Gaz. Fis., Vol. 14, Fasc. 3, 1991

A mãe de (quase) todas as distribuições

J. MIGUEL NUNES DA SILVA
Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Começando por apresentar uma elegante derivação da distribuição de Boltzmann devida a N. C. Barford [1] é mostrado como, mantendo o mesmo baixo nível de sofisticação, dela resulta toda uma série de outras distribuições de uso corrente nos primeiros anos dos cursos de Física.

1. Motivação

É sempre um desafio a necessidade de apresentar os conceitos da Física de forma simplificada que não simplista. Acresce que uma apresentação heurística é, a um nível elementar, preferível a outra que requeira um gasto de tempo, por vezes desproporcionado, na apresentação de conceitos e técnicas de Matemática. É claro que há sempre a possibilidade de essa apresentação se ficar pelo enunciado das mesmas o que não raro dá resultados pouco gratificantes...

Na apresentação formal da teoria cinética dos gases alguns «papões» se perfilam perante o aluno dos primeiros anos da Faculdade: as noções de probabilidade e de densidade de probabilidade e a técnica dos multiplicadores de Lagrange. Aqui veremos como exorcizar esses espectros com base na elegante derivação da distribuição de Boltzmann devida a N. C. Barford [1] e com o auxílio de pouco mais do que duas alfaias: o integral gaussiano

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(x-x_0)^2}\, dx = \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2} \qquad (1)$$

conhecido de qualquer curso de Análise, ou de simples tabela de integrais, e a noção de média ponderada com que, actualmente, qualquer aluno escolhe o curso superior que melhor se ajuste as exigências do sistema de *numerus clausus* (a notação a seguir é óbvia):

$$<x>_N = \frac{1}{N}\sum_i n_i x_i \quad , \quad \sum_i n_i = N \qquad (2)$$

A distribuição de Boltzmann é, depois, sucessivamente aplicada às distribuições dos erros de medida, de percursos livres das moléculas de um gás e das suas velocidades (distribuição de Maxwell-Boltzmann), pelo que o «(quase)» empregue no título deste artigo se afigura suficientemente justificado.

2. Distribuição de Boltzmann

Considere-se um conjunto de caixas $i = 1, 2, 3, \ldots$, onde pretendemos colocar N bolas iguais: n_i delas na caixa i, tal que

$$\sum_i n_i = N \quad . \qquad (3)$$

Essas caixas, se bem que iguais, requerem que se gastem, de um total disponível E, a quantidade ε_i ao colocar uma bola na caixa i:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \quad . \qquad (4)$$

É claro que diversas são as maneiras de distribuir essas N bolas mesmo quando se impõe que fiquem n_1 na primeira caixa, n_2 na segunda, ... De facto, ao alinharmos as N bolas podemos fazê-lo de N! maneiras. Assim metemos as n_1 primeiras na caixa 1, as n_2 segundas na caixa 2, etc. Mas se tivessemos trocado a ordem das n_1 primeiras bolas entre si em nada teríamos alterado o resultado final pelo que só temos $N!/n_1!$ maneiras de distribuição até ao momento em que apenas entraram as n_1 bolas. Bom..., no final o número total de maneiras é

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!\, n_2! \dots n_i! \dots n_j! \dots n_k! \dots} \quad . \qquad (5)$$

O significado deste Ω não é apenas contabilístico pois quanto maior for tanto mais vezes podemos encontrar a referida distribuição (n_i) (n_i bolas na caixa $i = 1, 2, \dots$) durante diversas tentativas de colocação das bolas nas caixas. É neste sentido que a distribuição (n_i), que maximiza Ω, é a mais representativa do sistema bolas/caixas.

Outra distribuição terá uma ocorrência menor: $\Omega' < \Omega$. Por exemplo, se

$$\varepsilon_i + \varepsilon_j = \varepsilon_1 + \varepsilon_k \qquad (6)$$

podemos deslocar das caixas i e j uma bola para 1 e k, sem que (4) seja violada, ao que corresponde

$$\Omega' = \frac{N!}{(n_1+1)! \dots (n_i-1)! \dots (n_j-1)! \dots (n_k+1)! \dots} \qquad (7)$$

Logo

$$\frac{\Omega}{\Omega'} = P\left(1 + \frac{1}{n_1}\right)\left(1 + \frac{1}{n_k}\right) \qquad (8)$$

com

$$P = \frac{n_1}{n_i}\,\frac{n_k}{n_i} \quad . \qquad (9)$$

Ainda no caso de ocorrer (6) é válido deslocarmos as bolas em sentido inverso (de 1 e k tira-se uma bola para as caixas i e j) correspondendo à nova distribuição um número de maneiras Ω'' de ser obtida tal que

$$\frac{\Omega}{\Omega''} = \frac{1}{P}\left(1 + \frac{1}{n_i}\right)\left(1 + \frac{1}{n_j}\right). \qquad (10)$$

Mas, se Ω' e Ω'' são menores que Ω, tira-se de (8) e (10) que

$$\frac{1}{1+\frac{1}{n_1}}\,\frac{1}{1+\frac{1}{n_k}} < P < \left(1 + \frac{1}{n_j}\right)\left(1 + \frac{1}{n_i}\right) \qquad (11)$$

Se $N >> 1$ e $n_i >> 1$ (o que ocorre com frequência na Natureza onde $N \sim 10^{24}$, ie, da ordem do número de Avogadro, e o número de caixas ou estados é $\sim N^{1/3}$) resulta de (11):

$$P = 1$$

ou

$$\mathrm{Ln}\, n_i + \mathrm{Ln}\, n_j = \mathrm{Ln}\, n_1 + \mathrm{Ln}\, n_k \qquad (12)$$

com

$$\varepsilon_i + \varepsilon_j = \varepsilon_1 + \varepsilon_k \quad . \qquad (6)$$

Por fim, constata-se de (12) e (6) que a solução mais geral é

$$\mathrm{Ln}\, n_i = -\beta\, \varepsilon_i + \mathrm{Ln}\, A \qquad (13)$$

ou

$$n_i = A\, e^{-\beta \varepsilon_i} \quad . \qquad (14)$$

a conhecida distribuição de Boltzmann. As constantes A e β terão que satisfazer as duas condições iniciais (3) e (4)

$$A \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = N \quad ; \qquad (3')$$

ou seja, a fracção das bolas depositadas na caixa i é

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} \qquad (14')$$

e

$$A \sum_i \varepsilon_i\, e^{-\beta \varepsilon_i} = E \quad , \qquad (4')$$

ou

$$\frac{\sum \varepsilon_i\, e^{-\beta\,\varepsilon_i}}{\sum\limits_i e^{-\beta\,\varepsilon_j}} = \frac{E}{N} \qquad (15)$$

de onde se calcula β.

3. Distribuição dos erros de medida

As medições de uma grandeza de valor l_0 vêm sempre afectadas de um erro para mais ou para menos. Este é caracterizado pelo desvio padrão σ obtido para um número N muito grande de leituras l_i

$$\sum_i \Delta n_i\,(l_i - l_0)^2 = N\,\sigma^2 \quad . \qquad (16)$$

Aqui agrupamos as Δn_i leituras na «caixa» $[l_i,\ l_i + \Delta l]$ sendo imediata a identificação de (16) e (4), com $\varepsilon_i = (l_i - l_0)^2$, pelo que a distribuição dessas leituras é ainda do tipo da de Boltzmann, eq. (14):

$$\frac{\Delta n_i}{N} = B\, e^{-\beta\,(l_i - l_0)^2}\,\Delta l \cdot \qquad (17)$$

Isto porque quanto maiores forem as caixas mais bolas (leituras) levam, restando calcular B e β:

i) $\sum \frac{\Delta n_i}{N} = 1$ (o equivalente de (3))

ou seja

$$B \sum e^{-\beta\,(l_i - l_0)^2}$$

$$\Delta l = B \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\,(l - l_0)^2}\, dl = B\,\sqrt{\pi/\beta}$$

que, em resultado de (1), dá $B = \sqrt{\beta/\pi}$.

ii) de (16) temos

$$\sigma^2 = \sum_i \frac{\Delta n_i}{N}\,(l_i - l_0)^2$$

$$= \sqrt{\beta/\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\,(l - l_0)^2}\,(l - l_0)^2\, dl$$

$$= \sqrt{\beta/\pi}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\,(l - l_0)^2}\, dl$$

$$= 1/2\beta \ .$$

Em síntese, temos a bem conhecida distribuição de Gauss

$$\frac{\Delta n_i}{N} = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}\, e^{-\frac{(l_i - l_0)^2}{2\sigma^2}}\,\Delta l \ . \qquad (18)$$

4. Distribuição de percursos livres

Sigamos uma molécula de um gás no seu movimento errático descrevendo, choque após choque, uma linha poligonal com segmentos de comprimento variável x_i (antes do i-ésimo choque) e a que chamaremos percurso livre [2]. Após presenciarmos um número elevado N de choques agrupemos as observações em «caixas» $[x_i,\ x_i + \Delta x]$.

Mais um vez o número Δn_i de percursos livres que se situarão nessa caixa obedecerá a uma distribuição derivada da de Boltzmann

$$\frac{\Delta n_i}{N} = A\, e^{-\beta\,\varepsilon_i}\,\Delta x \quad . \qquad (19)$$

para o que bastará notar a existência de um livre percurso médio λ [2] dado por

$$\sum_i \Delta n_i\, x_i = N\,\lambda \qquad (20)$$

De facto esta última condição (20) é na circunstância o equivalente de (4) com $\varepsilon_i = x_i$ e $E = N\lambda$. Resta, pois, determinar B e β:

i) $$1 = \sum_i \frac{\Delta n_i}{N} = A \sum_i e^{-\beta\,x_i}\,\Delta x =$$

$$= A \int_0^{\infty} e^{-\beta x}\, dx$$

ou seja $A = \beta$;

ii) $$\lambda = \frac{1}{N} \sum_i \Delta n_i\, x_i =$$

$$= \beta \int_0^{\infty} e^{-\beta x}\, x\, dx = \beta\left(-\frac{\partial\beta}{\partial}\right)\int_0^{\infty} e^{-\beta x}\, dx$$

ou seja $\lambda = \beta^{-1}$.

Juntando tudo temos a bem conhecida distribuição de percursos livres

$$\frac{\Delta n}{N} = \frac{\Delta x}{\lambda}\exp\left(-\frac{x_i}{\lambda}\right) \qquad (21)$$

que nos dá a fracção dos choques que ocorrem após um percurso (livre destes) com comprimento entre x_i e $x_i + \Delta x$.

5. Distribuição de Maxwell-Boltzmann

É bem conhecida [2] a expressão de Bernoulli para a pressão P num gás ideal em termos da sua densidade ρ e do valor médio do quadrado da velocidade $<v^2>$:

$$P = \frac{1}{3} \rho <v^2> \tag{22}$$

Por outro lado esse gás tem por equação de estado para as suas N moléculas de massa m e ocupando o volume V à temperatura T

$$P\,V = N\,K_B\,T \tag{23}$$

(K_B é a constante de Boltzmann), sendo toda a sua energia cinética de translação e valendo

$$\frac{1}{2} m <v^2> = \frac{E}{N} \tag{24}$$

por molécula. Ou, tendo em vista (22) e (23), vale ainda

$$\frac{E}{N} - \frac{3}{2} K_B\,T = \frac{1}{N} \sum_i \Delta n_i \; \frac{1}{2} m v_i^2 \tag{25}$$

que é precisamente o equivalente da condição (4) com $\varepsilon_i = \frac{1}{2} m v_i^2$, sendo Δn_i o número de partículas na «caixa» formada pelo paralelipípedo de lados Δ_x, Δ_y e Δ_z no tradicional «espaço das velocidades». Resulta que a fracção das partículas com velocidades na caixa de volume $\Delta\bar{v} = \Delta v_x\ \Delta_y\ \Delta_z$ é

$$\frac{\Delta n_{\bar{v}}}{N} = A^3\, e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2}\, \Delta v =$$

$$= \left(A\, e^{-\beta \frac{1}{2} m v_x^2}\, \Delta v_x \right) \times$$

$$\times \left(A\, e^{-\beta \frac{1}{2} m v_y^2}\, \Delta v_y \right)$$

$$\times \left(A\, e^{-\beta \frac{1}{2} m v_z^2}\, \Delta v_z \right) . \tag{26}$$

Assim, basta atentar na forma das eqs. (17) e (18) para, comparando (16) com (25) termos

$$A = \left(\frac{m}{2\pi K_B\,T} \right)^{1/2}, \quad e \quad \beta^{-1} = K_B\,T.$$

Por fim, para obtermos a distribuição de Maxwell-Boltzmann, que nos dá o número de partículas Δn_v que em média estão com o módulo da velocidade em $[v, v + \Delta v]$, basta somar sobre todas as caixas situadas à distância v da origem do espaço das velocidades:

$$\Delta n_v = \sum_{|\bar{v}|=v} \Delta_{\bar{v}} = N \left(\frac{m}{2\pi K_B\,T} \right)^{3/2}$$

$$\exp\left[- \frac{\frac{1}{2} m v^2}{K_B\,T} \right] \sum_{|\bar{v}|=v} \Delta\bar{v} .$$

Ora este último somatório é apenas o volume de uma casca esférica de espessura Δv $\left(\Delta \left[\frac{1}{3} \pi v^3\right) = 4\pi v^2\, \Delta v\right]$ pelo que a distribuição de Maxwell-Boltzmann se lê:

$$\frac{\Delta n_v}{N} = \left(\frac{m}{2\pi K_B\,T} \right)^{3/2} \exp\left[- \frac{\frac{1}{2} m v^2}{K_B\,T} \right] 4\pi v^2\, \Delta v.$$

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos são devidos ao Prof. José Duarte pela leitura do manuscrito bem como ao Prof. Eduardo Lage por sugestões sobre a forma final do mesmo.

BIBLIOGRAFIA

[1] BARFORD, N. C. — *Am. J. Phy.*, 44, 940 (1976).

[2] p. ex.: *Physics* — BLUM, R. e ROLLER, D. E.; Holden-Day, San Francisco, 1982 (caps. 22 e 24).