

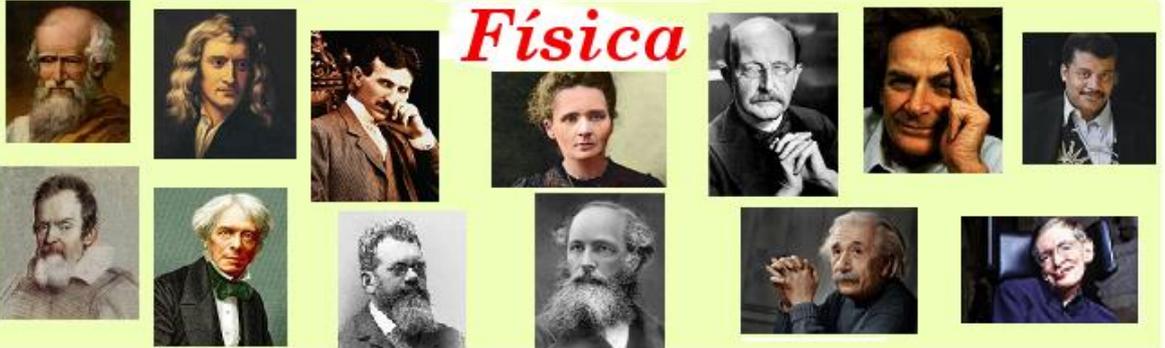


Universidade Federal do ABC

Mecânica Estatística

PEF-112

MNPEF Mestrado Nacional
Profissional em
Ensino de Física
Polo UFABC



Prof. Dr. Marcelo A. Leigui de Oliveira
Centro de Ciências Naturais e Humanas
leigui@ufabc.edu.br

Capítulo 6: Estatística de Boltzmann

1. O fator de Boltzmann
2. A função de partição
3. Valores médios
4. Teorema da equipartição
5. Distribuição de velocidades de Maxwell
6. Função de partição e energia livre

1) O fator de Boltzmann

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Em aulas anteriores, trabalhamos com sistemas microscópicos (sólido de Einstein e o gás ideal monoatômico), onde introduzimos a grandeza entropia como uma variável termodinâmica importante. É ela que afirma para que sentido um processo termodinâmico ocorre espontaneamente.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Em aulas anteriores, trabalhamos com sistemas microscópicos (sólido de Einstein e o gás ideal monoatômico), onde introduzimos a grandeza entropia como uma variável termodinâmica importante. É ela que afirma para que sentido um processo termodinâmico ocorre espontaneamente.
- ❑ Na descrição desses estados microscópicos, utilizamos o formalismo da **Mecânica Estatística** num sistema conhecido como **ensemble microcanônico**.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Em aulas anteriores, trabalhamos com sistemas microscópicos (sólido de Einstein e o gás ideal monoatômico), onde introduzimos a grandeza entropia como uma variável termodinâmica importante. É ela que afirma para que sentido um processo termodinâmico ocorre espontaneamente.
- ❑ Na descrição desses estados microscópicos, utilizamos o formalismo da **Mecânica Estatística** num sistema conhecido como **ensemble microcanônico**. Trata-se de uma ferramenta poderosa, pois todas as propriedades termodinâmicas podem ser obtidas a partir dos primeiros princípios.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Em aulas anteriores, trabalhamos com sistemas microscópicos (sólido de Einstein e o gás ideal monoatômico), onde introduzimos a grandeza entropia como uma variável termodinâmica importante. É ela que afirma para que sentido um processo termodinâmico ocorre espontaneamente.
- ❑ Na descrição desses estados microscópicos, utilizamos o formalismo da **Mecânica Estatística** num sistema conhecido como **ensemble microcanônico**. Trata-se de uma ferramenta poderosa, pois todas as propriedades termodinâmicas podem ser obtidas a partir dos primeiros princípios. Mais especificamente, num ensemble microcanônico podemos escrever explicitamente a **multiplicidade** Ω de um dado macroestado, a qual fornece todas as quantidades termodinâmicas.

1) O fator de Boltzmann

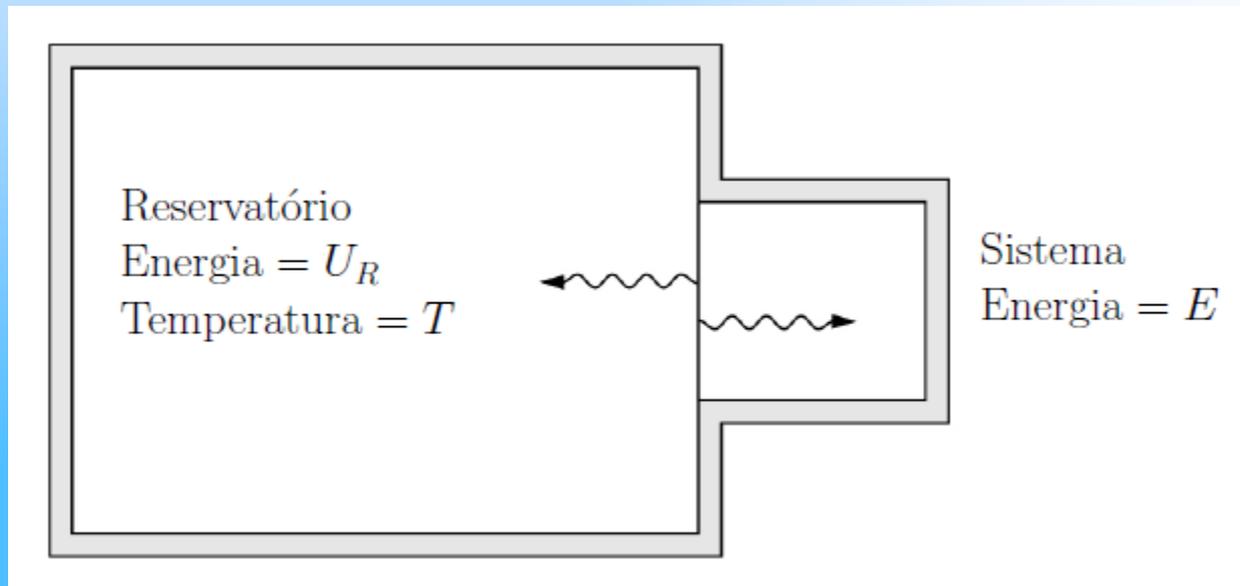
- ❑ Em aulas anteriores, trabalhamos com sistemas microscópicos (sólido de Einstein e o gás ideal monoatômico), onde introduzimos a grandeza entropia como uma variável termodinâmica importante. É ela que afirma para que sentido um processo termodinâmico ocorre espontaneamente.
- ❑ Na descrição desses estados microscópicos, utilizamos o formalismo da **Mecânica Estatística** num sistema conhecido como **ensemble microcanônico**. Trata-se de uma ferramenta poderosa, pois todas as propriedades termodinâmicas podem ser obtidas a partir dos primeiros princípios. Mais especificamente, num ensemble microcanônico podemos escrever explicitamente a **multiplicidade** Ω de um dado macroestado, a qual fornece todas as quantidades termodinâmicas.
- ❑ No entanto, o ensemble microcanônico possui duas limitações: ele descreve sistemas fechados, que não interagem com a vizinhança. Existem poucos sistemas com essas características na natureza.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ dificuldade matemática de se encontrar uma expressão exata para a multiplicidade.

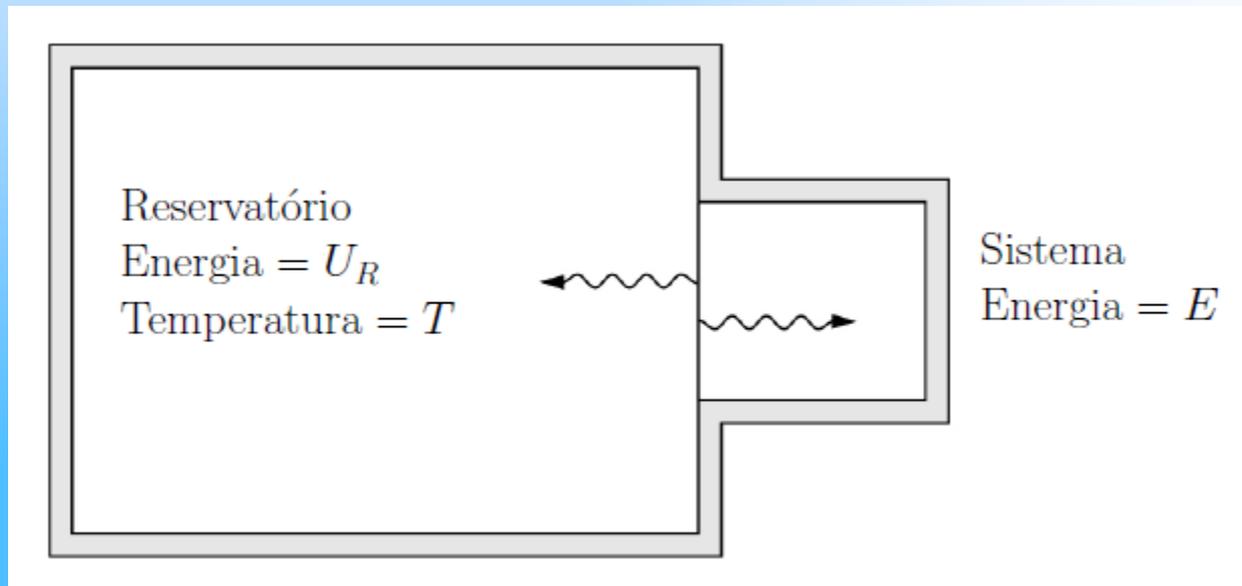
1) O fator de Boltzmann

- ❑ dificuldade matemática de se encontrar uma expressão exata para a multiplicidade.
- ❑ A seguir, vamos introduzir uma ferramenta bastante poderosa para descrever a probabilidade de se encontrar o sistema num dado microestado, quando o sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T .



1) O fator de Boltzmann

- ❑ dificuldade matemática de se encontrar uma expressão exata para a multiplicidade.
- ❑ A seguir, vamos introduzir uma ferramenta bastante poderosa para descrever a probabilidade de se encontrar o sistema num dado microestado, quando o sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T . Este tipo de sistema é conhecido como **ensemble canônico**.



1) O fator de Boltzmann

- ❑ Para se fazer uma descrição quantitativa, vamos trabalhar com um exemplo específico, o átomo de hidrogênio.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Para se fazer uma descrição quantitativa, vamos trabalhar com um exemplo específico, o átomo de hidrogênio.
 - Desprezando o spin, um determinado estado quântico é descrito pela função de onda $\psi(n, \ell, m)$, onde os números quânticos assumem os valores:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad \text{e} \quad m = -\ell, \dots, \ell.$$

1) O fator de Boltzmann

- Para se fazer uma descrição quantitativa, vamos trabalhar com um exemplo específico, o átomo de hidrogênio.
 - Desprezando o spin, um determinado estado quântico é descrito pela função de onda $\psi(n, \ell, m)$, onde os números quânticos assumem os valores:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad \text{e} \quad m = -\ell, \dots, \ell.$$

- A energia é dada aproximadamente por $E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Para se fazer uma descrição quantitativa, vamos trabalhar com um exemplo específico, o átomo de hidrogênio.
 - Desprezando o spin, um determinado estado quântico é descrito pela função de onda $\psi(n, \ell, m)$, onde os números quânticos assumem os valores:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad \text{e} \quad m = -\ell, \dots, \ell.$$

- A energia é dada aproximadamente por $E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$.
- ❑ Exceto pelo **estado fundamental**, cujo n é igual a 1, todos os outros estados são **degenerados**, ou seja, existe mais de um estado com a mesma energia.

1) O fator de Boltzmann

□ Para se fazer uma descrição quantitativa, vamos trabalhar com um exemplo específico, o átomo de hidrogênio.

- Desprezando o spin, um determinado estado quântico é descrito pela função de onda $\psi(n, \ell, m)$, onde os números quânticos assumem os valores:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad \text{e} \quad m = -\ell, \dots, \ell.$$

- A energia é dada aproximadamente por $E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$.

□ Exceto pelo **estado fundamental**, cujo n é igual a 1, todos os outros estados são **degenerados**, ou seja, existe mais de um estado com a mesma energia.

- Ex.: para $n = 2$, temos que $E_2 = -3,4 \text{ eV}$ e

$$\ell = 0 : m = 0$$

$$\ell = 1 : m = -1, 0, 1$$

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Para se fazer uma descrição quantitativa, vamos trabalhar com um exemplo específico, o átomo de hidrogênio.
 - Desprezando o spin, um determinado estado quântico é descrito pela função de onda $\psi(n, \ell, m)$, onde os números quânticos assumem os valores:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad \text{e} \quad m = -\ell, \dots, \ell.$$

- A energia é dada aproximadamente por $E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$.
- ❑ Exceto pelo **estado fundamental**, cujo n é igual a 1, todos os outros estados são **degenerados**, ou seja, existe mais de um estado com a mesma energia.
 - Ex.: para $n = 2$, temos que $E_2 = -3,4 \text{ eV}$ e

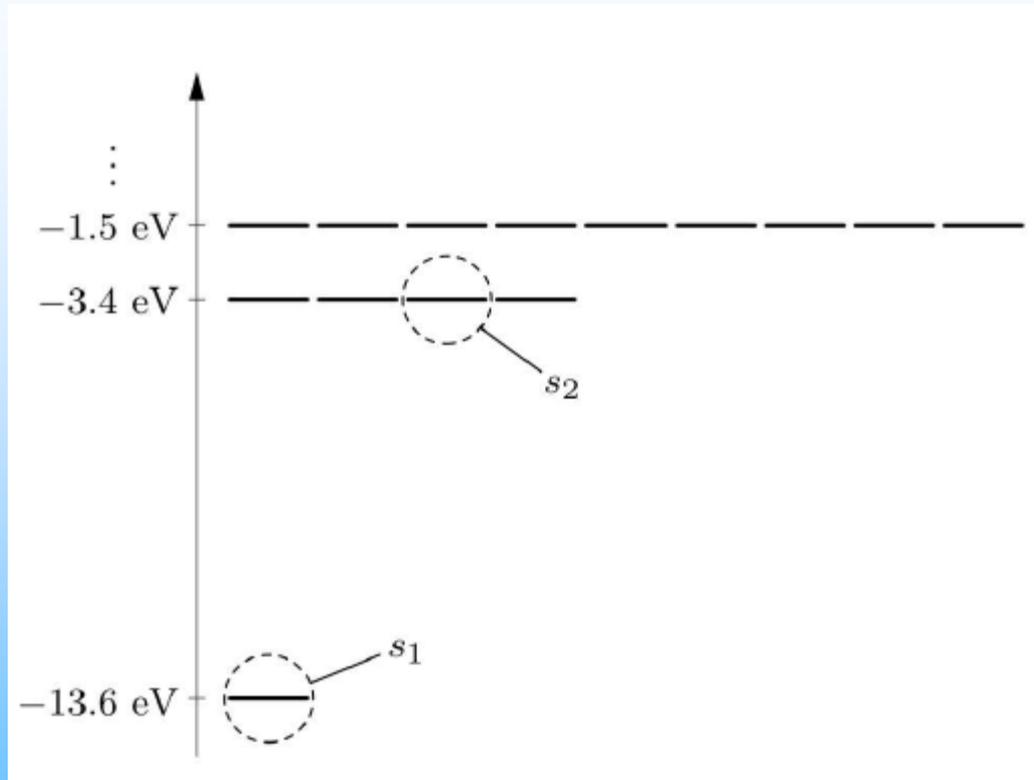
$$\ell = 0 : m = 0$$

$$\ell = 1 : m = -1, 0, 1$$

Portanto, temos 4 estados independentes com a mesma energia.

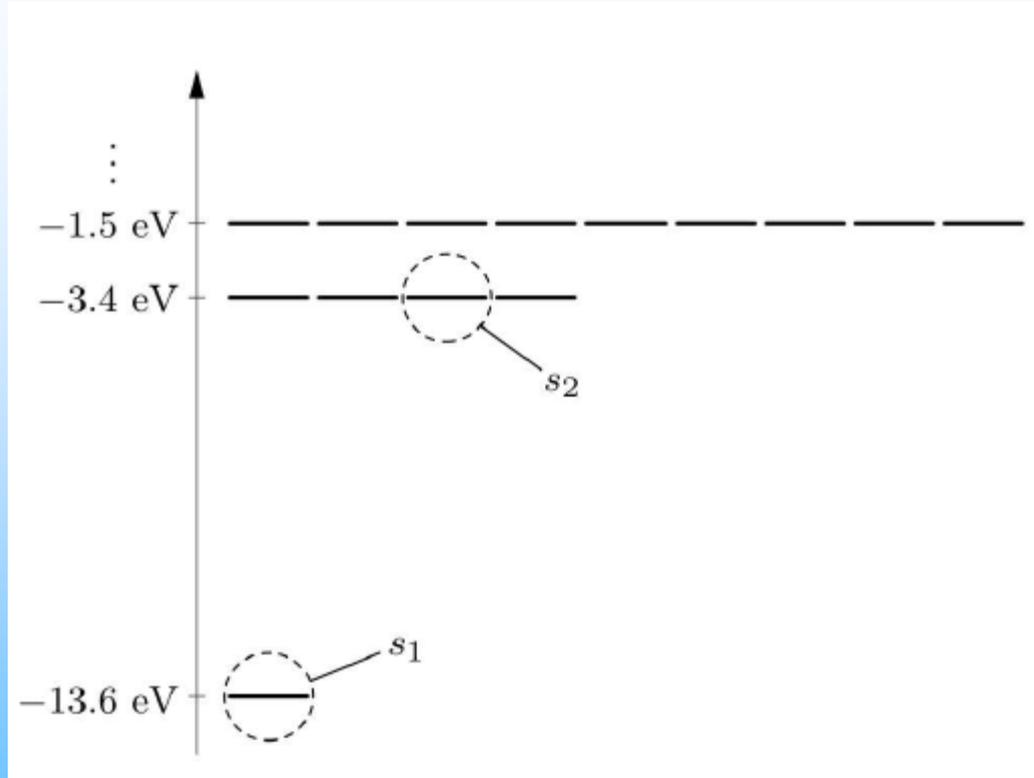
1) O fator de Boltzmann

□ A figura abaixo mostra os três primeiros níveis de energia:



1) O fator de Boltzmann

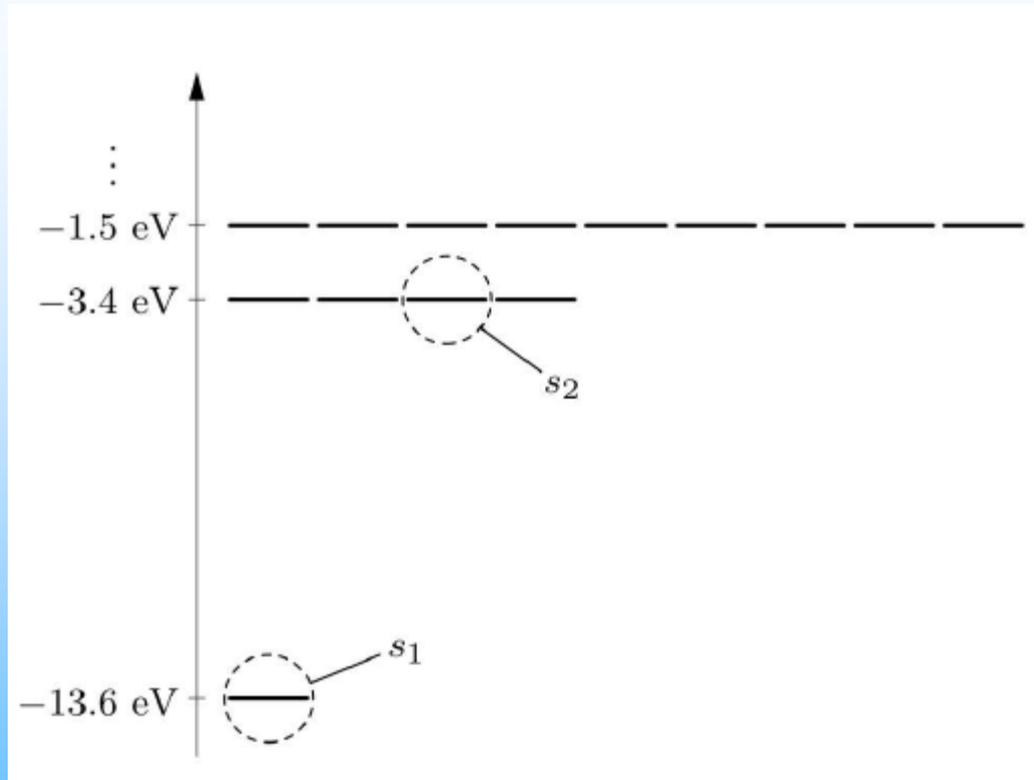
❑ A figura abaixo mostra os três primeiros níveis de energia:



❑ Cada um dos estados é considerado como sendo um microestado.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ A figura abaixo mostra os três primeiros níveis de energia:



- ❑ Cada um dos estados é considerado como sendo um microestado.
- ❑ Se o átomo estivesse completamente isolado, a sua energia seria fixa (n fixo) e todos os microestados com aquela energia seriam igualmente prováveis.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ No ensemble canônico, há a troca de energia de um átomo com uma grande quantidade de outros átomos, que por ora fazem parte de um reservatório térmico de temperatura T .

1) O fator de Boltzmann

- ❑ No ensemble canônico, há a troca de energia de um átomo com uma grande quantidade de outros átomos, que por ora fazem parte de um reservatório térmico de temperatura T .
- ❑ Neste caso, é concebível que o átomo possa ser encontrado em qualquer dos microestados, sendo que alguns serão mais prováveis do que outros (embora os microestados com a mesma energia ainda continuem sendo igualmente prováveis).

1) O fator de Boltzmann

- ❑ No ensemble canônico, há a troca de energia de um átomo com uma grande quantidade de outros átomos, que por ora fazem parte de um reservatório térmico de temperatura T .
- ❑ Neste caso, é concebível que o átomo possa ser encontrado em qualquer dos microestados, sendo que alguns serão mais prováveis do que outros (embora os microestados com a mesma energia ainda continuem sendo igualmente prováveis).
- ❑ Para facilitar a análise, vamos encontrar a razão de probabilidade entre dois microestados particulares – os estados s_1 e s_2 (veja figura na pág. anterior). Temos que as energias desses microestados são $E(s_1)$ e $E(s_2)$, enquanto que as probabilidades são $P(s_1)$ e $P(s_2)$.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ No ensemble canônico, há a troca de energia de um átomo com uma grande quantidade de outros átomos, que por ora fazem parte de um reservatório térmico de temperatura T .
- ❑ Neste caso, é concebível que o átomo possa ser encontrado em qualquer dos microestados, sendo que alguns serão mais prováveis do que outros (embora os microestados com a mesma energia ainda continuem sendo igualmente prováveis).
- ❑ Para facilitar a análise, vamos encontrar a razão de probabilidade entre dois microestados particulares – os estados s_1 e s_2 (veja figura na pág. anterior). Temos que as energias desses microestados são $E(s_1)$ e $E(s_2)$, enquanto que as probabilidades são $P(s_1)$ e $P(s_2)$.
- ❑ O átomo não se encontra isolado, mas o sistema átomo mais o reservatório está isolado. Portanto, todos os microestados do sistema composto são igualmente prováveis.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Se, por exemplo, o átomo estiver no estado s_1 , haverá um número grande de microestados possíveis para o reservatório, cuja multiplicidade será $\Omega_R(s_1)$.
Similarmente, temos a multiplicidade $\Omega_R(s_2)$ quando átomo estiver no estado s_2 .

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Se, por exemplo, o átomo estiver no estado s_1 , haverá um número grande de microestados possíveis para o reservatório, cuja multiplicidade será $\Omega_R(s_1)$.
Similarmente, temos a multiplicidade $\Omega_R(s_2)$ quando átomo estiver no estado s_2 .
- ❑ Como o sistema átomo + reservatório é isolado, temos que quanto menor a energia do átomo, maior vai ser a do reservatório.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Se, por exemplo, o átomo estiver no estado s_1 , haverá um número grande de microestados possíveis para o reservatório, cuja multiplicidade será $\Omega_R(s_1)$.
Similarmente, temos a multiplicidade $\Omega_R(s_2)$ quando átomo estiver no estado s_2 .
- ❑ Como o sistema átomo + reservatório é isolado, temos que quanto menor a energia do átomo, maior vai ser a do reservatório.
- ❑ No nosso exemplo, como $E(s_1) < E(s_2)$, tem-se que $\Omega_R(s_1) > \Omega_R(s_2)$. Como todos os microestados do sistema combinado é igualmente provável, tem-se que $P(s_i) \propto \Omega_R(s_i)$.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Se, por exemplo, o átomo estiver no estado s_1 , haverá um número grande de microestados possíveis para o reservatório, cuja multiplicidade será $\Omega_R(s_1)$. Similarmente, temos a multiplicidade $\Omega_R(s_2)$ quando átomo estiver no estado s_2 .
- ❑ Como o sistema átomo + reservatório é isolado, temos que quanto menor a energia do átomo, maior vai ser a do reservatório.
- ❑ No nosso exemplo, como $E(s_1) < E(s_2)$, tem-se que $\Omega_R(s_1) > \Omega_R(s_2)$. Como todos os microestados do sistema combinado são igualmente prováveis, tem-se que $P(s_i) \propto \Omega_R(s_i)$. Logo,

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{\Omega_R(s_2)}{\Omega_R(s_1)}$$

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Se, por exemplo, o átomo estiver no estado s_1 , haverá um número grande de microestados possíveis para o reservatório, cuja multiplicidade será $\Omega_R(s_1)$. Similarmente, temos a multiplicidade $\Omega_R(s_2)$ quando átomo estiver no estado s_2 .
- ❑ Como o sistema átomo + reservatório é isolado, temos que quanto menor a energia do átomo, maior vai ser a do reservatório.
- ❑ No nosso exemplo, como $E(s_1) < E(s_2)$, tem-se que $\Omega_R(s_1) > \Omega_R(s_2)$. Como todos os microestados do sistema combinado são igualmente prováveis, tem-se que $P(s_i) \propto \Omega_R(s_i)$. Logo,

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{\Omega_R(s_2)}{\Omega_R(s_1)}.$$

Em termos da entropia (lembre-se que $S = k \ln \Omega$)

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Se, por exemplo, o átomo estiver no estado s_1 , haverá um número grande de microestados possíveis para o reservatório, cuja multiplicidade será $\Omega_R(s_1)$. Similarmente, temos a multiplicidade $\Omega_R(s_2)$ quando átomo estiver no estado s_2 .
- ❑ Como o sistema átomo + reservatório é isolado, temos que quanto menor a energia do átomo, maior vai ser a do reservatório.
- ❑ No nosso exemplo, como $E(s_1) < E(s_2)$, tem-se que $\Omega_R(s_1) > \Omega_R(s_2)$. Como todos os microestados do sistema combinado são igualmente prováveis, tem-se que $P(s_i) \propto \Omega_R(s_i)$. Logo,

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{\Omega_R(s_2)}{\Omega_R(s_1)}.$$

Em termos da entropia (lembre-se que $S = k \ln \Omega$), a razão fica:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{S_R(s_2)/k}}{e^{S_R(s_1)/k}}$$

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Se, por exemplo, o átomo estiver no estado s_1 , haverá um número grande de microestados possíveis para o reservatório, cuja multiplicidade será $\Omega_R(s_1)$. Similarmente, temos a multiplicidade $\Omega_R(s_2)$ quando átomo estiver no estado s_2 .
- ❑ Como o sistema átomo + reservatório é isolado, temos que quanto menor a energia do átomo, maior vai ser a do reservatório.
- ❑ No nosso exemplo, como $E(s_1) < E(s_2)$, tem-se que $\Omega_R(s_1) > \Omega_R(s_2)$. Como todos os microestados do sistema combinado são igualmente prováveis, tem-se que $P(s_i) \propto \Omega_R(s_i)$. Logo,

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{\Omega_R(s_2)}{\Omega_R(s_1)}.$$

Em termos da entropia (lembre-se que $S = k \ln \Omega$), a razão fica:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{S_R(s_2)/k}}{e^{S_R(s_1)/k}} = e^{[S_R(s_2) - S_R(s_1)]/k}$$

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Se, por exemplo, o átomo estiver no estado s_1 , haverá um número grande de microestados possíveis para o reservatório, cuja multiplicidade será $\Omega_R(s_1)$. Similarmente, temos a multiplicidade $\Omega_R(s_2)$ quando átomo estiver no estado s_2 .
- ❑ Como o sistema átomo + reservatório é isolado, temos que quanto menor a energia do átomo, maior vai ser a do reservatório.
- ❑ No nosso exemplo, como $E(s_1) < E(s_2)$, tem-se que $\Omega_R(s_1) > \Omega_R(s_2)$. Como todos os microestados do sistema combinado são igualmente prováveis, tem-se que $P(s_i) \propto \Omega_R(s_i)$. Logo,

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{\Omega_R(s_2)}{\Omega_R(s_1)}.$$

Em termos da entropia (lembre-se que $S = k \ln \Omega$), a razão fica:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{S_R(s_2)/k}}{e^{S_R(s_1)/k}} = e^{[S_R(s_2) - S_R(s_1)]/k},$$

O último termo expressa a mudança de entropia do reservatório, quando o átomo sofre uma transição do estado 1 para o estado 2.

1) O fator de Boltzmann

□ De acordo com a identidade termodinâmica:

$$dS_R = \frac{1}{T} (dU_R + P dV_R - \mu dN_R)$$

1) O fator de Boltzmann

□ De acordo com a identidade termodinâmica:

$$dS_R = \frac{1}{T} (dU_R + P dV_R - \mu dN_R)$$

- Um sinal global deve ser adicionado se escrevermos dS_R em termos das variações das quantidades para o átomo ($dU_R = -dE$).

1) O fator de Boltzmann

□ De acordo com a identidade termodinâmica:

$$dS_R = \frac{1}{T} (dU_R + P dV_R - \mu dN_R)$$

- Um sinal global deve ser adicionado se escrevermos dS_R em termos das variações das quantidades para o átomo ($dU_R = -dE$);
- O termo $P dV_R$ (que é igual a $-P dV$) é geralmente desprezível: a mudança no volume do átomo (dV) é desprezível com a mudança na sua energia.

1) O fator de Boltzmann

□ De acordo com a identidade termodinâmica:

$$dS_R = \frac{1}{T} (dU_R + P dV_R - \mu dN_R)$$

- Um sinal global deve ser adicionado se escrevermos dS_R em termos das variações das quantidades para o átomo ($dU_R = -dE$);
- O termo $P dV_R$ (que é igual a $-P dV$) é geralmente desprezível: a mudança no volume do átomo (dV) é desprezível com a mudança na sua energia;
- O termo μdN_R é zero neste caso, pois o elétron sempre permanece no átomo. (embora haja absorção ou emissão de fótons na transição.)

1) O fator de Boltzmann

□ De acordo com a identidade termodinâmica:

$$dS_R = \frac{1}{T} (dU_R + P dV_R - \mu dN_R)$$

- Um sinal global deve ser adicionado se escrevermos dS_R em termos das variações das quantidades para o átomo ($dU_R = -dE$);
- O termo $P dV_R$ (que é igual a $-P dV$) é geralmente desprezível: a mudança no volume do átomo (dV) é desprezível com a mudança na sua energia;
- O termo μdN_R é zero neste caso, pois o elétron sempre permanece no átomo. (embora haja absorção ou emissão de fótons na transição.)

□ Temos portanto que:

$$S_R(s_2) - S_R(s_1)$$

1) O fator de Boltzmann

□ De acordo com a identidade termodinâmica:

$$dS_R = \frac{1}{T} (dU_R + PdV_R - \mu dN_R)$$

- Um sinal global deve ser adicionado se escrevermos dS_R em termos das variações das quantidades para o átomo ($dU_R = -dE$);
- O termo PdV_R (que é igual a $-PdV$) é geralmente desprezível: a mudança no volume do átomo (dV) é desprezível com a mudança na sua energia;
- O termo μdN_R é zero neste caso, pois o elétron sempre permanece no átomo. (embora haja absorção ou emissão de fótons na transição.)

□ Temos portanto que:

$$S_R(s_2) - S_R(s_1) = \frac{1}{T} [U_R(s_2) - U_R(s_1)]$$

1) O fator de Boltzmann

□ De acordo com a identidade termodinâmica:

$$dS_R = \frac{1}{T} (dU_R + P dV_R - \mu dN_R)$$

- Um sinal global deve ser adicionado se escrevermos dS_R em termos das variações das quantidades para o átomo ($dU_R = -dE$);
- O termo $P dV_R$ (que é igual a $-P dV$) é geralmente desprezível: a mudança no volume do átomo (dV) é desprezível com a mudança na sua energia;
- O termo μdN_R é zero neste caso, pois o elétron sempre permanece no átomo. (embora haja absorção ou emissão de fótons na transição.)

□ Temos portanto que:

$$S_R(s_2) - S_R(s_1) = \frac{1}{T} [U_R(s_2) - U_R(s_1)] = -\frac{1}{T} [E(s_2) - E(s_1)].$$

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Substituindo a expressão acima na razão entre as probabilidades

1) O fator de Boltzmann

□ Substituindo a expressão acima na razão entre as probabilidades, obtemos:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = e^{-[E(s_2) - E(s_1)]/kT}$$

1) O fator de Boltzmann

□ Substituindo a expressão acima na razão entre as probabilidades, obtemos:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = e^{-[E(s_2)-E(s_1)]/kT} = \frac{e^{-E(s_2)/kT}}{e^{-E(s_1)/kT}}$$

1) O fator de Boltzmann

□ Substituindo a expressão acima na razão entre as probabilidades, obtemos:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = e^{-[E(s_2)-E(s_1)]/kT} = \frac{e^{-E(s_2)/kT}}{e^{-E(s_1)/kT}},$$

onde cada um dos fatores exponenciais é chamado de **fator de Boltzmann**:

1) O fator de Boltzmann

□ Substituindo a expressão acima na razão entre as probabilidades, obtemos:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = e^{-[E(s_2) - E(s_1)]/kT} = \frac{e^{-E(s_2)/kT}}{e^{-E(s_1)/kT}},$$

onde cada um dos fatores exponenciais é chamado de **fator de Boltzmann**:

$$\text{fator de Boltzmann} = e^{-E(s)/kT}$$

1) O fator de Boltzmann

□ Substituindo a expressão acima na razão entre as probabilidades, obtemos:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = e^{-[E(s_2)-E(s_1)]/kT} = \frac{e^{-E(s_2)/kT}}{e^{-E(s_1)/kT}},$$

onde cada um dos fatores exponenciais é chamado de **fator de Boltzmann**:

$$\text{fator de Boltzmann} = e^{-E(s)/kT}.$$

□ Temos, portanto, que:

$$\frac{P(s_2)}{e^{-E(s_2)/kT}} = \frac{P(s_1)}{e^{-E(s_1)/kT}}$$

1) O fator de Boltzmann

□ Substituindo a expressão acima na razão entre as probabilidades, obtemos:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = e^{-[E(s_2)-E(s_1)]/kT} = \frac{e^{-E(s_2)/kT}}{e^{-E(s_1)/kT}},$$

onde cada um dos fatores exponenciais é chamado de **fator de Boltzmann**:

$$\text{fator de Boltzmann} = e^{-E(s)/kT}.$$

□ Temos, portanto, que:

$$\frac{P(s_2)}{e^{-E(s_2)/kT}} = \frac{P(s_1)}{e^{-E(s_1)/kT}},$$

como o lado esquerdo só depende de s_2 e o lado direito só de s_1 , a razão deve ser uma constante, a qual designaremos como $1/Z$.

1) O fator de Boltzmann

□ Finalmente, obtemos a probabilidade do átomo se encontrar num dado estado s :

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT}$$

1) O fator de Boltzmann

□ Finalmente, obtemos a probabilidade do átomo se encontrar num dado estado s :

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT},$$

que é conhecida como sendo a **distribuição de Boltzmann** ou **distribuição canônica**.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Finalmente, obtemos a probabilidade do átomo se encontrar num dado estado s :

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT},$$

que é conhecida como sendo a **distribuição de Boltzmann** ou **distribuição canônica**.

- ❑ Para facilitar a interpretação da equação acima, vamos fazer:

$$E(s) \rightarrow E(s) + 13,6 \text{ eV}$$

tal que o estado fundamental do átomo terá agora energia zero.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ Finalmente, obtemos a probabilidade do átomo se encontrar num dado estado s :

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT},$$

que é conhecida como sendo a **distribuição de Boltzmann** ou **distribuição canônica**.

- ❑ Para facilitar a interpretação da equação acima, vamos fazer:

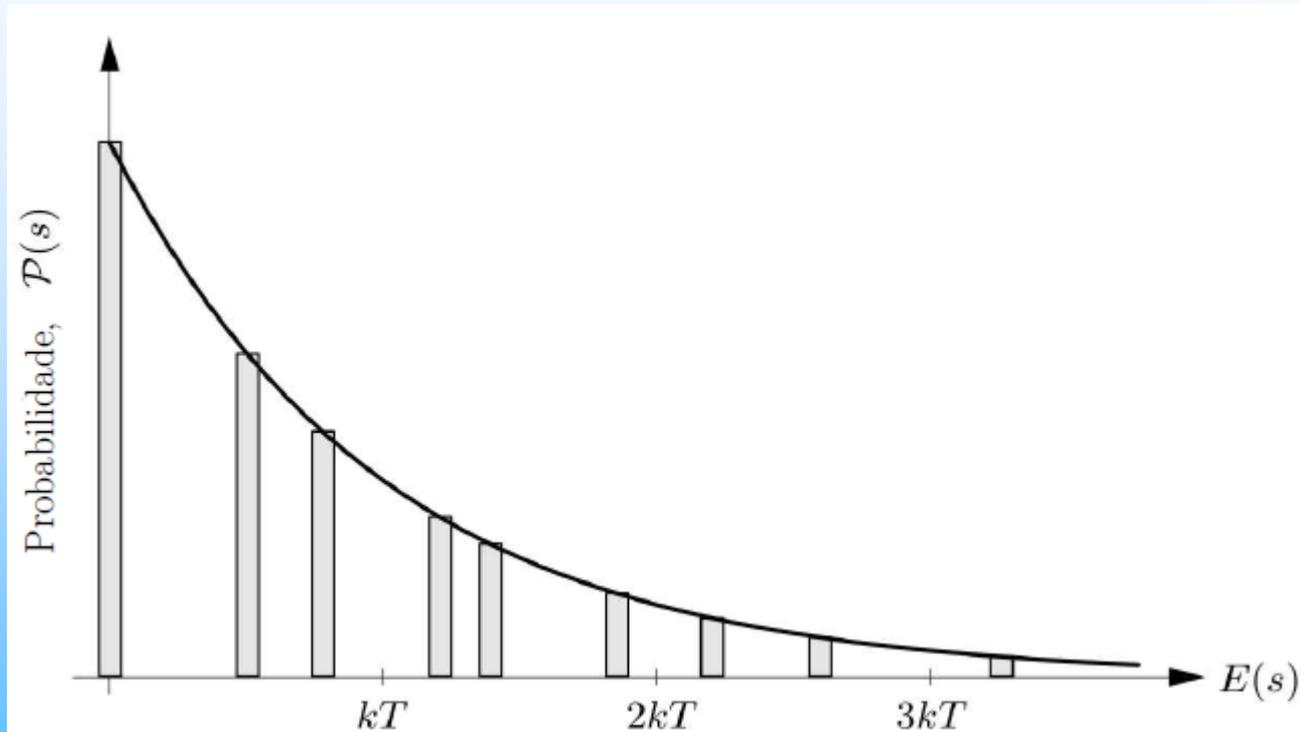
$$E(s) \rightarrow E(s) + 13,6 \text{ eV}$$

tal que o estado fundamental do átomo terá agora energia zero.

- Conforme será visto adiante, como Z também terá um termo exponencial extra $e^{-13,6 \text{ eV}/kT}$, as probabilidades dos estados continuam as mesmas.

1) O fator de Boltzmann

- ❑ O gráfico abaixo mostra a curva da distribuição de Boltzmann.



2) A função de partição

2) A função de partição

- ❑ Lembrando que a *probabilidade total* de se encontrar o átomo em algum estado é igual a 1

2) A função de partição

- Lembrando que a *probabilidade total* de se encontrar o átomo em algum estado é igual a 1, temos que:

$$1 = \sum_s P(s)$$

2) A função de partição

- Lembrando que a *probabilidade total* de se encontrar o átomo em algum estado é igual a 1, temos que:

$$1 = \sum_s P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

2) A função de partição

- Lembrando que a *probabilidade total* de se encontrar o átomo em algum estado é igual a 1, temos que:

$$1 = \sum_s P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

Portanto,

$$Z = \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

2) A função de partição

- Lembrando que a *probabilidade total* de se encontrar o átomo em algum estado é igual a 1, temos que:

$$1 = \sum_s P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

Portanto,

$$Z = \sum_s e^{-E(s)/kT},$$

que é a soma de todos os fatores de Boltzmann.

2) A função de partição

- Lembrando que a *probabilidade total* de se encontrar o átomo em algum estado é igual a 1, temos que:

$$1 = \sum_s P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

Portanto,

$$Z = \sum_s e^{-E(s)/kT},$$

que é a soma de todos os fatores de Boltzmann.

- Trata-se de uma série que pode conter infinitos termos. Sem uma expressão matemática fechada, em princípio não teria como avaliá-la.

2) A função de partição

- Lembrando que a *probabilidade total* de se encontrar o átomo em algum estado é igual a 1, temos que:

$$1 = \sum_s P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

Portanto,

$$Z = \sum_s e^{-E(s)/kT},$$

que é a soma de todos os fatores de Boltzmann.

- Trata-se de uma série que pode conter infinitos termos. Sem uma expressão matemática fechada, em princípio não teria como avaliá-la. No entanto, para muitas situações, os termos da série caem muito rapidamente ($E(s) \gg kT$) e portanto a soma pode ser truncada com um número finito de termos.

2) A função de partição

- Lembrando que a *probabilidade total* de se encontrar o átomo em algum estado é igual a 1, temos que:

$$1 = \sum_s P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

Portanto,

$$Z = \sum_s e^{-E(s)/kT} ,$$

que é a soma de todos os fatores de Boltzmann.

- Trata-se de uma série que pode conter infinitos termos. Sem uma expressão matemática fechada, em princípio não teria como avaliá-la. No entanto, para muitas situações, os termos da série caem muito rapidamente ($E(s) \gg kT$) e portanto a soma pode ser truncada com um número finito de termos.
- Z é chamada de **função de partição**. Observe que ela é constante no sentido de que não depende do estado s do sistema, mas depende da temperatura.

2) A função de partição

- ❑ Sendo Z a soma de fatores de Boltzmann, essencialmente ele conta o número de estados ao átomo, levando-se em conta a probabilidade de cada um desses estados. Por conta disto, a função de partição é análoga a Ω .

2) A função de partição

- ❑ Sendo Z a soma de fatores de Boltzmann, essencialmente ele conta o número de estados ao átomo, levando-se em conta a probabilidade de cada um desses estados. Por conta disto, a função de partição é análoga a Ω .
- ❑ Para baixas temperaturas, $Z \approx 1$, enquanto a altas temperaturas, Z é um número muito grande.

2) A função de partição - Excitação térmica de átomos

□ Sejam átomos de hidrogênio na superfície do Sol a $T = 5800$ K:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-[E_2 - E_1]/kT}.$$

2) A função de partição - Excitação térmica de átomos

□ Sejam átomos de hidrogênio na superfície do Sol a $T = 5800$ K:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-[E_2 - E_1]/kT}.$$

□ No átomo de hidrogênio: $E_2 - E_1 = 10,2$ eV

2) A função de partição - Excitação térmica de átomos

□ Sejam átomos de hidrogênio na superfície do Sol a $T = 5800$ K:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-[E_2 - E_1]/kT}.$$

□ No átomo de hidrogênio: $E_2 - E_1 = 10,2$ eV, enquanto que
 $kT = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/K \cdot 5800 K

2) A função de partição - Excitação térmica de átomos

□ Sejam átomos de hidrogênio na superfície do Sol a $T = 5800$ K:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-[E_2 - E_1]/kT}.$$

□ No átomo de hidrogênio: $E_2 - E_1 = 10,2$ eV, enquanto que
 $kT = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \cdot 5800 \text{ K} = 0,50 \text{ eV}$

2) A função de partição - Excitação térmica de átomos

□ Sejam átomos de hidrogênio na superfície do Sol a $T = 5800$ K:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-[E_2 - E_1]/kT}.$$

□ No átomo de hidrogênio: $E_2 - E_1 = 10,2$ eV, enquanto que
 $kT = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \cdot 5800 \text{ K} = 0,50 \text{ eV}$
 $\Rightarrow e^{-20,4} = 1,4 \times 10^{-9}$

2) A função de partição - Excitação térmica de átomos

□ Sejam átomos de hidrogênio na superfície do Sol a $T = 5800$ K:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-[E_2 - E_1]/kT}.$$

□ No átomo de hidrogênio: $E_2 - E_1 = 10,2$ eV, enquanto que
 $kT = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \cdot 5800 \text{ K} = 0,50 \text{ eV}$
 $\Rightarrow e^{-20,4} = 1,4 \times 10^{-9}$, para cada 1 dos 4 estados degenerados, então:

2) A função de partição - Excitação térmica de átomos

□ Sejam átomos de hidrogênio na superfície do Sol a $T = 5800$ K:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-[E_2 - E_1]/kT}.$$

□ No átomo de hidrogênio: $E_2 - E_1 = 10,2$ eV, enquanto que
 $kT = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/K \cdot 5800 K = 0,50 eV
 $\Rightarrow e^{-20,4} = 1,4 \times 10^{-9}$, para cada 1 dos 4 estados degenerados, então:
 $\Rightarrow 4 \times 1,4 \times 10^{-9}$

2) A função de partição - Excitação térmica de átomos

□ Sejam átomos de hidrogênio na superfície do Sol a $T = 5800$ K:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-[E_2 - E_1]/kT}.$$

□ No átomo de hidrogênio: $E_2 - E_1 = 10,2$ eV, enquanto que
 $kT = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/K \cdot 5800 K = 0,50 eV
 $\Rightarrow e^{-20,4} = 1,4 \times 10^{-9}$, para cada 1 dos 4 estados degenerados, então:
 $\Rightarrow 4 \times 1,4 \times 10^{-9} = 5,6 \times 10^{-9}$.

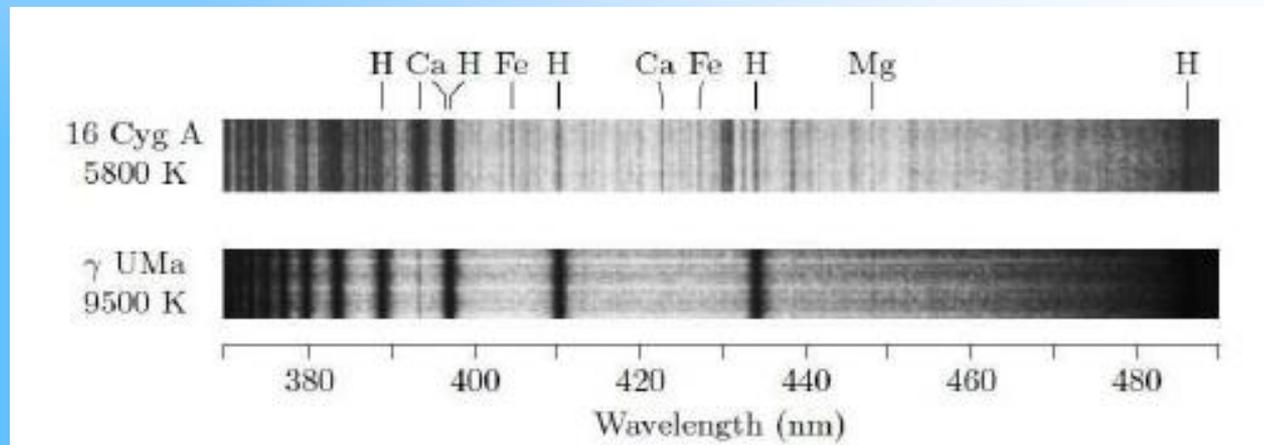
2) A função de partição - Excitação térmica de átomos

- Sejam átomos de hidrogênio na superfície do Sol a $T = 5800$ K:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-[E_2 - E_1]/kT}.$$

- No átomo de hidrogênio: $E_2 - E_1 = 10,2$ eV, enquanto que
 $kT = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \cdot 5800 \text{ K} = 0,50 \text{ eV}$
 $\Rightarrow e^{-20,4} = 1,4 \times 10^{-9}$, para cada 1 dos 4 estados degenerados, então:
 $\Rightarrow 4 \times 1,4 \times 10^{-9} = 5,6 \times 10^{-9}$.

- Série de Balmer:



Problemas: seções 1 e 2

PEF-112-Mecânica Estatística

Prof. Marcelo Leigui

Lista de Exercícios 7

Estatística de Boltzmann

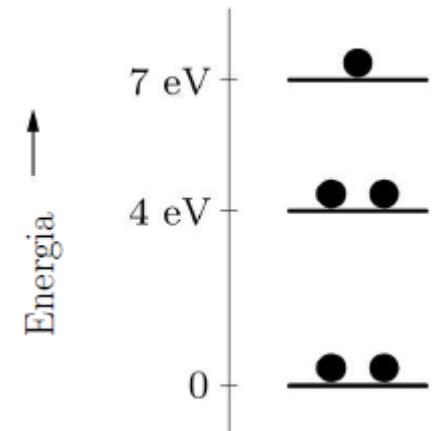
1. Prove que a probabilidade de se encontrar um átomo em qualquer nível particular de energia é dada por $P(E) = (1/Z)e^{-F/kT}$, onde $F = E - TS$ e S é a entropia de um nível, calculada por k vezes o logaritmo do número de estados degenerados daquele nível.
2. Considere um átomo hipotético com apenas 2 estados, um fundamental e um excitado com energia 2 eV. Faça um gráfico da função de partição em função da temperatura, avaliando-a numericamente para $T = 300$ K, $T = 3.000$ K e $T = 30.000$ K.
3. Calcule a probabilidade, relativa ao nível fundamental, de um átomo de hidrogênio ser encontrado no primeiro estado excitado:
 - (a) À temperatura ambiente;
 - (b) Na superfície do Sol, à $T = 5800$ K;
 - (c) Na superfície de uma estrela , à $T = 9500$ K.

Não deixe de levar em conta a degenerescência.

3) Valores médios

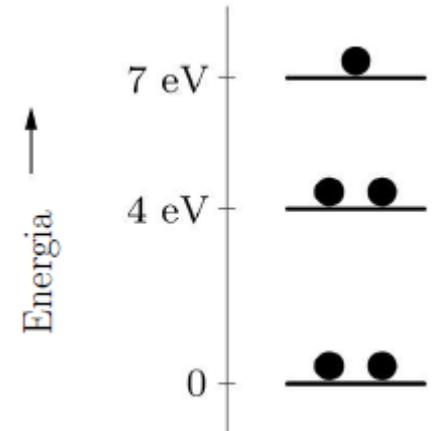
3) Valores médios

- ❑ Vamos supor que um determinado átomo possui apenas três estados possíveis: estados com as energias 0 eV (estado fundamental), 4 eV e 7 eV. Se o sistema for composto por 5 átomos, sendo que dois se encontram com energia 0 eV, dois com 4 eV e um quinto com energia 7 eV



3) Valores médios

- Vamos supor que um determinado átomo possui apenas três estados possíveis: estados com as energias 0 eV (estado fundamental), 4 eV e 7 eV. Se o sistema for composto por 5 átomos, sendo que dois se encontram com energia 0 eV, dois com 4 eV e um quinto com energia 7 eV, qual deve ser a energia média dos átomos?

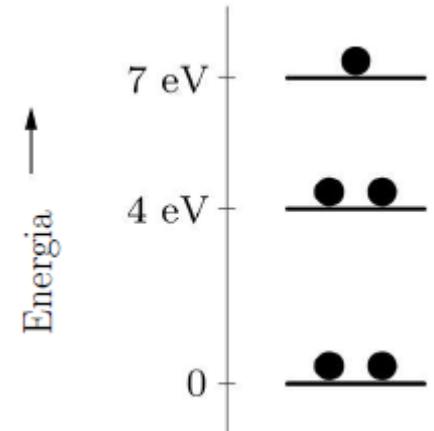


3) Valores médios

- Vamos supor que um determinado átomo possui apenas três estados possíveis: estados com as energias 0 eV (estado fundamental), 4 eV e 7 eV. Se o sistema for composto por 5 átomos, sendo que dois se encontram com energia 0 eV, dois com 4 eV e um quinto com energia 7 eV, qual deve ser a energia média dos átomos?

Temos que:

$$\bar{E} = \frac{(0 \text{ eV}) \cdot 2 + (4 \text{ eV}) \cdot 2 + (7 \text{ eV}) \cdot 1}{5}$$

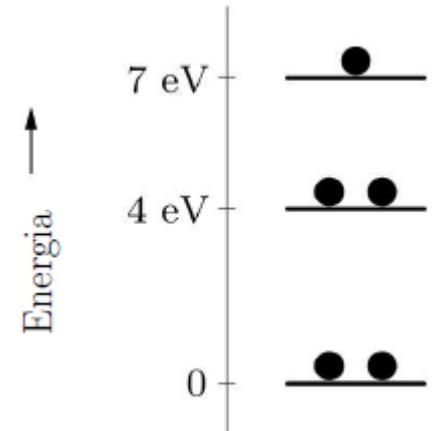


3) Valores médios

- Vamos supor que um determinado átomo possui apenas três estados possíveis: estados com as energias 0 eV (estado fundamental), 4 eV e 7 eV. Se o sistema for composto por 5 átomos, sendo que dois se encontram com energia 0 eV, dois com 4 eV e um quinto com energia 7 eV, qual deve ser a energia média dos átomos?

Temos que:

$$\bar{E} = \frac{(0 \text{ eV}) \cdot 2 + (4 \text{ eV}) \cdot 2 + (7 \text{ eV}) \cdot 1}{5} = 3 \text{ eV}$$

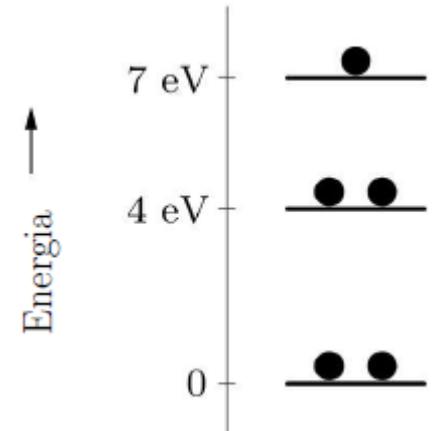


3) Valores médios

- ❑ Vamos supor que um determinado átomo possui apenas três estados possíveis: estados com as energias 0 eV (estado fundamental), 4 eV e 7 eV. Se o sistema for composto por 5 átomos, sendo que dois se encontram com energia 0 eV, dois com 4 eV e um quinto com energia 7 eV, qual deve ser a energia média dos átomos?

Temos que:

$$\bar{E} = \frac{(0 \text{ eV}) \cdot 2 + (4 \text{ eV}) \cdot 2 + (7 \text{ eV}) \cdot 1}{5} = 3 \text{ eV}$$



- ❑ Por outro lado, poderíamos ter escrito da seguinte forma:

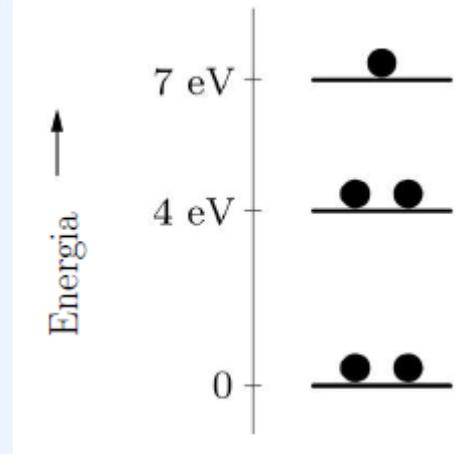
$$\bar{E} = (0 \text{ eV}) \cdot \frac{2}{5} + (4 \text{ eV}) \cdot \frac{2}{5} + (7 \text{ eV}) \cdot \frac{1}{5} = 3 \text{ eV}$$

3) Valores médios

- ❑ Vamos supor que um determinado átomo possui apenas três estados possíveis: estados com as energias 0 eV (estado fundamental), 4 eV e 7 eV. Se o sistema for composto por 5 átomos, sendo que dois se encontram com energia 0 eV, dois com 4 eV e um quinto com energia 7 eV, qual deve ser a energia média dos átomos?

Temos que:

$$\bar{E} = \frac{(0 \text{ eV}) \cdot 2 + (4 \text{ eV}) \cdot 2 + (7 \text{ eV}) \cdot 1}{5} = 3 \text{ eV}$$



- ❑ Por outro lado, poderíamos ter escrito da seguinte forma:

$$\bar{E} = (0 \text{ eV}) \cdot \frac{2}{5} + (4 \text{ eV}) \cdot \frac{2}{5} + (7 \text{ eV}) \cdot \frac{1}{5} = 3 \text{ eV}$$

- ❑ Na expressão acima, cada energia é multiplicada pela probabilidade daquele estado ocorrer. Assim, os fatores $\frac{2}{5}$, $\frac{2}{5}$ e $\frac{1}{5}$ dão as probabilidades de se ter os estados com as energias, 0 eV, 4 eV e 7 eV, respectivamente.

3) Valores médios

- ❑ Esse raciocínio pode ser estendido para um sistema grande com N átomos e $N(s)$ número de átomos em um estado particular s .

3) Valores médios

- Esse raciocínio pode ser estendido para um sistema grande com N átomos e $N(s)$ número de átomos em um estado particular s . Neste caso, a energia média do sistema é

$$\bar{E} = \frac{\sum_s E(s)N(s)}{N}$$

3) Valores médios

- Esse raciocínio pode ser estendido para um sistema grande com N átomos e $N(s)$ número de átomos em um estado particular s . Neste caso, a energia média do sistema é

$$\bar{E} = \frac{\sum_s E(s)N(s)}{N} = \sum_s E(s) \frac{N(s)}{N}$$

3) Valores médios

- Esse raciocínio pode ser estendido para um sistema grande com N átomos e $N(s)$ número de átomos em um estado particular s . Neste caso, a energia média do sistema é

$$\bar{E} = \frac{\sum_s E(s)N(s)}{N} = \sum_s E(s) \frac{N(s)}{N} = \sum_s E(s)P(s)$$

3) Valores médios

- Esse raciocínio pode ser estendido para um sistema grande com N átomos e $N(s)$ número de átomos em um estado particular s . Neste caso, a energia média do sistema é

$$\bar{E} = \frac{\sum_s E(s)N(s)}{N} = \sum_s E(s) \frac{N(s)}{N} = \sum_s E(s)P(s),$$

onde $P(s)$ é a probabilidade de se encontrar o sistema no estado s .

3) Valores médios

- ❑ Esse raciocínio pode ser estendido para um sistema grande com N átomos e $N(s)$ número de átomos em um estado particular s . Neste caso, a energia média do sistema é

$$\bar{E} = \frac{\sum_s E(s)N(s)}{N} = \sum_s E(s) \frac{N(s)}{N} = \sum_s E(s)P(s),$$

onde $P(s)$ é a probabilidade de se encontrar o sistema no estado s .

- ❑ No ensemble canônico, $P(s)$ é a distribuição de Boltzmann.

3) Valores médios

- Esse raciocínio pode ser estendido para um sistema grande com N átomos e $N(s)$ número de átomos em um estado particular s . Neste caso, a energia média do sistema é

$$\bar{E} = \frac{\sum_s E(s)N(s)}{N} = \sum_s E(s) \frac{N(s)}{N} = \sum_s E(s)P(s),$$

onde $P(s)$ é a probabilidade de se encontrar o sistema no estado s .

- No ensemble canônico, $P(s)$ é a distribuição de Boltzmann.

Logo, fazendo $\beta \equiv 1/kT$,

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_s E(s) e^{-\beta E(s)}.$$

3) Valores médios

- O valor médio de qualquer variável pode ser calculado exatamente da mesma forma da expressão anterior. Se X é função de s , tem-se que

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s)$$

3) Valores médios

- O valor médio de qualquer variável pode ser calculado exatamente da mesma forma da expressão anterior. Se X é função de s , tem-se que

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s)e^{-\beta E(s)}$$

3) Valores médios

- O valor médio de qualquer variável pode ser calculado exatamente da mesma forma da expressão anterior. Se X é função de s , tem-se que

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s)e^{-\beta E(s)}$$

- Um aspecto interessante da média é que ela é aditiva: a média da energia total de dois átomos é a soma das médias individuais:

$$\overline{E_{tot}} = \overline{E_A} + \overline{E_B}$$

3) Valores médios

- O valor médio de qualquer variável pode ser calculado exatamente da mesma forma da expressão anterior. Se X é função de s , tem-se que

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s)e^{-\beta E(s)}$$

- Um aspecto interessante da média é que ela é aditiva: a média da energia total de dois átomos é a soma das médias individuais:

$$\overline{E_{tot}} = \overline{E_A + E_B} = \overline{E_A} + \overline{E_B}$$

3) Valores médios

- ❑ O valor médio de qualquer variável pode ser calculado exatamente da mesma forma da expressão anterior. Se X é função de s , tem-se que

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s)e^{-\beta E(s)}$$

- ❑ Um aspecto interessante da média é que ela é aditiva: a média da energia total de dois átomos é a soma das médias individuais:

$$\overline{E_{tot}} = \overline{E_A + E_B} = \overline{E_A} + \overline{E_B}$$

- ❑ Segue dessa propriedade que para uma coleção de N átomos idênticos, a energia total do sistema é

$$U = \overline{E_A + E_B + \dots + E_N}$$

3) Valores médios

- ❑ O valor médio de qualquer variável pode ser calculado exatamente da mesma forma da expressão anterior. Se X é função de s , tem-se que

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s)e^{-\beta E(s)}$$

- ❑ Um aspecto interessante da média é que ela é aditiva: a média da energia total de dois átomos é a soma das médias individuais:

$$\overline{E_{tot}} = \overline{E_A + E_B} = \overline{E_A} + \overline{E_B}$$

- ❑ Segue dessa propriedade que para uma coleção de N átomos idênticos, a energia total do sistema é

$$U = \overline{E_A + E_B + \dots + E_N} = \overline{E_A} + \overline{E_B} + \dots + \overline{E_N}$$

3) Valores médios

- ❑ O valor médio de qualquer variável pode ser calculado exatamente da mesma forma da expressão anterior. Se X é função de s , tem-se que

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s)e^{-\beta E(s)}$$

- ❑ Um aspecto interessante da média é que ela é aditiva: a média da energia total de dois átomos é a soma das médias individuais:

$$\overline{E_{tot}} = \overline{E_A + E_B} = \overline{E_A} + \overline{E_B}$$

- ❑ Segue dessa propriedade que para uma coleção de N átomos idênticos, a energia total do sistema é

$$U = \overline{E_A + E_B + \dots + E_N} = \overline{E_A} + \overline{E_B} + \dots + \overline{E_N} = N\bar{E}$$

3) Valores médios

- ❑ O valor médio de qualquer variável pode ser calculado exatamente da mesma forma da expressão anterior. Se X é função de s , tem-se que

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s)e^{-\beta E(s)}$$

- ❑ Um aspecto interessante da média é que ela é aditiva: a média da energia total de dois átomos é a soma das médias individuais:

$$\overline{E_{tot}} = \overline{E_A + E_B} = \overline{E_A} + \overline{E_B}$$

- ❑ Segue dessa propriedade que para uma coleção de N átomos idênticos, a energia total do sistema é

$$U = \overline{E_A + E_B + \dots + E_N} = \overline{E_A} + \overline{E_B} + \dots + \overline{E_N} = N\bar{E}$$

- ❑ Em princípio, o lado direito da equação acima é uma energia média. Contudo, para N grande, U de fato é a energia do sistema, pois as flutuações serão desprezíveis.

3) Valores médios - problema

4. Prove que, para um sistema em equilíbrio com um reservatório à temperatura T , o valor médio da energia é:

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

onde $\beta = 1/kT$.

4) Teorema da equipartição

4) Teorema da equipartição

□ Na Aula 1, enunciamos o **teorema de equipartição de energia**, a saber,

“A uma temperatura T , a energia média de qualquer grau de liberdade quadrático é $\frac{1}{2}kT$ ”

4) Teorema da equipartição

□ Na Aula 1, enunciamos o **teorema de equipartição de energia**, a saber,

“A uma temperatura T , a energia média de qualquer grau de liberdade quadrático é $\frac{1}{2}kT$ ”

□ Vamos provar o teorema utilizando o fator de Boltzmann. O teorema é válido para sistemas cuja energia é da forma

$$E(q) = cq^2$$

4) Teorema da equipartição

□ Na Aula 1, enunciamos o **teorema de equipartição de energia**, a saber,

“A uma temperatura T , a energia média de qualquer grau de liberdade quadrático é $\frac{1}{2}kT$ ”

□ Vamos provar o teorema utilizando o fator de Boltzmann. O teorema é válido para sistemas cuja energia é da forma

$$E(q) = cq^2,$$

onde c é uma constante e q é qualquer variável de coordenada ou momento, como x , p_x ou L_x .

4) Teorema da equipartição

□ Na Aula 1, enunciamos o **teorema de equipartição de energia**, a saber,

“A uma temperatura T , a energia média de qualquer grau de liberdade quadrático é $\frac{1}{2}kT$ ”

□ Vamos provar o teorema utilizando o fator de Boltzmann. O teorema é válido para sistemas cuja energia é da forma

$$E(q) = cq^2,$$

onde c é uma constante e q é qualquer variável de coordenada ou momento, como x , p_x ou L_x .

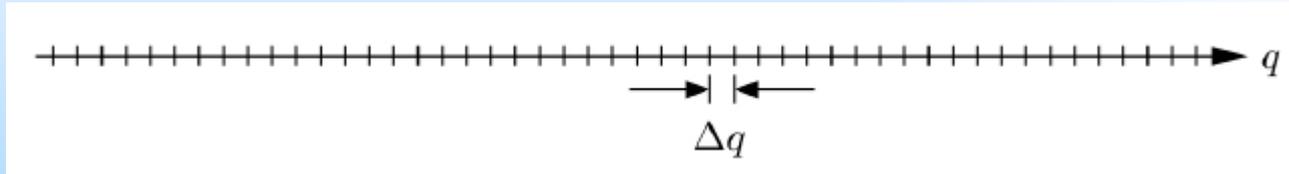
□ Vamos assumir, por simplicidade, que o sistema só apresenta um grau de liberdade e que ele se encontra em equilíbrio térmico com o reservatório, a uma temperatura T .

4) Teorema da equipartição

- Na descrição clássica do sistema, cada valor atribuído a q corresponde a um estado. Como ele é contínuo, vamos utilizar um artifício matemático para “contar” os diferentes estados:

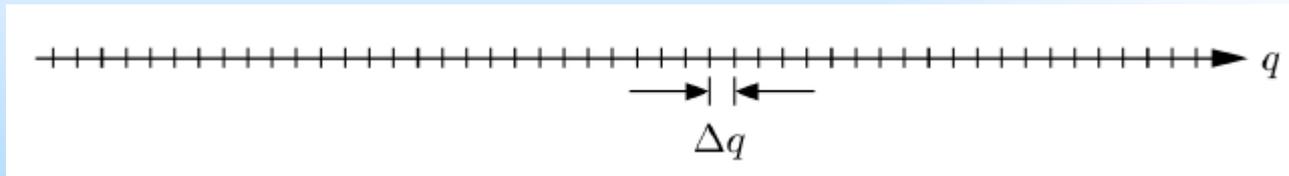
4) Teorema da equipartição

- Na descrição clássica do sistema, cada valor atribuído a q corresponde a um estado. Como ele é contínuo, vamos utilizar um artifício matemático para “contar” os diferentes estados:
 - Vamos assumir que os estados são discretos, separados por uma quantidade Δq , conforme mostra a figura abaixo:



4) Teorema da equipartição

- Na descrição clássica do sistema, cada valor atribuído a q corresponde a um estado. Como ele é contínuo, vamos utilizar um artifício matemático para “contar” os diferentes estados:
 - Vamos assumir que os estados são discretos, separados por uma quantidade Δq , conforme mostra a figura abaixo:

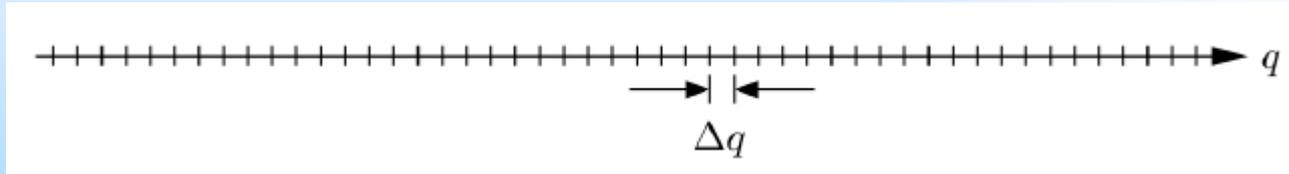


- A função de partição para este sistema é:

$$Z = \sum_q e^{-\beta E(q)}$$

4) Teorema da equipartição

- Na descrição clássica do sistema, cada valor atribuído a q corresponde a um estado. Como ele é contínuo, vamos utilizar um artifício matemático para “contar” os diferentes estados:
 - Vamos assumir que os estados são discretos, separados por uma quantidade Δq , conforme mostra a figura abaixo:

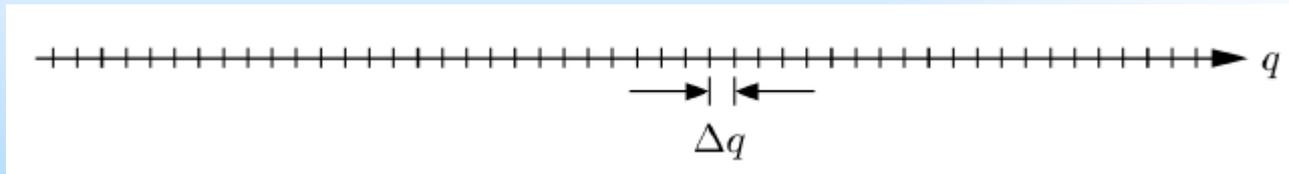


- A função de partição para este sistema é:

$$Z = \sum_q e^{-\beta E(q)} = \sum_q e^{-\beta c q^2}$$

4) Teorema da equipartição

- Na descrição clássica do sistema, cada valor atribuído a q corresponde a um estado. Como ele é contínuo, vamos utilizar um artifício matemático para “contar” os diferentes estados:
 - Vamos assumir que os estados são discretos, separados por uma quantidade Δq , conforme mostra a figura abaixo:



- A função de partição para este sistema é:

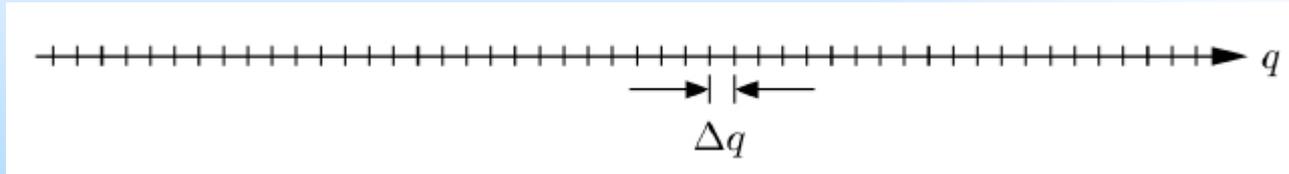
$$Z = \sum_q e^{-\beta E(q)} = \sum_q e^{-\beta c q^2}$$

Multiplicando e dividindo por Δq e fazendo $\Delta q \rightarrow 0$:

$$Z = \frac{1}{\Delta q} \sum_q e^{-\beta E(q)} \Delta q$$

4) Teorema da equipartição

- Na descrição clássica do sistema, cada valor atribuído a q corresponde a um estado. Como ele é contínuo, vamos utilizar um artifício matemático para “contar” os diferentes estados:
 - Vamos assumir que os estados são discretos, separados por uma quantidade Δq , conforme mostra a figura abaixo:



- A função de partição para este sistema é:

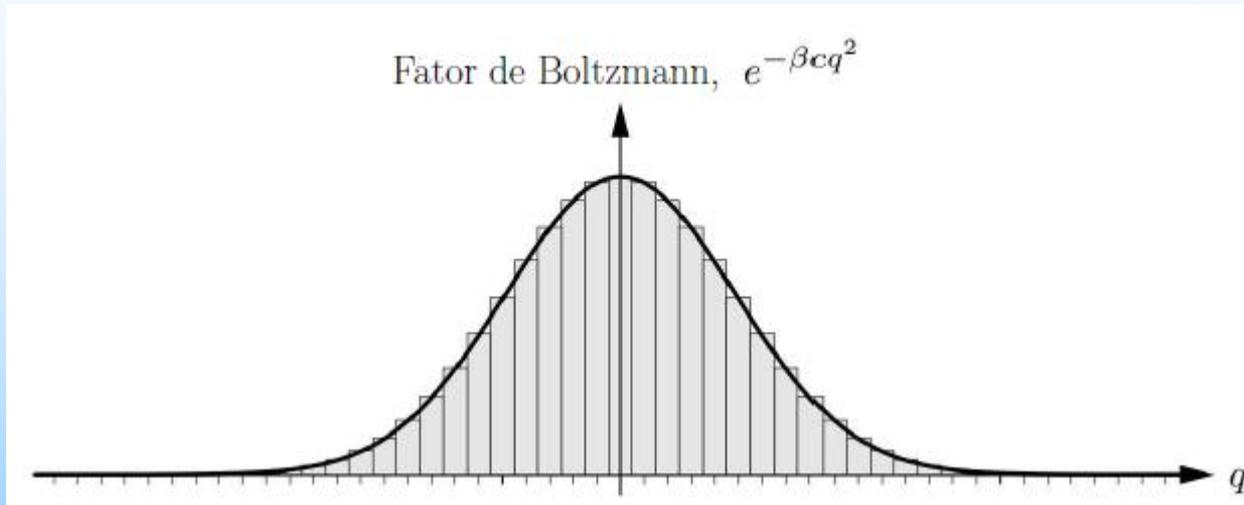
$$Z = \sum_q e^{-\beta E(q)} = \sum_q e^{-\beta c q^2}$$

Multiplicando e dividindo por Δq e fazendo $\Delta q \rightarrow 0$:

$$Z = \frac{1}{\Delta q} \sum_q e^{-\beta E(q)} \Delta q \Rightarrow Z = \frac{1}{\Delta q} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta c q^2} dq$$

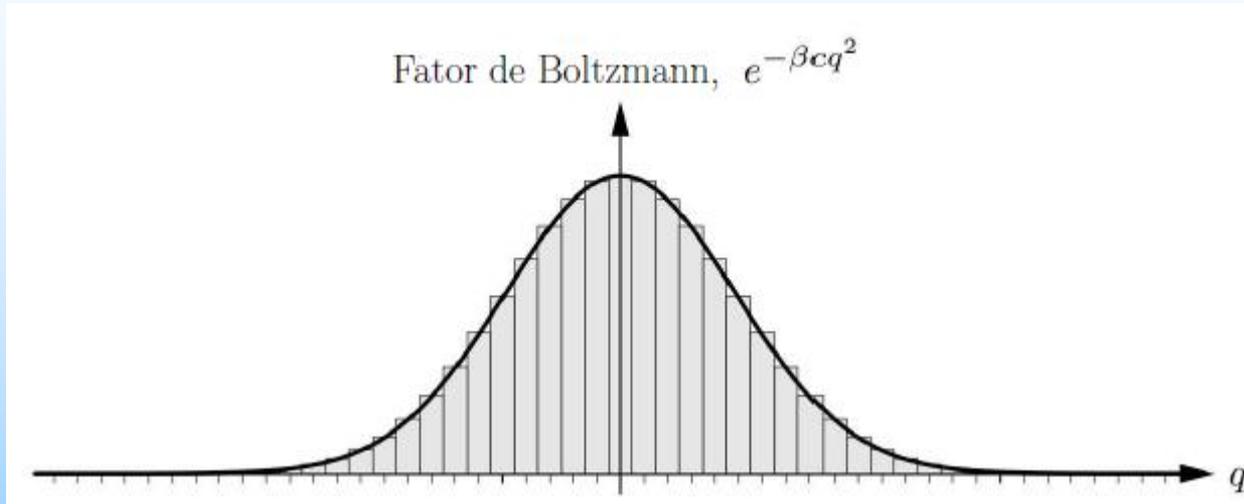
4) Teorema da equipartição

- No limite em que $\Delta q \rightarrow 0$, o integrando, que é o fator de Boltzmann, é uma **função gaussiana**:



4) Teorema da equipartição

- ❑ No limite em que $\Delta q \rightarrow 0$, o integrando, que é o fator de Boltzmann, é uma **função gaussiana**:

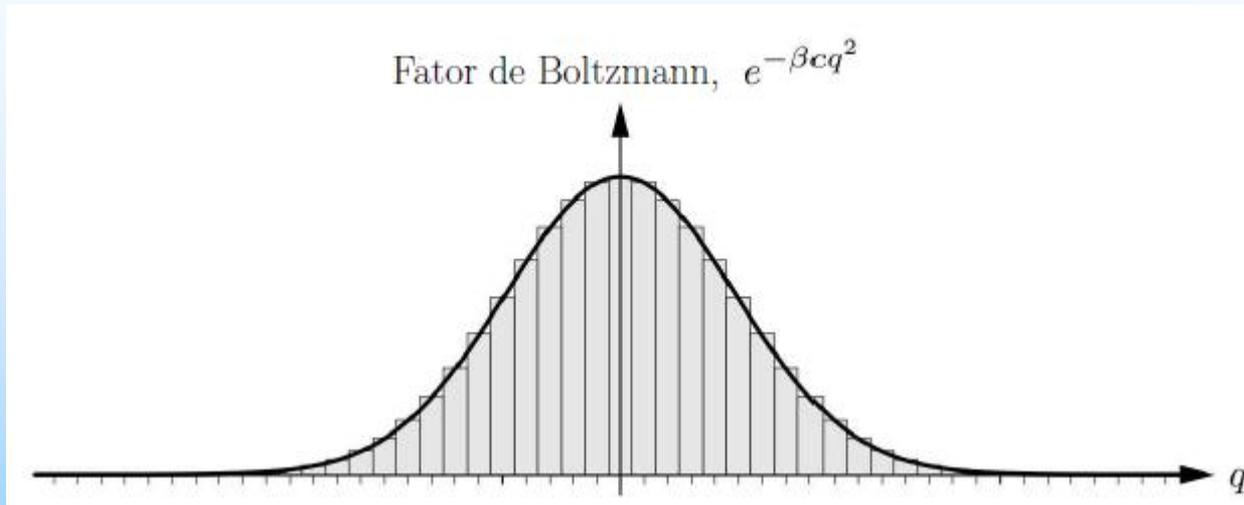


- ❑ Fazendo a mudança de variável $x = \sqrt{\beta c} q$, obtemos

$$Z = \frac{1}{\Delta q} \frac{1}{\sqrt{\beta c}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$$

4) Teorema da equipartição

- No limite em que $\Delta q \rightarrow 0$, o integrando, que é o fator de Boltzmann, é uma **função gaussiana**:

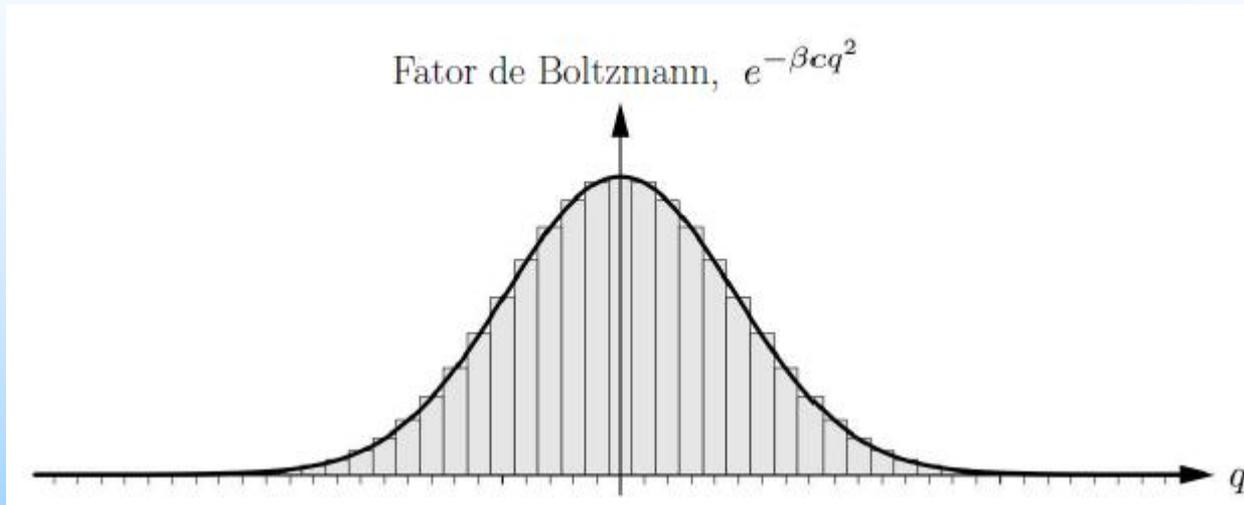


- Fazendo a mudança de variável $x = \sqrt{\beta c} q$, obtemos

$$Z = \frac{1}{\Delta q} \frac{1}{\sqrt{\beta c}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{\Delta q} \sqrt{\frac{\pi}{\beta c}}$$

4) Teorema da equipartição

- No limite em que $\Delta q \rightarrow 0$, o integrando, que é o fator de Boltzmann, é uma **função gaussiana**:



- Fazendo a mudança de variável $x = \sqrt{\beta c} q$, obtemos

$$Z = \frac{1}{\Delta q} \frac{1}{\sqrt{\beta c}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{\Delta q} \sqrt{\frac{\pi}{\beta c}},$$

onde a integral acima é bastante recorrente na física e possui o valor $\sqrt{\pi}$.

4) Teorema da equipartição

□ A energia média pode ser dada por:

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

4) Teorema da equipartição

□ A energia média pode ser dada por:

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

Escrevendo a função de partição como $Z = C\beta^{-1/2}$, onde $C = \sqrt{\pi/c/\Delta q}$

4) Teorema da equipartição

□ A energia média pode ser dada por:

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

Escrevendo a função de partição como $Z = C\beta^{-1/2}$, onde $C = \sqrt{\pi/c}/\Delta q$, obtemos:

$$\bar{E} = -\frac{1}{C\beta^{-1/2}} \frac{\partial}{\partial \beta} C\beta^{-1/2}$$

4) Teorema da equipartição

□ A energia média pode ser dada por:

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

Escrevendo a função de partição como $Z = C\beta^{-1/2}$, onde $C = \sqrt{\pi/c}/\Delta q$, obtemos:

$$\bar{E} = -\frac{1}{C\beta^{-1/2}} \frac{\partial}{\partial \beta} C\beta^{-1/2} = \frac{1}{2}\beta^{-1}$$

4) Teorema da equipartição

□ A energia média pode ser dada por:

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

Escrevendo a função de partição como $Z = C\beta^{-1/2}$, onde $C = \sqrt{\pi/c}/\Delta q$, obtemos:

$$\bar{E} = -\frac{1}{C\beta^{-1/2}} \frac{\partial}{\partial \beta} C\beta^{-1/2} = \frac{1}{2}\beta^{-1} \Rightarrow \bar{E} = \frac{1}{2}kT$$

4) Teorema da equipartição

□ A energia média pode ser dada por:

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

Escrevendo a função de partição como $Z = C\beta^{-1/2}$, onde $C = \sqrt{\pi/c}/\Delta q$, obtemos:

$$\bar{E} = -\frac{1}{C\beta^{-1/2}} \frac{\partial}{\partial \beta} C\beta^{-1/2} = \frac{1}{2}\beta^{-1} \Rightarrow \bar{E} = \frac{1}{2}kT,$$

que é o **teorema da equipartição de energia**.

4) Teorema da equipartição

5. A energia de uma partícula ultrarrelativística pode ser aproximada por $E = pc$, onde p é o seu momento linear e c a velocidade da luz. Considere um grau de liberdade clássico q que seja linear, ou seja: $E = c|q|$, para c constante. Repita os cálculos do teorema da equipartição para este sistema e mostre que sua energia média é $\bar{E} = kT$.

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- Conforme visto na Aula 1, de acordo com a teoria cinética dos gases, a velocidade média quadrática é dada por:

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

Este resultado é consistente com o teorema da equipartição de energia.

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ Conforme visto na Aula 1, de acordo com a teoria cinética dos gases, a velocidade média quadrática é dada por:

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

Este resultado é consistente com o teorema da equipartição de energia.

- ❑ A velocidade definida pela expressão acima é uma espécie de média. O objetivo agora é encontrar uma expressão que relaciona uma certa quantidade de moléculas com uma determinada velocidade. Em outras palavras, queremos saber qual a probabilidade que uma dada molécula está se movendo a uma específica velocidade.

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ Conforme visto na Aula 1, de acordo com a teoria cinética dos gases, a velocidade média quadrática é dada por:

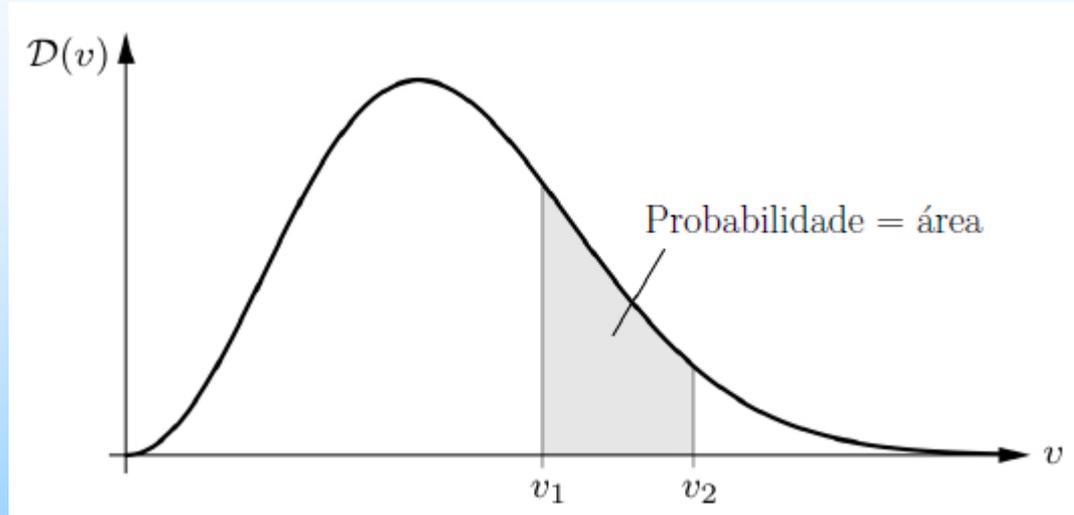
$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Este resultado é consistente com o teorema da equipartição de energia.

- ❑ A velocidade definida pela expressão acima é uma espécie de média. O objetivo agora é encontrar uma expressão que relaciona uma certa quantidade de moléculas com uma determinada velocidade. Em outras palavras, queremos saber qual a probabilidade que uma dada molécula está se movendo a uma específica velocidade.
- ❑ Como há um número muito grande de partículas, com velocidades bem variadas, na prática temos uma **função de distribuição** (contínua) de velocidades, $D(v)$. Portanto, podemos falar que a partícula está em um intervalo de velocidades.

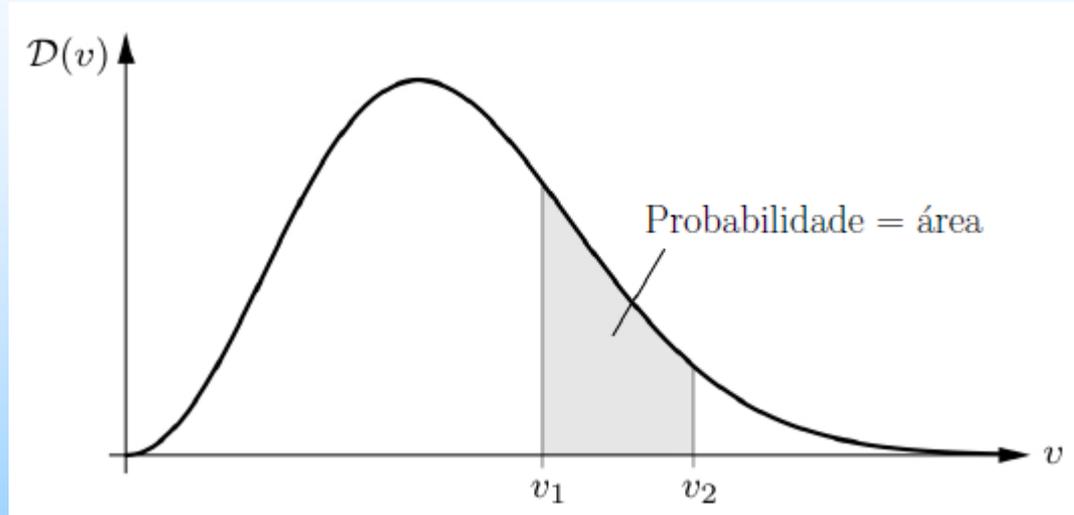
5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ A figura abaixo mostra uma distribuição de velocidades moleculares, $D(v)$, cuja expressão será deduzida adiante.



5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ A figura abaixo mostra uma distribuição de velocidades moleculares, $D(v)$, cuja expressão será deduzida adiante.



- ❑ Se a função $D(v)$ estiver *normalizada*, a área abaixo da curva dá a probabilidade de que a velocidade de uma molécula esteja entre v_1 e v_2 :

$$\text{Probabilidade}(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} D(v) dv$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ Para um intervalo infinitesimal de velocidade, v e $v + dv$, a probabilidade é:

$$\textit{Probabilidade}(v, v + dv) = D(v)dv$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ Para um intervalo infinitesimal de velocidade, v e $v + dv$, a probabilidade é:

$$\text{Probabilidade}(v, v + dv) = D(v)dv$$

- ❑ Vamos assumir que o gás esteja em contato com o reservatório térmico a uma temperatura constante T . Como só a energia cinética translacional, $mv^2/2$, é importante para caracterizar o estado, o fator de Boltzmann fica $e^{-E(S)/kT} = e^{-mv^2/2kT}$.

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- Para um intervalo infinitesimal de velocidade, v e $v + dv$, a probabilidade é:

$$\text{Probabilidade}(v, v + dv) = D(v)dv$$

- Vamos assumir que o gás esteja em contato com o reservatório térmico a uma temperatura constante T . Como só a energia cinética translacional, $mv^2/2$, é importante para caracterizar o estado, o fator de Boltzmann fica $e^{-E(S)/kT} = e^{-mv^2/2kT}$. Logo, a função de distribuição fica:

$$D(v_x, v_y, v_z) = C e^{-mv^2/2kT},$$

onde C é uma constante.

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ Para um intervalo infinitesimal de velocidade, v e $v + dv$, a probabilidade é:

$$\text{Probabilidade}(v, v + dv) = D(v)dv$$

- ❑ Vamos assumir que o gás esteja em contato com o reservatório térmico a uma temperatura constante T . Como só a energia cinética translacional, $mv^2/2$, é importante para caracterizar o estado, o fator de Boltzmann fica $e^{-E(S)/kT} = e^{-mv^2/2kT}$. Logo, a função de distribuição fica:

$$D(v_x, v_y, v_z) = C e^{-mv^2/2kT},$$

onde C é uma constante.

- ❑ Observe que:

$$v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \geq 0$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- Para um intervalo infinitesimal de velocidade, v e $v + dv$, a probabilidade é:

$$\text{Probabilidade}(v, v + dv) = D(v)dv$$

- Vamos assumir que o gás esteja em contato com o reservatório térmico a uma temperatura constante T . Como só a energia cinética translacional, $mv^2/2$, é importante para caracterizar o estado, o fator de Boltzmann fica $e^{-E(S)/kT} = e^{-mv^2/2kT}$. Logo, a função de distribuição fica:

$$D(v_x, v_y, v_z) = C e^{-mv^2/2kT},$$

onde C é uma constante.

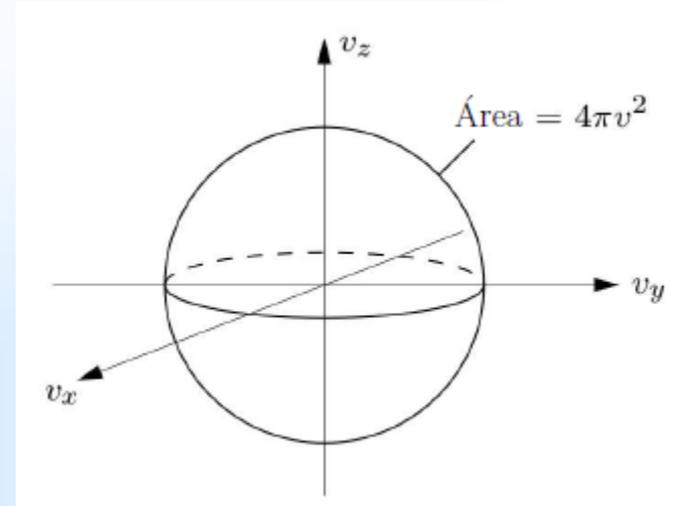
- Observe que:

$$v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \geq 0$$

Se quisermos encontrar a partícula com velocidade entre v e $v + dv$, devemos encontrar $D(v)$.

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

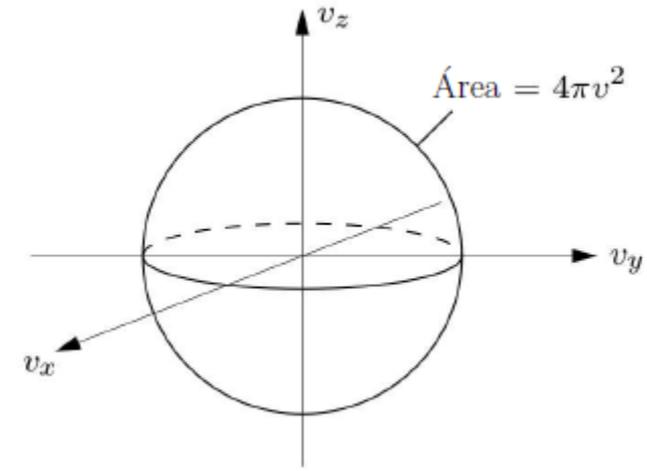
- Para encontrar $D(v)$, devemos multiplicar $D(v_x, v_y, v_z)$ pelo “volume” no espaço das velocidades onde $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ é constante. No caso, trata-se de uma superfície esférica de raio v , que é $4\pi v^2$.



5) Distribuição de velocidades de Maxwell

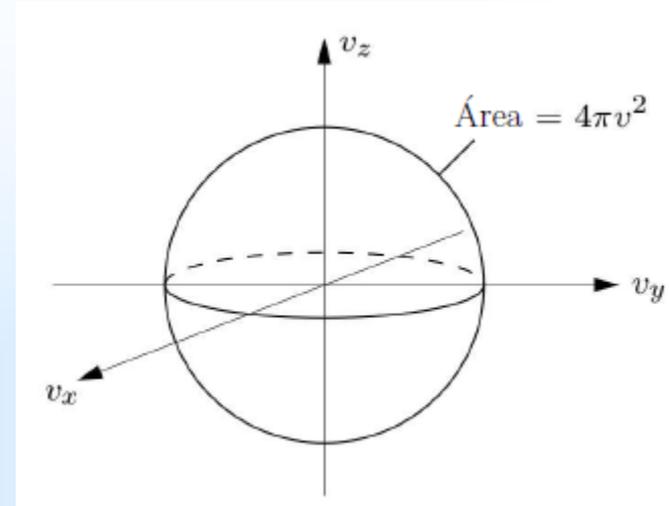
- Para encontrar $D(v)$, devemos multiplicar $D(v_x, v_y, v_z)$ pelo “volume” no espaço das velocidades onde $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ é constante. No caso, trata-se de uma superfície esférica de raio v , que é $4\pi v^2$. Logo,

$$D(v) = D(v_x, v_y, v_z)4\pi v^2$$



5) Distribuição de velocidades de Maxwell

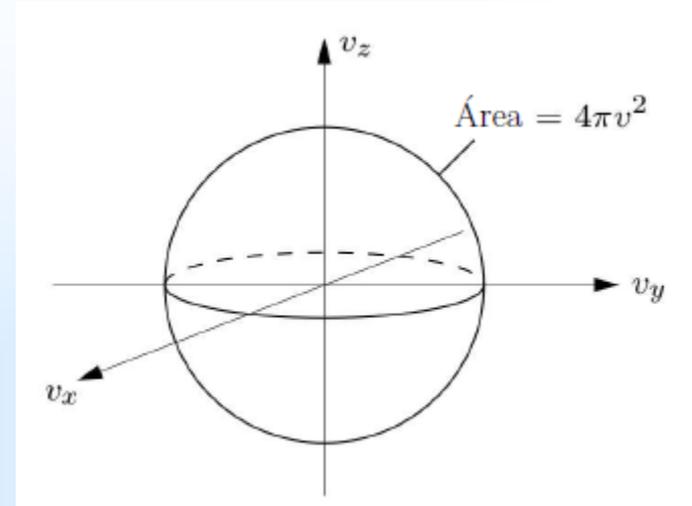
- Para encontrar $D(v)$, devemos multiplicar $D(v_x, v_y, v_z)$ pelo “volume” no espaço das velocidades onde $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ é constante. No caso, trata-se de uma superfície esférica de raio v , que é $4\pi v^2$. Logo,



$$D(v) = D(v_x, v_y, v_z)4\pi v^2 = 4\pi v^2 C e^{-mv^2/2kT}$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ Para encontrar $D(v)$, devemos multiplicar $D(v_x, v_y, v_z)$ pelo “volume” no espaço das velocidades onde $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ é constante. No caso, trata-se de uma superfície esférica de raio v , que é $4\pi v^2$. Logo,



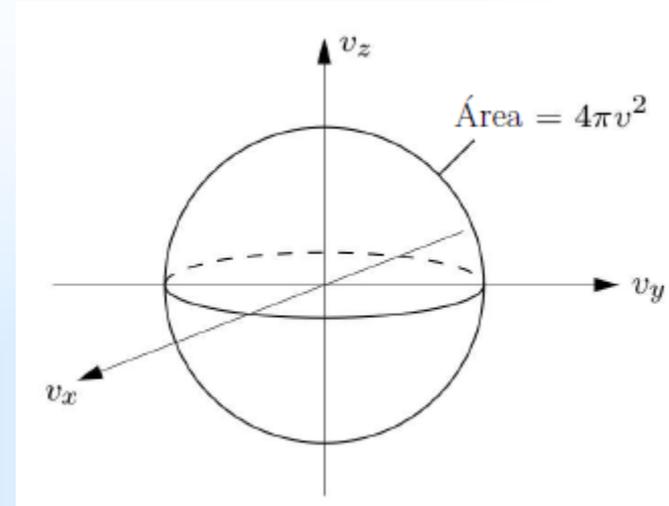
$$D(v) = D(v_x, v_y, v_z)4\pi v^2 = 4\pi v^2 C e^{-mv^2/2kT}$$

- ❑ Para encontrar C , impomos que a função de distribuição é normalizada:

$$\int_0^{\infty} D(v)dv = 1$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ Para encontrar $D(v)$, devemos multiplicar $D(v_x, v_y, v_z)$ pelo “volume” no espaço das velocidades onde $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ é constante. No caso, trata-se de uma superfície esférica de raio v , que é $4\pi v^2$. Logo,



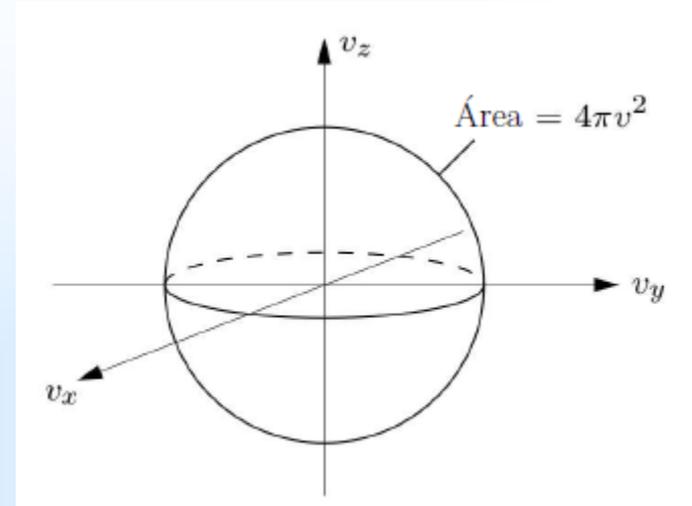
$$D(v) = D(v_x, v_y, v_z)4\pi v^2 = 4\pi v^2 C e^{-mv^2/2kT}$$

- ❑ Para encontrar C , impomos que a função de distribuição é normalizada:

$$\int_0^{\infty} D(v)dv = 1 \Rightarrow 4\pi C \int_0^{\infty} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv = 1$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ Para encontrar $D(v)$, devemos multiplicar $D(v_x, v_y, v_z)$ pelo “volume” no espaço das velocidades onde $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ é constante. No caso, trata-se de uma superfície esférica de raio v , que é $4\pi v^2$. Logo,



$$D(v) = D(v_x, v_y, v_z)4\pi v^2 = 4\pi v^2 C e^{-mv^2/2kT}$$

- ❑ Para encontrar C , impomos que a função de distribuição é normalizada:

$$\int_0^{\infty} D(v)dv = 1 \Rightarrow 4\pi C \int_0^{\infty} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv = 1$$

Fazendo a mudança de variável $x \equiv v\sqrt{m/2kT}$, obtemos:

$$1 = 4\pi C \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ A integral da última página também aparece com bastante frequência na física e possui o valor $\sqrt{\pi/4}$.

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- A integral da última página também aparece com bastante frequência na física e possui o valor $\sqrt{\pi/4}$. Com isto, obtemos:

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

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- A integral da última página também aparece com bastante frequência na física e possui o valor $\sqrt{\pi/4}$. Com isto, obtemos:

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

E obtemos, finalmente, que:

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

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- A integral da última página também aparece com bastante frequência na física e possui o valor $\sqrt{\pi/4}$. Com isto, obtemos:

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

E obtemos, finalmente, que:

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

Esta função é conhecida como a **distribuição de velocidades de Maxwell**.

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- O máximo de $D(v)$ ocorre para $v = v_{max}$, que é a **velocidade mais provável**.

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ O máximo de $D(v)$ ocorre para $v = v_{max}$, que é a **velocidade mais provável**. Temos que:

$$\left. \frac{D(v)}{dv} \right|_{v=v_{max}} = 0$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ O máximo de $D(v)$ ocorre para $v = v_{max}$, que é a **velocidade mais provável**. Temos que:

$$\left. \frac{D(v)}{dv} \right|_{v=v_{max}} = 0 \Rightarrow 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left. \frac{d}{dv} (v^2 e^{-mv^2/2kT}) \right|_{v=v_{max}} = 0$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ O máximo de $D(v)$ ocorre para $v = v_{max}$, que é a **velocidade mais provável**. Temos que:

$$\left. \frac{D(v)}{dv} \right|_{v=v_{max}} = 0 \Rightarrow 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left. \frac{d}{dv} (v^2 e^{-mv^2/2kT}) \right|_{v=v_{max}} = 0$$

Usando a regra do produto, a derivada fica:

$$\left[2ve^{-mv^2/2kT} + v^2 \left(-\frac{mv}{kT} \right) e^{-mv^2/2kT} \right]_{v=v_{max}} = 0$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ O máximo de $D(v)$ ocorre para $v = v_{max}$, que é a **velocidade mais provável**. Temos que:

$$\left. \frac{D(v)}{dv} \right|_{v=v_{max}} = 0 \Rightarrow 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left. \frac{d}{dv} (v^2 e^{-mv^2/2kT}) \right|_{v=v_{max}} = 0$$

Usando a regra do produto, a derivada fica:

$$\left[2ve^{-mv^2/2kT} + v^2 \left(-\frac{mv}{kT} \right) e^{-mv^2/2kT} \right]_{v=v_{max}} = \left(2 - \frac{mv_{max}^2}{kT} \right) v_{max} e^{-mv_{max}^2/2kT} = 0$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ O máximo de $D(v)$ ocorre para $v = v_{max}$, que é a **velocidade mais provável**. Temos que:

$$\left. \frac{D(v)}{dv} \right|_{v=v_{max}} = 0 \Rightarrow 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left. \frac{d}{dv} (v^2 e^{-mv^2/2kT}) \right|_{v=v_{max}} = 0$$

Usando a regra do produto, a derivada fica:

$$\left[2ve^{-mv^2/2kT} + v^2 \left(-\frac{mv}{kT} \right) e^{-mv^2/2kT} \right]_{v=v_{max}} = \left(2 - \frac{mv_{max}^2}{kT} \right) v_{max} e^{-mv_{max}^2/2kT} = 0$$

Portanto:

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

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ A velocidade (escalar) média é dada por:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} vD(v)dv$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ A velocidade (escalar) média é dada por:

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

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ A velocidade (escalar) média é dada por:

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

Novamente, fazendo a mudança de variável $x \equiv v\sqrt{m/2kT}$, obtemos:

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

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ A velocidade (escalar) média é dada por:

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

Novamente, fazendo a mudança de variável $x \equiv v\sqrt{m/2kT}$, obtemos:

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

Como o resultado da integral é 1/2:

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

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- ❑ Por questão de consistência, pode-se obter a velocidade média quadrática da a partir da expressão:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 D(v) dv$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- Por questão de consistência, pode-se obter a velocidade média quadrática da a partir da expressão:

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

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- Por questão de consistência, pode-se obter a velocidade média quadrática da a partir da expressão:

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

Fazendo-se a mudança de variável $x \equiv v\sqrt{m/2kT}$, encontramos a integral:

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi}$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- Por questão de consistência, pode-se obter a velocidade média quadrática da a partir da expressão:

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

Fazendo-se a mudança de variável $x \equiv v\sqrt{m/2kT}$, encontramos a integral:

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi}$$

e portanto confirmamos o resultado:

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

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- Se tivermos N moléculas idênticas, a quantidade de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$ é $N(v)dv$, onde:

$$N(v) = ND(v)$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

- Se tivermos N moléculas idênticas, a quantidade de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$ é $N(v)dv$, onde:

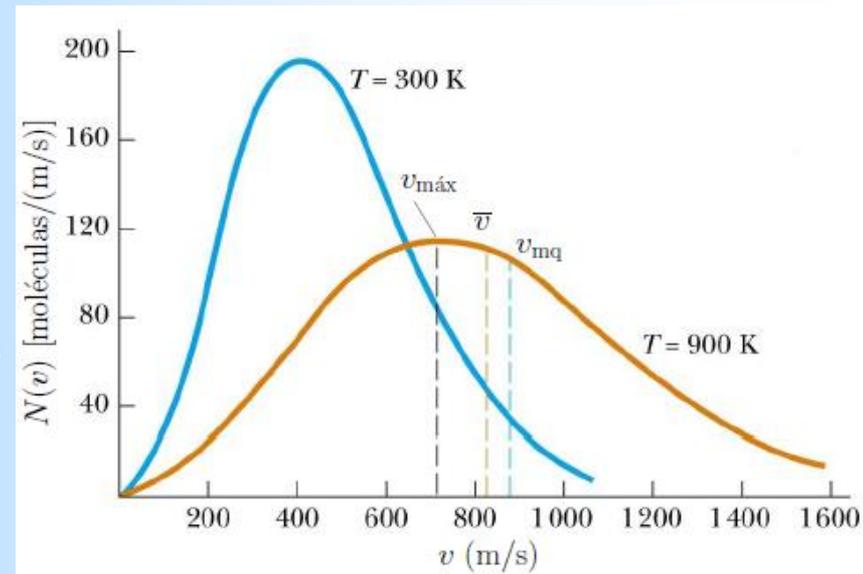
$$N(v) = ND(v) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

5) Distribuição de velocidades de Maxwell

□ Se tivermos N moléculas idênticas, a quantidade de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$ é $N(v)dv$, onde:

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

□ O gráfico ao lado mostra $N(v)dv$ das moléculas de nitrogênio para as temperaturas de 300 K e 900 K, com $N = 10^5$ moléculas. Para $T = 900$ K, estão mostradas as velocidades média (\bar{v}), média quadrática ($v_{rms} = v_{mq}$) e a velocidade mais provável (v_{max}).



5) Distribuição de velocidades de Maxwell - problema

6. Partindo da distribuição de velocidades de Maxwell:

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

derive as expressões para a velocidade mais provável, a velocidade média e a velocidade quadrática média de moléculas à temperatura T e avalie numericamente cada uma delas para o oxigênio molecular (O_2).

6) Função de partição e energia livre

6) Função de partição e energia livre

- ❑ No ensemble microcanônico, onde o sistema se encontra isolado e portanto U é constante, a quantidade estatística mais fundamental é a multiplicidade Ω . O logaritmo de Ω dá a entropia, que é algo que tende a aumentar.

6) Função de partição e energia livre

- ❑ No ensemble microcanônico, onde o sistema se encontra isolado e portanto U é constante, a quantidade estatística mais fundamental é a multiplicidade Ω . O logaritmo de Ω dá a entropia, que é algo que tende a aumentar.
- ❑ No ensemble canônico, o sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T . Conforme visto, a quantidade análoga à multiplicidade é a função de partição $Z=Z(T)$.

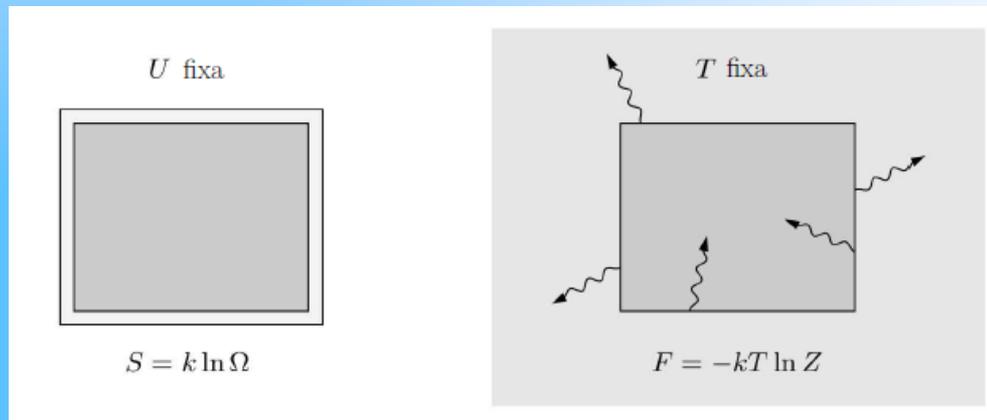
6) Função de partição e energia livre

- ❑ No ensemble microcanônico, onde o sistema se encontra isolado e portanto U é constante, a quantidade estatística mais fundamental é a multiplicidade Ω . O logaritmo de Ω dá a entropia, que é algo que tende a aumentar.
- ❑ No ensemble canônico, o sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T . Conforme visto, a quantidade análoga à multiplicidade é a função de partição $Z=Z(T)$. Para este sistema, qual seria a grandeza análoga à entropia, ou seja, estaria relacionada a $\ln Z$?

6) Função de partição e energia livre

- ❑ No ensemble microcanônico, onde o sistema se encontra isolado e portanto U é constante, a quantidade estatística mais fundamental é a multiplicidade Ω . O logaritmo de Ω dá a entropia, que é algo que tende a aumentar.
- ❑ No ensemble canônico, o sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T . Conforme visto, a quantidade análoga à multiplicidade é a função de partição $Z=Z(T)$. Para este sistema, qual seria a grandeza análoga à entropia, ou seja, estaria relacionada a $\ln Z$?
- ❑ É possível mostrar que a grandeza análoga é a energia livre de Helmholtz:

$$F = -kT \ln Z$$



6) Função de partição e energia livre

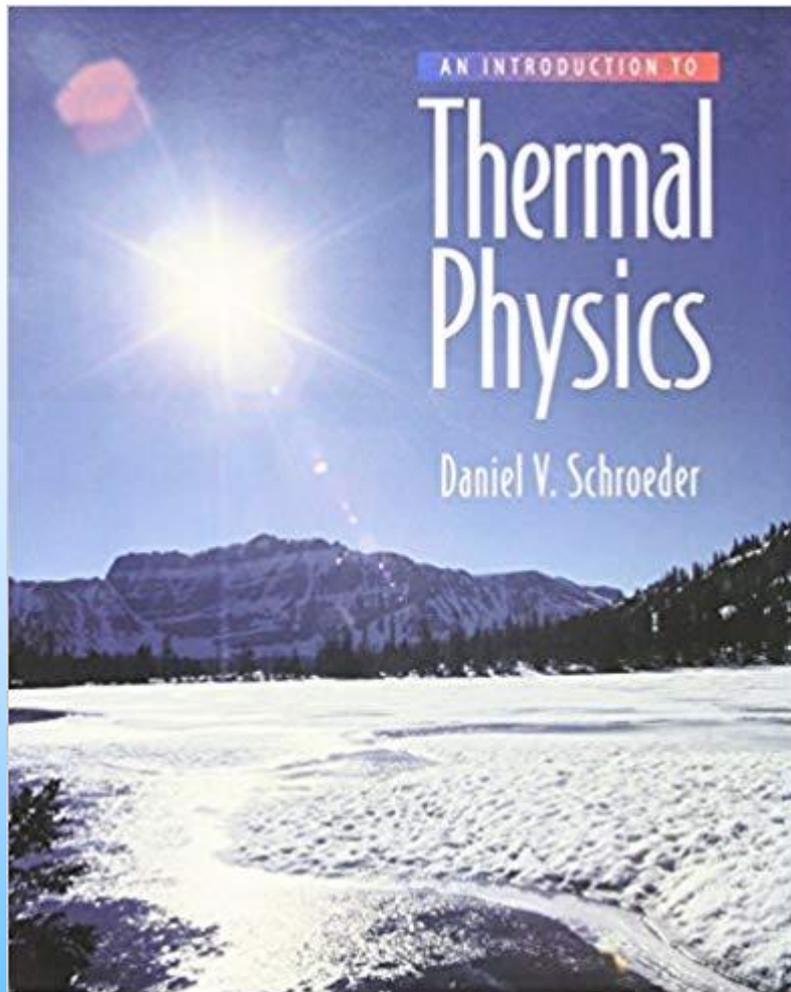
- ❑ No ensemble microcanônico, onde o sistema se encontra isolado e portanto U é constante, a quantidade estatística mais fundamental é a multiplicidade Ω . O logaritmo de Ω dá a entropia, que é algo que tende a aumentar.
- ❑ No ensemble canônico, o sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T . Conforme visto, a quantidade análoga à multiplicidade é a função de partição $Z=Z(T)$. Para este sistema, qual seria a grandeza análoga à entropia, ou seja, estaria relacionada a $\ln Z$?
- ❑ É possível mostrar que a grandeza análoga é a energia livre de Helmholtz:

$$F = -kT \ln Z$$

- ❑ Com a expressão acima, podemos calcular a entropia, a pressão e o potencial químico, através das relações:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

decorrentes da identidade termodinâmica de F (Aula 6).



An Introduction to Thermal Physics
por Daniel V. Schroeder (Autor)
Editora: Addison-Wesley Professional;
Edição: 2000
Idioma: Inglês
ISBN-10: 9780201380279
ISBN-13: 978-0201380279

pgs: 220-231; 238-249

