

As Consequências da Distribuição Aleatória da Energia

Duarte Costa Pereira ^a

O presente artigo pretende apresentar uma estratégia muito importante para a aprendizagem das consequências do 2º Princípio da Termodinâmica, chamada de «baralhamento de quanta» («quantum shuffling») e apoiada num modelo pedagógico supersimplificado do estado sólido designado por sólido de Einstein. Tal estratégia permite não só a compreensão e operacionalização do equilíbrio térmico como também a caracterização da distribuição da energia na matéria, a definição microscópica de temperatura e a harmonização desta com a respectiva definição dentro da termodinâmica clássica (macroscópica). Todas estas conclusões perfeitamente gerais e válidas e com um valor explicativo muito grande, são feitas com base num modelo, repita-se, supersimplificado apontando-se num último ponto as correcções que deverão ser feitas para os casos reais.

Introdução: proposta de uso de um modelo

Os esquemas de probabilidade e de análise combinatória, essenciais para uma modelização cabal, embora simplificada das consequências do 2º princípio, estando ausentes da fase operacional concreta piagetiana de desenvolvimento, levam à adopção de estratégias alternativas numa fase inicial do curriculum (Ogborn, 1988), para incorporar, essencialmente, as ideias de irreversibilidade (distinguindo-a de irretornabilidade), de sequência natural dos fenómenos, de tendência para a uniformidade (Solomon, 1982) e, ainda e finalmente, para a ideia de espalhamento aleatório da energia; já portadores destas ideias os alunos seriam confrontados com a estratégia a desenvolver neste artigo (vide alternativas em Costa Pereira, 1986) e que se supõe adequada à fase terminal do ensino secundário (Stokes, 1984).

A «descoberta» da quantização da energia electrónica empreendida por uma via de descoberta guiada, comum a quase todos os modernos curricula secundários de Química, quer seja baseada na medida das energias de ionização ou na observação dos espectros, leva a reflectir sobre a distribuição da energia na matéria. Considerando a energia disponível às temperaturas correntes, pode-se ser levado à conclusão que essencialmente a maior aleatoriedade, dados os substanciais espaçamentos entre os níveis quânticos, se consegue distribuindo toda a energia pelo máximo número possível de entidades, correspondendo este estado de coisas, na prática, à verificação absolutamente contingental do, tantas vezes indevidamente, generalizado princípio de energia mínima. Bent (Bent, 1965) apresenta, no entanto, um conceito muito

importante que é o da temperatura para a qual estão identicamente povoados o primeiro e segundo níveis quânticos. Verifica-se que essa temperatura, tipicamente, para o caso da energia electrónica, é de 40000 K, o que, confirmando as nossas previsões, invalida o princípio de «Aufbau» para temperaturas como as solares, onde um número razoável de configurações excitadas devem existir.

Pode generalizar-se a ideia de quantização à energia associada aos outros movimentos das partículas, sendo os alunos levados a admitir, desta feita, temperaturas para a igualdade de populações entre os dois primeiros níveis quânticos (Bent, 1965) da ordem de 10^{-17} K para a translacção, de 2 K para a rotação e de 2000 K para a vibração (note-se, a título de curiosidade, que, para a energia nuclear, é apontado um valor de 10^{11} K). Assim sendo, é fácil compreender-se que os estados quânticos de translacção representam praticamente um contínuo, e que, para as temperaturas normais à superfície da Terra, não há restrições impostas pela quantização da rotação. Outro tanto já não se passa com a vibração, podendo dizer-se, de uma forma geral, que um número razoável de configurações excitadas devem existir. Para se estudar esse problema, isto é as consequências da aleatoriedade na distribuição da energia pela matéria, ainda nos anos setenta, o grupo do Prof. Black (Black & al, 1971) teve a ideia de recorrer a um modelo supersimplificado de um sólido, (no fundo um conjunto de osciladores harmónicos, independentes entre si e que podem estar em estados energéticos correspondentes a 0 ou a um número inteiro dos mesmos quanta de energia) chamado sólido de Einstein, e sobre o qual simulou aquilo a que chamou o «baralhamento dos quanta» («quantum shuffling»). Note-se que nos sólidos reais há sempre uma energia residual de vibração e os espaçamentos não são iguais.

Tal exercício pode ser feito com a ajuda de dois dados, cujos lançamentos aleatórios condicionam a movimentação, numa grelha de 6 x 6, de marcas simbolizando os quanta de energia. Uma concretização de tal modelo pode ser feita para o caso de 36 «átomos» por um tabuleiro como o da Figura 1, em que os quanta são simbolizados por marcas e os «átomos» pelas casas. As movimentações são feitas de acordo com os lançamentos de dois dados (um referindo-se ao nº da linha e outro à coluna). O primeiro lançamento dos dois dados define a casa de partida, se contiver alguma marca, definindo o segundo lançamento a casa de chegada.

^a Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

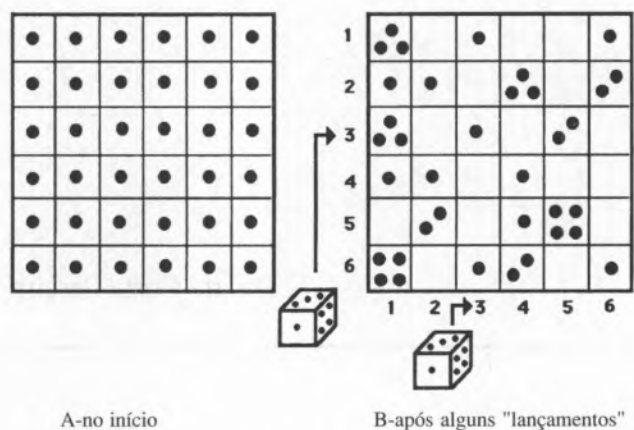


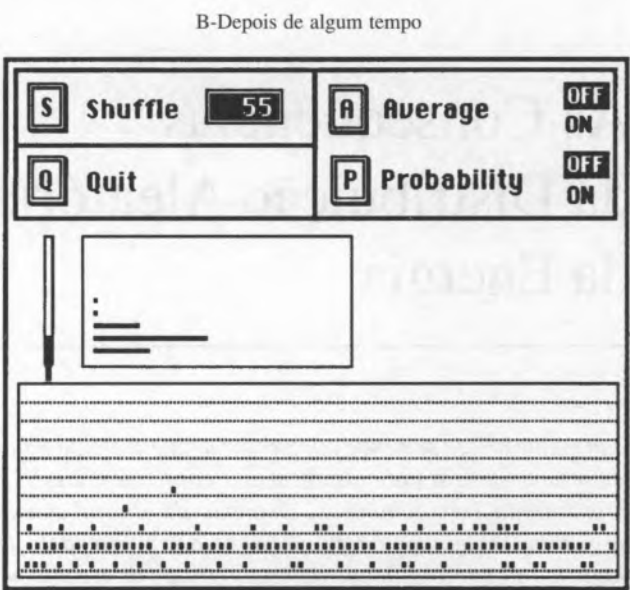
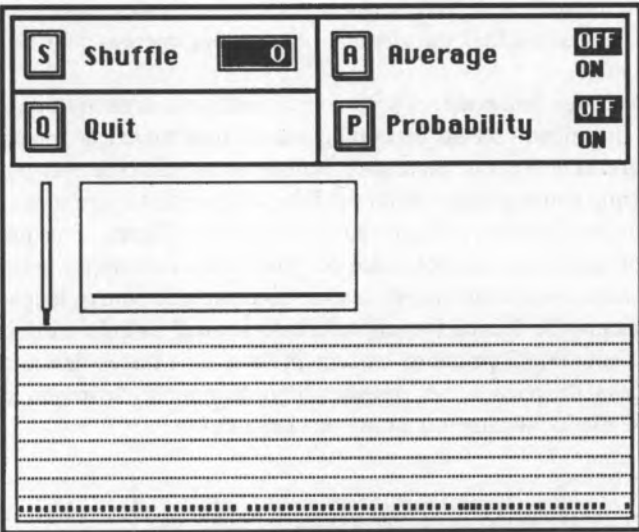
FIGURA 1
Modelo do sólido de Einstein para 36 osciladores

Ainda melhor, para se atingirem algumas das conclusões quantitativas que se pretendem, será através de um programa de computador, disponível comercialmente e também muito fácil de implementar, que essencialmente replica o que acontece no tabuleiro mas para muito mais átomos e muito mais rapidamente (vide Figura 2A, B e C).

Primeira constatação: existência do equilíbrio térmico

O primeiro aspecto a fazer ressaltar do exercício de «baralhamento de quanta» é o facto de, a partir de uma determinada altura, se atingir uma configuração razoavelmente estável (em termos que excluam a identidade das casas ocupadas) e que, se o número de casas for suficientemente grande, o número relativo das que contêm 0 quanta (note-se que isto não acontece nos vibradores atômicos) e os múltiplos inteiros (note-se que isto também não acontece nos vibradores atômicos) do quantum de vibração, permanece relativamente estável, muito embora as «trocas» a nível «microscópico» se continuem a dar. Com efeito, começando-se por um estado inicial de um quantum por oscilador (Figura 1A ou 2A), ao fim de algum tempo atingem-se configurações mais prováveis (Figura 1B ou 2C), verificando-se que a probabilidade das configu-

A-No princípio



C-Mais tarde

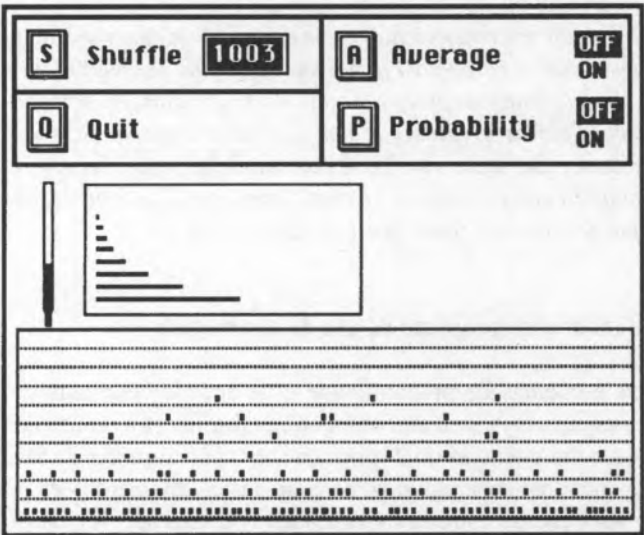


FIGURA 2
Modelo do Sólido de Einstein, Baralhamento de quanta em 200 partículas

rações (proporcional ao nº de realizações diferentes possíveis - microestados - destas: W), embora se continuem a processar as transformações a nível «atômico», estabiliza razoavelmente (Figura 3).

| Número de lançamentos | n ₀ | n ₁ | n ₂ | n ₃ | n ₄ | n ₅ | n ₆ | W (Probabilidade) |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| 5 | 5 | 26 | 5 | | | | | 6x10 ¹⁰ |
| 10 | 7 | 22 | 7 | | | | | 1x10 ¹⁴ |
| 20 | 13 | 12 | 9 | 2 | | | | 2x10 ¹⁷ |
| 30 | 17 | 8 | 5 | 6 | | | | 3x10 ¹⁷ |
| 40 | 16 | 11 | 2 | 7 | | | | 1x10 ¹⁷ |
| 50 | 17 | 11 | 3 | 2 | 2 | 1 | | 1x10 ¹⁸ |
| 60 | 16 | 13 | 2 | 2 | 2 | 1 | | 4x10 ¹⁷ |
| 70 | 20 | 8 | 2 | 2 | 2 | 2 | | 2x10 ¹⁷ |
| 80 | 18 | 10 | 2 | 3 | 2 | 1 | | 7x10 ¹⁷ |
| 90 | 20 | 8 | 3 | 1 | 1 | 3 | | 1x10 ¹⁷ |
| 100 | 19 | 9 | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 | 7x10 ¹⁷ |

FIGURA 3
Evolução das configurações do sólido de Einstein (exemplo manual de 36 osciladores)

É exactamente neste facto que consiste o equilíbrio térmico, que assim fica perfeitamente simulado. Ele não é mais que a tendência para as configurações mais prováveis observada quando da distribuição da energia pela matéria.

Segunda constatação: constância da razão do nível de ocupação de estados e significado físico desta constante

Seja qual for o exercício de baralhamento de quanta por que se tenha optado, interessa chamar a atenção para a constância (aproximada) da razão r entre as populações de níveis vizinhos e encontrar o significado físico dessa razão. Claro está que a constância será muito mais rigorosa na versão computador (Figura 2) do que na versão manual (Figura 1). Quanto ao significado físico dessa razão basta considerar que o número total de partículas N deve ser dado pela soma das que têm zero quanta (n_0), mais das que têm um quantum (n_1), mais das que têm dois quanta (n_2), mais das que têm três quanta (n_3), etc.

$$n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \dots = N \quad (1)$$

enquanto que o número de quanta total q , deverá ser dado pela soma:

$$n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots = q \quad (2)$$

Atendendo à verificada constância da razão r entre as populações de níveis vizinhos, tem-se:

$$r = n_0/n_1 = n_1/n_2 = n_2/n_3 = \dots > 1$$

e

$$r' = 1/r < 1$$

Por substituição em (1) e (2), obtêm-se as somas:

$$S = 1 + r' + r'^2 + r'^3 + \dots = N/n_0 \quad (1')$$

$$T = r' + 2r'^2 + 3r'^3 + \dots = q/n_0 \quad (2')$$

Para um grande número de partículas e quanta é legítimo tomar a soma infinita da série, que para estes casos bem conhecidos (já que $1/r < 1$) é respectivamente:

$$S = 1/(1-r') = N/n_0 \quad (1'')$$

$$T = r'/(1-r')^2 = q/n_0 \quad (2'')$$

Ou então

$$r = 1 + N/q \quad (3)$$

Por outro lado da expressão facilmente deduzível do número de microestados do sistema

$$W = (N-1+q)!/(N-1)!q! \quad (4)$$

quando se fornece um quantum de energia ao sistema, o número de microestados será:

$$W' = (N+q)!/(N-1)!(q+1)! \quad (5)$$

Da comparação directa de (4) e (5), resulta atendendo a que $q+1 \sim q$

$$W' = W(1 + N/q) \quad (6)$$

e atendendo a (3), vem finalmente:

$$W' = rW \quad (7)$$

O que acarreta para r o significado físico de *o número por que resulta multiplicado o número de microestados do sistema, quando a ele se adiciona um quantum.*

Terceira constatação: caracterização dos estados térmicos dos sistemas e do equilíbrio térmico

A razão r , ou melhor $1/r$, aparece como caracterizando os estados térmicos dos sistemas e a explicar factos como o de os corpos frios aquecerem e o de os corpos quentes arrefecerem, quando postos em contacto. Com efeito, atendendo ao significado físico de r descrito no número anterior, a redução do número de microestados operada pela extracção de um quantum no corpo quente ($1/r$ maior) é sempre menor que o aumento do número de microestados correspondente à aquisição de um quantum pelo corpo frio, por isso (por ser no sentido da maior probabilidade) é que maioritariamente e portanto inexoravelmente na escala macroscópica a passagem dos quanta se faz dos corpos quentes para os frios, convergindo os valores de r dos dois corpos para um r intermédio. Podem efectuar-se simulações por computador (Figura 4) que permitem a confirmação desta forma de enunciar o 2º Princípio da Termodinâmica.

A necessidade de usar medidas mais manejáveis e aditivas (em vez de multiplicativas como as probabilidades de acontecimentos independentes e consequentemente o número de microestados são) leva à contabilização dos microestados através da função de estado S , chamada entropia e em cuja definição intervém k , constante de Boltzman, já introduzida no curriculum com o significado de constante dos gases perfeitos por uma molécula:

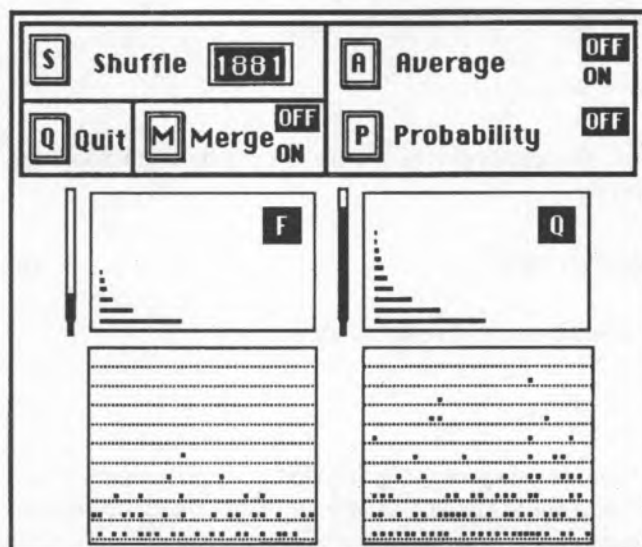
$$S = k \ln W \quad (8)$$

O equilíbrio acontece por maximização da entropia do universo, ou quando

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{exterior}} \quad (9)$$

é igual a zero.

A-Os dois corpos isolados



B-Depois de postos em contacto

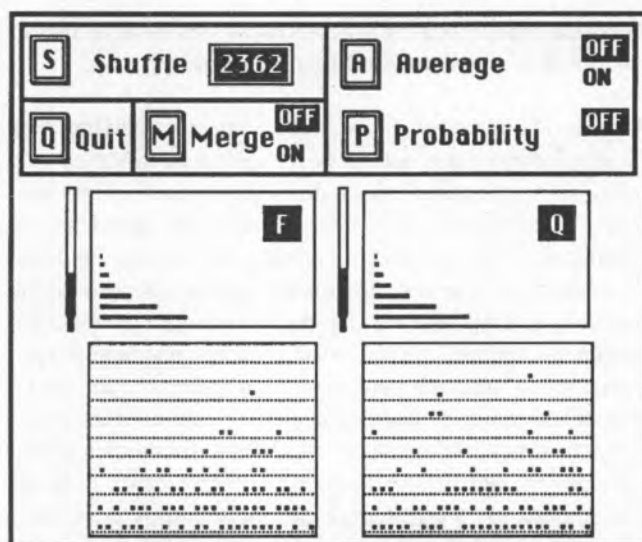


FIGURA 4

Modelo do sólido de Einstein – Equilíbrio térmico

Quarta constatação: definição microscópica de temperatura e coincidência desta com a definição macroscópica

Utilizando a função entropia para caracterizar a transferência de um só quantum ter-se-á, para a variação de entropia associada a essa transferência, atendendo a (7) e (8):

$$\Delta S = k \ln W' - k \ln W = k \ln r \quad (10)$$

Considerando agora não a transferência de um quantum mas de uma quantidade de energia que vai provocar um aumento dU da energia interna do sistema, correspondendo a dU/ϵ quanta, se for ϵ a energia de cada quantum, ter-se-á pois (já que para uma quantidade infinitesimal de variação de energia interna r não variará apreciavelmente):

$$dS = k \ln r \cdot dU/\epsilon \quad (11)$$

Se se tomar como medida do estado térmico do sistema, em vez de $1/r$, $T = \epsilon / k \ln r$ (note-se que então será $r = e^{-\epsilon/kT}$) obtém-se uma medida ideal para o caracterizar, pois que para além de variar monótona e inversamente com r , em vez de variar como $1/r$ entre 0 e 1, varia entre 0 e ∞ . Esta quantidade que depende dos espaçamentos dos níveis quânticos dos sistemas, designa-se por temperatura e a ela corresponde, como se pode ver por substituição a partir de (11) a definição macroscópica da Termodinâmica Clássica no caso do volume e do número de partículas não variarem.

$$T = dU/dS \quad (12)$$

Conclusão: de como um modelo muito grosseiro permite conclusões muito válidas

A estratégia exposta permite a compreensão de conceitos difíceis como o de equilíbrio térmico, entropia e temperatura com toda a naturalidade e operacionalidade. Permite também, o que é muitíssimo importante, fazer a ligação entre o macroscópico e o microscópico como se viu na caracterização do equilíbrio térmico, que não exclui a movimentação a nível microscópico e a caracterização do conceito de temperatura tanto a nível microscópico como macroscópico. Tanto a temperatura como o equilíbrio são conceitos que se aplicam em condições muito diferentes das do modelo devendo referir-se que aquela, tendo em conta o espaçamento variável entre os estados quânticos, é uma verdadeira medida do estado térmico do sistema e que a ideia de equilíbrio se pode estender a fenómenos muito mais complicados, como quando ocorrem reacções químicas, mantendo-se essencialmente a mesma conceptualização: maximização da entropia. As grandes diferenças do modelo relativamente às condições reais dos sólidos, são, como foi dito, o facto de nestes a energia do estado fundamental ser diferente de 0 e de o espaçamento entre níveis quânticos não ser uniforme. Isto traduz-se, na prática, por a função de distribuição da energia conter um termo quântico - $f(E)$ - para além do conhecido e celebrado termo estatístico, o factor de Boltzman - $e^{-E/kT}$ (derivável da nova definição de r , como $r = e^{\epsilon/kT}$) e que representa o número de osciladores com uma energia superior à energia E :

$$N(dE) = f(E) \cdot e^{-E/kT} dE \quad (13)$$

Tal conduz a uma distribuição diferente (Figura 6) (não rigorosamente exponencial) da energia relativamente ao que acontecia no sólido de Einstein (Figura 5), mas não invalida a grande utilidade, pelo menos pedagógica, do modelo. Com efeito, verificou-se que com toda a naturalidade, surgem os fundamentos do equilíbrio químico (no equilíbrio térmico) e da cinética química (no factor de Boltzman). Mais espantoso ainda é o facto de os resultados obtidos sobre T e S serem absolutamente gerais.

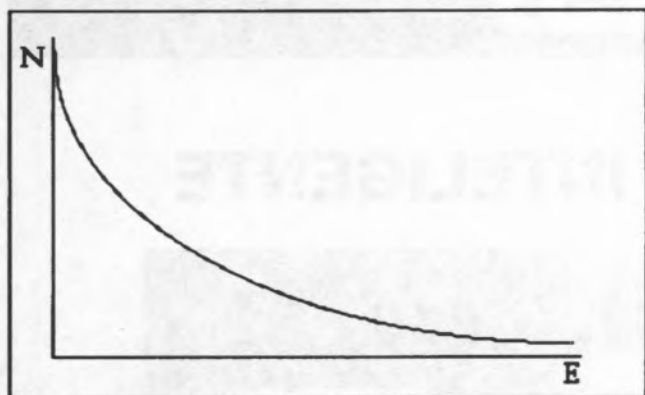


FIGURA 5
Distribuição da energia no sólido de Einstein

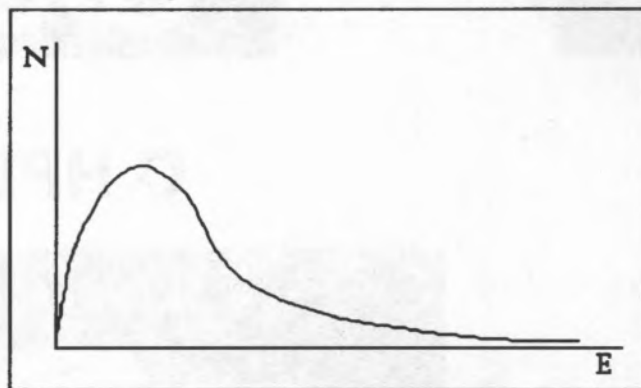


FIGURA 6
Distribuição da energia num sólido real

Referências

- Bent H. A., The Second Law, Oxford University Press, New York, 1965
- Black P. J., Davies P., Ogborn J., A Quantum Shuffling Game for Teaching Statistical Mechanics, Am. J. Phys., vol 39, 1154, 1971
- Costa Pereira D., O Conceito de Entropia e o Ensino da Química, Boletim da SPQ, 25, 25-32, Lisboa, 1986

- Ogborn J., The Nature of Science and its Implications in Science For All, Actas do I Encontro sobre Educação em Ciências, 107-124, Braga, 1988
- Solomon J., How Children Learn about Energy or Does the First Law Come First?, School Science Review, Março, 415-422, 1982
- Stokes B. J. (ed), Nuffield Advanced Chemistry (Revised), Teachers Guide, vol I & II, Longman, Harlow, 1984

WALTHER NERNST (1864-1941)

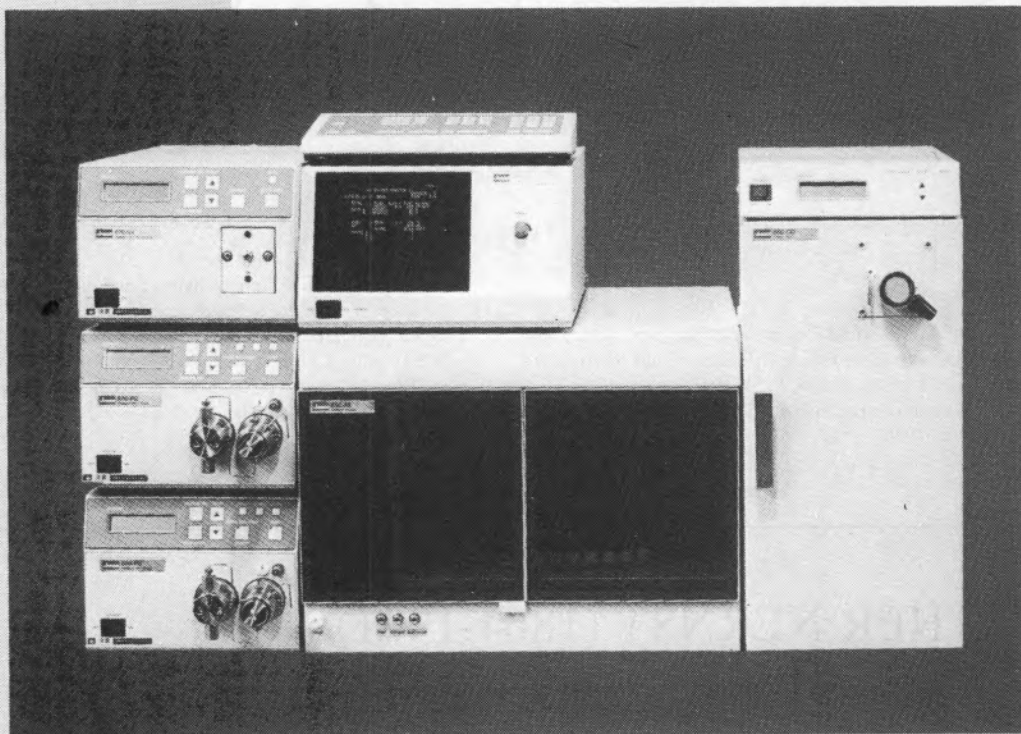


Nernst nasceu em Briesen, na Prússia (hoje, Wabrzezno, Polónia) e estudou na Universidade de Würzburg onde obteve o seu doutoramento em 1887. Nesse mesmo ano foi trabalhar com Ostwald em Leipzig como assistente de investigação e em 1891 tornou-se professor de Química-Física na Universidade de Göttingen. Em 1905 foi nomeado professor de Química-Física na Universidade de Berlim e em 1920 recebeu o Prémio Nobel da Química.

Nernst deixou muitas contribuições preciosas nos domínios da Física e da Química-Física. Aplicou os princípios da Termodinâmica às células electroquímicas e chegou a uma expressão para o potencial eléctrico em função das concentrações. Interpretou o comportamento dos iões em solução aquosa. Em 1905 tratou teoricamente o problema da entropia das substâncias na vizinhança do zero absoluto; esta grande contribuição para a ciência é hoje conhecida como o «teorema do calor de Nernst» ou a «terceira lei da termodinâmica». Em termos cinéticos, Nernst explicou a combinação fotoquímica do hidrogénio e do cloro através de uma cadeia de reacções envolvendo os átomos destes elementos. Anteriormente, Max Bodenstein (1871-1942) tinha tentado explicar a mesma reacção recorrendo a iões e moléculas excitadas sem resultado satisfatório. A explicação de Nernst conduziu a importantes desenvolvimentos na Cinética Química das reacções em cadeia.

JASCO®

O HPLC INTELIGENTE



O ÚNICO SISTEMA MODULAR DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICÁCIA QUE LHE PODE OFERECER:

- Bomba controlada a microprocessador, totalmente programável, com possibilidade de formação de sistemas de baixa e alta pressão, da adaptação a técnicas analíticas e preparativas.
- Grande variedade de detectores (UV-VIS, Fluorimétrico, Índice de Refracção, Electroquímico).
- Possibilidade de automatização total com controlador e injector automático.

O SISTEMA QUE CRESCE COM AS SUAS NECESSIDADES!

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

R. Camões, 835 • 4000 PORTO
☎ 40 25 05 • Telex 22177 ELNOR P
R. Sarmento de Beires, 38-B • 1000 LISBOA
☎ 80 54 45 • Fax 80 59 48

ELNOR

EQUIPAMENTOS TÉCNICOS E DE LABORATÓRIO S.A.