

Física do calor

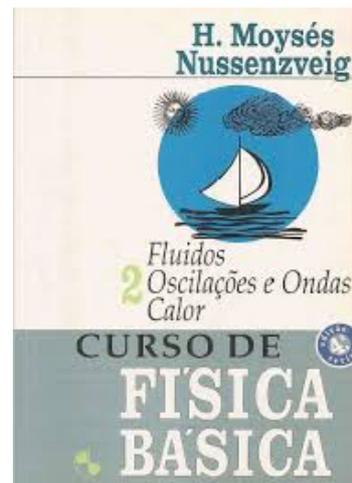
F.S. Navarra

navarra@if.usp.br

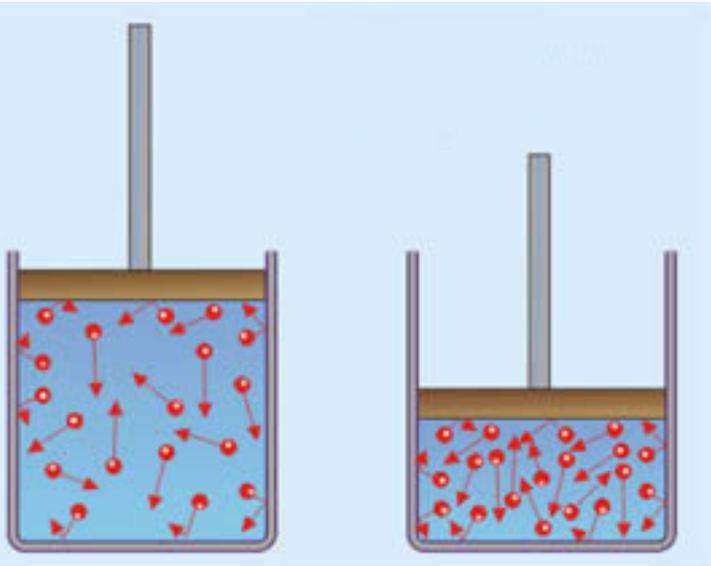
edisciplinas.if.usp.br

Capítulo 11

Teoria Cinética dos Gases

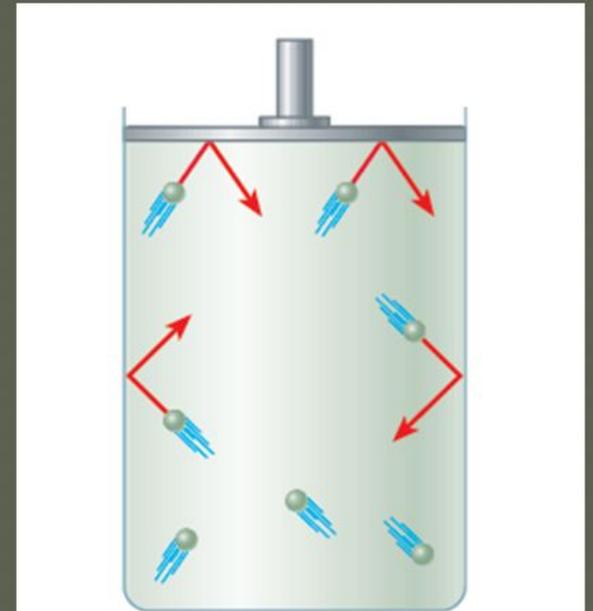


Gás = "bilhar" microscópico



As moléculas não exercem força umas sobre as outras, exceto quando colidem (elas realizam movimento retilíneo e uniforme).

As colisões das moléculas entre si e contra as paredes do recipiente que as contém são perfeitamente elásticas e de duração desprezível (conservação da energia cinética e da quantidade de movimento).



Pressão das "bolas de bilhar" na parede

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

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

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

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

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

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

$$U = \frac{3}{2} R T$$

$$P V = R T$$

Capacidade Térmica Molar

$$1 \text{ mol} \left\{ \begin{array}{l} dU = C_V dT \\ C_V = \frac{dU}{dT} \end{array} \right.$$

Energia interna = soma das energias cinéticas das moléculas !

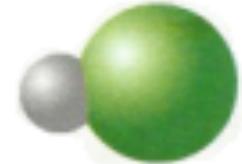
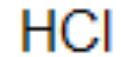
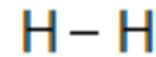
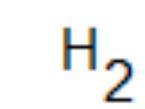
$$U = \frac{3}{2} RT \qquad C_V = \frac{3}{2} R$$

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2} R; \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$$

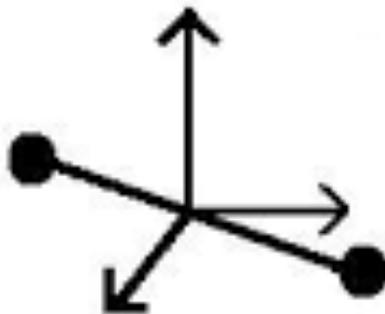
(monoatômico)

Teorema da Equipartição da Energia

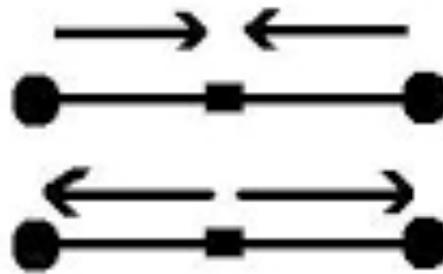
Molécula diatômica



Tipos de movimento:



Translação

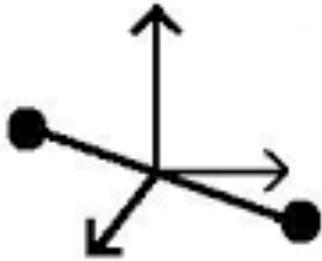


Vibração



Rotação

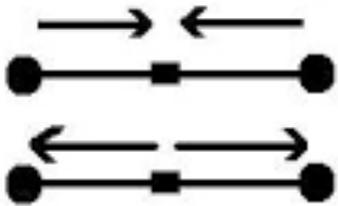
Várias formas de energia cinética e potencial



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



$$\tau_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2$$



$$\tau_{\text{vibr}} = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2$$

$$U_{\text{vibr}} = \frac{1}{2} K r^2$$

Teorema

Segundo um teorema fundamental da mecânica estatística clássica, o *teorema de equipartição da energia* (cuja demonstração requer métodos mais elaborados, que não poderemos desenvolver aqui), *numa situação de equilíbrio térmico à temperatura T , a energia média associada a cada termo quadrático na expressão da energia total é igual $\frac{1}{2}kT$ por molécula.*

Translação

$$\frac{1}{2}M \langle \dot{X}^2 \rangle = \frac{1}{2}M \langle \dot{Y}^2 \rangle = \frac{1}{2}M \langle \dot{Z}^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \quad \longrightarrow \quad \langle \tau_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2}kT$$

Rotação

$$\tau_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 \quad \longrightarrow \quad \langle \tau_{\text{rot}} \rangle = kT$$

Vibração

$$\tau_{\text{vibr}} = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2$$
$$U_{\text{vibr}} = \frac{1}{2} K r^2$$
$$\longrightarrow \quad \langle \tau_{\text{vibr}} + U_{\text{vibr}} \rangle = kT$$

q = número de termos quadráticos na energia

$$U = \frac{1}{2} q R T$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad \longrightarrow \quad C_V = \frac{1}{2} q R$$

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

$$1 < \gamma \leq \frac{5}{3}$$

Para o modelo de partícula puntiforme das moléculas monoatômicas, tem-se $q = 3$,



Para o modelo de haltere de moléculas

diatômicas (sem vibração), é $q = 5$, e



$$C_V = \frac{5}{2}R \approx 4,97 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}; \quad C_P = \frac{7}{2}R \approx 6,96 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$
$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,40 \quad (\text{diatômica rígida})$$

Levando em conta também a possibilidade de vibração de moléculas diatômicas, é $q = 7$,



$$C_V = \frac{7}{2}R \approx 6,96 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}; \quad C_P = \frac{9}{2}R \approx 8,95 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$
$$\gamma = \frac{9}{7} = 1,29 \quad (\text{diatômica com vibrações})$$

Calor específico de um sólido



$$\langle \tau_{\text{vibr}} + U_{\text{vibr}} \rangle = kT$$

em três direções:

$$q = 6$$

$$C_V = 3R \approx 5,96 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \quad (\text{sólidos})$$

Lei de Dulong e Petit

Comparação com a experiência

	<i>monoatômico</i>		<i>diatômico</i>				<i>poli- atômico</i>
Gás	He	A	H ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂	NH ₃
γ	1,66	1,67	1,41	1,40	1,40	1,35	1,31
C_V (cal/mol K)	2,98	2,98	4,88	4,96	5,03	6,15	6,65
$(C_P - C_V)/R$	1,001	1,008	1,00	1,01	1,00	1,09	1,06

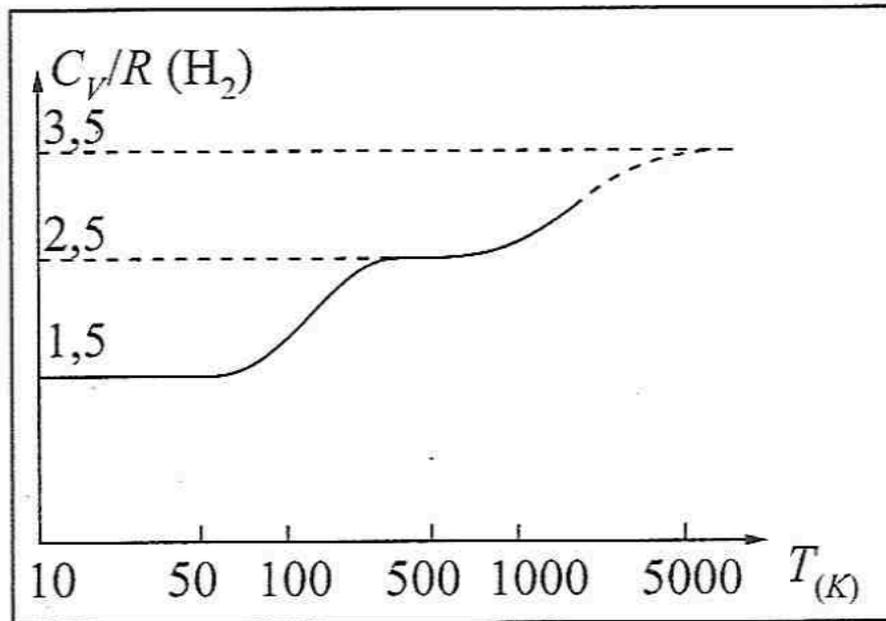


Figura 11.6 — C_V/R para H_2

Livre caminho médio

Uma molécula sofre várias colisões

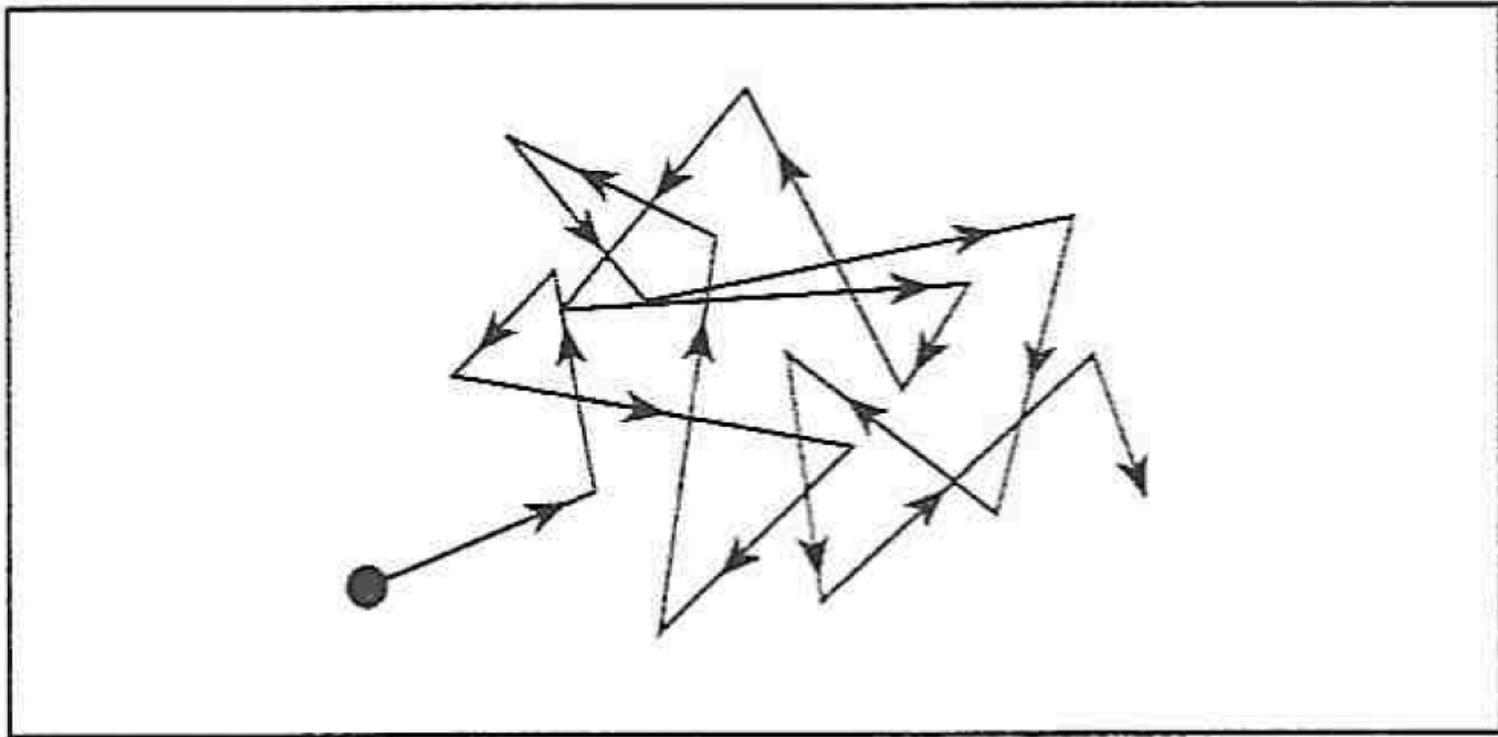


Figura 11.8 — Trajetória típica de uma molécula

Durante uma colisão as moléculas se "encostam"

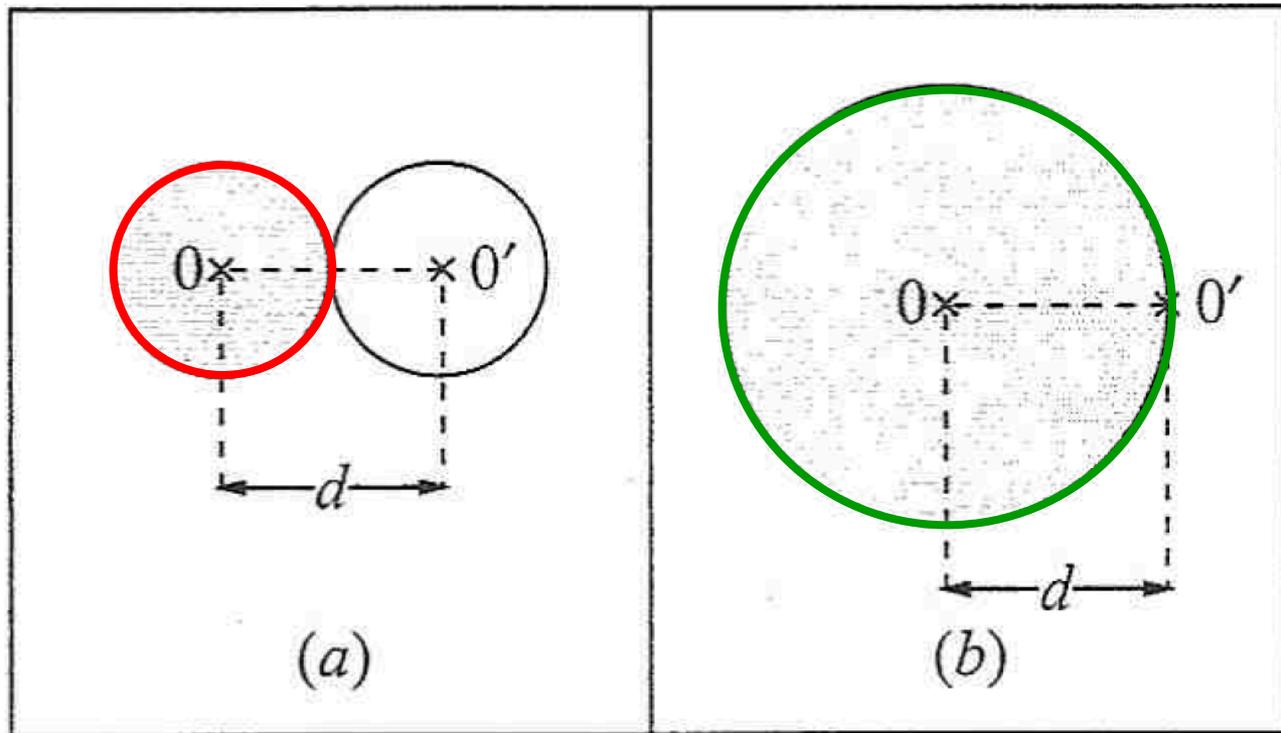
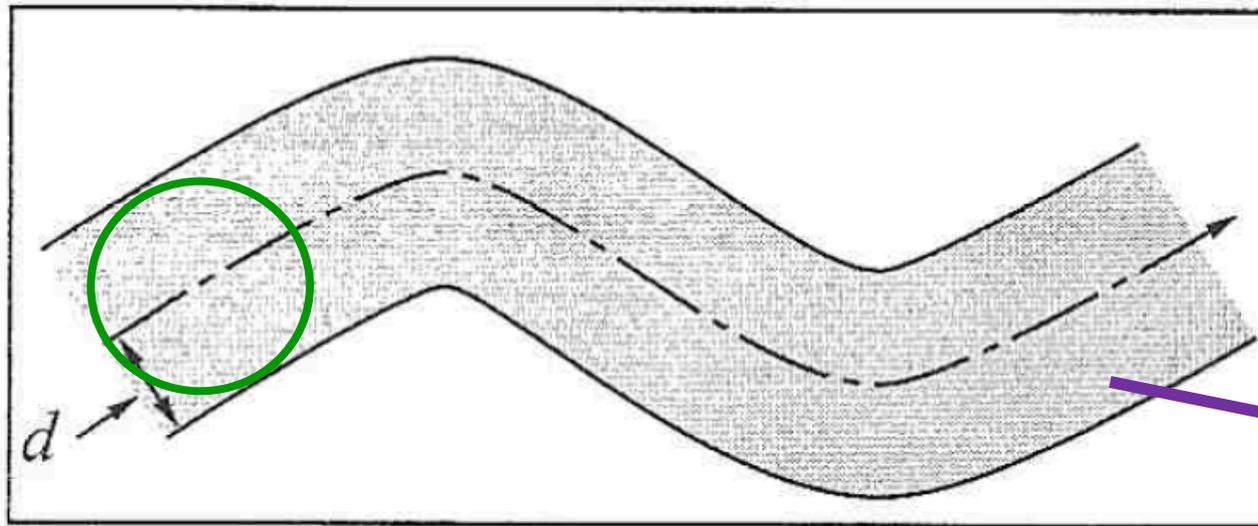


Figura 11.9 — Volume excluído

Esfera "verde" em movimento colide com os centros das outras esferas



cilindro
"entortado"

Figura 11.10 — Volume varrido

área transversal :

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

área efetiva que
a molécula bloqueia

Seção de Choque Total

Cálculo do livre caminho médio

Molécula de centro O se move com velocidade \bar{v}
e as outras estão paradas

Num tempo t o volume "varrido" pela esfera de centro O é

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

Número médio de colisões sofridas

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

n = densidade
de moléculas

Cálculo do livre caminho médio

l_{cm} = distância total percorrida dividida pelo número médio de colisões

$$\bar{l} = \frac{\bar{v} t}{n \sigma \bar{v} t} = \frac{1}{n \sigma} = \frac{1}{\pi n d^2}$$

Movimento das outras moléculas

$$\bar{v} \rightarrow \bar{v}_{rel}$$

$$n V = n \sigma \bar{v} t \rightarrow n \sigma \bar{v}_{rel} t$$

$$\mathbf{V}_{\text{rel}} = \mathbf{V} - \mathbf{V}'$$

$$V_{\text{rel}}^2 = V^2 + V'^2 - 2\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}'$$

$$\langle \mathbf{V} \cdot \mathbf{V}' \rangle = VV' \langle \cos \theta \rangle = 0$$

$$\langle V_{\text{rel}}^2 \rangle = \langle V^2 \rangle + \langle V'^2 \rangle = 2V_{\text{qm}}^2$$

$$\boxed{\bar{V}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\bar{V}}$$

$$\bar{l} = \frac{\bar{v} t}{n \sigma \bar{v}_{\text{rel}} t} = \frac{\bar{v} t}{n \sigma \sqrt{2} \bar{v} t} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n d^2}$$

Exemplo: qual é o livre caminho médio do O_2 à temperatura ambiente e à pressão atmosférica ?

$$T = 300 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm} \simeq 10^5 \text{ Pa}$$

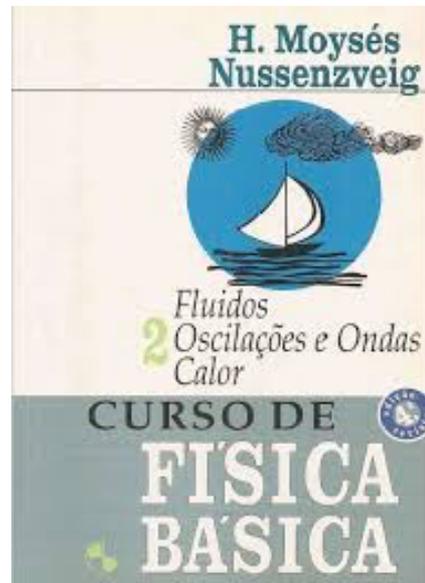
$$d = 2.9 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = 2.47 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \quad (1 \text{ mol})$$

$$N = \frac{6 \times 10^{23}}{2.47 \times 10^{-2}} = 2.44 \times 10^{25} \text{ molecules/m}^3$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} N d^2} = 1.1 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Fim



Mais rápido
do que o som ?

