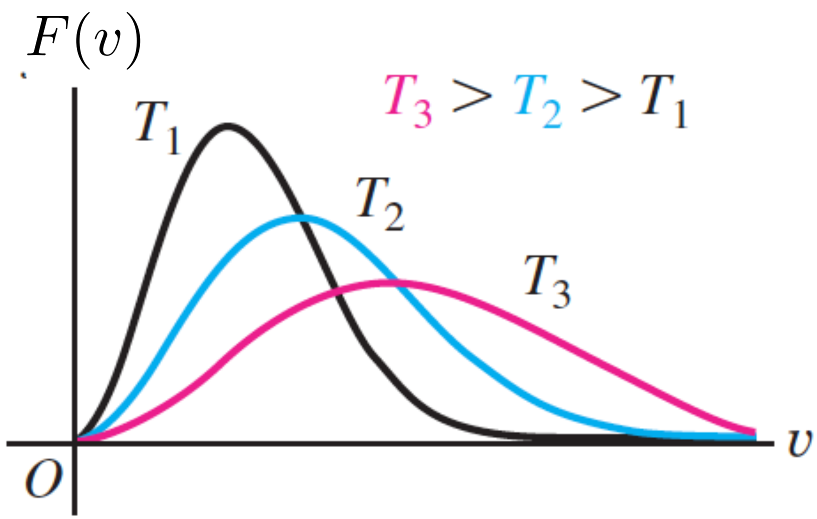
Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Distribuição de Maxwell: Velocidades Escalares

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



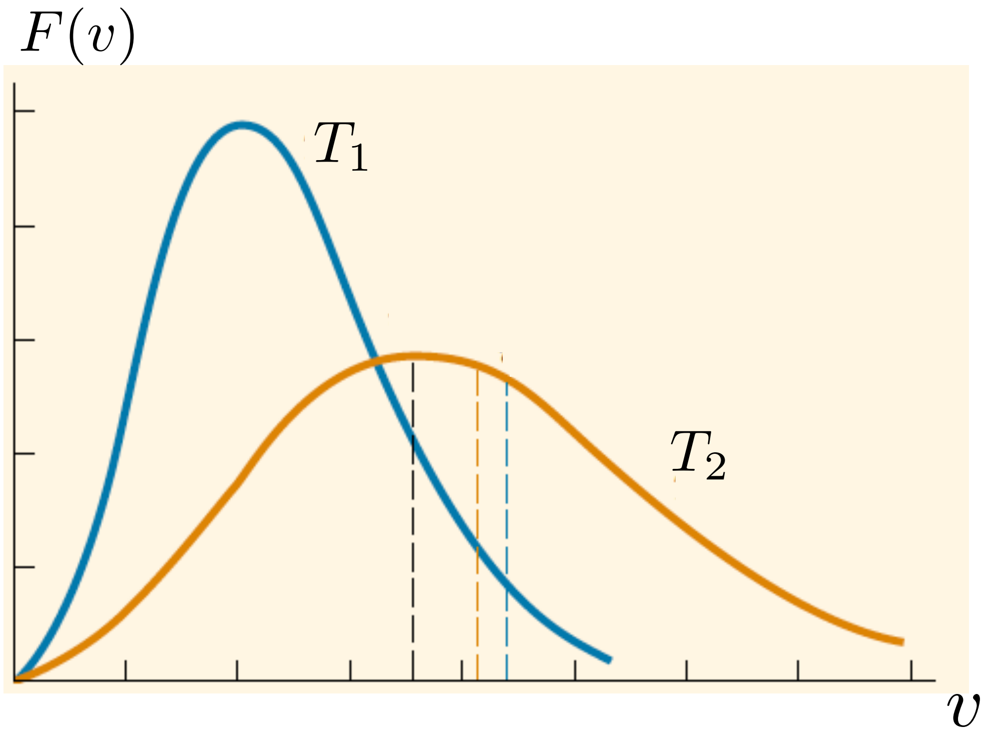
Máximo da distribuição: $v = v_{\mathrm{mp}}$

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

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

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

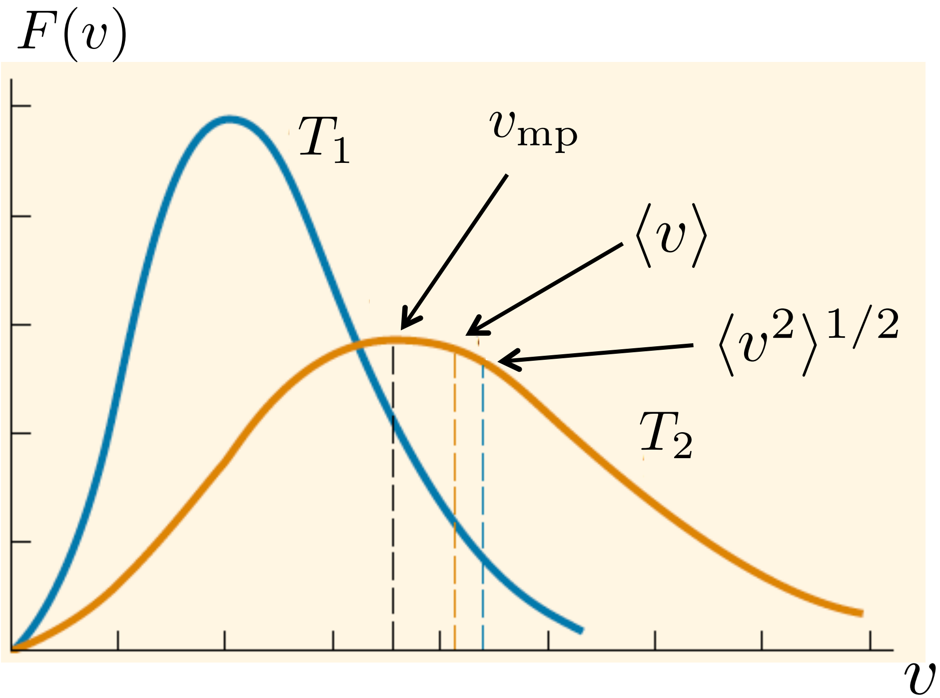
– Quanto maior a temperatura, menor o expoente ($m/2k_{\mathrm{B}}T$), fazendo com que a curva $F(v)$ seja mais larga (decaia mais lentamente para $v \to \infty$). Lembre-se que $F(v)$ é normalizada (verifique!), de forma que a área sob a curva é sempre 1.



Exercício: Além de v_{mp}, obtenha a média das velocidades escalares $\langle v \rangle$, e *velocidade (raiz) quadrática média* $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ da distribuição $f(v)$.

Lembre-se que $0 \leq v < \infty$.

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



$$\boxed{v_{\rm mp} < \langle v\rangle < \langle v^2\rangle^{1/2}}$$

$$\langle v\rangle = \int_0^\infty v\,F(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \overbrace{\int_0^\infty v^3\, e^{-\frac{m}{2k_BT}v^2}\,dv}^{\text{integral conhecida, } x^{2n+1}\exp(-\alpha x^2)}$$

$$= \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$$

$$\langle v^2\rangle = \int_0^\infty v^2\,F(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \overbrace{\int_0^\infty v^4\, e^{-\frac{m}{2k_BT}v^2}\,dv}^{\text{integral conhecida, } x^{2n}\exp(-\alpha x^2)}$$

$$= \frac{3k_BT}{m} \Longrightarrow \langle v^2\rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$$

Exercício: Partindo da Distribuição de Maxwell para velocidades escalares, $F(v)$, obtenha (a) a energia média por partícula do gás ideal monoatômico, e (b) a energia interna do gás ideal monoatômico.

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

(a) Como discutido anteriormente, no gás ideal monoatômico as partículas (átomos) apenas têm energia cinética de translação (K):

$$\langle K \rangle = \langle \tfrac{1}{2} m v^2 \rangle = \tfrac{1}{2} m \langle v^2 \rangle =$$

$$= \left(\tfrac{1}{2} m\right) \int_0^{+\infty} v^2 \, F(v) \, dv =$$

$$= \left(\tfrac{1}{2} m\right) 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^4 \, e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} \, dv$$

$$= \left(\tfrac{1}{2} m\right) \frac{3 k_B T}{m} = \tfrac{3}{2} k_B T$$

(b) Perceba, no resultado anterior, a relação entre energia média por partícula e temperatura! Para a energia interna (U):

$$U = \sum_{i=1}^{N} K_i = N \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} K_i \right) = N \langle K \rangle =$$

$$= \tfrac{3}{2} N k_B T$$

Distribuição de Maxwell-Boltzmann

– Em um gás monoatômico, a energia de uma molécula (átomo) corresponde à sua energia cinética translacional:

$$\epsilon = \tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}mv_z^2 = \tfrac{1}{2}mv^2$$

– Isso sugere que a distribuição de Maxwell possa ser escrita *em função da energia* (ao invés da velocidade):

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

– Ao invés de simplesmente substituir v^2 por $2\varepsilon/m$, será mais rigoroso considerar a probabilidade $F(v)dv$:

Distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$dP(v) = F(v)dv$$

– Iremos realizar a substituição $v = (2\varepsilon/m)^{1/2}$, e também expressar o intervalo infinitesimal (dv) em termos da energia (multiplicando e dividindo por $d\varepsilon$):

$$dP(\epsilon) = F(v = \sqrt{2\epsilon/m})\,\frac{dv}{d\epsilon}\,d\epsilon =$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\left(\frac{2\epsilon}{m}\right)\,e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\,\frac{1}{mv}\,d\epsilon$$

Na última passagem foi utilizada $dv/d\varepsilon = 1/mv$. Substituindo uma vez mais $v = (2\varepsilon/m)^{1/2}$, chegaremos a:

$$\boxed{F(\epsilon) = \frac{2}{\pi^{1/2}}\left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2}\epsilon^{1/2}\,e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}}$$

$$dP(\epsilon) = F(\epsilon)d\epsilon$$

$$\boxed{F(\epsilon) \;=\; \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}\, e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}}$$

Exercício: (a) Verifique que a distribuição de Maxwell-Boltzmann tem a normalização usual (soma de todas as probabilidades igual a 1).

(b) Utilizando a distribuição MB, obtenha a energia média por molécula, $<\varepsilon>$, e compare com o resultado anteriormente obtido com a distribuição de Maxwell, $F(v)$.

(a) É imediato integrar a distribuição MB, observando que a mudança de variável $u = \varepsilon^{1/2}$, com $du = d\varepsilon/(2\varepsilon^{1/2})$, reduz a integral a um caso conhecido:

$$\int_0^\infty F(\epsilon)d\epsilon = \frac{2}{\pi^{1/2}}\left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2}\int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\,d\epsilon$$
$$= \frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2}\int_0^\infty u^2 e^{-\frac{u^2}{k_B T}}\,du = 1$$

(b) A energia média será:

$$\langle\epsilon\rangle = \int_0^\infty \epsilon\, F(\epsilon)d\epsilon = \frac{2}{\pi^{1/2}}\left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2}\int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\,d\epsilon$$
$$= \frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2}\int_0^\infty u^4 e^{-\frac{u^2}{k_B T}}\,du = \frac{3}{2}k_B T$$

Como discutido no início da aula, a distribuição de Maxwell (velocidades) permite obter $<v^2> = 3k_B T/m$, donde $(1/2)m<v^2> = (3/2)\, k_B T$, estando em acordo com o obtido acima.