

## INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

### META

Apresentar os conceitos fundamentais da termodinâmica estatística e como aplicá-los as propriedades termodinâmicas vista até então.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

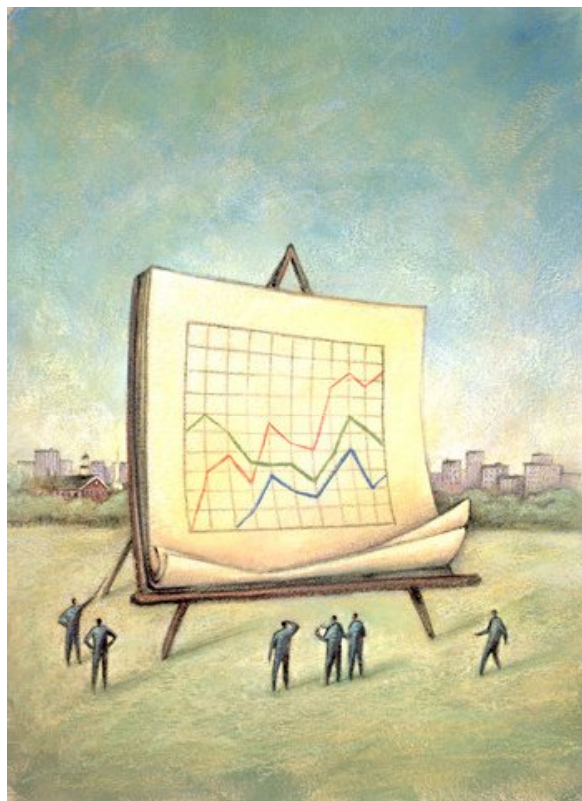
compreender os conceitos básicos que envolvem a termodinâmica estatística;

compreender o significado da função de partição de um sistema;

e, por fim, relacionar as funções de estado como entalpia, energia livre e entropia de sistemas microscópicos em função da função de partição de um sistema.

### PRÉ-REQUISITOS

Conhecimento dos conceitos envolvidos até então na termodinâmica clássica como: Energia, Entalpia e Entropia.



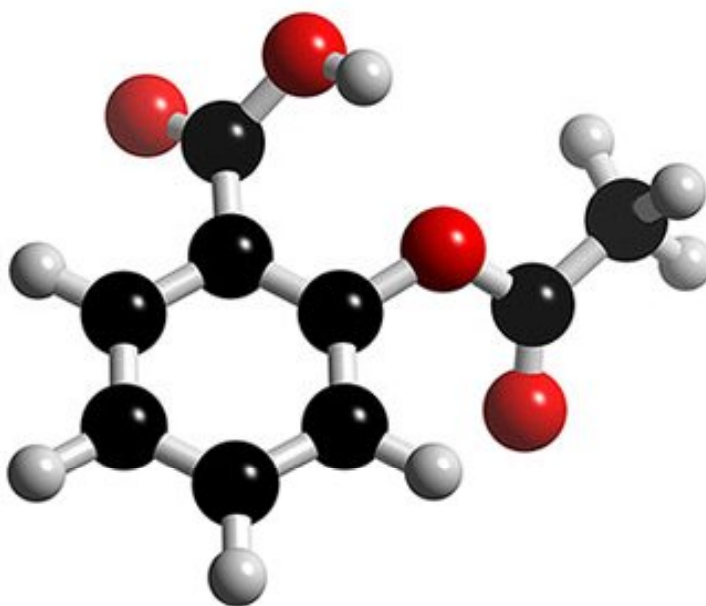
(Fonte: <http://thiagoldamaceno.files.wordpress.com>)

### INTRODUÇÃO

Até agora vimos todo o desenvolvimento da termodinâmica a partir de uma abordagem fenomenológica, ou seja, toda ela é baseada na observação de fenômenos, seja eles químicos ou mesmo físicos.

Esses comportamentos foram generalizados por meio de várias expressões algébricas e também de cálculo como resultado das observações de fenômenos macroscópicos. A termodinâmica estatística vai na contramão e leva aos mesmos resultados que termodinâmica clássica levando em consideração as propriedades microscópicas da matéria.

Para dar uma base microscópica aos processos termodinâmicos, relacionaremos os processos com as variações de estados microscópicos acessíveis ao sistema. Assim estabeleceremos um significado às variáveis próprias da termodinâmica.



(Fonte: <http://www.3dchem.com>)

## DISTRIBUIÇÃO MOLECULAR DOS ESTADOS

## CONFIGURAÇÕES E PESOS ESTATÍSTICOS

Qualquer molécula, individualmente, pode existir em estados de energia  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ , e tomaremos sempre  $\epsilon_0$  como o estado de menor energia, assumindo  $\epsilon_0=0$ , e todas as outras medidas de energia serão relativas a esse estado.

Por simplicidade, começamos nosso estudo com um sistema de  $N$  moléculas independentes, e cada uma com um conjunto de estados quânticos de energia  $\epsilon_i$  (sendo  $i = 1, 2, 3, \dots$ ). Suponhamos que num dado instante haverá  $n_i$  moléculas no estado com energia  $\epsilon_i$ . Com  $n_0$  moléculas num estado com energia  $\epsilon_0$ ,  $n_1$  com  $\epsilon_1$ , e assim por diante. O conjunto de números  $\{n_0, n_1, \dots\}$  se denomina como configuração instantânea de um sistema. Num sistema microscópico, a configuração instantânea flutua com o tempo porque as populações mudam.

A configuração geral  $\{n_0, n_1, \dots\}$  pode ser arranjada em  $W$  formas diferentes, onde  $W$  é chamado de *peso* de uma configuração. O peso de uma configuração é o número de maneiras que podemos ordenar as moléculas mantendo os números sem modificar. Isto se consegue permutando todas as moléculas e dividindo pelo número de permutações realizadas com as moléculas que se encontram no mesmo estado, já que estas não conduzem a situações físicas diferentes.

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!}, \quad \prod_i n_i! = n_0! n_1! \dots, \quad \sum_i n_i = N \quad (1)$$

onde  $x!$ , é o fatorial de  $x$ , que significa:  $x! = x \cdot (x-1) \cdot (x-2) \dots 1$  e por definição  $0! = 1$ .

Em nossas considerações futuras sobre os sistemas atômicos e moleculares, o número de subsistemas  $N$  e os número de Avogadro. Porém, demonstra-se facilmente com a calculadora que  $N!$  alcança valores astronômicos muito rápido. Então para realizar os cálculos o uso do logaritmo do peso se torna bastante conveniente:

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (2)$$

Esta expressão pode ser simplificada utilizando a aproximação de Stirling, que nos diz que se  $x \gg 1$ :

$$\ln x! \approx \left(x + \frac{1}{2}\right) \ln x - x + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \dots \approx x \ln x - x \quad (1)$$

o que nos leva a:

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (2)$$

## A CONFIGURAÇÃO DOMINANTE

Existe uma configuração do sistema com peso tão grande que sempre será encontrado nele. As propriedades do sistema serão então característica desse estado dominante em particular. Esta configuração dominante pode ser encontrada observando os valores de  $n_i$  que levam a um valor máximo de  $W$ . Uma vez que  $W$  é uma função de todos os  $n_i$ , podemos variar  $n_i$  e encontrar valores de  $dW=0$  (assim como quando procuramos o máximo ou o mínimo de qualquer função), ou o equivalente ao máximo valor de  $\ln W$ .

No entanto há algumas dificuldades com esse procedimento, mas duas condições devem ser satisfeitas:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = U; \quad (5)$$

A energia total do sistema é constante, e

$$\sum_i n_i = N; \quad (6)$$

o número de moléculas totais também é constante.

## A DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

A busca de um conjunto de números  $\{n_0, n_1, \dots\}$  para o qual  $W$  tem o seu máximo valor, leva a um resultado que mostra que o peso depende da energia do estado segundo a distribuição de Boltzmann.

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}; \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (7)$$

sendo  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura termodinâmica.

A Justificativa pra Eq. 7 é um tanto quanto complexa, mas é fácil de encontrar em livros textos indicados na bibliografia dessa aula.

## FUNÇÃO DE PARTIÇÃO MOLECULAR

Da Eq.7 podemos reescrever a distribuição de Boltzmann como:

$$P_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q}; \quad (8)$$

onde  $P_i$  é a fração das moléculas no estado  $i$ ,  $P_i = n_i/N$ , e  $q^*$  é função de partição molar:

$$q = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (9)$$

a soma em  $q$  geralmente é expressa de modo diferente. Isso pode acontecer quando diversos estados tem a mesma energia, o que resulta na mesma contribuição para a soma. Se, por exemplo,  $g_j$  estados possui a mesma energia  $\varepsilon_j$ , então dizemos que o nível é  $g_j$  vezes degenerado, e podemos então escrever:

$$q = \sum_{\text{níveis } j} g_j \cdot e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (10)$$

onde a soma agora é sobre os níveis de energia, e não os estados individuais.

Uma maneira de interpretar a função de partição é considerar quanto  $q$  depende da temperatura. Quando  $T$  se aproxima de zero, o parâmetro  $\beta = 1/kT$  tende ao infinito. Então, todos os termos da soma que define  $q$  é zero, exceto um, já que todos tem a forma  $e^{-x}$  com  $x \rightarrow \infty$ . A exceção é o termo  $\varepsilon_0=0$ , já que quando  $\varepsilon_0/kT \equiv 0$ , não importa qual seja a temperatura, incluso o  $T=0$ . Como só há um único termo diferente de zero quando a temperatura é nula, e seu valor é  $g_0$ :

$$\lim_{T \rightarrow 0} q = g_0 \quad (11)$$

### **Não confunda o $q$ de calor, com o $q$ da função de partição.**

Ou seja, quando a temperatura se aproxima de zero, a função de partição é igual a degenerescência no seu estado fundamental.

Agora considere o caso onde a temperatura é tão alta que cada termo na somatória é  $\varepsilon_j/kT \approx 0$ , já que  $e^{-x} \rightarrow 1$  quando  $x \rightarrow 0$ , neste caso, cada termo da somatória agora tem sua contribuição. Segue que a soma é igual ao número de estados moleculares, o qual é em geral infinito:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} q \rightarrow \infty \quad (12)$$

Em síntese, a função de partição molar nos dá uma indicação da média do número de estados que são termicamente acessíveis para a molécula em uma determinada temperatura do sistema. A  $T=0$ , somente o estado fundamental está acessível e  $q = g_0$ . A altas temperaturas, virtualmente todos os estados estão acessíveis, e  $q$  possui, correspondentemente, um valor alto.

## **AS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS**

Com a função de partição já elaborada e discutida, podemos então determinar as propriedades termodinâmicas a partir dela.

## ENERGIA INTERNA (U)

Vimos pela Eq. 5 que a energia tota de um conjunto é dado por:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = U;$$

Substituindo a partir das Eq. 7:

$$U = \sum_i \frac{N}{q} \cdot g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \cdot \varepsilon_i \quad (13)$$

$$U = N \cdot \frac{1}{q} \cdot \sum_j g_j \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \cdot \varepsilon_j$$

Considere a derivada da Eq.13 em relação a temperatura:

$$\frac{\partial q}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_j g_j \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

$$\frac{\partial q}{\partial T} = \sum_j g_j \cdot \frac{\partial}{\partial T} e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \quad (14)$$

$$\frac{\partial q}{\partial T} = \sum_j g_j \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \cdot \frac{\varepsilon_j}{kT^2}$$

$$\frac{\partial q}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \cdot \sum_j g_j \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \cdot \varepsilon_j$$

Se dividirmos ambos os lados por  $q$ , obtemos:

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial q}{\partial T} = \frac{1}{q} \cdot \frac{1}{kT^2} \cdot \sum_j g_j \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \cdot \varepsilon_j \quad (15)$$

De acordo com as regras de calculo, o lado esquerdo da Eq. é 15 é  $\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial q}{\partial T} = \frac{\partial \ln q}{\partial T}$ , e passando o termo  $kT^2$  para o lado esquerdo da equação, temos:

$$kT^2 \cdot \frac{\partial \ln q}{\partial T} = \frac{1}{q} \cdot \sum_j g_j \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \cdot \varepsilon_j \quad (16)$$

o lado direito da Eq. 13 é igual ao lado direito da Eq.16 multiplicado por N:

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (17)$$

Onde se indica explicitamente a condição de volume constante.

A Eq. 17 é um resultado surpreendente se soubermos como o logaritmo de  $q$  varia com a temperatura, pode-se calcular a energia do sistema. Essa equação mostra o papel fundamental do desempenho da função de partição na termodinâmica estatística.

## ENTALPIA (H)

Para determinar H teremos que usar algumas equações termodinâmicas vistas até então. Lembre-se que a primeira lei da termodinâmica diz que a variação de energia interna de um sistema é a contribuição da soma dos trabalho e calor que o sistema pode trocar com as vizinhanças. Então:

$$dU = dq + dw$$

para uma variação adiabática:

$$dU = dw = -p \cdot dV$$

rearranjando:

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V}$$

Para microestados individuais nos quais o número de partículas permanece o mesmo, podemos escrever a Eq.20 como:

$$p_i = -\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V_i}\right)_n, \quad (21)$$

podemos demonstrar que:

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T \quad (22)$$

A partir da relação entre energia interna e entalpia:

$$H = U + pV \quad (23)$$

$$H = U + NkT \quad (24)$$

Substituindo a Eq. 17 na Eq. 24

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V + NkT, \quad (25)$$

O qual rearranjando:

$$H = NkT \left(T \cdot \frac{\partial \ln q}{\partial T} + 1\right) \quad (26)$$

## ENTROPIA

A abordagem termodinâmica estatística para a entropia ( $S$ ) é um pouco diferente, mas se torna extremamente trabalhoso e não apresentaremos neste texto, e sim somente a contribuição de Ludiwig Boltzmann que define a entropia em termos do número das possíveis combinações de partículas que compõem o sistema ( $\Omega$ ) e que são compatíveis com o estado do sistema.

$$S \propto \ln \Omega \quad (27)$$

a constante de proporcionalidade da Eq.26 é a constante de Boltzmann ( $k$ ):

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (28)$$

Como a probabilidade de um dado estado de um sistema é proporcional ao número de disposições que formam este estado, é claro que da Eq.28, a entropia depende do logaritmo da probabilidade do estado.

No entanto, historicamente toda a abordagem da entropia está relacionada à desordem. E no caso da termodinâmica estatística pode ser definida como uma medida do número possível de lugares que os objetos que compõem o sistema podem ocupar.

Suponhamos um conjunto de quatro compartimentos divididos ao meio como na figura abaixo:



Figura1: Arranjo em uma caixa

Considere que duas bolas estão dentro dessa caixa e que elas se encontram na metade direita dessa caixa:

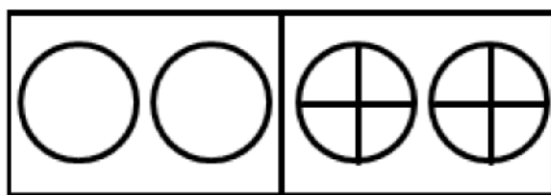


Figura 2: Arranjo possível de duas bolas em uma caixa com 4 compartimentos.

Podemos observar que só existe uma combinação (disposição) que produz essa situação, portanto  $\Omega=1$ , e

$$S = k \cdot \ln 1 = 0$$

A entropia desse estado é zero.

Se dermos a liberdade das duas bolas poderem ocupar qualquer lugar



da caixa, teremos 6 disposições diferentes (combinações) como mostra a Figura 3, portanto  $\Omega=6$ , e

$$S = k \cdot \ln 6 ,$$

ou seja,  $S > 0$ .

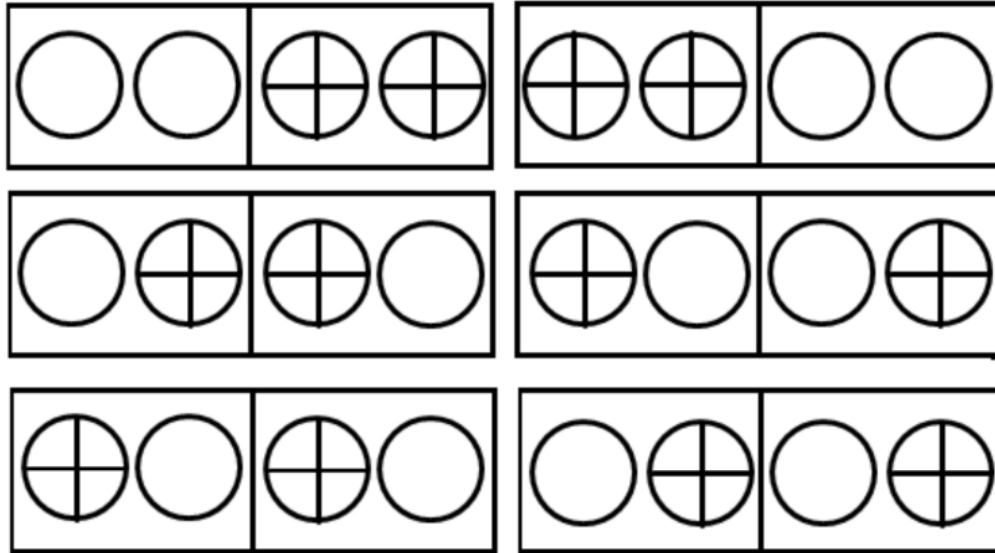


Figura 3: Modos de distribuição de duas bolas em uma caixa.

E por fim considere um processo espontâneo entre dois estados A para B. A variação de entropia durante esse processo pode ser escrito como:

$$\Delta S = S_B - S_A ; \quad (29)$$

onde substituímos a Eq.28 para cada processo:

$$\Delta S = k \cdot \ln \Omega_B - k \cdot \ln \Omega_A \quad (30)$$

Rearranjando:

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{\Omega_B}{\Omega_A} \quad (31)$$

A variação de entropia para um processo espontâneo é sempre maior que 1, a fração  $\Omega_B / \Omega_A$  deve ser também maior que 1 para que o logaritmo seja positivo. Assim, os números de disposições que o sistema pode ocupar no estado B é maior que a do estado A, o que nos leva a concluir que numa transformação espontânea tenderá sempre a um estado de desordem maior.



### RESUMO

Primeiramente abordamos um sistema composto por  $n$  moléculas como uma distribuição e diferentes estados de energia, atribuindo pesos a cada composição. Vimos que o sistema sempre se encontrará num estado de energia onde há a maior probabilidade de arranjos possíveis de seus componentes. A partir daí vimos como podemos separar (ou fazer a partição) de um sistema de unidades menores e definir uma quantidade chamada de função de partição. E por fim que a função de partição esta relacionada as funções de estado termodinâmicas que definem o sistema.

### CONCLUSÃO

Ao consideramos um sistema como uma distribuição de diferentes modos de disposição que este pode assumir, vimos que podemos encontrar as mesmas propriedades termodinâmicas como Energia Interna, Entalpia, Entropia, entre outras, a partir de uma abordagem microscópica, levando as mesmas conclusões que se encontram quando se faz a partir de uma abordagem fenomenológica.

### REFERÊNCIAS

- PILLA, L. **Físico-Química I**. 1 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.
- BALL, D. W. **Físico Química**. v. 1. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.