

UMA ILUSTRAÇÃO SIMPLES DA DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

J. R. Pliêgo Jr. e J. P. Braga

Departamento de Química - UFMG - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

A simulation of the Boltzmann distribution law is presented where the initial conditions, that is, the total number of particles, N_T , and the total energy, E_T , are easily changed. The density of states is transformed into a function of only one variable, which was chosen to be the number of particles in the ground state. A specific example of $N_T=60$ and $E_T=30$ (arbitrary units) is discussed and the Boltzmann law is obtained in a simple manner.

Keywords: Boltzmann distribution law; density of states.

1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é apresentar uma derivação simples, através de simulação, da distribuição de Boltzmann,

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (1)$$

onde P_i é a probabilidade de encontrar o nível E_i e $\beta = 1/kT$, k sendo a constante de Boltzmann. Usualmente esta lei é introduzida usando multiplicadores de Lagrange com a restrição do número total de partículas N_T , e da energia total E_T serem constantes¹. Entretanto esta maneira de introduzir a distribuição de Boltzmann não é adequada para a maioria dos alunos iniciantes em Físico-Química o que nos priva de ensinar conceitos importantes, tal como o significado do princípio da equipartição da energia e suas inúmeras consequências, num primeiro curso de físico-química. Normalmente então introduzimos uma contagem de estados com um certo número de partículas e energia, ambos fixos, e fazemos um cálculo estatístico dos estados que ocorreram². Este cálculo estatístico torna-se facilmente cansativo pois com a mudança da energia total e do número de partículas o procedimento estatístico tem que ser novamente repetido. Em geral este tipo de procedimento é interrompido com um ou dois exemplos.

2. O MODELO

Mostraremos a seguir que uma modificação simples do cálculo estatístico de estados pode ser feita de tal forma a repetir condições iniciais diferentes de uma forma bastante simples. Consideremos, por simplicidade, três níveis de energia E_0 , E_1 , E_2 que podem ser ocupados por N_T partículas distinguíveis. Distribuindo então n_0 partículas no estado E_0 , n_1 partículas no estado E_1 e n_2 partículas no estado E_2 teremos que o número total de estados disponível para esta configuração, também conhecida como a densidade de estados W , será dado por,

$$W(n_0, n_1, n_2) = \frac{(n_0 + n_1 + n_2)!}{(n_0! n_1! n_2!)} \quad (2)$$

e é portanto uma função de três variáveis. Os possíveis valores de n_0 , n_1 e n_2 são então calculados resolvendo-se as duas equações simultâneas,

$$n_0 + n_1 + n_2 = N_T \quad (3)$$

$$n_0 E_0 + n_1 E_1 + n_2 E_2 = E_T \quad (4)$$

O cálculo da densidade de estados requer portanto oito variáveis: os três números de partículas por estado, a especificação dos três estados de energia, a energia total e o número de partículas total. Ao especificarmos E_T e N_T reduzimos o problema para seis variáveis. Com os valores fixados das energias dos estados ficamos finalmente com um problema de três variáveis como mostrado explicitamente na equação (2) acima. Seria na verdade desejável que duas destas três variáveis restantes fossem os parâmetros E_T e N_T o que reduziria o problema, em termos práticos, a um problema de uma variável.

Escolhendo então, por simplicidade, os níveis de energia como $E_0=0$, $E_1=1$ e $E_2=2$ em unidades arbitrárias de energia teremos para as equações (3)-(4),

$$n_1 = 2(N_T - n_0) - E_T \quad (5)$$

$$n_2 = E_T - (N_T - n_0) \quad (6)$$

onde n_0 foi escolhida como a variável independente. As energias que aparecem nestas duas equações devem ser vistas como adimensionais pois podemos dividir a equação (4), digamos, por $E_1 = 1$ unidades arbitrárias. A densidade de estados se transforma portanto em,

$$W(n_0, N_T, E_T) = \frac{N_T!}{n_0! (2(N_T - n_0) - E_T)! (E_T - (N_T - n_0))!} \quad (7)$$

Portanto para valores fixos de E_T e N_T , transformamos a densidade de estados numa função somente de uma variável, isto é, $W = W(n_0)$. A condição adicional de que o número de partículas é sempre positivo nos fornece o limite inferior e superior do número de partículas no estado fundamental

$$N_T - E_T \leq n_0 \leq N_T - \frac{E_T}{2} \quad (8)$$

e automaticamente o número total de distribuições possíveis. Apesar de óbvio, não é do nosso conhecimento que a equação (8), acoplada com a equação (7), tenha sido usada de forma explícita anteriormente.

3. APLICAÇÕES

Consideremos um problema específico de 60 partículas com uma energia total igual a 30 (unidades arbitrárias). De (8) podemos ver que teremos somente 16 distribuições disponíveis já que temos que satisfazer $30 \leq n_0 \leq 45$. A densidade de estado torna-se por conseguinte,

$$W(n_0) = \frac{60!}{n_0!(90 - 2n_0)!(n_0 - 30)!} \quad (9)$$

cujos valores, juntamente com as respectivas distribuições, se encontram na tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Distribuições e densidades de estado para $E_T = 30$ e $N_T = 60$.

n_0	n_1	n_2	W
45	0	15	5,32(13)
44	2	14	1,80(16)
43	4	13	9,21(17)
42	6	12	1,72(19)
41	8	11	1,55(20)
40	10	10	7,75(20)
39	12	9	2,35(21)
38	14	8	4,53(21)
37	16	7	2,12(23)
36	18	6	4,85(21)
35	20	5	2,76(21)
34	22	4	1,05(21)
33	24	3	2,57(20)
32	26	2	3,42(19)
31	28	1	3,32(18)
30	30	0	1,18(17)

Claramente a distribuição com 37 partículas no estado fundamental representa um pico acentuado na distribuição acima, desde que a distribuição vizinha já é cerca de 50 vezes menor. A ocorrência deste pico acentuado é a chave para entendermos a distribuição de Boltzmann e é tomada de forma explícita quando deduzimos esta lei usando os multiplicadores de Lagrange. A densidade de estados por partículas no estado fundamental, normalizado para o pico de distribuição máxima, se encontra na figura 1.

Desta figura concluímos prontamente que a distribuição $(n_0, n_1, n_2) = (37, 16, 7)$ irá dominar a estatística de estados. Por conseguinte a probabilidade de cada estado de energia ocorrer será dada por,

$$P_0 = \frac{n_0}{N_T} = 0,617$$

$$P_1 = \frac{n_1}{N_T} = 0,267$$

$$P_2 = \frac{n_2}{N_T} = 0,117$$

Devemos agora fazer a importante pergunta: Qual a dependência desta probabilidade com a energia? O leitor se convencerá facilmente de que esta dependência é exponencial, isto é,

$$P_i \equiv e^{-\beta E_i} \quad (10)$$

fato este devidamente confirmado na figura 2. A quantidade de β tem que ser, no caso acima, uma constante positiva.

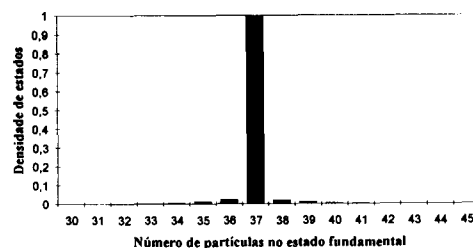


Figura 1. Densidade de estados em função da energia dos estados para $N_T = 60$ e $E_T = 30$.

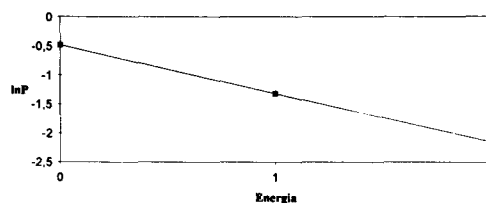


Figura 2. Logaritmo da probabilidade por estado de energia para $N_T = 60$ e $E_T = 30$.

Impondo a condição de normalização na probabilidade esta quantidade assume a forma final,

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (11)$$

que é, como dissemos, a distribuição de Boltzmann para valores fixos de energia total e do número total de partículas. A prova de que $\beta = 1/kT$ pode ser encontrado na referência 3 citada abaixo.

4. CONCLUSÕES

Situações especiais são facilmente estabelecidas com o modelo acima. Neste contexto a construção de um programa na linguagem BASIC ou PASCAL deve ser incentivada pois podemos fazer o cálculo das várias distribuições possíveis mostrando simultaneamente o resultado em forma gráfica. Uma situação interessante, que ao mesmo tempo é útil no entendimento do conceito de temperatura, ocorre quando aumentamos a energia total mantendo fixo o número de partículas. Por exemplo para $N_T = 60$ e $E_T = 100$ chegaremos à conclusão de que a temperatura absoluta pode ser negativa⁴. Outras situações especiais são facilmente obtidas com o esquema apresentado acima.

Finalmente a nossa experiência é de que, o modelo acima não só ajuda o aluno a entender a distribuição de Boltzmann, mas também prepara este aluno para um futuro estudo mais rigoroso desta lei.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Hill, T. L., An introduction to statistical thermodynamics, Addison-Wesley (1962).
- Smith, N. O., Elementary Statistical Mechanics, Plenum Press, New York (1982).
- Schrodinger, E., Statistical Thermodynamics, Dover Publication, New York (1961).
- Zemansky, M. W., Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd. (1968).