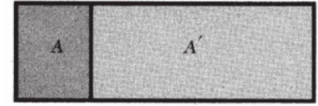


Conjunto canônico

Sistema em contato com uma fonte de calor

Sistema combinado:



- $A \ll A'$ (i.e. A' é a fonte de calor)
- Conservação de energia: $E^0 = E + E'$ (conjunto $A + A'$ isolado)
- E^0 está num intervalo: $(E^0, E^0 + \delta E)$

Qual será a probabilidade de encontrar A em um estado específico r de energia E_r ?

- Energia do sistema A' : $E' = E^0 - E_r$ → está num entorno δE de E'
- Como A está num estado bem definido:
 - Número de estados acessíveis ao sistema = número de estados acessíveis a A' : $\Omega'(E^0 - E)$

$P_r \propto n^{\circ}$ de estados de A' (porque A está no estado r)

$$P_r = C \cdot \Omega'(E^0 - E_r)$$

↳ Constante de proporcionalidade → $\sum_r P_r = 1$

↑
soma sobre todos os estados de A independentemente da sua energia

$A \ll A' \Rightarrow E_r \ll E^0 \Rightarrow$ podemos expandir a probabilidade

em série de Taylor entorno de $E' = E^0$:

$$\ln \Omega'(E^0 - E_r) = \ln \Omega'(E^0) - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}}_{\beta'} \Big|_{E^0} E_r + \dots$$

↳ Podemos ignorá-los

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right|_{E_0} = \beta = \frac{1}{kT} \Rightarrow \text{constante independente de } E_2 \text{ (temperatura da fonte A')}$$

Então:

$$\ln \Omega'(E^0 - E_2) = \ln \Omega'(E_0) - \beta E_2$$

$$\Omega'(E^0 - E_2) = \Omega^0(E_2) e^{-\beta E_2}$$

$$P_2 = C \cdot e^{-\beta E_2}$$

Constante de normalização: $C^{-1} = \sum_2 P_2 = \sum_2 e^{-\beta E_2}$

$$P_2 = \frac{e^{-\beta E_2}}{\sum_2 e^{-\beta E_2}}$$

Quando E_2 aumenta: $\Omega'(E^0 - E_2)$ diminui muito rápido \rightarrow exponencial

Conjuncto canónico

$$e^{-\beta E_2} = \text{factor de Boltzmann}$$

Se A estiver num intervalo entre $E, E + \delta E$:

$$P(E) = \sum_2 P_2 \quad \text{onde } 2 \text{ percorre os estados } \underbrace{E_2 < E_2 < E + \delta E}$$

Todos eles caracterizados pelo mesmo factor $e^{-\beta E_2}$



$$P(E) = C \cdot \Omega(E) e^{-\beta E}$$

$\Omega(E) \rightarrow$ cresce muito rápido com E

$A =$ sistema grande / macroscópico

$\hookrightarrow e^{-\beta E} =$ fator que diminui muito rápido com E

\hookrightarrow Máximo muito marcado para $P(E)$

\hookrightarrow Quanto maior A , mais marcado será o máximo

\hookrightarrow Válido para qualquer tamanho de A , mesmo sendo de ordem atômico (desde que distinguível)

Exemplo: paramagnetismo

Campo magnético externo H

Átomos magnéticos: $N_0 = N/V$

• Spin 1/2: dois possíveis estados magnéticos:

- Momento magnético paralelo ao campo externo H :

$$\epsilon = -\mu H$$

$$\mu_{at} = +\mu$$

} Estado $\uparrow\uparrow$

- Momento magnético antiparalelo ao campo externo H :

$$\epsilon = +\mu H$$

$$\mu_{at} = -\mu$$

} Estado $\downarrow\downarrow$

$$P_{\uparrow\uparrow} = C e^{-\beta \epsilon_{\uparrow\uparrow}} = C e^{+\beta \mu H}$$

$$P_{\downarrow\downarrow} = C e^{-\beta \epsilon_{\downarrow\downarrow}} = C e^{-\beta \mu H}$$

$\uparrow\uparrow \rightarrow$ mais provável

\hookrightarrow Momento magnético \Rightarrow

nuclear médio \rightarrow apontar na direção do H

$\beta\mu H = \frac{\mu H}{kT}$ = quantidade relevante que marca a mudança do comportamento.

$$\mu H \ll kT \Rightarrow \left. \begin{array}{l} e^{-\frac{\mu H}{kT}} \approx 1 \\ e^{+\frac{\mu H}{kT}} \approx 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} P_{\uparrow\uparrow} \rightarrow \frac{1}{2} \\ P_{\uparrow\downarrow} \rightarrow \frac{1}{2} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{A altas ener} \\ \text{gias a} \\ \text{orientação é} \\ \text{aleatória} \end{array} \right.$$
$$\bar{\mu}_{at} \approx 0$$

$$\mu H \gg kT \Rightarrow \bar{\mu}_{at} \approx +\mu$$

Matematicamente:

$$\bar{\mu}_{at} = \frac{P_{\uparrow\uparrow} \cdot \mu + P_{\uparrow\downarrow} \cdot (-\mu)}{P_{\uparrow\uparrow} + P_{\uparrow\downarrow}} = \frac{\mu e^{+\beta\mu H} - \mu e^{-\beta\mu H}}{e^{+\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}} =$$

$$\bar{\mu}_{at} = \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$

Magnetização média: $\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}_{at} = N_0 \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$

∫
Soma dos momentos magnéticos nucleares

Para $x \rightarrow 0$:

$$e^x \approx 1+x$$

$$e^{-x} \approx 1-x$$

Comportamento limite:

$$\operatorname{tgh} x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{1+x - (1-x)}{1+x + 1-x} = x$$

$$\hookrightarrow \mu H \ll kT \Rightarrow \bar{\mu}_{at} \rightarrow \mu \cdot \frac{\mu H}{kT} = \frac{\mu^2 \rho}{kT} \rightarrow 0$$

$$\text{Para } \mu H \gg kT : e^x \gg e^{-x} \Rightarrow \operatorname{tgh} x \rightarrow 1$$

$$\bar{\mu}_{at} \rightarrow \mu$$

$$\text{Para } \mu H \ll kT \rightarrow \bar{M}_0 = N_0 \frac{\mu^2 H}{kT} = \chi H$$

$$\chi = \frac{N_0 \mu^2}{kT} = \text{susceptibilidade magnética da substância}$$

$$\chi \propto \frac{1}{T} : \text{lei de Curie}$$

$$\mu H \gg kT : \bar{M}_0 \rightarrow N_0 \mu \rightarrow \text{saturação}$$

Aplicação 2: gás ideal

Gás monoatômico a temperatura T

Contentor de volume V

Tratamos o gás de forma clássica

- Focar a atenção numa molécula específica: sistema A
- O resto do gás é tratado como o reservatório de calor A', a temperatura T

Energia de uma molécula:

$$E_m = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$$

$$E_m = \frac{1}{2} \frac{\vec{p}^2}{m}$$

Posição: $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$

Momento: $(\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p})$

$$d^3\vec{r} d^3\vec{p} = dx dy dz \cdot dp_x dp_y dp_z$$

$$P(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p} = \underbrace{e^{-\beta E_r}}_{\text{factor Boltzmann}} \cdot n^3 \text{ células no intervalo do espaço de fases}$$

$$= e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \cdot \frac{d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{h_0^3}$$

↑
Não depende da posição!

↳ Simetria, qualquer posição é equivalente

$$P(\vec{p}) d^3\vec{p} = \int_{(\vec{r})} P(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p} \propto e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3\vec{p}$$



Em função do \vec{v} : $(\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m})$

$$P'(\vec{v}) d\vec{v} = C \cdot e^{-\beta \frac{m \vec{v}^2}{2}} d^3\vec{v}$$

$C =$ constante de proporcionalidade

→ Distribuição de
velocidades de
Maxwell

Molécula de gás submetida a um campo gravítico:

Mesmo problema anterior mas agora há um campo gravítico.

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz$$

$$P(\vec{z}, \vec{p}) d^3\vec{z} d^3\vec{p} \propto \frac{d^3\vec{z} d^3\vec{p}}{h_0^3} e^{-\beta \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz \right)}$$

$$\propto \frac{d^3\vec{z} d^3\vec{p}}{h_0^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} e^{-\beta mgz}$$

→ depende de z
mas os termos
factorizam

Probabilidade $P(\vec{p}) d^3\vec{p}$: de que tenha \vec{p} em $(\vec{p}, \vec{p} + \delta\vec{p})$; sem

importar a posição: integrar em \vec{z}

$$P(\vec{p}) d^3\vec{p} = \int_{(\vec{z})} P(\vec{z}, \vec{p}) d^3\vec{z} d^3\vec{p} = C \underbrace{e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}}}_{\text{distribuição de momentos e velocidades}} d^3\vec{p}$$

distribuição de momentos e
velocidades = ao caso anterior

Probabilidade de encontrar uma molécula entre z e $z+dz$, ~~isto~~ independentemente de x, y :

$$P(z)dz = \int_{(x,y)} \int_{(\vec{p})} P(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p}$$

↑
Integral sobre todos os \vec{p} (de $-\infty$ a ∞) e sobre x, y

Integral em $x, y \rightarrow$ área do contêntor

Como \vec{p} independente da posição $\rightarrow P(z)dz = C' \cdot e^{-\beta m g z} dz$

$$P(z) = P(0) \cdot e^{-\beta m g z}$$

↳ cte. de prop. (a $z=0$)

Coincide com o ex. 5.7d,

fendo em conta que cá só temos uma molécula

(e lá considerávamos um volume infinitesimal de ar).

→ decresce exponencialmente com a altura

↓
descreve a variação da densidade do ar perto da superfície terrestre, quando T é cte.

lei das atmósferas.

Valores médios do conjunto canônico

$$\text{Energia média: } \bar{E} = \frac{\sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} \cdot E_{\alpha}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}}$$

Soma sobre todos os estados acessíveis do sistema, independentemente da sua E .

$$\text{Notar que: } \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} E_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_{\alpha}}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} Z$$

$$Z \equiv \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}$$

Função de partição

$$\bar{E} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Distribuição canônica

↳ representa a distribuição de sistemas sobre os possíveis valores de E (sistema em contato com uma fonte de calor)

↳ Podemos calcular a dispersão das energias.

$$\overline{(\Delta E)^2} \equiv \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2\bar{E}E + \bar{E}^2} = \overline{E^2} - \underbrace{2\bar{E}\bar{E}}_{-2\bar{E}\bar{E}} + \bar{E}^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} \cdot E_n^2}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \rightarrow \text{Vamos po-lo em função de } \overline{E}$$

Igual que antes:

$$\sum_n e^{-\beta E_n} \cdot E_n^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_n e^{-\beta E_n} E_n \right) = \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right)$$

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$\overline{E^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} + \overline{E^2}$$

Subtrair termo extra

Então: $\Delta E^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} + \overline{E^2} - \overline{E}^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}$

$$\Delta E^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

$$\Delta E^2 \geq 0 \Rightarrow \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \leq 0 \Leftrightarrow \boxed{\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \geq 0}$$

em concordância com o que tínhamos visto no capítulo 3.

Relação do trabalho e as forças generalizadas com Z :

Sistema caracterizado por um parâmetro externo x :

Mudança quasi-estática de x a $x+dx \rightarrow$ mudança na energia

$$\Delta_x E_2 = \frac{\partial E_2}{\partial x} dx \quad \Rightarrow \text{Trabalho macroscópico}$$

Lembrar $dW = \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha dx_\alpha$; $\bar{X}_\alpha \equiv -\overline{\frac{\partial E_2}{\partial x_\alpha}}$

$$dW = \frac{\sum_n e^{-\beta E_2} \left(-\frac{\partial E_2}{\partial x} dx \right)}{\sum_n e^{-\beta E_2}}$$

Numerador em função de Z :

$$\sum_n e^{-\beta E_2} \frac{\partial E_2}{\partial x} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_n e^{-\beta E_2} \right) \Rightarrow$$

Tirar $\frac{\partial}{\partial x}$ para
fora do somatório

$$\sum_n e^{-\beta E_2} \frac{\partial E_2}{\partial x} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x} \Rightarrow dW = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial x} dx$$

\rightarrow

$$dW = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx$$

$$dW = \bar{X} dx \Rightarrow \bar{X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x}$$

↓
Força média conjugada
de x .

Exemplo:

$$x = V \Rightarrow dW = \bar{p} dV = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV$$

$$\Leftrightarrow \bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

daí lugar à equação de estado que relaciona \bar{p}, V, T

Conexão com a termodinâmica

Quantidades físicas: podem ser expressadas em função de Z

- Veremos que isto leva a uma relação entre $d\bar{E}$ e dW
 - Segunda lei da termodinâmica

$$E_2 = E_2(x) \Rightarrow Z = Z(p, x) \Rightarrow d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln Z}{\partial p} dp$$

processo quasiestático no que

p e x mudam de valor (\Leftrightarrow valores médios bem definidos)
 \hookrightarrow de acordo com a distr. canônica

Tendo em consideração as expressões de dW e $d\bar{E}$ em função de Z :

$$d \ln Z = \beta dW - \bar{E} d\beta$$

Vamos a passar de $d\beta$ a $d\bar{E}$: $d(\bar{E}\beta) = \beta d\bar{E} + \bar{E} d\beta$

$$d \ln Z = \beta dW - d(\bar{E}\beta) + \beta d\bar{E}$$

$$d(\ln Z + \beta \bar{E}) = \beta(dW + d\bar{E}) = \beta dQ$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \Rightarrow d(\ln Z + \beta \bar{E}) = \frac{1}{kT} dQ$$

Lembrar a 2^a lei: $ds = \frac{dQ}{T} \Rightarrow S = k(\ln Z + \beta \bar{E})$

$$k\beta = k \frac{1}{kT} = \frac{1}{T} \Rightarrow TS = T k \ln Z + \bar{E}$$

$$\Leftrightarrow F \equiv \bar{E} - TS = -Tk \ln Z$$

\uparrow
Energia livre de Helmholtz.

Comportamento limite de Z : $T \rightarrow 0 \Rightarrow \beta \rightarrow \infty$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \Rightarrow \Omega_0 e^{-\beta E_0}$$

\uparrow Ω_0 = nº de estados com energia mínima
 \uparrow Os únicos estados com prob $\neq 0$ são os que tem E_i mínima

Nestas condições: $\bar{E} \rightarrow E_0$

$$S \rightarrow k \left[\underbrace{\ln \Omega_0 - \beta E_0}_{\ln z} + \beta E_0 \right] = k \ln \Omega_0 \quad (\text{para } T \rightarrow 0)$$

Recuperamos a 3ª lei da term. e tende a um valor indep. dos parâmetros do sistema.

Função de partição de dois sistemas:

$$z^{(0)} = \sum_{\pi, s} e^{-\beta E_{\pi s}^{(0)}} = \sum_{\pi, s} e^{-\beta (E_{\pi} + E'_{s})} = \sum_{\pi, s} e^{-\beta E_{\pi}} e^{-\beta E'_{s}} =$$

$$= \left(\sum_{\pi} e^{-\beta E_{\pi}} \right) \cdot \left(\sum_{s} e^{-\beta E'_{s}} \right) = z \cdot z' \Rightarrow \boxed{z^{(0)} = z z'}$$

$$\text{ou } \boxed{\ln z^{(0)} = \ln z + \ln z'}$$

Com z, z' funções de partição de A e A'

Lembrar

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \Rightarrow \bar{E}^{(0)} = - \frac{\partial \ln z^{(0)}}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln z'}{\partial \beta} = \bar{E} + \bar{E}'$$

$$\boxed{\bar{E}^{(0)} = \bar{E} + \bar{E}'}$$

$$S = k (\ln z + \beta \bar{E}) \Rightarrow \boxed{S^{(0)} = S + S'}$$

↳ Reflete o facto de que quantidades extensivas de variáveis termodinâmicas são aditivas.

Teoria cinética dos gases

Consideremos um gás muito diluído (as moléculas apenas interagem entre si)

- Desprezamos o efeito da gravidade
- Energia de uma molécula: $\epsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \epsilon^{int}$
 - Onde ϵ^{int} é a energia de vibração e rotação das moléculas
 - Esta energia não depende da posição da molécula (não há interações entre moléculas)

ϵ^{int}

- Estados quânticos discretos \rightarrow podemos enumerar os estados (índice s): ϵ_s^{int}

Considerar uma molécula em contato com o gás todo, que atua como reservatório de calor

- Probabilidade de encontrar a molécula com momento e velocidade nos intervalos $(\vec{p}, \vec{p} + \delta\vec{p})$ e $(\vec{v}, \vec{v} + \delta\vec{v})$

$$P_S(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p} \propto e^{-\beta \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + \epsilon_s^{int} \right]} d^3\vec{r} d^3\vec{p}$$
$$\propto e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} e^{-\beta \epsilon_s^{int}} d^3\vec{r} d^3\vec{p}$$

Probabilidade de encontrar a molécula com momento e velocidade nos intervalos

$(\vec{p}, \vec{p} + \delta\vec{p})$ e $(\vec{v}, \vec{v} + \delta\vec{v})$ independentemente da sua energia de rotação/vibração

- Somar em s: $P(\vec{r}, \vec{p})$
- $\sum_s e^{-\beta \epsilon_s^{int}}$: passa a ser uma constante de proporcionalidade

Número de moléculas com momento e posição nos intervalos $(\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p})$, $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$:

- $NP(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p}$
- Também se pode exprimir em função de $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$: $f(\vec{r}, \vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v}$

$$f(\vec{r}, \vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v} = C e^{-\beta \left(\frac{m\vec{v}^2}{2} \right)} d^3\vec{r} d^3\vec{v}$$

Constante C: $C \int_{(\vec{r})} \int_{(\vec{v})} e^{-\beta \frac{m\vec{v}^2}{2}} d^3\vec{v} d^3\vec{r} = N$

(por ser f a distribuição do nº de moléculas com certa velocidade e posição)

Como calculamos C?

$f \rightarrow$ não depende de $\vec{r} \Rightarrow \int_{(\vec{r})} d^3\vec{r} = V$

CV. $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{mv_y^2}{2}} dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{mv_z^2}{2}} dv_z = N$

↑
Integral em todos
os possíveis valores de \vec{v}

3 vezes o mesmo
integral

$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \sigma\sqrt{2\pi} \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dx = \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\beta m}}$

$\sigma =$ desvio padrão

CV. $\left[\frac{2\pi}{\beta m} \right]^{3/2} = N \Rightarrow C = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}$

$$f(\vec{r}, \vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v} = C e^{-\beta \left(\frac{m\vec{v}^2}{2} \right)} d^3\vec{r} d^3\vec{v}$$

↳ não depende de \vec{r}

$$f(\vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot e^{-\beta \frac{m\vec{v}^2}{2}} d^3\vec{r} d^3\vec{v}$$

Em função de $T = \frac{1}{k\beta}$:

$$f(\vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}} d^3\vec{v} d^3\vec{r}$$

Simetria no espaço: não há direção privilegiada

$$f(\vec{v}) = f(v)$$

↑
 $v = |\vec{v}|$

Dividindo por $d^3\vec{r}$:

$f(\vec{v}) d^3\vec{v}$ → n.º médio de moléculas por unidade de volume com velocidade $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$

$$f(v) d^3\vec{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}} d^3\vec{v}$$

↳ distribuição de velocidades de Maxwell.

Distribuição de moléculas com uma certa velocidade v_x

Através da expressão anterior podemos deduzir várias outras distribuições

• $g(v_x)dv_x = \int_{v_y} \int_{v_z} f(\mathbf{v})d^3\vec{v}$: número médio de moléculas com componente x da velocidade no intervalo entre $(v_x, v_x + dv_x)$

$$g(v_x) dx = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} e^{-\frac{m}{2kT} \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z =$$

$$= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} v_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT} v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT} v_z^2} dv_z =$$

$$= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{2\pi kT}{m} e^{-\frac{m}{2kT} v_x^2} dv_x$$

$\sqrt{\frac{2\pi kT}{m/kT}} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$

$$g(v_x) dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2kT} v_x^2} dv_x$$

↳ Gaussiana

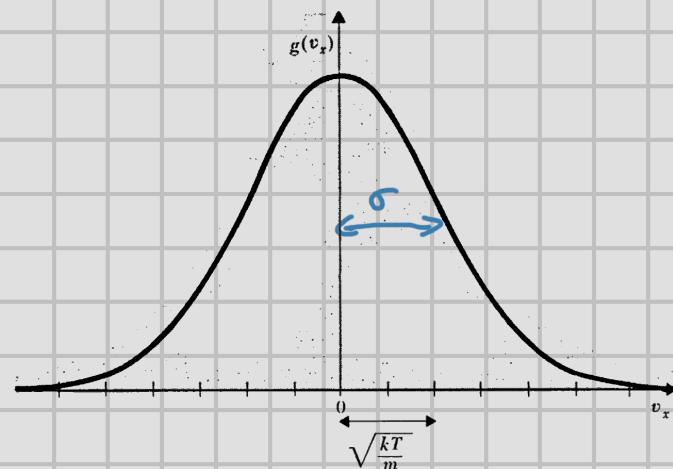
simétrica em torno de zero

largura = σ (da gaussiana)

$$e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad \Rightarrow$$

$\sigma = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ → desvio padrão da distribuição

$$\sigma^2 = \overline{(x - \bar{x})^2}$$



$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \sqrt{2\pi} \sigma$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dx = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{kT/m}} = n$$

Bem normalizada!

Cada componente da velocidade:

- Distribuição gaussiana

- Valor médio = 0 : $\bar{v}_x = 0 \rightarrow \bar{v}_x = \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{e^{-\frac{m}{2kT} v_x^2}}_{\text{simétrico}} \underbrace{v_x}_{\text{ímpar}} dx = 0$

- $\Delta^2 v_x = \sqrt{v_x^2 - \bar{v}_x^2} = \sigma = \sqrt{\frac{kT}{m}}$

↓

Quanto menor T \Rightarrow menor largura \Rightarrow distribuição mais picada.

Mesmo resultado para v_y, v_z :

$$\frac{f(\vec{v}) d^3 \vec{v}}{n} = \left[\frac{g(v_x) dx}{n} \right] \left[\frac{g(v_y) dy}{n} \right] \left[\frac{g(v_z) dz}{n} \right]$$

cada componente é estatisticamente independente.

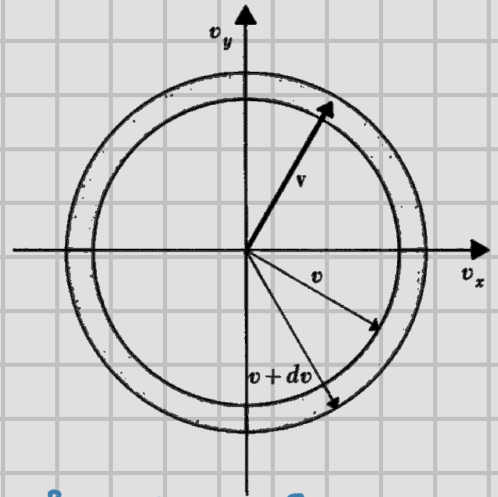
Distribuição do módulo da velocidade

Vamos calcular $F(v)dv =$ número médio de moléculas com $|\vec{v}|$ no intervalo $(v, v + dv)$

- Temos de somar todas as moléculas com velocidade nesse intervalo:

$$F(v)d^3v = \int' f(v)d^3\vec{v}$$

Volume duma coroa esférica em 3 dimensões



Volume de uma esfera: $V_{esf} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi v^3$

Coroa esférica de largura dv : $dV_{esf} = \frac{4}{3} \pi 3v^2 dv = 4\pi v^2 dv$

$$F(v)dv = 4\pi f(v)v^2 dv$$

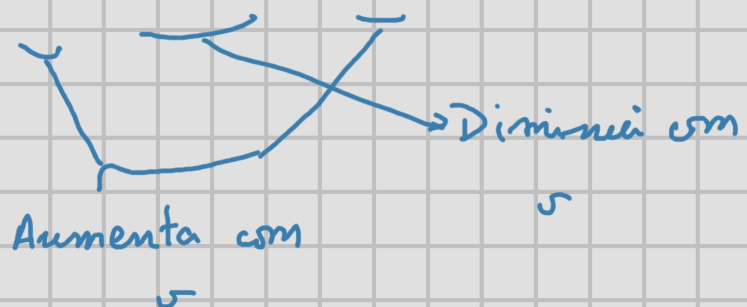
↑

Integral = $f(v) \times$ volume da coroa esférica

(porque $f(v)$ só depende de $|\vec{v}|$)

$$F(v)dv = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Tem um máximo!



Valor médio do módulo da velocidade:

$$\bar{v} = \frac{v}{N} \iiint f(v) v d^3\vec{v} = \frac{v}{N} \int_0^\infty F(v) v dv$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-bx^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2b^{(n+1)/2}} = \frac{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}{2b^{(n+1)/2}}$$

$$b > 0, n > -1$$

$$n = \text{ímpar} \Rightarrow \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \left(\frac{n-1}{2}\right)!$$

$$\bar{v} = \frac{v}{N} \int_0^\infty 4\pi \frac{N}{v} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv =$$

$$\frac{\left(\frac{3-1}{2}\right)!}{2 \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3+1/2}} = \frac{1}{2 \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^2}$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{kT}{m}} \cdot 4 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\overline{v^2} = \frac{V}{N} \iiint f(v) v^2 d^3\vec{v} = \frac{V}{N} \int_0^\infty F(v) v^2 dv$$

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = 3 \overline{v_x^2} = 3 \cdot \frac{kT}{m}$$

Por simetria

→ largura da distribuição gaussiana de $v_x \rightarrow v^2$

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

Velocidade mais provável → máximo da distribuição

$$\frac{dF}{dv} = 0 \Rightarrow f v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - \frac{m}{2kT} f v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0$$

$$1 - \frac{m}{2kT} v^2 = 0 \Rightarrow v^2 = \frac{2kT}{m} \Rightarrow \overline{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

↑
A velocidade média das moléculas depende de T!

\overline{v} , $\overline{v^2}$, \overline{v} → todos $\propto \sqrt{T}$

Para uma T dada a molécula com maior massa tem menor velocidade ($\overline{v} \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$)

Exemplo: $\sqrt{v^2} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{kT}{m}}$

N_2 a 300 K $\rightarrow \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{1,38 \times 10^{-23} \times 300}{4,7 \times 10^{-26}}} \approx 300 \text{ m/s}$

↑
aproximadamente
como a velocidade
do som!

$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2 \text{K}}$

$\text{J} = \text{Nm} = \text{kg m}^2/\text{s}^2 \cdot \text{m}$

Massa molecular $N_2 = 28 \text{ g/mol} \Rightarrow m = \frac{28 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6,02 \times 10^{23}} = 4,7 \times 10^{-26} \text{ kg}$