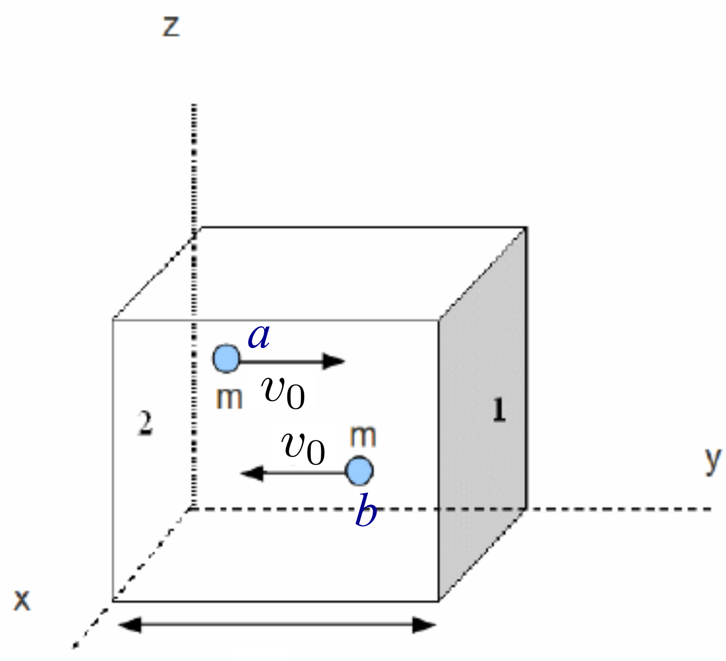
# 4300259 – Termoestatística

## Teoria Cinética dos Gases:

## Função de Distribuição de Maxwell



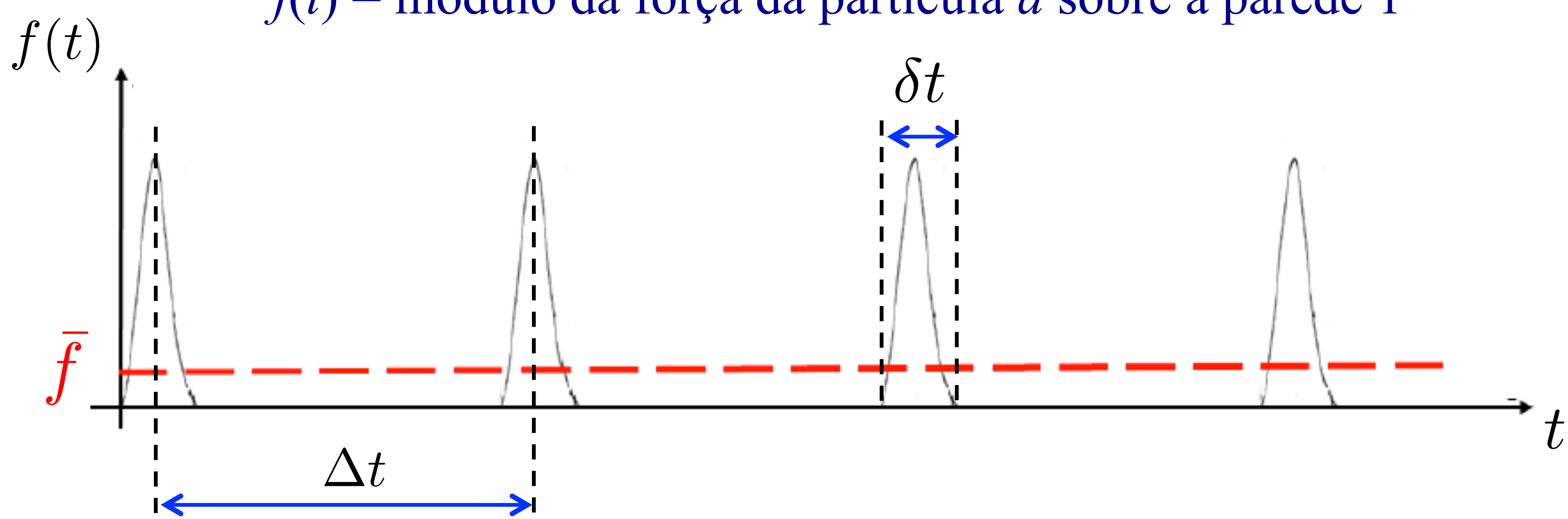

– **Escalas de tempo**:

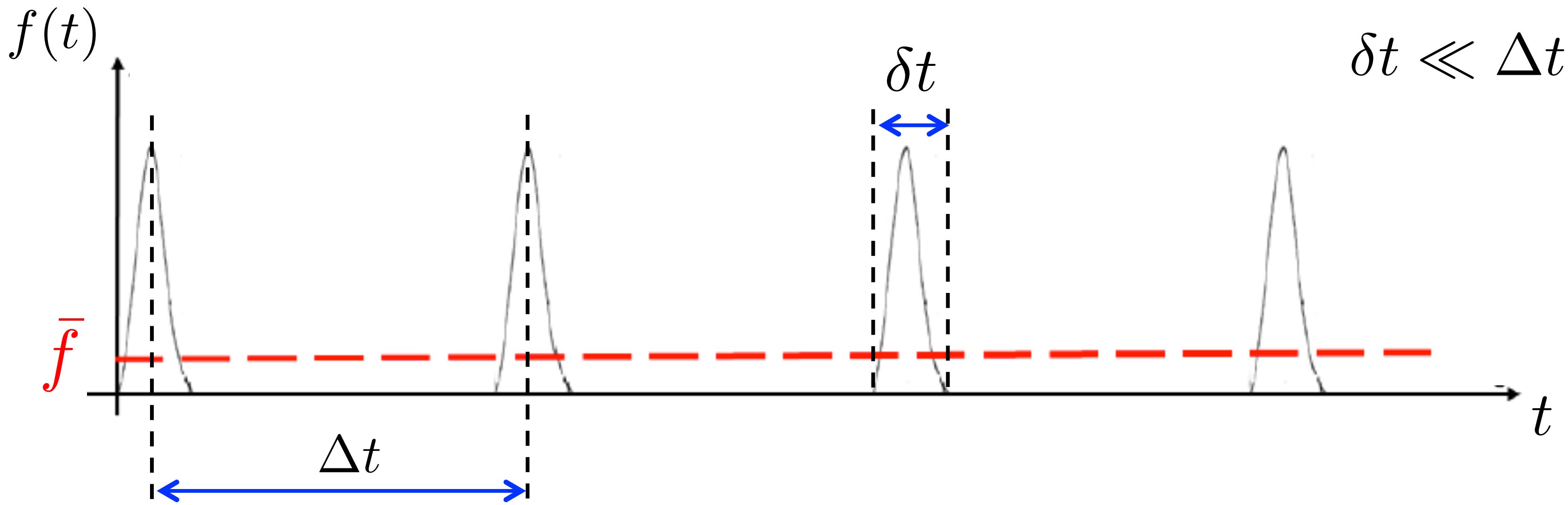
$\Delta t$ = intervalo entre colisões sucessivas de uma mesma molécula contra uma mesma parede.

$\delta t$ = duração de uma colisão contra a parede.

$$\delta t \ll \Delta t$$

$f(t)$ = módulo da força da partícula $a$ sobre a parede 1






– Intervalo entre colisões sucessivas: $\Delta t = \frac{2L}{v_0}$

– Momento linear transferido à parede ($\Delta p$) em uma colisão:

$$\Delta p = -\Delta p_{\text{particula}} = -(p_f - p_i) = -[-mv_0 - (mv_0)] = 2mv_0$$

– Força média sobre a parede 1 (média temporal):

$$\langle f \rangle \equiv \bar{f} = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{mv_0^2}{L}$$

– Havendo *N*/3 partículas movendo-se na direção *x*, a pressão (força perpendicular média por unidade de área) sobre a parede 1 será:

$$P = \frac{N}{3}\frac{\langle f \rangle}{L^2} = \frac{N}{3}\frac{mv_0^2}{L^3}$$

$$\boxed{PV = N\ \left(\tfrac{1}{3}mv_0^2\right)}$$

– Admitindo que a Equação de Estado (empírica) seja válida para o modelo:

$$PV = N\ \left(\tfrac{1}{3}mv_0^2\right) = Nk_BT$$

$$\boxed{k_BT = \left(\tfrac{1}{3}mv_0^2\right) = \tfrac{2}{3}\left(\tfrac{1}{2}mv_0^2\right)}$$

– A expressão acima relaciona a temperatura à energia cinética das moléculas.

**Exercício**: No modelo apresentado, considere que o gás contém 2 tipos de moléculas, com massas $m_A$ e $m_B$, e velocidades escalares $v_A$ e $v_B$. Há $N$ moléculas no total ($N$/3 movendo-se em cada direção), sendo $N_A$ do tipo A e $N_B$ do tipo B, de forma que $N = N_A + N_B$ ($N_A/3$ e $N_B/3$ em cada direção). Obtenha a pressão do gás e sua temperatura.

**Sugestão**: siga os passos discutidos anteriormente:

(i) Obtenha a força média exercida por uma molécula do tipo A e uma molécula do tipo B sobre uma das paredes.

(ii) Obtenha a pressão exercida por uma molécula do tipo A e uma molécula do tipo B sobre uma das paredes.

(iii) Obtenha a pressão exercida por $N_A/3$ moléculas do tipo A e $N_B/3$ moléculas do tipo B sobre uma das paredes.

(iv) Relacione a temperatura do gás à energia cinética média das moléculas, dada por $\langle K \rangle = (N_A/N)\ \tfrac{1}{2} m_A v_A^2 + (N_B/N)\ \tfrac{1}{2} m_B v_B^2$, admitindo que a relação $PV = Nk_BT$ seja válida para o modelo.

– Força média sobre uma parede devido a uma molécula de cada tipo:

$$\langle f \rangle = \langle f_A \rangle + \langle f_B \rangle = \frac{mv_A^2}{L} + \frac{mv_B^2}{L}$$

– Pressão devido a *N*/3 moléculas (note que a expressão abaixo está em acordo com a ideia de pressões parciais associadas a cada tipo de partícula):

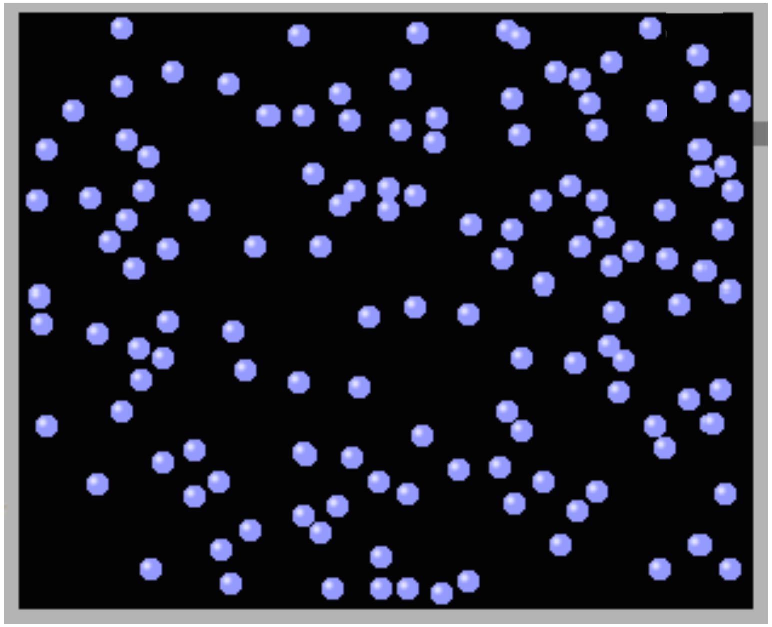
$$\begin{aligned} P &= \frac{N_A}{3}\frac{\langle f_A \rangle}{L^2} + \frac{N_B}{3}\frac{\langle f_B \rangle}{L^2} \\ &= \frac{N_A}{3}\frac{m_A v_A^2}{L^3} + \frac{N_B}{3}\frac{m_B v_B^2}{L^3} \end{aligned}$$

– Manipulando a expressão acima, obtemos a temperatura em função da energia cinética média das partículas do gás:

$$PV = \frac{2N}{3}\left[\frac{N_A}{N}\frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{N_B}{N}\frac{1}{2}m_B v_B^2\right] = N k_B T$$

$$\boxed{k_B T = \frac{2}{3}\left[\frac{N_A}{N}\frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{N_B}{N}\frac{1}{2}m_B v_B^2\right]}$$

# Função de Distribuição de Maxwell: Gás Monoatômico



– O gás ideal é um meio homogêneo (a densidade do gás em equilíbrio não varia entre diferentes regiões do recipiente).

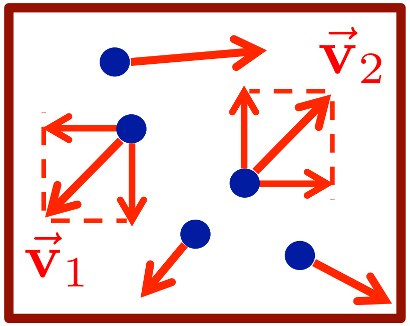
– No gás, não há direções privilegiadas, isto é:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

– E energia interna do gás ideal monoatômico corresponde à soma das *energias cinéticas de translação* das moléculas: não há interação entre as partículas (portanto não há energia potencial) no modelo do gás ideal.

– Dessa forma, a função de distribuição associada às *velocidades das moléculas* é uma quantidade essencial na Teoria Cinética dos Gases Ideais.

# Função de Distribuição de Maxwell: Gás Monoatômico




**Propriedade 1**: Como o gás é homogêneo, a probabilidade de encontrar uma molécula com componente de velocidade $v_x$ deve ser igual à probabilidade de encontrar uma molécula com componente $-v_x$. O mesmo vale para as demais direções (não há direções privilegiadas), de forma que a função de distribuição de velocidades deve satisfazer:

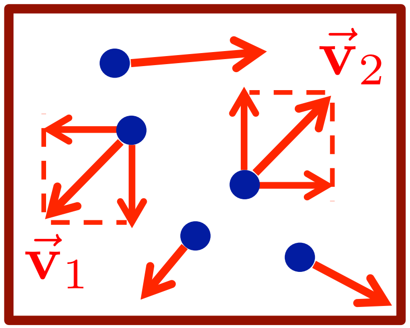
$$f(v_x, v_y, v_z) = f(-v_x, v_y, v_z)$$

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

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

OBS: isso significa que a função de distribuição é uma função *par* em relação às variáveis $v_x$, $v_y$ e $v_z$.

# Função de Distribuição de Maxwell: Gás Monoatômico




**Propriedade 2**: Também postulamos que encontrar uma molécula com componente de velocidade no intervalo $dv_x$ em torno de $v_x$, e no intervalo $dv_y$ em torno de $v_y$ são *eventos independentes*. (Claro, o mesmo vale para as direções $x$ e $z$, $y$ e $z$, ou mesmo $x$, $y$ e $z$):

$$\underbrace{dP(v_x|v_y)}_{\text{probabilidade condicional } (v_x,\, dv_x) \text{ dado } (v_y,\, dv_y)}\,\underbrace{dP(v_y)}_{\text{probabilidade no intervalo } dv_y \text{ em torno de } v_y\text{: } (v_y,\, dv_y)} = dP(v_y)\,dP(v_x)$$

Em geral:

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

ou:

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

# Função de Distribuição de Maxwell: Gás Monoatômico

– Podemos garantir a propriedade 1, admitindo que a função de distribuição depende apenas da magnitude $v^2 = {v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2$:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

– Para combinar a expressão acima com a propriedade 2, também iremos admitir $f(v_x) = f({v_x}^2)$, $f(v_y) = f({v_y}^2)$ e $f(v_z) = f({v_z}^2)$. (Perceba que, em razão das propriedades 1 e 2, $f(v_x)$, $f(v_y)$ e $f(v_z)$ devem ser funções pares.) Assim:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2)\, f(v_y^2)\, f(v_z^2)$$

– Note que a função exponencial satisfaz

$$f(a + b + c) = f(a)\, f(b)\, f(c)$$

# Função de Distribuição de Maxwell: Gás Monoatômico

– Em vista dos argumentos anteriores: (como as direções são equivalentes, $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$)

$$f(v_x) = N_x\, e^{-\alpha v_x^2}$$

$$f(v_y) = N_y\, e^{-\alpha v_y^2}$$

$$f(v_z) = N_z\, e^{-\alpha v_z^2}$$

– Iremos impor a condição usual de normalização para as funções de distribuição (direções equivalentes, $N_x = N_y = N_z = N$):

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y)dv_y = 1 \Longrightarrow N_y = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z)dv_z = 1 \Longrightarrow N_z = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}$$

– Portanto:

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