4300259 – Termoestatística

Função de Distribuição de Maxwell – IV

Função de Distribuição de Maxwell: Gás Monoatômico

– Função de Distribuição para as componentes cartesianas de velocidade:

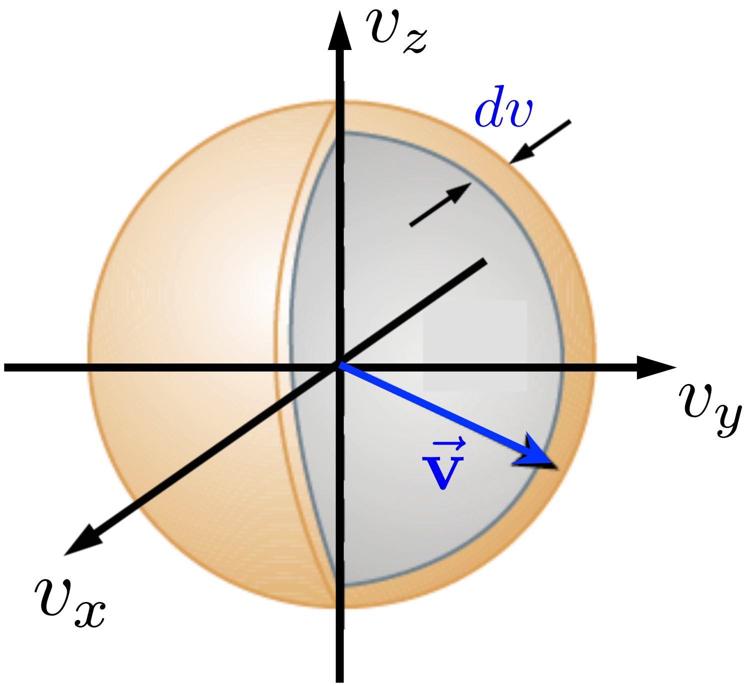
$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2k_B T}v_x^2}$$

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

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

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

Distribuição de Maxwell: Velocidades Escalares

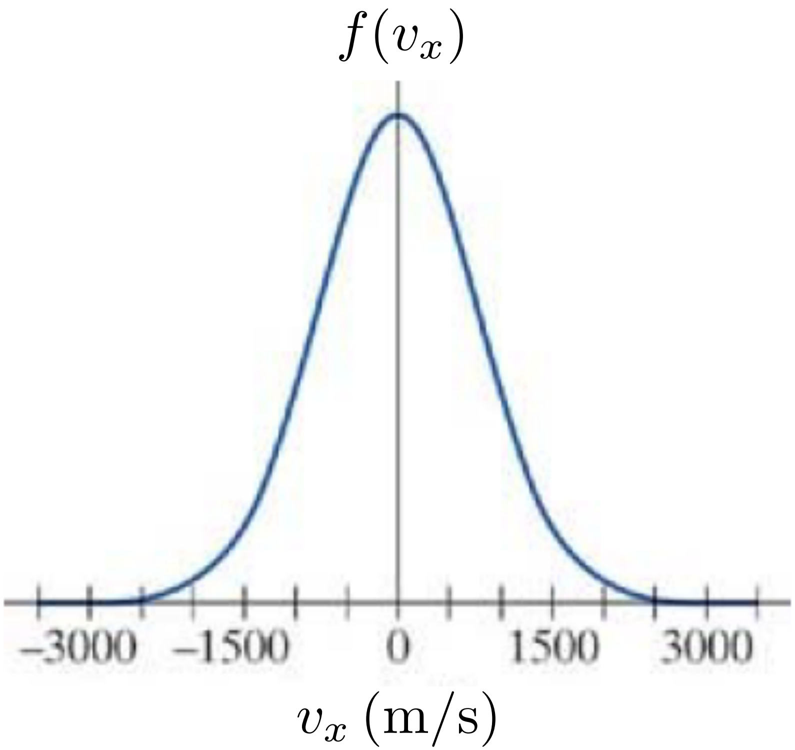


$$dP(v_x, v_y, v_z) = f(v)\, dv_x dv_y dv_z$$

O módulo do vetor **v**, e portanto a função $f(v)$, é constante sobre a casca esférica de raio $v = |\mathbf{v}|$ e espessura dv. Note que a casca esférica representa um evento composto que contém eventos simples representados pelos elementos $dv_x dv_y dv_z$ contidos no volume da casca esférica ($4\pi v^2 dv$). Para contabilizar todos os eventos simples, iremos realizar a integral

$$dP(v) = \int_{\text{casca}} dP(v_x, v_y, v_z) = \int_{\text{casca}} f(v) dv_x dv_y dv_z$$
$$= f(v) \int_{\text{casca}} dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 f(v) dv$$

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



Exercício: A figura ao lado mostra a distribuição $f(v_x)$ para a componente v_x no gás hélio.

(a) Como seriam os gráficos das distribuições $f(v_y)$ e $f(v_z)$ para as demais componentes cartesianas de velocidade?

(b) Que unidades têm $f(v_x)$, $f(v_y)$ e $f(v_z)$?

c) Calcule a variância $\sigma^2 = \langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2$ utilizando a distribuição $f(v_x)$.

(a) O gás ideal é isotrópico (não há direções privilegiadas), de forma que $f(v_x)$, $f(v_y)$ e $f(v_z)$ têm a mesma forma funcional (ver expressões obtidas anteriormente). Os gráficos seriam idênticos.

(b) Deve-se lembrar que $f(v_x)dv_x$, $f(v_y)dv_y$ e $f(v_z)dv_z$ representam probabilidades, sendo grandezas adimensionais. Dessa forma, as funções de distribuição têm unidades de inverso de velocidade, isto é, s/m no SI.

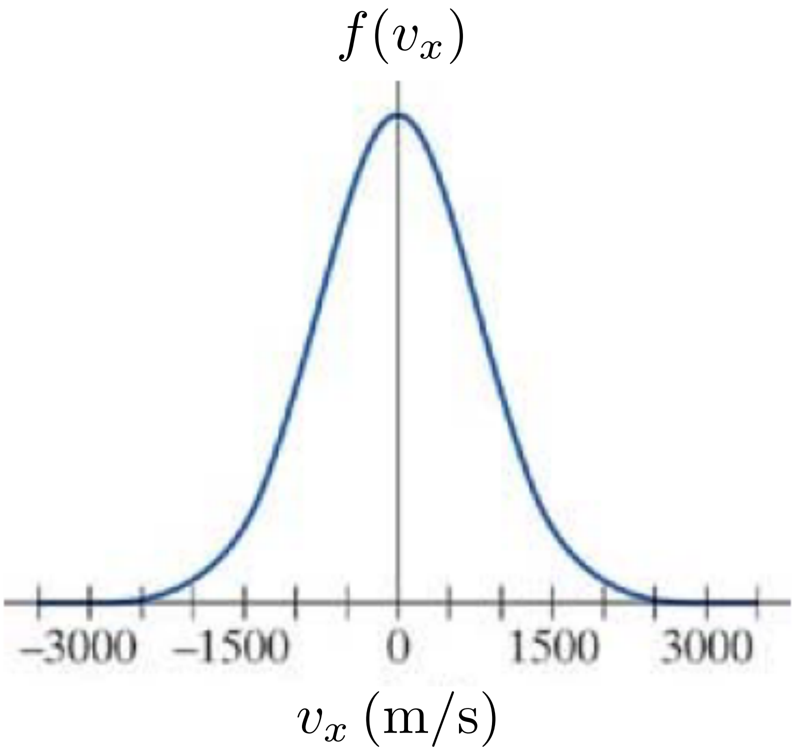
(c) Os cálculos a seguir serão realizados em termos do expoente α, utilizando as integrais tabuladas. Ao final, substituiremos $\alpha = m/(2k_\mathrm{B}T)$.

$$\langle v_x \rangle \;=\; \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \, e^{-\alpha v_x^2} \, dv_x \;=\; 0$$

$$\langle v_x^2 \rangle \;=\; \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \, e^{-\alpha v_x^2} \, dv_x \;=\; \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha^3}\right)^{1/2}$$

$$\;=\; \frac{1}{2\alpha} \;=\; \frac{k_B T}{m}$$

$$\sigma^2 \;=\; \langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2 \;=\; \frac{k_B T}{m}$$



Continuação:

(d) Poderemos considerar velocidades médias escalares características por meio da expressão $<v_x^2>^{1/2}$. Estime essa velocidade para o gás hélio a 300K, lembrando que M = 4.00 g/mol e que $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K.

e) Indique a probabilidade de encontrar um átomo com componentes de velocidade nos intervalos (v_x, v_x+dv_x), (v_y, v_y+dv_y) e (v_z, v_z+dv_z). Indique a probabilidade de encontrar um átomo com componente x de velocidade no intervalo (v_x, v_x+dv_x). Esses eventos são simples ou compostos?

(d) Massa de um átomo: $m = M/N_A = (4.00\ \text{g/mol})/(6.02\times10^{23}) = 6.64\times10^{-27}$ kg. Ainda: $k_B T = 1.38\times10^{-23}\times 300 = 4.14\times10^{-21}$ J.

$$\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{1/2} = 790\,\mathrm{m/s}$$

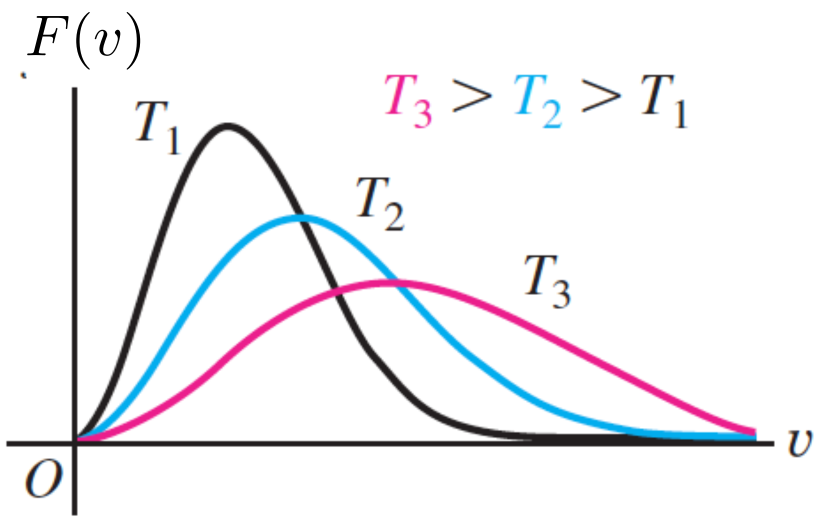
(e) A probabilidade de encontrar uma molécula com componentes de velocidades nos intervalos (v_x, v_x+dv_x), (v_y, v_y+dv_y) e (v_z, v_z+dv_z) é $dP(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z$. Se quisermos indagar sobre a probabilidade no intervalo (v_x, v_x+dv_x) *quaisquer que sejam* as componentes v_x e v_y, deveremos levar em consideração todos os *eventos favoráveis*, isto é,

$$dP(v_x) = f(v_x)dv_x \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dv_y f(v_y)}_{=1} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(v_z)}_{=1} = f(v_x)dv_x$$

Note que $dP(v_x, v_y, v_z)$ é a probabilidade de um evento simples, enquanto $dP(v_x) = f(v_x)dv_x$ é a probabilidade de um evento composto para o qual contribuem todos os eventos simples contabilizados na integração.

Distribuição de Maxwell: Velocidades Escalares

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

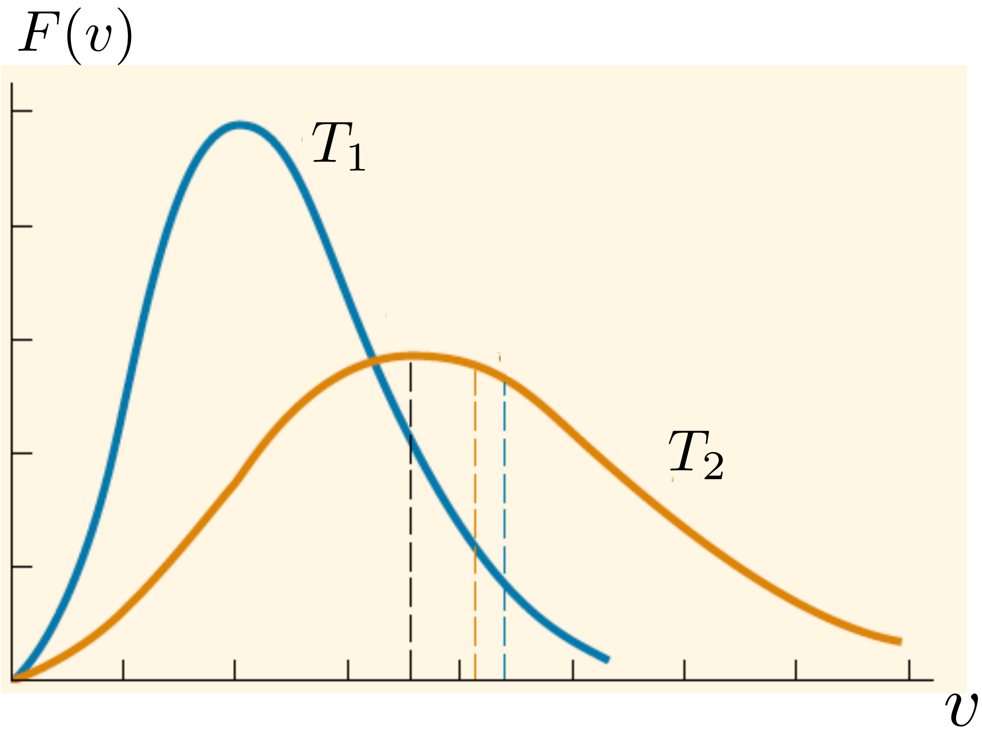


Máximo da distribuição: $v = v_{\text{mp}}$

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

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

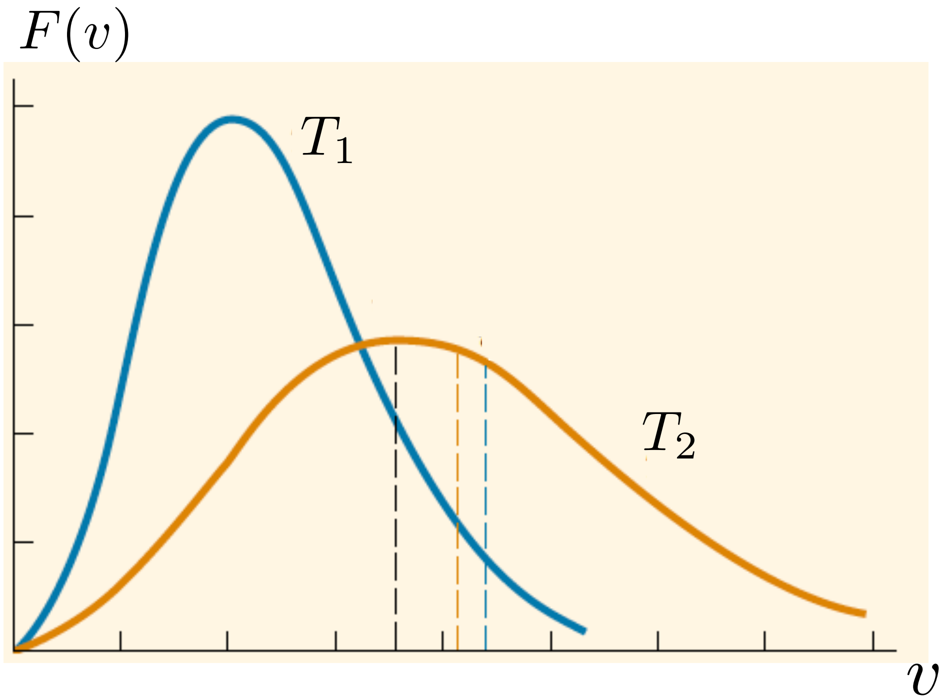
– A velocidade em que a distribuição é máxima (v_{mp}) aumenta com a temperatura.
– Quanto maior a temperatura, menor o expoente ($m/2k_BT$), fazendo com que a curva $F(v)$ seja mais larga (decaia mais lentamente para $v \to \infty$). Lembre-se que $F(v)$ é normalizada (verifique!), de forma que a área 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 $0 \leq v < \infty$.

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



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

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

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

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

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):

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

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

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

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

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

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

$$= \tfrac{3}{2}Nk_B T$$