4300259 – Termoestatística

Quarta Lista de Exercícios: Distibuição de Maxwell-Boltzmann e Equipartição da Energia.

Q1) Considere um gás ideal monoatômico e um gás ideal diatômico, ambos à mesma temperatura T. A energia média por partícula e o calor específico por molécula a volume constante são dados por (justifique a resposta):

(a) Monoatômico: $\langle\epsilon\rangle = \frac{3}{2}k_BT$, $C_V = \frac{3}{2}k_B$. Diatômico: $\langle\epsilon\rangle = \frac{3}{2}k_BT$, $C_V = \frac{3}{2}k_B$.

(b) Monoatômico: $\langle\epsilon\rangle = \frac{3}{2}k_BT$, $C_V = \frac{3}{2}k_B$. Diatômico: $\langle\epsilon\rangle = \frac{5}{2}k_BT$, $C_V = \frac{5}{2}k_B$.

(c) Monoatômico: $\langle\epsilon\rangle = \frac{3}{2}k_BT$, $C_V = \frac{3}{2}k_B$. Diatômico: $\langle\epsilon\rangle = \frac{7}{2}k_BT$, $C_V = \frac{7}{2}k_B$.

(d) Monoatômico: $\langle\epsilon\rangle = \frac{3}{2}k_BT$, $C_V = \frac{3}{2}k_B$. Diatômico: Depende da temperatura.

(e) Depende da temperatura em ambos os casos (mono- e diatômico).

Q2) Considere um modelo de esferas e molas para um sólido, no qual cada átomo é representado por três osciladores (cada oscilador descreve o movimento do átomo ao longo de cada uma das direções cartesianas, Ox, Oy e Oz). Nesse modelo, a energia interna do sólido é dada pela soma das energias dos osciladores. Admitindo que o Teorema da Equipartição seja válido para esse sistema, quais seriam a energia interna (U) e o calor específico molar a volume constante (C_V) do sólido? Expresse sua resposta em função do número de átomos (N_{at}) e justifique sua resposta.
(a) $U = N_{\text{at}}k_BT$. $C_V^{\text{mol}} = N_{\text{at}}R$.
(b) $U = 3N_{\text{at}}k_BT$. $C_V^{\text{mol}} = 3N_{\text{at}}R$.
(c) $U = 6N_{\text{at}}k_BT$. $C_V^{\text{mol}} = 6N_{\text{at}}R$.
(d) $U = \frac{3}{2}N_{\text{at}}k_BT$. $C_V^{\text{mol}} = \frac{3}{2}N_{\text{at}}R$.

Problemas:

P1) Lei das Atmosferas: Em geral, não levamos em conta a contribuição gravitacional para a energia de um gás ideal. Para construir um modelo simples que inclua esse efeito, vamos admitir que a temperatura do ar na vizinhança da superfície da Terra seja constante. Perceba que essa aproximação não é tão inadequada quanto possa parecer à primeira vista: sendo a temperatura no nível do mar, aproximadamente, 298 K (25º C), e 263 K (−20º C) a temperatura no topo das mais altas montanhas, teremos uma variação de 12%. Embora os principais consituientes atmosféricos sejam diatômicos (N_2 e O_2) iremos também considerar, por simplicidade, um gás monoatômico.

(a) A energia de um átomo, no modelo proposto acima, tem a forma

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + mgz = \epsilon + V(z) ,$$

onde foi incorporada a energia potencial gravitacional, $V(z) = mgz$, sendo $z = 0$ o nível do mar. Além disso, $\epsilon = (1/2)mv^2$ é a energia cinética, usualmente levada em consideração no modelo do gás ideal. A distribuição de Maxwell-Boltzmann pode ser escrita na forma

$$F(\epsilon, z) = f(\epsilon)\, N \exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right) ,$$

onde $f(\epsilon)$ é a distribuição de Maxwell-Boltzmann obtida anteriormente (sem gravidade), e N é uma constante de normalização. Admitindo que $f(\epsilon)$ tem a normalização usual, determine a constante N.

(b) Obtenha a expressão para a probabilidade $dP(z)$ de encontrar uma molécula no intervalo $(z, z + dz)$, qualquer que seja sua velocidade.

(c) Obtenha uma expressão para a razão $\rho(z)/\rho(0)$, onde $\rho(z)$ é a densidade do gás à altura z e $\rho(0)$ a densidade no nível do mar (por densidade, entenda número de átomos por unidade de volume). Dica: Lembre-se que o número de átomos no intervalo $(z, z+dz)$ pode ser expresso na forma $dN(z) = NdP(z)$, onde N é o número de átomos.

(d) Considerando que a atmosfera seja composta, grosseiramente, por 2/3 de N_2 (28 g/mol) e 1/3 de O_2 (32 g/mol), é razoável tomar o valor 30 g/mol para a massa dos "átomos" de ar admitidos no modelo. Para $T = 290\,\mathrm{K}$, estime a altura na qual a densidade atmosférica cai a 90% da densidade no nível do mar.

(e) Baseado na resposta do item (d), você considera razoável negligenciar a contribuição gravitacional quando discutimos as propriedades de um gás ideal contido em um recipiente? Justifique.

P2) No problema 3 da lista anterior, foi abordado o problema do gás bidimensional, cujas partículas têm velocidades escalares de translação $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$. A distribuição de Maxwell para esse sistema é dada por

$$F(v) = \frac{m}{k_B T}\, v \, \exp\left(-\frac{m}{2k_B T} v^2\right) .$$

(a) Obtenha a distribuição de Maxwell-Boltzmann $F(\epsilon)$ para esse sistema, onde $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$ é a energia de uma partícula (não esqueça de verificar a normalização do resultado).
(b) Qual é a energia média por partícula no gás bidimensional?
(c) Sendo o gás bidimensional, confinado ao plano Oxy, moléculas diatômicas só poderiam girar em torno do eixo Oz. Considerando os graus de liberdade de translação e rotação, qual seria a energia média por molécula, segundo o Teorema de Equipartição?

Respostas

Q1) A energia das partículas em um gás monoatômico resulta do movimento translacional, de forma que a energia média por partícula, segundo o Teorema de Equipartíção (TE) é $\langle\epsilon\rangle = \frac{3}{2}k_BT$. A energia interna é dada por $U = N\langle\epsilon\rangle$, onde N é o número de partículas, de forma que $C_V = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}k_BT$. Para o gás diatômico, além dos três termos relacionados ao movimento de translação do centro de massa das moléculas, a energia das partículas contém dois termos associados à vibração, e outros dois à rotação, de forma que, segundo o TE, $\langle\epsilon\rangle = \frac{7}{2}k_BT$ e $C_V = \frac{7}{2}k_B$. A resposta (c) seria aceitável, desde que propriamente justificada como previsão do TE. No entanto, como discutido em classe, a previsão do TE apenas se verifica, no caso do gás diatômico, em altas temperaturas. Em temperaturas baixas, temos $C_V = \frac{3}{2}k_BT$, enquanto $C_V = \frac{5}{2}k_BT$ em temperaturas intermediárias. Dessa forma, a resposta (d) seria mais adequada, por estar em acordo com a realidade experimental. Voltaremos a discutir esse comportamento adiante na Disciplina.

Q2) (b)

P1) (a) $N = \frac{mg}{k_BT}$.
(b) Perceba que você deverá integrar $F(\epsilon, z)$ em relação à energia para obter $dP(z) = \frac{mg}{k_BT}\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)dz$.
(c) Tomemos um volume $V = zA$ da atmosfera, onde A é uma área perpendicular ao eixo Oz. O elemento dz define então o volume $dV = Adz$. Sendo $dN(z) = NdP(z)$, onde N é o número de átomos contidos no volume V, a densidade do gás (número de partículas por unidade de volume) será $\rho(z) = \frac{dN(z)}{dV} = \frac{N}{A}f(z)$, onde $f(z) = \frac{mg}{k_BT}\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)$. Portanto, $\frac{\rho(z)}{\rho(0)} = \exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)$.
(d) Cerca de 880 m.

P2) (a) $F(v)dv = F(\epsilon)d\epsilon \Longrightarrow F(\epsilon) = \frac{1}{k_BT}\exp\left(-\frac{\epsilon}{k_BT}\right)$
(b) $\langle\epsilon\rangle = k_BT$. Note que o resultado está em acordo com o TE, pois $\epsilon = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2$.
(c) $\langle\epsilon\rangle = \frac{3}{2}k_BT$