

As bases da Dinâmica Molecular - 4

Alexandre Diehl

Departamento de Física - UFPel

Teoria cinética dos gases ideias

Hipóteses fundamentais da teoria cinética

- Qualquer porção pequena do gás contém um número N enorme de moléculas.

Número de Avogadro



$$N_A = \frac{M}{m} = 6.0225 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}$$

M → massa molar em gramas (peso molecular)

m → massa de uma molécula

Volume ocupado por um mol de gás ideal a 273 K e 1 atm



22.4 litros

Neste volume existem cerca de N_A moléculas do gás

1 cm³ → 3×10^{19} moléculas
1 mm³ → 3×10^{16} moléculas
1 μm³ → 3×10^7 moléculas



O grande número de partículas é fundamental para que as propriedades estatísticas sejam verificadas.

Teoria cinética dos gases ideias

Hipóteses fundamentais da teoria cinética

- As **moléculas** do gás são **esferas perfeitas** com diâmetro entre 2 e 3Å e **movimento aleatório** permanente,
- A única **interação entre as moléculas** do gás ideal são encontradas nas **colisões binárias elásticas** entre elas: **não existem forças de atração ou repulsão** entre as moléculas.
- As **colisões entre as moléculas e as paredes do recipiente** que as contém são do **tipo elásticas**.
- As **moléculas** estão **distribuídas uniformemente** dentro do recipiente que as contém.
- **Não existe uma direção preferencial** para a velocidade de qualquer molécula: o **sistema é isotrópico**.

$$1\text{\AA} \rightarrow 10^{-10}\text{m}$$

Teoria cinética dos gases ideias

Hipóteses fundamentais da teoria cinética

- Nem todas as moléculas tem a mesma velocidade: as **velocidades das moléculas seguem** uma dada **distribuição de velocidades**.

TEORIA CINÉTICA DOS
GASES IDEIAIS



Dado o número grande de moléculas, é o **comportamento coletivo** do gás que **define as propriedades do sistema**.

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

Função distribuição de velocidades do sistema

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 r d^3 v$$



Número de moléculas que num dado tempo t possuem posição entre \vec{r} e $\vec{r} + d\vec{r}$ e velocidade entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$

$$d^3 r d^3 v$$



Elemento de volume no espaço de **posição x velocidade**

Teoria cinética dos gases ideias

Hipóteses fundamentais da teoria cinética

- Nem todas as moléculas tem a mesma velocidade: as **velocidades das moléculas seguem** uma dada **distribuição de velocidades**.

TEORIA CINÉTICA DOS
GASES IDEIAIS



Dado o número grande de moléculas, é o **comportamento coletivo** do gás que **define as propriedades do sistema**.

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

Função distribuição de velocidades do sistema

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 r d^3 v$$



Número de moléculas que num dado tempo t possuem posição entre \vec{r} e $\vec{r} + d\vec{r}$ e velocidade entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$

$$N = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 r d^3 v$$



Condição de normalização

SCEF

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

Equação de Boltzmann (1872)

Equação de **evolução temporal** da **função distribuição de velocidades** até o **equilíbrio termodinâmico** do sistema.

Limite assintótico da função distribuição



No **equilíbrio termodinâmico**, a **função distribuição** do gás é **função apenas das velocidades da moléculas**.

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} f_0(\vec{v}) \rightarrow \text{função distribuição de equilíbrio do gás}$$

- Uma indicação da obtenção do **equilíbrio em MD** seria a **independência da função distribuição de velocidades com o tempo**.

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

$$f_0(\vec{v}) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right]$$

Função **distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann** no equilíbrio

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$k_B = 1.380650310 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$



Constante de Boltzmann

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

$$f_0(v_\alpha) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{mv_\alpha^2}{2k_B T} \right] \quad \alpha = x, y \text{ ou } z$$

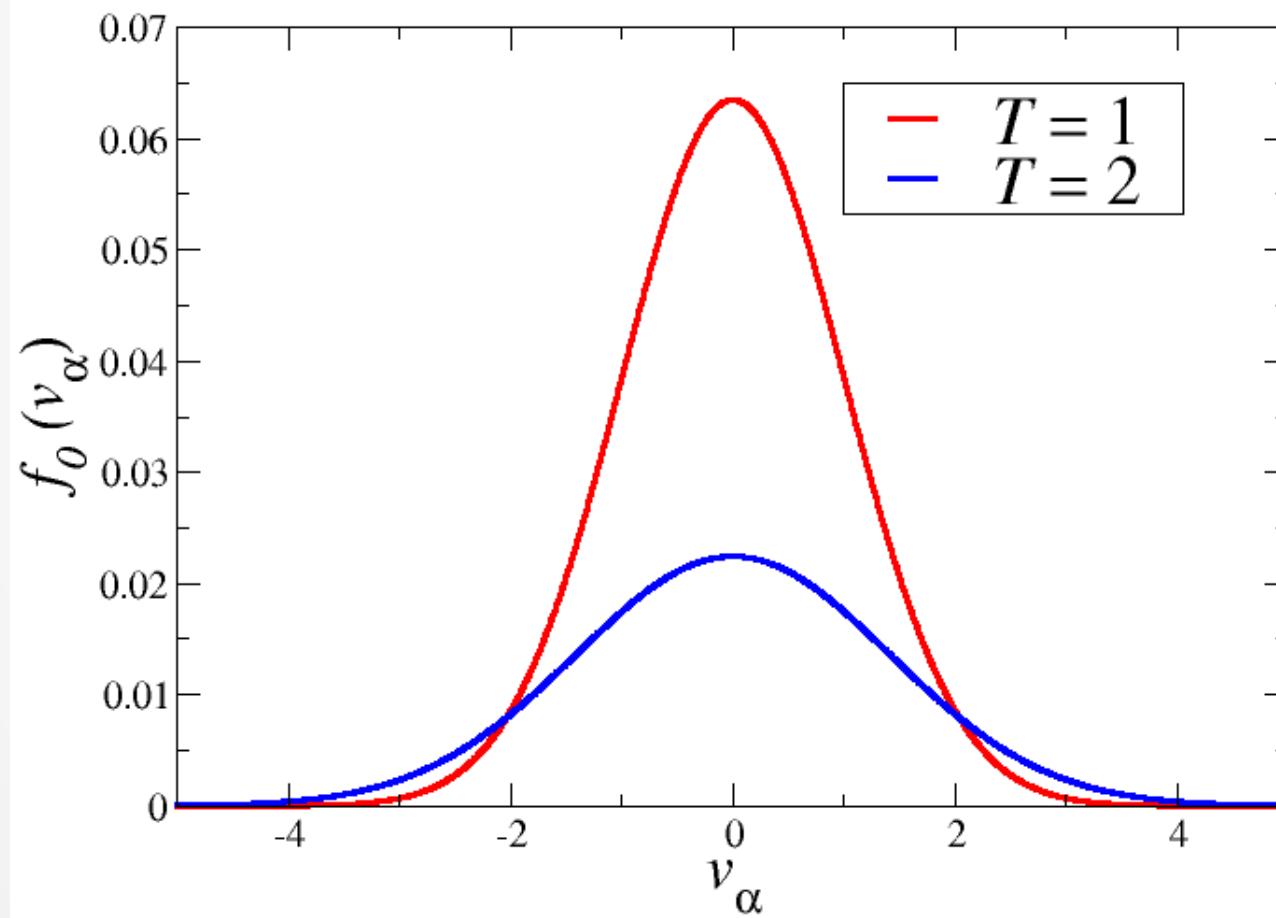
$$\langle v_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_\alpha f_0(v_\alpha) dv_\alpha = 0$$



O valor médio das componentes das velocidades das partículas é zero.

Teoria cinética dos gases ideias

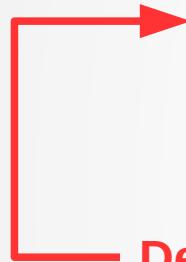
Função distribuição no equilíbrio termodinâmico



Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

$$f_0(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right]$$



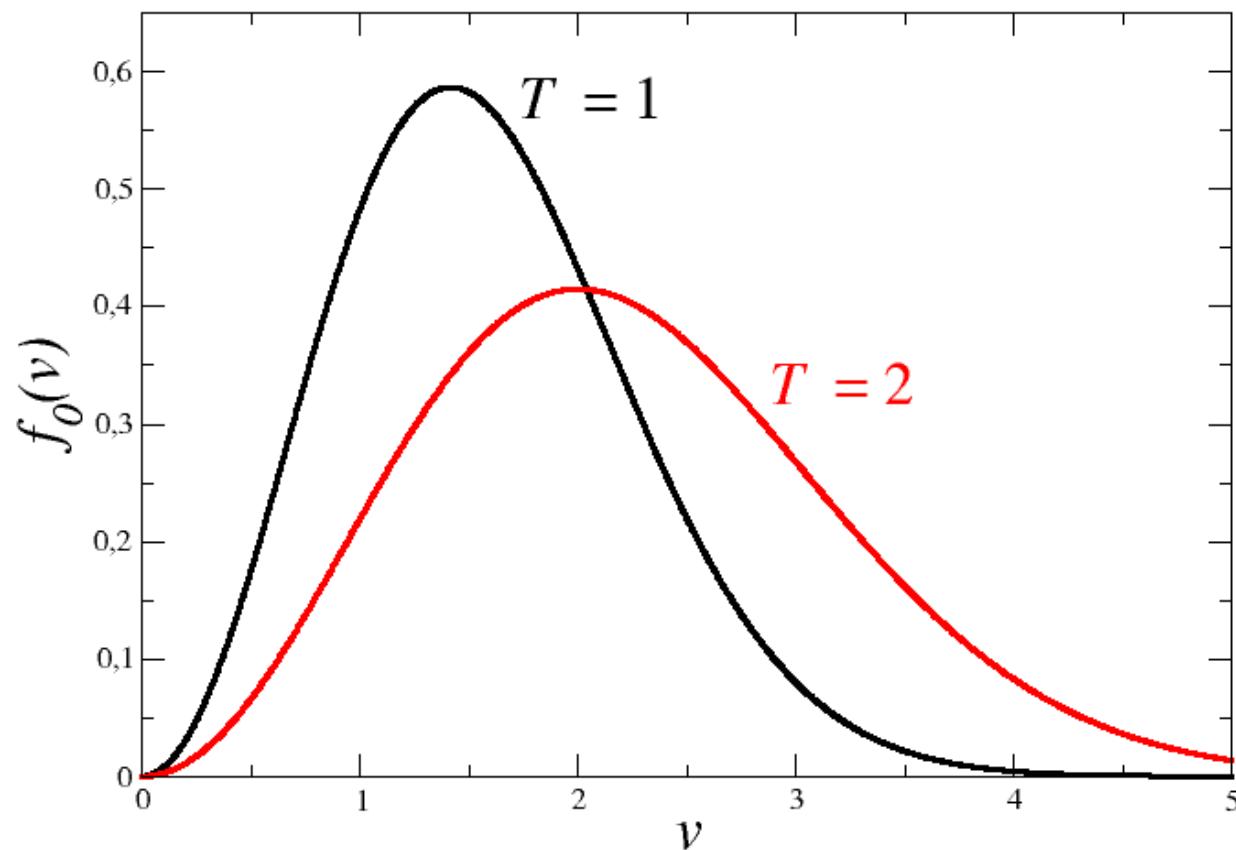
Densidade de probabilidade dos MÓDULOS das velocidades moleculares

$f_0(v)dv$ Probabilidade de encontrarmos uma molécula com módulo da velocidade entre v e $v + dv$

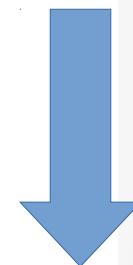
$dN = N f_0(v)dv$ Número de moléculas com módulo da velocidade entre v e $v + dv$

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico



Aumento de T ou diminuição da massa das moléculas



Distribuição de velocidades mais larga

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

$$\frac{df_0(v)}{dv} \bigg|_{v=v_p} = 0$$

Velocidade mais provável $\rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f_0(v) dv$$

Valor médio $\rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f_0(v) dv$$

$$\rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f_0(v) dv \xrightarrow{\text{Valor médio}} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f_0(v) dv \xrightarrow{\quad} \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

Variância



Valor esperado (média) do quadrado da dispersão de uma variável aleatória em torno do seu valor médio.

Dispersão

$$\rightarrow \Delta v = v - \langle v \rangle$$

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f_0(v) dv \xrightarrow{\text{Valor médio}} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f_0(v) dv \xrightarrow{\text{ }} \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

Variância



Valor esperado (média) do quadrado da dispersão de uma variável aleatória em torno do seu valor médio.

$$\sigma^2 = \langle (\Delta v)^2 \rangle = \langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = \langle (v^2 - 2v\langle v \rangle + \langle v \rangle^2) \rangle$$

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f_0(v) dv \xrightarrow{\text{Valor médio}} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f_0(v) dv \xrightarrow{\text{ }} \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

Variância



Valor esperado (média) do quadrado da dispersão de uma variável aleatória em torno do seu valor médio.

$$\sigma^2 = \langle (\Delta v)^2 \rangle = \langle v^2 \rangle - 2\langle v \rangle \langle v \rangle + \langle v \rangle^2$$

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f_0(v) dv \xrightarrow{\text{Valor médio}} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f_0(v) dv \xrightarrow{\text{ }} \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

Variância

Valor esperado (média) do quadrado da dispersão de uma variável aleatória em torno do seu valor médio.

$$\sigma^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2$$

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f_0(v) dv \xrightarrow{\text{Valor médio}} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f_0(v) dv \xrightarrow{\quad} \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

Desvio padrão

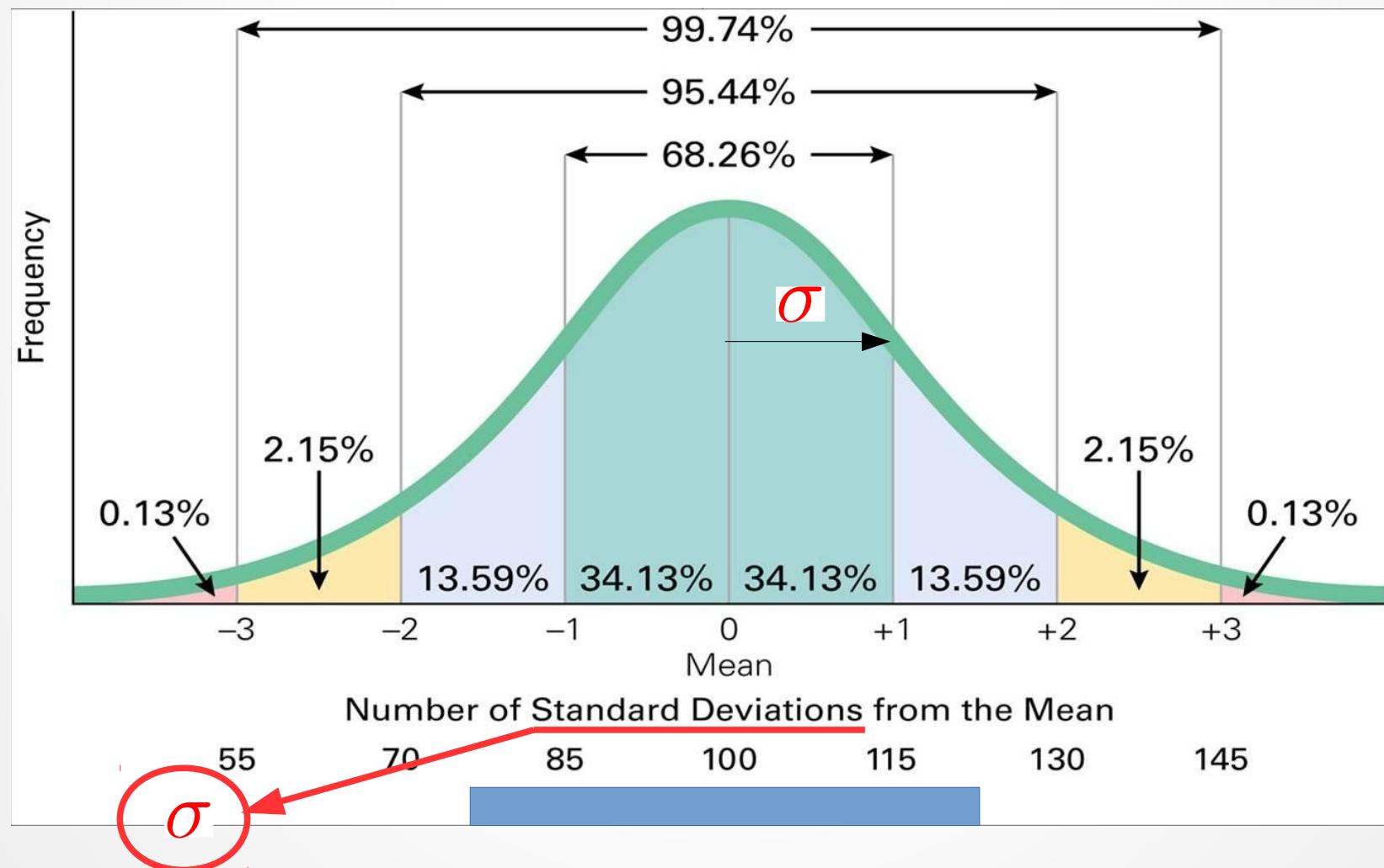


Raiz quadrada da variância de uma variável aleatória.

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2}$$

Teoria cinética dos gases ideais

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico



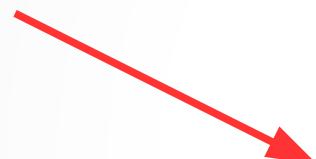
Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico

Velocidade de rms



$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$



$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Nitrogênio à temperatura ambiente $T = 300 \text{ K}$

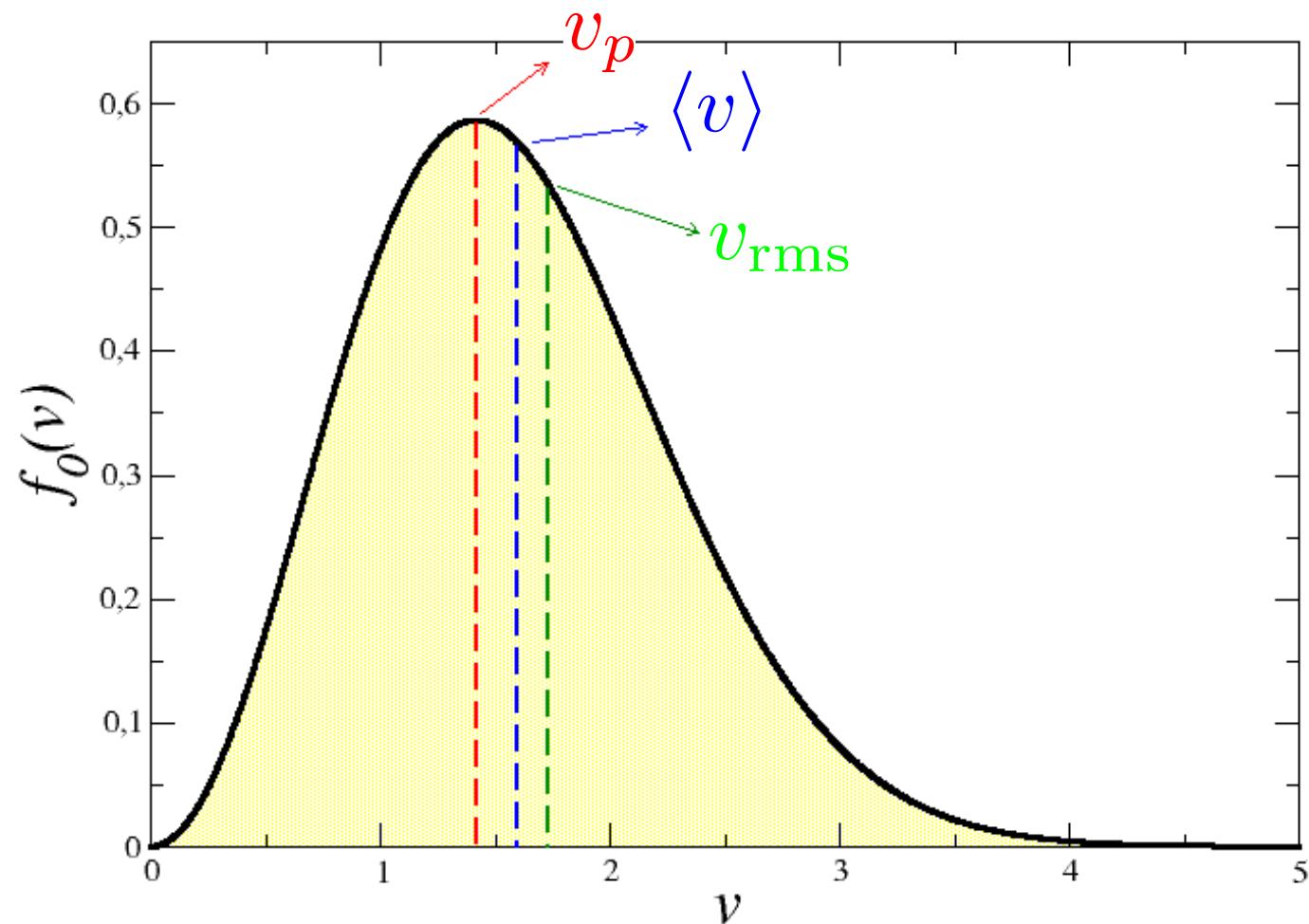
$N_2 = 14 \text{ g} \times 2 = 28 \text{ g/mol}$

$$m = \frac{M}{N_A} \rightarrow m = \frac{28 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ kg} \approx 4.67 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$v_p \approx 421.2 \text{ m/s} \quad \langle v \rangle \approx 475.1 \text{ m/s} \quad v_{\text{rms}} \approx 515.9 \text{ m/s}$$

Teoria cinética dos gases ideias

Função distribuição no equilíbrio termodinâmico



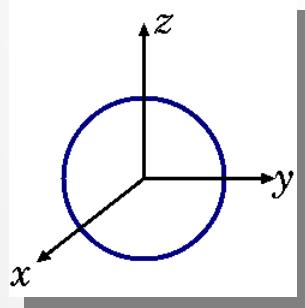
Teoria cinética dos gases ideias

Princípio de equipartição da energia

Existe uma **energia média** de $k_B T/2$ associado à **cada grau de liberdade** do sistema.

- Caso o sistema tenha algum **vínculo interno**, por exemplo, a velocidade do CM igual à zero, o **número de vínculos** deve ser descontado do **número de graus de liberdade**.
- Para um sistema de **N átomos monoatômicos** (apenas movimento de translação nas 3 direções), existem **$3N$** graus de liberdade.
 - Se este sistema tem N_c vínculos internos, o número de graus de liberdade será dado por:

$$N_f = 3N - N_c$$



A partícula monoatômica não tem dimensão

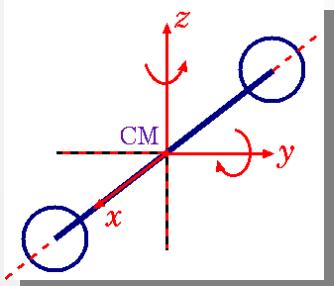
Teoria cinética dos gases ideias

Princípio de equipartição da energia

Existe uma **energia média** de $k_B T/2$ associado à **cada grau de liberdade** do sistema.

- Caso o sistema tenha algum vínculo interno, por exemplo, a velocidade do CM igual à zero, o **número de vínculos** deve ser descontado do **número de graus de liberdade**.
- Para um sistema de **N átomos diatônicos**, além dos graus de liberdade de translação (em geral associados ao CM da molécula), devemos somar os graus de liberdade de rotação (**R**) e vibração (**V**), caso permitido.
 - Se este sistema tem **N_c** vínculos internos, o número de graus de liberdade será dado por:

$$N_f = (3 + R + V)N - N_c$$



Molécula diatômica rígida (sem vibração): **R = 2**

Teoria cinética dos gases ideias

Princípio de equipartição da energia

Existe uma **energia média** de $k_B T/2$ associado à **cada grau de liberdade** do sistema.

- Usando o princípio da equipartição da energia, temos que a energia cinética total de um sistema com **N moléculas monoatômicas** será dada por:

$$\langle K_{\text{tot}} \rangle = N_f \frac{1}{2} k_B T \quad \xleftarrow{\vec{V}_{CM} = \vec{0}} \quad N_f = 3N - 1$$

$$K_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2} m_i v_{ik}^2$$

Teoria cinética dos gases ideias

Temperatura cinética instantânea

Se
$$K_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2} m_i v_{ik}^2$$
 e
$$K_{\text{tot}} = N_f \frac{1}{2} k_B T$$

Para cada instante de tempo em MD podemos definir a chamada **temperatura cinética instantânea** do sistema:

$$T_{\text{inst}}(t) = \frac{1}{N_f k_B} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 m_i v_{ik}^2$$

Teoria cinética dos gases ideias

Temperatura cinética instantânea

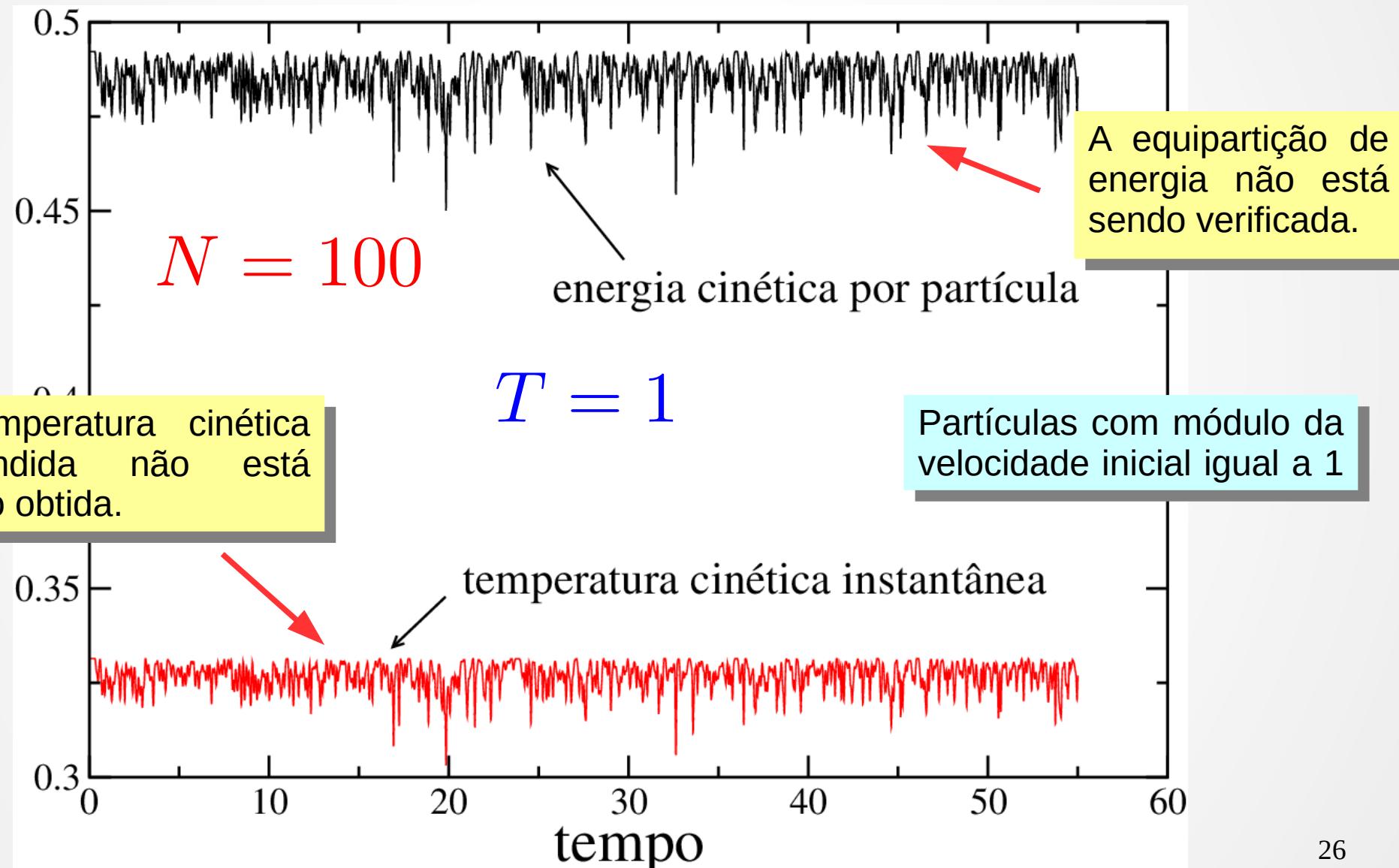
$$T_{\text{inst}}(t) = \frac{1}{N_f k_B} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{k=1}^3 m_i v_{ik}^2$$

- Em MD, a **temperatura termodinâmica** do sistema será **igual, em média**, a **temperatura cinética instantânea**, no limite de **longos tempos de simulação**:

$$T = \langle T_{\text{inst}}(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t T_{\text{inst}}(t') dt'$$

Princípio da ergodicidade do sistema

Teoria cinética dos gases ideias



Teoria cinética dos gases ideias

Temperatura cinética instantânea

Devemos “controlar” a temperatura instantânea em MD:

- No tempo $t = 0$ devemos usar a **temperatura pretendida T** para o sistema na **definição do módulo das velocidades iniciais** e da **temperatura instantânea**,

$$T = T_{\text{inst}}(t) = \frac{1}{N_f k_B} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 m_i v_{ik}^2$$

reescalando as **velocidades** por um fator de escala constante,

$$T = \frac{1}{N_f k_B} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 m_i (f_s v_{ik})^2 = f_s^2 \frac{1}{N_f k_B} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 m_i v_{ik}^2$$

Teoria cinética dos gases ideias

Temperatura cinética instantânea

Devemos “controlar” a temperatura instantânea em MD:

- No tempo $t = 0$ devemos usar a **temperatura pretendida T** para o sistema na **definição do módulo das velocidades iniciais**, reescalando-as por f_s

$$f_s = \sqrt{T \frac{3N - 1}{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 v_{ik}^2}}$$

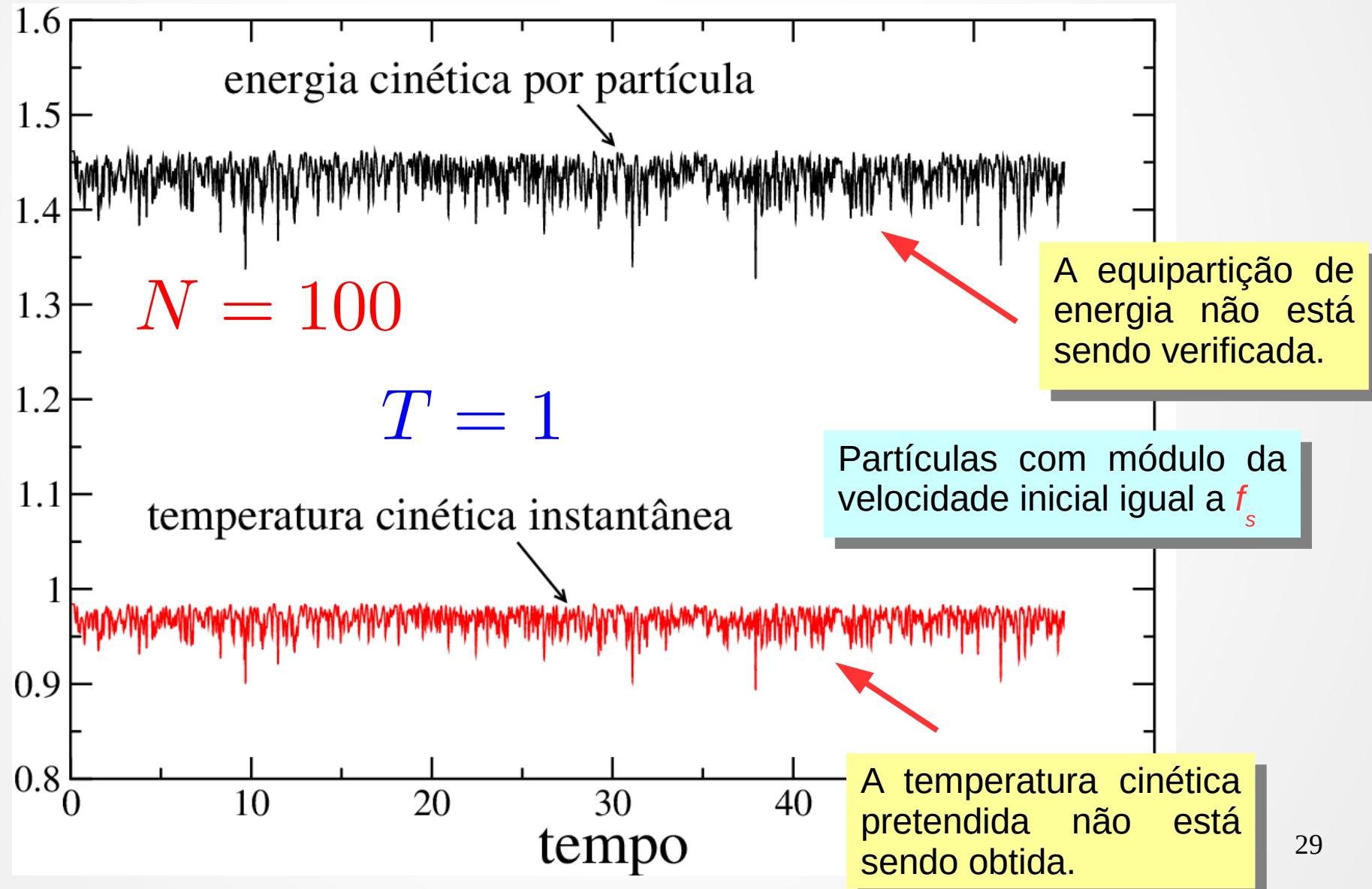
Fator de escala para as velocidades

$$v_{ik} = f_s v_{ik}$$

$$v_{ik}$$

Componentes x , y e z da velocidade aleatória da molécula i

Teoria cinética dos gases ideias



Teoria cinética dos gases ideias

Temperatura cinética instantânea

Devemos “controlar” a temperatura instantânea em MD:

- Durante a evolução temporal (especialmente **durante a termalização**) devemos **ajustar o valor da temperatura cinética instantânea** com o **valor pretendido da temperatura T** .
- Isto é feito através de uma **reescala nas velocidades instantâneas** das velocidades das partículas, usando um parâmetro λ , calculado a partir do valor da temperatura cinética instantânea:

$$T_{\text{inst}}^{\text{nova}}(t) = \frac{1}{3k_B N_f} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 m_i (\lambda v_{ik}(t))^2 = \lambda^2 T_{\text{inst}}(t)$$

Teoria cinética dos gases ideias

Temperatura cinética instantânea

Devemos “controlar” a temperatura instantânea em MD:

- Durante a evolução temporal (especialmente **durante a termalização**) devemos **ajustar o valor da temperatura cinética instantânea** com o **valor pretendido da temperatura T** .
- Isto é feito através de uma **reescala nas velocidades instantâneas** das velocidades das partículas, usando um parâmetro λ , calculado a partir do valor da temperatura cinética instantânea:

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_{\text{inst}}^{\text{nova}}(t)}{T_{\text{inst}}(t)}}$$

fazendo

$$T_{\text{inst}}^{\text{nova}}(t) = T$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T_{\text{inst}}(t)}}$$

Teoria cinética dos gases ideias

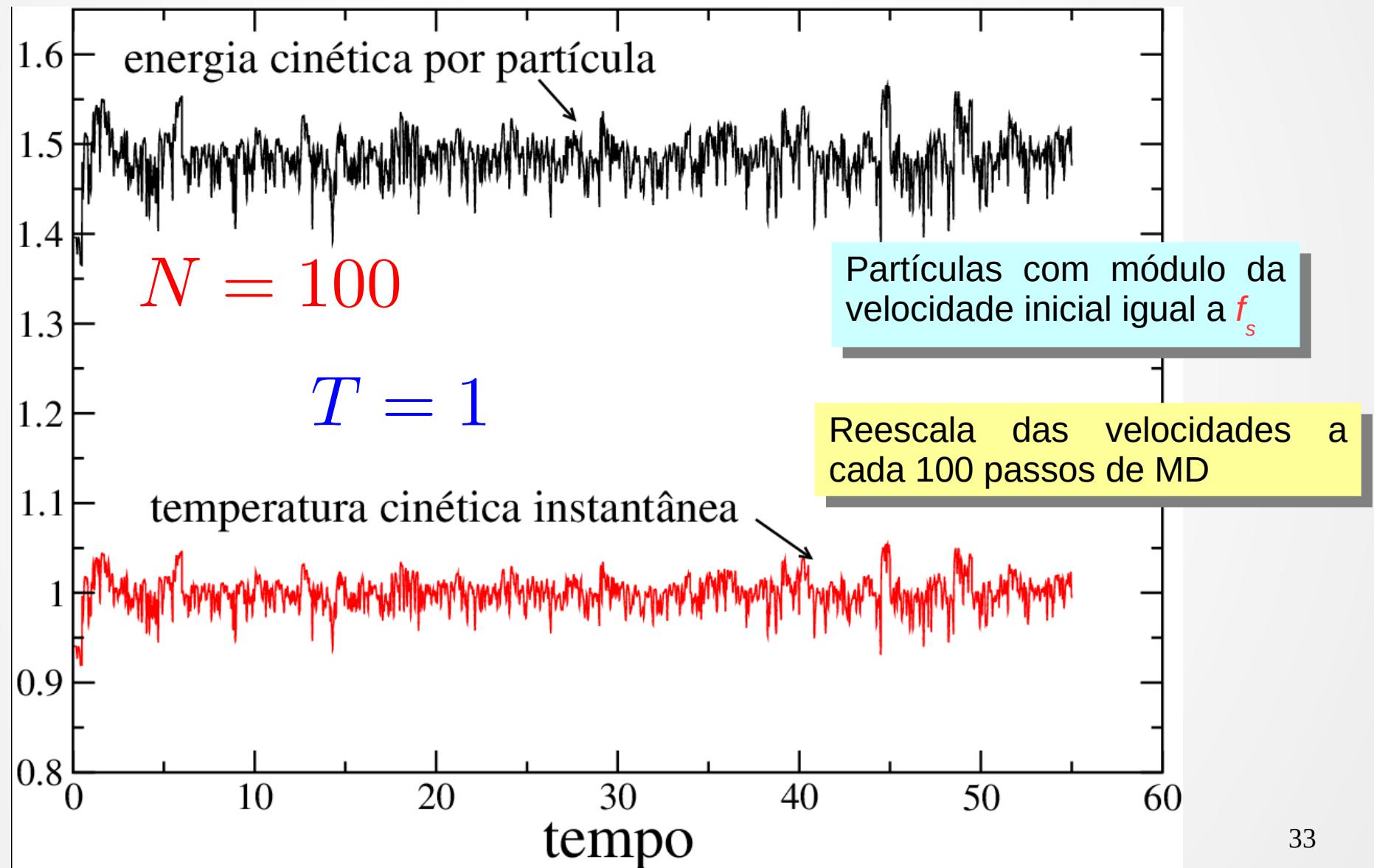
Temperatura cinética instantânea

Devemos “controlar” a temperatura instantânea em MD:

- Durante a evolução temporal (especialmente **durante a termalização**) devemos **ajustar o valor da temperatura cinética instantânea** com o **valor pretendido da temperatura T** .
- Isto é feito através de uma **reescala nas velocidades instantâneas** das velocidades das partículas, usando um parâmetro λ , calculado a partir do valor da temperatura cinética instantânea:
- Devemos **multiplicar a velocidade de cada partícula** pelo fator λ com uma **dada periodicidade**, sempre que percebermos que o valor da temperatura cinética instantânea difere do valor pretendido de temperatura T .

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T_{\text{inst}}(t)}}$$

Teoria cinética dos gases ideias



Teoria cinética dos gases ideias

Considere um sistema com N **partículas monoatômicas**, que interagem através de um potencial do tipo **WCA**. Tomando o parâmetro de distância $\sigma_{ij} = 1.0$ e de energia $\varepsilon_{ij} = 1.0$, analise as propriedades cinéticas do sistema para uma dada temperatura T :

- 1) Obtenha os valores médios do módulo das velocidades e da velocidade de rms das partículas e compare com os valores teóricos.
- 2) Obtenha o valor médio da temperatura cinética instantânea do sistema e compare com o valor pretendido T .
- 3) Obtenha o valor médio da energia cinética por partícula e verifique se o princípio de equipartição da energia do sistema é obtido.
- 4) Obtenha a distribuição do módulo das velocidades das partículas e compare com a distribuição teórica do tipo Maxwell-Boltzmann.
- 5) Verifique, usando a distribuição do módulo das velocidades das partículas obtida no item 4) se os valores médios calculados em 1) e 2) são razoáveis.

PS. O sistema tem condições de contorno periódicas nas três direções.