.

PERGUNTA Para cada um desses arranjos, há quantas formas de distribuir os dois quanta restantes entre os outros três osciladores unidimensionais?

Claramente há também seis formas de arranjar os dois quanta restantes entre os outros três osciladores. O número total de formas de distribuir os quatro quanta de modo a que haja dois quanta no primeiro átomo e dois no outro é $6 \cdot 6 = 36$ (figura 12.14).

Figura 12.14 [12.13 3a. ed.] Encontramos 36 formas de distribuir quatro quanta de energia entregando dois quanta a cada átomo.

Agora já realizamos cálculos suficientes para podermos elaborar uma tabela de todas as formas de distribuir quatro quanta entre dois átomos (isto é, entre seis osciladores unidimensionais). Nessa tabela, q_1 é o número de quanta (0 a 4) atribuídos ao primeiro átomo e q_2 é o número de quanta atribuídos ao segundo (com $q_1 + q_2$ necessariamente igual a 4). Na figura 12.15, mostramos o número de formas de arranjar os quanta entre os primeiros três osciladores unidimensionais, entre os demais três osciladores, e o produto, que é o número total de formas de distribuir q_1 e q_2 quanta.

Figura 12.15 [12.14 3a. ed.] Resumo das 126 diferentes formas de distribuir quatro quanta de energia vibracional entre dois átomos (cada um consistindo de três osciladores independentes).

A figura 12.16 é um gráfico do número total de formas de distribuir os quanta contra q_1 . Lembre-se que a suposição básica da mecânica estatística é de que todos esses 126 diferentes arranjos ($15 + 30 + 36 + 30 + 15 = 126$ microestados) com um total de quatro quanta são igualmente prováveis.

Figura 12.16 [12.15 3a. ed.] Gráfico de barras mostrando o número total de formas de distribuir quatro quanta de energia vibracional entre dois átomos (seis osciladores unidimensionais).

PERGUNTA Portanto, se dois átomos compartilham quatro quanta, qual é a divisão de energia mais provável entre os dois? Qual é a probabilidade de que em algum instante a energia esteja igualmente dividida? Qual é a probabilidade de que em algum instante o primeiro átomo possua toda a energia?

Evidentemente a divisão mais provável é 2 e 2, já que há 36 formas disso ser feito, enquanto todas as outras divisões têm menos formas de ocorrer. A probabilidade da divisão em 2 e 2 é $36/126$, ou 29%, de modo que mesmo essa sendo a divisão mais provável, ocorre menos de um terço do tempo. A probabilidade de que o primeiro átomo tenha toda a energia é o número de formas disso acontecer (15) dividido por 126: $15/126 = 12\%$.

Esse é um microcosmo do que ocorre quando dois blocos idênticos são colocados em contato: a divisão mais provável da energia térmica é ser partilhada igualmente. De modo a compreender em detalhe como isso funciona em um sistema macroscópico real, precisamos considerar grandes números de átomos e grandes

números de quanta. Mesmo para números de átomos e quanta levemente maiores do que os poucos que temos considerado, torna-se praticamente impossível determinar o número de arranjos dos quanta listando explicitamente todas as possibilidades, como fizemos até agora. Precisamos de uma equação para calcular o número de arranjos.

Ponto de verificação 1 Para praticar a contagem de microestados, determine quantas formas existem para arranjar três quanta entre quatro osciladores unidimensionais. (Isso representaria um átomo e um terço, e portanto não faz sentido físico.)

Um sistema ou muitos?

Os resultados para a distribuição de quatro quanta entre dois átomos (seis osciladores) podem ser interpretados de duas maneiras complementares. Você pode dizer “farei observações frequentes do meu sistema isolado de dois átomos, e espero que em 29% dessas observações encontre a energia distribuída igualmente (2 e 2)”. Alternativamente, você pode preparar 100 desses sistemas isolados de dois átomos e dizer “sempre que olho para meus 100 sistemas, espero que 29 deles tenham energia distribuída igualmente (2 e 2)”. Algumas vezes o ponto de vista de “um sistema, muitas observações” é de especial ajuda, e algumas vezes o ponto de vista de “muitos sistemas, uma observação” é o modo mais útil de pensar sobre a natureza estatística de um fenômeno.

Uma equação para o número de arranjos dos quanta

Claramente seria não apenas tedioso mas também impraticável continuar a contar estados, como fizemos acima, para sistemas envolvendo números muito grandes de átomos. Precisamos de uma equação para calcular de quantas formas diferentes um conjunto de objetos pode ser arranjado. Podemos desenvolver essa equação em uma forma geral, utilizando conceitos de probabilidade, e então aplicá-la a sólidos compostos de osciladores atômicos.

Figura 12.17 [12.16 3a. ed.] Cinco bolas de bilhar numeradas são retiradas uma por vez de um saco. Quantas são as possíveis sequências numéricas?

Suponha que tenhamos cinco bolas de bilhar em um saco, numeradas de 1 a 5. Você as retira do saco, uma de cada vez, e registra a sequência de números, como 34152 (figura 12.17). Você então as devolve ao saco e repete o procedimento. Quantas são as possíveis sequências numéricas?

- A primeira bola pode ser qualquer uma das cinco bolas.
- Para cada uma dessas cinco possibilidades, há quatro possibilidades para a segunda bola, ou $5 \cdot 4 = 20$ escolhas até agora.
- Para cada uma das $5 \cdot 4 = 20$ escolhas para as primeiras duas bolas, há três possíveis escolhas distintas para a terceira bola, ou $5 \cdot 4 \cdot 3$ escolhas até agora.
- Para cada uma das $5 \cdot 4 \cdot 3 = 60$ escolhas para as três primeiras bolas, há duas possíveis escolhas para a quarta bola, com um total de $5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 120$ possibilidades, já que há apenas uma bola restante para escolher.

Evidentemente há 120 diferentes “permutações” dos cinco inteiros. Seria excessivamente entediante listar todos esses diferentes arranjos, mas temos uma equação simples para calcular quantos existem: $5!$, que é a notação padrão para “5 fatorial”, que significa $5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1$. Felizmente, para analisar um sólido só nos importa quantos arranjos (microestados) há para uma particular energia total, não os detalhes sobre quanta energia é atribuída a quais osciladores. Portanto, de uma equação só precisamos do número de arranjos.

Ponto de verificação 2 Podemos facilmente verificar essa equação fatorial para o caso de três bolas. Liste explicitamente todas as possíveis permutações dos números 1, 2 e 3, e verifique que há realmente $3! = 3 \cdot 2 \cdot 1 = 6$ possíveis arranjos.

Fazendo menos distinções

Suponha agora que, das cinco bolas, três são rubras (R) e duas são verdes (V), e perguntamos quantos arranjos diferentes das cores são possíveis, como o RRVVR mostrado na figura 12.18. Sabemos que há $5! = 120$ diferentes arranjos para as bolas numeradas, mas só estamos interessados na sequência de cores, em que a ordem numérica tanto das bolas rubras quanto das bolas verdes é irrelevante.

Figura 12.18 [12.17 3a. ed.] Cinco bolas de bilhar numeradas são retiradas uma por vez de um saco. Três são rubras e duas são verdes. Quantas são as possíveis sequências de cores?

Há $3! = 6$ permutações das bolas vermelhas entre si, e $2! = 2$ permutações das bolas verdes entre si. Portanto, há muito menos que 120 sequências de cores distintas, e precisamos corrigir isso dividindo pelas permutações extras:

$$\text{número de sequências de cores} = \frac{5!}{3!2!} = \frac{120}{6 \cdot 2} = 10$$

Ponto de verificação 3 Verifique esse resultado listando todas as diferentes formas de ordenar três R's e dois G's.

Arranjando quanta entre osciladores

Com uma escolha apropriada da representação visual, podemos converter nosso problema de calcular o número de arranjos de q quanta entre N osciladores unidimensionais ($N/3$ átomos) no problema que acabamos de resolver, para o qual temos uma equação. Considere novamente o caso específico de $q = 4$ quanta distribuídos entre $N = 3$ osciladores unidimensionais. Representaremos um quantum de energia pelo símbolo \bullet , e uma fronteira (fictícia) entre osciladores por uma barra vertical $|$. A figura 12.19 é uma imagem de uma situação particular em que o primeiro oscilador tem 2 quanta, o segundo oscilador tem 1 quantum, e o terceiro oscilador tem um quantum; juntamente com as fronteiras entre osciladores temos 6 objetos arranjados em uma sequência particular.

Figura 12.19 [12.18 3a. ed.] Uma representação de uma situação em que o primeiro oscilador tem 2 quanta, o segundo oscilador tem 1 quantum e o terceiro oscilador tem 1 quantum.

Figura 12.20 [12.19 3a. ed.] Representações de duas situações para o número de quanta em três osciladores.

Essa sequência representa uma energia total de 4 quanta e 2 fronteiras (um total de 6 objetos, se consideramos a fronteira como um “objeto”). A figura 12.20 ilustra duas dessas sequências. Note que precisamos de $N - 1 = 2$ barras verticais para podermos indicar quanta energia tem cada oscilador. Quantas dessas sequências existem? Rearranjar os quanta e as fronteiras é equivalente a mover os quanta entre os osciladores. Nessa forma pictórica, o problema é como ter 4 bolas vermelhas e 2 bolas verdes. Portanto, podemos escrever uma equação para o número de diferentes arranjos (número de diferentes microestados):

$$\frac{6!}{4!2!} = 15 \text{ formas de arranjar 4 quanta entre 3 osciladores}$$

Isso concorda com nossos cálculos anteriores. Generalizando para números arbitrários de quanta distribuídos entre números arbitrários de osciladores, obtemos esse importante resultado para o número de microestados, representado por Ω (a letra maiúscula grega ômega):

NÚMERO DE FORMAS DE ARRANJAR q QUANTA ENTRE N OSCILADORES UNIDIMENSIONAIS

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

Ponto de verificação 4 Verifique essa equação produz o número correto de formas de arranjar 0, 1, 2, 3 ou 4 quanta entre 3 osciladores unidimensionais, segundo as tabelas anteriores (1, 3, 6, 10, 15).

Números muito grandes

À medida que você aumenta q e/ou N , essa expressão torna-se muito grande muito rápido. Por exemplo, o número de formas de distribuir 100 quanta entre 300 osciladores (100 átomos) é cerca de $1,7 \times 10^{96}$, que é 17 seguido de 95 zeros!

Em flagrante contraste, há apenas uma forma de arranjar os 100 quanta de energia em um único oscilador específico entre todos os 300 osciladores. Embora esse arranjo satisfaça a exigência de que a energia total do sistema seja 100 quanta, ele é extremamente improvável. A suposição fundamental da mecânica estatística é de que em um sistema isolado, ao longo do tempo, todos os microestados são igualmente prováveis, de modo que a chance de que o microestado real seja aquele com toda a energia dada a apenas um oscilador escolhido é 1 em $1,7 \times 10^{96}$, o que torna esse evento improvável essencialmente impossível.

Um objeto macroscópico típico como um bloco de tamanho comum contém 1×10^{23} átomos ou mais, não uma mera centena, e o número de quanta é ainda maior. Qual a probabilidade de que toda a energia encontre-se concentrada em um átomo particular? A chance disso acontecer é tão astronômicamente pequena que deixa a cabeça tonta. Poderia acontecer? Sim. É provável que algum humano a observe um dia? Não.

EQUILÍBRIO TÉRMICO DE BLOCOS EM CONTATO

Temos agora as ferramentas necessárias para analisar em algum detalhe o que ocorre quando dois blocos são postos em contato e aproximam-se do equilíbrio térmico. Escolheremos dois blocos feitos do mesmo material, de modo que um quantum de energia seja o mesmo para os osciladores atômicos em ambos os blocos (mesma massa atômica m ; mesmas forças interatômicas, logo mesma “constante de mola” k_s). Tornaremos a análise algo mais geral escolhendo blocos de tamanhos diferentes. Um bloco contém N_1 osciladores unidimensionais ($N_1/3$ átomos) e inicialmente contém q_1 quanta de energia, e o outro bloco contém N_2 osciladores unidimensionais e ($N_2/3$ átomos) e inicialmente contém q_2 quanta de energia.

PERGUNTA Queremos tratar o caso simples em que a energia total $q_1 + q_2$ do sistema de dois blocos permanece fixa em todos os instantes. Que suposição simplificadora deveríamos fazer sobre essa situação?

Durante todo o processo supomos que há pouca energia transferida para dentro ou para fora através do ar circundante ou do piso que apoia os blocos, de modo que a energia total dos dois blocos não se altera. Entretanto, o número de quanta em cada bloco, q_1 ou q_2 , não precisa permanecer fixo, já que a energia pode fluir de um lado para o outro entre os dois blocos.

Considere um exemplo bastante concreto. Suponha que $N_1 = 300$ (100 átomos), $N_2 = 200$ (cerca de 67 átomos; ou escolha 201 osciladores se quiser ser exato), e que a energia total distribuída nos dois blocos corresponda a $q_1 + q_2 = 100$ quanta (figura 12.21).

Figura 12.21 [12.20 3a. ed.] Um total de 100 quanta de energia vibracional estão disponíveis para serem distribuídos entre dois sistemas, um consistindo de 300 osciladores (100 átomos) e o outro, de 200 osciladores (cerca de 67 átomos).

Utilizamos um computador para calcular o número de possíveis formas de distribuir q_1 quanta entre os $N_1 = 300$ osciladores do primeiro bloco (usando a equação que deduzimos anteriormente), e multiplicamos esse número pelo número de possíveis formas de distribuir $q_2 = 100 - q_1$ quanta entre os $N_2 = 200$ osciladores do segundo bloco.

O produto desses cálculos é o número de possíveis formas de arranjar os 100 quanta de modo que o primeiro bloco tenha q_1 quanta e o segundo bloco tenha $q_2 = 100 - q_1$ quanta, para uma energia total de 100 quanta dividida entre os dois blocos. Indicamos ao computador que faça esse cálculo para $q_1 = 0, 1, 2, 3, \dots, 99$ e 100 quanta, que correspondem a $q_2 = 100, 99, 98, 97, \dots, 1$ e 0 quanta. A tabela seguinte mostra os primeiros poucos resultados, com o número de microestados denotado por Ω (a letra grega maiúscula ômega):

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 $\Omega_1\Omega_2$
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
	

Vemos na última coluna que há um enorme número de formas de arranjar 100 quanta entre 500 osciladores, e que esse número cresce rapidamente na tabela. Na figura 12.22, o número de possíveis arranjos dos quanta é mostrado no eixo y , e q_1 , o número de quanta atribuídos ao primeiro bloco, é mostrado no eixo x .

Figura 12.22 [12.21 3a. ed.] O número de formas de distribuir 100 quanta de energia vibracional entre dois blocos tendo 300 e 200 osciladores, respectivamente. Aqui, q_1 é o número de quanta no primeiro (maior) bloco.

O arranjo mais provável (indicado pelo ponto mais alto no pico do gráfico) é que 60 dos 100 quanta encontrem-se no primeiro bloco, que contém 300 osciladores de um total de 500 osciladores. Isso parece razoável, já que de fato parece mais provável que a energia se distribuiria uniformemente pelos dois blocos (uma vez que são feitos do mesmo material), e isso daria 3/5 (60%) da energia para o primeiro bloco. É gratificante que nossa análise estatística leve a esse resultado plausível.

A partir da largura do pico mostrado no gráfico parece que não deveríamos ficar muito surpresos se ocasionalmente descobríssemos que o primeiro bloco contém qualquer número entre 40 e 80 dos 100 quanta, mas aparentemente é muito improvável encontrar menos de 40 ou mais de 80 dos quanta no primeiro bloco.

Relativamente falando, qual a probabilidade de que *nenhuma* energia esteja no primeiro bloco? Nesse caso, $q_1 = 0$, e da tabela vemos que o número de formas de arranjar 100 quanta dessa maneira é 2,772 E+81 ($2,772 \times 10^{81}$). Esse é um número horrivelmente grande, mas grande quanto em comparação ao arranjo mais provável, em que $q_1 = 60$, para o qual há cerca de 7×10^{114} formas segundo o gráfico? Evidentemente é menos provável por um fator aproximado de 10^{33} (!) encontrar a energia dividida em 0-100 ao invés de 60-40. É possível segundo as leis da física que nenhuma energia esteja no primeiro bloco? Sim. É provável que algum dia observemos uma distribuição tão incomum? Enfaticamente não!

Note que o número de formas de arranjar os quanta em 0-100 ($2,772 \times 10^{81}$) não é realmente visível no gráfico, porque é 10^{33} vezes menor que o pico do gráfico. Valores de q_1 fora do intervalo entre 40 e 80 são invisíveis no gráfico, por serem tão pequenos em comparação ao pico.

Neste ponto é muito útil fazer o problema P61, em que essas ideias são tornadas bastante concretas.

Largura da distribuição

Comparado ao gráfico na figura 12.16, de nosso primeiro cálculo (6 osciladores e 4 quanta), o pico mostrado na figura 12.22 ocupa um intervalo muito mais estreito do gráfico, refletindo a probabilidade relativa agudamente decrescente de observar distribuições extremas de energia.

Como comparação adicional, a figura 12.23 é um gráfico do número de formas de distribuir 1000 quanta entre dois blocos contendo 3000 e 2000 osciladores. Esse pico é muito mais estreito que o pico do gráfico anterior (em que havia apenas 100 quanta distribuídos entre somente 300 e 200 osciladores). Essa é uma tendência geral. Quanto maior o número de quanta e de osciladores, mais estreito é o pico em torno da

distribuição mais provável.

Figura 12.23 [12.22 3a. ed.] O número de formas de distribuir 1000 quanta de energia vibracional entre dois blocos tendo 3000 e 2000 osciladores, respectivamente.

A largura relativa do pico é a largura do pico a meia altura dividida pelo valor de q_1 que fornece a máxima probabilidade (no presente caso, a largura dividida por 600). Pode-se mostrar que a largura relativa do pico é proporcional a $1/\sqrt{q_1}$ ou a $1/\sqrt{N}$, o que for maior. Ou seja, se você quadruplicar o número de quanta ou o número de osciladores, a largura relativa do pico diminuirá de um fator 2.

PERGUNTA Considere dois blocos de tamanho macroscópico usual, contendo 3×10^{23} átomos e 2×10^{23} átomos, e muitos quanta por átomo. Qualitativamente, o que esperaria quanto à largura do pico, se pudesse calculá-la? Qual seria a probabilidade de algum dia observar um flutuação significativa com relação à divisão mais provável em 60-40?

Você esperaria que o pico fosse extremamente estreito, e portanto a probabilidade de flutuações significativas seria muito baixa.

A distribuição mais provável é a única possibilidade real

Essas considerações mostram que no mundo dos objetos macroscópicos como blocos de tamanho usual, o arranjo mais provável é essencialmente o *único* arranjo a jamais ser observado. É por isso que você não vê um bloco repentinamente saltar da mesa ao ser inundado pela energia térmica da mesa. Por outro lado, no nível microscópico não deveríamos nos surpreender se a energia de um dos átomos em um bloco variar bastante, já que a distribuição mais provável inclui muitos arranjos diferentes dos quanta, com números variáveis de quanta em um átomo em particular.

Entropia e equilíbrio

Temos agora uma boa descrição estatística do equilíbrio térmico de dois blocos em contato. No equilíbrio, a energia distribui-se entre os dois blocos da maneira mais provável, aquela que pode ser alcançada do maior número de formas (o maior número de microestados para o macroestado com uma dada energia total). Temos estudado sistemas muito pequenos, consistindo de cem ou mais átomos, e descobrimos que em sistemas pequenos há uma propriedade um tanto significativa de encontrar a energia distribuída de um modo algo diferente da distribuição mais provável em 60-40. (Objetos que consistem de apenas umas poucas centenas de átomos são chamados de “nanopartículas” e são atualmente tema de intensa pesquisa, porque muitas de suas propriedades e comportamentos são intermediários entre aqueles dos átomos e aqueles dos objetos de grande escala.) Para grandes objetos macroscópicos, contendo 10^{20} átomos ou mais, a distribuição mais provável de energia é essencialmente a única distribuição de energia que observaremos, porque a probabilidade de distribuições que são apenas ligeiramente diferentes é muito pequena.

Em seguida, estudaremos mais profundamente os detalhes de por que um particular equilíbrio térmico se estabelece. Suponha por exemplo que o primeiro bloco (uma nanopartícula com 300 osciladores, ou 100 átomos) começa com 90 quanta e o segundo bloco (200 osciladores, ou cerca de 67 átomos) com apenas 10 quanta (figura 12.24). Quando os colocamos juntos, esperamos que isso se desvie em direção a uma distribuição em 60-40 (figura 12.25). Estudar os detalhes de por que esse desvio ocorre nos levará a uma compreensão profunda dos conceitos de temperatura e de algo chamado “entropia”.

Figura 12.24 [12.23 3a. ed.] Se a distribuição inicial de energia entre dois sistemas em contato térmico não é a distribuição mais provável de energia, haverá troca de energia até que seja alcançada a distribuição mais provável.

Figura 12.25 [12.24 3a. ed.] Formas de distribuir 100 quanta de energia vibracional entre um sistema de 300 osciladores e um sistema de 200 osciladores.

Já que começamos de uma distribuição de energia fora do equilíbrio, seria interessante se pudéssemos fazer um tipo de gráfico em que víssemos o número total de formas de arranjar os quanta mesmo quando estamos longe do equilíbrio. Como vimos, o gráfico do número total de microestados tem um pico tão pronunciado que não vemos nada fora do pico. Por exemplo, no gráfico da figura 12.25, onde podemos ver 1×10^{14} , não podemos ver o valor relativamente muito menor 1×10^{81} . Um modo de contornar esse problema é traçar o logaritmo dos dados, que torna os dados visíveis ao longo de todo um intervalo de distribuições de energia.

Em mecânica estatística, a prática comum é utilizar o logaritmo na base e , ou logaritmo “natural” (“ln”). Para o caso de distribuir 100 quanta entre 300 e 200 osciladores unidimensionais, que estudamos antes, a figura 12.26 mostra um gráfico do logaritmo natural do número de formas Ω_1 de arranjar q_1 quanta no bloco 1, do número de formas Ω_2 de arranjar $q_2 = 100 - q_1$ quanta no bloco 2, e do número total de formas $\Omega_1\Omega_2$ de arranjar os 100 quanta entre os 500 osciladores. Essas quantidades são traçadas contra q_1 , que, é claro, cresce da esquerda para direita, de 0 a 100. Você pode pensar em q_2 como crescendo da direita para a esquerda.

Figura 12.26 [12.25 3a. ed.] Um gráfico logarítmico do número de formas de distribuir 100 quanta de energia vibracional entre dois sistemas, como função de q_1 , o número de quanta no objeto 1.

Porque estamos considerando microestados discretos, cada uma dessas curvas é na verdade um conjunto de 100 pontos, mas conectamos os pontos e formamos curvas contínuas. Isso é particularmente apropriado quando lidamos com objetos macroscópicos, em que um incremento de um quantum ao longo do eixo x é praticamente uma fração infinitesimal do eixo.

Ao tomar logaritmos (naturais), convertemos um gráfico com um pico pronunciado em um que varia lentamente. Para garantir que você compreende como esse gráfico relaciona-se ao gráfico com um pico, faça o seguinte:

Ponto de verificação 5 Para essa situação, calculamos anteriormente que há apenas uma forma de arranjar 0 quanta no bloco 1, e $2,772 \times 10^{81}$ formas de arranjar 100 quanta no bloco 2. Tome o logaritmo natural desse número e verifique que as três curvas do gráfico fazem sentido para você em $q_1 = 0$ ($q_2 = 100$). Note que no extremo direito do gráfico, em $q_1 = 100$, a curva para $\ln\Omega_1$ sobe mais alto que $\ln(2,772 \times 10^{81})$, porque o bloco 1 possui um número maior de osciladores entre os quais distribuir os 100 quanta (300 osciladores comparados com 200).

Definição de entropia

Lidaremos repetidamente com o logaritmo natural do número de formas de arranjar a energia entre um grupo de átomos (o número de microestados correspondentes a um particular macroestado de energia especificada). Essa quantidade, $\ln\Omega$, quando multiplicada pela constante de Boltzmann k_B , é chamada de “entropia” do objeto e denotada pela letra “ S ” (o triplo sinal de igual significa “é definido como”):

DEFINIÇÃO DA ENTROPIA S

$$S \equiv k_B \ln \Omega$$

A constante de Boltzmann é $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K. (Esta é uma definição simplificada, adequada aos nossos propósitos.)

Como a constante de Boltzmann é $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K, e o logaritmo é adimensional, a entropia tem unidades de joules por kelvin. A constante de Boltzmann é incluída na definição por consistência com uma definição mais antiga de entropia, com base macroscópica.

Já que $k_B \ln(\Omega_1\Omega_2) = k_B \ln\Omega_1 + k_B \ln\Omega_2$ (esta é uma propriedade dos logaritmos), a entropia S do sistema de dois blocos é igual à entropia S_1 do primeiro bloco mais a entropia S_2 do segundo bloco. Uma consequência de definir a entropia em termos de um logaritmo é que podemos considerar a entropia como

descrevendo uma propriedade do sistema, e quando há mais de um objeto em um sistema obtemos a entropia total simplesmente somando as entropias individuais, $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$, assim como com a energia ($E_{\text{tot}} = E_1 + E_2$).

Figura 12.27 [12.26 3a. ed.] Um gráfico das entropias S_1 , S_2 e $S_1 + S_2$ como função de q_1 , o número de quanta no objeto 1. Entropia é $k_B \ln \Omega$.

A figura 12.27 é um gráfico das entropias de cada bloco, e de sua soma. Já que tanto $k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2)$ quanto $\Omega_1 \Omega_2$ passam por um máximo para o mesmo valor de q_1 , podemos formular a condição para o equilíbrio térmico dos dois blocos em termos da entropia:

CONDIÇÃO PARA O EQUILÍBRIO TÉRMICO

No equilíbrio a distribuição mais provável de energia é aquela que maximiza a entropia total $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$ de dois objetos em contato térmico.

PERGUNTA Na figura 12.27, qual é a importância física do fato de que a curva superior passa por um máximo para $q_1 = 60$?

A distribuição mais provável de energia é uma divisão 60/40, correspondente aos tamanhos 300/200 dos dois objetos.

PERGUNTA Na figura 12.27, qual é a importância física do ponto em que as duas curvas inferiores cruzam-se?

Nenhuma! Esse ponto não corresponde a nada especial. É o ponto em que a entropia de um objeto é igual à entropia do outro objeto (e igual a metade da entropia do sistema combinado). Afinal isso não tem qualquer importância física.

Neste ponto, é muito útil fazer o problema P62, para ver em detalhe como produzir a figura 12.26 ou a figura 12.27.

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

A “primeira lei da termodinâmica” é um outro nome para o Princípio da Energia $\Delta E = W + Q$, com que agora você deve estar bastante familiarizado. A “segunda lei da termodinâmica”, entretanto, é algo novo. Ela pode ser enunciada de várias formas equivalentes, mas há uma formulação particularmente útil em termos da entropia:

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Se um sistema fechado não está em equilíbrio, a consequência mais provável é que a entropia do sistema aumentará.

Em outras palavras, um sistema fechado tenderá a um máximo de entropia.

Como um exemplo específico da segunda lei da termodinâmica, considere nossos dois blocos. A distribuição mais provável de energia é aquela para a qual a entropia total é um máximo, e se inicialmente a distribuição de energia é alguma outra, é altamente provável que a entropia vá aumentar. Para nanopartículas pode haver flutuações significativas com relação ao estado de máxima entropia (com uma diminuição correspondente na entropia total), mas para sistemas de tamanho usual essas flutuações são extremamente pequenas, e para propósitos práticos a entropia de um sistema macroscópico fechado nunca decresce.

Grosseiramente, pode-se reformular a segunda lei da termodinâmica da seguinte forma: “um sistema fechado tende a desordem crescente”. Isso é excessivamente vago na ausência de definições precisas para “ordem” e “desordem”, e é a definição de entropia como $k_B \ln \Omega$ que fornece a necessária precisão. Um sistema fechado tende a aumentar sua entropia, que é uma medida do número de microestados correspondentes a um particular macroestado de uma dada energia.

Irreversibilidade

Qualquer processo em que a entropia do Universo aumenta é “irreversível” no sentido técnico físico: um filme do processo exibido ao contrário parece estranho. Entretanto, qualquer processo em que a entropia do Universo não varia é em princípio “reversível”, e de fato há processos que são aproximadamente ou praticamente reversíveis. Por exemplo, uma bola de rolamento de aço que quica verticalmente ao atingir uma placa de aço alcança quase a mesma altura da qual foi abandonada, e isso representa um processo (praticamente) reversível, porque o sistema retorna (praticamente) ao seu estado original.

Entretanto, se observarmos durante algum tempo, a bola subirá até alturas cada vez menores, e afinal chegará ao repouso sobre a placa. Se a bola continuasse a subir até sua altura original, não haveria violação da conservação da energia. É a segunda lei da termodinâmica que afirma que não podemos esperar que o processo seja completamente reversível. Há um número maior de formas de dividir a energia entre a bola e a placa que o número de formas de manter toda a energia na bola.

Figura 12.28 [12.27 3a. ed.] Se a altura de uma bola quicando aumentasse com o tempo ao invés de diminuir, isso não violaria necessariamente a conservação da energia.

Suponha que façamos um filme da bola quicando mais e mais baixo e chegando ao repouso sobre a placa. Em seguida o exibimos ao contrário, e nossos amigos veem a bola começar a quicar, subindo cada vez mais alto (figura 12.28). Isso não precisa violar a conservação da energia: poderia haver um fluxo de energia da placa para a bola. No entanto, o filme ao contrário certamente parece estranho, presumivelmente porque temos uma ideia instintiva, baseada em muitas experiências, de que a entropia do Universo aumenta ao invés de decrescer.

PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

$$\text{Processo reversível: } \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$$

$$\text{Processo irreversível: } \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

Ponto de verificação 6 Você assiste um filme em que uma poça rasa de água coalesce em um pedaço de gelo perfeitamente cúbico. Como você sabe que o filme está sendo mostrado ao contrário? De outro modo, que princípio físico seria violado?

O QUE É TEMPERATURA?

Até aqui, temos vagamente associado temperatura com a energia média de uma molécula. O conceito de entropia torna possível uma conexão mais profunda entre nossas medidas macroscópicas de temperatura a visão fundamental, atômica e estatística da matéria e da energia. Desenvolveremos uma definição de temperatura com base estatística.

Figura 12.29 [12.28 3a. ed.] Entropia contra o número de quanta de energia no bloco 1.

Considere novamente nossos dois blocos. No gráfico da figura 12.29, traçamos a entropia $S = k_B \ln \Omega$. Lembre-se de que estamos aproximando uma série de pontos por uma curva suave, já que nossos pontos são muito próximos entre si (pequeno espaçamento de energia). No máximo da entropia total $S = S_1 + S_2$, a curva da entropia total é horizontal (inclinação nula), e a relação seguinte é válida no equilíbrio:

$$\frac{dS}{dq_1} = \frac{dS_1}{dq_1} + \frac{dS_2}{dq_1} = 0$$

Como $q_2 = 100 - q_1$, isso leva a

$$\frac{dS_1}{dq_1} - \frac{dS_2}{dq_2} = 0 \quad (\text{no equilíbrio})$$

Na última expressão, dS_2/dq_2 é a inclinação indo da direita para a esquerda e é positiva, já que q_2 e S_2 crescem da direita para a esquerda. Portanto, vemos que essas inclinações são iguais no equilíbrio:

$$\frac{dS_1}{dq_1} = \frac{dS_2}{dq_2} \quad (\text{no equilíbrio; entropia total máxima})$$

Note que dS_1/dq_1 é uma medida do estado do primeiro bloco, e dS_2/dq_2 é uma medida do estado do segundo bloco.

PERGUNTA Que propriedade física essas derivadas podem representar? Que propriedade física dos blocos é a mesma quando os dois blocos atingem o equilíbrio térmico?

Os blocos atingem a mesma temperatura. A derivada da entropia com relação à energia deve ser relacionada de algum modo à temperatura.

Figura 12.30 [12.29 3a. ed.] Posição dos estados inicial e final do sistema de dois blocos em um gráfico da entropia contra o número de quanta de energia no bloco 1.

Para ver qual é essa relação, suponha que quando os dois blocos foram inicialmente postos em contato, o primeiro bloco continha $q_1 = 90$ quanta e o segundo bloco, apenas $q_2 = 100 - 90 = 10$ quanta, como ilustrado na figura 12.30. Note que na figura 12.30 a inclinação inicial da curva de entropia para o bloco 2 é maior que a inclinação inicial da curva de entropia para o bloco 1. (Lembre-se: dS_2/dq_2 é a inclinação indo da direita para a esquerda e é positiva, já que q_2 e S_2 aumentam da direita para a esquerda.) Portanto, se removermos um quantum de energia do bloco 1 e o transferirmos para o bloco 2, aumentaremos a entropia no bloco 2 mais do que diminuiremos a entropia no bloco 1.

PERGUNTA Isso resultará em um aumento ou uma diminuição na entropia total S ? (Veja a figura 12.30)

Como a entropia do bloco 2 aumenta mais que a entropia do bloco 1 diminui, há um aumento líquido na entropia do conjunto dos dois blocos. Já concluímos que o estado dos dois blocos evoluirá em direção a uma maior entropia total, não a uma menor entropia total.

PERGUNTA Considere qual bloco cede energia, e qual bloco a recebe. Qual bloco está inicialmente a uma maior temperatura?

Evidentemente o bloco 1 deve estar a uma temperatura mais alta, porque em média cederá energia ao bloco 2 para que a entropia total aumente.

PERGUNTA O que corresponde a uma maior temperatura, uma inclinação maior ou menor da entropia?

Inicialmente o bloco 1 tem temperatura mais alta, e S_1 contra q_1 tem menor inclinação. Inicialmente, o bloco 2 tem temperatura mais baixa, e S_2 contra q_2 tem maior inclinação.

PERGUNTA Portanto, qual das expressões seguintes parece um melhor palpite para relacionar temperatura à entropia: $T_1 \propto dS_1/dq_1$ ou $1/T_1 \propto dS_1/dq_1$?

Como o bloco 1 tem a maior temperatura e a menor inclinação (menor dS/dq), parece possível que $1/T_1 \propto dS_1/dq_1$.

Definição de temperatura

Por essas razões, *definimos* temperatura em termos de dS/dq . Entretanto, a magnitude de um quantum de energia varia para diferentes sistemas, logo não podemos comparar sistemas diferentes se utilizarmos q .

Então, ao invés de q usamos E_{int} , a energia interna acima do estado fundamental de um sistema, medida em joules. Para um grupo de osciladores, E_{int} é o número de quanta q vezes a energia por quantum: $E_{\text{int}} = q\hbar\sqrt{k_s/m}$ para um sistema de osciladores harmônicos, em que k_s é a constante de mola.

DEFINIÇÃO DE TEMPERATURA T

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE_{\text{int}}}$$

A constante de Boltzmann k_B na definição $S = k_B \ln \Omega$ torna as unidades corretas. Com a energia interna E_{int} do sistema medida em joules (J), e a entropia medida em joules por kelvins (J/K), a temperatura T é medida em kelvins (K). (Lembre-se de que estamos aproximando um conjunto de pontos finamente espaçados por uma curva, de modo que tomar uma derivada faz sentido.)

Esse é um modo altamente sofisticado e abstrato de definir temperatura. Como isso se relaciona com a temperatura medida em um termômetro comum? No suplemento 1 mostramos que a temperatura definida por $1/T = dS/dE_{\text{int}}$ é a mesma que a temperatura “absoluta”, que aparece por exemplo na lei dos gases ideais $PV = N_{\text{moles}}RT$, que você provavelmente já encontrou em seus estudos anteriores de química ou física. Nessa escala de temperatura, o gelo derrete a uma temperatura de $+273,15\text{ K}$ (0°C), e a água ferve a $+373,15\text{ K}$ (100°C). Colocando de outra forma, o zero absoluto da escala Kelvin está a $-273,15^\circ\text{C}$. Para nossos propósitos, será adequado dizer que o gelo derrete a 273 K . A temperatura ambiente é cerca de 20°C ou 293 K .

Recapitulando, quanto maior a dependência da entropia na energia para um objeto (quanto maior a inclinação de S contra E_{int}), mais “ávido” o objeto está por tomar energia e contribuir para aumentar a entropia total do sistema inteiro. Ele fará isso se puder tomar energia de um outro objeto que tenha menor dependência da entropia na energia (menor inclinação), já que a entropia do segundo objeto diminuirá menos do que a entropia do primeiro objeto aumentará. Um objeto com maior dS/dE_{int} tem uma menor temperatura, já que são objetos a baixas temperaturas que tomam energia de objetos a altas temperaturas.

Inversamente, quanto menor a dependência da entropia na energia, menos relutante o objeto estará em ceder energia e reduzir sua própria entropia, se puder ceder a energia a um objeto com uma maior dependência da entropia na energia. Um objeto com dS/dE_{int} pequena tem uma temperatura mais alta, já que são objetos a altas temperaturas que doam energia a objetos a baixas temperaturas.

Neste ponto, é útil fazer o problema P63, em que você calcula a temperatura de um objeto como função da quantidade de energia no objeto.

W , Q e entropia

De maneira mais formal, deveríamos escrever $1/T = \partial S/\partial E_{\text{int}}$, envolvendo uma “derivada parcial”, o que significa variar apenas S e E_{int} quando tomamos a derivada. Em particular, mantemos o volume constante, o que significa que não realizamos trabalho sobre o sistema para comprimi-lo ou esticá-lo, de modo que deveríamos escrever $1/T = (\partial S/\partial E_{\text{int}})_V$, em que o V subscripto significa “tome a derivada (parcial) mantendo o volume constante”.

Pode-se perguntar se há alguma variação de entropia do entorno associada à troca de energia na forma de trabalho. A resposta é não para processos que são reversíveis (há de fato processos irreversíveis nos quais o trabalho pode ser associado a um aumento da entropia). A transferência de energia causada por uma diferença de temperatura entre objetos em contato, Q , é uma transferência de energia “desorganizada” e está associada à variação de entropia. O trabalho é uma transferência de energia “organizada” e em muitas situações não afeta a entropia. Provar isso rigorosamente está fora do escopo deste livro, mas podemos ilustrar os aspectos básicos em termos de um sólido de Einstein.

Se você aperta ou comprime mecanicamente um bloco, realizando trabalho sobre ele para aumentar sua energia, pode-se mostrar que você desloca os níveis de energia para cima sem mudar o estado em que o oscilador encontra-se, como mostrado na figura 12.31. A “constante” de mola não se altera, mas há mais

energia armazenada nas “molas”. Por outro lado, se há transferência Q de energia para dentro do sistema devido a uma diferença de temperatura, não há mudança nos níveis de energia, mas um oscilador pulará para um nível mais alto. Esse pulo de um nível para outro afeta os cálculos das probabilidades e a entropia, que é o logaritmo natural do número de formas de arranjar os quanta de energia.

Figura 12.31 [12.30 3a. ed.] Trabalho mecânico (compressão ou estiramento de um sistema de osciladores) comparado à transferência de energia para o mesmo sistema em virtude de uma diferença de temperatura.

Grosseiramente falando, a transferência de energia Q devido a uma diferença de temperatura altera o estado em que o sistema está e afeta a entropia. O trabalho W altera os níveis de energia sem mudar o nível em que o sistema está, e não afeta a entropia.

Uma transferência de energia Q para dentro do sistema em virtude de uma diferença de temperatura, com $\Delta E_{\text{int}} = Q$, leva a uma variação na entropia do sistema. Como $1/T = \Delta S/\Delta E_{\text{int}} = \Delta S/Q$, concluímos que a variação de entropia associada a uma entrada Q é $\Delta S = Q/T$ no caso em que T não varia muito. Se Q for grande, causando uma grande variação de temperatura em um sistema, devemos somar (integrar) as contribuições para a variação de entropia.

Repetindo, há de fato processos irreversíveis em que o trabalho pode estar associado a um aumento na entropia (por exemplo, esfregando dois blocos um no outro, com atrito), de modo que a variação de entropia devida a Q é apenas parte da história.

Ponto de verificação 7 Houve transferência de energia de 5000J para um sistema em virtude de uma diferença de temperatura, e a entropia aumentou de 10J/K. Qual era a temperatura aproximada do sistema, supondo que a temperatura não variou muito?

A entropia de um objeto pode diminuir?

PERGUNTA Analisamos dois blocos que tinham inicialmente uma distribuição de energia de 90-10. No processo de alterá-la para uma distribuição 60-40, era possível que a entropia de *um* dos blocos diminuísse significativamente? Isso é uma violação da segunda lei da termodinâmica?

A entropia do bloco 1 diminuiu, mas a entropia do bloco 2 aumentou ainda mais. Acreditamos que o Universo é um sistema fechado, e que a entropia total do Universo aumenta continuamente, nunca diminuindo. Entretanto, algumas partes do Universo podem experimentar uma diminuição da entropia, contanto que haja um aumento ao menos igual em outro local.

Novamente a irreversibilidade

Começamos com uma distribuição 90-10 da energia mas descobrimos que a distribuição final mais provável era 60-40. Essa mudança é efetivamente irreversível. A distribuição 60-40 é tão enormemente mais provável que o arranjo 90-10 que um observador essencialmente *nunca* verá a distribuição 90-10 reaparecer. Sistemas macroscópicos fechados (tais como dois blocos dentro de uma caixa isolante) sempre evoluem em direção ao arranjo mais provável, e permanecem lá (ou tão próximo que mal podemos notar a diferença).

CALOR ESPECÍFICO DE UM SÓLIDO

No problema P63 você calculou a relação entre a temperatura de um bloco e sua energia. Como podemos comparar esses cálculos com a experiência, quando não temos um modo adequado de medir a energia total de um bloco sólido? Entretanto, é possível medir *variações* na energia e na temperatura. Suponha que adicionemos uma quantidade conhecida de energia ΔE a um sistema, e meçamos a elevação de temperatura

ΔT resultante. A razão entre a variação de energia interna e a elevação de temperatura de um objeto é chamada de capacidade térmica desse objeto. Se expressarmos isso por unidade de massa, de moles ou de átomos, chamamos de calor específico. Trabalharemos com o calor específico medido por átomo:

$$C = \frac{\Delta E_{\text{átomo}}}{\Delta T}$$

em que

$$\Delta E_{\text{átomo}} = \frac{\Delta E_{\text{sistema}}}{N_{\text{átomos}}}$$

Diferentes materiais possuem diferentes calores específicos. Por exemplo, à temperatura ambiente o calor específico da água (por grama) é $4,2 \text{ J/K} \cdot \text{g}$. O calor específico é uma importante propriedade de um material por duas razões. Tem consequências práticas em ciências e em engenharia porque, juntamente com a condutividade térmica, determina as interações térmicas do material com outros objetos. Além disso, o calor específico é quantidade mensurável experimentalmente que podemos comparar com cálculos teóricos, para testar a validade de nossos modelos.

Como mediríamos a capacidade térmica de um bloco? Uma forma é envolver o bloco em uma caixa isolante e utilizar um aquecedor elétrico no interior da caixa para elevar a temperatura do bloco (figura 12.32). A potência elétrica (em watts) vezes o tempo (em segundos) durante o qual a corrente atua fornece a energia introduzida ΔE (em joules), que é igual à variação de energia interna ΔE_{int} , e podemos utilizar um termômetro para medir a elevação de temperatura ΔT do bloco. O calor específico (por átomo) é $\Delta E_{\text{átomo}}/\Delta T = (\Delta E_{\text{int}}/\Delta T)/N_{\text{átomos}}$. O próprio aquecedor deve ter massa pequena em comparação à amostra de material cuja capacidade térmica estamos medindo, para que o aquecedor não seja parte significativa do sistema sendo aquecido. O problema P32 ilustra outra maneira de medir o calor específico, nesse caso por grama.

Figura 12.32 [12.31 3a. ed.] Diagrama esquemático de um aparato para medir a capacidade térmica de um sólido.

Resultados experimentais para o calor específico

Medidas do calor específico do alumínio (círculos) e do chumbo (quadrados) são mostrados na figura 12.33 (os dados numéricos são fornecidos na tabela que acompanha o problema P64). Elas são mostradas na forma de capacidade térmica (J/K) por átomo para facilitar a comparação. Note que em baixas temperaturas o calor específico de ambas as substâncias muda dramaticamente com a temperatura. Não é inicialmente óbvio por que isso deveria ocorrer, e de fato essa dependência com a temperatura não era prevista pela teoria clássica desenvolvida no século 19. Note também que em temperatura ambiente e acima, o calor específico (medido por átomo) de ambos os materiais é aproximadamente o mesmo.

Figura 12.33 [12.32 3a. ed.] Capacidades térmicas por átomo medidas para o chumbo e o alumínio.

Nosso modelo estatístico simples de um sólido será capaz de prever a dependência com a temperatura do calor específico de um sólido? No problema P63 você determinou a relação entre energia e temperatura para um bloco (de fato, você fez o cálculo para dois blocos diferentes). Esse cálculo pode ser facilmente estendido para prever a capacidade térmica por átomo, que é $\Delta E_{\text{átomo}}/\Delta T$, em que $E_{\text{átomo}}$ é a energia média por átomo.

Constante de mola efetiva

No capítulo 4 determinamos a constante de mola interatômica $k_{s,i}$ do alumínio e do chumbo relacionando-a à relação macroscópica entre tensão e deformação (módulo de Young). No problema P64 você utilizará o modelo de osciladores independentes de Einstein para um sólido para prever o calor específico do alumínio

e do chumbo. Precisamos utilizar o valor de $k_{s,i}$ nesse modelo, para converter o número de quanta em um valor de energia em joules. Presumivelmente a constante elástica $k_{s,i}$ que utilizamos em $\hbar\sqrt{k_{s,i}/m_a}$ deveria corresponder à constante elástica $k_{s,i}$ determinada a partir do módulo de Young. Entretanto, não deveríamos esperar que nossas previsões concordes exatamente com os dados experimentais, porque nosso modelo ignora o fato de que os átomos não são realmente isolados uns dos outros.

Além disso, pode-se esperar que as constantes elásticas efetivas para oscilações nas direções x , y ou z sejam maiores que o valor de $k_{s,i}$ estimado no capítulo 4 por duas razões.

Primeiramente, cada átomo é preso a duas “molas” em cada direção (figura 12.34). Quando um núcleo atômico é deslocado de uma distância s_x em relação a sua posição de equilíbrio, a mola à esquerda e a mola à direita exercem uma força $k_{s,i}s_x$ cada, de modo que a força combinada é $2k_{s,i}s_x$. Isso implica que a “constante elástica efetiva” para oscilações seria $2k_{s,i}$.

Figura 12.34 [12.33 3a. ed.] Em nosso modelo simples para um sólido, cada átomo experimenta forças de duas “molas” interatômicas ao longo de cada direção. Cada uma dessas molas tem metade do comprimento de uma ligação interatômica.

Em segundo lugar, nesse modelo simples dividimos o sólido em “cubos” circundando cada oscilador atômico independente (figura 12.34), de modo que cada uma das molas à esquerda e à direita de um núcleo atômico tem efetivamente metade do comprimento de uma mola interatômica inteira, e cada meia mola teria uma constante elástica efetiva de $2k_{s,i}$.

Essas considerações sugerem que a constante elástica efetiva para oscilações térmicas no contexto do modelo de Einstein poderia ser 4 vezes maior que a constante elástica que determinamos no capítulo 4 ao esticarmos um fio.

Enfatizamos que o modelo de Einstein é claramente deficiente, já que um átomo não é realmente envolvido por paredes rígidas. Entretanto, tendo escolhido esse modelo, prosseguimos de modo consistente, incluindo o uso de uma constante elástica $k_{s,i}$ apropriado ao modelo. Há modelos mais sofisticados para determinar o calor específico, que se ajustam aos dados experimentais ainda melhor do que o modelo de Einstein, mas o modelo de Einstein captura os aspectos principais.

Calor específico como função da temperatura

A figura 12.35 mostra o resultado de um cálculo do calor específico medido por átomo para o cobre. Os pontos coloridos representam dados experimentais reais, e a linha sólida representa os valores calculados. Um resumo do cálculo que produziu essa curva é o seguinte:

- utilize a massa de um átomo de cobre e a constante elástica interatômica efetiva do cobre, calculada no capítulo 4 e modificada pelo fator discutido acima, para encontrar o valor de um quantum de energia vibracional para esse sistema;
- para uma pequena partícula de cobre sólido contendo um certo número de átomos, calcule a entropia do sistema para valores crescentes da energia adicionada ao sistema, medida em quanta (como no problema P62);
- calcule a variação de entropia em virtude da adição de cada quantum de energia, e utilize a definição de temperatura ($1/T \approx \Delta S/\Delta E$) para encontrar a temperatura da partícula para cada valor de energia (como no problema P63);
- calcule a variação de temperatura da partícula em virtude da adição de cada quantum de energia, para encontrar o calor específico ($C \approx \Delta E/\Delta T$), e faça o gráfico de C (por átomo) contra T (em kelvins) como no problema P64.

Nosso modelo simples de um sólido como uma coleção de osciladores harmônicos independentes faz um trabalho surpreendentemente bom ao ajustar os dados experimentais ao longo de um amplo intervalo de

temperaturas. Se pudéssemos incluir mais osciladores em nossos cálculos (utilizando aritmética de dupla precisão para lidar com grandes números, ou fazendo uso de técnicas matemáticas como a aproximação de Stirling para fatoriais), poderíamos estender nossas previsões para temperaturas mais baixas.

Figura 12.35 [12.34 3a. ed.] Calor específico calculado para o cobre, comparado aos valores experimentais.

O desvio dos dados experimentais em relação à previsão em temperaturas muito altas sugere que a essas temperaturas um oscilador harmônico simples não é um bom modelo para os átomos em um sólido. Em altos níveis atômicos, a curva de energia potencial do oscilador harmônico é uma aproximação ruim para a curva de energia potencial real que descreve as interações interatômicas (veja o capítulo 7).

Note um aspecto interessante do gráfico: à temperatura ambiente, o valor previsto do calor específico medido por átomo aproxima-se de um valor constante de $3k_B$ (três vezes a constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-23}$ J/K). Esse valor concorda bastante bem com o calor específico medido para uma variedade de substâncias em temperaturas usuais.

Neste ponto é importante fazer o problema P64, em que você calcula o calor específico do alumínio e do chumbo, e o compara a dados experimentais reais.

Quantização da energia e calor específico

A diferença central entre nosso modelo de sólidos (o modelo de Einstein) e modelos clássicos antigos que não previam uma dependência do calor específico com a temperatura reside nos níveis atômicos discretos dos osciladores atômicos. A mecânica estatística foi originalmente desenvolvida no século 19, antes do advento da teoria quântica. A teoria clássica de fato previa que a altas temperaturas a energia de cada átomo em um sólido seria $3k_B T$ ($k_B T$ para cada oscilador unidimensional não quantizado), de modo que a capacidade térmica por átomo seria $3k_B$, e isso é discutido mais adiante neste capítulo.

Se examinar seus cálculos, você descobrirá que o limite de altas temperaturas (capacidade térmica por átomo igual a $3k_B$) corresponde a temperaturas suficientemente altas para que $k_B T$ seja significativamente maior que um quantum de energia. Em uma situação em que a energia média por oscilador unidimensional é aproximadamente $k_B T$ e é grande comparada a um quantum de energia, a quantização da energia não faz muita diferença na análise. Isto é, se um quantum de energia é pequeno comparado às energias de interesse, a análise matemática pode ser realizada adequadamente considerando a energia como contínua ao invés de discreta. Nesses casos, os cálculos pré-quânticos e quânticos produzirão os mesmos resultados, como nesse caso de altas temperaturas.

Por outro lado, a baixas temperaturas a energia média por oscilador unidimensional é comparável ou inferior a um quantum de energia, e os cálculos contínuos e não quânticos são inválidos. A teoria clássica não fornecia explicações para a descoberta de que, à medida que os materiais são resfriados a temperaturas muito baixas, o calor específico diminui com a diminuição da temperatura.

Em 1907, Einstein desenvolveu a análise que acabamos de fazer e previu a curva que acabamos de mostrar. A boa concordância com medidas de calor específico *tanto* em baixas *quanto* em altas temperaturas forneceu forte evidência adicional para a hipótese de que os níveis de energia dos osciladores são de fato discretos. (A temperaturas extremamente baixas, o modelo de um sólido deve ser refinado, levando em conta os elétrons no metal, entre outras coisas, para chegar a total concordância entre teoria e experimento.)

O fato de que o calor específico de todos os materiais diminui a baixas temperaturas tem consequências práticas. Por exemplo, torna difícil resfriar uma amostra a uma temperatura muito baixa. Resfriar uma amostra depende essencialmente de colocá-la em contato com um “sumidouro”, um grande objeto que já esteja a uma temperatura mais baixa, para que haja transferência de energia Q da amostra para o sumidouro em virtude da diferença de temperatura, diminuindo a temperatura da amostra sem aumentar muito a temperatura do sumidouro. A temperaturas muito baixas, entretanto, o sumidouro tem um baixo calor específico, tornando isso difícil de conseguir.

Quais dos nossos resultados são gerais?

Analizamos modelos simples para a matéria sólida. Apesar disso, as conclusões básicas são bastante gerais. Por exemplo, se nossos dois blocos modelo fossem feitos de materiais diferentes, de modo que os quanta de energia fossem de tamanhos diferentes nos dois blocos, isso complicaria os procedimentos para calcular o número Ω de formas de arranjar a energia, mas a conclusão básica persistiria – que a entropia aumentará até um máximo.

Exemplo. Uma nanopartícula de chumbo

No capítulo 4, a partir do módulo de Young para o chumbo encontramos que a constante “de mola” interatômica efetiva era cerca de 5 N/m. (a) Para uma nanopartícula consistindo de 3 átomos de chumbo, qual é a temperatura aproximada quando há 5 quanta de energia na nanopartícula? (b) Qual é aproximadamente o calor específico (por átomo) a essa temperatura? Compare com a aproximação de altas temperaturas para o calor específico (por átomo) para o chumbo.

Solução

Vamos utilizar o modelo de Einstein para um sólido, embora com apenas três átomos nossas conclusões serão mal aproximadas.

(a) Modelamos os três átomos como 9 osciladores quantizados independentes. Um quantum de energia em um desses osciladores é equivalente ao seguinte número de joules:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\sqrt{k_s/m} = (1,05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \sqrt{\frac{4(5\text{N/m})}{207 \times 1,7 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 7,92 \times 10^{-22} \text{ J}$$

Precisamos calcular o número de formas de arranjar q quanta, com q em torno de $q = 5$, bem como a entropia associada (figura 12.36).

q	Ω	$\ln \Omega$
4	$\frac{12!}{4!8!} = 495$	6,20
5	$\frac{13!}{5!8!} = 1287$	7,16
6	$\frac{14!}{6!8!} = 3003$	8,01

Figura 12.36 [12.35 3a. ed.] Cálculo da entropia ($S = k_B \ln \Omega$).

Já que $1/T = \partial S/\partial E$, $T \approx \Delta E/\Delta S$. Tomando diferenças de $q = 4$ a $q = 6$, para aproximar a inclinação em $q = 5$; o aumento de energia é de 2 quanta:

$$T \approx \frac{N\hbar\omega_0}{k_B \Delta(\ln \Omega)} = \frac{2(7,92 \times 10^{-22} \text{ J})}{(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(8,01 - 6,20)} \approx 63,7 \text{ K}$$

(b) Vamos encontrar T_1 no ponto médio do intervalo entre 4 e 5, T_2 no ponto médio do intervalo entre 5 e 6; o aumento de energia de T_1 para T_2 é de um quantum:

$$T_1 \approx \frac{(7,92 \times 10^{-22} \text{ J})}{(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(7,16 - 6,20)} \approx 60,1 \text{ K}$$

$$T_2 \approx \frac{(7,92 \times 10^{-22} \text{ J})}{(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(8,01 - 7,16)} \approx 67,7 \text{ K}$$

Como esperado, a temperatura de 63,7 K está entre essas duas temperaturas T_1 e T_2 . Queremos o calor específico medido por átomo, e há 3 átomos:

$$C_{\text{por átomo}} = \frac{1}{3} \frac{\Delta E}{\Delta T} \approx \frac{1}{3} \frac{(7,92 \times 10^{-22} \text{ J})}{(67,7 - 60,1) \text{ K}} \approx 3,44 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

A aproximação de altas temperaturas para o calor específico de um sólido é de $3k_B$ por átomo, ou $3(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}) = 4,14 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. Isso sugere que a uma temperatura de cerca de 63,7 K, o chumbo não está propriamente no limite de altas temperaturas.

O valor experimental real para o chumbo a 63,7 K (por interpolação dos dados que acompanham o problema P64) é de 22,6 J/K/mol, que expresso por átomo é

$$22,6 \text{ J/K/mol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{6 \times 10^{23} \text{ átomos}} \right) = 3,8 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Nosso cálculo para três átomos não é um modelo muito preciso para um bloco macroscópico de chumbo, em parte porque com apenas três átomos não é um bom modelo dizer que cada átomo é conectado por ligações elásticas a seis átomos vizinhos. Apesar dessas falhas do nosso modelo simples, nosso resultado é bem próximo do valor real.

MODELOS COMPUTACIONAIS

Calcular a entropia, a energia e o calor específico à mão é possível, embora tedioso. Para poder variar o número de átomos nos objetos, os elementos que os compõem e a quantidade de energia disponível para o sistema, é mais fácil utilizar um computador.

A estrutura dos programas que escreveremos para efetuar cálculos estatísticos é muito semelhante àquela dos programas que escrevemos para prever movimentos. Constantes e valores iniciais são estabelecidos no início do programa, e então os cálculos são efetuados iterativamente dentro de um laço ‘while’. As duas diferenças mais importantes são:

- nos modelos de movimento, o tempo é a variável que aumenta a cada vez que o laço é repetido. Nos cálculos estatísticos que faremos, a quantidade de energia no sistema (ou em uma parte específica do sistema) é a variável que aumenta.
- Nos modelos de movimento, os cálculos feitos no interior do laço envolvem forças e princípios fundamentais, e preveem movimentos. Nos modelos estatísticos, os cálculos no interior do laço envolvem determinar o número de formas de arranjar a energia entre um número específico de osciladores quânticos independentes (três para cada átomo).

Combinações, logaritmos e gráficos de barra em VPython

Para ter acesso às funções `factorial` e `combin`, e poder fazer gráficos dos resultados, insira os seguintes comandos no início do seu programa. Esses comandos *precisam* ser introduzidos na ordem mostrada:

```
from visual import *
from visual.graph import *
from visual.factorial import *
```

Você precisará utilizar as seguintes funções:

- `combin()`. Essa função aceita dois argumentos:

$$\text{combin}(a, b) = \frac{a!}{b!(a-b)!}$$

Se quisermos calcular o número de formas de arranjar q quanta de energia entre N osciladores, podemos fazer $a = q + N - 1$ e $b = q$. Então $a - b = N - 1$ e

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

- `log()`. Em Python, o logaritmo natural $\ln x$ é escrito como `log(x)`. A função para calcular o logaritmo na base 10 é `log10(x)`.
- `gvbars()`. Para fazer um gráfico de barras verticais, crie um objeto `gvbars`. O parâmetro `delta` determina a largura de uma única barra:

```
minhasbarras = gvbar(color=color.red, delta=0.3)
```

O código seguinte mostra uma barra vertical na posição x :

```
minhasbarras.plot(pos=(x, altura))
```

Além disso, o VPython possui a função `factorial()`, mas o maior número cujo fatorial ela pode calcular é 170. É mais seguro simplesmente utilizar a função `combin()`, que não sofre dessa limitação. O comando `b = factorial(9)` atribuirá a b o valor $9! = 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 362880$. Como é convencional, `factorial(0)` é 1.

Investigações computacionais

Nos problemas P61 a P64, no final deste capítulo, você aplicará as ideias discutidas aqui para criar modelos computacionais de nanopartículas — partículas sólidas contendo até algumas centenas de átomos. Os problemas P61 a P63 envolvem modelar duas nanopartículas em contato térmico entre si.

A parte principal de um tal programa, referindo-se a duas nanopartículas rotuladas 1 e 2, poderia parecer com o seguinte:

```
Ntotal = 6 # número total de osciladores
N1 = 3 # número de osciladores no objeto 1
N2 = Ntotal - N1 # número de osciladores no objeto 2
qtotal = 4 # total de quanta de energia disponíveis
q1 = 0 # inicialmente 0 quanta no objeto 1

while q1 <= qtotal: # para cada valor possível de energia em 1
    q2 = ?? # número de quanta de energia em 2
    # Calcula o número de formas de arranjar q1 quanta em 1:
    formas1 = ?
    # Calcula o número de formas de arranjar q2 quanta em 2:
    formas2 = ?
    # Mostra no gráfico o número de formas de arranjar a energia em ambos:
    graficodasformas.plot ( pos=(q1, ??) )
    q1 = q1+1
```

Como $\Delta S/\Delta E \approx 1/T$, para calcular uma temperatura precisamos de dois valores de S . Um modo de fazer isso no interior de uma laço de cálculo é “olhar adiante”, da seguinte forma:

```
while q1 < qtotal:
    # Para cada delta_S você precisa de dois valores de S
    # então use q1 e q1a=q1+1, etc.
    q2 = qtotal - q1
    q1a = q1 + 1
    q2a = ?
    formas1 = ?
    formas2 = ?
    formas1a = ?
```

formas2a = ?
etc.

No problema P64, você modificará seu modelo para considerar uma única nanopartícula e utilizará as definições de entropia, temperatura e calor específico para prever o calor específico de duas substâncias reais (alumínio e chumbo) como função da temperatura. Você comparará as previsões de seu modelo com dados experimentais publicados para essas quantidades.

A DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

Como a densidade da atmosfera terrestre muda com a elevação da altitude? Como a distribuição de velocidades moleculares em um gás muda quando a temperatura do gás aumenta? Até aqui nos preocupamos com o equilíbrio térmico de dois blocos, e como o equilíbrio térmico está associado àquela particular distribuição de energia entre os dois blocos que possui (de longe) o maior número de formas de arranjar os quanta. O que podemos dizer sobre a probabilidade de observar uma particular quantidade de energia associada a um certo átomo ou oscilador? Abordar essa questão nos levará à “distribuição de Boltzmann”, que fornece pistas sobre o comportamento de uma ampla variedade de fenômenos físicos, químicos e biológicos.

Um reservatório a temperatura constante

Considere um sistema grande em contato com um sistema pequeno, como mostrado na figura 12.37. Os dois sistemas estão isolados de seu entorno e dividem uma quantidade fixa de energia E_{tot} . A energia e a temperatura do sistema grande não podem variar muito, de modo que chamamos o sistema grande de um “reservatório” a temperatura quase constante, que mantém o sistema pequeno sempre praticamente à mesma temperatura.

Figura 12.37 [12.36 3a. ed.] Um sistema pequeno em contato com um sistema muito grande (um “reservatório”).

A entropia do sistema total (reservatório mais sistema pequeno) aumentará rapidamente se houver transferência de energia do sistema pequeno para o reservatório, porque no sistema grande essa energia pode se distribuir entre um número muito maior de microestados do que aqueles disponíveis no sistema menor. Já que esperamos que a entropia total aumente, esperamos que na maior parte do tempo a maior parte da energia total E_{tot} encontre-se no reservatório, com pouca energia no sistema pequeno. Mostraremos como tornar quantitativa essa ideia.

Seja $\Omega_{\text{res}}(E_{\text{res}})$ o número de microestados no reservatório quando a quantidade de energia no reservatório é E_{res} . De modo semelhante, seja $\Omega(E)$ o número de microestados no sistema pequeno quando este possui uma quantidade de energia E , em que E é muito menor que E_{res} , uma vez que o reservatório é tão grande. A energia total do sistema combinado é $E_{\text{tot}} = E_{\text{res}} + E$, que é um número fixo pois os dois sistemas estão isolados do seu entorno. O número total de microestados para o sistema combinado correspondentes a E_{tot} é $\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$, que também é um número fixo.

Probabilidade de uma divisão particular de energia

O número de formas de arranjar E_{res} no reservatório e E no sistema pequeno é $\Omega_{\text{res}}(E_{\text{res}})\Omega(E)$, enquanto o número de formas de arranjar E_{tot} no sistema combinado é $\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$. Portanto, a probabilidade $P(E)$ de encontrar a energia dividida entre o reservatório e o sistema pequeno de modo que haja energia E no sistema pequeno é

$$P(E) = \frac{\Omega_{\text{res}}(E_{\text{res}})\Omega(E)}{\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})}.$$

[Corrigido] Esperamos que o valor mais provável da energia E a ser encontrada no sistema pequeno seja uma fração desprezível da energia total, porque se quisermos retirar uma grande fração da energia total do sistema maior para colocá-la no sistema pequeno, haverá menos microestados no sistema maior (sem um aumento comparável no sistema pequeno), o que significaria uma diminuição na entropia total.

Estamos interessados em como $P(E)$ varia à medida que deslocamos mais e mais da energia total para o sistema pequeno. Tomamos logaritmos e multiplicamos por k_B para expressar tudo em termos de entropia, e então vemos como a expressão varia com E :

$$k_B \ln P(E) = k_B \ln \Omega_{\text{res}}(E_{\text{res}}) + k_B \ln \Omega(E) - k_B \ln \Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$$

Considere o termo $k_B \ln \Omega_{\text{res}}(E_{\text{res}})$, que é a entropia $S_{\text{res}}(E_{\text{res}})$ do reservatório quando a energia no reservatório é $E_{\text{res}} = E_{\text{tot}} - E$, pelo fato de que uma energia E fluiu para o sistema pequeno. Na figura 12.38 mostramos um cálculo usual da entropia como função da energia no reservatório. Em uma escala expandida, mostramos uma porção do gráfico da entropia contra E_{res} próximo ao maior valor possível de E_{res} , que corresponde à energia total E_{tot} do sistema combinado.

Figura 12.38 [12.37 3a. ed.] Entropia (em unidades de k_B) como função de E_{res} , para o objeto maior.

Precisamos estimar a entropia do reservatório para pequenos valores de $E = E_{\text{tot}} - E_{\text{res}}$. Podemos fazer isso pelo seguinte argumento. A linha praticamente reta no gráfico tem uma inclinação $dS_{\text{res}}/dE_{\text{res}}$ e passa por $S_{\text{res}}(E_{\text{tot}})$, onde a energia no reservatório é E_{tot} . Logo, nessa região $S_{\text{res}}(E_{\text{res}})$ pode ser representado por

$$S_{\text{res}}(E_{\text{res}}) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}}) - \frac{dS_{\text{res}}}{dE_{\text{res}}} E$$

A entropia do reservatório diminui à medida que mais energia E é deslocada para o sistema pequeno.

Entretanto, $dS_{\text{res}}/dE_{\text{res}} = 1/T$, em que T é a temperatura do reservatório, e o fato de que a inclinação é praticamente constante nessa região reflete o fato de que remover uma pequena quantidade de energia desse grande objeto mal altera sua temperatura. O objeto grande é um reservatório a uma temperatura praticamente constante, que mantém o sistema pequeno àquela temperatura.

Fazendo a substituição $dS_{\text{res}}/dE_{\text{res}} = 1/T$, temos

$$S_{\text{res}}(E_{\text{res}}) = k_B \ln \Omega_{\text{res}}(E_{\text{res}}) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}}) - \frac{E}{T}$$

Substitua isso na equação para $k_B \ln P(E)$ e em seguida divida por k_B :

$$\ln P(E) = \frac{S_{\text{res}}(E_{\text{tot}})}{k_B} - \frac{E}{k_B T} + \ln \Omega(E) - \ln \Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$$

Note que os termos que não envolvem E são todos constantes porque E_{tot} é constante. Tome a exponencial dessa equação – isto é, eleve ambos os lados da equação a e :

$$e^{\ln P(E)} = e^{\text{constante}} e^{\ln \Omega(E)} e^{-E/k_B T}$$

Como e elevado ao logaritmo natural de alguma quantidade é essa quantidade, obtemos o seguinte, em que A é alguma constante:

$$P(E) = A \Omega(E) e^{-E/k_B T}$$

Calculamos a probabilidade de encontrar uma pequena quantidade de energia E em um sistema pequeno em contato com um grande reservatório. Essa é a chamada distribuição de Boltzmann, em homenagem ao físico austríaco que desenvolveu a mecânica estatística no século 19:

A DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

A probabilidade de encontrar uma energia E em um sistema pequeno em contato com um grande reservatório é proporcional a

$$\Omega(E) e^{-E/k_B T}$$

A parte exponencial, $e^{-E/k_B T}$, é chamada de “fator de Boltzmann”, e $\Omega(E)$ é o número de microestados correspondentes à energia E .

Esse resultado é muito geral e aplica-se a uma ampla variedade de fenômenos. Em muitas situações o número de microestados $\Omega(E)$ muda muito mais lentamente com a energia do que o fator de Boltzmann, caso em que o comportamento qualitativo do sistema pode ser determinado simplesmente a partir da exponencial.

PERGUNTA Se o fator de Boltzmann é o fator mais importante, [o que é válido a temperaturas muito baixas], qual é o valor mais provável de E , a energia a ser encontrada em um sistema microscópico em um equilíbrio térmico com um sistema grande? É provável que você encontre uma energia muito maior do que $k_B T$?

Como o expoente é negativo, o fator exponencial é máximo para $E = 0$, de modo que o mais provável é que você encontre o sistema em seu estado fundamental. [**Comentário final do parágrafo retirado.**]

Como e^{-1} é 0,37, a probabilidade da energia ser muito maior do que $k_B T$ é bastante baixa.

Se a temperatura é tão baixa que $k_B T$ é pequeno comparado à energia E_1 do primeiro estado excitado, é improvável que você alguma vez encontre o sistema em um de seus estados excitados. O sistema é termicamente inerte, porque a probabilidade de que ele receba *tequalquer* quantidade de energia é muito baixa. Em contraste, se a temperatura for alta o suficiente para que $k_B T > E_1$, você algumas vezes encontrará o sistema em um de seus estados excitados (figura 12.39). [**Comentário final retirado.**]

Figura 12.39 [12.38 3a. ed.] Em baixas temperaturas é improvável encontrar o sistema em um estado excitado, mas a probabilidade aumenta em altas temperaturas.

A distribuição de Boltzmann tem consequências de largo alcance. Por exemplo, taxas de reações químicas e bioquímicas tipicamente dependem fortemente da temperatura porque a altas temperaturas os reagentes movem-se mais rapidamente e podem ser encontrados em estados excitados. Taxas de reações físicas também são afetadas. Às temperaturas muito altas encontradas no interior do Sol, as energias cinéticas são suficientemente altas para vencer a repulsão elétrica entre núcleos e permitir que os núcleos entrem em contato e possam envolver-se em reações termonucleares de fusão. Um gás torna-se um plasma se a temperatura é tão alta que $k_B T$ torna-se comparável à energia de ionização.

Ponto de verificação 8 Mostre que à temperatura ambiente $k_B T \approx \frac{1}{40}$ eV. É útil memorizar esse resultado, que nos diz muito sobre quais fenômenos são prováveis de ocorrer à temperatura ambiente.

Muitas observações versus muitos sistemas

Se um sistema microscópico (como um único oscilador) está em contato com um sistema grande, a probabilidade de encontrar uma certa quantidade de energia no sistema microscópico é governada pela distribuição de Boltzmann.

Pode-se pensar nisso de duas maneiras. A primeira é imaginar medir a energia repetidas vezes nesse sistema particular, ao longo do tempo, e registrar os resultados. A fração dos resultados que indicam uma dada energia é prevista pela distribuição de Boltzmann.

Uma segunda maneira de pensar sobre isso é imaginar montar um grande número de sistemas idênticos, cada um em contato com um sistema maior, e tirar uma “fotografia” em que a energia de cada sistema é registrada simultaneamente. A fração de sistemas com uma dada energia é prevista pela distribuição de Boltzmann.

A segunda abordagem também nos fornece uma maneira de prever a distribuição de energia para um único grande sistema. Por exemplo, considere um sistema que consiste de todas as moléculas de ar em uma sala. Imagine que cada molécula seja identificada por uma letra: A, B, C ... Poderíamos considerar a molécula A como um sistema microscópico em contato com o sistema grande formado por todas as outras moléculas (B, C, ...). Entretanto, poderíamos também considerar a molécula B como o sistema microscópico, em contato com todas as outras moléculas (A, C, ...). Podemos utilizar a distribuição de Boltzmann para prever a fração de todas as moléculas na sala que possuem uma certa energia.

Esses dois pontos de vista sobre a distribuição de Boltzmann, um sistema microscópico observado repetidamente ou um grande número de sistemas microscópicos observados apenas uma vez, complementam-se. Algumas vezes um ponto de vista é mais útil, algumas vezes o outro.

A DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN EM UM GÁS

A distribuição de Boltzmann aplica-se a qualquer tipo de sistema – não apenas um sólido. Como uma aplicação central da distribuição de Boltzmann, estudaremos um gás que consiste de moléculas que pouco interagem entre si. Exemplos são o chamado “gás ideal” (sem quaisquer interações) e qualquer gás real em densidades tão baixas que as moléculas raramente aproximam-se umas das outras.

Para aplicar a distribuição de Boltzmann, precisamos de uma equação para a energia de uma molécula em um gás. Omitiremos a energia de repouso, e também omitiremos a energia do núcleo e a dos elétrons do nosso total, porque em temperaturas usuais não há energia suficiente disponível no entorno para levar a molécula a estados nucleares ou eletrônicos excitados. Além disso, por simplicidade, ao invés de escrever ΔE_{vib} para representar uma quantidade de energia vibracional acima do estado vibracional fundamental, escreveremos simplesmente E_{vib} .

Figura 12.40 [12.39 3a. ed.] Energia de uma molécula de oxigênio.

A energia de uma única molécula de gás no campo gravitacional próximo da superfície da Terra (excluindo a energia de repouso, a energia do núcleo e a energia eletrônica) é a seguinte:

$$K_{\text{trans}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + Mgy_{\text{CM}}$$

em que E_{vib} e E_{rot} são as energias vibracionais e rotacionais relativas ao centro de massa (se a molécula contém mais de um átomo, como na figura 12.40) e y_{CM} é a altura do centro de massa da molécula acima da superfície da Terra. A massa da molécula é M . Por brevidade, falaremos de “energia da molécula de gás”, mas é claro que a energia potencial gravitacional refere-se realmente ao sistema da molécula de gás mais a Terra.

PERGUNTA Para que essa expressão para a energia seja precisa, porque o gás precisa ser um gás “ideal” (ou um gás real a baixas densidades?)

Em um gás real a uma densidade relativamente alta, talvez não possamos desprezar a energia potencial associada às forças intermoleculares, caso em que essa expressão para a energia não seria adequada.

Se a temperatura T é a mesma em todos os pontos do gás (ideal), a probabilidade de que uma molécula particular tenha uma certa quantidade de energia é proporcional a

$$\Omega(E) e^{-(K_{\text{trans}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + Mgy_{\text{CM}})/k_B T}$$

Dividimos mentalmente o gás em dois sistemas: uma molécula particular de interesse e todo o restante das moléculas. Esses dois sistemas estão em equilíbrio térmico entre si, porque as moléculas do gás colidem continuamente entre si e dividem a energia. Espera-se então que a energia para uma molécula particular siga a distribuição de Boltzmann.

Para evitar subscritos excessivos, na discussão a seguir escreveremos simplesmente v para a rapidez do centro de massa v_{CM} e y para a altura do centro de massa y_{CM} .

Separando os vários fatores

É útil agrupar os termos do fator de Boltzmann da seguinte forma:

$$\left[e^{-K_{\text{trans}}/k_B T} \right] \left[e^{-Mgy/k_B T} \right] \left[e^{-E_{\text{vib}}/k_B T} \right] \left[e^{-E_{\text{rot}}/k_B T} \right]$$

O primeiro par de colchetes está associado à distribuição de velocidades, o segundo à distribuição de posições, o terceiro à distribuição de energia vibracional e o quarto à distribuição de energia rotacional. Discutiremos cada um deles individualmente.

Distribuição de altura em um gás

Uma propriedade marcante da atmosfera terrestre é que nas altas montanhas a densidade e a pressão do ar são significativamente mais baixas que ao nível do mar. A densidade do ar é tão baixa no topo do monte Everest que a maioria dos alpinistas carrega tanques de oxigênio. Podemos explicar isso? Para chegarmos ao ponto principal, a variação da densidade com a altura, fazemos a aproximação grosseira de que a temperatura é constante – a mesma nas montanhas e ao nível do mar.

PERGUNTA O quanto é ruim uma aproximação que considera que a temperatura é a mesma em todas as altitudes?

Mesmo nas altas montanhas a temperatura fica tipicamente acima de -29°C , que corresponde a 244 K, e isso é apenas 17% inferior à temperatura ambiente de 293 K (20°C). Logo, talvez essa aproximação não seja tão ruim.

Falamos da probabilidade de que a componente x da posição da molécula de gás esteja entre um certo x e $x + dx$, e analogamente para y e z . Aqui se considera que dx seja uma distância muito curta, pequena comparada ao tamanho do recipiente para grande comparada ao tamanho da molécula.

Concentre-se apenas na parte da distribuição de Boltzmann que lida com a posição, em que a distribuição é proporcional à probabilidade de encontrar uma molécula particular entre x e $x + dx$, y e $y + dy$ e z e $z + dz$:

$$e^{-Mgy/k_B T} dx dy dz$$

Evidentemente, não há nada muito interessante quanto a x e z (direções paralelas ao solo). Entretanto, na direção vertical há uma queda exponencial, com o aumento da altura, da probabilidade de encontrar uma molécula particular na altura y (figura 12.41).

Figura 12.41 [12.40 3a. ed.] Densidade contra altura em uma atmosfera a temperatura constante.

Vista de outra forma, nossa equação exponencial nos diz como a densidade da atmosfera depende da altura, porque ao nos dizer sobre o comportamento de uma molécula representativa, a equação nos diz algo sobre todas as moléculas.

Passamos de pensar sobre uma molécula para pensar sobre muitas. Pense novamente sobre uma única molécula de ar. Suponha que você a coloque sobre uma mesa, que está à temperatura ambiente. Não é um evento muito incomum que um átomo termicamente agitado na mesa atinja a molécula de ar com força suficiente para mandá-la a quilômetros de altura ar acima! Na verdade, nossa molécula particular colidirá logo em seguida com outra molécula de ar e não subirá muito em um só grande salto, mas em média de fato encontramos muitas moléculas de ar muito acima do nível do mar, ao invés de encontrá-las todas logo acima do solo.

Note novamente que $k_B T$ é o fator importante para compreender o comportamento estatístico da matéria. Aqui o fator estabelece a escala para a variação da densidade da atmosfera com a altura.

Em uma altura em que a energia potencial gravitacional $U_g = mgy$ é igual a $k_B T$, a densidade reduziu-se de um fator $e^{-1} = 1/e = 0,37$. O ar seco ao nível do mar é 78% nitrogênio (um mol de $\text{N}_2 = 28$ gramas), 21% oxigênio (um mol de $\text{O}_2 = 32$ gramas), cerca de 1% de argônio e 0,03% CO_2 . Uma massa média de 29 gramas por mol é suficientemente boa para a maioria dos propósitos de cálculos.

Distribuição das velocidades em um gás

A seguir vamos olhar para a distribuição de velocidades moleculares. Quando o gás está confinado em um recipiente finito, os níveis de energia em termos do momento e da altura são discretos, mas sob quase todas as condições o tamanho do quantum de energia é tão pequeno comparado a $k_B T$ que é apropriado adotar uma abordagem não quântica para essas variáveis.

Falamos da probabilidade de que uma molécula de gás tenha uma componente x da velocidade dentro do intervalo entre algum v_x e $v_x + dv_x$, e analogamente para v_y e v_z . Aqui consideramos dv_x como uma quantidade muito pequena em comparação à rapidez média das moléculas.

Figura 12.42 [12.41 3a. ed.] Distribuição da componente x da velocidade para o hélio à temperatura ambiente.

Como estamos explicitamente interessados em v_{CM} , será útil expressar a energia cinética translacional como $\frac{1}{2} M v_{CM}^2$ ao invés de $p^2 / (2M)$ nesta discussão. Já que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, podemos escrever a equação para a distribuição de velocidades em um gás da seguinte forma (lembre-se de que estamos escrevendo simplesmente v para representar a rapidez do centro de massa v_{CM}):

$$\left[e^{-\frac{1}{2} M v_x^2 / k_B T} \right] \left[e^{-\frac{1}{2} M v_y^2 / k_B T} \right] \left[e^{-\frac{1}{2} M v_z^2 / k_B T} \right]$$

A distribuição para cada componente da velocidade é uma curva em forma de sino, chamada de “gaussiana”. Na figura 12.42 mostramos a distribuição da componente x da velocidade para o hélio à temperatura ambiente.

PERGUNTA A julgar por esse gráfico, qual é o valor médio de v_x ? Quais são os valores médios de v_y e v_z ? Por que esses resultados são plausíveis?

Evidentemente o valor médio da componente x da velocidade é zero. Isso é tranquilizador, pois é igualmente provável que uma molécula dirija-se para a direita ou para a esquerda. Da mesma forma, os valores médios para as componentes y e z são zero.

Não seria particularmente surpreendente encontrar uma molécula de gás com uma componente x da velocidade tal que $\frac{1}{2} M v_x^2 \approx k_B T$. Por outro lado, seria muito surpreendente encontrar uma molécula de um gás com um valor de v_x muitas vezes maior. Como de costume, $k_B T$ estabelece a escala para os fenômenos térmicos.

Distribuição da rapidez em um gás

Mudando de coordenadas retangulares para coordenadas polares, a distribuição das componentes da velocidade pode ser convertida em uma distribuição da rapidez ($N. T.$: ou seja, do módulo da velocidade). Não entraremos nos detalhes, mas a ideia básica é que o elemento de volume em coordenadas retangulares no “espaço das velocidades”, $dv_x dv_y dv_z$, transforma-se no elemento de volume de uma casca esférica de área superficial $4\pi v^2$ e espessura dv , como mostrado na figura 12.43.

Figura 12.43 [12.42 3a. ed.] O volume de uma casca com raio v e espessura dv é $4\pi v^2 dv$.

Passando para coordenadas esféricas, temos o seguinte:

$$e^{-\frac{1}{2} M v^2 / k_B T} dv_x dv_y dv_z = e^{-\frac{1}{2} M v^2 / k_B T} 4\pi v^2 dv$$

O único elemento ausente é um fator de “normalização” em frente, para fazer a integral sobre todos os valores de rapidez entre 0 e infinito igual a 1 (uma vez que nossa molécula deve ter uma rapidez com algum valor nesse intervalo). Aqui está a distribuição de Maxwell–Boltzmann para um gás em baixas densidades:

A DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL–BOLTZMANN PARA A RAPIDEZ (GÁS EM BAIXA DENSIDADE)

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}Mv^2/k_B T}$$

A probabilidade de que uma molécula de um gás tenha rapidez do centro de massa no intervalo entre v e $v + dv$ é dada por $P(v)dv$.

A função distribuição para o hélio é mostrada para duas temperaturas diferentes na figura 12.44. Você pode ver que a rapidez média prevista para um átomo de hélio é de cerca de 1200 m/s à temperatura ambiente (20°C, ou 293 K). A previsão foi feita pela primeira vez por Maxwell, em meados do século 19, muito antes do desenvolvimento da mecânica quântica. Em retrospecto, isso funcionou porque os níveis quânticos da energia cinética translacional são próximos entre si a ponto de serem quase contínuos, de modo que o modelo clássico é uma boa aproximação.

Figura 12.44 [12.43 3a. ed.] Distribuição de valores da rapidez para átomos de hélio à temperatura ambiente.

O número médio de átomos de hélio em um recipiente que têm rapidez entre 415,4 m/s e 415,7 m/s pode ser calculado utilizando a distribuição de Maxwell com $v = 415,4$ m/s e multiplicando por $dv = 0,3$ m/s, o que fornece a probabilidade de encontrar uma molécula nesse intervalo de rapidez. Se há N átomos em um recipiente, multiplicar por N fornece o número total de moléculas naquele intervalo de rapidez em um instante qualquer. A área da fatia vertical mostrada na figura 12.45 representa a fração de átomos de hélio com rapidez entre 500 m/s e 600 m/s. A temperaturas mais altas, a distribuição desloca-se em direção a maiores valores de rapidez (figura 12.44).

Figura 12.45 [12.44 3a. ed.] Fração de átomos de hélio a 293 K com rapidez entre 500 m/s e 600 m/s.

Medindo a distribuição da rapidez em um gás

A distribuição real da rapidez das moléculas em qualquer gás pode ser medida por um engenhoso experimento. Faça um minúsculo furo em um recipiente contendo gás e deixe as moléculas escaparem para um vácuo (ou seja, uma região para fora da qual o ar é continuamente bombeado). As moléculas que escapam passam através de buracos colimadores e em seguida através de uma abertura em um tambor giratório, colidindo com uma fileira de aparelhos do outro lado do tambor que podem detectar moléculas de gás (figura 12.46). Tais medidas confirmam a previsão de Maxwell.

Figura 12.46 [12.45 3a. ed.] Aparato para medir a distribuição da rapidez das moléculas em um gás.

As moléculas mais rápidas colidem primeiro, seguidas pelas moléculas com rapidez média e finalmente pelas moléculas lentas, de modo que moléculas com rapidez diferente colidem com pontos diferentes ao longo do tambor giratório. O número de moléculas colidindo com diferentes pontos ao longo do tambor é uma indicação direta da distribuição da rapidez de moléculas no gás. (Uma correção tem que ser aplicada a esses dados para obter a distribuição da rapidez no interior do gás, porque as moléculas com alta rapidez emergem do furo mais frequentemente que as moléculas com baixa rapidez, mesmo que seus números sejam os mesmos no interior do gás. Além disso, o aparato mede a distribuição de v_x e não de v .)

Como poderíamos exibir os resultados desse experimento? Poderíamos apresentar os dados como um gráfico (figura 12.47) da fração $\Delta N/N$ dos N átomos de hélio com rapidez entre 0 e 500 m/s, entre 500 m/s e 1000 m/s, entre 1000 m/s e 1500 m/s, e assim por diante.

Figura 12.47 [12.46 3a. ed.] Distribuição mostrando a fração de átomos com rapidez em um dado intervalo.

Energia cinética translacional média de um gás

Para um gás confinado no interior de um recipiente, a mecânica quântica prevê que a energia cinética $\frac{1}{2}Mv^2$ é quantizada, mas se o recipiente é de um tamanho macroscópico usual, os quanta de energia são extremamente pequenos comparados à energia cinética média, mesmo a temperaturas muito baixas. A maioria dos gases liquefaz-se antes que a temperatura caia tanto que invalide a análise pré-quântica para a distribuição de velocidades.

Sempre que a energia tenha um termo contendo um quadrado de uma componente da posição ou da velocidade, tal como x^2 ou p_x^2 , a teoria pré-quântica prevê uma energia média associada de $\frac{1}{2}k_B T$. Esse resultado é válido na mecânica quântica para altas temperaturas, em que $k_B T$ é grande em comparação ao espaçamento quântico da energia. Esse resultado segue de utilizar uma integral para calcular o valor médio de um termo quadrático quando a distribuição é uma gaussiana envolvendo esse termo quadrático. Ou seja, utilizando tabelas de integrais (ou integrando por partes), você pode mostrar que o valor médio de um termo quadrático é $\frac{1}{2}k_B T$ (uma barra sobre uma quantidade significa “valor médio”):

$$\overline{w^2} = \frac{\int_0^\infty w^2 e^{-w^2/k_B T} dw}{\int_0^\infty e^{-w^2/k_B T} dw} = \frac{1}{2}k_B T$$

O valor médio é obtido ponderando os valores de w^2 pela probabilidade de encontrar cada valor; o denominador dá conta de normalizar apropriadamente a distribuição.

Como um exemplo, quando fizemos, com base na mecânica quântica, nossos cálculos para o sólido de Einstein, descobrimos que em altas temperaturas o calor específico medido por átomo era $3k_B$, o que implica uma energia média de $3k_B T$. Modelamos um oscilador atômico como três osciladores unidimensionais, cada um possuindo uma energia média de $\frac{1}{2}k_B T$ advinda da energia cinética $p^2/(2M)$ e outro $\frac{1}{2}k_B T$ vindo da energia potencial $\frac{1}{2}k_s x^2$. Isso produz um total de seis termos quadráticos, implicando uma energia média por átomo de $6(\frac{1}{2}k_B T)$, ou $3k_B T$. Esperamos portanto que a capacidade térmica por átomo em um sólido a altas temperaturas seja $3k_B$, que é o que de fato se observa.

ENERGIA MÉDIA A ALTAS TEMPERATURAS

Se $k_B T$ é muito maior que o quantum de energia, a energia média associada a um termo quadrático de energia é $\frac{1}{2}k_B T$.

O número de termos quadráticos de energia na expressão para a energia é frequentemente chamado de número de “graus de liberdade”.

PERGUNTA Quanto vale a energia cinética translacional média $\frac{1}{2}M\overline{v^2}$ em termos de $k_B T$? Qual é a contribuição associada para o calor específico do gás?

Como há três termos quadráticos na energia cinética translacional, $K_{\text{trans}} = \frac{1}{2}Mv_x^2 + \frac{1}{2}Mv_y^2 + \frac{1}{2}Mv_z^2$, o valor médio é três vezes $\frac{1}{2}k_B T$. Temos o seguinte importante resultado:

VALOR MÉDIO DE K_{trans} PARA UM GÁS IDEAL

$$\overline{K_{\text{trans}}} = \frac{1}{2}M\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

A contribuição correspondente para o calor específico de um gás é $\frac{3}{2}k_B$.

Raiz da velocidade quadrática média

A raiz quadrada de $\overline{v^2}$ é chamada de “raiz da rapidez quadrática média” ou rapidez “rqm”:

$$v_{\text{rqm}} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

Com essa definição de v_{rqm} , escrevemos $\frac{1}{2}M\overline{v^2} = \frac{1}{2}Mv_{\text{rqm}}^2 = \frac{3}{2}k_B T$.

Rapidez média versus rapidez rqm

A maneira de encontrar a rapidez média das moléculas em um gás é ponderar a rapidez pelo número de moléculas que possuem aquela rapidez, e dividir pelo número total de moléculas:

$$\bar{v} = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2 + \dots}{N} = \frac{N_1}{N} v_1 + \frac{N_2}{N} v_2 + \dots$$

Para uma distribuição contínua de valores da rapidez isso se transforma em uma integral, em que os fatores de peso são dados pela distribuição de Maxwell para a rapidez, que fornece a probabilidade de que uma molécula tenha uma rapidez do centro de massa entre v e $v + dv$. Utilizando tabelas de integrais descobre-se que

$$\bar{v} = \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}Mv^2/k_B T} (v) v^2 dv = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = 0,92v_{\text{rqm}}$$

Isso mostra que a rapidez média é menor que a rapidez rqm. Esse mesmo esquema de cálculo pode ser utilizado para determinar qualquer média. Por exemplo, se você calcular o valor médio de v^2 por esse método, encontrará $\overline{v^2} = 3k_B T/M$, como esperado.

Anteriormente comentamos que a rapidez média \bar{v} de átomos de hélio à temperatura ambiente é cerca de 1200 m/s, mas você pode calcular que v_{rqm} à temperatura ambiente é 1350 m/s. Esse é um exemplo do fato de que a rapidez rqm é maior que a rapidez média.

Ponto de verificação 9 A rapidez rqm é um pouco maior que a rapidez média em virtude da média sobre o quadrado da rapidez. Calcule a média dos números 1, 2, 3 e 4, e em seguida calcule a média rqm (a raiz quadrada da média de seus quadrados), e mostre que a média rqm é maior que a média simples. Elevar ao quadrado dá peso extra às maiores contribuições.

Aplicação: retendo um gás na atmosfera

Como $v_{\text{rqm}} = \sqrt{3k_B T/M}$, átomos de hélio movem-se tipicamente muito mais rápido que moléculas de nitrogênio em nossa atmosfera, em virtude da pequena massa dos átomos de hélio. Alguns poucos átomos de hélio deslocam-se muito mais rapidamente que a média e podem atingir uma rapidez suficientemente grande para escapar completamente da Terra (a rapidez de escape da Terra é cerca de $1,1 \times 10^4$ m/s). Isso leva a um contínuo vazamento de átomos muito rápidos de hélio e de outras espécies de baixa massa, como moléculas de hidrogênio (figura 12.48). Outros processos podem também contribuir para o fluxo de hélio para fora da Terra.

Figura 12.48 [12.47 3a. ed.] Átomos ou moléculas de baixa massa em nossa atmosfera podem mover-se suficientemente rápido para escapar completamente da Terra.

De onde obtemos o hélio para balões de festa e refrigeração de experimentos científicos até baixíssima temperatura? Ele é extraído do gás natural quando o gás é bombeado para fora do chão. Elementos radioativos pesados como o urânio na crosta terrestre emitem partículas alfa (núcleos de hélio), que capturam elétrons e tornam-se átomos de hélio. Esses átomos são aprisionados com o gás natural em cavidades subterrâneas. Quando o gás natural contendo hélio é bombeado até a superfície, o hélio é extraído (a um custo).

PERGUNTA Por que a Lua não possui qualquer atmosfera?

O campo gravitacional da Lua é tão fraco que a rapidez de escape é muito pequena, e todos os gases comuns podem escapar, não apenas hidrogênio e hélio.

Aplicação: rapidez do som

Ondas sonoras em um gás consistem da propagação de variações na densidade (figura 12.49), e o mecanismo fundamental para esse tipo de propagação de onda envolve colisões entre moléculas vizinhas, cuja rapidez é proporcional a v_{rqm} (e aproximadamente comparável à rapidez do som). Por exemplo, compare a v_{rqm} para o nitrogênio, 510 m/s, à rapidez do som no ar (que é majoritariamente nitrogênio) a 293 K, cuja medida resulta em 344 m/s. (Você talvez conheça a regra aproximada de que um atraso de 1 s entre o relâmpago e o trovão indica uma distância de cerca de 300 m até a posição da queda do raio.)

Figura 12.49 [12.48 3a. ed.] Variações periódicas na densidade do gás compõem uma onda sonora, que viaja através do gás com rapidez v (a rapidez do som).

Ponto de verificação 10 A rapidez do som deveria aumentar ou diminuir com o aumento da temperatura? Que variação percentual resultaria de dobrar a temperatura absoluta? (Esse efeito é prontamente observado ao medir a rapidez do som em um gás como função da temperatura absoluta. A excelente concordância entre teoria e experiência fornece evidência adicional para nossa compreensão dos gases.)

Energia vibracional em uma molécula diatômica de um gás

Tratamos as distribuições de velocidades e de posições. A seguir discutimos a distribuição de energia vibracional, com o fator de Boltzmann

$$e^{-E_{\text{vib}}/k_B T}$$

Para um gás monoatômico como o hélio, não há termo de energia vibracional. Entretanto, para uma molécula diatômica como o N_2 ou o HCl, a energia vibracional é

$$E_{\text{vib}} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}k_s s^2,$$

em que k_s é a constante de mola efetiva correspondente à força elétrica interatômica (que não deve ser confundida com k_B , a constante de Boltzmann), e s é o estiramento da ligação interatômica. Essa equação para a energia vibracional é essencialmente a mesma que a equação para um oscilador massa-mola unidimensional, que já estudamos em detalhe (figura 12.50).

Figura 12.50 [12.49 3a. ed.] Os níveis quantizados de energia vibracional de um oscilador diatômico.

Como $p_1 = p_2$ para momentos p_1 e p_2 relativos ao centro de massa, podemos escrever

$$\frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{p_1^2}{2m_2} = \left(\frac{m_2}{m_1}\right) \frac{p_1^2}{2m_1}$$
$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \left(\frac{m_2}{m_1}\right) \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{1}{2}k_s s^2 = \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{1}{2}k_s s^2$$

Essa equação tem exatamente a mesma forma daquela para um oscilador massa-mola, com uma massa diferente.

Anteriormente modelamos um sólido como um grande número de osciladores atômicos tridimensionais isolados (cada um correspondendo a três osciladores unidimensionais, porque há sobre um átomo forças interatômicas elásticas dos átomos vizinhos em todas as direções). Esse é um modelo bastante simplificado de um sólido, porque em um sólido os átomos interagem entre si. Por exemplo, se um átomo move-se para a esquerda isso afeta os átomos à direita e à esquerda.

Em um gás a baixas densidades, entretanto, os osciladores vibracionais realmente são praticamente independentes entre si, porque as moléculas do gás nem ao menos estão em contato umas com as outras exceto

quando ocorre de colidirem. Logo, a análise que desenvolvemos para o modelo de Einstein de um sólido aplica-se ainda melhor à parte vibracional da energia em um gás real do que em um sólido real.

Entre os resultados que se aplicam imediatamente está o de que o calor específico associado à energia vibracional de um oscilador é k_B em altas temperaturas. O calor específico decresce a temperaturas muito baixas, em que $k_B T$ é pequeno comparado ao espaçamento de energia do oscilador quantizado. Assim como foi uma surpresa quando se descobriu que o calor específico dos metais diminui em baixas temperaturas, houve uma surpresa semelhante com as medidas do calor específico dos gases diatômicos em baixas temperaturas, porque a contribuição do movimento vibracional desapareceu.

PERGUNTA Há dois termos quadráticos na energia vibracional (cinético e da mola). Portanto, em altas temperaturas, qual é a energia vibracional média em termos de $k_B T$? Qual é a contribuição correspondente para o calor específico do gás?

Em altas temperaturas, espera-se que o movimento vibracional de uma molécula diatômica (um oscilador unidimensional) tenha uma energia média que é aproximadamente $2\left(\frac{1}{2}k_B T\right) = k_B T$, e contribua com k_B para o calor específico.

Energia rotacional em uma molécula diatômica de um gás

Finalmente consideramos a parte de energia rotacional da distribuição, para a qual o fator de Boltzmann é

$$e^{-E_{\text{rot}}/k_B T}$$

Para um gás monoatômico não há termo rotacional, mas para um gás diatômico há energia cinética rotacional associada à rotação do “halter” que consiste dos dois núcleos. A energia cinética rotacional é a seguinte (figura 12.51):

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\omega_x^2 + \frac{1}{2}I\omega_y^2 = \frac{L_{\text{rot},x}^2}{2I} + \frac{L_{\text{rot},y}^2}{2I}$$

Isso corresponde a momentos angulares rotacionais $L_{\text{rot},x}$ e $L_{\text{rot},y}$ em torno do eixo x e do eixo y . Note que somente o núcleo contribui significativamente para a energia cinética rotacional, porque a massa dos elétrons é muito menor.

Figura 12.51 [12.50 3a. ed.] Níveis de energia cinética rotacional de uma molécula diatômica.

Rotações em torno do eixo z que conecta os dois núcleos são irrelevantes, por uma razão algo sutil. O momento angular é quantizado, o que leva à quantização da energia. Para rotações ao longo do eixo z (figura 12.52), a energia é $L_{\text{rot},z}^2/(2I)$, sendo $L_{\text{rot},z}$ a componente z do momento angular rotacional. Como I em torno do eixo z para os minúsculos núcleos é extremamente pequeno comparado com os momentos de inércia em torno dos eixos x e y da molécula diatômica, a energia rotacional do primeiro estado excitado associado correspondente é enorme, e esse estado não é acessado em temperaturas usuais.

Figura 12.52 [12.51 3a. ed.] Uma molécula diatômica pode girar em torno do eixo x ou do eixo y . Dizemos que há dois graus rotacionais de liberdade.

Como há dois termos quadráticos de energia associados à rotação, concluímos que em altas temperaturas o movimento rotacional de uma molécula diatômica tem uma energia média que é aproximadamente $2\left(\frac{1}{2}k_B T\right) = k_B T$, e contribui k_B para o calor específico.

O espaçamento entre as energias rotacionais quantizadas para uma molécula diatômica é até menor que o quantum de energia vibracional. Como resultado, o gás deve ser resfriado a temperaturas muito baixas antes que os resultados pré-quânticos tornem-se inválidos. Muitos gases liquefazem-se antes de atingir esse regime de baixas temperaturas.

Calor específico de um gás

Agora estamos prontos para discutir o calor específico de um gás como função da temperatura. Essa propriedade é importante no cálculo das interações térmicas de um gás. Historicamente, medidas do calor específico de gases foram também importantes para testar teorias da mecânica estatística. Vamos nos concentrar em calcular C_V , o calor específico a volume constante (o que significa que nenhum trabalho mecânico é realizado sobre o gás). O experimento associado consistiria em adicionar uma quantidade conhecida de energia a um gás em um recipiente rígido e medir a elevação de temperatura do gás.

Considere a energia média de uma molécula diatômica como o N_2 ou o HCl , consistindo da energia cinética translacional associada ao movimento do centro de massa, mais a energia vibracional, mais a energia rotacional, mais a energia gravitacional da molécula e da Terra:

$$\left[\frac{1}{2}M\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}M\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}M\overline{v_z^2} \right] + \left[\left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) \frac{\overline{p_1^2}}{2m_1} + \frac{1}{2}k_s\overline{s^2} \right] + \left[\frac{\overline{L_{rot,x}^2}}{2I} + \frac{\overline{L_{rot,y}^2}}{2I} \right] + Mg\overline{y_{CM}}$$

PERGUNTA Em altas temperaturas, qual seria o calor específico a volume constante?

Há sete termos quadráticos na expressão para a energia, de modo que se a temperatura é muito alta esperamos uma energia média de $7 \left(\frac{1}{2}k_B T \right)$ e um calor específico a volume constante $C_V = \frac{7}{2}k_B$.

Os níveis de energia discretos para uma molécula diatômica incluem níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais (figura 12.53). Os níveis eletrônicos de energia correspondem a configurações particulares das nuvens de elétrons, e o espaçamento entre esses níveis é tipicamente de 1 eV ou mais. Como à temperatura ambiente $k_B T$ é cerca de $\frac{1}{40}$ eV, os níveis eletrônicos não contribuem para o calor específico em temperaturas usuais. O espaçamento da energia vibracional é muito menor, e espaçamento da energia rotacional é menor ainda. Um gás diatômico em alta temperatura tem um espectro como de bandas, já que as transições entre níveis eletrônicos podem ser acompanhadas por um ou mais quanta vibracionais ou rotacionais.

Figura 12.53 [12.52 3a. ed.] Níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais para uma molécula diatômica.

E quanto a Mgy ?

E quanto ao termo Mgy na energia? Lembre-se de que estamos tentando prever o calor específico de um gás a volume constante (de modo que não há trabalho mecânico realizado sobre o sistema). Poderíamos medir C_V transferindo para um recipiente fechado com gás uma quantidade conhecida de energia Q em virtude de uma diferença de temperatura, e observando a elevação de temperatura do gás. Durante esse processo há um aumento extremamente pequeno no y_{CM} do recipiente em virtude da diferença de temperatura e da distribuição de alturas, de modo que a contribuição do termo correspondente Mgy para o calor específico é desprezível.

Calor específico versus temperatura

A figura 12.54 é um gráfico do calor específico (a volume constante) de um gás diatômico como função da temperatura. No próximo ponto de verificação, veja se você consegue explicar esses valores do calor específico em termos da nossa análise das várias contribuições para a energia de uma molécula diatômica.

Figura 12.54 [12.53 3a. ed.] Calor específico C_V de um gás diatômico como função da temperatura.

Lembre-se de que $k_B T$ é cerca de $\frac{1}{40}$ eV à temperatura ambiente.

Ponto de verificação 11 Qual é o calor específico medido por molécula, a volume constante, de um gás diatômico nas seguintes temperaturas? (a) Em altas temperaturas. (b) Em uma temperatura em que $k_B T$ é pequena comparada à energia do primeiro estado excitado vibracional mas maior do que a energia do primeiro estado excitado rotacional. (c) Em uma temperatura suficientemente baixa para que $k_B T$ seja pequena comparada à energia do primeiro estado excitado rotacional. (Alguns gases liquefazem-se acima dessa temperatura.) (d) Para qual gás, H_2 ou D_2 , o calor específico torna-se $\frac{3}{2}k_B T$ à temperatura mais alta?

Problemas computacionais

Problema P61

Escreva um programa para calcular o número de formas de arranjar a energia em um sólido de Einstein. (a) Modele um sistema que consiste de dois átomos (com três osciladores cada), entre os quais são distribuídos 4 quanta de energia. Escreva um programa para exibir um histograma mostrando o número total de possíveis microestados do sistema de dois átomos contra o número de quanta atribuídos ao átomo 1. Compare seu histograma com aquele mostrado na figura 12.16 (você deve obter a mesma distribuição). (b) Modele um sistema que consiste de dois blocos sólidos, o bloco 1 contendo 300 osciladores e o bloco 2 contendo 200 osciladores. Encontre as possíveis distribuições de 100 quanta entre esses blocos, e faça um gráfico do número de microestados contra o número de quanta atribuídos ao bloco 1. Compare seu histograma com aquele mostrado na figura 12.22. Determine a distribuição de quanta para a qual a probabilidade é a metade da distribuição mais provável 60-40. (c) Faça uma série de cálculos distribuindo 100 quanta entre dois blocos cujo número total de osciladores seja 500, mas cujo número relativo de átomos varie. Por exemplo, considere números iguais de osciladores, e razões de 2:1, 3:1, e assim por diante. Descreva suas observações.

Problema P62

Comece da sua solução para o problema P61. Para o mesmo sistema de dois blocos, com $N_1 = 300$ osciladores e $N_2 = 200$ osciladores, faça gráficos de $\ln \Omega_1$, $\ln \Omega_2$ e $\ln(\Omega_1 \Omega_2)$, para q_1 variando de 0 até 100 quanta. Seu gráfico deve parecer com aquele da figura 12.26. Determine o valor máximo de $\ln(\Omega_1 \Omega_2)$ e o valor de q_1 em que esse máximo ocorre. Qual é o significado desse valor de q_1 ?

Problema P63

Modifique seu programa para o problema P62 para fazer o gráfico da temperatura do bloco 1 em kelvins como função do número q_1 de quanta presentes no primeiro bloco. No mesmo gráfico, inclua a temperatura do bloco 2 em kelvins como função de q_1 (é claro que $q_2 = q_{\text{tot}} - q_1$).

Para fazer o gráfico da temperatura em kelvins, você deve determinar os valores de ΔE e ΔS que correspondem a uma variação de energia de um quantum. Considere o modelo que estamos utilizando. A energia de um quantum, em joules, é $\Delta E = \hbar \sqrt{k_{s,i}/m_a}$. O incremento na entropia correspondente a esse incremento na energia é $\Delta S = k_B \Delta(\ln \Omega)$. Suponha que os blocos são feitos de alumínio. Com base em medidas do módulo de Young a constante elástica interatômica $k_{s,i}$ para o Al é aproximadamente 16 N/m. Na seção 12.6 mostramos que a constante efetiva $k_{s,i}$ esperada para oscilações no sólido de Einstein é cerca de 4 vezes o valor obtido pelas medidas do módulo de Young.

Qual é o significado do valor de q_1 (e de q_2) em que as curvas de temperatura para os dois blocos cruzam-se (as temperaturas são iguais)?

Problema P64

Modifique sua análise do problema P63 para determinar o calor específico como função da temperatura para um único bloco de metal. Para observar todos os efeitos importantes, considere um único bloco de 35 átomos (105 osciladores) com até 300 quanta de energia. Note que nessa análise você está calculando quantidades para um *único* bloco, não dois blocos em contato.

Para fazer uma comparação específica com dados experimentais, considere os casos do alumínio (Al) e chumbo (Pb). Para cada metal, faça um gráfico do calor específico C por átomo contra T (K), com pontos mostrando os dados experimentais reais dados na tabela seguinte, que você deve converter para valores por átomo como nos seus cálculos teóricos. Varie a constante elástica interatômica $k_{s,i}$ até que seus cálculos ajustem aproximadamente os dados experimentais.

T	C , Al	C , Pb	T	C , Al	C , Pb
20	0,23	11,01	150	18,52	25,27
40	2,09	19,57	200	21,58	25,87
60	5,77	22,43	250	23,25	26,36
80	9,65	23,69	300	24,32	26,82
100	13,04	24,43	400	25,61	27,45

T está em kelvins; C está em J/K/mol

Que valor de $k_{s,i}$ fornece o melhor ajuste? Com base no módulo de Young, os valores estimados da constante elástica interatômica são 16 N/m para o Al e 5 N/m para o chumbo. Entretanto, lembre-se de que esses valores precisam ser modificados já que as “molas” no modelo de Einstein têm metade do comprimento, e há duas delas por oscilador.

Mostre a partir do seu gráfico que o limite de altas temperaturas do calor específico é cerca de $3k_B$ por átomo. A subida além desse limite em altas temperaturas pode ocorrer em virtude do fato de que supor uniforme o espaçamento dos níveis de energia do oscilador quantizado não é uma boa aproximação para estados altamente excitados. Veja o capítulo 8.