

Física estatística

A distribuição de equilíbrio de um gás rarefeito: teorema H e distribuição de Boltzmann

MEFT, IST

“Every phase of evolution commences by being in a state of unstable force and proceeds through organization to equilibrium.”

Cabala

Em busca da distribuição de equilíbrio

Função de distribuição de equilíbrio: é a solução da equação de Boltzmann independente do tempo \equiv forma limite da distribuição quando $t \rightarrow \infty$.

- Supomos (para já) que não há forças exteriores.
- Consideramos que f é independente de \vec{r} , $f = f(\vec{p}, t)$.
- Chamamos f_0 à distribuição de equilíbrio.

f_0 satisfaz a equação de Boltzmann estacionária e homogênea sem forças exteriores, *i.e.*,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col.} = \int d^3 p_2 d\Omega' g \sigma(\theta', \varphi') (f_1' f_2' - f_1 f_2) = 0$$

Uma (óbvia) condição suficiente

Uma condição *suficiente* para o anular do integral de colisão é

$$f_0(\vec{p}_1')f_0(\vec{p}_2') - f_0(\vec{p}_1)f_0(\vec{p}_2) = 0$$

sendo $(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \rightarrow (\vec{p}_1', \vec{p}_2')$ qualquer colisão possível ($\sigma \neq 0$).

- Será esta uma condição também uma condição *necessária*?

Se for, a distribuição de equilíbrio $f_0(\vec{p})$ é independente dos detalhes da secção eficaz de colisão $\sigma(\theta, \varphi)$ (!)

E a resposta é... sim! 😊

O teorema H de Boltzmann

Teorema H:

Seja $H(t) = \int d^3p f(\vec{p}, t) \log f(\vec{p}, t)$. Se f satisfaz a equação de Boltzmann, então

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (!!!)$$

Demonstração:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int d^3p \left[\frac{\partial f}{\partial t} \log f + f \times \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} \right) \right] \\ &= \int d^3p \frac{\partial f(\vec{p}, t)}{\partial t} [1 + \log f(\vec{p}, t)] \end{aligned}$$

O teorema H de Boltzmann (cont.)

Notas:

- $\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{dH}{dt} = 0$

\Rightarrow A condição necessária para $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ é $\frac{dH}{dt} = 0$

- Pelo caminho iremos mostrar que $\frac{dH}{dt} = 0$ é o mesmo que $f_0(\vec{p}_1')f_0(\vec{p}_2') - f_0(\vec{p}_1)f_0(\vec{p}_2) = 0$

Regressando ao teorema H :

- Em cada instante, $f(\vec{p}, t)$ satisfaz

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int d^3 p_2 d\Omega' g \sigma(\theta', \varphi') (f_1' f_2' - f_1 f_2)$$

O teorema H de Boltzmann (cont.)

Substituindo $\frac{\partial f}{\partial t}$ na expressão de $\frac{dH}{dt}$,

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3 p_1 d^3 p_2 d\Omega' |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma(\theta', \varphi') (f_1' f_2' - f_1 f_2) (1 + \log f_1)$$

O integral é invariante se trocarmos \vec{p}_1 com \vec{p}_2 , pois σ é invariante para trocas deste tipo:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3 p_1 d^3 p_2 d\Omega' |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma(\theta', \varphi') (f_2' f_1' - f_2 f_1) (1 + \log f_2)$$

Fazendo a semi-soma das duas equações, o termo do lado direito pode escrever-se

$$\frac{1}{2} \int d^3 p_1 d^3 p_2 d\Omega' |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma(\theta', \varphi') (f_2' f_1' - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)]$$

O teorema H de Boltzmann (cont.)

O integral é invariante na troca $(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \leftrightarrow (\vec{p}_1', \vec{p}_2')$, pois para cada colisão há uma colisão inversa com a mesma secção eficaz:

$$\frac{1}{2} \int d^3 p_1' d^3 p_2' d\Omega |\vec{v}_1' - \vec{v}_2'| \sigma(\theta, \varphi) (f_2 f_1 - f_2' f_1') [2 + \log(f_1' f_2')]$$

Como numa colisão elástica $d^3 p_1 d^3 p_2 = d^3 p_1' d^3 p_2'$,
 $|\vec{v}_1' - \vec{v}_2'| = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$ e $\sigma(\Omega) = \sigma(\Omega')$, fazendo a semi-soma das duas equações,

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} &= \frac{1}{4} \int d^3 p_1 d^3 p_2 d\Omega' |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma(\theta', \varphi') \times \\ &\times (f_2' f_1' - f_2 f_1) [\log(f_1 f_2) - \log(f_1' f_2')] \leq 0 \quad (!!!) \end{aligned}$$

O teorema H de Boltzmann (cont.)

Na decurso da demonstração verificámos que:

- $\frac{dH}{dt} = 0$ sse $f_0(\vec{p}_1')f_0(\vec{p}_2') - f_0(\vec{p}_1)f_0(\vec{p}_2) = 0$;
- para qualquer distribuição inicial $f(\vec{p}, t)$,
 $\lim_{t \rightarrow \infty} f(\vec{p}, t) = f_0(\vec{p})$.

Num detestável hábito de procrastinar, deixamos a análise do teorema H e da irreversibilidade para mais tarde ☺

Queremos agora saber qual a forma de $f_0(\vec{p})$...

Nota: ver o exercício 1 do exame de 11/6/2012

Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Sabemos que $f_0(\vec{p})$ satisfaz

$$f_0(\vec{p}_1)f_0(\vec{p}_2) = f_0(\vec{p}_1')f_0(\vec{p}_2')$$

Tirando o logaritmo de ambos os lados,

$$\log[f_0(\vec{p}_1)] + \log[f_0(\vec{p}_2)] = \log[f_0(\vec{p}_1')] + \log[f_0(\vec{p}_2')]$$

- A equação é verdadeira para *qualquer* colisão $(1, 2) \rightarrow (1', 2')$!
- ⇒ É uma equação de conservação!
- ⇒ $\log[f_0(\vec{p})]$ é uma combinação linear das grandezas independentes $\chi(\vec{p})$ que se conservam numa colisão.
- As quantidades $\chi(\vec{p})$ são a energia, cada uma das três componentes do momento, e uma constante.

Distribuição de equilíbrio (cont.)

Assim,

$$\log[f_0(\vec{p})] = -A(\vec{p} - \vec{p}_0)^2 + B$$

$$f_0(\vec{p}) = C \exp[-A(\vec{p} - \vec{p}_0)^2]$$

A , C e \vec{p}_0 são 5 constantes arbitrárias (e $B = \log C$).

As constantes obtêm-se a partir das propriedades do sistema.

- Normalização à densidade:

$$n = \frac{N}{V} = \int d^3p C \exp[-A(\vec{p} - \vec{p}_0)^2] = C \int d^3p \exp(-A\vec{p}^2)$$

$$= C \left(\frac{\pi}{A}\right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow A > 0, \text{ e } C = n \left(\frac{A}{\pi}\right)^{3/2}.$$

Determinação das constantes: momento médio

- O momento médio de uma molécula do gás é

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{\int d^3 p \vec{p} f_0(\vec{p})}{\int d^3 p f_0(\vec{p})}$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \frac{C}{n} \int d^3 p \vec{p} \exp[-A(\vec{p} - \vec{p}_0)^2] \\ &= \frac{C}{n} \int d^3 p (\vec{p} + \vec{p}_0) \exp(-Ap^2) = \vec{p}_0 \end{aligned}$$

⇒ Temos que considerar $\vec{p}_0 = 0$ se o gás não tiver movimento de translação como um todo.

Determinação das constantes: energia média

- O energia média de uma molécula do gás é

$$\epsilon = \langle E \rangle = \frac{\int d^3 p \frac{p^2}{2m} f_0(\vec{p})}{\int d^3 p f_0(\vec{p})}$$

Pondo $\vec{p}_0 = 0$,

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{C}{n} \int d^3 p \frac{p^2}{2m} \exp(-Ap^2) \\ &= \frac{2\pi C}{nm} \int_0^\infty dp p^4 \exp(-Ap^2) = \frac{3C}{4nm} \left(\frac{\pi}{A}\right)^{3/2} \frac{1}{A} \\ &\Rightarrow A = \frac{3}{4m\epsilon}, \text{ e } C = n \left(\frac{3}{4\pi m\epsilon}\right)^{3/2}.\end{aligned}$$

O que é a energia média ϵ ?

Tentemos relacionar a energia média ϵ com grandezas macroscópicas, encontrando a equação de estado correspondente à função de distribuição de equilíbrio.

- A pressão é a força média por unidade de área exercida pelo gás numa superfície perfeitamente reflectora.
- Se considerarmos uma superfície perpendicular ao eixo dos xx , só as moléculas com momento $p_x > 0$ colidem com a superfície.
- Em cada colisão uma molécula transfere uma quantidade de movimento $2p_x$.
- O número de moléculas com momento no elemento d^3p (com dp_x centrado no em $p_x = mv_x$) reflectidas por unidade de tempo e por unidade de área é $v_x dn = v_x f_0(\vec{p}) d^3p$ (se $v_x > 0$).

ϵ , pressão e a equação de estado

- Para um gás com momento médio nulo, a pressão é então

$$\begin{aligned} P &= \int_{v_x > 0} d^3 p \, 2p_x v_x f_0(\vec{p}) = \int d^3 p \, p_x v_x f_0(\vec{p}) \\ &= \frac{C}{m} \int d^3 p \, p_x^2 \exp(-Ap^2) = \frac{C}{3m} \int d^3 p \, p^2 \exp(-Ap^2) \\ P &= \frac{2}{3} C \int d^3 p \, \frac{p^2}{2m} \exp(-Ap^2) = \frac{2}{3} n\epsilon \end{aligned}$$

Esta é a equação de estado!

- Mas experimentalmente conhecemos a equação de estado dos gases perfeitos!

$$P = nkT$$

$$\Rightarrow \boxed{\epsilon = \frac{3}{2} kT}$$

Distribuição de Maxwell-Boltzmann

- Assumindo (baseados na experiência) que T é independente de \vec{p}_0 , substituindo todos os resultados,

$$f_0(\vec{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(\vec{p} - \vec{p}_0)^2}{2mkT} \right]$$

que é a *distribuição de Maxwell-Boltzmann* ou *maxwelliana*.

Nota: ver os exercícios 1.e) dos exames de 11/6/2014 e de 1/6/2015

Distribuição de Maxwell-Boltzmann

- Se $\vec{p}_0 = 0$, f depende apenas do módulo de \vec{p} . A *velocidade mais provável* corresponde ao máximo de $4\pi p^2 f(p)$,

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

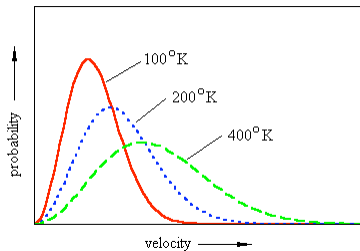
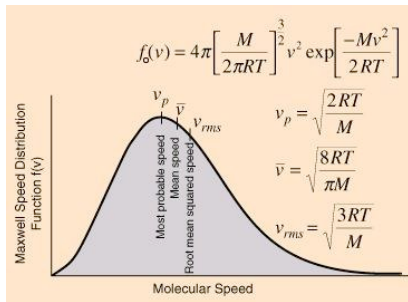
- A *velocidade média* é

$$\langle |\vec{v}| \rangle = \frac{\int dp 4\pi p^2 v f_0(p)}{\int dp 4\pi p^2 f_0(p)} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$$

- A *velocidade quadrática média* é

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\int dp 4\pi p^2 v^2 f_0(p)}{\int dp 4\pi p^2 f_0(p)}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Distribuição de Maxwell-Boltzmann



Slide de bônus: evolução para o equilíbrio

Será que um gás evolui mesmo para a distribuição de Maxwell-Boltzmann???

- Árgon: $v_{mp}(100K) \simeq 200$ m/s , $v_{mp}(500K) \simeq 450$ m/s ,
 $v_{mp}(1000K) \simeq 650$ m/s.
- Simulação 3-D: os círculos maiores correspondem a átomos mais próximos.
- O histograma não é “instantâneo”, é uma média no tempo (ver exemplo com duas partículas).
- Seguir também a velocidade de *uma* partícula.

“Clicar” no url: <http://www.sas.upenn.edu/rappegroup/education/MB/MBjava.html>

Distribuição de equilíbrio num campo exterior

Se tivermos um gás rarefeito sujeito a uma força exterior conservativa, $\vec{F} = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r})$:

- Mantendo a ideia de anular o integral de colisão $\log[f(\vec{r}, \vec{p})]$ tem que ser uma combinação linear das quantidades que se conservam,

$$\log[f(\vec{r}, \vec{p})] = a(\vec{r}) + \vec{\alpha}(\vec{r}) \cdot \vec{p} - \beta(\vec{r}) \left[\frac{p^2}{2m} + \phi(\vec{r}) \right]$$

- Esta expressão traduz um *equilíbrio local*: anula o integral de colisão, mas não necessariamente os termos do lado esquerdo (“streaming”)...
- ... que se anulam se $\alpha = 0$ e a e β forem independentes de \vec{r} .

Distribuição de equilíbrio num campo exterior (cont.)

No caso $\vec{\alpha} = 0$ (i.e., $\vec{p}_0 = 0$):

- a distribuição de equilíbrio é

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = f_0(\vec{p}) \exp \left[-\frac{\phi(\vec{r})}{kT} \right],$$

- o factor exponencial em $\phi(\vec{r})$ pode ser incluído na densidade,

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{n(\vec{r})}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp \left(-\frac{p^2}{2mkT} \right)$$

$$n(\vec{r}) = \int d^3p f(\vec{r}, \vec{p}) = n_0 \exp \left[-\frac{\phi(\vec{r})}{kT} \right]$$

Entropia

A entropia é simplesmente

$$S(t) = -k_B V H(t) .$$

Para a distribuição de equilíbrio,

$$\begin{aligned} H &= \int d^3 p f_0(\vec{p}) \log[f_0(\vec{p})] \\ &= \int d^3 p \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{(2\pi mkT)^{3/2}}\right) \times \\ &\quad \times \left\{ \log\left[\frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}}\right] - \frac{p^2}{2mkT} \right\} \\ &= n \left[\log\left(\frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}}\right) - \frac{3}{2} \right] \end{aligned}$$

Entropia (cont.)

Assim,

$$S = Nk \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \log(2\pi mk_B T) - \log \left(\frac{N}{V} \right) \right]$$

- Da termodinâmica macroscópica já sabíamos que, para o gás ideal, $S(T, V) = NC_V \log(T) + Nk \log(V) + cte.$ 😊
- Podemos ainda verificar que

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$