

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física
Departamento de Física Geral

Termostatística

Vera Bohomoletz Henriques

2011

Sumário

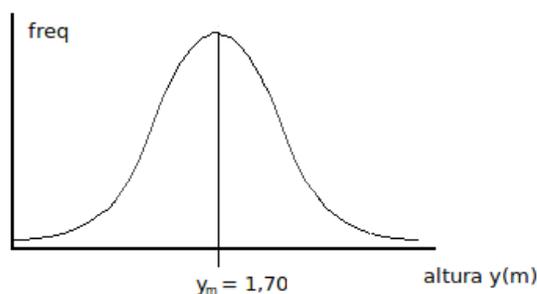
1	Distribuição de Maxwell de velocidades	3
2	Distribuição de Maxwell-Boltzmann	7
2.1	Modelo de Boltzmann para a atmosfera	7
2.1.1	Exemplo: capacidade térmica dos sólidos	10
3	Equipartição da energia	13
4	Gases reais	16
4.1	Interações	16
	Apêndice matemático	19

Capítulo 1

Distribuição de Maxwell de velocidades

O modelo para o gás ideal, constituído de partículas que não interagem e com movimento aleatório, como vimos, funciona muito bem, isto é, consegue descrever duas propriedades distintas de gases reais, o calor específico e a relação entre pressão, volume e temperatura. Coloca-se então a questão: como são distribuídas as velocidades das partículas, isto é, que velocidades estão presentes, quais são mais frequentes e etc?

Foi Maxwell (o grande criador das equações que descrevem o eletromagnetismo) que se preocupou com esta questão. Aparentemente, retirou a ideia da estatística aplicada a problemas sociais. A “curva normal” descreveria a distribuição dos homens em torno do “homem médio”, por exemplo para a altura:



Esta curva é representada na matemática, pela função:

$$f(y) = C \exp[-\alpha(y - \bar{y})^2] \quad (1.1)$$

Maxwell vai adotar a mesma função para descrever as frequências de moléculas com diferentes velocidades, a partir do seguinte raciocínio físico:

- a probabilidade de encontrar moléculas com velocidade \vec{v} deve ser igual à probabilidade de encontrar moléculas com velocidade $-\vec{v}$, isto é, $p(\vec{v}) = p(-\vec{v})$.
- a probabilidade de encontrar uma molécula com certa componente v_x é independente da probabilidade da componente v_y ou v_z , isto é, $p(\vec{v}) = p(v_x, v_y, v_z) = p(v_x)p(v_y)p(v_z)$, ou seja, $p(v_x)$, $p(v_y)$ e $p(v_z)$ são probabilidades independentes.

Estas duas propriedades são satisfeitas pela função gaussiana

$$p(\vec{v}) = p(v_x, v_y, v_z) = Ae^{-\alpha(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} = Ae^{-\alpha v^2} \quad (\text{Verifique!}) \quad (1.2)$$

Mas qual o significado dos parâmetros A e α ? Para estar de acordo com a teoria cinética, esta distribuição de probabilidades deve levar a uma energia cinética das moléculas proporcional à temperatura, isto é, $\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2}nRT$. Então, para 1 mol de gás:

$$N_A m \frac{\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}RT \quad (1.3)$$

Onde N_A é o número de Avogadro. Mas,

$$\langle v^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z v^2 p(v_x, v_y, v_z) \quad (1.4)$$

Além disto, a probabilidade deve estar normalizada:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z p(v_x, v_y, v_z) = 1 \quad (1.5)$$

Para realizar estes cálculos, vamos nos deparar com integrais do tipo:

$$I_1 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha x^2] dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (1.6)$$

e

$$I_2 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp[-\alpha x^2] dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}} \quad (1.7)$$

A resolução destas integrais podem ser encontradas no apêndice A1. Podemos agora retornar à física: qual o significado dos parâmetros A e α que aparecem na probabilidade de Maxwell para a distribuição das velocidades das moléculas do gás?

Iniciaremos pela da normalização, eq. 1.5:

$$\begin{aligned}
 1 &= A \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z e^{-\alpha v_x^2} e^{-\alpha v_y^2} e^{-\alpha v_z^2} \\
 &= A \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x e^{-\alpha v_x^2} \right)^3 = A. (I_1)^3 = A. \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2}
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

Assim, temos que

$$A. \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2} = 1 \tag{1.9}$$

e portanto,

$$A = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{-3/2} \tag{1.10}$$

Vamos reunir as equações 1.3 e 1.4:

$$\begin{aligned}
 \langle v^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z A. e^{-\alpha(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \\
 &= A \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y e^{-\alpha v_y^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z e^{-\alpha v_z^2} \\
 &+ A \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x e^{-\alpha v_x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y v_y^2 e^{-\alpha v_y^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z e^{-\alpha v_z^2} \\
 &+ A \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x e^{-\alpha v_x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y e^{-\alpha v_y^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z v_z^2 e^{-\alpha v_z^2} \\
 &= \frac{3RT}{mN_A}
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

Identificando I_1 e I_2 , temos:

$$\langle v^2 \rangle = 3A. I_2 I_1 I_1 = 3. A \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{3}{2\alpha} \tag{1.12}$$

Usando a última igualdade da eq 1.11

$$\frac{3}{2\alpha} = \frac{3RT}{mN_A} \tag{1.13}$$

Isto rende:

$$\alpha = \frac{m}{2T \frac{R}{N_A}} \quad (1.14)$$

Vamos definir $k_B = \frac{R}{N_A}$ (constante de Boltzmann).

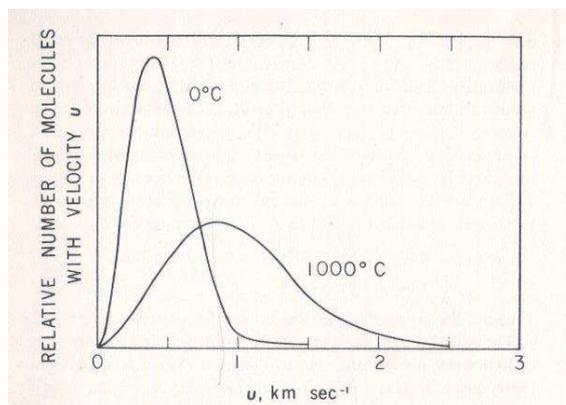
Usando as equações 1.14 e 1.10, podemos substituir A e α em 1.2:

$$p(\vec{v}) = \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (1.15)$$

A distribuição de probabilidades $p()$ que obtivemos descreve a probabilidade $p(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$ de encontrarmos uma molécula com determinada velocidade vetorial (v_x, v_y, v_z) . Gostaríamos de encontrar a probabilidade de encontrar moléculas com velocidade de módulo v , independente da direção. Isto é, gostaríamos de encontrar a probabilidade do "evento composto- velocidade de módulo v - sabendo qual a probabilidade do evento simples - velocidade vetorial \vec{v} ". De acordo com as propriedades das probabilidades, a probabilidade do evento composto é dada pela soma das probabilidades dos eventos simples. Nesse caso, devemos somar $p(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$ para todos os vetores (v_x, v_y, v_z) que obedecem a relação $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$. Mostre que isto dá

$$p(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (1.16)$$

A distribuição de probabilidades $p(v)$ está representada na figura abaixo.



Note que a "largura" da gaussiana depende da temperatura, isto é, quanto maior a temperatura, mais provável é de encontrarmos velocidades grandes, mas também pequenas!

Capítulo 2

Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Analisamos no capítulo anterior a distribuição de velocidades proposta por Maxwell. Podemos reinterpretar a expressão 1.16, dizendo que a probabilidade de encontrar moléculas com um determinado vetor velocidade \vec{v} , de componentes (v_x, v_y, v_z) é proporcional à exponencial da energia cinética dividida por $k_B T$, isto é:

$$p(v_x, v_y, v_z) \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{cin}}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

onde ε_{cin} = energia cinética da molécula.

Mas note que a descrição mecânica de N moléculas de gás deve incluir, além da velocidade, também a posição. Isto é, para descrevermos um conjunto de N moléculas, do ponto de vista da mecânica, precisamos dizer qual é a posição $\vec{r} = (x, y, z)$ e qual é a velocidade $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ de cada molécula. Como esta tarefa é impossível, já que em um litro de gás temos da ordem de 10^{22} moléculas, é que surgiu a mecânica estatística, em que se propõem probabilidades para velocidades e posições. De posse destas probabilidades, podemos calcular propriedades mecânicas médias.

Já introduzimos a distribuição de probabilidades para as velocidades. Agora, vamos introduzir a distribuição de posições através do modelo de Boltzmann para a atmosfera.

2.1 Modelo de Boltzmann para a atmosfera

Sabemos que a densidade do ar diminui com a altura (a respiração torna-se mais difícil quanto estamos no topo de montanhas altas, como Andes ou Himalaia). Vamos deduzir uma fórmula matemática para a densidade de um gás como função

da altura, considerando o seguinte modelo:

- A temperatura do gás é independente da altura (e portanto constante).
- O gás se comporta como ideal (isto é, obedece $pV = nRT$)

Vamos analisar o equilíbrio mecânico de uma pequena porção deste gás, localizada a uma altura h . Por simplicidade, vamos imaginar um volume cúbico, de lado Δh , que contém $N(h)$ moléculas. O peso deste cubo (isto é, das moléculas de gás contidas no cubo) é contra-balanceado pela diferença de pressão nas suas superfícies superior e inferior:

Se a massa de cada molécula é m , temos:

$$N(h)mg = [p(h) - p(h + \Delta h)].(\Delta h)^2 \quad (2.2)$$

(Figura)

Vamos agora utilizar as duas hipóteses que definem o modelo:

$$p(h) = \frac{nRT}{V} = \frac{N(h)RT_0}{N_A(\Delta h)^3} \quad (2.3)$$

com $T_0 = \text{constante}$.

Substituindo na expressão acima e usando $k_B = R/N_A$, obtemos:

$$\frac{N(h)mg}{(\Delta h)^3} = \frac{[N(h) - N(h + \Delta h)] k_B T_0}{(\Delta h)^3 (\Delta h)} \quad (2.4)$$

Observe que $\frac{N(h)}{(\Delta h)^3}$ representa a densidade numérica de moléculas no volume cúbico $(\Delta h)^3$ localizado na altura h . Vamos determinar esta densidade por $\rho(h) \equiv \frac{N(h)}{(\Delta h)^3}$. Então:

$$\rho(h)mg = -[\rho(h + \Delta h) - \rho(h)] \frac{k_B T_0}{\Delta h} \longrightarrow \frac{\Delta \rho}{\Delta h} = -\frac{mg\rho(h)}{k_B T_0} \quad (2.5)$$

Tomando agora um cubo de lado infinitesimal, e separando as variáveis, podemos integrar esta equação:

$$\frac{d\rho}{\rho(h)} = -\frac{mg dh}{k_B T_0} \quad (2.6)$$

$$\int_{\rho(h=0)}^{\rho(h)} \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{mg}{k_B T_0} \int_0^h dh \quad (2.7)$$

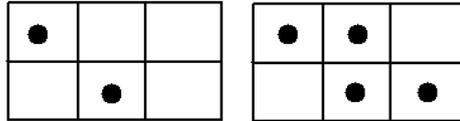
$$\ln[\rho(h)] - \ln[\rho(h=0)] = -\frac{mgh}{k_B T_0} \quad (2.8)$$

Portanto,

$$\rho(h) = \rho(h = 0) \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T_0}\right) \quad (2.9)$$

Esta é a expressão matemática da densidade numérica como função da altura para o nosso modelo.

Podemos relacionar a densidade de moléculas com a probabilidade de encontrar moléculas de gás a uma certa altura. Veja o exemplo a seguir: a figura 2.1 a seguir representa duas caixas, com 6 compartimentos cada uma.



Na primeira, há 2 bolas, na segunda há 4 bolas. Poderíamos dizer que a “densidade” de bolas na 1ª caixa é $2/9$ e a da 2ª, é o dobro, $4/9$, se definirmos “densidade” como n° de bolas por volume da caixa, e o volume da caixa é o número de compartimentos multiplicado pelo volume de um compartimento. Mas se perguntarmos, qual a probabilidade de encontrarmos um compartimento cheio (com uma bola), esta será $2/9$ e $4/9$, respectivamente, para as duas caixas.

Assim, probabilidade de encontrarmos partículas em uma certa região do espaço é proporcional à densidade de partículas naquela região do espaço. Escrevemos, que a probabilidade de encontrar moléculas em um certo ponto do espaço, no modelo discutido acima é dado por, fazendo $h \rightarrow z$:

$$p(x, y, z) \propto \rho(x, y, z) = \rho(z = 0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T_0}\right) \quad (2.10)$$

Assim, a probabilidade independe da posição no plano horizontal (coordenadas x e y), mas varia com a altura z . Observe que mgz é a energia potencial gravitacional da molécula. Por isso, podemos escrever também que $p(x, y, z) \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_{pot}}{k_B T_0}\right)$.

Esta última relação veio provar-se muito mais geral do que o modelo ao qual acabamos de associá-la. Se reunimos a probabilidade em relação ao espaço $p(\vec{r} = (x, y, z))$ à probabilidade em relação às velocidades, $p(\vec{v} = (v_x, v_y, v_z))$, obtemos a chamada distribuição de probabilidades de Maxwell-Boltzmann:

$$p[\vec{r} = (x, y, z); \vec{v} = (v_x, v_y, v_z)] \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_{cin} + \varepsilon_{pot}}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

Em que ε_{cin} e ε_{pot} são as energias cinéticas e potencial da molécula. A expressão acima ganha formulação muito mais geral, válida para qualquer sistema clássico (não-quântico), na teoria chamada mecânica estatística. A partir dela pode ser calculadas propriedades de modelos muito variados, sólidos, líquidos ou gases, e propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e outras.

2.1.1 Exemplo: capacidade térmica dos sólidos

Muitos sólidos apresentam, em temperaturas próximas da ambiente, um calor específico molar de $3R$ ($R =$ constante dos gases). Um modelo possível para um sólido é constituído de um sistema de N partículas ligadas às suas posições de equilíbrio através de “molas”:

Cada partícula tem energia mecânica ($\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kr^2$), onde $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ e $\vec{r} = (x, y, z)$. Note que as moléculas mudam sua posições e velocidades continuamente, mas podemos calcular uma energia média. De acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann, para este modelo, as velocidades e posições têm uma distribuição de probabilidades dada por:

$$p(\vec{r}, \vec{v}) \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_{cin} + \varepsilon_{pot}}{k_B T}\right) \\ = \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2 + kx^2 + ky^2 + kz^2}{2k_B T}\right) \quad (2.12)$$

Portanto, podemos calcular a energia média por molécula, $\langle\varepsilon\rangle$, de maneira análoga à $\sum_i \varepsilon_i \cdot p(\varepsilon_i)$:

$$\langle\varepsilon\rangle = \int dx \int dy \int dz \int dv_x \int dv_y \int dv_z \left(\frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{kx^2}{2} + \frac{ky^2}{2} + \frac{kz^2}{2}\right) \\ A \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2 + kx^2 + ky^2 + kz^2}{2k_B T}\right) \quad (2.13)$$

Esta é uma soma de 6 integrais múltiplas. Vamos analisar o primeiro termo da soma: verificaremos que o resultado é bastante simples, apesar da aparência de complexidade da integral.

- 1º termo:

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle &= \frac{m}{2} A \int dv_x v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \int dv_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \\
&\int dv_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \int dx \exp\left(-\frac{kx^2}{2k_B T}\right) \\
&\int dy \exp\left(-\frac{ky^2}{2k_B T}\right) \int dz \exp\left(-\frac{kz^2}{2k_B T}\right)
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Para resolver o primeiro termo vamos usar a integral I_2 e para resolver os outros termos vamos usar a integral I_1 (ver apêndice A1).

Com isto temos:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} A \sqrt{\frac{2\pi}{mk_B T}} \cdot \frac{1}{m/(k_B T)} \left(\sqrt{\frac{2\pi}{mk_B T}}\right)^2 \left(\sqrt{\frac{2\pi}{k \cdot k_B T}}\right)^3 \tag{2.15}$$

Portanto,

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \cdot A \cdot \left(\frac{2\pi}{mk_B T}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\pi}{k \cdot k_B T}\right)^{3/2} \tag{2.16}$$

Falta calcular a “constante” A . Como sempre, ela sai da normalização da probabilidade, ou seja, $\sum_i p_i = 1$, que, neste caso, escreve-se:

$$\int \dots \int dx \cdot dy \cdot dz \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z A \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + k(x^2 + y^2 + z^2)}{2k_B T}\right) = 1 \tag{2.17}$$

Novamente utilizamos a integral I_1 e obtemos:

$$A \cdot \left(\frac{2\pi}{mk_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi}{k \cdot k_B T}\right)^{3/2} = 1 \tag{2.18}$$

Isolando A e substituindo na eq. 2.15, finalmente temos:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \tag{2.19}$$

O cálculo das outras 5 integrais é inteiramente análogo, e assim, obtemos

$$\langle \varepsilon \rangle = 6 \frac{k_B T}{2} = 3k_B T \tag{2.20}$$

para a energia média por molécula. A energia média do sólido de N moléculas

las é $\langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle = 3Nk_B T$. Podemos escrever em termos do número de mols, $n = N/N_A$, onde $N_A = 6.10^{23}$, e $k_B = R/N_A$:

$$\langle E \rangle = 3N.N_A \frac{R}{N_A} T = 3nRT \quad (2.21)$$

O calor específico a volume constante por mol, para o modelo, é:

$$c = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU + pdV}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d(3nRT)}{dT} = 3R \quad (2.22)$$

Este é o valor experimental, para vários sólidos, em temperatura ambiente. O que demonstra o interesse do modelo.

Capítulo 3

Equipartição da energia

Nos dois sistemas-modelo que analisamos até aqui, o gás ideal monoatômico e o “sólido de molas”, a energia por molécula se reparte entre os 3 termos de energia cinética, no 1º caso, ou entre os 6 termos, (3) de energia cinética e (3) energia potencial elástica, no caso do sólido. O calor específico molar é $\frac{3}{2}R$, para o gás, e $3R$, para o sólido. Assim, para aquecer o gás de $1K$ precisamos fornecer $\frac{3}{2}R$, de energia (mantendo o volume constante), ao passo que para aquecer o sólido, precisamos fornecer o dobro desta energia. A energia fornecida se reparte entre os incrementos de velocidade nas 3 direções coordenadas (v_x, v_y, v_z) , para o gás, e entre os incrementos de velocidades nas 3 direções coordenadas e de energia potencial, também dependente de 3 coordenadas (x, y, z) , para o gás. Poderíamos generalizar, a partir destes dois modelos, e dizer que é preciso fornecer $R/2$ de energia, por mol, para cada “grau de liberdade” - vamos ver que “grau de liberdade” significa, aqui, cada termo quadrático na energia da molécula.

Pode-se formular então o seguinte teorema: se a energia por molécula de um sistema contém f termos quadráticos em suas coordenadas de posição e velocidade, então a energia média do sistema será dada por:

$$\langle E \rangle = Nf \frac{k_B T}{2} = nN_A f \frac{k_B T}{2} = n \cdot f \frac{RT}{2} \quad (3.1)$$

Este teorema é verdadeiro se a distribuição de probabilidades para posições e velocidades for dada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Prova

- A energia por molécula é quadrática nas variáveis posição e velocidade, portanto

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^f \alpha_i x_i^2 \quad (3.2)$$

onde x_i - componente de velocidade ou posição;

- A energia média por molécula é

$$\langle \varepsilon \rangle = \int dx_1 \dots \int dx_f \sum_{i=1}^f \alpha_i x_i^2 \cdot p(x_1, x_2, \dots, x_f) = \sum_{i=1}^f \alpha_i \langle x_i^2 \rangle \quad (3.3)$$

- Cálculo de $\langle x_i^2 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle x_i^2 \rangle &= A \int dx_i^2 \exp\left(-\frac{\alpha_i x_i^2}{k_B T}\right) \int \dots \int dx_1 \exp\left(-\frac{\alpha_1 x_1^2}{k_B T}\right) \dots \\ &\quad dx_{i-1} \exp\left(-\frac{\alpha_{i-1} x_{i-1}^2}{k_B T}\right) dx_{i+1} \exp\left(-\frac{\alpha_{i+1} x_{i+1}^2}{k_B T}\right) \dots dx_f \exp\left(-\frac{\alpha_f x_f^2}{k_B T}\right) \\ &= A \frac{k_B T}{2\alpha_i} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\alpha_i}} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\alpha_1}} \dots \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\alpha_f}} \\ &= \frac{k_B T}{2\alpha_i} \underbrace{\left(A \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\alpha_1}} \dots \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\alpha_f}} \right)}_{=1, \text{ devido à normalização}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Portanto,

$$\langle x_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{2\alpha_i} \quad (3.5)$$

Substituindo o resultado acima na equação 3.3, temos que:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{i=1}^f \alpha_i \frac{k_B T}{2\alpha_i} = \sum_{i=1}^f \frac{k_B T}{2} = f \frac{k_B T}{2} \quad (3.6)$$

como queríamos demonstrar.

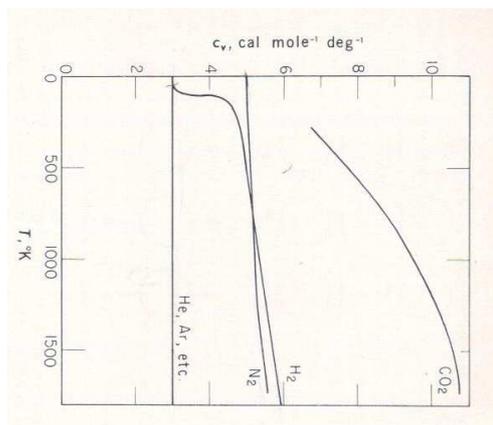
Exemplos:

(i) - moléculas diatômicas, como H_2 , O_2 , N_2 - um modelo possível é que cada molécula tem 6 termos de energia cinética e um termo de energia potencial “elástica” (oscilação ao longo do eixo da molécula). São portanto, 7 termos quadráticos. Portanto, $\langle \varepsilon \rangle = \frac{7}{2} k_B T$, o que faria o calor específico molar igual a $\frac{7}{2} R$ (veja aula-trabalho 2).

(ii) - moléculas triatômicas, como o CO_2 , possuem 4 modos de vibração para os seus 3 átomos. Qualquer movimento interno de molécula é uma com-

binação destes 4 modos. A cada modo podemos associar um termo de energia cinética e um termo de energia elástica. São portanto 8 termos quadráticos devido à vibração da molécula. Além disso, há 3 termos quadráticos devido à translação CM (centro de Massa) - energia cinética - e 3 termos quadráticos devido à rotação em torno do CM. São ao todo $8 + 3 + 3 = 14$ termos, o que faz a energia média por molécula $\langle \varepsilon \rangle = \frac{14}{2}k_B T = 7k_B T$.

Na figura abaixo estão representados os calores específicos a volume constante de vários gases diatômicos e do CO_2 . *Verifiquem se o modelo que adotamos para estes gases é um*



Capítulo 4

Gases reais

Gases reais só apresentam o comportamento chamado ideal, dado por $pV = nRT$, em pressão e temperatura próximas da ambiente. Os primeiros experimentos, do séc. *XVII*, foram feitos nestas condições e por isso acreditava-se que se manteria também em outras condições, já que parecia ser uma condição universal, obedecida por todos os gases. Só mais tarde é que ficou claro que a “lei geral dos gases” era mais restrita (**veja aula-trabalho 1**).

O modelo de gás ideal, ou teoria cinética, ajuda-nos a pensar porque a relação $pV = nRT$ pode deixar de ser válida. No contexto do modelo, ela surge a partir da hipótese de que as moléculas não interagem entre si. Portanto, interações devem modificar este comportamento, do ponto de vista teórico. Atração entre as moléculas deve produzir uma pressão menor do que a do gás ideal (nas mesmas condições de densidade n/V e temperatura T), ao passo que a repulsão deve resultar em uma pressão maior do que a do gás ideal, nas mesmas condições.

A atração e a repulsão devem manifestar-se para pressões maiores, pois pressões maiores significam densidades maiores, maior proximidade das moléculas umas das outras.

4.1 Interações

A figura ?? representa a energia de interação entre as moléculas. Se as moléculas se aproximam demais, as “nuvens eletrônicas” se repelem, e a força é repulsiva. Se ultrapassam uma certa distância (d_0), a força torna-se atrativa. Esta é a força que propicia a formação de fases condensadas, líquida e sólida.

(Figura)

A origem desta força é mais complexa, mas pode-se compreendê-la pensando numa atração entre dipolos induzidos (cada átomo pode transformar-se

em dipolo, devido às cargas presentes no átomo vizinho, e assim, ambos “dipolos induzidos” se atraem.

Questão. *Utilize a densidade da água (1g/cm^3) e a densidade do gás ideal para comparar as distâncias médias entre moléculas nas fases líquidas e gasosa.*

Pressões altas diminuem a distância média entre moléculas. No entanto, se as moléculas têm energia cinética alta, em altas temperaturas, esta distância aumenta.

É este potencial que explica a existência de diagramas pxT e pxV , como os representados nas figuras ?? e ??

Fica claro que o gás ideal, com isotermas dadas por $p = \frac{nRT}{V}$, é incapaz de explicar os diagramas ao lado.

Questão. *Identifique pontos correspondentes nos 2 diagramas para uma transformação a p constante. Utilize ($p_1 < p_c$ e $p_2 < p_c$). Discuta a diferença entre os 2 casos.*

Como incluir interações no modelo de gás? No modelo cinético pudemos calcular exatamente a pressão do sistema. Quando incluímos interações, torna-se muito mais difícil, senão impossível, fazer um cálculo exato. Dessa forma, frequentemente utiliza-se uma equação para a pressão proposta por *Van der Walls* ao final do séc. XIX, a partir de argumentos qualitativos:

- efeito das forças repulsivas - um dos efeitos da repulsão entre nuvens eletrônicas é introduzir uma limitação do tamanho do percurso feito pelas moléculas. Em nosso modelo, versão simples, teríamos o comprimento L percorrido pelas moléculas diminuindo para $(L - nLd^2)$, onde n é a densidade volumétrica $\frac{N^3}{L}$ e d o diâmetro da molécula. Isto é, $L \rightarrow (L - N(\frac{d^2}{L^2}))$. Van der Walls inclui este efeito, substituindo “com as mãos” a pressão do gás ideal $p_{id} = \frac{nRT}{V}$ por $p_{vw} = \frac{nRT}{V - Nb} > p_{id}$, onde b seria “algo” relacionado com o diâmetro das moléculas.

- efeito das forças atrativas - Se as moléculas se atraem entre si, seu movimento em direção à parede não é livre, elas “freiam”, com uma força que depende da densidade das moléculas (densidade alta \leftrightarrow muitas moléculas “próximas” para o efeito “freio”; densidade baixa \leftrightarrow poucas moléculas exercem o efeito “freio”). Podemos imaginar que cada molécula que se dirige na direção da parede é “puxada para trás” por $\frac{Nd_0^3}{V}$ moléculas, onde d_0 é a distância média de atuação da força de atração. Como este efeito deve agir sobre $N/3$ moléculas da direção perpendicular à parede, a pressão sofre um efeito $(\alpha - \frac{N^2}{V})$. Van der Walls propõe,

com argumentos desta natureza, substituir p_{id} por $(p_{id} - \frac{a}{V^2/N^2})$, onde a estaria relacionado com a intensidade da força atrativa, que é diferente para o oxigênio e o hidrogênio, por exemplo.

A equação de *Van der Waals*, reunindo-se os 2 efeitos, é dada por:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.1)$$

para $v \equiv V/N$, volume por mol do gás.

Observações:

A pressão de *Van der Waals* pode ser maior ou menor do que a pressão do gás ideal, sob as mesmas condições de temperatura e densidade. Para temperaturas altas, o primeiro termo ganha importância em relação ao segundo, e $p_{vw} > p_{id}$. Para temperaturas baixas, o segundo termo fica mais importante que o primeiro e $p_{vw} < p_{id}$. É o que esperaríamos fisicamente, já que em temperaturas mais baixas a força de atração “exerce seu efeito”, enquanto que em temperaturas mais altas, as velocidades mais altas das moléculas “fazem aparecer” a repulsão entre moléculas. Pode-se ver isto matematicamente expandindo-se em série de Taylor o primeiro termo da pressão.

Usando:

$$\left(\frac{1}{1 - x} \right) \xrightarrow{x \ll 1} (1 + x) \quad (4.2)$$

podemos escrever:

$$p = \frac{RT}{v \left(1 - \frac{b}{v}\right)} - \frac{a}{v^2} \simeq \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v} + (bRT - a) \frac{1}{v^2} \quad (4.3)$$

O sinal positivo ($bRT > a$) ocorre para temperaturas altas e o negativo ($bRT < a$) para temperaturas baixas.

A equação de *Van der Waals* permite que o sistema apresente sob a mesma pressão e temperatura, volumes diferentes. Esta é uma característica das transições gás-líquido. Esta característica explica o sucesso da equação de *Van der Waals*.

Apêndice matemático (A1)

Neste apêndice vamos descrever como resolver integrais I_1 e I_2 que são bastante utilizadas neste curso:

$$I_1 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp[-\alpha x^2] \quad (4.4)$$

e

$$I_2 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot x^2 \exp[-\alpha x^2] \quad (4.5)$$

(i) Cálculo de I_1

O “truque” para calcular I_1 é o seguinte:

- escrever I_1^2

$$\begin{aligned} I_1^2 &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp[-\alpha x^2] \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp[-\alpha x^2] \right) \\ &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp[-\alpha x^2] \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp[-\alpha y^2] \right) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp[-\alpha(x^2 + y^2)] \end{aligned} \quad (4.6)$$

- utilizar coordenadas polares

Esta é uma integral dupla no plano x-y. Integrar significa “multiplicar” o valor da função $f(x, y)$ para cada ponto no plano (x, y) pela área do “quadrado” $dx dy$, e depois somar todos os produtos.

Como a função que queremos calcular é a mesma para todos os pontos de uma circunferência de raio R , com $R^2 = x^2 + y^2$, em vez de calcular o produto $f(x_0, y_0)dx dy$ para cada quadradinho, calculamos de uma só vez o produto $f(R_0).2\pi R_0 dR_0$.

Então,

$$\sum_{x_0, y_0} f(x_0 y_0) dx dy = \sum_{\text{raio}=R_0} f(R_0).2\pi R_0 dR_0 \quad (4.7)$$

Onde a segunda soma é sobre todos os círculos de raio R_0

Assim,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy . e^{-\alpha(x^2+y^2)} &= \int_0^{\infty} 2\pi R_0 e^{-\alpha R_0^2} dR_0 \\ &= \pi \int_0^{\infty} \frac{-2\alpha R_0 e^{-\alpha R_0^2}}{-\alpha} dR_0 \\ &= \frac{\pi}{-\alpha} \int_0^{\infty} -2\alpha R_0 e^{-\alpha R_0^2} dR_0 = \frac{\pi}{\alpha} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Portanto,

$$I_1^2 = \frac{\pi}{\alpha} \quad (4.9)$$

e

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (4.10)$$

(i) Cálculo de I_2 :

O cálculo de I_2 pode ser feito por partes:

$$\int u . dv = u . v - \int v . du \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned}
I_2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{x}_u \underbrace{x \cdot e^{-\alpha x^2} dx}_{dv} \\
&= \underbrace{x}_u \underbrace{\frac{x \cdot e^{-\alpha x^2} dx}{-2\alpha}}_{dv} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\frac{e^{-\alpha x^2}}{-2\alpha}}_v \underbrace{dx}_{du} \\
&= \underbrace{\infty \cdot e^{-\infty}}_{=0} - \underbrace{(-\infty) e^{-\infty}}_{=0} + \frac{1}{2\alpha} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx}_{=I_1}
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Portanto,

$$I_2 = \frac{1}{2\alpha} I_1 = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \tag{4.13}$$