

# A Distribuição de Boltzmann

## Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 A lei de distribuição de Boltzmann descreve a distribuição de partículas em estados dependendo da sua energia.

Na última aula vimos que o princípio da entropia máxima prediz uma distribuição exponencial que identificamos como a lei da distribuição de Boltzmann:

$$P_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}, \quad (1)$$

onde  $k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann e  $\varepsilon_i$  corresponde à energia de um microestado  $i$ . A soma no denominador da Eq. (1) é chamada de *função de partição* e pode ser matematicamente interpretada como uma soma de pesos estatísticos (não é a toa que a exponencial é conhecida como “peso de Boltzmann”). Observe, entretanto, que esses pesos têm um comportamento bem previsível: à medida que  $\varepsilon_i$  aumenta, a exponencial  $\exp(-\varepsilon_i/kT)$  diminui e, por consequência  $P_i$  diminui. Essa diminuição da probabilidade é decorrência da inacessibilidade de estados de energia mais alta. A energia térmica, isto é, a energia disponível devido à temperatura do ambiente ou reservatório térmico, também afeta as populações relativas dos níveis microscópicos de um sistema. À medida que a temperatura aumenta, a probabilidade de ocupação de níveis mais energéticos aumenta (Fig. (1))



Figura 1: População relativa  $\exp(-\varepsilon_i/kT)$  de níveis energéticos em três temperaturas diferentes. Note que quanto mais energético o nível, menor tenderá a ser sua população. À medida que aumentamos a temperatura, entretanto, os níveis de energia mais elevados se tornam mais acessíveis e se tornam mais ocupados.

A aplicabilidade da lei de distribuição de Boltzmann é ubíqua. Um exemplo simples é a pressão barométrica da atmosfera. A energia  $\varepsilon$  de uma molécula de massa  $m$  no campo gravitacional da Terra é:

$$\varepsilon(z) = mgz, \quad (2)$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade e  $z$  é a distância com relação à superfície do planeta. A energia potencial gravitacional pode não ser discreta, mas a lei de distribuição de Boltzmann ainda é válida. A população relativa de moléculas localizadas a uma distância  $z$  da superfície é dada por:

$$P(z) = \frac{N(z)}{N(0)} = \frac{e^{-mgz/kT}}{e^{-mg \times 0/kT}} = e^{-mgz/kT}. \quad (3)$$

Se usarmos a aproximação do gás ideal,  $N = pV/RT$ , portanto:

$$\frac{p(z)}{p(0)} = e^{-mgz/kT}. \quad (4)$$

Uma outra aplicação interessante é encontrada na espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Na ausência de um campo magnético, os níveis de energia definidos pelo número quântico  $m_I$ , a projeção do spin  $S$  no eixo  $z$ , são degenerados. A aplicação de um campo magnético faz que essa degenerescência se quebre e os níveis de energia se repartem de acordo com o número quântico  $m_I$ ,  $E = -\hbar\gamma M_I B_z$ , onde  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  é a constante de Planck,  $\gamma$  é a razão giromagnética e  $B_z$  é a intensidade do campo no eixo  $z$ . No caso de um núcleo de  $^1\text{H}$ , o spin nuclear é  $I = 1/2$ , o que gera dois níveis  $m_I$ ,  $m_I = \pm 1/2$ , conforme mostra a Fig. (2) e a Eq. (5)

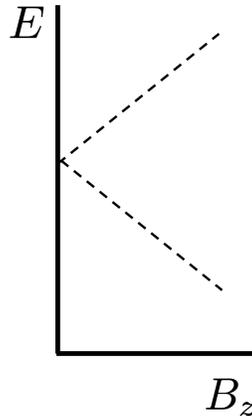


Figura 2: Quebra da degenerescência dos níveis de energia definidos por  $m_I$  com a aplicação de um campo magnético  $B_z$ . A separação entre os níveis é função da intensidade do campo magnético.

$$\Delta E = \hbar\gamma B_z. \quad (5)$$

Com essa informação, podemos calcular a diferença de população entre os dois estados. Considerando um campo magnético de 1 T e lembrando que  $\hbar = 1.054\,571\,817 \times 10^{-34}$  Js e que a razão giromagnética do  $^1\text{H}$  é  $\gamma = 267.522 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ , temos que  $\Delta E \approx 2.82 \times 10^{-26}$  J.  $kT$ , quantidade bastante identificada com a *energia térmica*, a 300 K é aproximadamente  $6.41 \times 10^{-21}$  J e a razão entre as populações dos dois níveis ( $m_I = -1/2$  e  $m_I = +1/2$ ) é dada por:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{1/2}} = e^{-\Delta E/kT} \approx 0.999, \quad (6)$$

indicando que há uma diferença ínfima, porém existente, entre as populações dos dois níveis. Essa diferença de população entre os spins  $-1/2$  e  $+1/2$  que cria a magnetização necessária para o experimento de ressonância magnética nuclear.

## 2 Qual informação a função de partição nos fornece?

O denominador na lei de distribuição de Boltzmann é chamado de **função de partição**, normalmente denotada por:

$$Q = \sum_i^t e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad (7)$$

onde  $t$  é o número de estados e é uma soma de fatores que especificam como os diversos microestados são ocupados de acordo com a energia.  $Q$  é o número de estados efetivamente acessíveis de um sistema. Vamos considerar as Eqs. (1) e (7):

$$\begin{array}{l} \text{Se } \varepsilon_i \rightarrow 0 \\ \text{ou} \\ T \rightarrow \infty \end{array} \implies \frac{\varepsilon_i}{kT} \rightarrow 0 \implies P_i \rightarrow \frac{1}{t} \iff Q \rightarrow t.$$

$$\begin{array}{l} \text{Se } \varepsilon_{i \neq 1} \rightarrow \infty \\ \text{ou} \\ T \rightarrow 0 \end{array} \implies \frac{\varepsilon_{i \neq 1}}{kT} \rightarrow \infty \implies \begin{array}{l} P_1 \rightarrow 1 \\ P_{i \neq 1} \rightarrow 0 \end{array} \iff Q \rightarrow 1.$$

Inúmeros sistemas de interesse físico-químico possuem níveis de energia degenerados. Nesses casos, consideramos a *densidade de estados*, isto é, o número total de formas que um sistema pode ocorrer com determinada energia. Isso é simbolizado por:

$$Q = \sum_i^t \Omega(\varepsilon_i) e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad (8)$$

onde  $\Omega$  é a densidade de estados. A probabilidade que o sistema esteja num estado de energia  $\varepsilon_i$  é, então:

$$P_i = \frac{\Omega(\varepsilon_i) e^{-\varepsilon_i/kT}}{Q} \quad (9)$$

A notação  $\Omega$  não foi escolhida sem propósito: considere um modelo físico de oligômeros de 6 unidades conectados em linha reta. A energia de cada oligômero é definida pelo número de contatos internos ( $n_C$ ) sendo feitos, sendo que cada um estabiliza o oligômero em  $-\varepsilon_0$  (veja Fig. (3)). A função de partição desse sistema deve levar em consideração todos os estados possíveis, logo:

$$\begin{aligned} Q &= 4e^{-0/kT} + 11e^{-\varepsilon_0/kT} + 21e^{-2\varepsilon_0/kT} \implies \\ Q &= 4 + 11e^{-\varepsilon_0/kT} + 21e^{-2\varepsilon_0/kT} \end{aligned} \quad (10)$$

As densidades de estados 4, 11 e 21 são as **multiplicidades** de estados associadas a cada nível energético, o que remonta a multiplicidade em sistemas com microestados igualmente acessíveis da última aula. Isso revela uma relação entre a densidade de estados e a função de partição:

$$Q = \sum_i \Omega e^{-\beta\varepsilon_i} \overset{\text{contínuo}}{\iff} Q = \int \Omega e^{-\beta E} dE, \quad (11)$$

ou seja,  $\Omega$  e  $Q$  estão relacionadas por uma transformada de Laplace quando estamos lidando com energias contínuas.

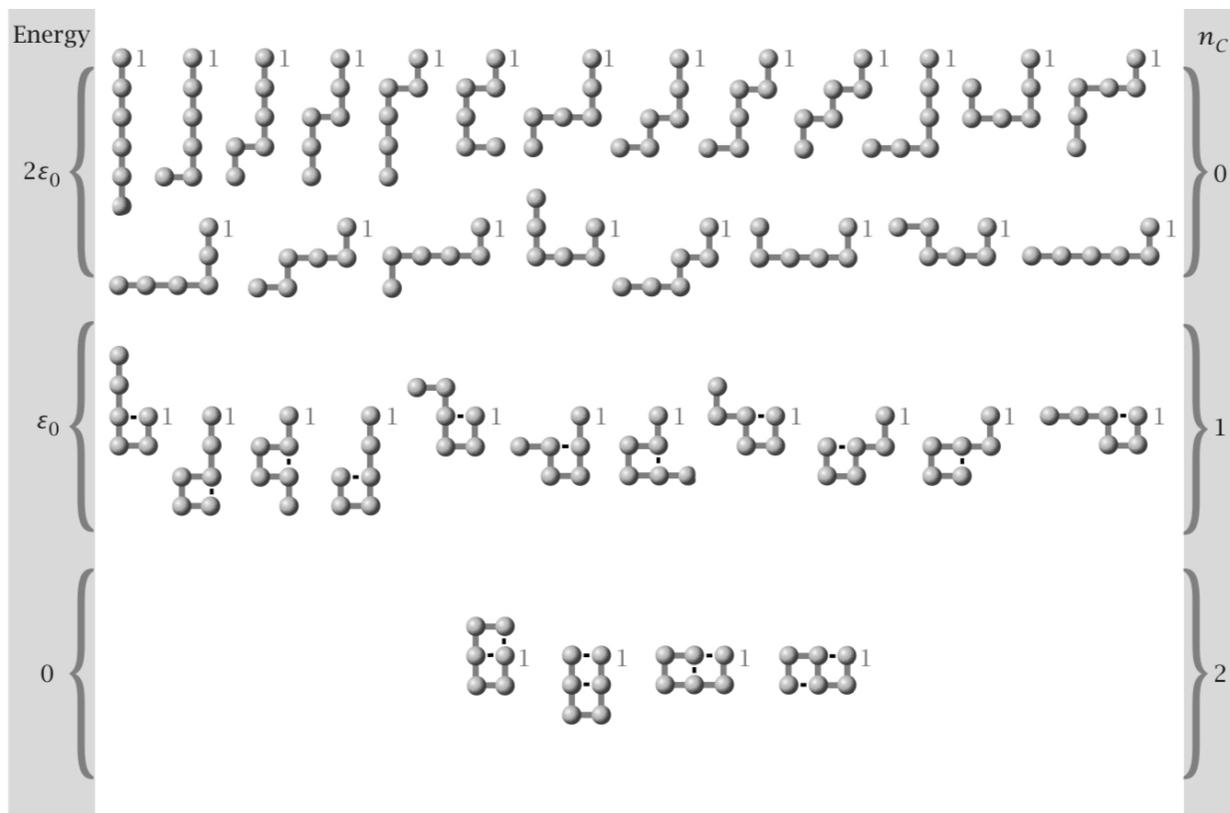


Figura 3: Níveis de energia de um oligômero de 6 unidades. A energia do oligômero é determinada pela quantidade de contatos: as conformações mais estáveis têm energia igual a zero; conformêros com um contato têm energia igual a  $\varepsilon_0$ ; conformêros sem contatos possuem energia  $2\varepsilon_0$ . O primeiro monômero da cadeia está marcado com o número 1.

### 3 Propriedades físico-químicas podem ser calculadas a partir da função de partição.

Sabemos que a distribuição de Boltzmann está relacionada à probabilidade de ocupação de diversos microestados efetivamente acessíveis e que cada termo da função de partição equivale a um peso estatístico. Assim, podemos usá-la para calcular propriedades macroscópicas de um sistema. **As propriedades médias calculadas a partir do uso da distribuição de Boltzmann são, por definição, iguais às propriedades medidas macroscopicamente,** assim:

$$U = \langle E \rangle = \sum_i P_i E_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Q}. \quad (12)$$

Observe que o numerador tem uma propriedade interessante:

$$\sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{d}{d\beta} \left( \sum_i e^{-\beta E_i} \right) = -\frac{dQ}{d\beta}. \quad (13)$$

A energia média é igual, então:

$$U = -\frac{1}{Q} \frac{dQ}{d\beta} = -\frac{d \ln Q}{d\beta}. \quad (14)$$

Para transformar de  $\beta$  para  $T$ , basta lembrar que:

$$\beta = \frac{1}{kT} \implies \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2}.$$

Usando a regra da cadeia:

$$\frac{d \ln Q}{dT} = \frac{d \ln Q}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dT},$$

o que significa que:

$$U = kT^2 \frac{d \ln Q}{dT}. \quad (15)$$

De forma similar, a entropia pode ser encontrada substituindo  $P_i$  da Eq. (1) e a Eq. (15) no lado esquerdo da Eq. (16):

$$\frac{S}{k} = - \sum_i P_i \ln P_i \implies S = k \ln Q + \frac{U}{T} = k \ln Q + kT \frac{d \ln Q}{dT} \quad (16)$$

Note que lado direito da Eq. (16) é diferente da fórmula de Boltzmann para a entropia,  $S = k \ln \Omega$ . Isso se deve ao fato que a fórmula de Boltzmann é válida nos casos em que os microestados são todos igualmente acessíveis. A Eq. (16) é válida quando existem restrições na ocupação da energia expressas pelo peso de Boltzmann,  $e^{-\beta \varepsilon_i}$ .

## 4 Funções de partição de sistemas de partículas independentes distinguíveis e indistinguíveis.

Considere um sistema com níveis de energia  $E_i$  composto de dois componentes distintos e independentes, com seus próprios níveis de energia  $\varepsilon_i^A$  e  $\varepsilon_i^B$ . Assim,  $E_i = \varepsilon_i^A + \varepsilon_i^B$  e é possível definir uma função de partição para cada subsistema:

$$q_A = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^A} \quad \text{e} \quad q_B = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^B}.$$

Como a função de partição total,  $Q$ , é a soma de todos os pesos de Boltzmann, temos que:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i \sum_j e^{-\beta \varepsilon_i^A} e^{-\beta \varepsilon_j^B} = q_A \cdot q_B.$$

Podemos generalizar afirmando que, se um sistema for composto por  $N$  subsistemas independentes e distinguíveis, sua função de partição será igual ao produto das funções de partição de cada subsistema:

$$Q = q_1 \cdot q_2 \cdot \dots \cdot q_N = \prod_i^N q_i. \quad (17)$$

Se todos os subsistemas tiverem a mesma função de partição  $q$ , então:

$$Q = q^N. \quad (18)$$

Alguns sistemas, entretanto, possuem subsistemas indistinguíveis. Por exemplo, um gás ideal é composto de diversas moléculas ou átomos que não podem ser diferenciados. Por exemplo, se uma

partícula ocupa o nível de energia  $N$  e outra ocupa o nível  $5N - 7$ , você não seria capaz de distinguir esse cenário do reverso e, para evitar a contagem múltipla, a função de partição é dada por:

$$Q = \frac{q^N}{N!}. \quad (19)$$