

Termo-Estatística – Licenciatura: **12ª Aula (12/04/2013)**

Prof. Alvaro Vannucci

RELEMBRANDO

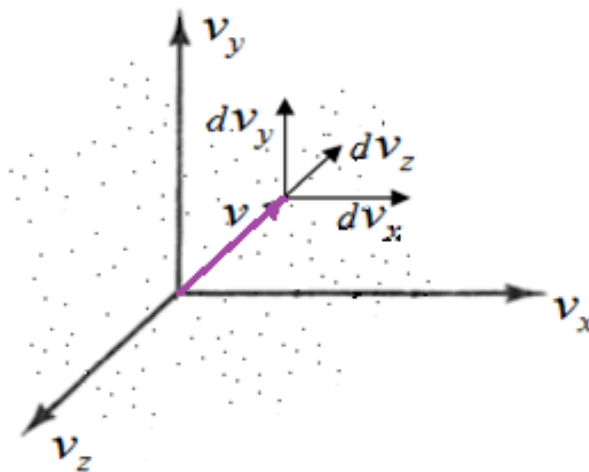
► No **desenvolvimento** seguido por Maxwell e Boltzmann na determinação **da função distribuição** da densidade de probabilidade da **velocidade** (em módulo) das moléculas de um gás ideal, **foi considerado** que **cada componente** da velocidade (componente v_x , por exemplo) teria uma **função**

distribuição da forma: $f(v_x) = A_x e^{-\alpha v_x^2}$

► De forma que **em 3D**, o **número de** moléculas entre v_x e $v_x + dv_x$ e v_y e $v_y + dv_y$ e v_z e $v_z + dv_z$ é dada por:

$$N f(v_x) f(v_y) f(v_z) \underbrace{dv_x dv_y dv_z}$$

= **elemento de volume** $dV = 4\pi v^2 dv$ no **espaço de fase** das **velocidades**



► Considerando então $f(v_x) = A_x e^{-\alpha v_x^2}$, e o mesmo para as outras componentes da velocidade, então:

$$(N)[f(v_x) f(v_y) f(v_z)](dV) = (N)(A e^{-\alpha v^2})(4\pi v^2 dv) = Nf(v)dv$$

▶ Portanto: $f(v) = 4\pi Av^2 e^{-\alpha v^2}$ \equiv função distribuição de Maxwell-Boltzmann, restando-nos a tarefa de determinar as constantes A e α .

▶ Calculando o valor médio da energia cinética de translação:

$$\frac{\frac{1}{2}mv^2}{2} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 f(v) dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv} = \frac{\frac{1}{2}m(\cancel{4\pi A}) \int_0^{\infty} v^4 e^{-\alpha v^2} dv}{(\cancel{4\pi A}) \int_0^{\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv}$$

▶ Para calcular a integral I do denominador, vamos lembrar que:

$$\frac{d}{dv}(e^{-\alpha v^2}) = -2\alpha v e^{-\alpha v^2} \Rightarrow v e^{-\alpha v^2} dv = -\frac{1}{2\alpha} d(e^{-\alpha v^2})$$

▶ Assim: $I = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} v d(e^{-\alpha v^2}) \Rightarrow$ por partes ($\int uv' = uv - \int u'w$), sendo que:

$$\begin{cases} u = v \Rightarrow u' = 1 \\ w' = d(e^{-\alpha v^2}) \Rightarrow w = e^{-\alpha v^2} \end{cases}$$

▶ Então:
$$I = -\frac{1}{2\alpha} \left[\underbrace{v e^{-\alpha v^2}}_0 \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \underbrace{e^{-\alpha v^2}}_{\text{(função par)}} dv \right] = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$= 0 \quad = \text{(função par)} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v^2} dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

▶ Quanto à integral $I^* = \int_0^{\infty} v^4 e^{-\alpha v^2} dv$ do numerador:

$$I^* = \int_0^{\infty} v^3 \color{red}{v e^{-\alpha v^2}} dv = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} v^3 d(e^{-\alpha v^2}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{por partes: } \begin{cases} u = v^3 \Rightarrow u' = 3v^2 \\ w' = d(e^{-\alpha v^2}) \Rightarrow w = e^{-\alpha v^2} \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow I^* = -\frac{1}{2\alpha} \left[\underbrace{v^3 e^{-\alpha v^2}}_0 \Big|_0^\infty - 3 \int_0^\infty \underbrace{v^2 e^{-\alpha v^2}}_{\equiv I = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}} dv \right] \Rightarrow \boxed{I^* = \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}$$

► Portanto: $\overline{E_c} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{(m/2)(3/2\alpha) \left(\frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right)}{\left(\frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right)} = \frac{3}{2} kT$ (estamos

considerando apenas o movimento translacional das moléculas)

$$\Rightarrow \frac{m}{2\alpha} \Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{m}{2kT}}$$

► Vamos agora efetuar a normalização da função distribuição:

$$\int_0^\infty A 4\pi v^2 e^{-\alpha v^2} dv = 1 \quad ; \quad \text{sendo que } \alpha = \frac{m}{2kT}$$

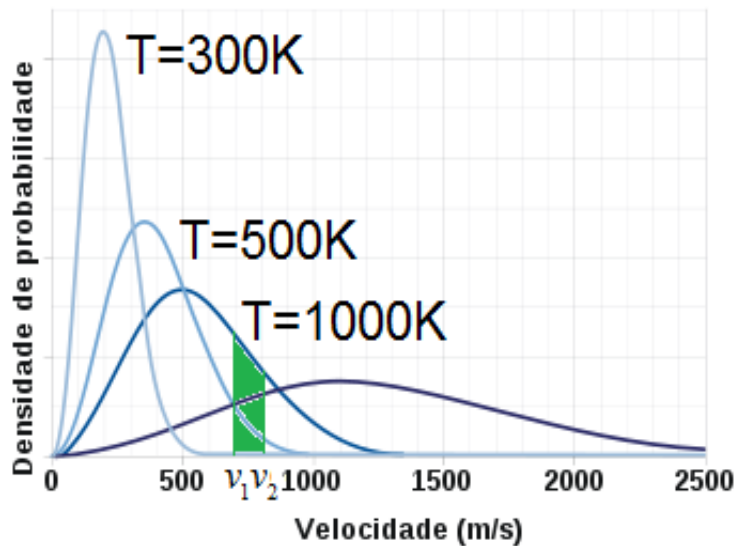
► Então: $4\pi A \int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2} dv = 1 \Rightarrow \frac{A\pi A}{A\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \Rightarrow \boxed{A = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi^3}} = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2}}$

► Ou seja: $A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$, de forma que:

$$\boxed{f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}} dv}$$

(Que corresponde à *Distribuição de Probabilidade de velocidade de Maxwell-Boltzmann*)

► **Representação gráfica:**



► Sendo que o número de moléculas n , com velocidade entre v_1 e v_2 (para uma temperatura $T=1000\text{K}$, por exemplo – ver no gráfico acima) é dado por:

$$n = N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

► **Ex. 9 – Lista 3:**

9. (a) Calcule a distribuição de energia $f(E)$, tal que $f(E)dE$ é a fração de moléculas com energia entre E e $E + dE$ para um gás ideal em equilíbrio térmico à temperatura T .
 (b) A partir da distribuição calculada no item (a), calcule a energia média $\langle E \rangle$, comparando o resultado com $m(v_{qm})^2/2$. Resp : $3kT/2$.
 (c) Calcule a energia mais provável E_p comparando o resultado com $m(v_p)^2/2$. Resp : $kT/2$.

► a) Note, na função distribuição de Maxwell-Boltzmann, que no argumento da exponencial podemos substituir:

$$\frac{1}{2}mv^2 = E \Rightarrow v^2 = \frac{2E}{m} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

► Também, derivando a 1ª relação:

$$\frac{dE}{dv} = mv \Rightarrow v dv = \frac{1}{m} dE$$

► De forma que, substituindo na distribuição de probabilidade de Maxwell-Boltzmann:

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}} dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E}{kT}} v v dv =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{\frac{2E}{m}} \frac{1}{m} dE = 2\pi \sqrt{\frac{m^3}{8\pi^3 k^3 T^3}} \frac{1}{m} \sqrt{E} e^{-E/kT} dE = f(E) dE$$

► Chegamos então a uma expressão que fornece a distribuição de probabilidade de se encontrar uma molécula com energia entre E e $E+dE$:

$$f(E) dE = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

► Para mostrar que a função distribuição de energia:

$$f(E) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}}$$
 encontra-se normalizada:

$$\int_{\text{espaço todo}} f(E) dE = 1 \Rightarrow 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE \text{ deverá ser } 1.$$

► Para calcular a integral $I = \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE$, fazemos $\frac{E}{kT} = \xi^2$

► De forma que:

$$\begin{cases} \frac{dE}{d\xi} = 2kT\xi \Rightarrow dE = 2kT\xi d\xi \\ E^{1/2} = \xi\sqrt{kT} \end{cases}$$

Limites de integração:

$$\begin{cases} E \rightarrow \infty \Rightarrow \xi \rightarrow \infty \\ E \rightarrow -\infty \Rightarrow \xi \rightarrow -\infty \end{cases}$$

► Então:
$$I = \int_0^{\infty} \xi \sqrt{kT} e^{-\xi^2} 2kT \xi d\xi = \sqrt{4k^3 T^3} \underbrace{\int_0^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi}_{= \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \text{ (}\alpha = 1 \text{ no caso)}}$$

$$\therefore \int_{\text{espaço todo}} f(E) dE = \left(\cancel{2} \pi \right) \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \cancel{2} (kT)^{3/2} \frac{1}{\cancel{4}} \sqrt{\pi} = \left(\pi^2 \frac{1}{\pi^3} \pi \right)^{1/2} = 1$$

► b) Cálculo de \bar{E} :

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E f(E) dE = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} E^{3/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

► Mudança de variável: $\frac{E}{kT} = \xi^2 \Rightarrow dE = 2\xi kT d\xi$

► Então:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} (kT \xi^2)^{3/2} e^{-\xi^2} 2\xi kT d\xi = \\ &= \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \cancel{(kT)^{3/2}} 2kT \int_0^{\infty} \xi^4 e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} ; \alpha = 1 \end{aligned}$$

► Portanto: $\bar{E} = \frac{4\pi kT}{\sqrt{\pi^3}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi^3}{\pi^3}} kT = \frac{3}{2} kT$ como já esperávamos (do

Teorema da Equipartição de Energia)

► c) Energia mais provável: corresponde ao valor de pico da distribuição;

devemos então calcular:
$$\left. \frac{\partial f(E)}{\partial E} \right|_{E=E_p} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \left[\frac{1}{2} E^{-1/2} e^{-\frac{E}{kT}} + E^{-1/2} \left(-\frac{1}{kT} \right) e^{-\frac{E}{kT}} \right]_{E=E_p} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{E_p}} = \frac{1}{kT} \sqrt{E_p} \Rightarrow \boxed{E_p = \frac{1}{2} kT}$$