

Instituto de Física USP

Física V - Aula 04

Professora: Mazé Bechara

Aula 04 – Distribuições da Mecânica estatística clássica

1. Uma mecânica para um sistema de muitas partículas: a mecânica estatística clássica:
 - i. O teorema de Boltzmann para a distribuição **de grandezas físicas contínuas e discretas**. **A independência das distribuições espacial e de velocidades e o determinismo na estatística clássica.**
 - ii. **A distribuição de velocidades (Gaussiana)** no equilíbrio termodinâmico a partir do teorema de Boltzmann – **velocidade mais provável e velocidade média.**
 - iii. **A distribuição de módulo de velocidades (Maxwelliana)** no equilíbrio termodinâmico a partir da distribuição de velocidades. **Medidas experimentais dos módulos de velocidade.**
 - iv. **Aplicação.** Conceito e cálculo de velocidade mais provável , menos provável, média do módulo e média do módulo ao quadrado.

A dedução do teorema de Boltzmann

- Baseou-se nos métodos (matemáticos) estatísticos do cálculo de probabilidades, maximizando a entropia de um sistema de muitos N constituintes com energia total constante igual a soma das energias de cada constituinte.
- Adotou que a média da energia cinética é $3kT/2$, como impõe a hipótese (fato se preferir) que todas as direções são igualmente prováveis para o movimento do centro de massa dos constituintes, como proposto por Maxwell.
- Na Referência: Cap. I: "Teoria Cinética dos Gases" do livro *Física Atômica* de Max Born (em português) há uma dedução simplificada que pode ser útil.

Teorema de Boltzmann

Em palavras no caso de distribuição de partículas: a função distribuição é a fração de partículas na posição $\vec{r} = (x, y, z)$ dentro do volume $dV = dxdydz$ e **com velocidade** $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ dentro do volume de velocidades $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ **por unidade de volume dV e de velocidade $d\vec{v}$.**

Observação: As palavras valem para quaisquer coordenadas generalizadas e suas derivadas (espaço de configurações).

Demonstração do teorema: disciplina de mecânica estatística clássica.

Teorema de Boltzmann

Atente às variáveis contínuas da distribuição geral e ao significado físico dela

No caso particular de partículas sem estrutura, onde as coordenadas cartesianas são adotadas (espaço de fase):

$$f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) \equiv \frac{1}{N} \frac{dN(x, y, z, v_x, v_y, v_z)}{dx dy dz dv_x dv_y dv_z}$$
$$= A \exp \left(\frac{-\varepsilon(x, y, z, v_x, v_y, v_z)}{kT} \right)$$

$$\iiint_{\substack{\text{todas} \\ \text{posições}}} \iiint_{\substack{\text{todas} \\ \text{velocidades}}} f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z = 1$$

O movimento das partículas é determinístico.

A teoria de Boltzmann é estatística

- A fração de partículas que está em uma posição (x,y,z) dentro de um volume $dV=dx dy dz$ com dada velocidade (grandeza vetorial) dentro de um elemento de velocidade $dv_x dv_y dv_z$ é idêntica à probabilidade de uma partícula do sistema de N idênticas estar em uma dada posição (x,y,z) dentro de um volume $dV=dx dy dz$ com dada velocidade (v_x, v_y, v_z) dentro do elemento de volume $(dv_x dv_y dv_z)$.
- A distribuição de posições $f(x,y,z)$ é independente da distribuição das velocidades $f(v_x, v_y, v_z)$, ou a probabilidade de uma partícula estar em dada posição (dentro de um volume dV) independe da probabilidade dela ter determinada velocidade dentro de um volume $dv_x dv_y dv_z$

Estes fatos não ocorrem no domínio da mecânica quântica.
Aguarde!

Teorema de Boltzmann

Enunciado para coordenadas generalizadas contínuas

Um **sistema com N constituintes em equilíbrio térmico na temperatura T** tem todos os *estados clássicos* (definidos pelas coordenadas generalizadas de posição e suas derivadas, ou espaço de configurações) ***igualmente prováveis***.

Então, mostra-se que se a energia de uma partícula é dada em coordenadas cartesianas , a distribuição normalizada de posição e de velocidade é dada por:

$$f(q_i, \dot{q}_i) \equiv \frac{1}{N} \frac{dN(q_i, \dot{q}_i)}{dq_i d\dot{q}_i} \equiv A \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon(q_i, \dot{q}_i)}{kT}\right)$$

A é a constante de normalização, ou seja, a que dá sentido estatístico para a distribuição:

$$\int\limits_{\substack{\text{todas} \\ q}} \int\limits_{\substack{\text{todas} \\ \dot{q}}} f(q_i, \dot{q}_i) dq_i d\dot{q}_i = 1$$

Errata: Onde se lê coordenadas cartesianas nesta página, leia-se coordenadas generalizada.

Teorema de Boltzmann para energias discretas *atente ao significado físico desta distribuição*

Um **sistema com N partículas em equilíbrio térmico na temperatura T** com energias quantizadas ε_i é dada pela relação:

$$f(\varepsilon_i) \equiv A \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)$$

A constante de normalização A é determinada a partir da relação:

$$\sum_i f(\varepsilon_i) = 1$$

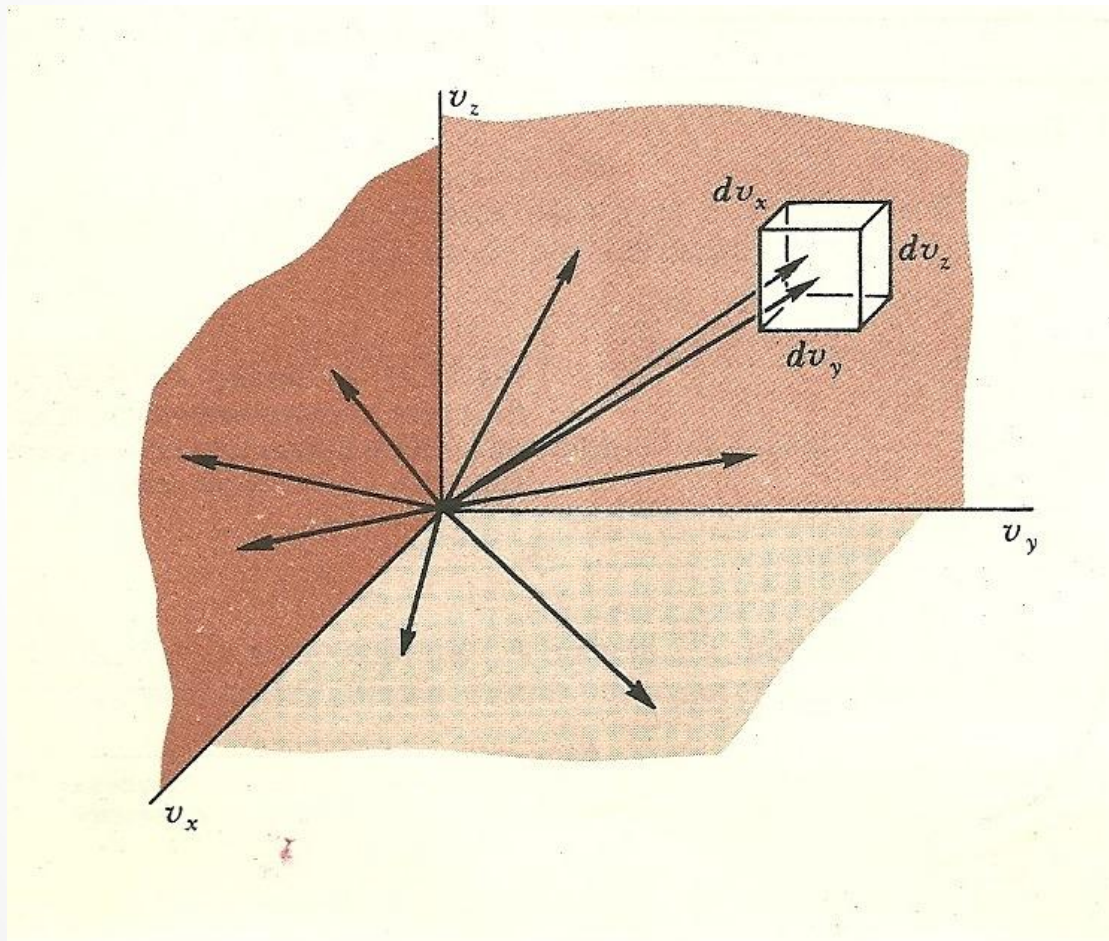
Questão: Você conhece algum sistema que tenha energias quantizadas no universo físico macroscópico?

A distribuição nas energias discretas $f(\varepsilon_i)$ é a fração de partículas com esta energia, ou seja, $dN(\varepsilon_i)/N$ (N é o número total de partículas).

Comentários sobre sistemas com energias discretas

- A distribuição é exatamente a fração de partículas com dada energia discreta ε_i .
- Atenção: sendo as energias discretas não cabe falar em “intervalo infinitesimal de valores de energia”, portanto também não tem sentido que a distribuição seja “a fração de partículas por intervalo infinitesimal de energia $d\varepsilon$ ”.
- Contrariamente ao caso das distribuições de grandezas contínuas nos quais não tem sentido falar em fração de partículas com certo valor da grandeza, sem dividir pelo intervalo infinitesimal da grandeza.

Uma representação do espaço das velocidades (contínuo)



A distribuição das velocidades para qualquer sistema (gaussiana)

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = A^3 e^{-\frac{mv_x^2}{kT}} A^3 e^{-\frac{mv_y^2}{kT}} A^3 e^{-\frac{mv_z^2}{kT}} = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

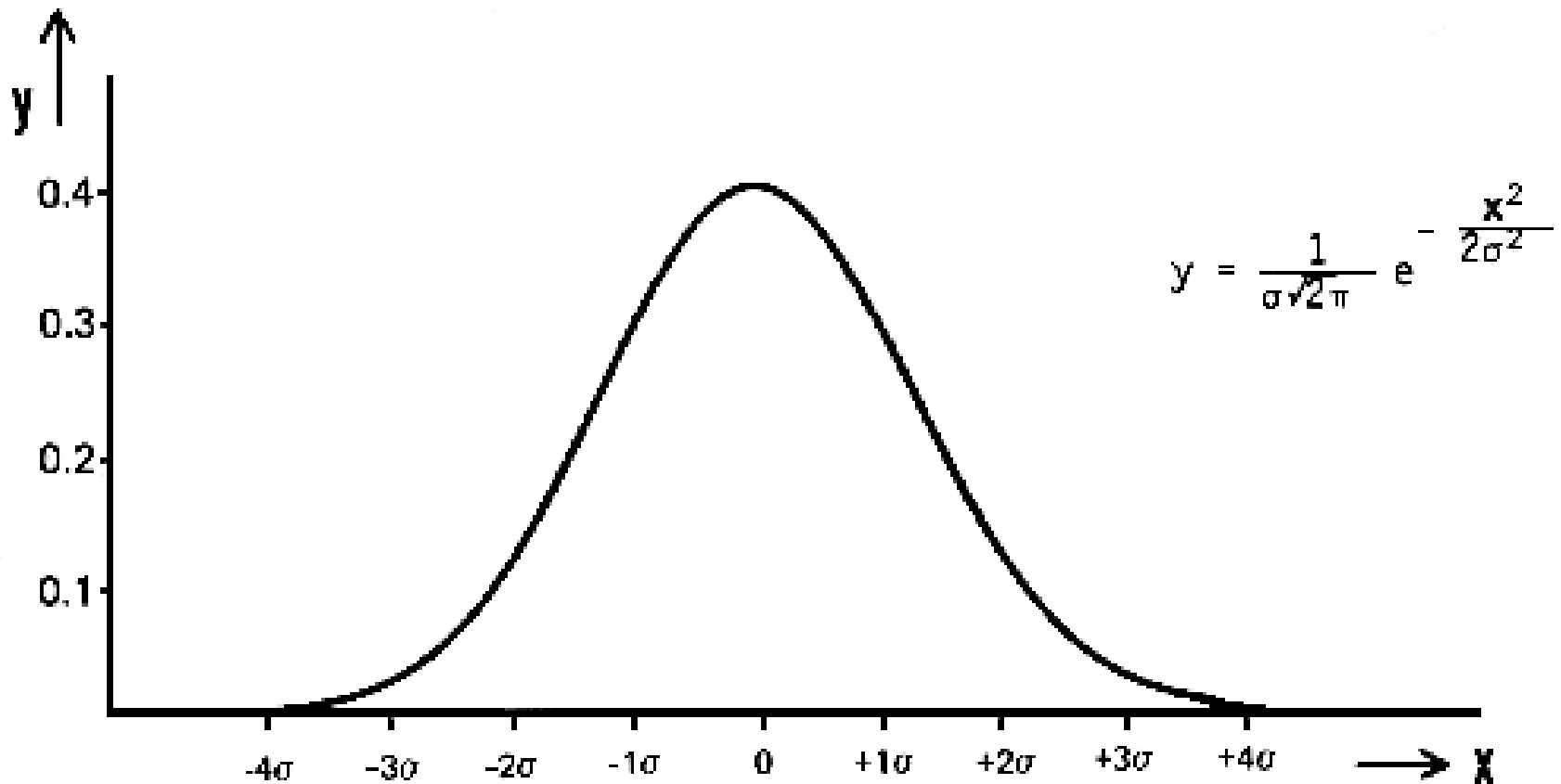
$$\iiint_{\text{todos } \vec{v}} f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

$$f(\vec{v}) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N dv_x dv_y dv_z} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}$$

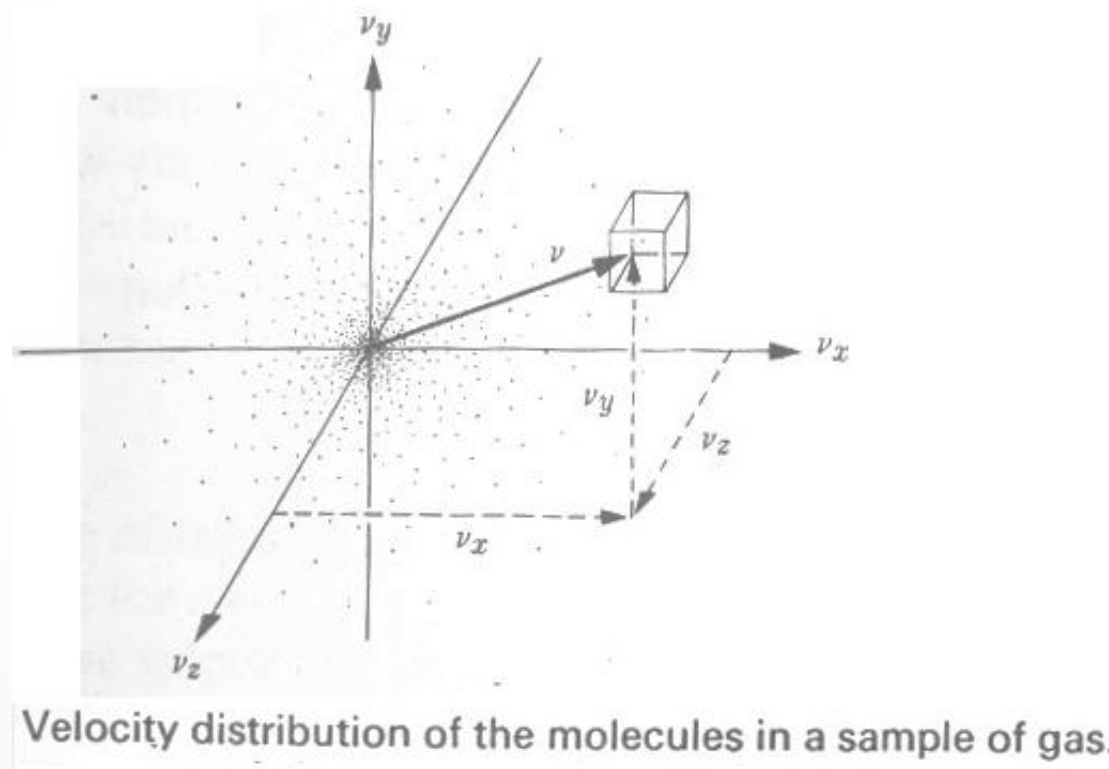
A distribuição de velocidades é a mesma para todos os sistemas e independe das outras variáveis da energia dos constituintes, em particular das variáveis espaciais e da existência de forças externas.

Isto não ocorre na Física Quântica – aguarde!!

A distribuição normal ou gaussiana



Uma representação de um sistema de muitas partículas no espaço de velocidades



Integrais úteis

É divertido e instrutivo mostrar I_0 e I_1 , e a partir dessas duas integrais determinar todas as demais, já que:

$$I_{n+2} = -\frac{dI_n}{d\lambda} \quad , \text{ sendo: } I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$$

n	I_n	n	I_n
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$	3	$\frac{1}{2\lambda^2}$
1	$\frac{1}{2\lambda}$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$		

Conceitos relevantes na mecânica estatística

- **Distribuições de grandezas:** contínuas ou discretas.
- **Valor mais provável da grandeza de uma distribuição** – significado físico: é um valor da grandeza no qual se observa com maior frequência, dentre os possíveis, nos constituintes do sistema, **dentro de um intervalo infinitesimal da grandeza**, no caso de grandeza contínua. A distribuição do sistema naquele valor da grandeza tem o seu maior valor.
- **Valor menos provável da grandeza de uma distribuição** – significado físico: é um valor da grandeza que se observa na minoria dos constituintes do sistema, **dentro de um intervalo infinitesimal da grandeza**, no caso de grandeza contínua. A distribuição do sistema naquele valor da grandeza tem o seu menor valor.
- ***Obs. Nem sempre os sistemas têm valor menos provável.***

Definições relevantes na (mecânica) estatística

- **Valor médio:** a média da grandeza considerados todos os elementos do sistema.

$$\mathbf{Ex:} \langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \iiint_{\vec{v}} f(\vec{v}) \vec{v} d\vec{v}$$

- **Observações:**
 1. Se a grandeza é vetorial, valores médio são vetoriais; se a grandeza é escalar os valores são escalares. As distribuições são sempre escalares.
 2. Se a grandeza é discreta substitui-se no cálculo da média, a integral por somatória.

Aqui “elementos do sistema” significa o mesmo que “constituintes do sistema”.

Estados com (velocidades $\neq$ s) mesmo módulo de velocidade

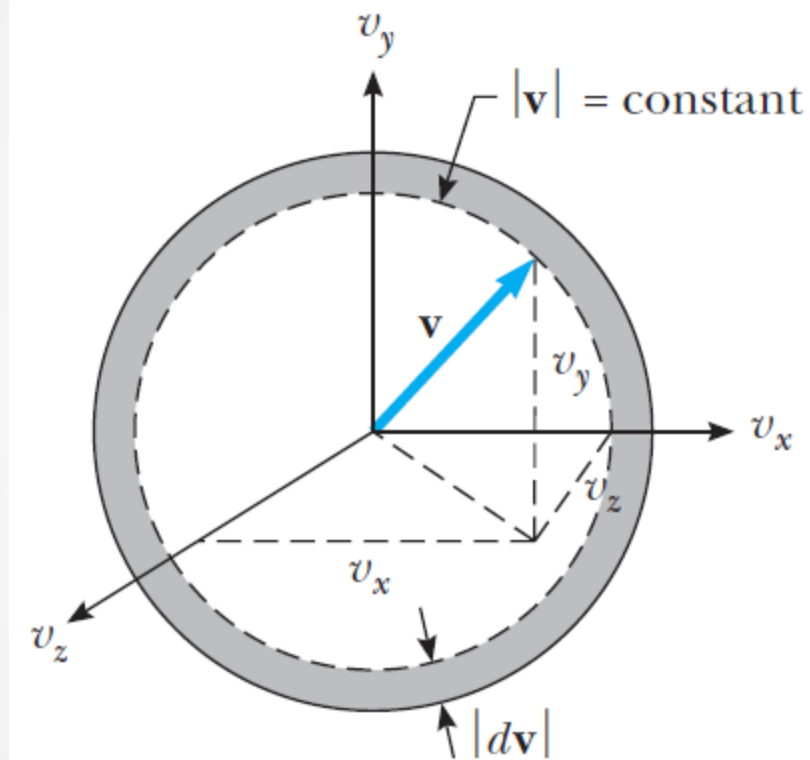
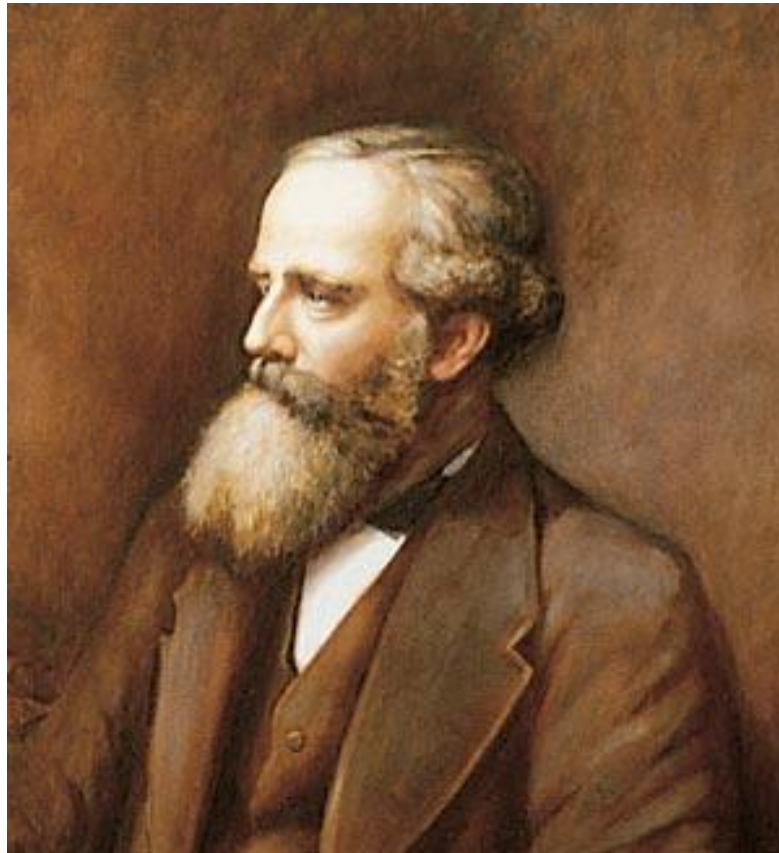


Figure 10.5 Velocity space. The number of states with speeds between v and $v + dv$ is proportional to the volume of a spherical shell with radius v and thickness dv .

James Clerk Maxwell (1831 –1879)

físico e matemático escocês.



A distribuição de módulos de velocidades
(função maxweliana)
demonstração em aula

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m(v^2)}{2kT}}$$

Veja que pelo teorema de Boltzmann a distribuição de módulo de velocidades é a mesma para todos os sistemas. Independentem das outras variáveis da energia dos constituintes.

Integrais úteis

É divertido e instrutivo mostrar I_0 e I_1 , e a partir dessas duas integrais determinar todas as demais, já que:

$$I_{n+2} = -\frac{dI_n}{d\lambda} \quad , \text{ sendo: } I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$$

n	I_n	n	I_n
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$	3	$\frac{1}{2\lambda^2}$
1	$\frac{1}{2\lambda}$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$		