QF531 - Físico-Química II

Leandro Martínez

leandro@iqm.unicamp.br

Nota sobre a integração em v ou v^2 para o cálculo de propriedades médias de gases ideais

Ao representar os possíveis índices n_x, n_y e n_z em um eixo coordenado, definimos uma esfera em $\mathcal{R}^3$ pela equação

$$r^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \tag{1}$$

Esta esfera tem volume

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi r^3$$

A variação do volume com r é

$$\frac{dV}{dr} = \frac{4}{3}\pi 3r^2 = 4\pi r^2$$

Ou seja, o elemento de volume dV depende do raio segundo

$$dV = 4\pi r^2 dr \tag{2}$$

que é o resultado usual do volume de uma casca esférica de de raio r.

A energia depende da soma do quadrado dos números quânticos. Exceto por uma constante, temos

$$E = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

portanto

$$r^2 = E \implies r = \sqrt{E}$$

A esfera de raio r agora tem volume

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi E^{3/2}$$

A variação com E do volume é, então

$$\frac{dV}{dE} = \frac{4}{3}\pi\frac{3}{2}E^{1/2} = 2\pi E^{1/2}$$

Portanto

$$dV = 2\pi E^{1/2} dE \tag{3}$$

Portanto, as variações do elemento de volume dV com E ou r são diferentes.

O volume dV dá a a degenerescência da energia, ou da velocidade. Como $E \propto r^2$ e $E \propto v^2$, o raio r da esfera definida pela equação 1 é proporcional à velocidade, isto é, $r \propto v$. O elemento de volume depende da velocidade v da mesma forma que depende de r, isto é, como na equação 2,

$$dV \propto v^2 dv$$

Assim, ao integrar as probabilidades sobre todas as velocidades, temos

$$Q(v) = \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \tag{4}$$

Ao mesmo tempo, se quisermos integrar sobre todas as energias, temos que usar o elemento de volume dado pela equação 3, e então,

$$Q(E) = \int_0^\infty e^{-E/kT} E^{1/2} dE$$

Nesta última equação, ao substituir $E = mv^2/2$, temos, exceto por um termo constante $m/2$,

$$Q(v^2) = \int_0^\infty e^{mv^2/2kT} v dv^2 \tag{5}$$

A equação 4 é o cálculo de Q como função de v, e a equação 5 é a mesma conta em função de v^2. As duas integrais são formalmente diferentes, com variáveis de integração diferentes.

A integral da equação 4 vale

$$Q(v) = \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^2 dv = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{-3/2}$$

enquanto que a integral da equação 5 vale

$$Q(v^2) = \int_0^\infty e^{mv^2/2kT} v dv^2 = \sqrt{2\pi} \left(\frac{m}{kT}\right)^{-3/2}$$

Calcular a velocidade quadrática média, por exemplo, consiste, usando a velocidade como variável, em calcular a integral

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{Q(v)} \int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/2kT} v^2 dv = \frac{1}{Q(v)} \int_0^\infty v^4 e^{-mv^2/2kT} dv \tag{6}$$

Por sua vez, calcular a mesma velocidade quadrática média usando v^2 como variável consistem em calcular

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{Q(v^2)} \int_0^\infty v^2 e^{mv^2/2kT} v dv^2 = \frac{1}{Q(v^2)} \int_0^\infty v^3 e^{mv^2/2kT} dv^2 \tag{7}$$

A integral em v da equação 6 vale

$$\int_0^\infty v^4 e^{-mv^2/2kT} dv = 3\sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{-5/2}$$

E a integral em v^2 da equação 7 vale

$$\int_0^\infty v^3 e^{mv^2/2kT} dv^2 = 3\sqrt{2\pi} \left(\frac{m}{kT}\right)^{-5/2}$$

É evidente que ao multiplicarmos ambos os resultados pelo inverso das funções de partição correspondentes ($Q(v)$ e $Q(v^2)$) temos o mesmo resultado final

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

Ou seja, vimos que a definição da variável de integração determina valores diferentes para as funções de partição, neste caso $Q(v)$ ou $Q(v^2)$, mas que a velocidade quadrática média, um observável físico, não é dependente desta definição. A escolha da variável de integração (velocidade, velocidade quadrática, ou energia), deve ser feita por conveniência, mas a consistência na representação é fundamental.