Instituto de Física USP

Física V - Aula 05

Professora: Mazé Bechara

Aula 05 – Distribuições comuns aos constituintes de qualquer matéria na mecânica estatística clássica

1. **A mecânica estatística clássica de Maxwell-Boltzmann - continuação**

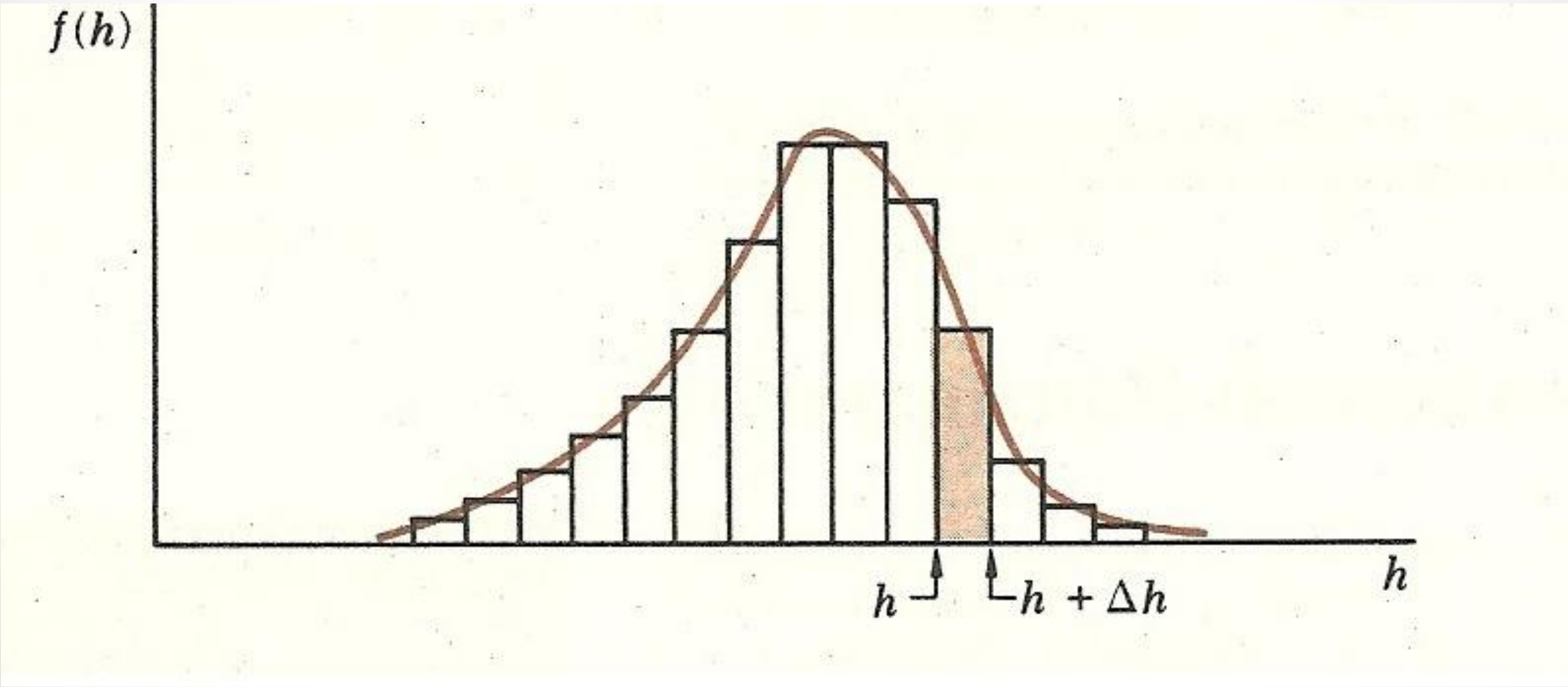
   iii. Consequência das hipóteses básicas: a distribuição do espaço de fase dos constituintes da matéria (grandezas físicas contínuas) no equilíbrio termodinâmico na teoria de Boltzmann – a independência das distribuições espacial e de velocidades e o determinismo na estatística clássica.

   iv. A distribuição normalizada de velocidades (Gaussiana) no equilíbrio termodinâmico a partir do teorema de Boltzmann – o significado da área sob a curva, conceito e cálculo de **velocidade mais provável e da velocidade média.**

   v. A distribuição de módulo de velocidades (Maxwelliana) no equilíbrio termodinâmico (a partir da distribuição de velocidades).

   vi. O módulo de velocidade menos provável e o módulo de velocidade maios provável. Conceito e cálculo

Conceito de distribuição normalizada da altura dos brasileiros (aproximada para grandeza contínua)



Distinga função matemática de distribuição matemática

Distribuição 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):

$$f(x,y,z,v_x,v_y,v_z) \equiv \frac{1}{N}\frac{dN(x,y,z,v_x,v_y,v_z)}{dxdydzdv_xdv_ydv_z}$$
$$= Aexp\left(\frac{-\varepsilon(x,y,z,v_x,v_y,v_z)}{kT}\right)$$

$$\iiint\limits_{\substack{todas\\posições}} \iiint\limits_{\substack{todas\\velocidades}} f(x,y,z,v_x,v_y,v_z)dxdydzdv_xdv_ydv_z = 1$$

Distribuição de Boltzmann para variáveis contínuas

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** $\vec{\boldsymbol{v}} = (\boldsymbol{v_x}, \boldsymbol{v_y}, \boldsymbol{v_z})$ 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: <u>As palavras valem para quaisquer coordenadas geralizadas e suas derivadas (espaço de configurações).</u>

Demonstração do teorema: disciplina de mecânica estatística clássica.

A teoria de Boltzmann é estatística. Mas o movimento das partículas é determinístico.

- 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 $dv_x dv_y dv_z$.

- A fração de partículas que está em uma posição (x,y,z) dentro de um volume dV=dxdydz 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=dxdydz com dada velocidade (v_x, v_y, v_z) dentro do elemento de volume $(dv_x dv_y dv_z)$.

Observação e cuidado sobre o "futuro": estes fatos não ocorrem na domínio da mecânica quântica. Aguarde!

Distribuição de Boltzmann para coordenadas generalizadas contínuas (variáveis da dinâmica)

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:

$$\underset{\substack{todas\\ q}}{\iiint} \underset{\substack{todas\\ \dot{q}}}{\iiint} f(q_i, \dot{q}_i) dq_i d\dot{q}_i = 1$$

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

Distribuição de Boltzmann para coordenadas generalizadas contínuas

- **As variáveis dinâmicas q_i são todas aquelas que a estrutura do constituinte, e os movimentos do constituinte na matéria "sugeridas" pela dinâmica de corpos macroscópicos na Física Clássica. Os exemplos óbvios são: variáveis de posição do constituinte, sejam cartesianas, ou angulares. Mas também, menos óbvios, os termos de energia potencial de interação entre constituintes, ou entre "partes" do constituinte.**

- **Os pontos sobre as variáveis dinâmicas significam neste contexto a derivada no tempo da variável dinânica q_i. Os exemplos óbvios são as velocidades lineares, seja no espaço da matéia seja edo movimento relativo de partes dos constituitnes do sistema, e as velocidades angualres do constituinte.**

No "futuro" próximo, os exemplos devem clarear tais conceitos.

Distribuição de Boltzmann para energias discretas – ponto de partida

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(ε_i) é a fração de partículas com esta energia, ou seja, dN(ε_i)/N (N é o número total de partículas).

Diferença conceitual na distribuição de energias discretas e contínuas.

- **A distribuição para energia discreta ε_i é exatamente a fração de partículas com dada energia .**
- ***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 dε".***
- ***No caso das distribuições de grandezas contínuas só faz sentido falar em fração de partículas com certo valor da grandeza dentro de um intervalo infinitesimal, por intervalo infinitesimal da grandeza.***

A distribuição de velocidades a partir da distgribuição geral de Boltzmann.

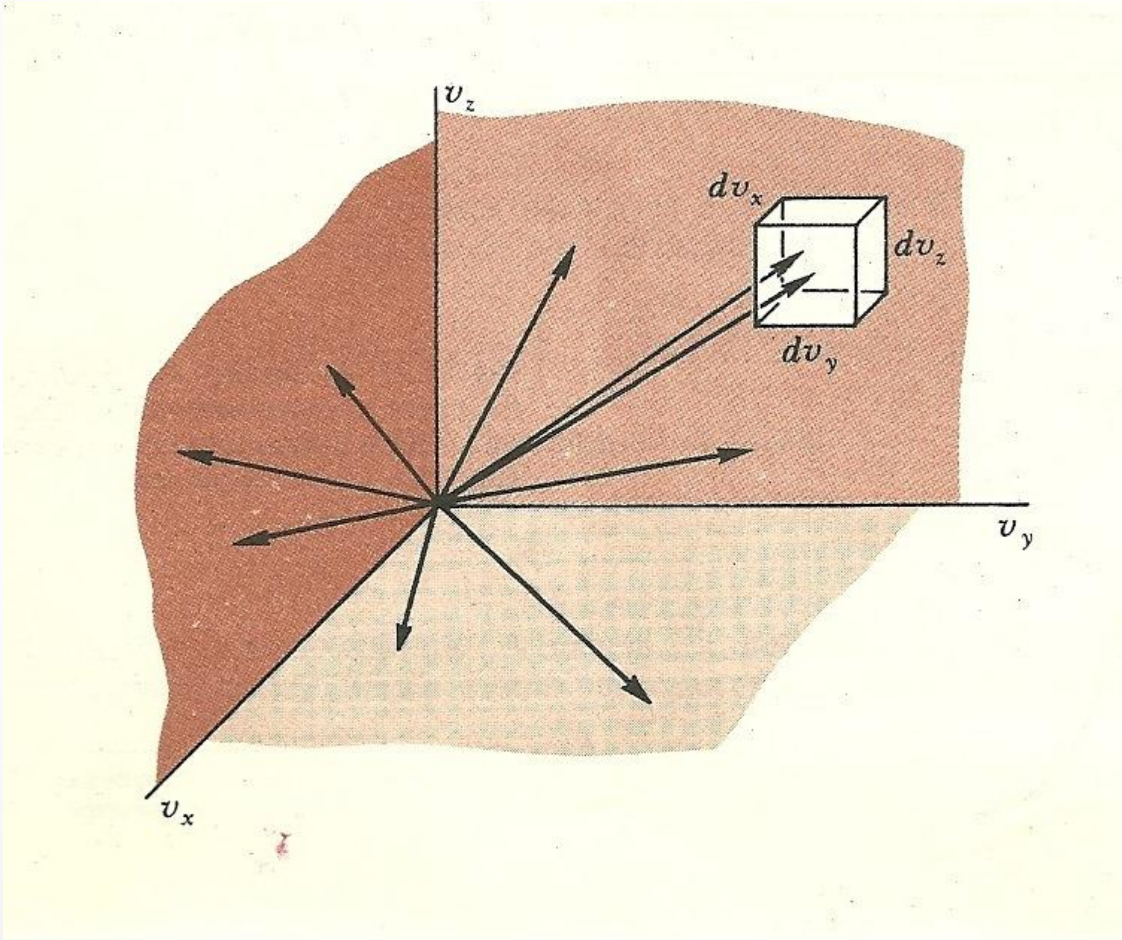
- **Ela significa a fração de partículas com dada velocidade (grandeza velorial) por volume d^3v do espaço de velocidades, das N partaículas idênticas do sistema.**

- ***E se quer saber tal distribuição, independentemente das posições no espaço ocupadas pelos constituintes idênticos do sistema.***

- ***Vamos partir do caso geral, no qual o sistema ocupa o espaço como ele é: tridimensional.***

- ***Sugestão: repense e refaça tudo o que virá daqui para a frente, para o caso do sistema ter apenas duas dimensões para o movimento de seus constituintes, por exemplo, uma placa plana de matéria.***

Uma representação do espaço das velocidades (variável contínua tridimensional)



A distribuição normalizada das velocidades para qualquer sistema

- **Ponto de partida, a distribuição geral de Boltzmann:**

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

$$= A^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} A^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} A^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

$$\iiint_{todos\, v_i} f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

(1) Ela deve ser normalizada, ou seja, tem-se que determinar A.

(2) A distribuição de velocidade é o produto da distribuição de cada componente, de acordo com a hipótese de igual probabilidade para cada estado independente da dinâmica.

Integrais úteis

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

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

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

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

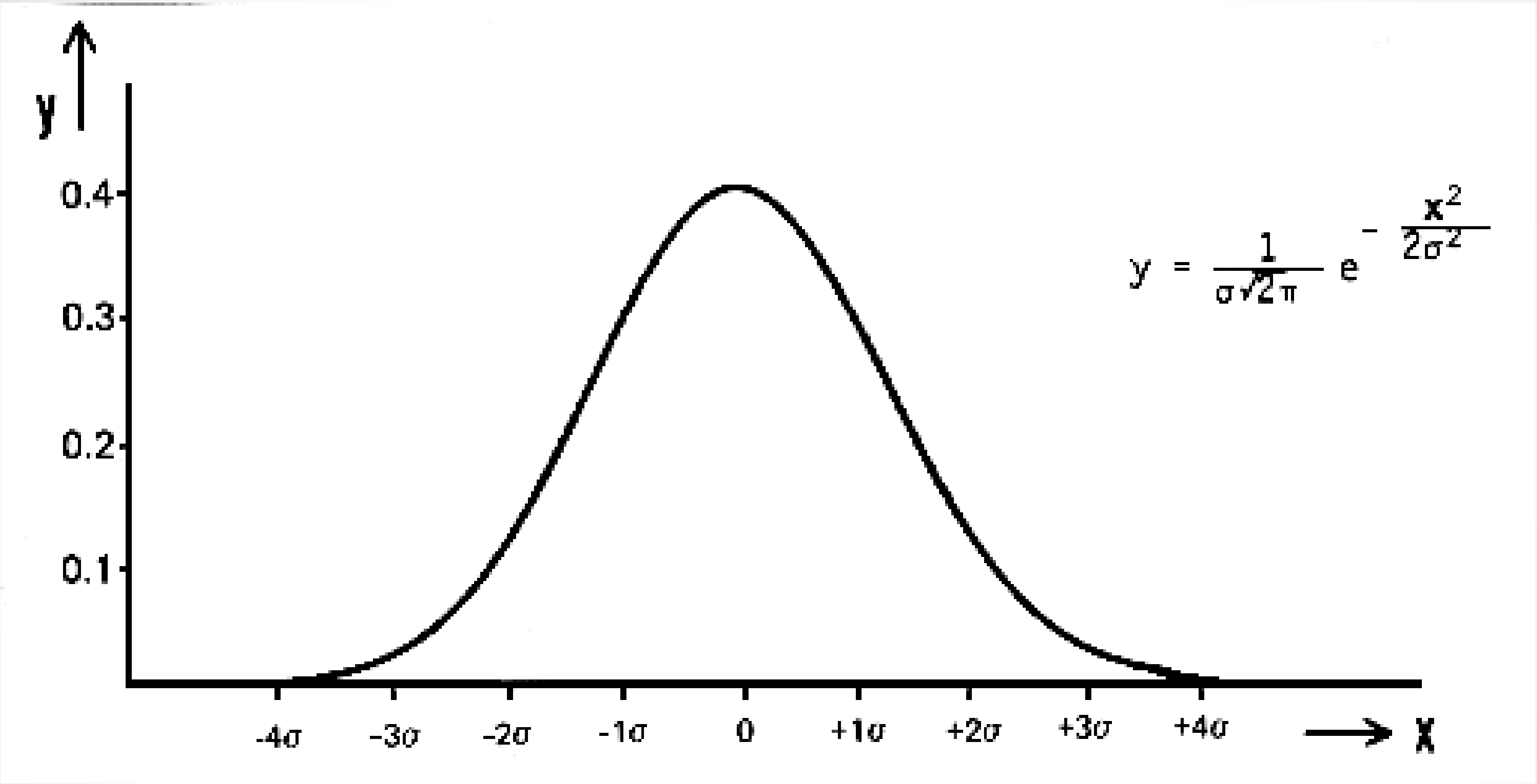
A distribuição (gaussiana) normalizada das velocidades para qualquer sistema (dedução e discussão em aula)

$$f(\vec{v}) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N dv_x dv_y dv_z} = f(v_x) f(v_y) f(v_z) =$$

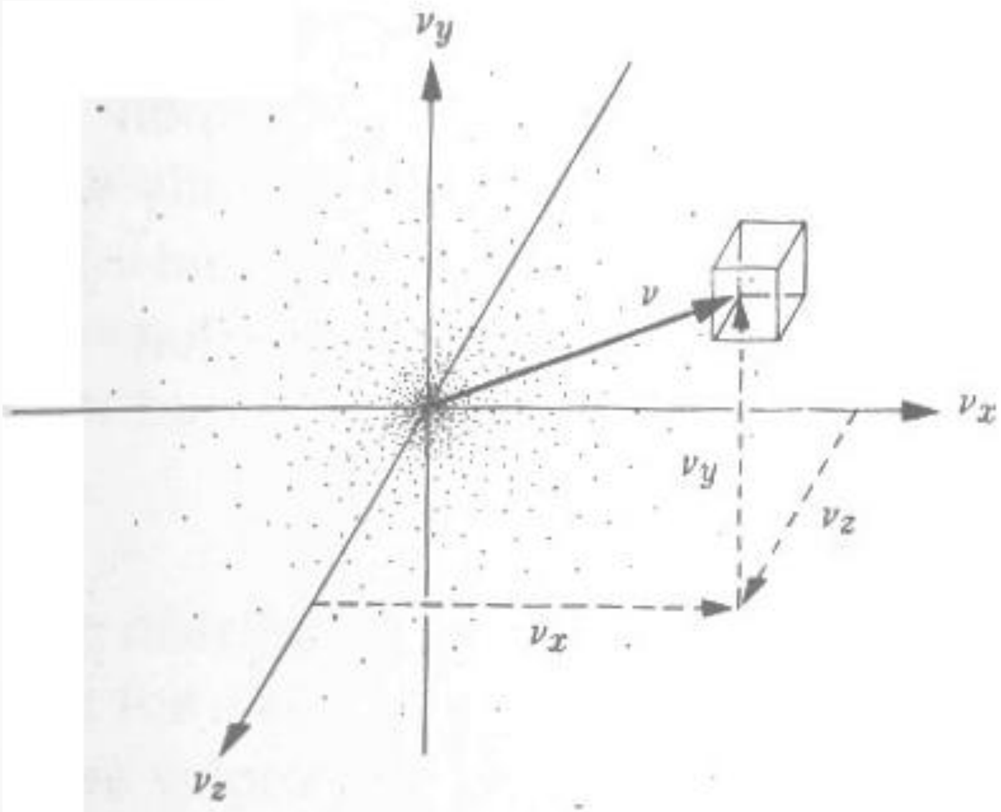
$$= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}$$

1. **A distribuição de velocidades do centro de massa é a mesma para todos os sistemas, gases, líquidos ou sólidos.**
2. **Ela independe das outras variáveis da energia dos constituintes, em particular das variáveis espaciais, de movimentos internos dos constituintes, e até mesmo da existência de forças externas.**
3. **Cuidado: isto não ocorre na Física Quântica – aguarde!!**

Gráfico da distribuição normal ou gaussiana e a constante do expoente



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



Velocity distribution of the molecules in a sample of gas.

Conceitos relevantes na mecânica estatística

- <u>**Valor mais provável da grandeza de uma distribuição**</u> **– significado físico: o maior número dos N constituintes do sistema tem estes valores (<u>um</u> ou mais valores em número finito) da grandeza física, (dentro de um intervalo infinitesimal dela no caso de grandeza contínua). A distribuição do sistema tem, portanto, *<u>valores máximos</u>* naqueles valores da grandeza física.**

- <u>**Valor menos provável da grandeza de uma distribuição**</u> **– significado físico: o menor número dos N constituintes do sistema tem estes valores (<u>um</u> ou mais em número finito) da grandeza física, (dentro de um intervalo infinitesimal da grandeza, no caso de grandeza contínua). A distribuição do sistema nos valores menos prováveis da grandeza *<u>tem os seus valores mínimos.</u>***

- ***Obs. Nem sempre os sistemas têm valores menos prováveis.***

Definições relevantes na mecânica estatística

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

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

- **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.

Resultados relevantes a partir da distribuição normalizada das velocidades (discussão em aula)

- **As componentes mais prováveis da velocidade:**
  - $v_{x+p} = v_{y+p} = v_{z+p}$
- As componentes menos prováveis da velocidade:

não há

- **A velocidade média:**

$$< \vec{v} > = \iiint_{todosos\, v_x, v_y e v_z} (v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}) [\frac{m}{2\pi kT}]^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = 0$$

A distribuição (gaussiana) normalizada das velocidades para qualquer sistema (discussão em aula)

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = A^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_x^2}{kT}} A^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_y^2}{kT}} A^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_z^2}{kT}} = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

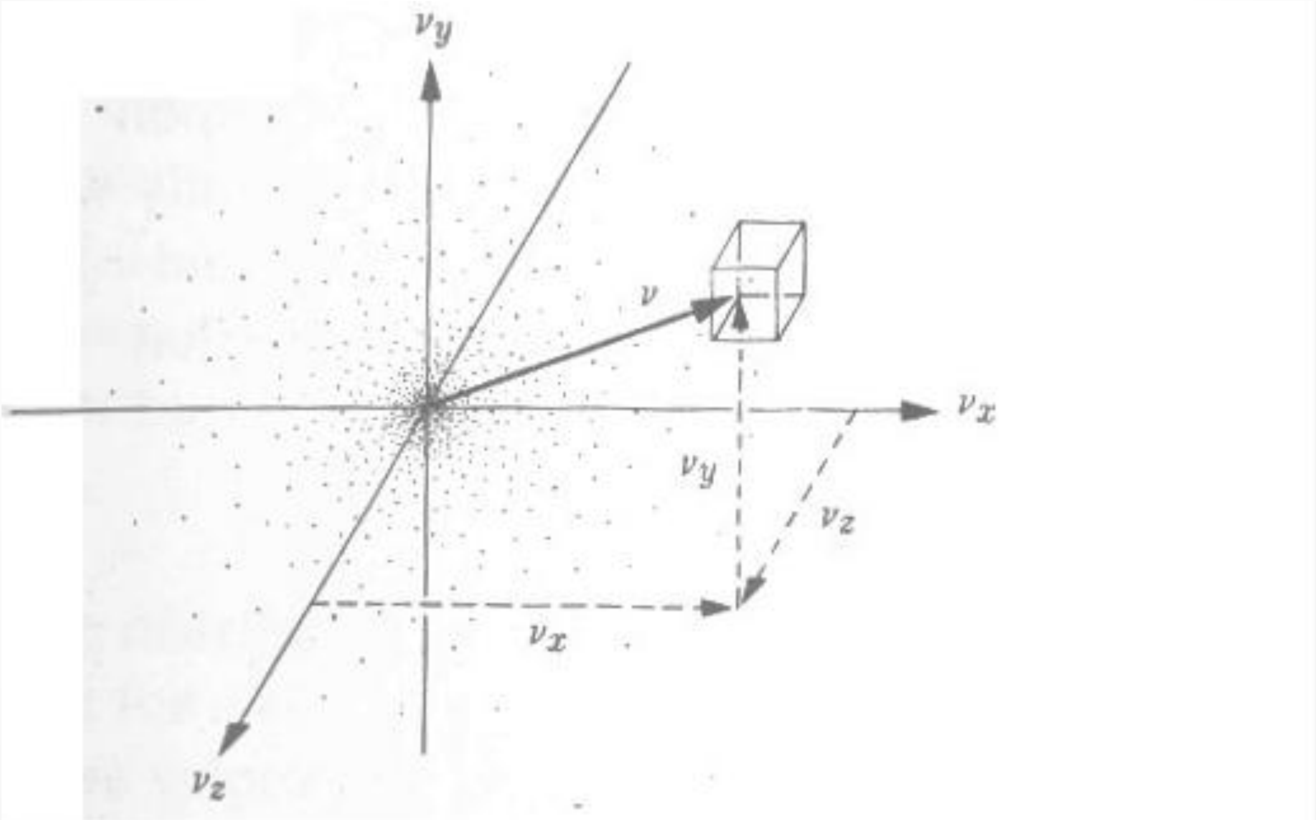
$$\iiint_{todos\, v_i} f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

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

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!!

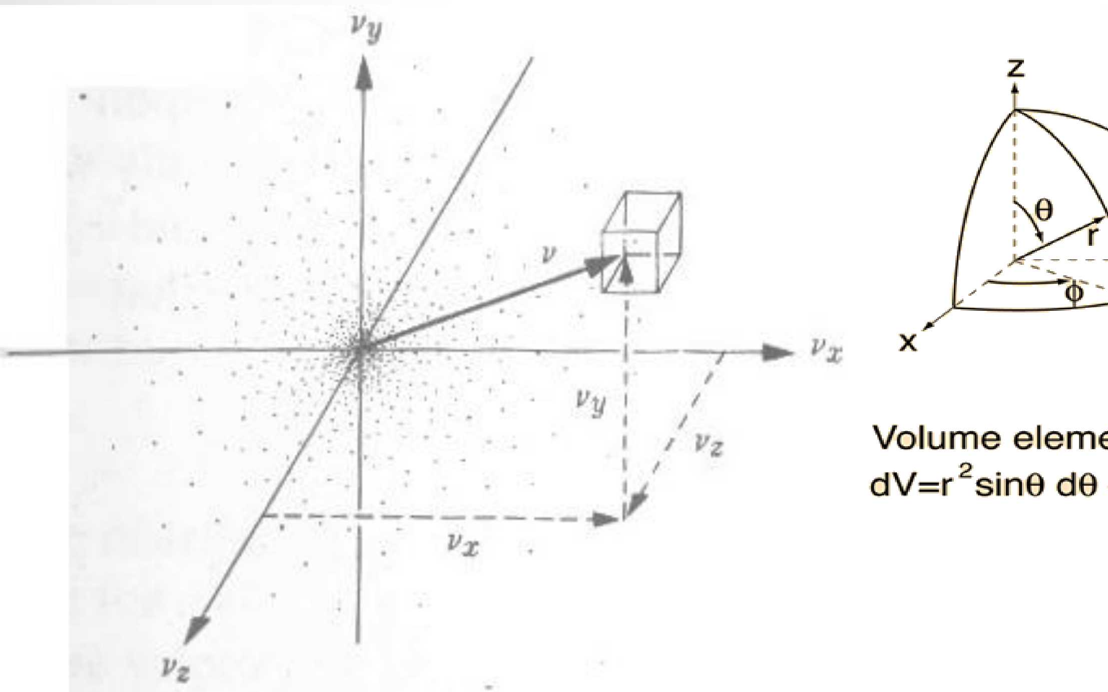
Representação da distribuição de velocidades de um sistema qualquer de muitas partículas na temperatura T



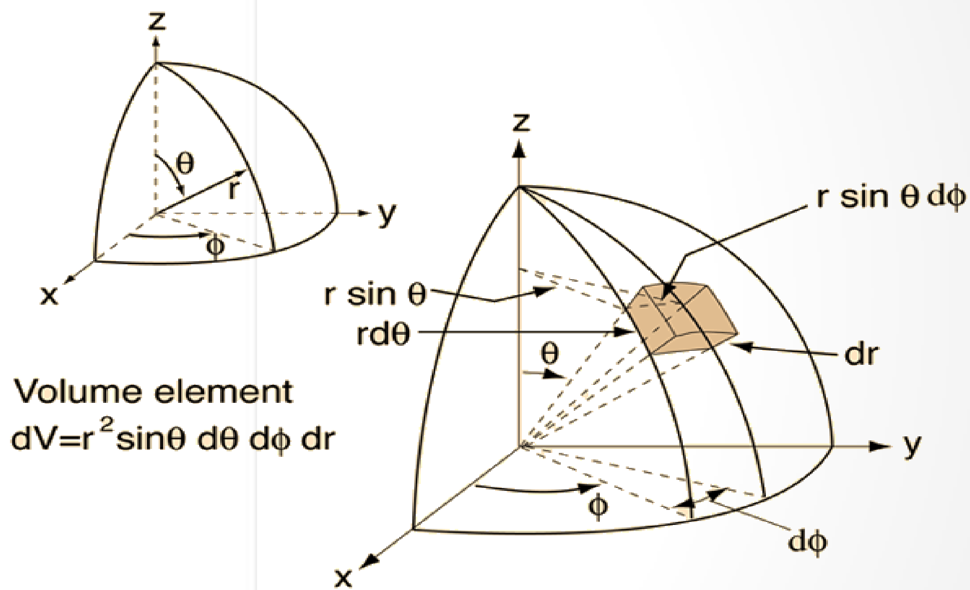
Velocity distribution of the molecules in a sample of gas.

Nesta representação a densidade de pontos é proporcional ao valor da distribuição

Representação da distribuição de velocidades de um sistema qualquer de muitas partículas na temperatura T



Velocity distribution of the molecules in a sample of gas.



No caso do elemento de volume no espaço de velocidades
Em coordenadas esféricas substitua r por v

Representação geométrica: fração de partículas com mesmo módulo de velocidades dentro de dv

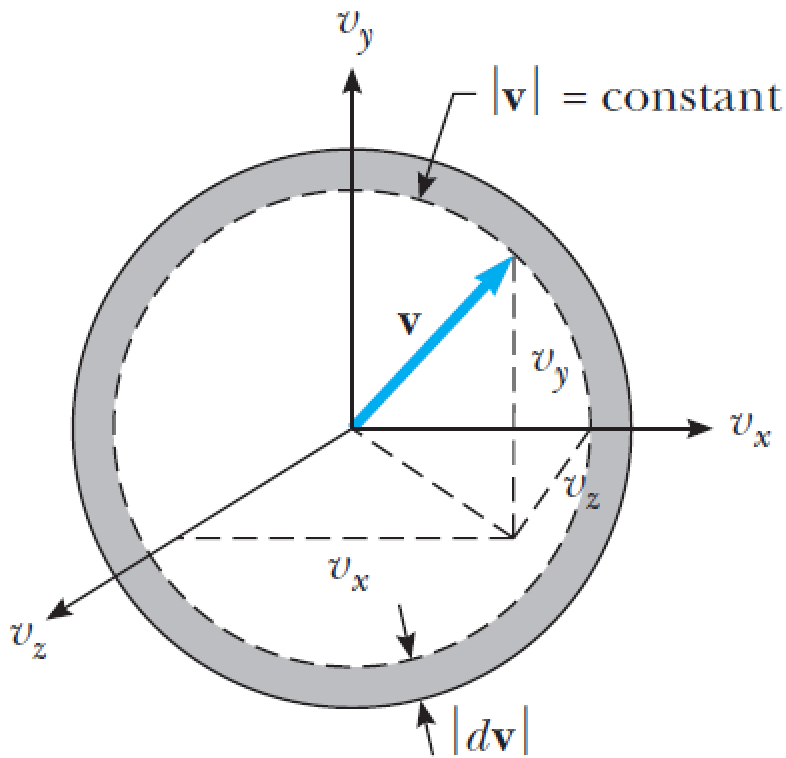


Figure 10.5 Velocity space. The number of states with speeds between v and $v + dv$ is proportional to the volume of a spherical shell with radius v and thickness dv.

- **Atente ao fato da igualdade dos elemento de volume em coordenadas cartesianas e esféricas: $d^3v=dv_xdv_ydv_z=v^2dv\,\mathrm{sen}d\theta\theta d\phi$, que não é linear a relação de elemento de volume com módulo v.**

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

$$f(v_x,v_y,v_z)=\frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{Ndv_xdv_ydv_z}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}\Rightarrow$$

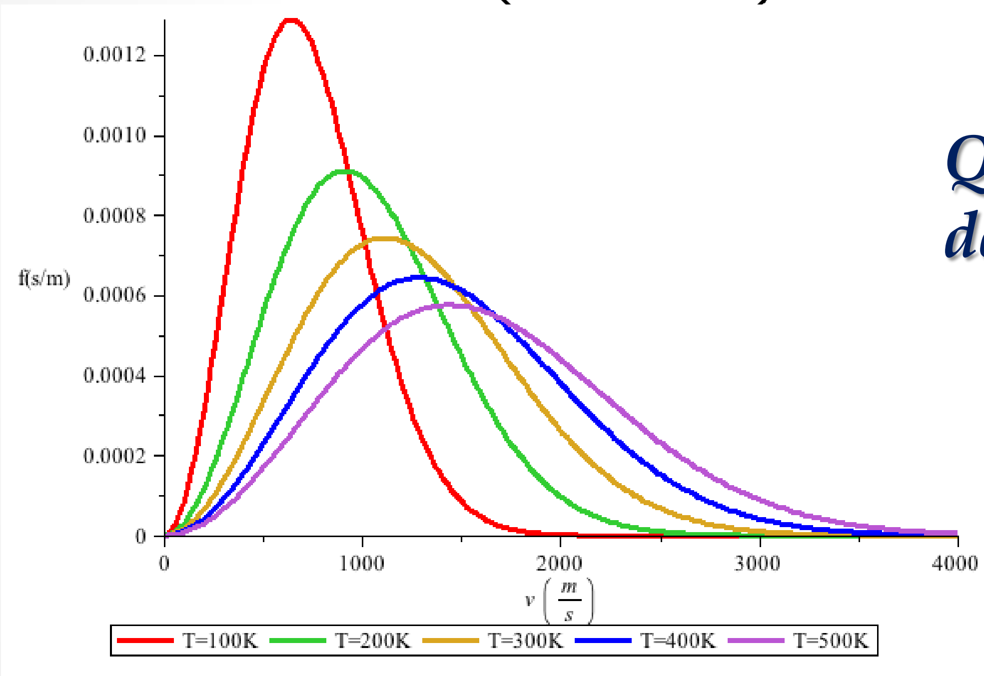
$$\frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{N}=dv_xdv_ydv_z\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}$$

$$\frac{dN(v,\theta,\phi)}{N}=v^2dv\,sen\theta d\theta d\phi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$f(v)=\frac{dN(v)}{Ndv}=v^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\iint_{\substack{todo\theta\\todo\phi}}sen\theta d\theta d\phi=v^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}4\pi$$

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

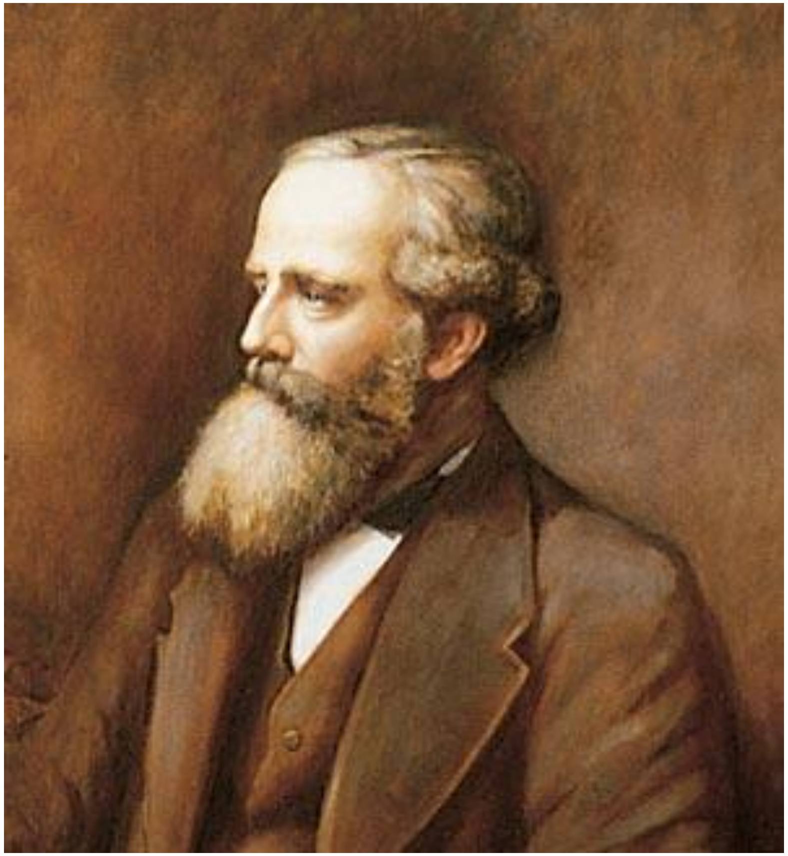
$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m(v^2)}{2kT}}$$



Questão: Qual é a unidade de f(v)? Por que?

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

James Clerk Maxwell (1831 –1879) físico e matemático escocês.



Resultados relevantes a partir da distribuição normalizada do módulo das velocidades (Refaça os cálculos)

- **O módulo de velocidade mais provável, ou seja, o módulo de velocidade, em torno da qual, há maior número de partículas do sistema, ou seja, os pontos de máximo da distribuição e o módulo de velocidade menos provável, ou seja, o módulo de velocidade em torno do qual, ná menor número de partículas, ou seja, os pontos de mínimo da disttribuição:**

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v} = 0 = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\left[2v - v^2\frac{m}{2kT}2v\right]e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \Rightarrow$$

$$\left[2v - v^2\frac{m}{2kT}2v\right] = 0 \Rightarrow$$

$$v_{-p} = 0$$

$$v_{+p} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$