

Física estatística

A distribuição de equilíbrio de um gás rarefeito: conjunto microcanónico e o método da distribuição mais provável

MEFT, IST

“A realidade nem sempre é provável”

Jorge Luis Borges

Equilíbrio e interacções moleculares

- A distribuição de Maxwell-Boltzmann é independente da forma das interacções moleculares (!)
- A distribuição maxwelliana tem um carácter “universal”
- ⇒ Se estivermos apenas interessados nas propriedades de *equilíbrio*, deve ser possível obter a distribuição sem referir explicitamente as interacções moleculares!
- Resultado final: se escolhermos um estado do gás de entre todos os estados possíveis compatíveis com as restrições macroscópicas, a probabilidade de escolhermos uma distribuição maxwelliana é muito maior que a de escolhermos uma outra distribuição.

O sistema em estudo

Como anteriormente, o sistema em estudo é:

- Um gás com N partículas num recipiente de volume V de paredes perfeitamente reflectoras.
- O recipiente é suficientemente pesado para poder ser considerado estacionário (não há transferência de energia cinética entre o gás e o recipiente).
- Se houver forças exteriores, são conservativas e independentes do tempo.
- A energia do sistema é então constante e independente do tempo.

Conjunto microcanónico

Usamos a ideia de conjunto estatístico de Gibbs.

- Assumimos que no equilíbrio é igualmente provável encontrar o sistema em qualquer estado compatível com as especificações macroscópicas (*equiprobabilidade a priori*)
- ⇒ A função densidade (ρ) é constante em toda a região acessível do espaço de fase Γ .
- O sistema tem energia entre E e $E + \Delta E$, com $\Delta E \ll E$.
- O *ensemble* é uma distribuição uniforme de pontos representativos na região do espaço de fase delimitada pelas superfícies E e $E + \Delta E$ e pelos limites do recipiente: *conjunto microcanónico*.
- Os pontos representativos nunca deixam esta região e a distribuição move-se como um fluido incompressível, mantendo a densidade constante (teorema de Liouville)

Função de distribuição

Consideremos uma função de distribuição arbitrária do gás.

- Temos moléculas de um único tipo.
- Cada molécula está confinada a uma região finita do espaço μ , já que os valores de p e q estão restringidos pelas condições macroscópicas.
- Um ponto no espaço μ dá a especificação exacta do estado de uma molécula.
- Para a aplicação da estatística, interessa-nos passar à descrição contínua, conhecendo as várias pequenas regiões possíveis para as suas coordenadas e momentos.

Células e números de ocupação

- Cobrimos a região finita do espaço μ acessível com *células*, que são elementos de volume

$$\omega = d^3 p d^3 q$$

numerados de 1 a K (com $K \rightarrow \infty$) e com o mesmo tamanho. O estado duma molécula é especificado indicando em que célula do espaço μ se encontra o ponto que a representa.

- ⇒ A função de distribuição é definida especificando os *números de ocupação*, ou seja, quantas moléculas n_i se encontram em cada célula i .
- Uma distribuição arbitrária é definida pelo conjunto dos números de ocupação, $\{n_i\}$.

Função de distribuição

- Os números de ocupação satisfazem as restrições

$$\sum_{i=1}^K n_i = N \quad ; \quad \sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i = E \quad (1)$$

- ϵ_i é a energia de uma molécula na célula i ,

$$\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$$

- A hipótese de um gás rarefeito corresponde unicamente à condição $\sum_i \epsilon_i n_i = E$.
- O valor da função de distribuição na célula i , f_i , é

$$f_i = \frac{n_i}{\omega}$$

Conjunto microcanónico: distribuição de equilíbrio

- A expressão anterior dá a função de distribuição de *um* sistema compatível com as condições macroscópicas, *i.e.*, de um dos elementos do *ensemble*.
- ⇒ A distribuição de equilíbrio é o valor médio de f_i no conjunto microcanónico!

$$\bar{f}_i = \frac{\langle n_i \rangle}{\omega}$$

- Notas:
 - É a expressão já utilizada na hierarquia,
 $f_1(z_1) = N \int dz_2 \cdots dz_N \rho(1, \cdots, N)$
 - É atribuído o mesmo peso a todos os sistemas satisfazendo (1)
[$\rho = cte$ se a energia estiver entre E e $E + \Delta E$, $\rho = 0$ caso contrário];
- A média no ensemble é difícil de calcular...

Espaço μ e espaço de fase

- O estado do sistema é representado por um ponto no espaço de fase (Γ)... ou por N pontos no espaço μ .
- Podemos dividir o espaço Γ em elementos de volume
 $\omega_1 \omega_2 \cdots \omega_N$
- O estado do sistema é definido (aproximadamente) dizendo em que região do espaço de fase Γ se encontra o ponto representativo do sistema: definir o estado do sistema determina univocamente f !
- Mas há várias regiões distintas do espaço de fase correspondendo à função de distribuição: conhecer f não nos dá o estado do sistema!
- Exemplo: trocar as posições de duas moléculas corresponde a mover o ponto representativo do sistema no espaço de fase, mas não altera a função de distribuição...

A distribuição mais provável

- Uma função de distribuição f não corresponde a um ponto no espaço de fase, mas a um volume, que designamos por *volume ocupado por f* .
- ⇒ Assumimos que a função de distribuição de equilíbrio é a *função de distribuição mais provável*, ou seja, a que ocupa maior volume no espaço de fase Γ !

O plano é mesmo esse:

- i) escolhemos uma distribuição arbitrária (definindo $\{n_i\}$);
- ii) calculamos o volume que ocupa (contando o número de sistemas no *ensemble* que têm esses números de ocupação);
- iii) variamos a função de distribuição (os números de ocupação) até maximizar o volume.

Volume no espaço de fase

- $\Omega\{n_i\}$: volume no espaço Γ ocupado pela função de distribuição correspondente a $\{n_i\}$
- $\Omega\{n_i\}$ é proporcional ao número de formas de distribuir N moléculas distinguíveis pelas K células, com n_i moléculas na célula i ,

$$\Omega\{n_i\} \propto \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_k!}$$

- Tirando o logaritmo,

$$\log \Omega\{n_i\} = \log N! - \sum_{i=1}^K \log n_i! + \text{const.}$$

- Assumimos que N e os vários n_i são muito grandes \Rightarrow fórmula de Stirling, $\log N! \simeq N \log N - N$.

Maximizando Ω

- Fica então ($\sum_i n_i = N$),

$$\log \Omega\{n_i\} \simeq N \log N - \sum_{i=1}^K n_i \log n_i + \text{const.}$$

- Para maximizar $\Omega\{n_i\}$ usamos o método dos multiplicadores de Lagrange:

- Queremos maximizar $f(x_1, \dots, x_n)$, sujeita às restrições $g_1(x_1, \dots, x_n) = 0$ e $g_2(x_1, \dots, x_n) = 0$
- Temos que impôr

$$\vec{\nabla} f = \alpha \vec{\nabla} g_1 + \beta \vec{\nabla} g_2$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \alpha \frac{\partial g_1}{\partial x_i} + \beta \frac{\partial g_2}{\partial x_i}$$

onde α e β são os multiplicadores de Lagrange (constantes a determinar).

Maximizando Ω (cont.)

- Neste caso,

$$f(n_1, \dots, n_K) = \log \Omega\{n_i\} = N \log N - \sum_{i=1}^K n_i \log n_i + \text{const.}$$

$$g_1(n_1, \dots, n_K) = \sum_{i=1}^K n_i - N$$

$$g_2(n_1, \dots, n_K) = \sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i - E$$

- Vem

$$-(\log n_i + 1) = \alpha + \beta \epsilon_i \quad (n_i = \bar{n}_i)$$

Maximizando Ω : a distribuição de Maxwell-Boltzmann!

$$\log \bar{n}_i = -\alpha - \beta \epsilon_i - 1$$

$$\bar{n}_i = \exp(-\alpha - \beta \epsilon_i - 1)$$

- A função de distribuição mais provável é

$$\bar{f}_i = C \exp(-\beta \epsilon_i)$$

- ⇒ Escrevendo $\bar{f}_i \equiv f(\vec{p}_i)$, vemos que $f(\vec{p})$ é a distribuição de Maxwell-Boltzmann (para $\vec{p}_0 = 0$) !
- As constantes C e β determinam-se como anteriormente (normalização à densidade e energia média ou temperatura)
 - O extremo encontrado é um máximo 😊

A distribuição muito provável?

Sabemos que a distribuição de Maxwell-Boltzmann, quando temos muitas partículas, é a distribuição mais provável. Quão mais provável???

Muitíssimo mais provável!

- A probabilidade de ocorrência de uma função de distribuição $\{n_i\}$ é

$$P\{n_i\} = \frac{\Omega\{n_i\}}{\sum_{\{n_j\}} \Omega\{n_j\}}$$

onde o somatório se faz sobre todos os possíveis números de ocupação $\{n_j\}$ satisfazendo (1).

- A probabilidade de encontrar o sistema na distribuição de Maxwell-Boltzmann é $P\{n_i\} \dots \text{☺}$

Tentemos estimar a probabilidade de ter uma distribuição de Maxwell-Boltzmann (a estimativa é um cálculo exacto se este valor for próximo de um).

- A média no *ensemble* de n_i é

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_i \Omega\{n_j\}}{\sum_{\{n_j\}} \Omega\{n_j\}}$$

- Para efeitos de cálculo definimos

$$\Omega\{n_i\} \propto \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_K^{n_K}$$

onde deixamos $g_i \rightarrow 1$ no fim do cálculo.

Relação de $\langle n_i^2 \rangle$ com $\langle n_i \rangle$

- Resulta que

$$\langle n_i \rangle = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left[\log \left(\sum_{\{n_j\}} \Omega\{n_j\} \right) \right]$$

- O desvio em relação à média pode ser caracterizado pelo desvio quadrático médio $\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2$.
- Simplificando a notação,

$$\langle n_i^2 \rangle = \frac{\sum n_i^2 \Omega}{\sum \Omega} = \frac{g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left(g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \right)}{\sum \Omega}$$

Relação de $\langle n_i^2 \rangle$ com $\langle n_i \rangle$

- Temos, sucessivamente

$$\begin{aligned}\langle n_i^2 \rangle &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left(\frac{1}{\sum \Omega} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \right) - g_i \left(\frac{\partial}{\partial g_i} \frac{1}{\sum \Omega} \right) g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left(g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \log \sum \Omega \right) + \left(\frac{1}{\sum \Omega} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \right)^2 \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle n_i \rangle + \langle n_i \rangle^2\end{aligned}$$

Últimos passos!

- Se tivéssemos partido da expressão com os g_i (que vamos fazer $\rightarrow 1$ na derivação da distribuição mais provável, teríamos obtido $\bar{n}_i = g_i \exp(-\alpha - \beta \epsilon_i - 1)$
- Se as flutuações forem grandes, \bar{n}_i pode ser muito diferente de $\langle n_i \rangle$. Mas se forem pequenas ($\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \ll \langle n_i \rangle^2$), devemos ter $\bar{n}_i \simeq \langle n_i \rangle$
- Substituindo, e fazendo $g_i \rightarrow 1$, temos,

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \simeq \bar{n}_i$$

$$\sqrt{\left\langle \left(\frac{n_i}{N} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{n_i}{N} \right\rangle^2} \simeq \frac{\sqrt{\bar{n}_i}}{\sqrt{N}}$$

⇒ Como $\bar{n}_i/N < 1$, o termo do lado direito tende para zero quando se aumenta o número de partículas!

A distribuição muitíssimo provável ☺

- ⇒ A probabilidade $P\{n_i\}$ tem um pico muito estreito para $\{n_i\} = \{\bar{n}_i\}$!
- ⇒ n_i/N difere de \bar{n}_i/N um número da ordem de $1/\sqrt{N}$
 - As distribuições dentro do pico são distribuições “essencialmente” de maxwellianas (são fisicamente indistinguíveis da distribuição maxwelliana exacta).
 - Se escolhermos ao acaso um estado do gás compatível com as condições macroscópicas, é quase certo que vamos escolher uma distribuição de Maxwell-Boltzmann!

Considerações finais

- Se prepararmos o gás num estado arbitrário, é quase certo que evolui para uma maxwelliana... se houver interações entre as partículas!
- Não temos informação sobre o *tempo* que o sistema leva a evoluir para o equilíbrio.
- Não temos informação se se atinge o equilíbrio.
- Não eliminamos a possibilidade de afastamentos do equilíbrio, depois deste ter sido atingido \Rightarrow as leis da termodinâmica (pelo menos deste ponto de vista) não são rigorosamente verdadeiras, “apenas” muitíssimo prováveis.
- Como tratar um gás com várias espécies de partículas???

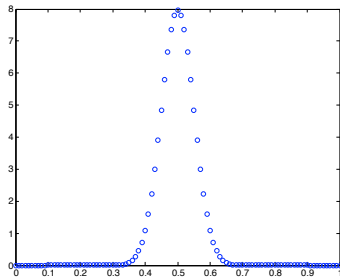
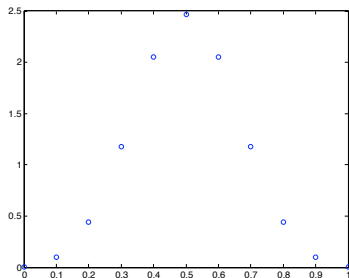
Considerações finais (cont.)

Temos duas derivações *independentes* da distribuição de Maxwell-Boltzmann!

- Método da distribuição mais provável:
 - + ilustra claramente a natureza estatística da distribuição de Maxwell-Boltzmann;
 - só descreve o equilíbrio.
- Equação de transporte de Boltzmann:
 - + descreve a *evolução* para o equilíbrio, pelo que pode ser usada fora do equilíbrio;
 - é menos geral do que o método da distribuição mais provável.

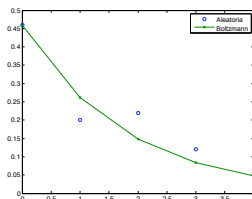
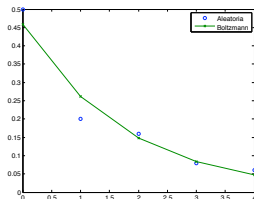
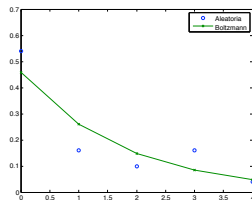
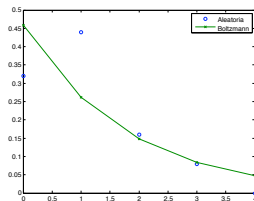
Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Sistema homogéneo, com duas células de igual energia, nos casos $N = 10$ e $N = 100$. Está representada a densidade de probabilidade em função da fracção de partículas na célula do lado esquerdo. Confirmar a dimensão da largura a meia altura ($\sim 1/\sqrt{N}$)!



Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Exemplo: 5 níveis equidistantes. $N = 50$.

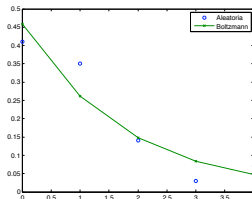
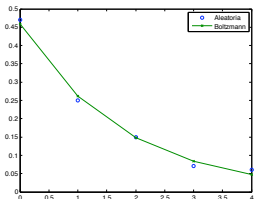
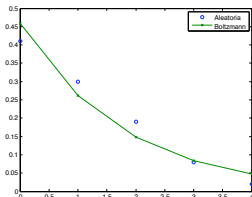
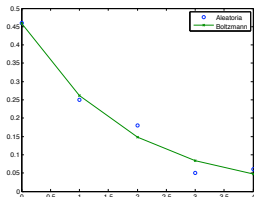


$E_0 = 0$, $E_1 = 0.1$ eV, $E_2 = 0.2$ eV, $E_3 = 0.3$ eV, $E_4 = 0.4$ eV.

$E(Tot) = N * E_1$ (ie, $\langle E \rangle$ por partícula é E_1)

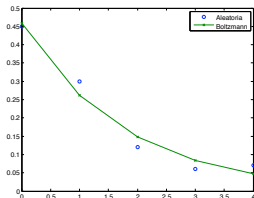
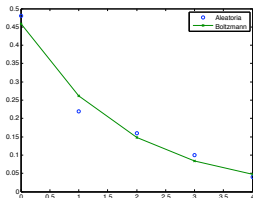
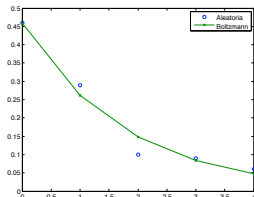
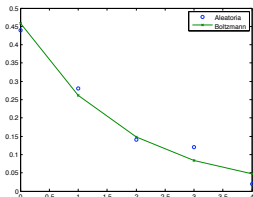
Distribuição de Maxwell-Boltzmann (cont.)

Exemplo: 5 níveis equidistantes. $N = 100$.



Distribuição de Maxwell-Boltzmann (cont.)

Exemplo: 5 níveis equidistantes. $N = 100$.



Distribuição de Maxwell-Boltzmann (cont.)

Exemplo: 5 níveis equidistantes

- $E_0 = 0$, $E_1 = 0.1$ eV, $E_2 = 0.2$ eV, $E_3 = 0.3$ eV, $E_4 = 0.4$ eV.
- $E(Tot) = N * E_1$ (ie, $\langle E \rangle$ por partícula é E_1)
- A temperatura correspondente da distribuição é $T = 205$ K

	$N = 4$	$N = 20$	$N = 50$	$N = 100$	Boltzmann
n_0/N	0.429	0.452	0.457	0.458	0.459
n_1/N	0.268	0.267	0.263	0.262	0.261
n_2/N	0.171	0.153	0.150	0.149	0.148
n_3/N	0.086	0.084	0.084	0.084	0.084
n_4/N	0.029	0.044	0.046	0.047	0.048