4300259 – Termoestatística

Terceira Lista de Exercícios: Teoria Cinética dos Gases

Q1) Considere o modelo simplificado de gás ideal (Krönig-Clausius) discutido na disciplina (antes de responder, faça uma revisão e explique, com suas palavras, as principais simplificações admitidas no modelo). Iremos considerar o caso mais simples: apenas um tipo de molécula, com massa m e velocidade escalar constante v_0. No total, há N moléculas contidas em um recipiente cúbico com volume $V = L^3$. Indique se as afirmações abaixo são verdadeiras ou falsas, justificando todas as respostas.

( ) A força média que uma partícula exerce sobre uma das paredes do recipiente é $\langle f \rangle = \frac{mv_0^2}{L}$.
( ) A força média calculada no item (a) é uma grandeza macroscópica.
( ) A força média sobre uma das paredes do recipiente é $\langle f \rangle_{\text{tot}} = \frac{N}{3}\frac{mv_0^2}{L}$.
( ) A pressão do gás é dada por $P = \frac{mv_0^2}{L^3} = \frac{2}{V}(\frac{1}{2}mv_0^2)$.
( ) A temperatura do gás é diretamente proporcional à energia média das moléculas.

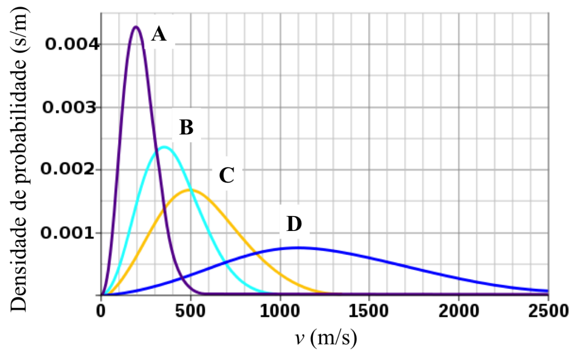
Q2) Os principais constituintes do ar atmosférico são N_2 (14 g/mol) e O_2 (16 g/mol), sendo razoável admitir a massa molar média $M \approx 15\,\text{g/mol}$. A 300 K, a velocidade escalar típica de uma molécula é $v_{\text{med}} \approx 500\,\text{m/s}$. Você está deitado(a) em um gramado do parque do Ibirapuera em um dia ensolarado e sem vento, com temperatura em torno de 27º C. Uma estimativa razoável do momento linear transferido ao seu corpo pela colisão de uma molécula de ar seria (admita uma colisão frontal e elástica):
(a) 1.5×10^4 kg m/s.
(b) 15 kg m/s.
(c) 2.5×10^{-20} kg m/s.
(d) 2.5×10^{-23} kg m/s.

Q3) Nas condições descritas na **Q2**, o *livre caminho médio* das moléculas do ar (distância percorrida entre colisões sucessivas) é $d \approx 100\,\text{nm}$ (1 nm = 1×10^{-9} m). Utilizando a velocidade $v_{\text{med}} \approx 500\,\text{m/s}$, podemos estimar o intervalo de tempo entre colisões sucessivas na forma $\Delta t \approx d/v_{\text{med}} = 2 \times 10^{-10}\,\text{s}$.

Admita que a pressão atmosférica no parque do Ibirapuera seja $P \approx 1\,\text{atm}$, e que a área do seu corpo exposta às colisões contra moléculas do ar seja $A \approx 1\,\text{m}^2$. N moléculas de ar colidem contra o seu corpo no intervalo $\Delta t = 2 \times 10^{-10}\,\text{s}$. Nas condições propostas, a estimativa mais razoável é
(a) $N \approx 8 \times 10^{12}$.
(b) $N \approx 8 \times 10^{17}$.
(c) $N \approx 8 \times 10^{23}$.

A pressão exercida por cada molécula (individualmente) é cerca de
(d) 1×10^{-13} atm.
(e) 1×10^{-18} atm.
(f) 1×10^{-23} atm.

Q4) A figura abaixo mostra as distribuições de Maxwell para os gases nobres He, Ne, Ar e Xe a uma mesma temperatura T.



Você deve ser capaz de identificar os gases a partir do gráfico e da expressão para a densidade de probabilidade $f(v)$. A relação correta é (justifique):
(a) A=He, B=Ne, C=Ar, D=Xe.
(b) A=He, B=Ne, C=Xe, D=Ar.
(c) A=Xe, B=Ar, C=Ne, D=He.
(d) A=Xe, B=Ar, C=He, D=Ne.

Considere a curva indicada por D. A probabilidade de encontrar moléculas com velocidades escalares no intervalo entre 1000 m/s e 1100 m/s é aproximadamente (justifique):
(e) 0.00075
(f) 0.0075
(g) 0.075
(h) 0.75

A massa molar do He é 4.00 g/mol, enquanto a do Xe, 131 g/mol. A uma dada temperatura, a razão entre as velocidades quadráticas médias $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ é:
(i) $\langle v^2 \rangle_{\text{He}}^{1/2} = 0.03 \langle v^2 \rangle_{\text{Xe}}^{1/2}$
(j) $\langle v^2 \rangle_{\text{He}}^{1/2} = 0.17 \langle v^2 \rangle_{\text{Xe}}^{1/2}$
(k) $\langle v^2 \rangle_{\text{He}}^{1/2} = 5.72 \langle v^2 \rangle_{\text{Xe}}^{1/2}$
(l) $\langle v^2 \rangle_{\text{He}}^{1/2} = 32.7 \langle v^2 \rangle_{\text{Xe}}^{1/2}$

Para resolver os problema a seguir, tenha em mãos os resultados conhecidos sobre integrais de funções Gaussianas.

Problemas:

P1) Considere o modelo Krönig-Clausius para o gás ideal, levando em consideração que existam n diferentes tipos de moléculas, com massas m_i e velocidades escalares v_i, onde $i = 1, 2, \cdots, n$. Em consistência com o modelo, admita que $N_i/3$ moléculas de cada tipo se movem ao longo de cada direção cartesiana, sendo $N = \sum_{i=1}^{n} N_i$ o número total de moléculas contidas no gás.
(a) Mostre que a pressão do gás é dada por $P = \frac{N}{3V}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{N_i}{N}\right) m_i v_i^2$.
(b) Admitindo que a equação de estado $PV = Nk_BT$ seja válida para o modelo, mostre que a temperatura é dada por $T = \frac{2}{3k_B}\langle K\rangle$, onde $\langle K\rangle = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{N_i}{N}\right)\frac{1}{2}m_i v_i^2$ é a energia cinética média das moléculas do gás.
(c) Em 1801, Dalton estabeleceu, empiricamente, a Lei das Pressões Parciais (Lei de Dalton), que pode ser enunciada da seguinte forma: em uma mistura gasosa com N_i moléculas de cada tipo, a pressão total é a soma das pressões parciais $P = \sum_{i=1}^{n} P_i$, onde $P_iV = N_ik_BT$. O resultado do item (b) está em acordo com a Lei de Dalton? Justifique sua resposta.
(d) Em vista da expressão para as pressões parciais, $P_iV = N_ik_BT$, o que se pode afirmar sobre as velocidades das moléculas de cada tipo no modelo K-C? São iguais? Variam em função da massa? Justifique sua resposta.

P2) (a) Revise o **P4** da Lista 2, obtendo $\langle v\rangle$ e $\langle v^2\rangle^{1/2}$ para a distribuição de Maxwell, $f(v) = 4\pi(\alpha/\pi)^{3/2}\, v^2 \exp(-\alpha v^2)$, onde $\alpha = m/(2k_BT)$. (b) Obtenha também a velocidade v_{mp} na qual a distribuição de Maxwell é máxima (isto é, a velocidade em torno da qual a probabilidade $f(v)dv$ é máxima).
(c) Ordene, em ordem crescente, $\langle v\rangle$, $\langle v^2\rangle^{1/2}$ e v_{mp} calculadas nos itens acima. Note que esse é um resultado geral (sempre que a distribuição de Maxwell for válida).
(d) Como se comportam as velocidades v_{mp}, $\langle v\rangle$ e $\langle v^2\rangle^{1/2}$ em função da temperatura? E em função da massa das moléculas do gás?
(e) Com base no resultado do item (b), estime a temperatura T do gráfico mostrado na **Q4**.

P3) O modelo do gás ideal é útil ao estudo de propriedades elétricas dos metais. Um modelo desse tipo foi proposto por Drude em 1900, e consiste em admitir que os elétrons de condução do metal formam um gás ideal. Em algumas situações, o movimento dos elétrons está praticamente confinado a um plano, sendo interessante considerar um gás *bidimensional.*

(a) No gás de Drude bidimensional, a distribuição de Maxwell, em termos das componentes cartesianas de velocidade (v_x, v_y), assume a forma $f(v_x, v_y) = N\exp[-\alpha(v_x^2 + v_y^2)]$, com $\alpha = m/(2k_BT)$. Obtenha a constante de normalização N que garante a condição de que a soma de todas as probabilidades seja 1.
(b) Obtenha a distribuição de Maxwell em termos dos módulos das velocidades, $f(v)$, para o gás de Drude, seguindo argumentação análoga à discutida no caso tridimensional, isto é, explorando a relação

$$f(v_x, v_y)dv_xdv_y = f(v)dv_xdv_y = Ne^{-\alpha v^2}dv_xdv_y\ .$$

Dica: No plano (v_x, v_y), o módulo da velocidade, e portanto a função $f(v)$, é constante sobre um anel circular de raio v e espessura dv, cuja área é $2\pi v dv$.
(c) Verifique que o resultado do item (b) tem a normalização usual.
(d) A massa de um elétron é 9.11×10^{-31} kg. Para o gás de Drude a 300 K, estime $\langle v_{\mathrm{mp}}\rangle$ (velocidade para a qual a $f(v)$ é máxima) e o desvio padrão $\sigma = (\langle v^2\rangle - \langle v\rangle^2)^{1/2}$ da distribuição. Compare o resultado às distribuições dos gases nobres mostradas na figura da **Q4**.

Respostas

Q1)
(V)
(F)
(V)
(F)
(V)

Q2) Alternativa (d), pois, em uma colisão frontal, $\Delta p \approx 2mv_{\text{med}} = 2.5 \times 10^{-23}$ kg m/s (por molécula).

Q3) A pressão será:
$P = \frac{1}{A}\langle f\rangle_{\text{tot}} = \frac{N}{A}\frac{\Delta p}{\Delta t} \Rightarrow N \approx 8 \times 10^{17}$ (cuidado com as unidades). Alternativa (b) e Alternativa (e).

Q4) Sendo a distribuição de Maxwell $f(v) \sim v^2 e^{-\alpha v^2}$, a curva será tão mais larga quanto menor for o expoente $\alpha = m/(2k_B T)$. A uma dada temperatura, a distribuição será mais larga para átomos mais leves: alternativa (c). Há também o argumento baseado no máximo da curva, que se desloca para a esquerda quando a massa cresce (ver **P2**). Na segunda pergunta, alternativa (g). Na terceira pergunta, você deve recordar o resultado discutido na Lista 2 (revisitado aqui no **P2**). Alternativa (k).

P1) Nos itens (a) e (b) basta generalizar os resultados discutidos em classe para os casos $n = 1, 2$.
(c) Do resultado do item (a), é imediato concluir:
$P = \left[\frac{N}{3V}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{N_i}{N}\right) m_i v_i^2\right] = \sum_{i=1}^{n} P_i$, onde $P_i = \frac{1}{3V}N_i m_i v_i^2$. Além disso:
$PV = Nk_BT \Rightarrow \sum_{i=1}^{n} P_i V = \sum_{i=1}^{n} N_i k_B T$, em acordo com as Lei das Pressões Parciais, $P_i V = N_i k_B T$.
(d) É imediato obter:
$P_i V = N_i k_B T \Rightarrow \frac{1}{2}m_i v_i^2 = \frac{3}{2}k_B T$. Como a temperatura T é comum a todas as espécies contidas na mistura gasosa, concluímos que as moléculas mais pesadas são mais lentas (no gás em equilíbrio à temperatura T).

P2) (a) Ver respostas da Lista 2: $\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$ e $\langle v^2\rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$.
(b) A condição de máximo para a distribuição $f(v)$: $\left.\frac{df}{dv}\right|_{v=v_{\text{mp}}} = 0 \Rightarrow v_{\text{mp}} = \frac{1}{\alpha^{1/2}} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$.
(c) $v_{\text{mp}} < \langle v\rangle < \langle v^2\rangle^{1/2}$.
(d) As velocidades aumentam com a temperatura ($\propto T^{1/2}$) e diminuem com a massa ($\propto m^{-1/2}$), onde "$\propto$" denota "proporcional a".
(e) Tomando o gás He ($M = 4.00\,\text{g/mol}$), a leitura do gráfico fornece $v_{\text{mp}} \approx 1100\,\text{m/s}$. Portanto, $T = \frac{m}{2k_B}v_{\text{mp}}^2 \approx 291\,\text{K}$. Para verificar a consistência do cálculo, podemos também considerar o Xe ($M = 131\,\text{g/mol}$, $v_{\text{mp}} \approx 200\,\text{m/s}$), que resulta em $T \approx 315\,K$. Considerando o erro de leitura do gráfico, é razoável estimar a temperatura (comum a todos os gases) em torno de $T \approx 300\,\text{K}$. Repita o procedimento para Ne e Ar (pesquise as massas molares) e verifique a consistência da estimativa.

P3) (a) Impor $\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y f(v_x, v_y) = 1$, resulta em $N = \frac{\alpha}{\pi} = \frac{m}{2\pi k_B T}$.

(b) Integrando a expressão do enunciado sobre a área do anel (note que isso é equivalente a mudar para variáveis polares e integrar sobre a coordenada angular), obteremos $dP = 2\pi N v\, e^{-\alpha v^2} dv$, donde:
$f(v) = 2\pi N v\, e^{-\alpha v^2} = 2\alpha\, v\, e^{-\alpha v^2} = \frac{m}{k_B T} v\, e^{-mv^2/2k_B T}$.
(c) Calculando a integral sobre todas as probabilidades $f(v)dv$ (atenção ao intervalo de integração, pois $0 \leq v < \infty$), é imediato verificar que o resultado é 1.
(d) Utilizando as expressões conhecidas (ver **P2**), obtemos: $v_{\rm mp} = 9.53 \times 10^4\,$m/s e $\sigma = 4.5 \times 10^4\,$m/s. Perceba que em razão da massa diminuta, a distribuição eletrônica tem valores médios característicos ($v_{\rm mp}$, $\langle v \rangle$ ou $\langle v^2 \rangle^{1/2}$) muito acima dos gases nobres ($m_{\rm He}/m_{\rm ele} = 7.3 \times 10^3$). Pela mesma razão, a distribuição eletrônica é muito mais larga.