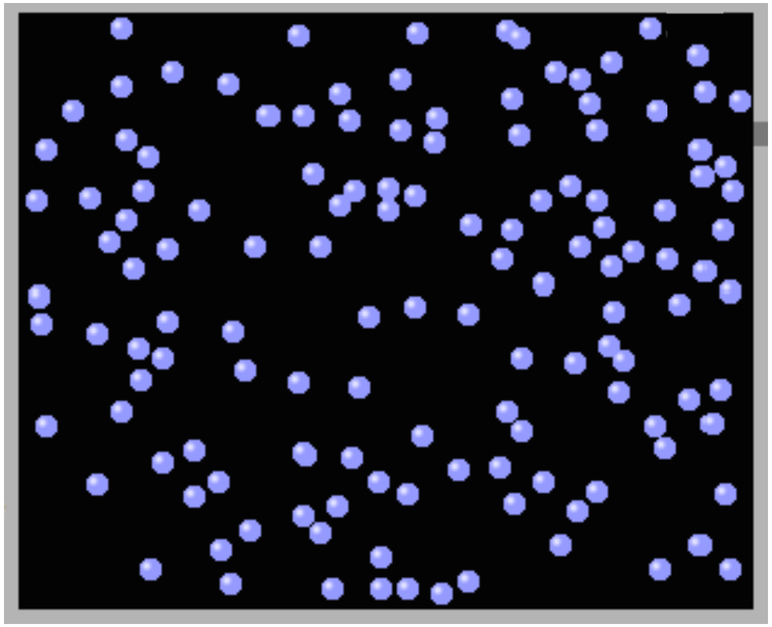
4300259 – Termoestatística

Função de Distribuição de Maxwell – II

Função de Distribuição de Maxwell: Gás Monoatômico



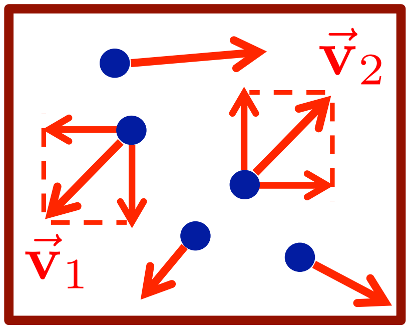
– O gás ideal é um meio homogêneo (a densidade do gás em equilíbrio não varia entre diferentes regiões do recipiente).

– 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



Função de distribuição de probabilidade das componentes escalares (v_x, v_y, v_z) das velocidades moleculares (translação) em um gás ideal monoatômico:

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

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

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

– Em termos das probabilidades:

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

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

– **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:

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

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

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):

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V=\text{const}} \qquad c_V = \frac{1}{N}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V=\text{const}}$$

(calor específico por mol) (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:

$C_V = \frac{3}{2}R$ (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:

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

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

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

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