

Introdução à Mecânica Estatística - Distribuição de Maxwell Boltzmann

1
R. Galvão

Ref.: H. Moysés Nussenzweig, Física Básica, Vol. 2; Cap. 12

Quando consideramos um gás dentro de um recipiente fechado, ou qualquer sistema com partículas interagindo entre si por colisões, em equilíbrio térmico, a temperatura do sistema é proporcional à energia média das partículas, ou seja

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} k_B T,$$

onde \bar{v} é a velocidade térmica, m a massa das partículas, T a temperatura do sistema e $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2\text{K}$ é a constante de Boltzmann. Este resultado, no entanto, só nos fornece a energia média das partículas mas não sua distribuição, ou seja, que fração do número total de partículas têm energia em um determinado intervalo, por exemplo entre uma determinada energia E e $E+dE$. Sem conhecer esta distribuição, não podemos calcular grandezas importantes, como a energia mais provável, por exemplo. A determinação da distribuição de energia em um dado sistema com muitas partículas interagindo entre si é um dos objetivos da chamada Mecânica Estatística, que vamos discutir a seguir.

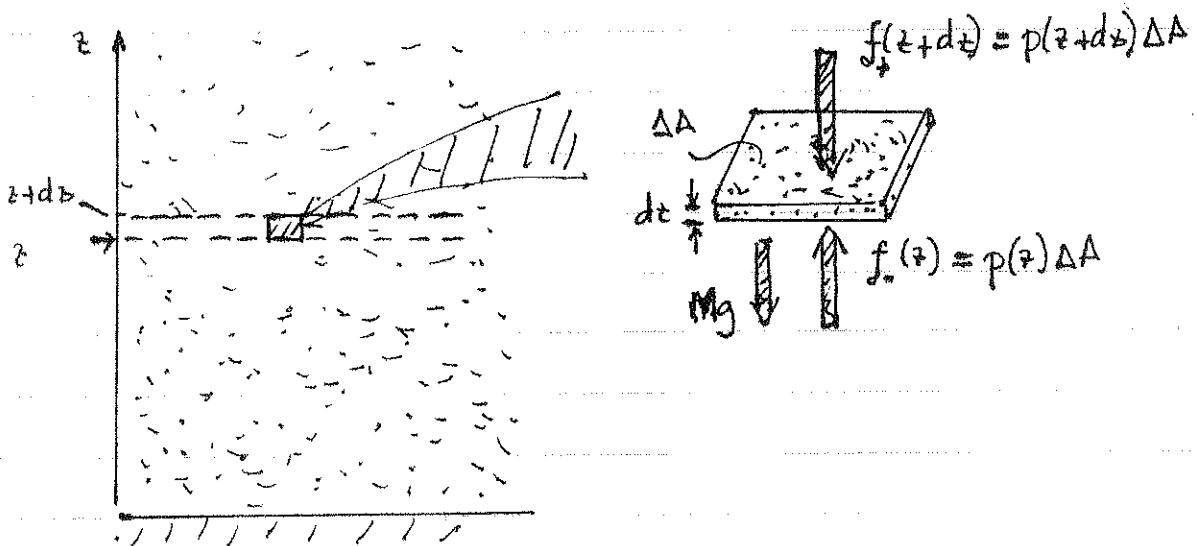
Se considerarmos um gás ideal em equilíbrio térmico dentro de um recipiente à temperatura ambiente, as moléculas colidem entre si com enorme frequência, cerca de 10^9 colisões por segundo. Em cada colisão, as energias se distribuem entre as partículas que colidem, de forma a satisfazer conservação de energia e momento. Nesse processo, pode ocorrer que algumas partículas ganhem altas energias em colisões consecutivas, enquanto que a maioria permaneça com energia em torno da

média. Intuitivamente, esperamos que a distribuição de energia seja tal que poucas partículas tenham energia muito acima da média.

Vamos "mostrar" a expressão clássica da distribuição de energia num sistema em equilíbrio térmico utilizando um modelo simples, o de uma atmosfera em equilíbrio térmico no campo gravitacional.

Gradiente de Densidade na Atmosfera

Consideremos a atmosfera terrestre em equilíbrio (sem ventos) numa temperatura constante T . Vamos procurar determinar a densidade de partículas, $n = N/V$, em função da altura, onde N é o número total de partículas em um volume V da atmosfera. Naturalmente, a atmosfera é constituída por várias gases. No entanto, para simplificar a discussão, vamos supor que seja constituída por um único gás, por exemplo nitrogênio, cujas moléculas têm massa m . Todas as moléculas estão sujeitas à força da gravidade, mg , e à pressão feita pelas outras moléculas. Como há mais moléculas abaixo de uma determinada altura que acima, a pressão não é uniforme, variando com a altura z . Para estabelecer a condição de equilíbrio na atmosfera, consideremos um volume elementar entre as alturas z e $z+dz$, com área da base ΔA , como indicado na figura.



O número total de moléculas dentro deste volume é dado por $n(\Delta A dz)$ e, portanto, a massa total é $M = n(\Delta A dz)m$. O equilíbrio de forças impõe que a força resultante para baixo, peso mais a força da pressão exercida pelas moléculas acima do volume considerado, se iguale à força para cima devido à pressão exercida pelas moléculas abaixo do mesmo volume, ou seja,

$$p(z+dz) \cdot \Delta A + n \cdot \Delta A \cdot m \cdot g \cdot dz = p(z) \Delta A$$

$$\therefore p(z+dz) - p(z) = -nmg dz \quad \therefore \frac{dp}{dz} = -nmg$$

No entanto, a pressão é função da densidade, segundo a lei dos gases perfeitos

$$pV = Nk_B T \quad \therefore p = \frac{N}{V} k_B T \quad \therefore p = nk_B T$$

$$\therefore \frac{dp}{dz} = \frac{dn}{dz} k_B T = -nmg$$

$$\therefore \frac{dn}{dz} = -\frac{mg}{k_B T} n \quad \Rightarrow \quad \boxed{n(z) = n_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} z} = n_0 e^{-\frac{z}{H}}}$$

onde $H = \frac{mg}{k_B T}$ é a chamada altura característica da atmosfera

Exercício: Mostrar que, para uma atmosfera de nitrogênio ($m = 4,68 \times 10^{-26}$ kg), à temperatura ambiente, $T = 273^\circ\text{C}$,

$$H \approx 8,2 \text{ km}$$

Distribuição de Boltzmann

Podemos escrever a expressão para a densidade em função da altura na atmosfera na forma

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{k_B T}}$$

onde $U = mgz$ é a energia potencial correspondente à altura z . Por outro lado, como n_0 é a densidade a nível do mar, $z=0$, podemos interpretar o fator

$$e^{-\frac{U}{k_B T}} = \frac{n(U)}{n_0}$$

como a probabilidade de se encontrar uma molécula com energia potencial U .

Esta relação pode ser extrapolada para qualquer tipo de energia dentro da Física Clássica e pode ser obtida de forma geral, utilizando apenas conceitos estatísticos. Especificamente, pode-se mostrar que em um sistema clássico de muitas partículas interagindo entre si e em equilíbrio térmico a uma temperatura T , a probabilidade de se encontrar uma partícula com uma determinada energia E decresce exponencialmente com o valor da energia de acordo com a

Distribuição de Boltzmann

$$\frac{N(E)}{N_0} = e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

onde $N(E)$ é o número de partículas com energia E e N_0 o número total de partículas.

Exercício

Para a Distribuição de Boltzmann, determine

- O número de partículas dN com energia no intervalo entre E e $E+dE$.
- A energia média $\langle E \rangle$ das partículas.
- O número total de partículas com energia superior a duas vezes o valor médio.

$$d) \Delta N = N(E + \Delta E) - N(E) = N_0 \left[e^{-\frac{E + \Delta E}{k_B T}} - e^{-\frac{E}{k_B T}} \right] = N_0 e^{-\frac{E}{k_B T}} \left[e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} - 1 \right]$$

Tomando o limite $\Delta E \rightarrow 0$, ou seja, $\frac{\Delta E}{k_B T} \ll 1$, correspondendo a $\Delta N \rightarrow dN$, temos

$$dN = N_0 e^{-\frac{E}{k_B T}} \left[1 - \frac{dE}{k_B T} - 1 \right] = N_0 \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{k_B T} dE$$

O valor negativo aparece porque o número de partículas decresce com a energia. No entanto, como queremos saber o número absoluto de partículas no intervalo considerado, tomamos simplesmente o módulo,

$$dN = N_0 \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{k_B T} dE$$

Para verificar que o cálculo está correto, podemos calcular o número total de partículas no intervalo $0 \leq E < \infty$;

$$N_{\text{total}} = \int dN = \int_0^{\infty} N_0 \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{k_B T} dE = N_0 \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-x} dx}_{=1}; \quad x = \frac{E}{k_B T}$$

$$\therefore N_{\text{total}} = N_0$$

$$b) \langle E \rangle = \frac{\int E dN}{N_0} = \int_0^{\infty} \frac{E}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE = k_B T \underbrace{\int_0^{\infty} x e^{-x} dx}_{=1}$$

$\therefore \langle E \rangle = k_B T \Rightarrow$ correspondente ao resultado termodinâmico

$$c) N_{\langle E \rangle} = \int_{\langle E \rangle}^{\infty} dN = N_0 \int_{\langle E \rangle}^{\infty} \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE = N_0 \int_{\langle E \rangle}^{\infty} e^{-x} dx$$

$$\therefore N_{\langle E \rangle} = N_0 e^{-\frac{\langle E \rangle}{k_B T}} \quad \therefore N_{\langle E \rangle} = \frac{N_0}{e^2} \approx 0,135 N_0$$

Distribuição de Velocidades

A distribuição de Boltzmann fornece a probabilidade de se encontrar uma partícula com uma dada energia em um sistema em equilíbrio térmico. No entanto, no caso da atmosfera, por exemplo, as moléculas em altas altitudes devem ter menor energia cinética que as ao nível do mar. Seria portanto interessante determinar como as moléculas se distribuem em termos de velocidade. Para isto, vamos definir a função de distribuição de velocidades $f(v)$ como

$$f(v) dv = \frac{\text{número de moléculas com velocidade entre } v \text{ e } v+dv}{\text{número total de moléculas}}$$

Com esta definição, a função de distribuição tem que satisfazer a condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v) dv = 1$$

Já que o número de moléculas com qualquer velocidade entre $-\infty$ e ∞ tem que ser igual ao número total.

Numa atmosfera em equilíbrio, as moléculas se deslocam tanto para cima como para baixo. Sabendo $f(v)$, podemos determinar o valor médio das velocidades das moléculas que se deslocam para cima como

$$\langle v^+ \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

Voltando ao volume elementar que consideramos na altitude z , o número médio de moléculas que atravessam sua face inferior, de baixo para cima, por unidade de tempo é dado por

$$\left. \frac{\text{número médio}}{\Delta t} \right|_z = \Delta A \cdot n(z) \langle v^+ \rangle$$

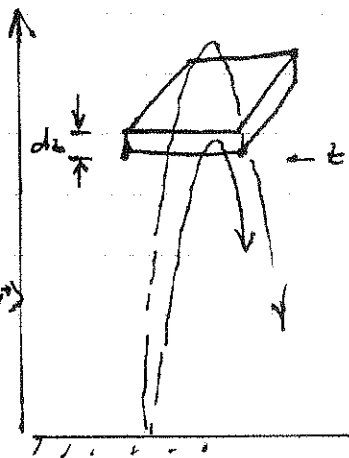
Algumas moléculas atravessam a face inferior do volume, mas não a superior, porque retornam dentro do volume. Portanto, a redução de fluxo de moléculas entre as duas faces do volume elementar será

$$\Delta A [n(z) - n(z+dz)] \langle v^+ \rangle = - \Delta A \frac{dn}{dz} dz \langle v^+ \rangle$$

Mas, por conservação de energia,

$$\frac{1}{2} m v^2 = m g z \quad \therefore m v dv = m g dz$$

$$\therefore \frac{dv}{dt} = \frac{g}{v}$$



Por outro lado, a diferença entre os números de moléculas que atravessam as duas faces do volume de menor tem que ser exatamente ao fluxo de moléculas no solo que saíam para cima com velocidade no intervalo entre v e $v+dv$, isto é,

$$-\Delta A \frac{dn}{dt} \langle v^+ \rangle = \Delta A n_0 f(v) v dv \therefore -\langle v^+ \rangle \frac{dn}{dt} = n_0 f(v) v \frac{dv}{dz} = n_0 f(v) \frac{g}{v}$$

Como sabemos a expressão para $n(z)$, obtemos

$$f(v) = -\frac{\langle v^+ \rangle}{n_0 g} \left(-\frac{mg}{k_B T} \right) n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

$$\therefore f(v) = \frac{m \langle v^+ \rangle}{k_B T} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

A constante $\langle v^+ \rangle$ pode ser determinada a partir da condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v) dv = 1 \therefore \frac{m \langle v^+ \rangle}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = 1$$

$$\therefore \frac{m \langle v^+ \rangle}{k_B T} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx}_{\sqrt{\pi}} = 1 \therefore \langle v^+ \rangle = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$$

$$\therefore f(v) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{1/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Esta função é denominada Distribuição de Maxwell das velocidades e também tem validade para qualquer sistema clássico em equilíbrio térmico.

É interessante notar que a Distribuição de Maxwell, ou Maxwelliana, tem a forma de uma Gaussiana, ou seja, pode ser escrita como

$$f(x) = A e^{-x^2} ; \quad x = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} v$$

Generalização para Três Dimensões

No exemplo da atmosfera que vimos, supusimos que as moléculas se deslocam somente na vertical. Mas, num gás em equilíbrio térmico, as moléculas podem se deslocar em qualquer direção. Por isso, a função de distribuição de Maxwell é generalizada para o caso de três dimensões da seguinte forma

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \frac{\text{número de moléculas com velocidades nos intervalos } \begin{cases} v_x \text{ a } v_x + dv_x \\ v_y \text{ a } v_y + dv_y \\ v_z \text{ a } v_z + dv_z \end{cases}}{\text{número total de moléculas}}$$

sujeita à condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(v_x, v_y, v_z) = 1$$

e sua forma é dada por

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} ; \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Exercício: Mostrar que a velocidade média quadrática, definida por

$$v_{mq} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} , \quad \text{é dada por } v_{mq} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$