

Física Estatística de moléculas de interesse biológico

8 Termoestatística: ensembles e termodinâmica

Átomos, moléculas ou agregados de moléculas (que doravante denominaremos *partículas*) não permanecem estacionários, mas “passeiam” por diferentes posições, acelerando ou freando sob a ação das forças que atuam entre os mesmos, “trocando” energia entre si. Na teoria que se chama Física Estatística, a sequência de “fotos” que constitui o “filme” do movimento das partículas é “embaralhada” e a frequência de fotos iguais é contabilizada. Para que?

Tempo de medida e médias térmicas O resultado de uma medida experimental, por exemplo, da temperatura do conjunto de partículas, é, na verdade, uma média temporal sobre as energias cinéticas de translação das moléculas,

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{N\Delta t} \int_0^{\Delta t} dt \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2(t)}{2}$$

onde N é o número de partículas e Δt é o tempo de medida. Em geral, o tempo de medida é muito maior (gostamos de dizer que é “infinitamente” maior) que o tempo de movimento das partículas. Para átomos, podemos calcular esse tempo aproximadamente, imaginando que a velocidade é dada pela relação $\langle mv^2/2 \rangle = 3k_B T/2$ (de onde vem essa relação?) e que distância típica é da ordem de angstroms. Então, o tempo médio entre choques dos átomos deve ser da ordem de 10^{-13} seg!

Questão Obtenha este número e verifique se o valor acima está correto.

Durante o tempo de medida, as partículas passeiam por “infinitas” diferentes configurações. Do ponto de vista da média, o que importa é a soma dos intervalos de tempo em que permaneceu em cada configuração, independente da sequência temporal específica. Isto é, podemos reescrever a média temporal acima da seguinte forma

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{N\Delta t} \int_0^{\Delta t} dt \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2(t)}{2} = \frac{1}{\Delta t} \sum_{\nu} \delta t_{\nu} \frac{mv_{\nu}^2}{2} = \sum_{\nu} \frac{\delta t_{\nu}}{\Delta t} \frac{mv_{\nu}^2}{2} = \sum_{\nu} p_{\nu} \frac{mv_{\nu}^2}{2}$$

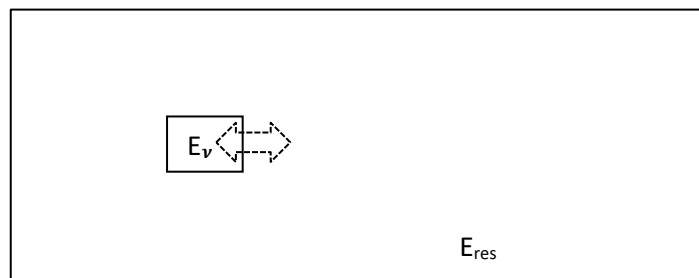
onde δt_{ν} é o tempo total em que a partícula permaneceu com configuração ν . Assim, podemos substituir a média temporal por uma média sobre frequências de configurações. A hipótese adotada pela física estatística é de que, no tempo da medida, todas as configurações possíveis ao sistema de partículas são visitadas, permitindo-se substituir a média temporal por uma média sobre todas as configurações possíveis, ou no jargão da física estatística, efetuar uma média no *ensemble*. O que constitui, também no jargão da física estatística, a *hipótese ergódica*, de que as médias temporais e as médias sobre todas as configurações são equivalentes. Para tanto, é necessário apenas “inventar” uma distribuição de probabilidades

$p_\nu \leftrightarrow \frac{\delta t_\nu}{\Delta t}$. É aí que entra a estatística!

Probabilidades e ensembles Um dos postulados mais fundamentais da física estatística é que

em um sistema **isolado**, de energia E e volume V constantes, **todas as configurações ν** possíveis, $\Omega(E,V)$, são **igualmente prováveis**, isto é, $p_\nu(\text{sistema isolado}) = \frac{1}{\Omega}$.

A partir deste postulado, podemos deduzir as distribuições de probabilidades para as configurações de partículas sob outras condições termodinâmicas. A mais conhecida é a condição de banho térmico: o sistema analisado encontra-se contido em um volume rígido no interior de um “grande” banho, com o qual troca energia através das paredes rígidas. O nosso



“pequeno” sistema, de energia E , troca “pequenas” quantidades de energia com o sistema “grande”, ou banho, de energia E_{res} , no qual está imerso. Se os dois em conjunto constituem globalmente um sistema isolado, com energia $E_0 = E_{res} + E$, a hipótese de *equiprobabilidade* para o sistema global leva* à distribuição de probabilidades para o sistema “pequeno” conhecida como distribuição de Boltzmann,

$$p_\nu(\text{sistema em banho térmico}) = \frac{e^{-\frac{E_\nu}{kT}}}{Z}$$

em que E_ν é a energia da configuração espacial ν do sistema de N partículas.

No jargão da física estatística, o primeiro ensemble é o *ensemble microcanônico* e o segundo, o *ensemble canônico*.

O postulado da equiprobabilidade para sistema isolado leva a estabelecer, para um sistema imerso em banho térmico a probabilidade mais conhecida como “peso de Boltzmann”. Mais precisamente,

$$p_{\text{configuração } \nu}(T, V, N \text{ constantes}) = \frac{\exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right)}{Z(T, V, N)}, \quad (2.2)$$

onde $Z(T, V, N)$ é definida em termos da energia livre de Helmholtz $F(T, V, N)$ através da relação

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln[Z(T, V, N)]. \quad (2.3)$$

Devido a uma das propriedades das probabilidades, que define que a soma de probabilidades de todos os eventos possíveis deve ser igual a um, a função $Z(T, V, N)$ pode ser interpretada como uma “constante” de normalização,

$$\sum_{\nu} p_{\nu} = \sum_{\nu} \frac{\exp\left(-\frac{E_{\nu}}{k_B T}\right)}{Z(T, V, N)} = 1, \quad \text{portanto} \quad Z(T, V, N) = \sum_{\nu} \exp\left(-\frac{E_{\nu}}{k_B T}\right), \quad (2.4)$$

o que permite que seja calculada para modelos específicos.

Na verdade, há diversas possibilidades para o “banho termodinâmico”. Podemos manter temperatura, volume e número de partículas, (T, V, N) , constantes. Mas podemos, ao invés, manter temperatura, pressão e número de partículas, (T, P, N) , constantes, ou, em outro caso, manter temperatura, volume e potencial químico, (T, V, μ) , constantes.

Para cada um desses casos, ou seja, para cada “banho termodinâmico” específico, é possível deduzir, **a partir do postulado da equiprobabilidade de todas as configurações** ν compatíveis com uma determinada energia E , volume V e número de partículas N , probabilidades com dependência exponencial para as configurações compatíveis com os correspondentes banhos termodinâmicos. A tabela abaixo reúne essas diferentes possibilidades.

| Nome do ensemble estatístico | Condições do banho termodinâmico (variáveis constantes X, Y, Z) | Probabilidade de um estado microscópico ou configuração ν $p_{\nu}(X, Y, Z)$ | Normalização da probabilidade $\sum_{\nu} p_{\nu}(X, Y, Z) = 1$ define a função de partição no banho termodinâmico específico | Função termodinâmica e relação com a função de partição correspondente |
|------------------------------|--|--|---|--|
| microcanônico | (E, V, N) | $\frac{1}{\Omega(E, V, N)}$ | $\sum_{\nu} \frac{1}{\Omega(E, V, N)} = 1$ | Entropia $S(E, V, N)$ $= k_B \ln \Omega(E, V, N)$ |
| canônico | (T, V, N) | $\frac{\exp\left(-\frac{E_{\nu}}{k_B T}\right)}{Z(T, V, N)}$ | $Z(T, V, N)$ $= \sum_{\nu} \exp\left(-\frac{E_{\nu}}{k_B T}\right)$ | Energia livre de Helmholtz $F(T, V, N)$ $= -k_B T \ln Z(T, V, N)$ |
| das pressões | (T, P, N) | $\frac{\exp\left(-\frac{E_{\nu} + PV_{\nu}}{k_B T}\right)}{Y(T, P, N)}$ | $Y(T, P, N)$ $= \sum_{\nu} \exp\left(-\frac{E_{\nu} + PV_{\nu}}{k_B T}\right)$ | Energia livre de Gibbs $G(T, P, N)$ $= -k_B T \ln Y(T, P, N)$ |
| grandecanônico | (T, V, μ) | $\frac{\exp\left(-\frac{E_{\nu} - \mu N_{\nu}}{k_B T}\right)}{\Xi(T, V, \mu)}$ | $\Xi(T, V, \mu)$ $= \sum_{\nu} \exp\left(-\frac{E_{\nu} - \mu N_{\nu}}{k_B T}\right)$ | Grande potencial termodinâmico $\Psi(T, V, \mu)$ $= -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$ |

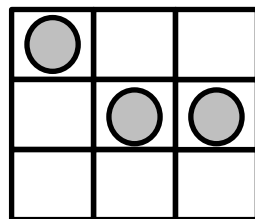
Em resumo, é possível obter as propriedades termodinâmicas de um modelo estatístico da seguinte forma:

- i. Definido o banho termodinâmico de interesse, definimos os estados microscópicos ou configurações ν do modelo, bem como as variáveis que definem essas configurações:
 - (a) energias de cada configuração, E_ν , para o ensemble canônico, ou
 - (b) energias e volumes de cada configuração, E_ν e V_ν , para o ensemble das pressões, ou
 - (c) energias e números de partícula de cada configuração, E_ν e N_ν , para o ensemble grande-canônico.
- ii. Obtemos os potenciais termodinâmicos correspondentes, a partir das funções de partição energia correspondente.
- iii. Obtemos as médias térmicas, ou no ensemble, das propriedades de interesse, nas condições do banho termodinâmico escolhido:

$$\langle A_\nu \rangle = \sum_\nu p_\nu A_\nu.$$

Gás de rede nos ensembles microcanônico e grande-canônico

Vamos retomar o gás de rede para “experimentarmos” o uso de diferentes ensembles termodinâmicos.



N partículas
 \check{V} células
 Volume $V = \check{V}v_0$
 energia constante

Ensemble microcanônico Já fizemos anteriormente o cálculo da entropia, que é dada por

$$S(E = cte, V, N) = k_B \ln \Omega(E = cte, V, N) = k_B \{ \check{V} \ln \check{V} - N \ln N - (\check{V} - N) \ln(\check{V} - N) \}. \quad (2.5)$$

Este resultado vem da expressão para o número total de configurações espaciais das N partículas em \check{V} células,

$$\Omega(E = cte, V, N) = \frac{\check{V}!}{N!(\check{V}-N)!} \quad (2.8)$$

e da utilização da relação de Stirling para números grandes,

$$\ln M \rightarrow M \ln M - M, \quad \text{para } M \text{ inteiro e grande.}$$

Podemos obter a pressão e o potencial químico a partir da entropia:

$$\frac{P}{T}(T, V) = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{v_0} \frac{\partial S}{\partial \check{V}} = k_B \frac{1}{v_0} \{ \ln \check{V} - \ln(\check{V} - N) \} = -k_B \frac{1}{v_0} \ln \left(1 - \frac{N}{\check{V}} \right)$$

$$\frac{\mu}{T}(T, V, N) = -\frac{\partial S}{\partial N} = k_B \{\ln N - \ln(\check{V} - N)\} = k_B \ln \left\{ \frac{\frac{N}{\check{V}}}{1 - \frac{N}{\check{V}}} \right\}.$$

Para a situação de baixa densidade, $\frac{N}{\check{V}} \ll 1$, obtemos

$$\frac{P}{T} = \frac{k_B N}{V} \quad e \quad \frac{\mu}{T} = k_B \ln \frac{N}{V}. \quad (2.9)$$

Ensemble grande-canônico No ensemble grande-canônico, começamos por escrever a grande função de partição

$$\mathcal{E}(T, V, \mu) = \sum_{N_v} \exp\left(-\frac{E_v - \mu N_v}{k_B T}\right). \quad (2.10)$$

Como em nosso modelo de gás de rede as partículas não interagem entre si, todas as configurações possuem a mesma energia, e podemos escolher $E_v = 0$ para qualquer v . Então,

$$\mathcal{E}(T, V, \mu) = \sum_v \exp\left(+\frac{\mu N_v}{k_B T}\right) = \sum_{N_v=0}^{N_v=\check{V}} \frac{\check{V}!}{N! (\check{V} - N)!} \exp\left(+\frac{\mu N_v}{k_B T}\right)$$

Podemos reescrever a última somatória na forma que nos permita utilizar nosso conhecimento sobre séries geométricas

$$\sum_{N_v=0}^{N_v=\check{V}} \frac{\check{V}!}{N! (\check{V} - N)!} \left[\exp\left(+\frac{\mu}{k_B T}\right) \right]^{N_v} = \left(1 + e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right)^{\check{V}}.$$

Portanto,

$$\mathcal{E}(T, V, \mu) = \left(1 + e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right)^{\check{V}},$$

e o potencial termodinâmico é dado por

$$\Psi(T, V, \mu) = -k_B T \check{V} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right). \quad (2.11)$$

Para comparar com os resultados obtidos no ensemble microcanônico, vamos obter as equações de estado para a pressão:

$$P(T, V, \mu) = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = \frac{1}{v_0} \frac{\partial \Psi}{\partial \check{V}} = k_B T \frac{1}{v_0} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right).$$

Ainda não é possível comparar com a expressão obtida no ensemble microcanônico, pois precisamos substituir a dependência do potencial químico pela dependência do número de partículas. Vamos então obter a equação de estado para o número de partículas:

$$N(T, V, \mu) = -\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} = k_B T \check{V} \frac{\frac{1}{k_B T} e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\mu}{k_B T}}} = \check{V} \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\mu}{k_B T}}}.$$

Como comparar com as equações de estado obtidas no ensemble microcanônico?

Precisamos obter uma equação para μ em função do número de partículas. Reescrevemos a última equação:

$$1 + e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{\check{V}}{N} e^{\frac{\mu}{k_B T}}, \quad \text{portanto } \mu = k_B T \ln \left(\frac{N/\check{V}}{1 - N/\check{V}} \right)$$

Dessa relação, obtemos

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{1}{\frac{\check{V}}{N} - 1},$$

que podemos utilizar para obter a pressão,

$$\frac{P}{T} = k_B T \frac{1}{v_0} \ln \left\{ 1 + \frac{1}{\frac{\check{V}}{N} - 1} \right\} = -k_B T \frac{1}{v_0} \ln \left\{ 1 - N/\check{V} \right\},$$

e o potencial químico,

$$\mu = k_B T \ln \left\{ \frac{N/\check{V}}{1 - N/\check{V}} \right\}.$$

Compare essas expressões com as expressões para pressão e potencial químico obtidas no ensemble microcanônico.

9 E a energia cinética?

Em todos os modelos que analisamos, a energia cinética esteve ausente, e utilizamos apenas a energia potencial de interação para efetuar os cálculos. A energia cinética não é importante?

Não foi a identificação da temperatura como medida da energia cinética molecular média uma das pedras fundantes da mecânica estatística?

Na verdade, a relação entre temperatura absoluta e energia cinética média é fundamental.

Ocorre que, **nos cálculos**, ela aparece de forma muito simples, o que faz com que deixemos de mencioná-la!

Vamos entender o motivo desse “apagamento” da energia cinética.

A discussão deste ponto é mais simples no ensemble canônico, na análise de sistemas de partículas cujas posições variam continuamente no espaço, e não em um reticulado, como nos exemplos que vimos até aqui.

Descrição estatística de um conjunto de N partículas, contidas em volume V , em banho térmico a temperatura T

Para fazer esta descrição, precisamos definir o que é uma configuração neste espaço. Do ponto de vista da mecânica, cada partícula i possui velocidade \vec{v}_i e posição \vec{r}_i . Uma configuração, ou estado microscópico, do sistema, é definido pelo conjunto de velocidade e posições, $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}_{i=1,N}$.

A função de partição, que definimos anteriormente como

$$Z(T, V, N) = \sum_{\nu} \exp\left(-\frac{E_{\nu}}{k_B T}\right),$$

deve ser reescrita como uma integral sobre as posições e momentos. Para isso, definimos intervalos infinitesimais para as posições, $\vec{\Delta r}_i = (\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$, e para os momentos, $\vec{\Delta p}_i = (\Delta p_{x,i}, \Delta p_{y,i}, \Delta p_{z,i})$, o que nos permite escrever

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{(\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)(\Delta p_{x,i}, \Delta p_{y,i}, \Delta p_{z,i})} \frac{\Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i \Delta p_{x,i} \Delta p_{y,i} \Delta p_{z,i}}{\Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i \Delta p_{x,i} \Delta p_{y,i} \Delta p_{z,i}} \exp\left(-\frac{E(\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\})}{k_B T}\right).$$

Além de especificarmos as configurações (ou estados microscópicos) em termos de posições e momentos das partículas, há duas outras modificações em relação à expressão anterior da função de partição:

- (i) Substituímos o símbolo que utilizamos até aqui para representar a função de partição, $Z(T, V, N)$, por $Q(T, V, N)$. Vamos manter $Z(T, V, N)$ para representar apenas a contribuição da energia potencial para esta função.
- (ii) Introduzimos o fator $\frac{1}{N!}$ para levar em conta o fato de que as partículas são idênticas. Por exemplo, se trocamos entre as partículas 1 e 2 (por exemplo) suas posições e momentos, obtemos uma nova configuração, caso as partículas 1 e 2 tivessem rótulos, isto é, se pudéssemos distinguir entre elas. A teoria quântica nos diz que as partículas são indistinguíveis, portanto temos que corrigir o cálculo das

integrais, que colocam “etiquetas” nas partículas, pelo fator de permutação entre elas, $\frac{1}{N!}$.

Agora, utilizamos o princípio da incerteza, da teoria quântica, para dimensionar os intervalos de posição e momento,

$$\Delta x_i \Delta p_{x,i} \sim h,$$

então podemos aproximar a função de partição por

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \dots \int_V d\vec{r}_N \int d\vec{p}_1 \dots \int_V d\vec{p}_N \exp\left(-\frac{E(\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\})}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Contribuições da energia cinética

Para analisar a contribuição da energia cinética, escrevemos

$$E(\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + E_{pot}\{\vec{r}_i\},$$

para os casos em que a energia de interação depende apenas das posições. Nesta situação, a função de partição canônica fica dada por

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \dots \int_V d\vec{r}_N \exp\left(-\frac{E_{pot}\{\vec{r}_i\}}{k_B T}\right) \int d\vec{p}_1 \dots \int_V d\vec{p}_N \exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}{k_B T}\right).$$

Observe que as duas contribuições, a da energia cinética e a da energia potencial, se separam,

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} (\text{contribuição da energia potencial}) \times (\text{contribuição da energia potencial}).$$

Além disso, as integrais na energia cinética constituem integrais gaussianas e possuem solução simples:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_{x,i}^2}{2m}\right) dp_{x,i} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{y,i}^2}{2m}\right) dp_{y,i} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{z,i}^2}{2m}\right) dp_{z,i} = \left[\left(\frac{\pi}{2mk_B T}\right)^{1/2}\right]^3$$

A parte cinética da função de partição canônica se fatora, de forma que podemos escrever

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right) \right]^{3N/2} \times Z(T, V, N), \quad (2.13)$$

em que

$$Z(T, V, N) = \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \dots \int_V d\vec{r}_N \exp\left(-\frac{E_{pot}\{\vec{r}_i\}}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

constitui a contribuição das configurações espaciais e de sua energia potencial.

Para pensar: Utilize a última expressão para a função de partição canônica e obtenha a pressão de um gás de partículas não interagentes, isto é, do gás ideal. Compare com o resultado obtido para o gás de rede. Qual é a contribuição da parte cinética da energia molecular para a pressão?

Para finalizar, é interessante escrever as probabilidades

- (i) de encontrar uma configuração qualquer de posições e momentos, $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$, do sistema estudado em banho térmico:

$$Prob(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{e^{-\beta E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}}{Q(T, V, N)} \quad (2.15)$$

- (ii) de encontrar uma configuração qualquer de posições, independentemente da distribuição de momentos:

$$Prob(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{N!} \int d\vec{p}_1 \dots \int_V d\vec{p}_N \frac{1}{h^{3N}} \frac{e^{-\beta E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}}{Q(T, V, N)}$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{E_{pot}\{\vec{r}_i\}}{k_B T}\right)}{Z(T, V, N)}, \quad (2.16)$$

em que somamos sobre todos os momentos possíveis das partículas, uma vez que só estamos interessados na probabilidade das posições.