

Distribuição de Boltzmann

A distribuição de Maxwell-Boltzmann deduzida anteriormente descreve a distribuição de velocidade de cada partícula de um gás ideal monoatômico, onde a energia total do sistema é apenas cinética. Em uma situação mais genérica a energia total é:

$$E_i = K_i(v_x, v_y, v_z) + U_i(x, y, z)$$

$\downarrow$
 E. cinética

$\downarrow$
 E. potencial

ou seja,

$$E_i = E(v_x, v_y, v_z, x, y, z)$$

definindo os vetores $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ e $\vec{r} = (x, y, z)$, o sistema de coordenadas que reúne coordenadas de velocidade e posição é chamado de espaço de fase, com vetor

$$\vec{\Gamma} = (v_x, v_y, v_z, x, y, z)$$

e volume diferencial

$$d\vec{\Gamma} = dv_x dv_y dv_z dx dy dz = d\vec{v} d\vec{r}$$

Assim, a probabilidade de encontrar uma partícula i em um volume infinitesimal $d\vec{\Gamma}$ do espaço de fase é dada por:

$$dp = f(\vec{\Gamma}_i) d\vec{\Gamma}_i = f(\vec{v}_i, \vec{r}_i) d\vec{v}_i d\vec{r}_i = \frac{e^{-\beta E_i(\vec{\Gamma})}}{z} d\vec{\Gamma} = \frac{e^{-\beta E_i(\vec{v}, \vec{r})}}{z} d\vec{v} d\vec{r}$$

onde $\frac{1}{z}$ é uma constante de normalização, em que z é conhecido como função de partição de uma partícula. A função:

$$f(\vec{\Gamma}_i) = \frac{e^{-\beta E(\vec{\Gamma}_i)}}{z}$$

é conhecida como distribuição de Boltzmann

Da condição de normalização:

$$\int_{\vec{\Gamma}} f(\vec{\Gamma}) d\vec{\Gamma} = \int_{\vec{\Gamma}_i} \frac{e^{-\beta E_i}}{z} d\vec{\Gamma}_i = 1$$

$$\therefore z = \int_{\vec{\Gamma}_i} e^{-\beta E_i} d\vec{\Gamma}_i$$

Em um sistema com N partículas a energia total é:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N E(\vec{\Gamma}_i)$$

A11

Como as partículas são independentes (energia aditiva), é possível escrever:

$$dp = dp_1 dp_2 \dots dp_N = f(\vec{r}_1) \cdot f(\vec{r}_2) \dots f(\vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

$$\Rightarrow dp = \frac{e^{-\beta E(\vec{r}_1)}}{z} \cdot \frac{e^{-\beta E(\vec{r}_2)}}{z} \dots \frac{e^{-\beta E(\vec{r}_N)}}{z} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$
$$= \frac{e^{-\sum_{i=1}^N \beta E(\vec{r}_i)}}{z^N} d\vec{r}$$

onde $d\vec{r} = d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$. Assim,

$$\int dp = 1 \Rightarrow \frac{1}{z^N} \int_{\vec{r}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N E(\vec{r}_i)} d\vec{r} = 1$$

$$\therefore Z = z^N = \int_{\vec{r}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N E(\vec{r}_i)} d\vec{r} = \left(\int_{\vec{r}_i} e^{-\beta E(\vec{r}_i)} d\vec{r}_i \right)^N$$

↳ função de partição das N partículas

■ Propriedades da função de partição.

A partir da função de partição é possível obter propriedades do sistema. Por exemplo, com a distribuição de Boltzmann a energia média de um sistema fica escrita como:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \int E dp = \int_{\vec{r}} E \frac{e^{-\beta E}}{Z} d\vec{r} = \frac{1}{Z} \int_{\vec{r}} E e^{-\beta E} d\vec{r} \\
 &= -\frac{1}{Z} \int_{\vec{r}} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E} d\vec{r} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\int_{\vec{r}} e^{-\beta E} d\vec{r}}_Z \\
 &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}$$

Conhecendo a função de partição do sistema a energia média é dada por essa relação!

Aplicação: Gás Ideal

Para um gás monoatômico ideal, com N partículas, a energia potencial $U(\vec{r}) = 0$, ou seja, as partículas são independentes. Assim, a energia total por partícula é apenas cinética:

$$E_i = K_i = \frac{m v_i^2}{2} ; \quad v_i^2 = v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2$$

5

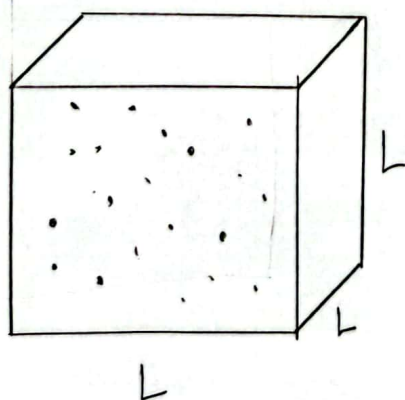
Para este sistema a função de partição por partícula fica:

$$z = \int_{\vec{r}_i} e^{-\beta E(\vec{r}_i)} d\vec{r}_i = \int_{\vec{r}_i} \int_{\vec{v}_i} e^{-\beta \frac{m v_i^2}{2}} d\vec{r}_i d\vec{v}_i$$

Como a exponencial não depende de $\vec{r}_i$ as integrais em $\vec{r}_i$ e $\vec{v}_i$ são independentes:

$$z = \int_{\vec{r}_i} d\vec{r}_i \int_{\vec{v}_i} e^{-\beta \frac{m v_i^2}{2}} d\vec{v}_i = \underbrace{\int_0^L \int_0^L \int_0^L dx dy dz}_{I_1} \underbrace{\int_{\vec{v}_i} e^{-\beta \frac{m v_i^2}{2}} d\vec{v}_i}_{I_2}$$

Os limites da integral I_1 surgem de considerar o gás confinado em uma caixa de volume $V = L^3$



$$I_1 = \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz = L^3 = V$$

Já a integral I_2 pode ser resolvida de duas formas:

A11

6

i) Coordenadas (r_x, r_y, r_z) :

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m (r_x^2 + r_y^2 + r_z^2)} dr_x dr_y dr_z$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m r_x^2} dr_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m r_y^2} dr_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m r_z^2} dr_z$$

Como se trata de integrais definidas o resultado é o mesmo que:

$$I_2 = \left(2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha r_x^2} dr_x \right)^3 = 8 G_0^3, \quad \alpha = \frac{1}{2} \beta m$$

$$* G_{2n} = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}} \Rightarrow G_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$$

$$\therefore I_2 = \frac{8}{8} \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \cdot \beta^{-3/2}$$

2) Coordenadas (θ, ϕ, r) :

Fazendo a mudança para coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}\beta m \vec{v}^2} v^2 \sin \phi d\theta d\phi dr \\ &= \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \phi d\theta d\phi}_{4\pi} \underbrace{\int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2} dv}_{\quad}, \quad \alpha = \frac{1}{2} \beta m \end{aligned}$$

$$\Rightarrow I_2 = 4\pi G_2 = 4\pi \frac{1}{2^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \pi \cdot \frac{\pi^{1/2}}{\frac{1}{8} \beta^{3/2} m^{3/2}} = \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \beta^{-3/2}$$

Voltando ao problema do gás...

$$Z = I_1 \cdot I_2 = V \cdot \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \beta^{-3/2}$$

A função de partição do sistema fica:

$$Z = z^N = V^N \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{\frac{3N}{2}} \beta^{-\frac{3N}{2}}$$

ALL

Assim, a energia média do sistema fica:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = - \frac{\partial}{\partial \beta} (N \ln z) = -N \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta}$$

$$= -N \cdot V^{-1} \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{-3/2} \beta^{3/2} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \left[V \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \beta^{-3/2} \right]$$

$$= -N \beta^{3/2} \cdot \left(-\frac{3}{2} \right) \beta^{-5/2} = \frac{3}{2} N \beta^{-1} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\therefore \langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \rightarrow \text{T.E.E. para } N \text{ partículas.}$$