

## Termo-Estatística – Licenciatura: 14ª Aula (19/04/2013)

Prof. Alvaro Vannucci

### RELEMBRANDO

► A função densidade de probabilidade envolvendo as moléculas de um gás ideal, em termos de energia:

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

► Onde consideramos, nesta expressão, a energia  $E$  como sendo dada por  $E = E_C + E_{pot} \equiv$  energia total do sistema, sendo que:

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

► Seguindo o mesmo procedimento adotado por Maxwell-Boltzmann, a distribuição de probabilidade de se encontrar uma partícula em um volume infinitesimal ( $d\zeta$ ) do espaço de fase, definido pelas componentes do momento e posição das partículas:

$$\begin{aligned} f(x)f(y)f(z)f(p_x)f(p_y)f(p_z) dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \\ = f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) d\zeta = C e^{-\frac{E}{kT}} d\zeta \end{aligned}$$

► Sendo que cada componente  $\xi_i$  deste espaço de fase tem a forma:

$$f(\xi_i) = C_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

► Na obtenção da chamada “**Lei das Atmosferas**”, supondo uma temperatura  $T$  constante, e que  $g$  da gravidade não varia com a altura, a função distribuição de densidade de probabilidade correspondente será dada por:

$$f(p_x, p_y, p_z, z) = C e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} e^{-\frac{mgz}{kT}} = C e^{-\frac{p^2}{2mkT}} e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

► E como a integral desta função em todo o espaço tem que ser igual a um:

$$\int_{\text{espaço todo}} f(p_x, p_y, p_z, z) = C \int_0^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_0^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_0^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = 1$$

► **Lembrando** agora que integrais do tipo:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha p_i^2} dp_i = \text{(integrando trata-se de função par)} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha p_i^2} dp_i = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \text{ (uma}$$

constante!)

► Temos que:  $\int_{\text{espaço todo}} f(p_x, p_y, p_z, z) d\zeta = C^* \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = 1$

► Fazendo:  $\begin{cases} \alpha = \frac{mg}{kT} \\ z = \xi^2 \Rightarrow dz = 2\xi d\xi \end{cases}$  (os limites de integração não mudam)

► Então:  $C^* \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = 2C^* \int_0^{\infty} \xi e^{-\alpha\xi^2} d\xi = 1$

► Usando novamente que:  $\frac{d}{d\xi} (e^{-\alpha\xi^2}) = (e^{-\alpha\xi^2})(-2\alpha\xi) \Rightarrow$

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

► Temos então:  $\frac{2C^*}{(-2\alpha)} \int_0^{\infty} d(e^{-\alpha\xi^2}) = -\frac{C^*}{\alpha} (e^{-\alpha\xi^2}) \Big|_0^{\infty} = -\frac{C^*}{\alpha} [0 - 1] = C^* \frac{kT}{mg} = 1$

∴  $C^* = \frac{mg}{kT}$  e  $f(z) = \frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}}$  ≡ função distribuição das moléculas em

função da altura **z** (**Lei das Atmosferas**)

► Note que a distribuição depende da massa das partículas do gás, dada uma temperatura, e que a quantidade de partícula decresce exponencialmente com a altura.

► Note também que para  $z = 0 \Rightarrow f(z = 0) = f(0) = mg / kT$

► Portanto:  $f(z) = f(0) e^{-\frac{mgz}{kT}}$ , que é a forma mais conhecida da

**Lei das Atmosferas.**

► Exercício 10 – Lista 3:

10. Ao nível do mar, a composição volumétrica da atmosfera é 21% de oxigênio e 78% de nitrogênio (há sempre 1% de outros gases, principalmente argônio). Suponha (embora não seja uma boa aproximação!) que a temperatura do ar não variasse com a altitude e que seu valor fosse 10°C. Nesse caso, qual seria a composição volumétrica da atmosfera a 10 km de altitude? (Considere uma unidade de massa atômica =  $1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ). *Resp* :  $[O_2] = 18,4\%$ ,  $[N_2] = 80,6\%$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{N} f_{O_2}(z=0) = 0,21 \mathcal{N} \\ \mathcal{N} f_{N_2}(z=0) = 0,78 \mathcal{N} \end{array} \right. e \left\{ \begin{array}{l} T = 283K \\ 1 \text{ u.m.a.} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} ; M_{O_2} = 32 \text{ u.m.a.} \text{ e } M_{N_2} = 28 \text{ u.m.a.} \Rightarrow \\ \Rightarrow M_{O_2} = 5,3 \times 10^{-26} \text{ kg} \text{ e } M_{N_2} = 4,6 \times 10^{-26} \text{ kg} \end{array} \right.$$

► Supondo que a composição de outros gases se mantém a 10km:

$$f_{N_2}(10^4 \text{ m}) + f_{O_2}(10^4 \text{ m}) + 0,01 = 1 \quad (*)$$

► Então, a  $10^4 \text{ m}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{N} f_{O_2}(10^4) = f_{O_2}(0) e^{-\frac{g}{kT} m_{O_2} 10^4} \mathcal{N} \\ \mathcal{N} f_{N_2}(10^4) = f_{N_2}(0) e^{-\frac{g}{kT} m_{N_2} 10^4} \mathcal{N} \end{array} \right. ,$$

sendo que  $\frac{g}{kT} = \frac{9,8}{(1,38 \times 10^{-23})(283)} = 2,5 \times 10^{25} \text{ m}^{-1}$ .

$$\therefore \frac{f_{O_2}(10^4)}{f_{N_2}(10^4)} = \left( \frac{0,21}{0,78} \right) e^{-(2,5 \times 10^{25})(5,3 - 4,6) \times 10^{-26}} = \frac{0,21}{0,78} e^{-0,175} = 0,23 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow f_{O_2}(10^4) = 0,23 f_{N_2}(10^4)$$

► Então, usando (\*):

$$f_{N_2}(10^4) + 0,23 f_{N_2}(10^4) = 1 - 0,01 \Rightarrow 1,23 f_{N_2}(10^4) = 0,99 \Rightarrow$$

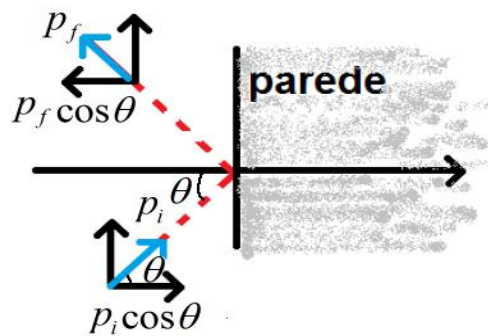
$$\Rightarrow f_{N_2}(10^4) = 0,805 \text{ ou } 80,5\% ; \text{ e } f_{O_2}(10^4) = 0,99 - 0,805 = 0,185 \text{ ou } 18,5\%$$

► Exercício 4 – Lista 3:

4. Um feixe molecular de oxigênio contendo  $10^{10}$  moléculas/cm<sup>3</sup>, com velocidade média de 500 m/s, incide sobre uma placa segundo um ângulo de 30° com a normal da placa. Calcule a pressão exercida pelo feixe sobre a placa, supondo as colisões perfeitamente elásticas.

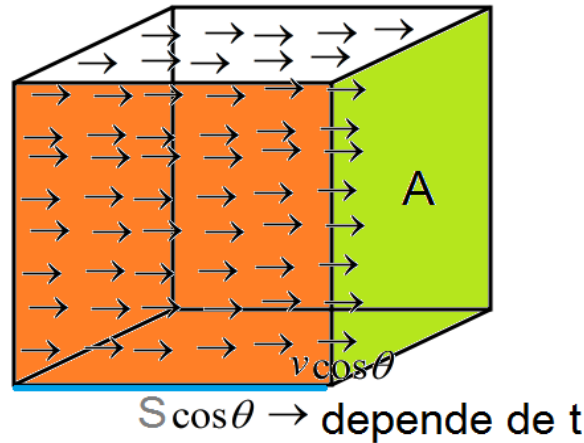
Resp :  $2 * 10^{-4} Pa$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} N = 10^{10} \text{ moléculas/cm}^3 = 10^6 \text{ moléculas/m}^3 \\ \bar{v} = 500 \text{ m/s} \\ \theta = 30^\circ \\ O_2 \rightarrow m_{O_2} = \frac{32 \text{ g/mol}}{6 \times 10^{23} \text{ part/mol}} = 5,3 \times 10^{-26} \text{ kg} \end{array} \right.$$



$$|\Delta \vec{p}| = |p_f(-\vec{i}) - p_i(\vec{i})| = -2p \cos \theta$$

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{\Delta p}{\Delta t} ; \left\{ \begin{array}{l} \Delta p_{\text{parede}} = 2p \cos \theta \\ p_{\text{TOTAL}} = Mv = Nmv \end{array} \right. \therefore P = \frac{1}{A} \frac{2p \cos \theta}{\Delta t}$$



► Mas:

$$\Delta t = \frac{S}{v} \quad \text{e} \quad V = (S \cos \theta)(A) \Rightarrow A = \frac{V}{S \cos \theta}$$

$$\therefore P = \left( \frac{\cancel{S} \cos \theta}{V} \right) \left( \frac{2Nm v \cos \theta}{\cancel{S}/v} \right) \Rightarrow P = 2 \left( \frac{N}{v} \right) m v^2 \cos^2 \theta$$

► Ou seja:

$$P = (2) \left( 10^{16} \text{ moléculas/m}^3 \right) \left( 5,3 \times 10^{-26} \text{ kg} \right) \left( 500^2 \text{ m}^2/\text{s}^2 \right) \left( \sqrt{3}/2 \right)^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \underline{P = 2 \times 10^{-4} \text{ Pa}}$$

► Exercício 1 – Lista 3:

1. Um sistema é constituído por vários osciladores harmônicos unidimensionais, cujas posições são dadas por  $x = A \cos(\omega t + \phi)$ , onde a constante de fase  $\phi$  é uma variável aleatória uniformemente distribuída entre 0 e  $2\pi$ .
  - (a) Qual a densidade de probabilidade  $f(x)dx$  de encontrar um desses osciladores entre as posições  $x$  e  $x + dx$ ? *Resp* :  $1/(\pi\sqrt{A^2 - x^2})$ .
  - (b) Faça o gráfico de  $f(x)dx$  e interprete fisicamente sua forma.

► Oscilador Harmônico:  $x = A \cos(\omega t + \phi)$ ,  $\phi \equiv$  variável aleatória (constante de fase)

Sendo que  $\frac{dx}{d\phi} = -A \sin(\omega t + \phi)$

a) Para um dado instante  $t$ ,  $t = 0$ , por exemplo,  $x(t = 0) = A \cos \phi$ ;

de onde vemos que a posição está vinculada com a fase (inicial)

► Como  $\phi$  pode ter valor aleatório entre 0 e  $2\pi$ , então a probabilidade deverá ser a mesma para qualquer valor possível. Podemos então supor  $f(\phi) = C$ , de forma que:

$$\int_0^{2\pi} f(\phi) d\phi = 1 \Rightarrow (C)(2\pi) = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{2\pi}$$

► Mas, no intervalo entre 0 e  $2\pi$  há sempre dois valores de  $\phi$  que geram o mesmo valor de  $x$  (o mesmo cosseno).

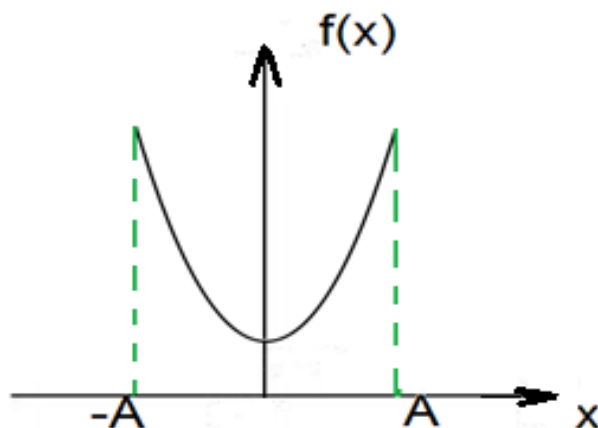
► Então, em termos de probabilidade:

$$\begin{aligned} P(x) = 2P(\phi) &\Rightarrow f(x)dx = 2f(\phi)d\phi \Rightarrow \\ \Rightarrow f(x)[-A \sin(\omega t + \phi) d\phi] &= \underbrace{2f(\phi)d\phi}_{= C = 1/2\pi} \end{aligned}$$

Ou seja,

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{(-)1}{\pi A \sin(\omega t + \phi)} = \frac{(-)1}{\pi A (\pm \sqrt{1 - \cos^2(\omega t + \phi)})} \Rightarrow \\ \Rightarrow f(x) &= \frac{1}{\pi (\mp \sqrt{A^2 - A^2 \cos^2(\omega t + \theta)})} \Rightarrow \underline{\underline{f(x) = \frac{1}{\pi (\sqrt{A^2 - x^2})}}} \end{aligned}$$

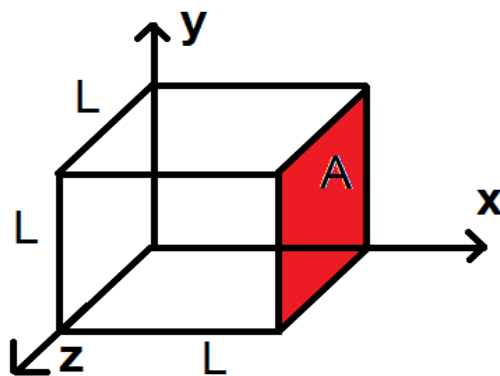
b)



► Observe que a probabilidade é maior de se encontrar o oscilador nos pontos em que a velocidade é menor.

► Exercício 3 – Lista 3:

3. Uma caixa cúbica de 1,0 cm de aresta contém ar à pressão atmosférica e temperatura de 295 K. Estime o número de colisões moleculares por segundo nas paredes da caixa. *Resp* :  $6,83 \cdot 10^{25}$  colisoes/s.



$$\left\{ \begin{array}{l} P = 10^5 \text{ Pa} \\ T \approx 295 \text{ K} \\ V = L^3 \end{array} \right.$$

► Tempo para que ocorram duas colisões sucessivas contra a parede A:

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

∴ a taxa de colisão de cada molécula contra a parede A será:  $\tau = \frac{v_x}{2L}$

► Para  $N$  moléculas:  $\tau = \frac{1}{2L} (v_{x_1} + v_{x_2} + \dots + v_{x_N}) = \frac{N}{2L} \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x_i}}_{\bar{v}_x}$

► Para o cálculo exato de  $\tau$  precisamos obter a função distribuição da compo-

nente  $x$  da velocidade:  $f(v_x)$ , e calcular  $\bar{v}_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x$

► Isto pode ser feito supondo (das aulas anteriores):  $f(v_x) = Ae^{-Bv_x^2}$

► Normalizando a função e lembrando que  $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$  e que

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}, \text{ podemos calcular } \overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x.$$

► Vamos obter as duas constantes:  $A = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$  e  $B = \frac{m}{2kT}$  de forma que:

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

► Mas como o exercício pede apenas uma “estimativa”, podemos fazer a

$$\text{aproximação } \overline{v_x} = \sqrt{\overline{v_x^2}} \Rightarrow \tau = \left(\frac{N}{2L}\right) \left(\frac{\sqrt{\overline{v^2}}}{\sqrt{3}}\right) = \left(\frac{N}{2L}\right) \left(\frac{v_{qm}}{\sqrt{3}}\right); \quad v_{qm} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

► Dado:  $\rho_{ar} = 1,2g/m^3$  e lembrando que  $N = \frac{PV}{kT}$ :

$$\tau = \frac{PV}{2LkT} \sqrt{\frac{3P}{3\rho}} = \frac{\cancel{L}^3}{2\cancel{L}kT} \sqrt{\frac{\cancel{\beta}^3 P^3}{\cancel{\beta} \rho}} = \frac{10^{-4}}{(2)(1,38 \times 10^{-23})(295)} \sqrt{\frac{(10^5)^3}{1,2 \times 10^{-3}}}$$

$$\Rightarrow \tau \sim 1,1 \times 10^{25} \text{ colisões / s}$$

► Exercício 10 – Lista 2:

10. Uma bateria com f.e.m total  $V$  está conectada a um resistor  $R$ , resultando na dissipação de uma potência  $P = V^2/R$ . A bateria consiste de  $N$  células individuais conectadas em série de modo que  $V$  é igual à soma das f.e.m.s de todas essas células. Entretanto, a bateria está velha, de modo que nem todas as células estão em perfeitas condições. Assim, há apenas uma probabilidade  $p$  de que a f.e.m de qualquer célula individual tenha seu valor normal  $v$  e uma probabilidade  $1 - p$  de que a f.e.m de qualquer célula individual seja zero porque a célula internamente entrou em curto. As células individuais são estatisticamente independentes umas das outras. Sob essas condições, calcule a potência média  $\overline{P}$  dissipada no resistor, expressando o resultado em termos de  $N, v$  e  $p$ .

► Se houver  $n$  células normais, a ddp:  $V = nv \Rightarrow \overline{V} = \overline{nv} = \overline{n} v = Np v$



► Potência média dissipada:

$$\bar{P} = \frac{\overline{V^2}}{R} = \left(\frac{1}{R}\right) \left(\overline{n^2 v^2}\right) = \frac{v^2}{R} \overline{n^2}$$

↑  
queremos

► Mas:  $\sigma^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Npq$

$$\therefore \overline{n^2} = Npq + \bar{n}^2 = Np(1-p) + N^2 p^2$$

► Substituindo:

$$\bar{P} = \frac{v^2}{R} (Np - Np^2 + N^2 p^2) = \frac{N^2 p^2 v^2}{R} \left[ \frac{1}{Np} - \frac{1}{N} + 1 \right] \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \bar{P} = \frac{N^2 p^2 v^2}{R} \left[ 1 + \frac{1-p}{Np} \right]$$

► Note que para  $p = 1$  (todas as células boas):  $\bar{P} = \frac{(Nv)^2}{R}$ , como esperado.