4300259 – Termoestatística

Função de Distribuição de Maxwell – III

– **Exercício**: embora ainda não tenhamos determinado o parâmetro α, iremos procurar calcular a energia interna do *gás ideal monoatômico*, expressando o resultado em termos desse parâmetro.

(a) Quais as unidades de α ?

(b) Como expressar a energia interna do gás em termos da energia (cinética) média dos átomos ?

(c) Qual a energia média dos átomos ?

(d) Qual a energia interna do gás ideal (em função de α) ?

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) =$$

$$= \left[\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha v_x^2} \right] \left[\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha v_y^2} \right] \left[\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha v_z^2} \right]$$

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha (v^2)}$$

(a) Sendo o expoente das gaussianas adimensional, α terá as unidades do inverso da velocidade ao quadrado, $(T/L)^2$, ou ainda $(s/m)^2$ no S.I.

(b) Sendo N o número de átomos do gás, enquanto $< E >$ a energia média de um átomo, a energia interna do gás U (soma das energias das partículas) será dada por:

$$U = \sum_{i=1}^{N} E_i = N \times \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} E_i = N\langle E\rangle$$

(c) e (d) A energia média dos átomos, e portanto a energia interna do gás, poderá ser obtida da Distribuição de Maxwell:

$$U = N\langle E\rangle = N\frac{1}{2}m\left(\langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle\right)$$

– Porém:

$$\langle v_x^2\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x)dv_x = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x$$

$$= \frac{1}{2\alpha}$$ (conhecido, consulte a tabela das integrais gaussianas!)

Uma vez que

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2\alpha}$$

teremos:

$$\begin{aligned} U &= N\langle E \rangle = N\tfrac{1}{2}m\left(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \right) \\ &= N\tfrac{1}{2}m\frac{3}{2\alpha} \end{aligned}$$

$$\boxed{U = N\frac{3m}{4\alpha}}$$

Energia Interna do Gás Ideal Monoatômico

– Rememorando alguns conceitos do curso de Física do Calor:

1) Primeira Lei da Termodinâmica: $dU = dQ - pdV$

2) Processos Isocóricos (V = const.): $dU = dQ$

3) Definição de Calor Específico a Volume Constante (n = número de mols; N = número do átomos):

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V=\mathrm{const}}$$

(calor específico por mol)

$$c_V = \frac{1}{N}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V=\mathrm{const}}$$

(calor específico por átomo)

Energia Interna do Gás Ideal Monoatômico

4) Fatos experimentais: (i) o calor específico a volume constante dos gases monoatômicos (baixas densidades) é constante (independente da temperatura). (ii) Seu valor é:

$$C_V = \tfrac{3}{2}R$$ (calor específico por mol; *R* é a constante dos gases)

$$c_V = \frac{n}{N}C_V = \frac{1}{N_A}C_V = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A} = \frac{3}{2}k_B$$

(calor específico por átomo; N_A é a constante de Avogadro e k_B a constante de Boltzmann)

5) Energia interna do gás monoatômico:

$$c_V = \frac{1}{N}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \frac{dU}{dT} \Longrightarrow U(T) = Nc_VT = \frac{3}{2}Nk_BT$$

Função de Distribuição de Maxwell: Gás Monoatômico

– Obtivemos a expressão da energia interna de duas formas: (i) pela abordagem microscópica baseada na Distribuição de Maxwell, e (ii) pela abordagem macroscópica (termodinâmica).

– Explorando ambas as expressões para determinar o parâmetro α:

$$U = N\frac{3m}{4\alpha} = \frac{3}{2}Nk_BT$$

$$\boxed{\alpha = \frac{m}{2k_BT}}$$

Função de Distribuição de Maxwell: Gás Monoatômico

$$\boxed{\alpha = \frac{m}{2k_B T}}$$

– Portanto:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v_x^2}$$

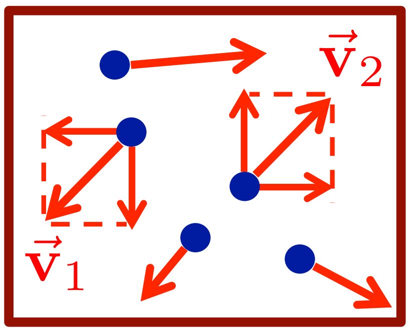
$$f(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v_y^2}$$

$$f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v_z^2}$$

$$\boxed{f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}}$$

Distribuição de Maxwell: Velocidades Escalares

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$



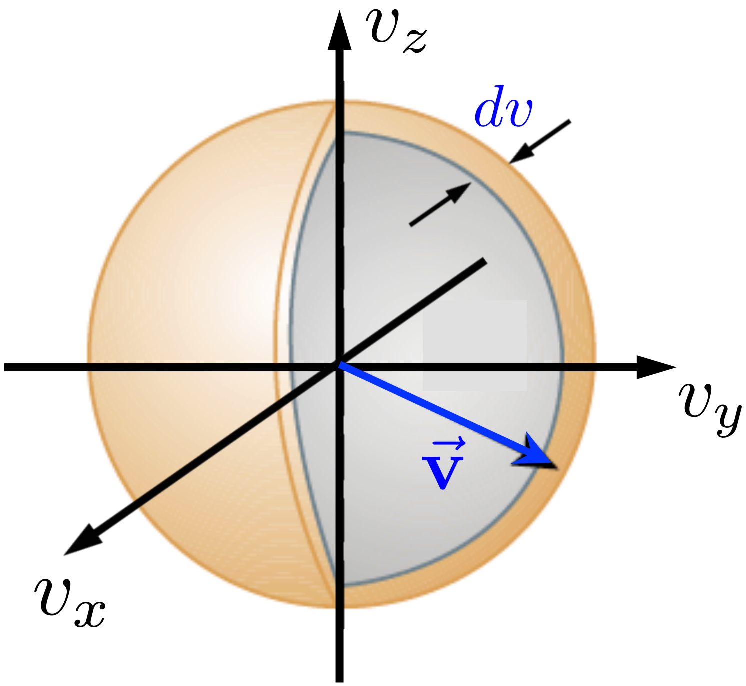
É interessante expressar a Distribuição de Maxwell em termos dos módulos das velocidades (aqui referidos como velocidades escalares). Sendo $v^2 = v_x^{\;2} + v_y^{\;2} + v_z^{\;2}$, poderemos expressar a probabilidade de encontrar moléculas com velocidades no elemento $dv_x dv_y dv_z$ em torno de (v_x, v_y, v_z) na forma:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} dv_x dv_y dv_z$$

$$= f(v)\, dv_x dv_y dv_z$$

A expressão acima não é conveniente, pois a função de distribuição está escrita em termos das magnitudes, $f(v)$, enquanto o elemento de volume do espaço de velocidades, em termos das componentes cartesianas. Como expressar a probabilidade em termos de dv?

Distribuição de Maxwell: Velocidades Escalares



$$dP(v_x, v_y, v_z) \;=\; f(v)\, dv_x dv_y dv_z$$

O módulo do vetor **v**, e portanto a função *f*(*v*), é constante sobre a casca esférica de raio $v = |\mathbf{v}|$ e espessura dv. Note que a casca esférica representa um evento composto que contém eventos simples representados pelos elementos $dv_x dv_y dv_z$ contidos no volume da casca esférica ($4\pi v^2 dv$). Para contabilizar todos os eventos simples, iremos realizar a integral

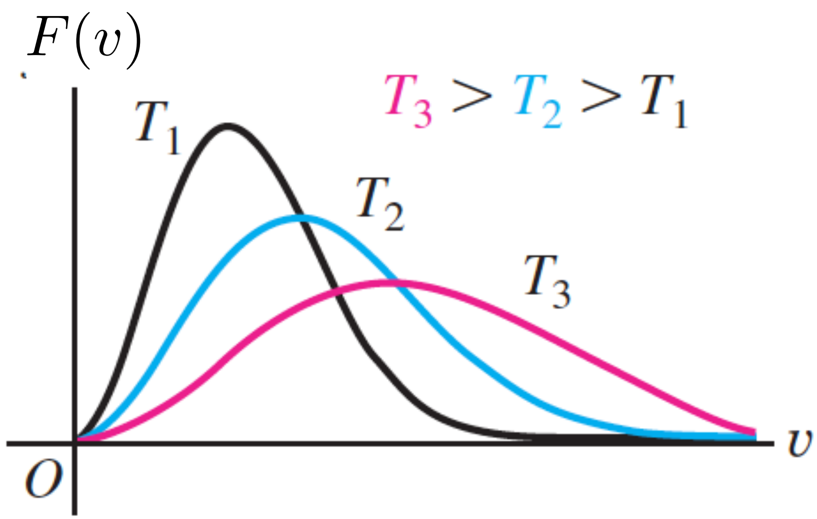
$$dP(v) = \int_{\text{casca}} dP(v_x, v_y, v_z) = \int_{\text{casca}} f(v) dv_x dv_y dv_z$$

$$= f(v) \int_{\text{casca}} dv_x dv_y dv_z \;=\; 4\pi v^2 f(v) dv$$

$$\boxed{dP(v) \;=\; 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \; v^2\, e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} \; dv}$$

Distribuição de Maxwell: Velocidades Escalares

$$\boxed{F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2\, e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2}}$$



Máximo da distribuição: $v = v_{mp}$

$$\left.\frac{dF}{dv}\right|_{v=v_{mp}} = 0$$

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

– A velocidade em que a distribuição é máxima (v_{mp}) aumenta com a temperatura.

– Quanto maior a temperatura, menor o expoente ($m/2k_B T$), fazendo com que a curva $F(v)$ seja mais larga (decaia mais lentamente para $v \longrightarrow \infty$). Lembre-se que $F(v)$ é normalizada (verifique!), de forma que a área sob a curva é sempre 1.