

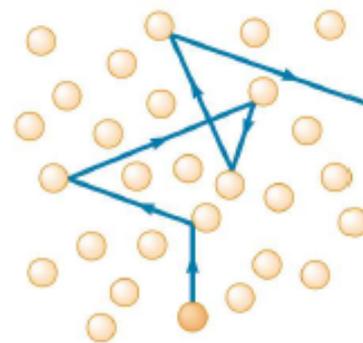
## *Teoria Cinética dos Gases: Modelo Molecular de um Gás Ideal*

Para desenvolver um modelo molecular microscópico para descrever um gás ideal, contido em um recipiente, faremos as seguintes hipóteses, as quais são a base da teoria cinética dos gases:

1. O gás é considerado uma substância pura, ou seja, todas as moléculas de um gás são idênticas.
2. O gás é constituído por um número extremamente grande de moléculas idênticas (número de Avogadro:  $N_0 = 6,023 \times 10^{23}$  moléculas/mol).
3. O tamanho de uma molécula de gás é desprezível comparada com a distância média entre as moléculas, ou seja, as moléculas ocupam uma fração pequena do volume ocupado pelo gás.
4. As moléculas do gás obedecem as leis de movimento de Newton e estão em movimento constante em todas as direções (explica a capacidade ilimitada de expansão), ocorrendo colisões entre elas e com as paredes do recipiente.
5. As colisões entre as moléculas são perfeitamente elásticas, assim como entre as moléculas e a parede do recipiente que as contém, ou seja, tanto a energia cinética quanto o momento linear são constantes (se conservam).

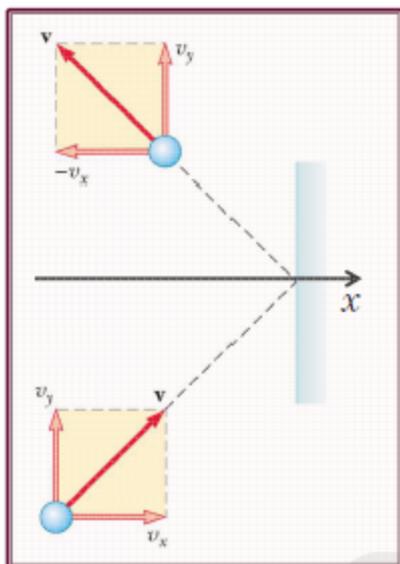
## *Teoria Cinética dos Gases: Modelo Molecular de um Gás Ideal*

6. As forças entre as moléculas são desprezíveis, exceto durante as colisões, pois as forças entre as moléculas são de curto alcance (muito menor que o espaçamento médio entre elas).
7. Devido às colisões as direções das velocidades se distribuem ao acaso, ou seja, uniformemente (qualquer molécula pode se mover em qualquer direção com igual probabilidade: isotropia da distribuição de velocidades). Podemos imaginar as moléculas como esferas rígidas, impenetráveis (bolas de bilhar) e, como a duração de cada processo de colisão é desprezível, comparado com o intervalo de tempo médio entre duas colisões consecutivas, uma molécula se move como uma partícula livre, em movimento retilíneo e uniforme, descrevendo uma trajetória em ziguezague.



## Teoria Cinética da Pressão: pressão exercida por um gás nas paredes do recipiente

Sendo a colisão elástica, o efeito da colisão de uma molécula com uma parede é inverter o sentido da componente da velocidade perpendicular à parede. Se  $m$  é a massa de cada uma das moléculas do gás, a variação do momento de uma molécula, na direção  $x$ , é  $\Delta p_x = p_f - p_i = -mv_x - mv_x = -2mv_x$ . Pela lei de conservação do momento, o momento transferido à parede pela colisão é



$$\Delta p_x = 2mv_x$$

e a força média  $\bar{F}_x$  exercida sobre a parede pelas moléculas do gás é igual ao momento médio transferido pelas colisões, por unidade de tempo, que por sua vez é a média do momento transferido por colisão vezes o número de colisões por unidade de tempo. Para calcular esta média, devemos levar em conta que as moléculas se movem com velocidades de magnitudes e direções diferentes.

# Teoria Cinética da Pressão

Vamos, dividir as velocidades das moléculas em subgrupos  $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \dots$ , tal que:

$n_1 \rightarrow$  número de moléculas por unidade de volume com velocidade  $\vec{v}_1$

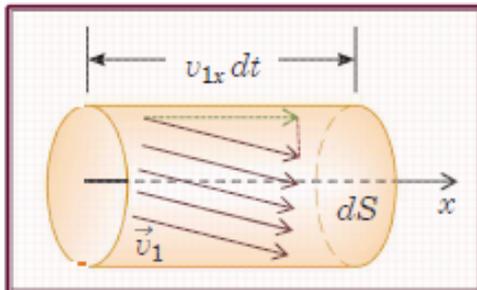
$n_2 \rightarrow$  número de moléculas por unidade de volume com velocidade  $\vec{v}_2$

$n_3 \rightarrow$  número de moléculas por unidade de volume com velocidade  $\vec{v}_3, \dots$

onde o número total de moléculas por unidade de volume é:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

Seja  $dS$  um elemento de superfície da parede, perpendicular ao eixo  $x$ , e um feixe de moléculas de velocidade  $\vec{v}_1$  ( $v_{1x} > 0$ ) que colidem com esse elemento, no intervalo de tempo  $dt$ . As moléculas desse feixe que colidem com  $dS$  durante  $dt$  são exatamente aquelas contidas no cilindro de base  $dS$  e comprimento  $v_{1x}dt$ . Assim, o número total de moléculas que colidem com  $dS$  durante  $dt$  é



$$dn_1 = n_1 v_{1x} dS dt$$

## Teoria Cinética da Pressão

Como cada colisão transfere à parede um momento  $\Delta p_{1x} = 2mv_{1x}$ , então o momento total transferido pelas colisões com  $dS$  durante  $dt$  é

$$dp_{1x} = dn_1 \Delta p_{1x} = 2 m n_1 v_{1x}^2 dS dt$$

A força  $dF_{1x} = dp_{1x}/dt$  é a taxa de variação do momento e a pressão  $P_1 = dF_{1x}/dS$  é a força por unidade de superfície. Logo, a pressão exercida sobre a parede pelo feixe de moléculas com velocidade  $\vec{v}_1$  é

$$P_1 = 2 m n_1 v_{1x}^2$$

A pressão total  $P$  do gás se obtém somando as contribuições de todos os feixes relacionados com os grupos de velocidades  $\vec{v}_i$  que colidem com a parede:

$$P = 2 m \sum_{v_{ix} > 0} n_i v_{ix}^2$$

Devido à isotropia da distribuição de velocidades, a soma sobre  $v_{1x} > 0$  é igual à soma sobre  $v_{1x} < 0$ , e podemos remover a restrição na somatória suprimindo o fator 2

# Teoria Cinética da Pressão

Assim, a pressão total do gás, exercida sobre as paredes do recipiente, é:

$$P = m \sum_i n_i v_{ix}^2$$

A somatória que aparece na expressão acima pode ser reescrita utilizando a definição do valor médio de  $v_x^2$  ( $\langle v_x^2 \rangle$ ):

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{n_1 v_{1x}^2 + n_2 v_{2x}^2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n} \longrightarrow \sum_i n_i v_{ix}^2 = n \langle v_x^2 \rangle$$

Escrevendo a velocidade das moléculas do gás em termos de suas componentes cartesianas e levando em consideração a isotropia da distribuição de velocidades, temos que

$$\Rightarrow \begin{cases} v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \longrightarrow \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \\ \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \longrightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \end{cases}$$

# Teoria Cinética da Pressão

Finalmente, podemos escrever a pressão total exercida pelo gás, nas paredes do recipiente, como

$$P = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle$$

A *energia cinética média* de uma molécula é  $\langle T \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ . Multiplicando esta expressão pelo número total  $n$  de moléculas por unidade de volume, obtemos a *energia cinética média do gás por unidade de volume*

$$\frac{1}{2} n m \langle v^2 \rangle = \frac{\langle \mathfrak{T} \rangle}{V}$$

onde  $\langle \mathfrak{T} \rangle$  é a *energia cinética média total* do gás e  $V$  o volume do recipiente

# Teoria Cinética da Pressão

Dessas duas expressões encontramos que

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle \mathcal{E} \rangle}{V}$$

ou seja, *a pressão do gás é igual a 2/3 da densidade de energia cinética média total das moléculas*

*Este resultado relaciona a pressão, que é uma quantidade em escala macroscópica, com o valor médio da velocidade das moléculas, que é uma quantidade em escala microscópica, estabelecendo uma ligação entre o mundo atômico e o mundo macroscópico.*

# Teoria Cinética da Pressão

Podemos, ainda, reescrever a expressão da pressão total do gás, exercida sobre as paredes do recipiente, em termos da densidade do gás  $\rho = nm$  (massa total por unidade de volume), de modo que

$$P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

de maneira que a magnitude média da velocidade das moléculas, dada pela velocidade quadrática média, pode ser obtida de duas grandezas macroscópicas:  $P$  e  $\rho$ , pois

$$v_{\text{qm}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

**Exemplo:** Nas CNTP, a densidade do oxigênio é  $\rho = 1,43 \text{ kg/m}^3$  de modo que

$$v_{\text{qm}} = \sqrt{\frac{3 (1,01 \times 10^5)}{1,43}} \approx 460 \text{ m/s}$$

# Teoria Cinética da Pressão

Substância	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$v_{qm}$ (m/s)
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	0,09	1838
Hélio (He)	0,18	1311
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	1,25	493
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	1,43	460
Vapor de água (H <sub>2</sub> O)*	0,80	615
Ar	1,29	485

CNTP  $\xrightarrow{\quad}$   $v_{som} = 331 \text{ m/s}$

$\downarrow$

$$\frac{v_{qm}}{v_{som}} = \sqrt{\frac{3}{\gamma}} \quad \leftarrow \quad v_{som} = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}}$$

$\downarrow$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} < 3 \quad \rightarrow \quad \gamma = 1,4 \text{ (ar)}$$

$\downarrow$  veremos!

mesma ordem de grandeza da velocidade do som nestes gases, mas um tanto maiores

## *Teoria Cinética da Pressão*

Para compreender porque  $v_{som}$  é da mesma ordem, mas menor, que  $v_{qm}$ , é só lembrar que a velocidade do som é a velocidade de propagação de pequenas perturbações (de densidade ou pressão) no interior do gás, de modo que tal perturbação, ordenada, se propaga entre regiões adjacentes do gás através do movimento das moléculas que o constituem, as quais representam o mecanismo de transporte. No gás dentro do recipiente, como as moléculas se movem em todas as direções, desordenadamente, colidindo frequentemente, a velocidade de propagação do som ( $v_{som}$ ) da perturbação ordenada é menor que a velocidade quadrática média ( $v_{qm}$ ) da agitação desordenada

# Teoria Cinética da Pressão: Lei de Dalton

**Lei de Dalton (1802):** Em uma mistura de gases que não reagem quimicamente, contida em um volume  $V$ , a pressão exercida pela mistura é a soma das pressões que cada gás componente da mistura exerceria se ocupasse sozinho todo o volume do recipiente, e são chamadas *pressões parciais* (**Lei de Dalton das pressões parciais**). Esta lei é explicada totalmente pela teoria cinética dos gases. Para uma mistura de vários gases, a energia cinética total do sistema é a soma das energias cinéticas das moléculas de cada gás, levando à expressão

$$P = \frac{2}{3} \frac{(\langle \mathcal{E}_1 \rangle + \langle \mathcal{E}_2 \rangle + \dots)}{V} = P_1 + P_2 + \dots$$

onde  $P_1, P_2, \dots$  são as pressões parciais que os gases da mistura exerceriam se cada um ocupasse sozinho todo o volume  $V$ .

# Teoria Cinética da Pressão: Lei de Dalton

*Lei de Dalton (1802)*: Em uma mistura de gases que não reagem quimicamente, contida em um volume  $V$ , a pressão exercida pela mistura é a soma das pressões que cada gás componente da mistura exerceria se ocupasse sozinho todo o volume do recipiente, e são chamadas *pressões parciais* (*Lei de Dalton das pressões parciais*). Esta lei é explicada totalmente pela teoria cinética dos gases. Para uma mistura de vários gases, a energia cinética total do sistema é a soma das energias cinéticas das moléculas de cada gás, levando à expressão

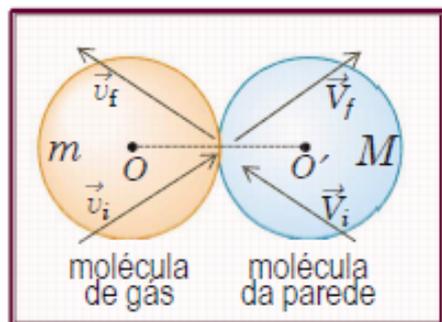
$$P = \frac{2}{3} \frac{(\langle \mathcal{E}_1 \rangle + \langle \mathcal{E}_2 \rangle + \dots)}{V} = P_1 + P_2 + \dots$$

onde  $P_1, P_2, \dots$  são as pressões parciais que os gases da mistura exerceriam se cada um ocupasse sozinho todo o volume  $V$ .

# *A Lei dos Gases Perfeitos:*

## *Equipartição da energia cinética de translação*

Vamos analisar mais detalhadamente a colisão entre uma molécula do gás e uma molécula da parede, como se fossem esferas rígidas microscópicas. A linha  $OO'$  une os centros das duas moléculas no instante da colisão. Considerando só as componentes das velocidades que são paralelas à linha  $OO'$ , que são aquelas alteradas pela colisão, e utilizando a conservação da energia cinética e do momento, temos que



$$V_{f\parallel} = \frac{2}{m + M} \left[ m v_{i\parallel} + \frac{1}{2} (M - m) V_{i\parallel} \right]$$

e, com isso, podemos calcular a variação da energia cinética da molécula da parede, devido à colisão:

$$\Delta K = \frac{1}{2} M \left( V_{f\parallel}^2 - V_{i\parallel}^2 \right) = \frac{1}{2} M \left\{ \frac{4}{(m + M)^2} \left[ m v_{i\parallel} + \frac{1}{2} (M - m) V_{i\parallel} \right]^2 - V_{i\parallel}^2 \right\}$$

# A Lei dos Gases Perfeitos:

## Equipartição da energia cinética de translação

$$\Delta K = \frac{2M}{(m+M)^2} \left\{ m^2 v_{i\parallel}^2 + \frac{1}{4} [(M-m)^2 - (M+m)^2] V_{i\parallel}^2 + m(M-m)v_{i\parallel} V_{i\parallel} \right\}$$
$$= \frac{4mM}{(m+M)^2} \left\{ \frac{1}{2} m v_{i\parallel}^2 - \frac{1}{2} M V_{i\parallel}^2 + \frac{1}{2} (M-m)v_{i\parallel} V_{i\parallel} \right\}$$

Tomando a média sobre as colisões e como o movimento das moléculas da parede não guardam, em média, correlações com o movimento das moléculas do gás, e como a parede está em repouso, antes da colisão, ou seja,  $\langle v_{i\parallel} V_{i\parallel} \rangle = \langle v_{i\parallel} \rangle \langle V_{i\parallel} \rangle = 0$ , então

$$\Delta K = \frac{1}{2} M \left[ \langle \vec{V}_f^2 \rangle - \langle \vec{V}_i^2 \rangle \right] = \frac{4mM}{(m+M)^2} \left\{ \frac{1}{2} m \langle v_{i\parallel}^2 \rangle - \frac{1}{2} M \langle V_{i\parallel}^2 \rangle \right\}$$

= 0, pois como a parede está em repouso, uma variação da energia cinética média das suas moléculas representaria uma variação de sua energia interna e  $\therefore$  aquecimento da parede. Mas o gás está em equilíbrio térmico com as paredes, de modo que  $T = \text{constante}$ . Assim, devemos ter que

$$\frac{1}{2} m \langle v_{i\parallel}^2 \rangle = \frac{1}{2} M \langle V_{i\parallel}^2 \rangle \longrightarrow \boxed{\frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{1}{2} M \langle \vec{V}^2 \rangle}$$

direção da linha dos centros varia ao acaso

# *A Lei dos Gases Perfeitos:*

## *Equipartição da energia cinética de translação*

Se o recipiente contiver uma mistura de dois gases diferentes, com moléculas de massas  $m$  e  $m'$ , a equação que encontramos também se aplica ao segundo gás e podemos concluir que

$$\frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{1}{2} m' \langle \vec{v}'^2 \rangle$$

*Este resultado demonstra a equipartição da energia cinética de translação das moléculas à mesma temperatura. Assim, em equilíbrio térmico, a energia cinética média das moléculas em uma mistura gasosa é a mesma, ou seja, moléculas mais pesadas se movem, em média, mais lentamente do que moléculas mais leves. Podemos concluir, ainda, que como a energia cinética média é a mesma para moléculas de todos os gases em equilíbrio térmico, então ela só pode depender da temperatura  $\Rightarrow$  A energia cinética média de translação das moléculas de um gás é função apenas da temperatura.*

*consequências*

# *A Lei dos Gases Perfeitos:*

## *Equipartição da energia cinética de translação*

*Em equilíbrio térmico, a energia cinética média das moléculas em uma mistura gasosa é a mesma, ou seja, moléculas mais pesadas se movem, em média, mais lentamente do que moléculas mais leves. Podemos concluir, ainda, que como a energia cinética média é a mesma para moléculas de todos os gases em equilíbrio térmico, então ela só pode depender da temperatura  $\Rightarrow$*

*A energia cinética média de translação das moléculas de um gás é função apenas da temperatura.*

↓ *consequências*

# A Lei dos Gases Perfeitos:

## (i) A Lei de Boyle

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle \mathcal{T} \rangle}{V} \rightarrow PV = \frac{2}{3} \langle \mathcal{T} \rangle \Rightarrow PV = \text{constante}$$

depende apenas da temperatura

$T = \text{constante}$

**Lei de Boyle:** o volume de uma dada quantidade de gás, a temperatura constante, varia inversamente com a pressão

## (ii) A Lei de Avogadro

$$P = \frac{2}{3} n \left[ \frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle \right] \Rightarrow \frac{P}{\frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle} = \frac{2}{3} n$$

mesmo valor para todos os gases nas mesmas CNTP

**Lei de Avogadro:** nas mesmas CNTP, volumes iguais de todos os gases têm o mesmo número de moléculas

# *A Lei dos Gases Perfeitos: Temperatura e Energia Cinética Média*

Gás composto por moléculas monoatômicas (esferas rígidas microscópicas), contido em um recipiente de volume  $V \Rightarrow$  A única forma de energia é a energia cinética de translação, de modo que a energia cinética média total do gás é a sua energia interna  $\therefore$

$$U = \langle \mathfrak{T} \rangle$$

Tomando  $V$  como o volume de um mol ( $N=N_0$ ), temos que:

$$\boxed{P = \frac{2}{3} \frac{\langle \mathfrak{T} \rangle}{V}} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\textcircled{P} = \frac{2}{3} \frac{U(T)}{V}}$$

$$PV = RT$$

$$U(T) = \frac{3}{2} RT \quad (1 \text{ mol})$$

# *A Lei dos Gases Perfeitos: Temperatura e Energia Cinética Média*

$$\langle \mathcal{T} \rangle_{\text{mol}} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle \implies \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{\langle \mathcal{T} \rangle_{\text{mol}}}{N_0} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T = \frac{3}{2} k T$$

onde  $k \equiv k_B = \frac{R}{N_0} = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{molécula K}} \implies$  constante de Boltzmann

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

*Esta equação fornece uma interpretação microscópica da temperatura absoluta como uma medida da energia cinética média de translação das moléculas e, por isso, é chamada energia de agitação térmica.*

Obs.: Utilizando as relações encontradas, podemos escrever a velocidade quadrática média das moléculas do gás em função da temperatura:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

## *A Lei dos Gases Perfeitos: Temperatura e Energia Cinética Média*

**Exemplo:** Qual é a energia cinética média, por molécula, à temperatura ambiente?  
Tomando  $T = 22^\circ\text{C} = 295\text{ K}$ , temos que a energia de agitação térmica é

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T = \frac{3}{2} (1,38 \times 10^{-23})(295) = \boxed{6,11 \times 10^{-21}\text{ J} = 0,04\text{ eV}}$$

$$\Rightarrow 1\text{ eV} = 1,612 \times 10^{-19}\text{ J}$$

$$\Rightarrow k T = \frac{1}{40} = 0,025\text{ eV para } T = 295\text{K}$$

Obs.: Como  $R$  é uma constante macroscópica, que pode ser determinada experimentalmente pela equação de estado dos gases ideais, qualquer experiência que permite determinar  $k$  estará ao mesmo tempo servindo para determinar o número de Avogadro  $N_0$ .

# Calores Específicos e Equipartição de Energia

## 1. Gás Ideal Monoatômico

A capacidade molar a volume constante (calor específico por mol) de um gás ideal é

$$C_V = \frac{dU_{\text{mol}}}{dT} \text{ e como } U(T) = \frac{3}{2} RT, \text{ então}$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (\text{gás monoatômico})$$

$$\text{Como } C_P = C_V + R \text{ e } \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$C_P = \frac{5}{2} R \text{ e } \gamma = \frac{5}{3} \quad (\text{gás monoatômico})$$

Utilizando  $R = 8,33 \text{ J}/(\text{mol K})$ , temos que  $C_V = 12,5 \text{ J}/(\text{mol K})$  e  $C_P = 20,8 \text{ J}/(\text{mol K})$ , enquanto  $\gamma = 1,67$

# Calores Específicos e Equipartição de Energia

Capacidade molar ( $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ ) para  $T = 300\text{K}$ , exceto para a água

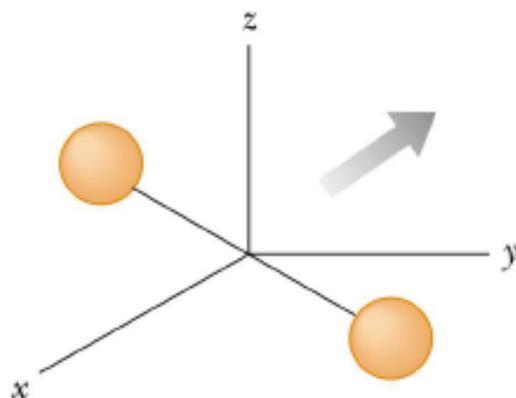
Substância	$C_P$	$C_V$	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$	
<b>Gases Monoatômicos</b>					
He	20,8	12,5	8,33	1,67	} <i>teoria em excelente acordo com valores experimentais <math>\Rightarrow</math> <u>só energia cinética de translação</u></i>
Ar	20,8	12,5	8,33	1,67	
Ne	20,8	12,7	8,12	1,64	
Kr	20,8	12,3	8,49	1,69	
<b>Gases Diatômicos</b>					
H <sub>2</sub>	28,8	20,4	8,33	1,41	} ?
N <sub>2</sub>	29,1	20,8	8,33	1,40	
O <sub>2</sub>	29,4	21,1	8,33	1,40	
CO	29,3	21,0	8,33	1,40	
Cl <sub>2</sub>	34,7	25,7	8,96	1,35	
<b>Gases Poliatômicos</b>					
CO <sub>2</sub>	37,0	28,5	8,50	1,30	} ?
SO <sub>2</sub>	40,4	31,4	9,00	1,29	
H <sub>2</sub> O	35,4	27,0	8,37	1,30	
CH <sub>4</sub>	35,5	27,1	8,41	1,31	

# Calores Específicos e Equipartição de Energia

## 2. Teorema da Equipartição de Energia

Como observado, para gases poliatômicos  $C_V > 3R/2$  e  $\gamma < 1,67$ , indicando que a estrutura interna das moléculas deve contribuir para o calor específico molar, ou seja, além da energia cinética de translação devemos considerar as energias de rotação e vibração das moléculas, pois os movimentos (internos) de rotação e vibração das moléculas podem ser ativados pelas colisões.

### Moléculas diatômicas:

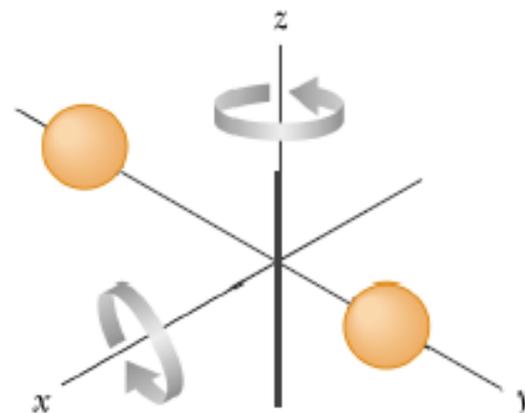


**Movimento de translação:** O centro de massa da molécula pode transladar nas três direções:  $x$ ,  $y$  e  $z$  (três graus de liberdade)  $\Rightarrow$  energia cinética de translação da molécula

$$\tau_{\text{trans}} = \frac{1}{2} M \vec{v}_{\text{CM}}^2 = \frac{1}{2} M (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2)$$

## Calores Específicos e Equipartição de Energia

**Movimento de rotação:** Se a distância entre os átomos da molécula permanece fixa, a molécula se comporta como um haltere e ela pode ter movimento de rotação em torno dos dois eixos perpendiculares, pois podemos desprezar a rotação em torno do seu próprio eixo, uma vez que o momento de inércia  $I_y$  e a energia rotacional em torno desse eixo são desprezíveis quando comparados com aqueles em torno dos eixos  $x$  e  $z$  (se os átomos forem tratados como partículas puntiformes então temos que  $I_y$  é nulo). Estes dois graus de liberdade internos devem ser associados a energia cinética de rotação da molécula:



$$\tau_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$$

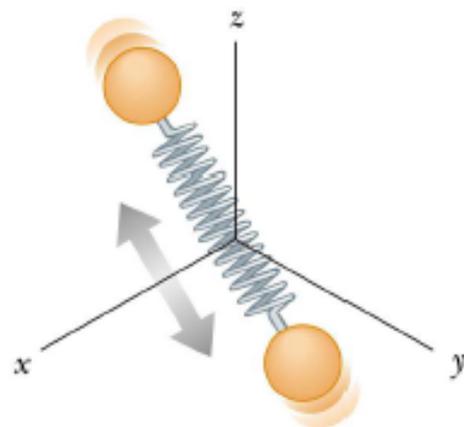
## Calores Específicos e Equipartição de Energia

**Movimento de vibração:** Em geral, a distância interatômica pode variar e um modelo bastante bom para descrever os movimentos vibratórios da molécula é supor que os átomos estão conectados por uma mola, descrevendo o sistema como um OHS, para pequenos deslocamentos em torno da distância de equilíbrio  $r$ . Desse modo, existem dois graus de liberdade internos que estão associados a energia cinética e a energia potencial de vibração da molécula:

$$E_{\text{vib}} = \tau_{\text{vib}} + U_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} K r^2$$

$\mu \implies$  massa reduzida

$K \implies$  constante de força associada à vibração



**Obs.:** Todas as contribuições à energia das moléculas são funções quadráticas de velocidades e coordenadas (lineares ou angulares).

## Calores Específicos e Equipartição de Energia

**Teorema da Equipartição de Energia:** É um teorema fundamental da mecânica estatística clássica e mostra que em uma situação de equilíbrio térmico à temperatura  $T$ , a energia média, do sistema, associada à cada termo quadrático na expressão da energia total (cada grau de liberdade) é igual à  $\frac{1}{2}kT$  por molécula. Assim, para um gás composto por moléculas diatômicas temos

$$\langle \tau_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} M \langle \dot{X}^2 \rangle + \frac{1}{2} M \langle \dot{Y}^2 \rangle + \frac{1}{2} M \langle \dot{Z}^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

$$\langle \tau_{\text{rot}} \rangle = \frac{1}{2} I_x \langle \omega_x^2 \rangle + \frac{1}{2} I_z \langle \omega_z^2 \rangle = k T$$

$$\langle E_{\text{vib}} \rangle = \langle \tau_{\text{vib}} \rangle + \langle U_{\text{vib}} \rangle = \frac{1}{2} \mu \langle \dot{r}^2 \rangle + \frac{1}{2} K \langle r^2 \rangle = k T$$

## *Calores Específicos e Equipartição de Energia*

Vamos aplicar o teorema de equipartição de energia para calcular calores específicos de gases ideais. Seja  $q$  o número de termos quadráticos na expressão da energia total de uma molécula do gás. Pelo teorema, a energia total média, por molécula, será  $\frac{1}{2} qkT$ , que multiplicada por  $N_0$  dá a energia interna por mol:

$$U_{\text{mol}}(T) = \frac{1}{2} q R T$$

Desta expressão temos que:

$$C_V = \frac{q}{2} R \quad C_P = \frac{q + 2}{2} R \quad \gamma = \frac{q + 2}{q}$$

## Calores Específicos e Equipartição de Energia

⇒ Utilizando o modelo do haltere rígido para descrever um gás composto por moléculas diatômicas (sem vibrações) temos  $q = 5$  e

$$C_V = \frac{5}{2} R = 20,8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad C_P = \frac{7}{2} R = 29,1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

⇒ Levando em consideração a possibilidade de vibração, temos para um gás composto por moléculas diatômicas  $q = 7$  e

$$C_V = \frac{7}{2} R = 29,1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad C_P = \frac{9}{2} R = 37,4 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \gamma = \frac{9}{7} = 1,29$$

⇒ Para um gás composto por moléculas poliatômicas, tratando-as como um corpo rígido, existem 6 graus de liberdade (3 translacionais e 3 rotacionais), levando à  $q = 6$ , o que dá

$$C_V \geq 3R \quad C_P \geq 4R \quad \gamma \leq \frac{4}{3}$$

Neste caso existem diversos modos normais de vibração de modo que os valores de  $q$  são muito superiores.

## Calores Específicos e Equipartição de Energia

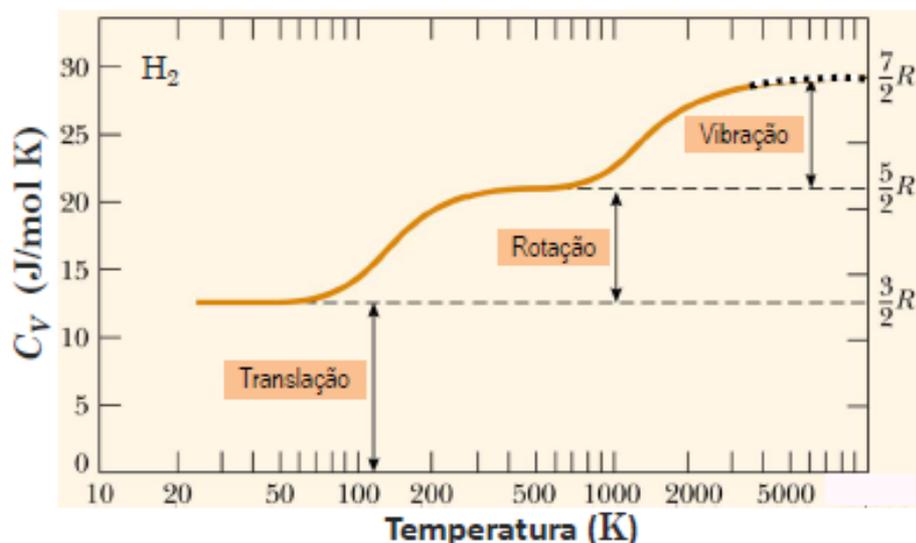
Capacidade molar ( $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ ) para  $T = 300\text{K}$

Gases Diatômicos	$C_P$	$C_V$	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$	$(C_P - C_V)/R$
H <sub>2</sub>	28,8	20,4	8,33	1,41	1,00
N <sub>2</sub>	29,1	20,8	8,33	1,40	1,01
O <sub>2</sub>	29,4	21,1	8,33	1,40	1,00
CO	29,3	21,0	8,33	1,40	1,00
Cl <sub>2</sub>	34,7	25,7	8,96	1,35	1,08

Podemos perceber que para o H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO os valores experimentais estão de acordo com o modelo do haltere rígido (sem vibrações), com  $q = 5$ . Já para o Cl<sub>2</sub> os valores experimentais são intermediários ( $5 < q < 7$ ), indicando que, além da rotação, a molécula do gás também deve vibrar, mas sem atingir  $q = 7$ . Os valores da tabela são todos à temperatura ambiente e, enquanto o gás se comportar como ideal, deveriam ser independentes da temperatura. A experiência mostra que isto não acontece. Vamos analisar o gráfico de  $C_V$  em função da temperatura para o H<sub>2</sub> sabendo que ele se liquefaz a  $T = 20\text{K}$ .

## Calores Específicos e Equipartição de Energia

Para  $T \leq 100\text{K}$ ,  $C_V/R = 3/2$ , à temperatura ambiente é  $C_V/R = 5/2$  e acima de  $3200\text{K}$  (quando o hidrogênio se dissocia)  $C_V/R \rightarrow 7/2$ . É como se as moléculas de  $\text{H}_2$  pudessem girar e vibrar a temperaturas elevadas e passassem a ficar “congeladas” para temperaturas abaixo de  $\approx 900\text{K}$  ( $q = 5$ ). Abaixo de  $\approx 100\text{K}$  as rotações também se “congelam” e as moléculas se comportam como um ponto material ( $q = 3$ ). Este comportamento, inteiramente incompreensível pelas leis da mecânica clássica, é chamado de congelamento dos graus de liberdade

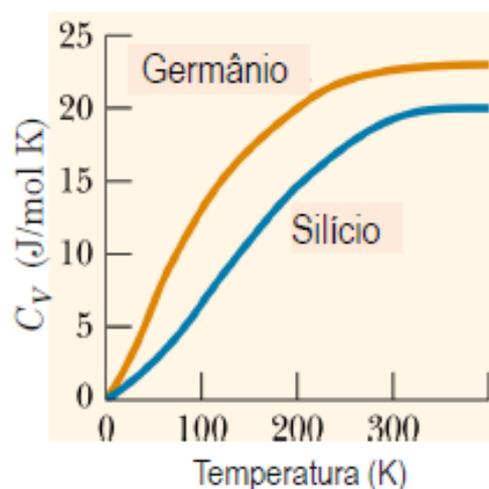


e é observado para outros gases. A explicação destes resultados só veio a ser fornecida pela *mecânica quântica*, com a *quantização da energia*. A energia de translação das moléculas pode variar continuamente, mas a energia associada aos graus de liberdade internos só assume valores *discretos*, o que se aplica às energias rotacionais, vibracionais e eletrônicas (os átomos que constituem as moléculas não são pontos materiais, mas têm eles próprios

uma estrutura interna, formada pelo núcleo e os elétrons e, estes últimos deveriam, também, contribuir para a energia interna das moléculas).

## Calores Específicos e Equipartição de Energia: Sólidos

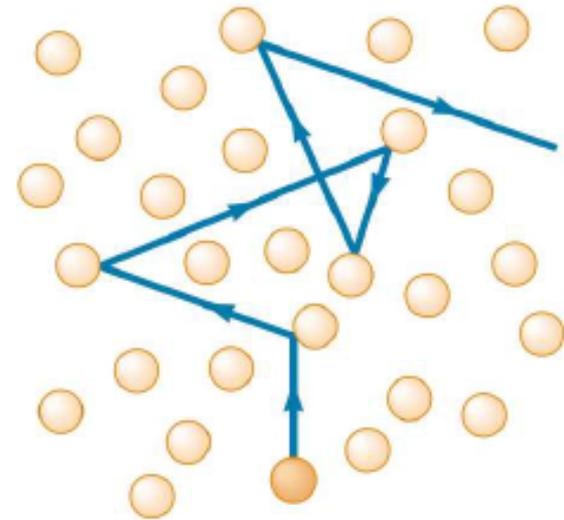
O calor específico de sólidos mostra uma dependência marcante com a temperatura, e decresce não linearmente com o decréscimo da temperatura e tende a zero quando a temperatura tende para o zero absoluto. A altas temperaturas (acima de  $\approx 300\text{K}$ ), o calor específico molar vale  $3R$  ( $\approx 25 \text{ J}/(\text{mol K})$ ), resultado este conhecido como lei de Dulong-Petit. A figura mostra esta dependência para dois materiais semicondutores. Podemos explicar o valor de  $C_V$  dos sólidos para temperaturas altas usando o teorema de equipartição de energia. Para pequenos deslocamentos em torno da posição de



equilíbrio, cada átomo executa um MHS em torno das direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Associando dois graus de liberdade de vibração para cada direção, temos 6 graus de liberdade, cada um contribuindo com  $\frac{1}{2}kT$ , levando à  $C_V = 3R$ , de acordo com a lei de Dulong-Petit. Uma explicação para as discrepâncias, para baixas temperaturas, só veio a ser fornecida pela mecânica quântica, com a quantização da energia dos OH (fônons).

## *Livre Caminho Médio*

Apesar da  $v_{qm}$  das moléculas de um gás ser da ordem de centenas de m/s, devido às colisões entre as moléculas, a trajetória típica de uma molécula no gás é um caminho tortuoso, em zigue-zague, onde as moléculas se movem em MRU entre duas colisões consecutivas, fazendo com que suas velocidades médias efetivas sejam muito menores. A distância percorrida pelas moléculas, entre suas colisões, flutua ao longo de suas trajetórias, e o que nos interessa é o valor médio dessas distâncias chamado livre caminho médio ( $\bar{\ell}$ ). Se tratarmos as moléculas como esferas rígidas de diâmetro  $d$  é de se esperar que  $\bar{\ell}$  seja tanto maior quanto menor for  $d$  (se partículas puntiformes  $d = 0$  e  $\bar{\ell} \rightarrow \infty$ ). Assim, nesta descrição, o  $\bar{\ell}$  está relacionado com  $d$  e com a densidade  $n$  do gás (quanto mais rarefeito menor a frequência de colisões).

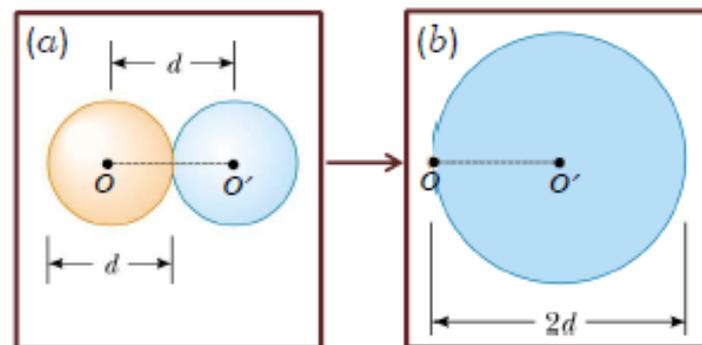


## Livre Caminho Médio

Duas moléculas colidem quando seus centros  $O$  e  $O'$  se aproximam de uma distância  $d$  (figura (a)). Ou, o que é equivalente, quando o centro  $O$  toca a superfície de uma esfera de raio  $d$  com centro em  $O'$  (figura (b)). O volume dessa esfera de diâmetro  $2d$  é o volume excluído em torno de  $O'$ , dentro do qual nenhum centro de outra molécula pode penetrar. A esfera de raio  $d$  chama-se esfera de exclusão ou esfera de influência. Note que como o raio da esfera de exclusão é o dobro do raio da molécula, o volume de exclusão é 8 vezes maior que o volume efetivo  $V_0$  de uma molécula:

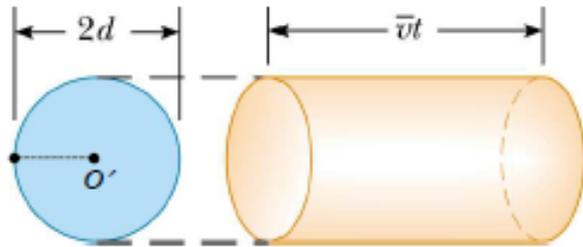
$$\frac{4}{3} \pi d^3 = 8 \left[ \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d}{2} \right)^3 \right] = 8 V_0$$

Se imaginarmos a esfera da molécula de centro  $O'$  rodeada de sua esfera de exclusão, todas as outras moléculas podem ser tratadas como se fossem puntiformes no que diz respeito a colisões com a molécula considerada.



## Livre Caminho Médio

Enquanto  $O'$  percorre sua trajetória, a esfera de exclusão varre o volume de um cilindro, com eixo na trajetória e de raio  $d$ . O número médio de colisões sofridas pela molécula de centro  $O'$ , durante a sua trajetória, em zigue-zague, coincide com o número médio de moléculas cujos centros seriam varridos por esse volume, ou seja, é igual ao volume do cilindro multiplicado por  $n$ . A área da seção transversal do



cilindro é

$$\sigma = \pi d^2$$

e é chamada de seção de choque total de colisão, ou seção eficaz, da molécula e é como uma área efetiva que a molécula bloqueia, ou oferece como alvo, para os centros das outras moléculas.

Para uma primeira estimativa de  $\bar{\ell}$ , vamos imaginar que todas as moléculas do gás estão paradas, exceto a molécula de centro  $O'$ , que se move com velocidade média  $\bar{v}$  ( $\approx v_{qm}$ ). Durante o intervalo de tempo  $t$ , o espaço percorrido (em zigue-zague) pelo centro  $O'$  será, em média, igual a  $\bar{v}t$ , e o volume do cilindro varrido será

$$V = \sigma \bar{v} t$$

## *Livre Caminho Médio*

O número médio de colisões sofridas pela molécula de centro  $O'$  durante o intervalo de tempo  $t$  será o número médio de moléculas puntiformes contido nesse cilindro, ou seja,

$$nV = n\sigma\bar{v}t$$

Assim, o número médio de colisões por unidade de tempo, chamado de frequência média de colisão, é

$$\bar{f} = n\sigma\bar{v}$$

e o livre caminho médio é a distância total percorrida, por unidade de tempo, dividida pelo número médio de colisões por unidade de tempo

$$\bar{\ell} = \frac{\bar{v}}{\bar{f}} = \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{n\pi d^2}$$

*inversamente proporcional a  $n$  e aumenta à medida que  $d$  diminui*

## Livre Caminho Médio

Na análise feita assumimos que todas as moléculas dentro do cilindro eram estacionárias em relação ao movimento da molécula de centro  $O'$ . Se levarmos em conta o movimento das outras moléculas, a frequência média de colisão se modifica, pois no lugar de  $\bar{v}$  devemos utilizar a velocidade média relativa ( $\bar{v}_{rel}$ ) entre duas moléculas. Para estimar este valor consideremos duas moléculas que colidem. A velocidade relativa de colisão será

$$\vec{v}_{rel} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \implies v_{rel}^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2 \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2$$

onde  $\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = v_1 v_2 \cos \theta$ , e  $\theta$  assume todos os valores possíveis. Assim, tomando os valores médios temos que  $\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = \langle v_1 v_2 \cos \theta \rangle = 0$ , o que dá

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle = 2 v_{qm}^2$$

moléculas idênticas  $\rightarrow \langle v_1^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle = v_{qm}^2$

Identificando  $v_{qm}$  com  $\bar{v} \implies \bar{v}_{rel} = \sqrt{2} \bar{v}$  na expressão da frequência média de colisão, obtemos a expressão para o livre caminho médio

$$\bar{\ell} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2}$$

→ cálculos mais detalhados, que levam em conta a distribuição das velocidades moleculares, levam ao mesmo resultado

# *Gases Reais: A equação de van der Waals*



Em 1910, J. D. van der Waals ganhou o prêmio Nobel por seus estudos sobre a equação de estado dos gases. Em seu discurso, ele chamou a atenção para o fato de que a concordância qualitativa de sua teoria com dados experimentais foi uma vitória para a teoria atomística da matéria. O modelo de van der Waals, para um gás real, foi capaz de explicar, de modo simplificado, as transições gás-líquido, que não eram contempladas pela teoria dos gases ideais. Ele mostrou que a principal razão da transformação do gás em um líquido, com o decréscimo da temperatura e (ou) o acréscimo da pressão, está em considerar as interações entre as moléculas. Neste modelo, ele acrescentou dois ingredientes:

- 1) A atração fraca de longo alcance entre as moléculas: as forças atrativas, de longo alcance, entre as moléculas tendem a mantê-las juntas e têm um efeito equivalente a adição de uma compressão do gás
- 2) A repulsão forte de curto alcance entre as moléculas: As moléculas podem ser representadas como esferas rígidas, mas  $P \rightarrow \infty$  quando as moléculas tocam uma na outra

# *Gases Reais: A equação de van der Waals*

Acrescentando esses dois ingredientes na equação dos gases ideais ( $PV = Nk_B T$ ) encontramos a equação de van der Waals:

$$\left[ P + \frac{N^2 a}{V^2} \right] [V - Nb] = Nk_B T$$

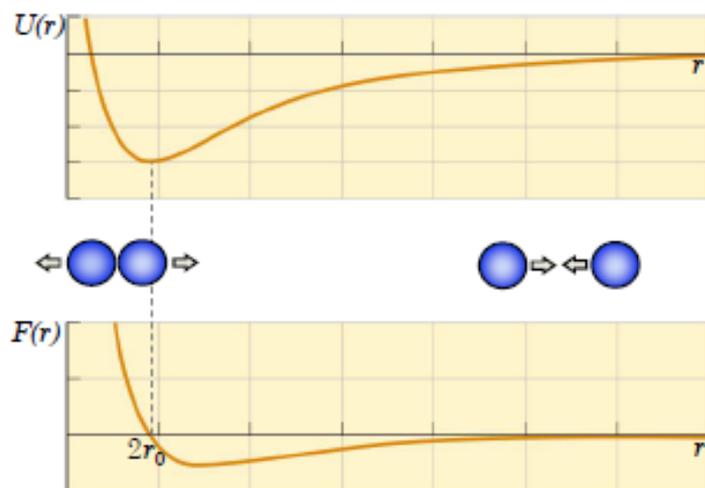
atração fraca de longo alcance      repulsão forte de curto alcance

onde  $a$  e  $b$  são chamadas constantes de van der Waals (vdW) e dependem da substância. A constante  $b$  depende do volume ocupado pelas moléculas e seu valor varia no intervalo  $3,5 \times 10^{-29} - 1,7 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ . A constante  $a$  depende da interação intermolecular e seu valor varia muito, no intervalo  $8 \times 10^{-51} - 3 \times 10^{-48} \text{ Jm}^3$ , pois depende fortemente do tipo de moléculas do gás: polares (mais forte) ou inertes (mais fraca). Vamos analisar em mais detalhes como vdW chegou a esta equação de estado



## Gases Reais: A equação de van der Waals

Num gás real devemos levar em conta as interações entre as moléculas. A força típica de interação entre duas moléculas, cujos centros estão separados por uma distância  $r$ , é chamada de força de vdW e comporta-se como mostra a figura. Para distâncias menores que  $2r_0$  a força é de curto alcance e fortemente repulsiva, e poderia ser imaginada como uma parede impenetrável, sendo praticamente nula para outras distâncias (como se fossem esferas rígidas de raio  $r_0$ ). Para  $r > 2r_0$  a força é atrativa e de longo alcance, tendendo a zero para grandes valores de  $r$ . Em 1873, vdW formulou uma equação de estado para descrever um gás real, levando em conta o tamanho finito das moléculas (repulsão) e o efeito da interação atrativa entre elas.



**1) Tamanho Finito:** Vimos que o volume de exclusão, associado a um par de moléculas, é

$$\frac{4}{3} \pi d^3 = 8 \left( \frac{4}{3} \pi r_0^3 \right) = 8V_0$$

onde  $d=2r_0$  é o diâmetro efetivo da “molécula de exclusão” e  $V_0$  o volume de uma molécula de raio  $r_0$ . Assim, o volume de exclusão, por molécula é

$$\frac{8}{2} \left( \frac{4}{3} \pi r_0^3 \right) = 4V_0$$

## *Gases Reais: A equação de van der Waals*

Assim, se  $N$  é o número total de moléculas contidas em um recipiente de volume  $V$ , então o volume total, disponível, do recipiente, para ser percorrido pelo centro de uma molécula, é

$$V - 4(N - 1)V_0 \approx V - 4NV_0 \longrightarrow \text{Substituindo } V \text{ por } V - 4NV_0, \text{ na lei dos gases ideais, } PV = NkT, \text{ para levar em conta o tamanho finito das moléculas, temos:}$$

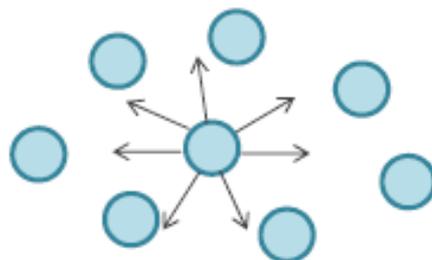
$\downarrow$   
para cada molécula existem  $(N-1)$  esferas de exclusão, mas como  $N$  é muito grande, podemos tomar  $(N-1) \approx N$

$$P(V - 4NV_0) = NkT$$

Se  $N=N_0$  (número de Avogadro), então  $V = \nu$  é o volume de 1 mol de gás, e a equação de estado dos gases ideais seria  $P\nu = RT$ . Como  $N=N_0$  e  $\nu \rightarrow \nu - b$ , então

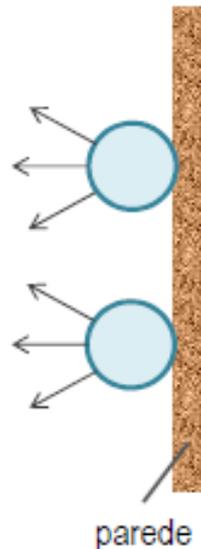
$$P = \frac{RT}{\nu - b} \quad \text{com} \quad b = 4N_0V_0 = 4N_0 \left( \frac{4}{3}\pi r_0^3 \right)$$

**2) Interação atrativa:** As moléculas, dentro do recipiente, são atraídas umas pelas outras e, em média, como elas estão distribuídas isotropicamente e uniformemente, existe a compensação das forças de atração (em média são nulas). E aquelas que estão próximas das paredes do recipiente?



## *Gases Reais: A equação de Van der Waals*

Para as moléculas que se encontram nas vizinhanças das paredes, que foram aquelas consideradas para o cálculo da pressão do gás, não há o cancelamento e a resultante média das forças de atração tem sentido oposto à pressão do gás sobre as paredes, correspondendo a uma diminuição da pressão. A força resultante sobre cada molécula é, essencialmente, exercida pelas moléculas na camada vizinha. O número de moléculas que exercem as forças e o número de moléculas que estão na vizinhança das paredes são ambos proporcionais a densidade  $n$  de moléculas. Assim, a diminuição da pressão é proporcional a  $n^2$  e



$$\Delta P = -a \left( \frac{N}{V} \right)^2, \quad a > 0$$

Acrescentando este termo no segundo membro da equação de estado temos que  $P = (NkT)/V + \Delta P$ . Se  $N = N_0$  (número de Avogadro), então  $V = \nu$  é o volume de 1 mol de gás, e a equação de estado, levando em conta as interações atrativas, fica:

$$P + \frac{a^2}{\nu^2} = RT$$

## *Gases Reais: A equação de van der Waals*

Unindo as duas correções (atração e repulsão), a equação de estado de vdW, para 1 mol de gás é:

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] [V - b] = RT$$

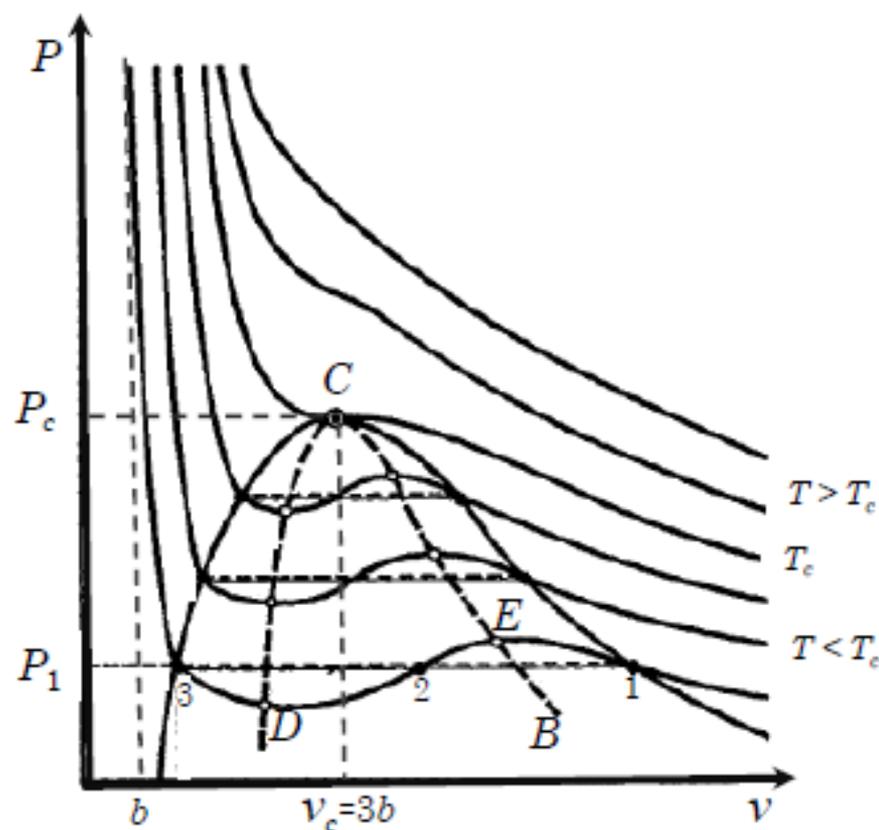
onde  $a$  (copressão) e  $b$  (covolume) são as constantes de vdW da substância

# Gases Reais: Isotermas de van der Waals

Para dados  $T$  e  $P$ , a equação de estado de vdW é uma equação de terceiro grau no volume molar. Se  $T$  é suficientemente baixo, a equação tem 3 raízes reais (1, 2 e 3), ou seja, uma horizontal  $P = P_1 = \text{constante}$  corta a isoterma em três pontos. À medida que  $T$  sobe, esses três pontos de intersecção vão se aproximando, até que, para a temperatura

$T_c$ , chamada temperatura crítica, as três raízes se fundem em um único ponto  $C$ .

Para  $T < T_c$ , cada isoterma passa por um mínimo  $D$  e um máximo  $E$ , que para  $T = T_c$  eles se fundem em  $C$ , que é um ponto de inflexão. O lugar geométrico dos máximos e mínimos (curva  $BCD$ ) é:



$$0 = \frac{dP}{dv} = \frac{d}{dv} \left[ \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right]$$

## Gases Reais: Isotermas de van der Waals

$$0 = \frac{dP}{dV} = \frac{d}{dV} \left[ \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right] = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \stackrel{\uparrow}{=} -\frac{\left[ P + \frac{a}{V^2} \right]}{V-b} + \frac{2a}{V^3}$$

$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] [V-b] = RT$

Resolvendo, para  $P = P_0$ , obtemos:

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{2aV - 2ab}{V^3} \longrightarrow P_0 = \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3}$$

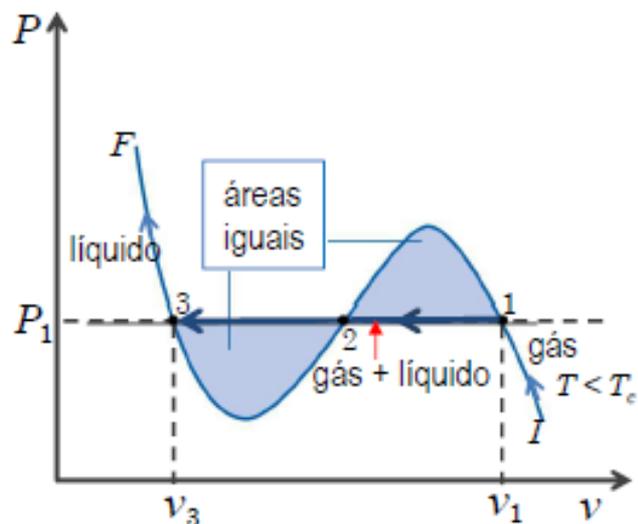
As coordenadas do ponto  $C$ , que é um máximo desta curva, obtém-se de:

$$0 = \frac{dP_0}{dV} = -\frac{2a}{V^3} - \frac{6ab}{V^4} = \frac{2a}{V^4} (3b - V) \longrightarrow V_c = 3b$$

Substituindo este resultado na expressão para  $P_0$ , encontramos que

$$P_c = \frac{a}{9b^2} - \frac{2ab}{27b^3} \longrightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

## Gases Reais: Isotermas de van der Waals

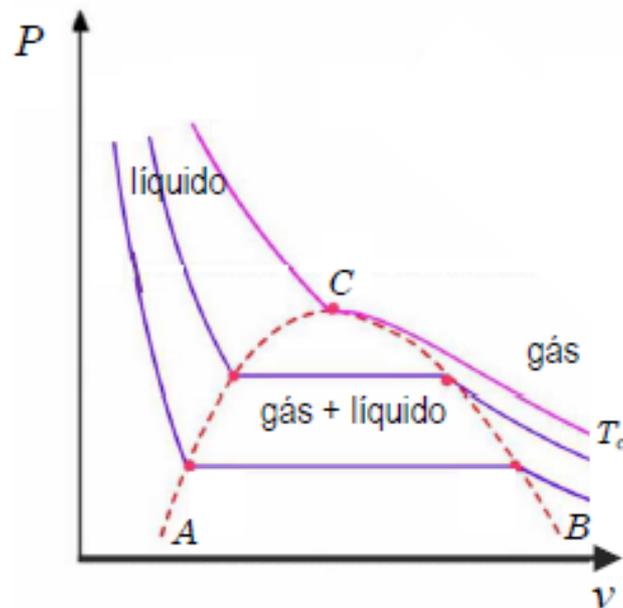


Partindo do ponto  $I$ , o gás segue a isoterma de vdW e, atingindo o ponto 1, se o volume continua a diminuir, a pressão deixa de aumentar e permanece constante ( $P_1$ ). A diminuição do volume, a partir de 1, é acompanhada de uma transição de fase, em que há condensação, ou seja, o sistema passa da fase gasosa para a fase líquida, à pressão constante  $P_1$ . A proporção líquido/gás vai aumentando à medida que o volume vai diminuindo, até que o sistema tenha passado, inteiramente, ao estado líquido (ponto 3). A partir deste ponto, a isoterma de vdW é retomada, onde, a partir deste ponto existe uma forte variação da pressão para uma pequena variação do volume,

correspondendo ao forte caráter incompressível de um líquido. Assim, a porção  $I \rightarrow 1$  da isoterma representa a fase gasosa, a porção  $3 \rightarrow F$  a fase líquida e a porção horizontal  $1 \rightarrow 3$  corresponde a coexistência das fases líquida e gasosa. A pressão  $P = P_1$ , em que as fases coexistem, à temperatura  $T$ , chama-se *pressão de vapor à temperatura  $T$* . Como determinar o ponto 1 da isoterma de vdW? Regra proposta por Maxwell: segmento horizontal  $1 \rightarrow 3$  deve ser traçado de modo que as áreas em azul sejam iguais ( $W=0$  em um ciclo termodinâmico reversível).

## *Gases Reais: Isotermas*

As isotermas de um gás real são análogas às de um gás de vdW com as porções instáveis sendo substituídas por segmentos de reta horizontais na região de coexistência líquido+gás, delimitada pela curva  $ACB$ , na figura.

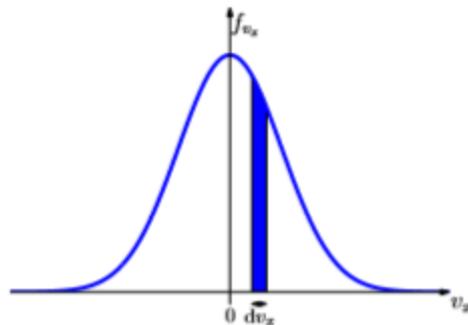
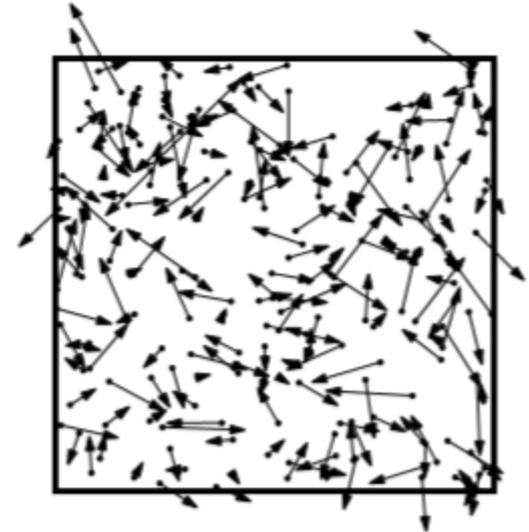


# Teoria cinética do gás ideal

## Modelo: Distribuição de velocidades

- Velocidades das partículas
- Função distribuição: definição

$$f_{v_x}(v_x)dv_x \equiv \begin{cases} \text{fração das moléculas com} \\ \text{componente } x \text{ da velocidade} \\ \text{num intervalo } dv_x \text{ em torno de } v_x \end{cases}$$



- Condição de normalização:  $\int_{-\infty}^{+\infty} f_{v_x}(v)dv = 1.$
- Gás em repouso:  $f_{v_x}(-v_x) = f_{v_x}(v_x)$
- Gás isotrópico:  $f_{v_x} = f_{v_y} = f_{v_z}$



# Teoria cinética do gás ideal

## Distribuição de velocidades de Maxwell

- Usando argumentos de simetria, Maxwell deduziu a função distribuição de velocidades de um gás. Para uma componente qualquer,  $v_z$ :

$$f_{v_z}(v_z)dv_z = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} e^{-\frac{1}{2}mv_z^2/kT} dv_z$$

- Observe o fator  $e^{-K_{tr}/kT}$ . Neste caso  $K_{tr}$  tem apenas a contribuição de uma componente ( $v_z$ ).
- Podemos expressar a velocidade em termos de uma variável adimensional definida como:  $u_z = v_z/\sqrt{2kT/m}$ .
- Em termos desta velocidade adimensional a função de distribuição se expressa como

$$f_{u_z}(u_z)du_z = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_z^2} du_z$$

- Note que o parâmetro  $\sqrt{2kT/m}$  estabelece uma escala para as velocidades. Nesta escala as funções de distribuição para qualquer temperatura ou massa são idênticas.



# Teoria cinética do gás ideal

## Distribuição de velocidades de Maxwell

### Distribuição para o módulo da velocidade

- Como a distribuição só depende de  $v^2$ , podemos substituir o elemento de volume no espaço das velocidades pelo volume de uma casca esférica de raio  $v$  e espessura  $dv$  ( $4\pi v^2 dv$ ) e obter a função distribuição para o módulo da velocidade:

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

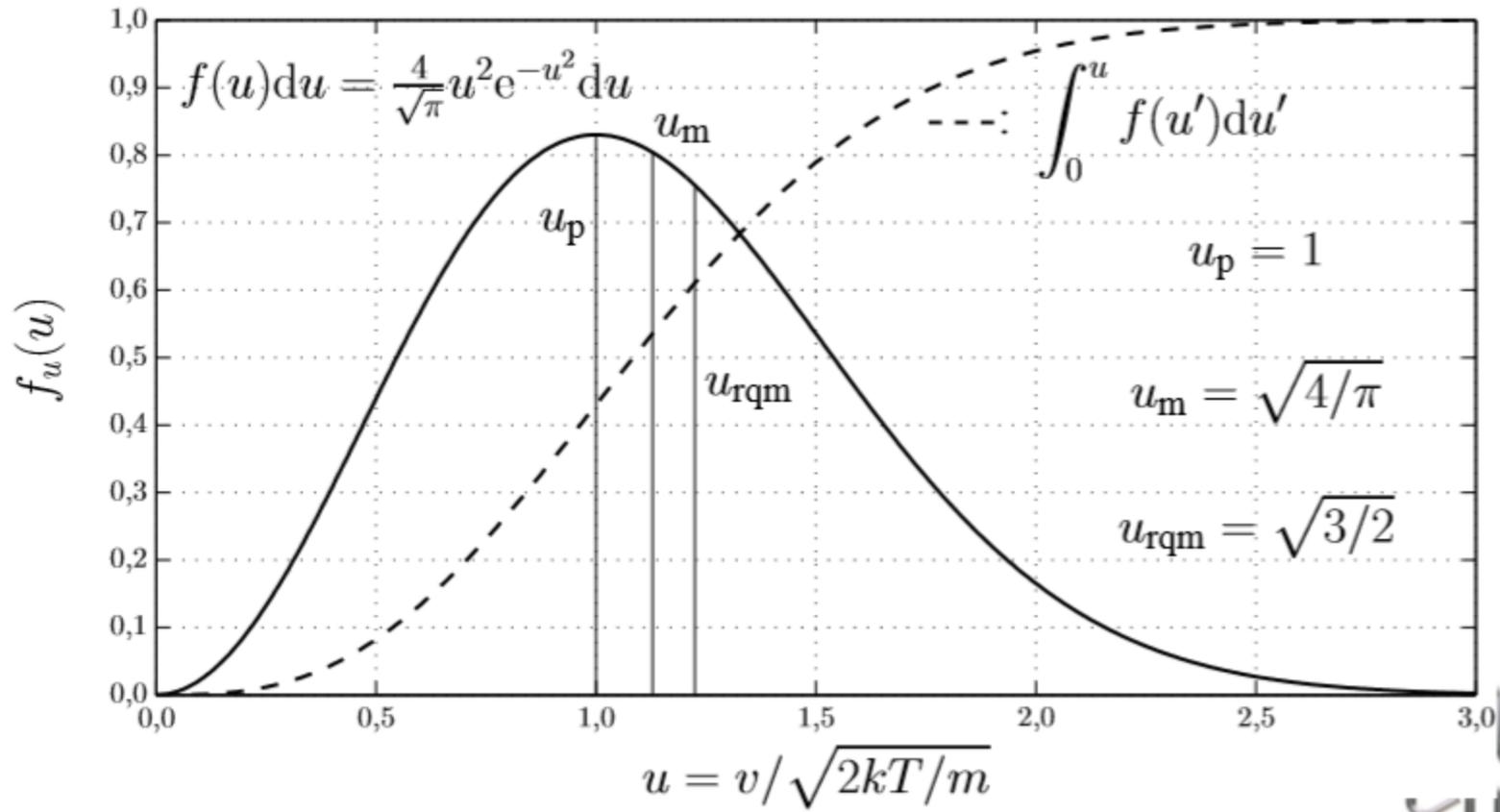
- Em termos da velocidade adimensional  $u = v/\sqrt{2kT/m}$ :

$$f_u(u) du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du.$$

# Teoria cinética do gás ideal

## Distribuição de velocidades de Maxwell

### Distribuição para o módulo da velocidade



# Teoria cinética do gás ideal

## Distribuição de velocidades de Maxwell

- Velocidade mais provável:

A distribuição tem o máximo em  $u_p=1 \Rightarrow v_p = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$

- Velocidade média:

$$u_m = \langle u \rangle = \sqrt{\frac{4}{\pi}} = 1,1284 \Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$$

- Velocidade quadrática média:

$$u_{\text{rqm}} = \sqrt{\langle u^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2}} = 1,2247 \Rightarrow v_{\text{rqm}} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}}$$

