

7 Teoria Cinética dos Gases

A descrição microscópica de um sistema clássico de N partículas se faz através de suas posições e momentos como função do tempo, é o que chamamos de espaço de fases

$$\Gamma = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N),$$

seguindo as equações de movimento

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \text{e} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}$$

com

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

se a interação entre os constituintes for de dois corpos. Se cada partícula se move no espaço tridimensional, o espaço de fases possui dimensão $6N$. É óbvio que quando analisamos um sistema de muitas partículas ($N \gg 1$) a descrição microscópica do espaço de fases torna-se inviável. Neste caso, a abordagem estatística é a alternativa quantitativa eficiente mais simples. Veremos agora como fazê-lo para sistemas gasosos.

Gases são, em geral, sistemas de partículas extremamente diluídos. Uma definição mais precisa é dizer que a energia potencial entre suas moléculas é muito pequena em comparação com a energia cinética. Vamos, portanto, inicialmente ignorar a energia devido a interações intermoleculares. Como consequência a informação sobre as posições relativas entre as partículas torna-se supérflua. Esta enorme simplificação sugere com que basta conhecermos o comportamento médio das moléculas individuais para descrevermos o sistema. Em termos matemáticos isto dado por $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, a densidade de probabilidade de encontrar uma molécula do sistema na posição \mathbf{r} com momento \mathbf{p} no tempo t . O espaço de fases relevante μ , fica reduzido ao espaço de um corpo

$$\mu = (\mathbf{p}, \mathbf{r}).$$

A intuição nos diz que uma distribuição de moléculas de um gás deve tender para uma distribuição espacialmente homogênea quando o equilíbrio é estabelecido. Não se tem notícia de um aluno sufocar por falta de ar, quando seus colegas respiram normalmente. A distribuição de momentos também tende a uma forma particular, a qual independe da interação entre moléculas. Neste capítulo estudaremos a distribuição de equilíbrio, sem a preocupação de discutir a rota para o equilíbrio. Em termos matemáticos, isto se traduz no estudo de $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, a forma limite de $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ quando $t \rightarrow \infty$.

Uma vez que uma distribuição física é conhecida, a conexão entre a física estatística com a termodinâmica é, em geral, simples. Para distinguir ambas, cabe frisar que a termodinâmica é solidamente embasada em fatos empíricos e trata de leis de sistemas macroscópicos. Já a física estatística parte de interações microscópicas e através de hipóteses estatísticas deriva equações que regem o comportamento de sistemas constituídos de N corpos. Assim, no limite de $N \gg 1$ devemos necessariamente recuperar e *entender* a origem das leis termodinâmicas, relacionando-as às leis microscópicas que governam o movimento molecular.

7.1 O princípio da máxima probabilidade e a distribuição de Maxwell-Boltzmann

A idéia central para a derivação de $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ supõe que, em equilíbrio, um sistema pode ser encontrado em qualquer estado consistente com as condições macroscópicas com igual probabilidade. Para obtermos a distribuição de equilíbrio procedemos da seguinte maneira: (a) Seleccionamos os *microestados* que satisfazem as condições macroscópicas. (b) Fazemos uma contagem destes *microestados* e identificamos como distribuição de equilíbrio aqueles que ocorrem com mais frequência, ou seja, os mais prováveis.

Isto pode ser implementado dividindo o espaço de fases em K células de volume $d\mu_i = d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$ suficientemente grandes de modo a conterem em média $\bar{n}_i \gg 1$ moléculas, mas pequenas o bastante para representarem o contínuo. Uma distribuição arbitrária é definida pelo conjunto do número de ocupação K células do reticulado, $\{n_i\} \equiv (n_1, n_2, \dots, n_K)$ Fixando um macroestado através da energia total E e do número de partículas N , temos

$$\sum_{i=1}^K n_i = N \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^K \varepsilon_i n_i = E, \quad (1)$$

onde para um gás diluído podemos considerar $\varepsilon_i = p_i^2/2m + V(\mathbf{r}_i)$, sendo \mathbf{p}_i o momento linear e $V(\mathbf{r}_i)$ a energia potencial correspondente à i -ésima célula.

O próximo passo é contar quantos estados podemos construir respeitando os vínculos impostos por (1) e determinar qual é a distribuição mais provável. Iniciemos escrevendo o número total de microestados para N moléculas distribuídas em K células

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_K!}.$$

A grande maioria das distribuições $\{n_i\}$ não satisfaz à Eq. (1). É conveniente tomar o logaritmo de Ω

$$\ln \Omega(\{n_i\}) = \ln N! - \sum_{i=1}^K \ln n_i!.$$

Isto permite utilizarmos a aproximação de Stirling, muito acurada para $n \gg 1$, que diz que $\ln n! \approx n \ln n - n$. Como, por construção, cada célula contém muitas moléculas, escrevemos

$$\ln \Omega(\{n_i\}) \approx N \ln N - \sum_{i=1}^K n_i \ln n_i \quad (2)$$

Para encontrarmos a distribuição de equilíbrio basta variarmos o conjunto de $\{n_i\}$ sujeitos a (1) encontrando o máximo de $\ln \Omega\{n_i\}$. Isto pode ser feito através do método dos multiplicadores de Lagrange, ou seja, queremos encontrar

$$\delta \left[\ln \Omega(\{n_i\}) \right] - \delta \left[\alpha \sum_{i=1}^K n_i + \beta \sum_{i=1}^K \varepsilon_i n_i \right] \Big|_{n_i = \bar{n}_i} = 0, \quad (3)$$

onde α e β são os multiplicadores de Lagrange. Agora cada n_i pode ser considerado independente dos demais. Substituindo (2) em (3) obtemos

$$\sum_{i=1}^K \left(-(\ln n_i + 1) - \alpha - \beta \varepsilon_i \right) \delta n_i \Big|_{n_i = \bar{n}_i} = 0. \quad (4)$$

Como cada variação δn_i é independente, temos K condições de equilíbrio dadas por $\ln \bar{n}_i = -1 - \alpha - \beta \varepsilon_i$, que dão

$$\bar{n}_i = e^{-1-\alpha-\beta \varepsilon_i} . \quad (5)$$

Este resultado é ainda um pouco insatisfatório, pois \bar{n} depende do volume das células do espaço de fases. Dividindo \bar{n} pelo volume das células e fazendo-as muito “pequenas”, podemos construir a função distribuição $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, associada à probabilidade de encontrarmos uma partícula dentro do elemento de volume $\Delta \mathbf{p} = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ e centrado em \mathbf{p} .

$$\bar{n}_i \longrightarrow f_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \Delta^3 r \Delta^3 p$$

Para isto basta duas mudanças de variáveis. A primeira leva α , que mantém N fixo, para C que fixa a razão N/V . A segunda leva β , que mantém a energia E fixa, para A que fixa a soma de p^2 . A distribuição f_0 fica

$$f_0(\mathbf{p}) = C \exp \left[-A(\mathbf{p} - \tilde{\mathbf{p}})^2 \right] , \quad (6)$$

onde para tornar a distribuição mais geral, adicionamos o termo \tilde{p} indicando que o centro de massa do sistema pode estar em movimento. Esta é a famosa distribuição de Maxwell-Boltzmann. Para fixarmos C (ou α) e A (ou β) precisaremos de informações macroscópicas.

Resta ainda verificarmos se (5) é mesmo um ponto de máximo. Para tal calculamos a segunda variação de (3) em relação aos parâmetros n_i , calculada em $n_i = \bar{n}_i$, que dá

$$-\sum_{i=1}^K \frac{1}{n_i} (\delta n_i)^2 < 0 ,$$

consistente com um ponto de máximo.

7.2 Conexão entre variáveis macroscópicas e a distribuição de Maxwell-Boltzmann

Se a densidade $n = N/V$ for conhecida,

$$N = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} f_0(\mathbf{p}) = V \int d\mathbf{p} C e^{-A(\mathbf{p}-\tilde{\mathbf{p}})^2}$$

fazendo a troca de variáveis $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \tilde{\mathbf{p}}$ os limites de integração não mudam e

$$n = C \int d\mathbf{p} e^{-Ap^2} = C \left(\frac{\pi}{A} \right)^{3/2} .$$

Daí concluímos que $A > 0$, pois descartamos uma densidade imaginária e ainda

$$C = \left(\frac{A}{\pi} \right)^{3/2} n . \quad (7)$$

Ou seja, conhecida a densidade, podemos expressar C em função de A .

O momento médio da distribuição é definido como

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \mathbf{p} f_0(\mathbf{p})}{\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} f_0(\mathbf{p})} \quad (8)$$

(Veja o capítulo introdutório sobre distribuições). Observe que o denominador do lado direito da equação acima é simplesmente a densidade n . Usando (6), escrevemos

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{C}{n} \int d\mathbf{p} \mathbf{p} e^{-A(\mathbf{p}-\tilde{\mathbf{p}})^2} .$$

Fazendo novamente a substituição de variáveis $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \tilde{\mathbf{p}}$, obtemos

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{C}{n} \int d\mathbf{p} (\mathbf{p} - \tilde{\mathbf{p}}) e^{-Ap^2} \quad \text{dando} \quad \bar{\mathbf{p}} = \tilde{\mathbf{p}}, \quad (9)$$

uma vez que a primeira integral é zero e a segunda é trivial. Se o gás não tem um movimento translacional do centro de massa, então, $\tilde{\mathbf{p}} = 0$.

Vamos agora examinar a *energia média* ε do sistema, considerando $\tilde{\mathbf{p}} = 0$

$$\varepsilon = \frac{\int d\mathbf{p} (p^2/2m) f_0(\mathbf{p})}{\int d\mathbf{p} f_0(\mathbf{p})}, \quad (10)$$

a qual, após identificar o denominador com n , fica

$$\varepsilon = \frac{C}{2nm} \int d\mathbf{p} p^2 e^{-Ap^2}.$$

Fazendo a integral em coordenadas esféricas ($\int d\mathbf{p} \equiv \int d\Omega \int dp p^2$) e usando as integrais do Apêndice A, obtemos

$$\varepsilon = \frac{2\pi C}{nm} I_4(A) = \frac{3}{4Am}.$$

Esta relação nos possibilita expressar a constante A em termos da energia média do sistema ε :

$$A = \frac{3}{4\varepsilon m}. \quad (11)$$

Substituindo (11) em (7) obtemos

$$C = n \left(\frac{3}{4\pi\varepsilon m} \right)^{3/2}. \quad (12)$$

As relações (11) e (12) eliminam as constantes arbitrárias da distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Na realidade a energia ε não é diretamente mensurável, mas não é difícil de relacioná-la a um observável: a pressão do gás. Para tal usaremos a seguinte construção: Imaginemos que a região onde se encontra o gás é cortada por uma parede perfeitamente refletora. A pressão exercida pelo gás sobre a parede é

$$\text{Pressão} = (\text{momento transferido por partícula}) \times (\text{fluxo de partículas}).$$

O fluxo de partículas com momento \mathbf{p} através da superfície unitária é dado por

$$I(\mathbf{p})d\mathbf{p} = v_x f_0(\mathbf{p})d\mathbf{p}, \quad (13)$$

onde $v_x > 0$, caso contrário a molécula não cruza S . Cada “colisão” de uma molécula com momento \mathbf{p} com a parede transfere $2p_x$ (colisão elástica) para a mesma. Veja o esquema da Fig. 1. Assim, a pressão, que é dada pela quantidade de momento transferida por segundo por área, é:

$$\begin{aligned} P &= \int_{v_x > 0} d\mathbf{p} (2p_x) v_x f_0(\mathbf{p}) \\ &= \frac{2C}{m} \int_0^\infty dp_x p_x^2 e^{-Ap_x^2} \int_{-\infty}^\infty dp_y e^{-Ap_y^2} \int_{-\infty}^\infty dp_z e^{-Ap_z^2} \end{aligned} \quad (14)$$

usando as integrais discutidas no Apêndice A bem como as relações que definem A e C obtemos

$$P = \frac{2}{3} n \varepsilon. \quad (15)$$

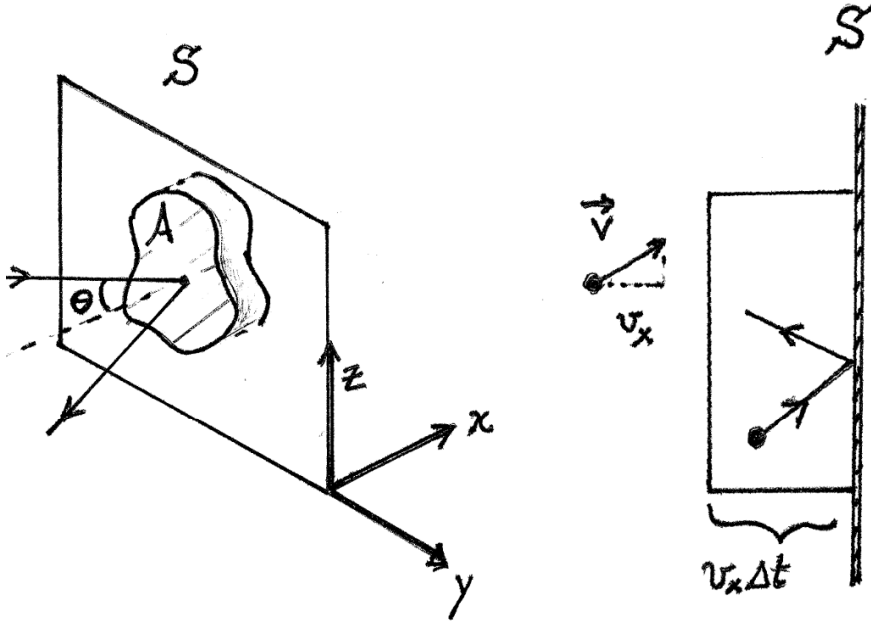


Figura 1: Pressão sobre uma superfície S . As partículas com $v_x > 0$ contidas no volume $V = (v_x \Delta t) \times \mathcal{A}$ atingirão S no intervalo de tempo Δt e contribuirão para a pressão.

Esta é a equação de estado de um gás ideal. Empiricamente definimos a temperatura como $P = nkT$, onde k é a constante de Boltzmann. Então, para um gás ideal sem estrutura interna

$$\varepsilon = \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (16)$$

Reunindo os resultados (11), (12) e (16) podemos escrever a distribuição de Maxwell-Boltzmann como função da temperatura

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-(\mathbf{p}-\tilde{\mathbf{p}})^2/2mkT}. \quad (17)$$

Este é o resultado central deste capítulo.

Algumas observações importantes devem ser feitas antes de continuarmos. A distribuição não se altera se introduzirmos uma parede perfeitamente refletora, pois $f_0(\mathbf{p})$ depende apenas da magnitude de \mathbf{p} (para $\tilde{\mathbf{p}} = 0$) a qual não é alterada pela parede. Notem também que a distribuição (17) não é estritamente nula para valores altos de \mathbf{p} correspondendo a $v > c$, velocidade da luz. Este erro é apenas muito pequeno para temperaturas ambientes. Correções relativísticas são importantes em problemas astrofísicos, onde podemos encontrar temperaturas da ordem de $T \approx 10^{10}$ K.

É comum discutirmos propriedades de gases em termos de suas velocidades mais prováveis v_{mp} e da raiz da velocidade quadrática média v_{rms} . A primeira corresponde ao valor de v para o qual $4\pi p^2 f_0(\mathbf{p})$ tem seu máximo:

$$\left. \frac{d}{dp} [4\pi p^2 f_0(\mathbf{p})] \right|_{p=mv_{\text{mp}}} = 0$$

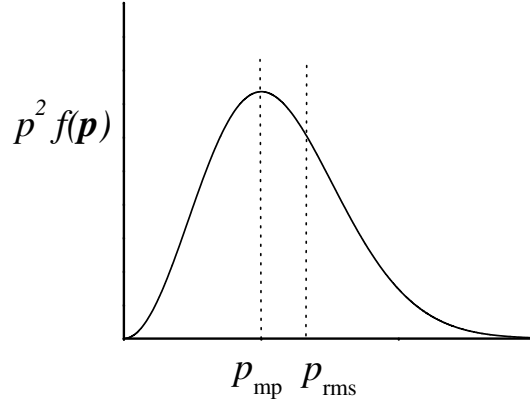


Figura 2: Distribuição de Maxwell-Boltzmann $f(p)$ versus p . O valor mais provável do momento é p_{mp} e p_{rms} é a raiz do momento quadrático médio.

então $p_{\text{mp}} = \sqrt{2mkT}$ e portanto:

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (18)$$

A raiz da velocidade quadrática média v_{rms} é definida como

$$v_{\text{rms}} = \left[\frac{\int d^3p (p/m)^2 f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p f_0(\mathbf{p})} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (19)$$

À temperatura ambiente estas velocidades são da ordem de 10^3 m/s para moléculas de O_2 . Isto é compatível com a velocidade do som na atmosfera (≈ 340 m/s), pois esta obviamente tem que ser menor do que a das partículas típicas que compõem o ar.

Neste ponto fica claro porque podemos desprezar o campo gravitacional quando calculamos a distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ de moléculas em problemas que envolvem diferenças de alturas de alguns poucos metros, como por exemplo em uma sala de aula. Consideremos que $T \approx 300$ K e que o ar contém apenas moléculas de N_2 ($m = 4,6 \times 10^{-26}$ kg). A diferença de energia potencial é $mgh \approx 4,5 \times 10^{-25}$ J, onde h é a diferença em altura das moléculas consideradas (em metros). A diferença entre a densidade de N_2 no chão e no teto é insignificante, uma vez que para $h = 4,0$ m, $\Delta E_{\text{pot}}/kT \approx 4,4 \times 10^{-4}$. Vale também comparar a relação entre ΔE_{pot} e a energia cinética média das moléculas, a qual é $3kT/2$ (16), o que dá numericamente $\approx 6,2 \times 10^{-21}$ J. Para alturas da ordem de 4 m, temos que $\Delta E_{\text{pot}}/E_{\text{cin}} \approx 2,7 \times 10^{-4}$, um número muito pequeno.

7.3 Evidências experimentais da distribuição de Maxwell-Boltzmann

No início desta monografia salientamos que a física estatística é uma ciência essencialmente empírica. No entanto, até o momento poucos exemplos experimentais foram apresentados, sendo o curso centrado em considerações mais formais. A partir deste capítulo, dispomos de informação suficiente para remediar esta situação. Em particular, a distribuição de Maxwell-Boltzmann, foi objeto de diversas medidas visando observá-la experimentalmente.

Discutiremos no que segue um experimento clássico, o qual utilizara uma técnica medida bastante importante em física atômica até os dias atuais: a produção de um feixe molecular. Em geral, deseja-se estudar substâncias que em condições ambientes encontram-se no estado líquido ou sólido. Assim,

é necessário um recipiente (forno) onde as mesmas são aquecidas de modo a produzir um gás da substância a pressão apreciável. Isto impõe que as temperaturas do forno são altas e suas dimensões reduzidas. A produção do feixe molecular se dá através de um pequeno orifício no forno, além de uma sucessão de anteparos com fendas para colimá-lo a contento.

Modernamente é possível controlar bastante bem as características do feixe. Por exemplo, a temperatura é abaixada fazendo o feixe passar por dispositivos contendo gases nobres, quimicamente inertes, a baixas temperaturas (para entender o processo veja problema 2.2). A separação de massas das moléculas do feixe é feita facilmente após um processo de ionização das moléculas. Partículas carregadas são aceleradas por campos elétricos, e/ou defletidas por campos magnéticos de formas diferentes dependendo de sua massa ¹. O experimento descrito abaixo, embora tecnicamente primitivo para os padrões modernos, tem um grau de engenhosidade bastante grande sendo semelhante em essência ao que se faz hoje em dia.

O ingrediente principal para verificarmos a distribuição de Maxwell-Boltzmann é constataremos que, uma vez aberto um orifício no forno, a distribuição de momentos das partículas que saem não é isotrópica sendo dada por

$$\tilde{f}(\mathbf{p}) = \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{n}} \frac{4\pi}{(2m\pi kT)^{3/2}} p^2 e^{-p^2/2mkT}, \quad (20)$$

onde \mathbf{n} é a direção perpendicular à parede onde o orifício foi feito. A demonstração desta relação é deixada como problema proposto. Assim, um arranjo experimental como o descrito pela Fig. 2.3, estará medindo uma distribuição dada pela Eq. (20).

A Fig. 3 esquematiza o experimento feito por Zartman e Ko. Nela um feixe molecular é produzido num forno F e colimado pelas fendas S_1 e S_2 . Moléculas do feixe entram em um cilindro que gira com velocidade ω através de um fenda fina S_3 . Estas se depositam em uma placa de vidro P . As moléculas vão se depositar em diferentes posições de P dependendo de suas velocidades. A distribuição de velocidades fica determinada analisando o enegrecimento produzido pelo feixe molecular em P através de um microfotômetro.

A Fig. 4 mostra o resultado do experimento de Miller e Kusch, mais preciso do que o original e realizado em 1955. As medidas comprovaram a distribuição de Maxwell Boltzmann com uma imprecisão de no máximo 1% para $0.2 < v/v_{\text{mp}} < 0.8$.

7.4 Termodinâmica de um gás diluído

Com os elementos discutidos no tópico anterior, podemos derivar as leis termodinâmicas para gases ideais. Para tal precisamos relembrar de uma relação que define a pressão: o trabalho exercido por um gás quando seu volume aumenta de dV é PdV . Sabemos que a energia interna de um gás monoatômico pode ser escrita como

$$U(T) \equiv N\varepsilon = \frac{3}{2}NkT, \quad (21)$$

função apenas da temperatura T . Um análogo da primeira lei da termodinâmica toma a forma da definição do calor absorvido pelo gás

$$dQ = dU + PdV. \quad (22)$$

Esta relação nos diz que o calor transferido ao gás é transformado em trabalho mecânico PdV e em energia de movimento das moléculas dU . Note que de (22) e (21) obtemos facilmente a capacidade

¹Um excelente texto analisando estas técnicas é Walt A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1992).

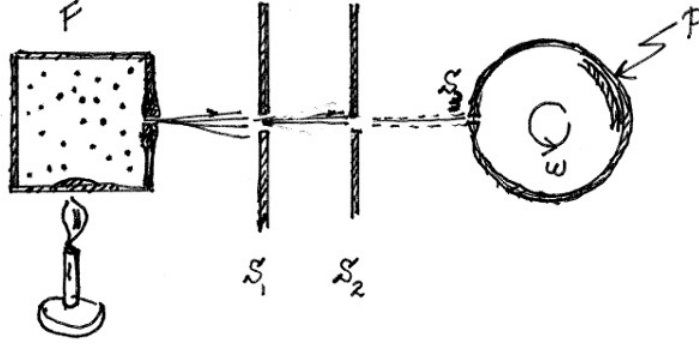


Figura 3: Esquema experimental para medir a distribuição de Maxwell-Boltzmann: Partículas saem do forno F , são colimadas pelas fendas dos anteparos S_1 e S_2 e coletadas na placa de vidro P do cilindro S_3 .

calorífica do sistema a volume constante

$$C_V \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V=\text{cte}} = \frac{dU}{dT} \quad \text{o que dá} \quad C_V = \frac{3}{2} Nk. \quad (23)$$

A relação (22) é mais geral do que apenas para gases perfeitos, como sabemos da termodinâmica. O resultado interessante é que mostramos a origem de (23).

Obtemos um análogo da segunda lei da termodinâmica se associarmos a entropia S com o número total de estados Ω que as partículas podem popular

$$S = k \sum_{\{n_i\}} \ln \Omega(\{n_i\}). \quad (24)$$

Vamos ainda supor que a distribuição de equilíbrio domina a soma acima, para aproximar

$$\frac{S}{k} \approx \ln \Omega(\{\bar{n}_i\}) = N \ln N - \sum \bar{n}_i \ln \bar{n}_i = N \ln N - V \int d^3p f_0(\mathbf{p}) \ln f_0(\mathbf{p})$$

Assim

$$-\frac{S}{kV} = \text{cte} + \int d\mathbf{p} f_0(\mathbf{p}) \ln f_0(\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p} C e^{-Ap^2} \ln (C e^{-Ap^2}). \quad (25)$$

Então usando os valores das constantes A e C para a distribuição de Maxwell-Boltzmann, chegamos a

$$S = S_0 + n \ln \left[n \left(\frac{1}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} n \quad (26)$$

onde S_0 é uma constante. A relação acima pode também ser escrita em termos de P e V , usando a equação de estado

$$H_0 = \frac{N}{V} \left\{ \ln \left[\frac{N}{V} \left(2\pi m \frac{P}{n} \right)^{-3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\}.$$

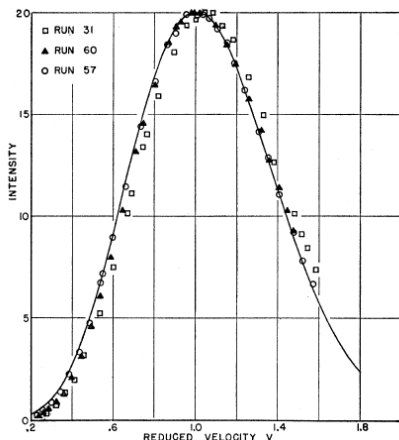


Figura 4: Experimento de Miller e Kusch: Intensidade do feixe de partículas em função da velocidade reduzida v/v_{mp} , a linha sólida é a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Daí temos

$$-kVH_0 = \frac{3}{2}Nk \ln(PV^{5/3}) + \text{cte} , \quad (27)$$

na qual identificamos o lado direito da expressão acima com a entropia de um gás ideal dado pela termodinâmica. Examinemos agora como podemos expressar as variações da entropia dS

$$\begin{aligned} dS &= \frac{3}{2}Nk d(\ln PV^{5/3}) = \frac{3}{2}Nk d\left(\ln \frac{N}{V} kTV^{5/3}\right) \\ &= \frac{3}{2}Nk \left(\frac{dT}{T} + \frac{2}{3} \frac{dV}{V}\right) = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} . \end{aligned} \quad (28)$$

Recuperamos assim

$$dS = \frac{dQ}{T} , \quad (29)$$

uma outra expressão conhecida da termodinâmica clássica. Veremos mais adiante, através do teorema H , que para um volume fixo (*i.e.*, para um gás isolado) a entropia nunca decresce, o que é uma das decorrências da segunda lei.

Infelizmente, a esta altura do curso, nada podemos afirmar sobre a 3ª lei da termodinâmica, a qual lida com o limite de $T \rightarrow 0$. A razão é que trabalhamos até agora somente no limite clássico e portanto temos que nos restringir a altas temperaturas². Voltaremos a esta questão no Capítulo 5.

Sugestões bibliográficas

O estudo de gases diluídos em equilíbrio é bastante padrão em qualquer texto de física estatística [Hua87,Bal91] e, por vezes até de textos de termodinâmica com uma introdução à estatística [Som55,SS78]. é interessante notar que este tópico é também de grande interesse em físico-química, pois trabalha com os elementos básicos para a descrição de reações químicas em fase gasosa e numa aproximação bastante crua da cinética da fase líquida. Bons livros em nível elementar sobre este

²Veja discussão no início do Capítulo XX???

tema são as monografias de Castellan [Cas72] e Moore [Moo76], bons textos menos elementares são o de Hill [Hil60] e Rapp [Rap72].

A distribuição de Maxwell-Boltzmann também pode ser obtida se invocar diretamente o princípio de máxima probabilidade. O tratamento dado originalmente ao problema discute a rota para o equilíbrio e chega na distribuição de equilíbrio a partir da equação de transporte de um gás. Uma discussão bastante detalhada deste procedimento pode ser encontrada no livro de Sommerfeld [Som55].

A vantagem da abordagem apresentada neste capítulo é que a dinâmica sai de evidência e a noção de entropia começa a despontar. Uma vez que estas idéias são aceitas, passa a ser natural introduzir o conceito de “ensemble”. Por este motivo acredito que a ordem em que o problema foi apresentado ilustra bem que os procedimentos são de certa forma equivalentes e serve de preparação para os métodos de Gibbs a serem discutidos nos próximos capítulos.

Problemas resolvidos

1. Suponha que em algum instante todas as N moléculas de um gás em um recipiente tenham energia cinética ε . À medida que o tempo passa, através de múltiplas colisões moleculares, o movimento torna-se caótico e as velocidades tendem a se distribuir segundo Maxwell-Boltzmann. (Após um tempo muito maior do que o tempo de relaxação do sistema.)

- (a) Qual a temperatura final do sistema se $\varepsilon = 2 \times 10^{-14}$ ergs ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ J)?
- (b) Qual a fração de moléculas que se encontra entre as energias 1.98×10^{-14} e 2.02×10^{-14} ergs? (Sugestão: aproxime a integral pelo primeiro termo em Taylor em $\Delta\varepsilon$ – aproximação trapezoidal do cálculo numérico.)

Solução:

- (a) A energia total é preservada, assim a energia interna inicial

$$U_{\text{inicial}} = \sum \varepsilon_i = N\varepsilon$$

é igual à energia final quando o equilíbrio é alcançado

$$U_{\text{final}} = \frac{3}{2}NkT \quad \text{segundo que} \quad \varepsilon = \frac{3}{2}kT,$$

ou ainda $T = 2\varepsilon/3k$. Para $\varepsilon = 2 \times 10^{-14}$ ergs a temperatura de equilíbrio é $T = 96.6$ K.

- (b) A fração de moléculas com energia E entre ε_1 e ε_2 é dada por

$$\alpha = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \int_{\varepsilon_1 < \frac{p^2}{2m} < \varepsilon_2} d\mathbf{p} f_0(\mathbf{p}).$$

A integral no espaço de coordenadas é trivial e dá o volume V . A integral nos momentos nos leva a expressão

$$\alpha = \frac{V}{N} \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_{\varepsilon_1 < \frac{p^2}{2m} < \varepsilon_2} d\mathbf{p} e^{-p^2/2mkT} = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_{\varepsilon_1 < \frac{p^2}{2m} < \varepsilon_2} dp p^2 e^{-p^2/2mkT}.$$

Através da substituição de variável $p^2/2mkT = x$, o que implica que $pdp = mkTdx$, obtemos

$$\alpha = \frac{4\sqrt{2}\pi(mkT)^{3/2}}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_{\varepsilon_1/kT}^{\varepsilon_2/kT} dx x^{1/2} e^{-x}$$

então

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\varepsilon_1/kT}^{\varepsilon_2/kT} dx x^{1/2} e^{-x} .$$

Esta integral não pode ser expressa em termos de funções analíticas simples, sendo necessária uma mudança de variáveis para expressá-la através da função erro (problema proposto 2). No entanto, para

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon/3} = \frac{3}{2} \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon} \right) \ll 1 ,$$

o integrando $x^{1/2}e^{-x}$ varia muito pouco entre os limites de integração. Lembrando que partindo de uma expansão de Taylor da função f

$$I = \int_a^b dx f(x) \approx (b-a) f\left(\frac{a+b}{2}\right)$$

sendo a aproximação bastante boa para intervalos $[a, b]$ onde f varia pouco, podemos escrever

$$\alpha \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{3}{2} \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon} \right) \left[x^{1/2} e^{-x} \right] \Big|_{x=(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(2kT)} .$$

O que resulta numericamente em $\alpha \approx 0.0092$.

2. Um forno a temperatura T tem um furo de pequenas dimensões. Supondo que as moléculas do forno estão sempre em equilíbrio térmico, calcule:

- (a) O fluxo de moléculas que saem do forno;
- (b) A função distribuição de momentos das moléculas ao sair do forno;
- (c) A velocidade quadrática média das moléculas que saem do forno.

Solução:

- (a) Como já foi mostrado, quando calculamos o fluxo I de moléculas através de uma superfície perpendicular ao eixo x

$$dI(v_x) = v_x f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} ,$$

se considerarmos o orifício em $y = z = 0$, podemos escrever o fluxo das moléculas que saem como

$$I = \int_{p_x > 0} d\mathbf{p} \frac{p_x}{m} f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{m(2\pi mkT)^{3/2}} \int_{p_x > 0} d\mathbf{p} p_x e^{-p^2/2mkT} .$$

O modo mais apropriado de resolver esta integral é usando coordenadas cartesianas

$$I = \frac{n}{m(2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^\infty dp_x p_x e^{-p_x^2/2mkT} \int_{-\infty}^\infty dp_y e^{-p_y^2/2mkT} \int_{-\infty}^\infty dp_z e^{-p_z^2/2mkT} = n \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} .$$

- (b) A função distribuição de momentos ao sair do forno não é a de Maxwell-Boltzmann, pois $p_x > 0$. Mais do que isto, as moléculas mais rápidas do forno são as que saem antes, pois após explorarem as paredes do forno, acabam atingindo o buraco mais rapidamente. De fato, o número de moléculas que o forno perde por intervalo de tempo é:

$$\frac{dN}{dt} = -\mathcal{A} \int_{p_x > 0} d\mathbf{p} \frac{p_x}{m} f_0(\mathbf{p}) ,$$

onde \mathcal{A} é a área do orifício. Daí é fácil ver que a distribuição de moléculas ao sair é $\tilde{f}(\mathbf{p}) = \text{cte } p_x / m f_0(\mathbf{p})$, onde a constante de normalização deve ainda ser calculada. Digamos que \tilde{N} é o número de moléculas fora do forno

$$\text{cte} \int_{p_x > 0} d\mathbf{p} \int_{\text{fora}} d\mathbf{r} \tilde{f}(\mathbf{p}) = \tilde{N} \quad \text{ou} \quad \text{cte} \int_{p_x > 0} d\mathbf{p} \tilde{f}(\mathbf{p}) = \tilde{n} .$$

onde $\tilde{n} = \tilde{N}/V$. Desta forma, após fazer as integrações

$$\text{cte} = \frac{\tilde{n}}{2\pi m (kT)^2} ,$$

resultando na distribuição

$$\tilde{f}(\mathbf{p}) = \frac{\tilde{n}}{2\pi m^2 (kT)^2} p_x e^{-p^2/2mkT} .$$

(c) A velocidade quadrática média das moléculas que saem do forno é

$$\overline{v^2} \equiv \frac{1}{\tilde{n}} \int_{p_x > 0} d\mathbf{p} \left(\frac{p}{m} \right)^2 \tilde{f}(\mathbf{p}) = \frac{1}{2\pi m^2 (kT)^2} \int_{p_x > 0} d\mathbf{p} \left(\frac{p}{m} \right)^2 p_x e^{-p^2/2mkT} .$$

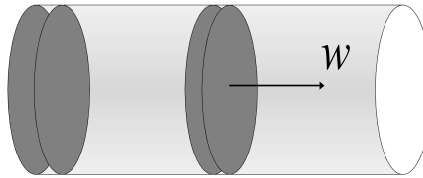
A integral pode ser resolvida em coordenadas esféricas

$$\overline{v^2} = \frac{1}{2\pi m^2 (kT)^2} \int_0^1 d(\cos \theta) \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dp p^5 e^{-p^2/2mkT} ,$$

onde usamos $p_x = p \cos \theta$. O resultado final é

$$\overline{v^2} = \frac{4kT}{m} .$$

3. *Expansão Adiabática:* Considere um gás ideal monoatômico, contido em um cilindro de comprimento L e secção transversal \mathcal{A} e fechado por um pistão que se move com velocidade w , conforme a ilustração:



Assuma que todas as colisões do gás com o recipiente e o pistão são elásticas e que o gás se encontra em equilíbrio térmico quando o pistão começa a se mover.

(a) Mostre que a pressão que o gás exerce sobre o pistão é

$$P = \frac{2}{m} \int_{p_x > mw} d^3p (p_x - mw)^2 f_0(\mathbf{p})$$

(b) Mostre que a variação da energia interna do gás com o tempo é dada por:

$$\frac{dU}{dt} = -w \frac{4n\mathcal{A}kT}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \exp \left\{ - \left[x + w \sqrt{\frac{m}{2kT}} \right]^2 \right\}$$

- (c) Para uma expansão muito lenta do pistão (pense no que significa lento!), mostre que a integral da expressão acima pode ser simplificada para:

$$\frac{dU}{dt} \approx -n\mathcal{A}wkT .$$

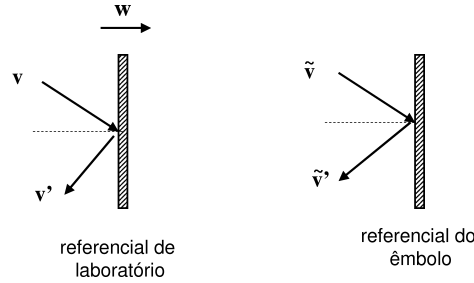
- (d) Com base nesta expressão mostre que $VT^{3/2} = \text{cte}$, que é a lei de expansão adiabática de um gás ideal monoatômico. Qual a variação da entropia?
- (e) Usando o próximo termo em w de uma expansão em potências do expoente da expressão do item (b) e que $TdS = dU + PdV$, mostre que

$$\frac{dS}{dt} = \frac{N}{L}w^2\sqrt{\frac{8km}{\pi T}} .$$

Note que a entropia cresce independentemente do sentido do movimento do pistão! Deste item deve ficar claro o significado “lento” numa expansão adiabática.

Solução:

- (a) A pressão é a força que o gás exerce sobre o pistão dividida pela área \mathcal{A} transversal do pistão, ou alternativamente o fluxo dos átomos de gás vezes o momento transferido por cada um. Para obtermos o fluxo incidente no pistão, bem como o momento transferido, é conveniente trabalharmos no referencial do pistão.



Então $\Delta\tilde{v}_x = 2(v_x - w)$ é a diferença de velocidade de uma molécula após uma colisão elástica com o pistão. O momento transferido é: $\Delta p_x = 2(p_x - mw)$. O fluxo de partículas com velocidade v_x , que incidem no pistão é dado por

$$dI(v_x) = \tilde{v}_x f_0(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = (v_x - w) f_0(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

(esta expressão é muito semelhante à expressão (14), com o detalhe de que como o pistão se move, a velocidade das partículas que colidem com ele é no mínimo $v_x > w$). Disto concluímos que a pressão P é

$$P = \int dI \Delta p_x \quad \text{que fica} \quad P = \frac{2}{m} \int_{p_x > mw} d\mathbf{p} (p_x - mw)^2 f_0(\mathbf{p}).$$

- (b) A variação da energia interna em um processo onde não há troca de calor ($\Delta Q = 0$) é dada pelo balanço energético, ou seja, pelo trabalho exercido pelo gás sobre o pistão.

$$dQ = dU + PdV \quad \text{o que dá} \quad dU = -PdV = -P\mathcal{A}w dt .$$

Então

$$\frac{dU}{dt} = -P\mathcal{A}w \quad \text{dando} \quad \frac{dU}{dt} = -\mathcal{A}w \frac{2}{m} \int_{p_x > mw} d\mathbf{p} (p_x - mw)^2 f_0(\mathbf{p}) .$$

Inserindo a expressão para a distribuição de equilíbrio e fazendo as integrais em p_y e p_z , chegamos a

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{2\mathcal{A}wn}{m(2\pi mkT)^{1/2}} \int_{mw}^{\infty} dp_x (p_x - mw)^2 e^{-p_x^2/2mkT}.$$

Esta integral pode ser simplificada se fizermos a mudança de variáveis $x = (p_x - mw)/\sqrt{2mkT}$, resultando em

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{2\mathcal{A}wn}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \exp \left\{ -\left(x + w\sqrt{\frac{m}{2kT}} \right)^2 \right\}.$$

- (c) Para $w\sqrt{m/2kT} \equiv \alpha < 1$, faz sentido fazermos uma expansão em Taylor de $\exp\{-(x + \alpha)^2\}$ em torno do ponto x ,

$$\exp \left\{ -\left(x + w\sqrt{\frac{m}{2kT}} \right)^2 \right\} \approx e^{-x^2} \left(1 - 2xw\sqrt{\frac{m}{2kT}} + \dots \right).$$

Para $w\sqrt{m/2kT} \ll 1$, vamos reter o termo de ordem zero da expansão e escrever:

$$\frac{dU}{dt} \approx -\frac{2\mathcal{A}wn}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} = -\mathcal{A}wnkT.$$

Note que $\sqrt{2kT/m}$ é a velocidade mais provável de uma molécula de gás no equilíbrio. Portanto para o ar a CNT $\sqrt{2kT/m} \approx 1000$ m/s Ou seja, o limite $w\sqrt{m/2kT} \ll 1$ é fácil de ser realizado!

- (d) Para um gás ideal monoatômico:

$$U = \frac{3}{2}NkT \quad \text{ou seja,} \quad dU = \frac{3}{2}NkdT.$$

Do item anterior $dU = -(\mathcal{A}wdt)nkT$, sendo por construção a variação volumétrica $dV = \mathcal{A}wdt$. Igualando as duas relações, obtemos

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad \text{que dá} \quad \frac{3}{2} \ln T = -\ln V + \text{cte}.$$

Isto nada mais é do que a condição de expansão adiabática de um gás ideal $VT^{3/2} = \text{cte}$. Note ainda que escrevemos $dU/dt = -PdV/dt$ ou $TdS = 0$, exatamente a condição adiabática. Isto nos mostra o que significa dizermos, na termodinâmica, que um processo adiabático é infinitesimalmente lento: $w\sqrt{m/2kT} \ll 1$.

- (e) Indo um termo a mais na expansão, obtemos

$$\frac{dU}{dt} = -\mathcal{A}wnkT - \frac{4\mathcal{A}wnkT}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 (-2x)w\sqrt{\frac{m}{2kT}} e^{-x^2} + O\left(\frac{w^2m}{2kT}\right).$$

Nesta ordem, podemos escrever que

$$\frac{dU}{dt} = -\mathcal{A}wnkT \left(1 - \frac{8}{\sqrt{\pi}} w\sqrt{\frac{m}{2kT}} \int_0^{\infty} dx x^3 e^{-x^2} \right) = -\mathcal{A}wnkT \left(1 - w\sqrt{\frac{8m}{\pi kT}} \right).$$

Para calcularmos a variação da entropia, devemos distinguir a pressão do gás \tilde{P} da pressão que o gás exerce sobre o pistão P (se $w = 0$, então $\tilde{P} = P$). A variação da entropia com o tempo é

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} dU + \frac{\tilde{P}}{T} \frac{dV}{dt} \quad \text{levando a} \quad \frac{dS}{dt} = \mathcal{A}w^2 n \sqrt{\frac{8mk}{\pi T}}.$$

Como a densidade é $n = N/V = N/(\mathcal{A}L)$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{N}{L} w^2 \sqrt{\frac{8km}{\pi T}} > 0.$$

Note que a entropia cresce com o tempo mesmo para um pistão contraindo o volume do gás, pois $dS/dt \propto w^2$.