

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 $9! = 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 362880$. Seguindo a convenção, `factorial(0)` é 1.

Investigações computacionais

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

A parte principal de um tal programa, referente 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 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 = ?
    # Traça o no. 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 um 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) em função da temperatura. Você comparará as previsões de seu modelo com dados experimentais publicados para essas quantidades.

12.8 A DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

Como a densidade da atmosfera terrestre varia com a elevação da altitude? Como a distribuição de velocidades moleculares em um gás varia 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 corresponde (de longe) ao 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 grande sistema em contato com um sistema pequeno, como mostrado na Figura 12.37. Os dois sistemas estão isolados de seu entorno e compartilham 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 sempre mantém o sistema pequeno praticamente à mesma temperatura.

Já que esperamos que a entropia total seja um máximo, esperamos que na maior parte do tempo a maior parte da energia total E_{tot} se encontre no reservatório, com pouca energia no sistema pequeno, porque no sistema grande a energia pode se distribuir entre um número muito maior de microestados do que aqueles disponíveis no sistema pequeno. Mostraremos como tornar quantitativa essa ideia.

Seja $\Omega_{res}(E_{res})$ 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 muito grande. A energia total do sistema combinado é $E_{tot} = E_{res} + E$, 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 $\Omega_{tot}(E_{tot})$, que também é um número fixo.

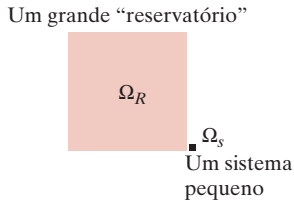


Figura 12.37 Um sistema pequeno em contato com um sistema muito grande (um “reservatório”).

Probabilidade de uma divisão particular de energia

O número de formas de arranjar E_{res} no reservatório e E no sistema pequeno é $\Omega_{res}(E_{res}) \Omega(E)$, enquanto o número de formas de arranjar E_{tot} no sistema combinado é $\Omega_{tot}(E_{tot})$. 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:

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

Esperamos que o valor mais provável da energia E a ser encontrada no sistema pequeno seja uma fração muito pequena 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 :

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

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

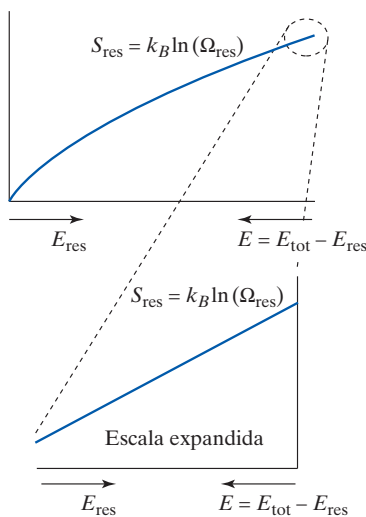


Figura 12.38 Entropia (em unidades de k_B) em função de E_{res} , para o objeto maior.

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 $S_{\text{res}}(E_{\text{tot}})$, ponto em que a energia no reservatório é E_{tot} . Logo, nessa região $S_{\text{res}}(E_{\text{res}})$ pode ser representada 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 igual a essa quantidade, obtemos o seguinte resultado, 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 probabilidade tem o nome de distribuição de Boltzmann, em homenagem ao físico austríaco que desenvolveu a mecânica estatística no século XIX:

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.

QUESTÃO O número de microestados $\Omega(E)$, ao contrário do fator de Boltzmann, é independente da temperatura. Em temperaturas muito baixas, o fator de Boltzmann varia muito mais rapidamente com a energia do que o número de microestados $\Omega(E)$. Nesse caso, qual é o valor mais provável de E , a energia a ser encontrada em um sistema microscópico em equilíbrio térmico com um sistema grande?

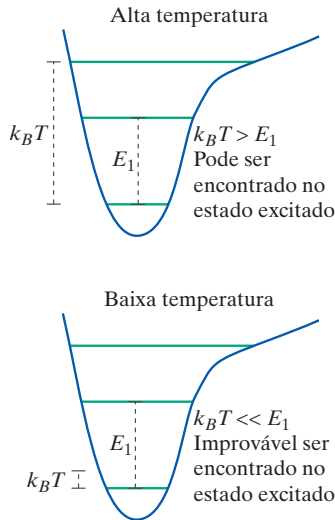


Figura 12.39 Em baixas temperaturas é improvável encontrar o sistema em um estado excitado, mas a probabilidade aumenta em altas temperaturas.

Como o expoente é negativo, o fator exponencial é máximo para $E = 0$, de modo que este é o valor mais provável para a energia do sistema pequeno em temperaturas muito baixas. À medida que a temperatura aumenta, o fator de Boltzmann passa a variar mais lentamente com a energia, e para determinar o estado mais provável de energia é importante também levar em conta a variação do número de microestados $\Omega(E)$.

Em todo caso, 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 *qualquer* quantidade de energia é muito baixa. Como e^{-1} é 0,37, a probabilidade de a energia ser muito maior do que $k_B T$ é bastante baixa.

Em contraste, se a temperatura for alta o suficiente para que $k_B T > E_1$, você encontrará diversas vezes o sistema em um de seus estados excitados (Figura 12.39). Os estados excitados são visitados com frequência crescente à medida que se eleva a temperatura, aumentando o valor da energia mais provável para o sistema pequeno.

A distribuição de Boltzmann tem consequências de largo alcance. Por exemplo, taxas de reações químicas e bioquímicas tipicamente dependem fortemente da temperatura porque em altas temperaturas os reagentes movem-se mais rapidamente e podem ser encontrados em estados excitados. Taxas de reações físicas também são afetadas. Em temperaturas muito altas, como aquelas 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 $k_B T$ se torna 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 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 em 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.