

ASSUNTO: Teoria Cinética dos Gases, Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

LIVROS: “Molecular Driving Forces”, K. A. Dill e S. Bromberg, (2011) 2nd edition, capítulo 10. “Introduction to Atomic Physics”, H. A. Enge, M. R. Wehr, J. A. Richards, Addison-Wesley Publishing Company, (1973), capítulo 1 (1-7 até 1-9)

Física para Cientistas e Engenheiros, P. A. Tipler, G. Mosca, Vol. 1, 6^a Ed., LTC, capítulo 17: Termodinâmica.

Física, Young & Freedman, Sears & Zemanski, Vol. 2, 14^a Ed., Pearson Education, capítulo 17 e 18.

INTRODUÇÃO À MECÂNICA ESTATÍSTICA**Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann: Dedução de Maxwell**

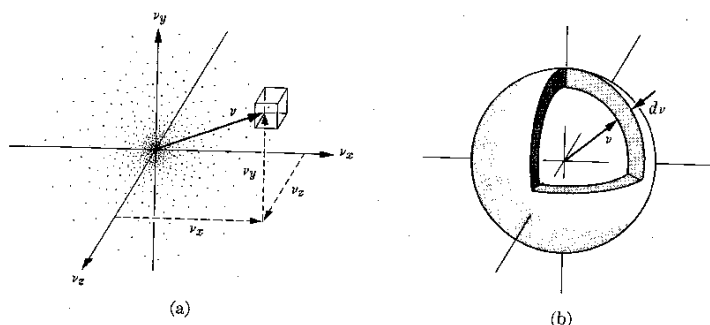
Em Mecânica vimos que a pressão média que as moléculas, ou partículas, de um gás realiza sobre as paredes de um recipiente é escrita como a força média dividida pela área da parede, $P = \langle F \rangle / A$ e que a energia cinética média destas partículas é escrita como $E_c = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$, ou seja, a energia cinética é uma função da média da velocidade quadrática, considerando que todas as partículas têm a mesma massa m e velocidades diferentes. Assim na Teoria Cinética dos Gases, mostramos que a pressão pode ser escrita como $P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$ e $T = \frac{1}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle}{\nu k}$ onde ρ é a densidade de massa do gás, ν é o número de graus de liberdade das partículas e k é a constante de Boltzmann. Portanto a pressão P e a temperatura T são funções da média da velocidade quadrática. Desta forma, observe que até o momento apenas o valor médio da velocidade quadrática ofereceu as informações possíveis sobre os sistemas. Entretanto para saber todas as informações do sistema é necessário conhecer a função de densidade de probabilidade da velocidade e para isso é necessário mostrar como Maxwell chegou a essa distribuição e em seguida retomaremos as discussões da Teoria Cinética dos Gases para buscar compreender várias propriedades de gases.

No início da 2ª metade do século XIX (1859) James C. Maxwell (cientista Inglês) divulgou estudos sobre como se distribuíam os módulos das velocidades das moléculas de um gás, em equilíbrio térmico. Posteriormente, esses estudos foram solidificadas por Ludwig Boltzmann (cientista Austríaco).

Maxwell chegou a distribuição de probabilidade de velocidades de um gás ideal a partir de três hipóteses:

- 1) **O espaço é isotrópico.** Portanto as componentes x, y e z da velocidade devem exibir a mesma distribuição $\Rightarrow f(v_x^2)dv_x = f(v_y^2)dv_y = f(v_z^2)dv_z$, onde $f(v_i^2)$ é uma função que descreve a densidade de probabilidade da componente i da velocidade, expressão em função do quadrado da componente da velocidade. Isso faz com que apenas uma variação positiva seja considerada, $0 \leq v_i^2 \leq \infty$.
- 2) **As componentes x, y e z da velocidade são independentes.** Portanto $f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)dv_x dv_y dv_z$.
- 3) **O Teorema de Equipartição de Energia é válido.** Portanto para um gás ideal monoatômico a energia por molécula é dada por $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$.

Considerando um sistema de coordenadas cartesianas (v_x, v_y, v_z) é possível rotacioná-lo para que um dos eixos coincida com o módulo da velocidade, $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, e isso não modifica a distribuição de velocidade. Portanto, $f(v_x, v_y, v_z) = f(v, 0, 0) = f(v^2)f(0)f(0)dv_x dv_y dv_z = Af(v^2)dv_x dv_y dv_z$, onde A é uma constante. Agora realizando uma mudança no sistema de coordenadas, de cartesianas para esférica (ver figura abaixo) termos:



(a) Sistema de coordenadas cartesianas e a unidade de volume, $dV = dv_x dv_y dv_z$; (b) Sistema de coordenadas esférica e unidade de volume $dV = v dv \cdot v \sin\theta d\theta \cdot d\phi = 4\pi v^2 dv$. Figura retirada do livro: *Introduction to Atomic Physics*, H. A. Enge, M. R. Wehr, J. A. Richards, Addison-Wesley Publishing Company, (1973).

$$f(v)dv = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)dv_x dv_y dv_z = Af(v^2)dv_x dv_y dv_z = 4\pi Av^2 f(v^2)dv$$

É fácil perceber que a função exponencial satisfaz a equação (vinda da hipótese 2) e também satisfaz a hipótese 1:

$$f(v^2) = e^{-\alpha v^2} = e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = e^{-\alpha v_x^2} e^{-\alpha v_y^2} e^{-\alpha v_z^2} = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2). \text{ Assim,}$$

$$f(v)dv = 4\pi Av^2 e^{-\alpha v^2} dv.$$

A constante A é obtida pela normalização da função de distribuição de probabilidade

$$\int_0^\infty 4\pi Av^2 e^{-\alpha v^2} dv = 1, \text{ então } 4\pi A \int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2} dv = 4\pi A G_2 = 4\pi A \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = 1.$$

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

Usando a hipótese 3, temos:

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty \left(\frac{1}{2}mv^2\right) 4\pi Av^2 e^{-\alpha v^2} dv = \frac{3}{2}kT$$

$$\text{Assim, } 2m\pi A \int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2} dv = 2m\pi A G_4 = \frac{3}{2}kT \Rightarrow 2m\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{3}{2^3} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow$$

$$\alpha = \frac{m}{2kT}$$

Então a forma final da distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann é

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

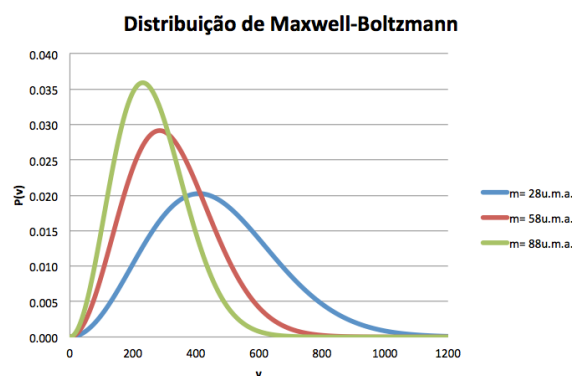
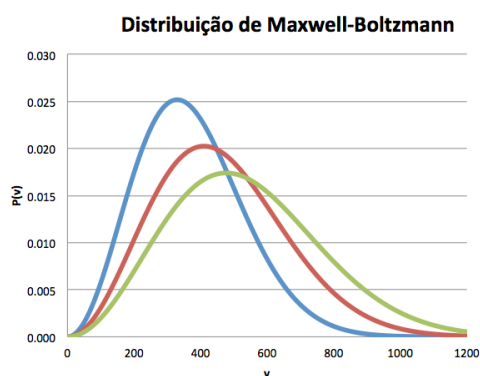


Ilustração da Distribuição de Maxwell-Boltzmann para: o mesmo gás com diferentes temperaturas (esquerda) e para gases com partículas de massas diferentes a mesma temperatura (direita).

Vimos em sala que alguns conceitos de estatística, como: probabilidade, distribuições de probabilidade quaisquer e gaussiana e cálculos de médias de grandezas em sistemas governados por uma distribuição de probabilidade específica.

Resultado de exercícios que não podemos esquecer:

Usando a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann $P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$, onde v varia de 0 até ∞ , obtivemos a velocidade média $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$; velocidade mais provável $v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ e velocidade quadrática média $v_{rqm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$.

Mudando a variável velocidade para a energia de um gás ideal, $E = K = \frac{1}{2}mv^2$ e $dE = mv dv$, na distribuição de Maxwell-Boltzmann (usando $P(v)dv = P(E)dE$), chegamos a distribuição de energia de Boltzmann $P(E) = A E^{1/2} e^{-E/kT}$, onde obtivemos o fator de normalização como $A = \sqrt{\frac{4}{\pi k^3 T^3}}$, a energia média $\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT$ e a energia mais provável $E_{mp} = \frac{1}{2}kT$.

É possível re-escrever a função de densidade de probabilidade de velocidades em termos de energia do gás ideal, fazendo uma mudança de variável ($E = \frac{1}{2}mv^2$ e $dE = mv dv$):

$$P(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT} dE.$$

Na linguagem na mecânica estatística, a distribuição de energias é vista como o produto de dois fatores: um fator é a chamada **densidade de estados** e é proporcional a $\sqrt{E}$, o outro fator é a probabilidade do estado estar ocupado, que é $e^{-E/kT}$, chamado de **fator de Boltzmann**.

Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann: Contribuição de Boltzmann

Para um caso mais geral a energia E é dada por $E = K(v) + U(r) \equiv$ energia total do sistema. Então seguindo o mesmo procedimento adotado por Maxwell, a distribuição de probabilidade de se encontrar uma partícula em um volume infinitesimal do **espaço de fase**, ($d\Gamma = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$), definido pelas componentes da velocidade e da posição das partículas:

$$P(x)P(y)P(z)P(v_x)P(v_y)P(v_z)dxdydzdv_xdv_ydv_z = P(x, y, z, v_x, v_y, v_z)d\Gamma = P(\Gamma)d\Gamma = C e^{-E(\Gamma)/kT} d\Gamma.$$

onde C é a constante de normalização e Γ um ponto no espaço de fase, ou seja, todas as coordenadas cartesianas das posições e velocidade de todas as partículas. Uma outra forma de escrever o fator de Boltzmann para um sistema de N partículas com energia E é

$$P(\Gamma) = \frac{e^{-E(\Gamma)/kT}}{Z}$$

onde

$$Z = \frac{1}{C} = \iint e^{-E(\Gamma)/kT} d\Gamma$$

é a constante de normalização, também conhecida como função de partição.

Como a energia é aditiva, a energia do sistema pode ser escrita como uma soma da energia de cada partícula, $E_i = E(\Gamma_i)$, sendo $\Gamma_i = x_i y_i z_i v_{xi} v_{yi} v_{zi}$. Assim, a densidade de probabilidade de uma partícula i pode ser escrita como:

$$P(\Gamma_i) = \frac{e^{-E_i/kT}}{z}$$

onde $Z = z^N$, ou seja a função de partição total é N vezes a função de partição de uma partícula,

$$z = \iint e^{-E(\Gamma_i)/kT} d\Gamma_i$$

Agora vamos fazer uma breve revisão de Termodinâmica e de Mecânica para podermos discutir em seguida a Teoria Cinética dos Gases e a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Revisão de Termodinâmica

Lembrando da Lei dos Gases Ideais: $PV = nRT = NkT$

onde n é o número de moles, R é a constante universal dos gases ideais, N é o número de moléculas, $k = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann, e $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro que define a quantidade de moléculas num mol.

1ª Lei da Termodinâmica: $\Delta U = Q - W$, sendo total essas grandezas referentes ao sistema: ΔU é a variação da energia interna, Q o calor trocado e W o trabalho realizado. Na forma infinitesimais: $dU = \bar{d}Q - \bar{d}W$, onde $\bar{d}$ indicar uma diferenciais inexatas, $Q = \int C dT$ portanto a capacidade calorífica C depende do caminho ou processo termodinâmico entre os estados inicial e final, $W = \int P dV$ portanto a forma de P varia com V depende do processo termodinâmico, $\Delta U = \int C_v dT$ independentemente do processo termodinâmico. $\gamma = C_p/C_v = c_p/c_v$ é uma grandeza definida como a razão entre a capacidade calorífica a pressão e volume constantes ou como a razão entre o calor específico, $c = C/m$ ou $c = C/N$. Para o gás ideal, essas capacidades caloríficas estão relacionadas, $C_p - C_v = R$.

2ª Lei da Termodinâmica: Para qualquer processo termodinâmico da variação da entropia do universo (sistema e seu entorno) nunca diminui, ou é nula quando os processos são reversíveis ou é positiva quando os processos são irreversíveis. A entropia é definida como $dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$, onde Q_{rev} é o calor trocado do sistema num processo reversível entre os mesmos estados inicial e final desse sistema.

Revisão de Mecânica

Energia mecânica E é a soma da energia cinética $K = \frac{1}{2}mv^2$ com a energia potencial $U(r)$: $E = K(v) + U(r)$.

A força é definida como a variação do momento $\vec{p} = m\vec{v}$ no tempo t : $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$.

A velocidade (grandeza vetorial) é dada pela variação da posição no tempo:

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = v_x\hat{i} + v_y\hat{j} + v_z\hat{k}.$$

A pressão é definida como o módulo da força que atua numa superfície de área A :
$$P = \frac{F}{A}$$

Teoria Cinética dos Gases

Como a Teoria Cinética dos Gases é possível relacionar algumas grandezas microscópica dos gases com grandezas macroscópicas do sistema. Vejamos a seguir como podemos chegar a essas relações.

Como podemos calcular a pressão que um gás exerce nas paredes de um recipiente através da análise do movimento das moléculas desse gás?

Assumindo que o espaço é isotrópico, então a pressão é igual em todas as paredes do recipiente. Lembrando que a pressão é dada pela razão entre a força exercida na parede e a área da parede: $P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \left(\frac{\Delta p}{\Delta t} \right)$.

Vamos inicialmente considerar um **recipiente cúbico** (de lado ℓ , área $A = \ell^2$ e volume $V = \ell^3$) com um gás ideal (colisões raras) de partículas idênticas (mesma massa m) no seu interior de densidade $\rho = \frac{M}{V} = \frac{Nm}{V}$. Uma molécula do gás com velocidade $\vec{v} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}$, ao **colidir elasticamente** com a parede A_1 , por exemplo, sofre uma **inversão** na componente v_x (v_y e v_z mantêm-se inalteradas).

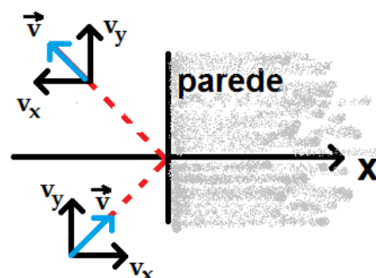
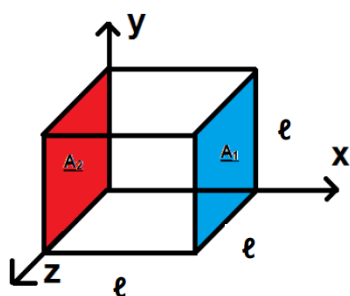


Ilustração da colisão de uma partícula na parede de um recipiente.

Portanto ocorre uma variação do **momento linear** da molécula: $\Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = mv_x(-\hat{i}) - mv_x(\hat{i}) = -2mv_x(\hat{i}) \Rightarrow \Delta p = 2mv_x$, que é **transferido à parede** do recipiente. Após colidir com a parede A_1 a molécula colide com a parede A_2 e volta a colidir novamente com A_1 após um intervalo de tempo $\Delta t = \frac{2\ell}{v_x}$. Assim, a pressão na parede A_1 devido a uma molécula i é dada por: $P_i = \frac{1}{\ell^2} (2mv_{x_i}) \left(\frac{v_{x_i}}{2\ell} \right) = \frac{mv_{x_i}^2}{\ell^3} = \frac{mv_{x_i}^2}{V}$. Considerando a pressão exercida por N moléculas do gás:

$$P = \frac{m}{V} (v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + \dots + v_{x_N}^2) = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2 \Rightarrow P = \frac{mN}{V} \langle v_x^2 \rangle = \rho \langle v_x^2 \rangle.$$

Agora, para cada molécula temos: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ e como **não há direção privilegiada** (espaço isotrópico), então na média:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \Rightarrow \langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle.$$

Portanto substituindo esse resultado na pressão, obtemos:

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

ou seja, conhecendo grandezas macroscópicas de um gás como a densidade e a pressão, é possível calcular a velocidade quadrática média das moléculas ou sua rapidez (v_{rqm}):

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3P}{\rho} \Rightarrow v_{rqm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}.$$

Tipicamente, um gás a 1 atm na temperatura de 27°C, tem uma densidade de moléculas de $\frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{1,01 \times 10^5 \text{ Pa}}{(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K})} = 2,44 \times 10^{25} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3}$. Sabendo que a molécula de H_2 tem massa de 2 u.m.a., N_2 e CO tem 28 u.m.a. e O_2 tem 32 u.m.a. (onde 1 u.m.a. = $1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$), podemos calcular as densidades dos gases dessas moléculas ($\rho = \frac{mN}{V}$): $\rho(H_2) = 0,08 \text{ g/m}^3$, $\rho(N_2) = \rho(CO) = 1,13 \text{ g/m}^3$ e $\rho(O_2) = 1,30 = 5 \text{ g/m}^3$, e a rapidez das moléculas usando a expressão acima: $v_{rqm}(H_2) = 1946 \text{ m/s}$, $v_{rqm}(N_2) = v_{rqm}(CO) = 518 \text{ m/s}$ e $v_{rqm}(O_2) = 483 \text{ m/s}$.

Percebemos que tipicamente as moléculas de um gás se movem bastante rápido (da ordem de 1 km/s). Sendo assim, por que não sentimos o cheiro de um perfume instantaneamente quando estamos a cerca de 1 metro de distância de um frasco que abrimos?

Para responder essa pergunta precisamos pensar no **livre caminho médio** que uma molécula de gás vai percorrer. Pois como existem várias moléculas num gás (da ordem de 10^{23}) elas colidem entre si e em cada colisão, mudam a direção do movimento. Desta forma, cada molécula se desloca como se tivesse seguindo um caminho aleatório, também conhecido como movimento Browniano que discutiremos posteriormente, devido as inúmeras colisões que elas sofre por segundo. Vamos então mostrar qual a expressão para calcular o livre caminho médio (deslocamento sem colisões) e a quantidade média de colisões num intervalo de tempo Δt qualquer.

Leia o texto abaixo retirada do livro do Tipler (pág. 586) sobre o Livre Caminho Médio

LIVRE CAMINHO MÉDIO

A rapidez média das moléculas de um gás, em pressões normais, é de várias centenas de metros por segundo, mas se alguém se dirige a um canto da sala afastado de onde você está e abre um vidro de perfume, você só sentirá o odor após alguns minutos. A razão para esta demora é que as moléculas do perfume não viajam diretamente até você, mas sim viajam em um caminho em ziguezague, em virtude de colisões com as moléculas de ar. A distância média λ percorrida por uma molécula entre colisões é o seu **livre caminho médio**. (A razão que o leva a efetivamente sentir o perfume é a existência de correntes de ar (convecção). O tempo para uma molécula de perfume se difundir através de uma sala é da ordem de semanas.)

O livre caminho médio de uma molécula de gás está relacionado ao seu tamanho, ao tamanho das moléculas de gás da vizinhança e à massa específica do gás. Seja uma molécula de gás de raio r_1 se movendo com rapidez v em uma região de moléculas estacionárias (Figura 17-12). A molécula em movimento irá colidir com outra molécula de raio r_2 se os centros das duas moléculas chegarem a uma distância $d = r_1 + r_2$ entre eles. (Se todas as moléculas são do mesmo tipo, então d é o diâmetro molecular.) À medida que a molécula se move, ela colidirá com qualquer molécula cujo centro estiver em um círculo de raio d (Figura 17-13). Em um tempo t a molécula se move uma distância vt e colide com todas as moléculas que estão dentro do volume cilíndrico $\pi d^2 vt$. O número de moléculas neste volume é $n_V \pi d^2 vt$, onde $n_V = N/V$ é o número de moléculas por unidade de volume. (Após cada colisão a molécula muda de direção passando, portanto, a traçar um caminho em ziguezague.) O comprimento total do caminho dividido pelo número de colisões é o livre caminho médio:

$$\lambda = \frac{vt}{n_V \pi d^2 vt} = \frac{1}{n_V \pi d^2}$$

Esse cálculo do livre caminho médio supõe que todas as moléculas do gás, menos uma, estejam estacionárias, o que não é uma situação realística. Quando o movimento de todas as moléculas é levado em conta, a expressão correta para o livre caminho médio é dada por

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n_V \pi d^2} \quad 17-23$$

LIVRE CAMINHO MÉDIO DE UMA MOLÉCULA

O tempo médio entre colisões é o chamado **tempo de colisão** τ . O inverso do tempo de colisão, $1/\tau$, é igual ao número médio de colisões por segundo, ou a **frequência de colisões**. Se $v_{\text{méd}}$ é a rapidez média, então a distância média percorrida entre colisões é

$$\lambda = v_{\text{méd}} \tau \quad 17-24$$

MOVIMENTO DE DIFUSÃO DAS MOLÉCULAS

Como vimos, usando a distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann, as moléculas de um gás a temperatura ambiente têm velocidade média da ordem de km/s, porém ao se retirar a tampa de um frasco de perfume em um canto da sala, uma pessoa na posição diametralmente oposta não percebe a fragrância do perfume a não ser após alguns minutos.

O que ocorre, na verdade, é que as moléculas do perfume, ao deixarem o frasco, colidem uma quantidade enorme de vezes, até se *difundirem* por todo o ambiente.

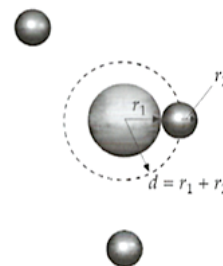


FIGURA 17-12 Modelo de uma molécula (esfera central) se movendo em um gás. A molécula de raio r_1 colidirá com qualquer molécula de raio r_2 se os seus centros estiverem afastados de uma distância $d = r_1 + r_2$, isto é, com qualquer molécula de raio r_2 cujo centro esteja em uma esfera de raio $d = r_1 + r_2$ centrada na primeira molécula.

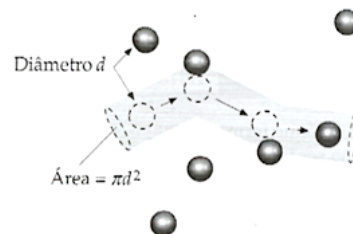
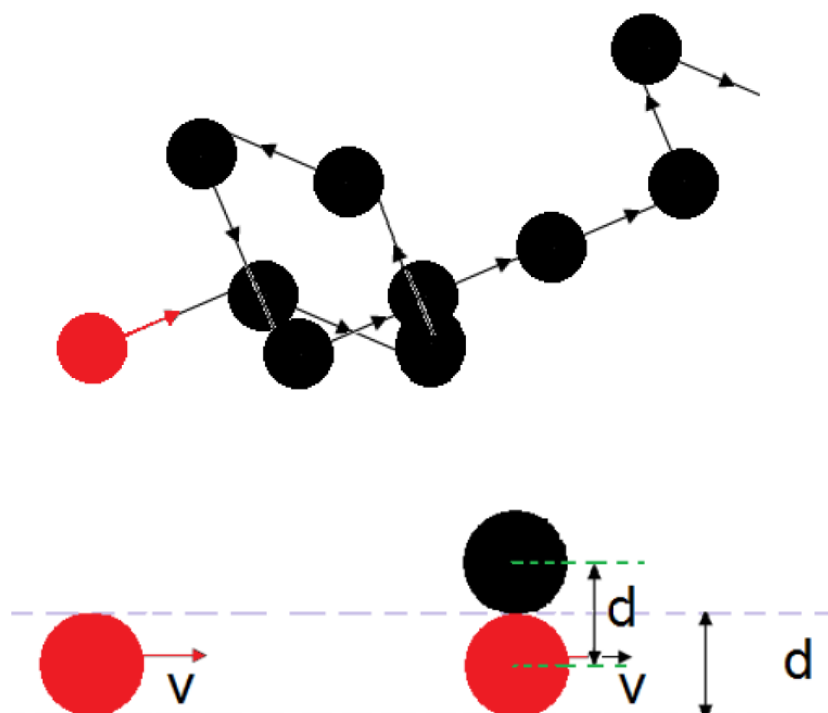


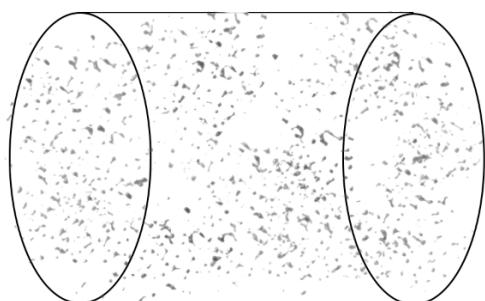
FIGURA 17-13 Modelo de uma molécula movendo-se com rapidez v em um gás de moléculas iguais a ela. O movimento é mostrado durante um tempo t . A molécula de diâmetro d colidirá com qualquer molécula igual a ela cujo centro esteja em um cilindro de volume $\pi d^2 vt$. Neste desenho, todas as colisões são supostas elásticas e todas as moléculas, menos uma, são supostas em repouso.

Para analisarmos este fenômeno da *difusão* de moléculas de um fluido simples, vamos inicialmente considerar o movimento de uma das moléculas de um gás (movimento translacional) enquanto todas as demais moléculas permanecem paradas.

Sendo d o diâmetro de cada molécula, é fácil perceber que o choque de uma molécula (em movimento) com outra (em repouso) irá ocorrer sempre que a distância entre seus centros for *menor ou igual* a d .

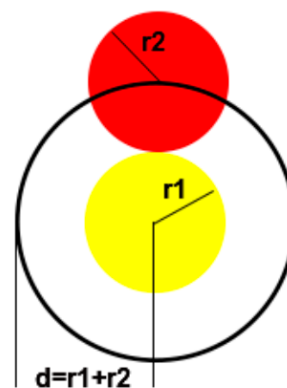


Ou seja, sempre que a distância entre centro for $\leq d \rightarrow$ há colisão.



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

$$\Delta s = v \Delta t$$



Uma outra forma de visualizar esta situação, que nos será mais apropriada, é imaginar que a molécula que se move possui diâmetro **2d** enquanto as outras (paradas) são consideradas *pontuais*.

Então, em um intervalo de tempo Δt , a molécula com velocidade média $\bar{v}$ (que podemos considerar como sendo a v_{qm}) “arrasta” uma região cilíndrica do espaço, em torno de si mesma, de forma que todas as demais moléculas do gás (pontuais) que se encontrarem no interior deste volume irão sofrer colisão.

Por outro lado, o parâmetro “**livre caminho médio**” (L) é definido como a razão entre o deslocamento ΔS da partícula (que depende de $\langle v \rangle$ e Δt) e o número de colisões N ocorridas no tempo Δt .

Observe também que o número de colisões N corresponderá ao número de moléculas paradas (que estamos considerando pontuais) existentes no volume do cilindro de arraste; de forma que se n representar o número de moléculas por unidade de volume do gás:

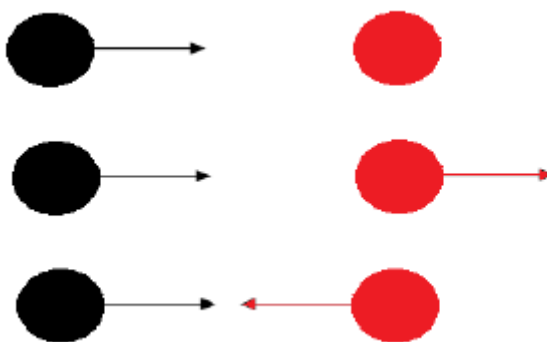
$$N = nV.$$

Então:

$$L = \frac{\Delta S}{N} = \frac{\bar{v}\Delta t}{N} = \frac{\bar{v}\Delta t}{nV} = \frac{\bar{v}\Delta t}{(n)(\pi d^2)(\bar{v}\Delta t)} \Rightarrow L = \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{n\sigma}; \text{ onde } n \equiv \text{moléculas por unidade de volume e } \sigma \equiv \text{seção de choque.}$$

No entanto, um resultado mais preciso pode ser obtido se levarmos em conta que as demais moléculas do gás também estão se movimentando.

Observe que nesta situação a distância L percorrida até que ocorra uma colisão varia se a molécula alvo está em movimento.



Torna-se então interessante introduzir a **velocidade relativa** (média) entre as moléculas em colisão.

$$\vec{v}_{rel} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

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

Faremos isto recalculando o volume cilíndrico de arraste:

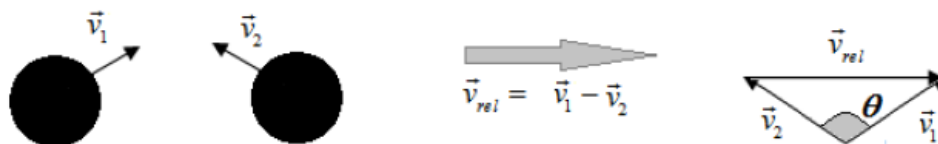
$$V = (\pi d^2)(\bar{v}_{rel}\Delta t),$$

onde $\bar{v}_{rel} = \sqrt{2} \bar{v}$, como mostraremos a seguir, sendo que estaremos associando estas velocidades médias com as respectivas velocidades quadráticas médias.

Então: $V = (\pi d^2)(\sqrt{2} \bar{v}\Delta t)$ que, substituindo na expressão de L acima, obtemos:

$$L = \frac{\bar{v}\Delta t}{n\pi d^2\sqrt{2}\bar{v}\Delta t} \Rightarrow L = \frac{1}{\sqrt{2}nA} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}.$$

Para se mostrar agora que $\bar{v}_{rel} = \sqrt{2}\bar{v}$, observe que na colisão entre duas moléculas do gás, com velocidades $\vec{v}_1$ e $\vec{v}_2$:



Do diagrama de vetores acima (usando a lei dos cossenos)

$$v_{rel}^2 = \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 + \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_2.$$

Tirando a média:

$$\overline{v_{rel}^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} - 2 \underbrace{\overline{v_1 v_2 \cos(\theta)}}_0.$$

Considerando agora, que, na média: $\overline{v_1^2} = \overline{v_2^2} = \overline{v^2}$.

Então: $\overline{v_{rel}^2} = 2\overline{v^2}$: sendo que, associando estas velocidades médias com as velocidades quadráticas médias, temos: $\bar{v}_{rel} = \sqrt{2}\bar{v}$.

Voltando a expressão da pressão, essa expressão pode ser re-arrumada e multiplicando (1/2) em ambos os lados da expressão obtemos que:

$$P = \frac{1}{3} \frac{mN}{V} \langle v^2 \rangle \Rightarrow \frac{3}{2} \frac{PV}{N} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \Rightarrow \frac{3}{2} kT = \langle K \rangle$$

Note que usamos a Lei dos Gases Ideais para relacionar PV/N com kT e chegamos a uma relação entre a temperatura e a energia cinética média de cada moléculas, ou seja, com o grau de agitação molecular. Essa relação está de acordo com o **Teorema da Equipartição de Energia** que estabelece que cada **grau de liberdade** contribui com $\frac{1}{2} kT$ para a energia cinética de cada molécula do sistema e nos leva ao valor da velocidade quadrática média de $v_{rqm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, que está de acordo com a obtida a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann.

É importante salientar que tudo que foi discutido até agora assume que o **Teorema da Equipartição de Energia** é válido. Mas esse teorema é sempre válido? O que são os graus de liberdade para os quais temos $(1/2)kT$ de energia?

Leia o texto abaixo retirada do livro do Tipler (pág. 619-621) sobre a Falha do Teorema de Equipartição

18-8 FALHA DO TEOREMA DA EQUIPARTIÇÃO

Embora o teorema da equipartição tenha tido um sucesso espetacular ao explicar as capacidades térmicas de gases e sólidos, ele também apresentou falhas espetaculares. Por exemplo, se uma molécula de um gás diatômico, como a da Figura 18-14, girasse em torno da linha que une os átomos, haveria um grau de liberdade a mais. Da mesma forma, uma molécula diatômica não sendo rígida, os dois átomos poderiam vibrar ao longo da linha que os une. Teríamos, então, mais dois graus de liberdade, correspondendo às energias cinética e potencial de vibração. Mas, de acordo com os valores medidos das capacidades térmicas molares na Tabela 18-3, gases diatômicos aparentemente não giram em torno da linha que une os átomos nem vibram. O teorema da equipartição não explica esta consequência nem o fato de que moléculas monoatômicas não giram em torno de nenhum dos três possíveis eixos perpendiculares do espaço. Além disso, observa-se que as capacidades térmicas dependem da temperatura, ao contrário do que prevê o teorema da equipartição. O caso mais espetacular de dependência da capacidade térmica com a temperatura é o do H_2 , como mostrado na Figura 18-17. Para temperaturas abaixo de 70 K, c_v vale $\frac{3}{2}R$ para o H_2 , o mesmo que para um gás de moléculas que sofrem translação, mas não giram nem vibram. Para temperaturas entre 250 K e 700 K, $c_v = \frac{5}{2}R$, que é o valor para moléculas com movimento de translação e de rotação, mas que não vibram. E, para temperaturas acima de 700 K, as moléculas de H_2 começam a vibrar. No entanto, as moléculas se dissociam antes que c_v atinja $\frac{7}{2}R$. Finalmente, o teorema da equipartição prevê um valor constante de $3R$ para a capacidade térmica dos sólidos. Enquanto este resultado vale para quase todos os sólidos a altas temperaturas, ele não vale para temperaturas muito baixas.

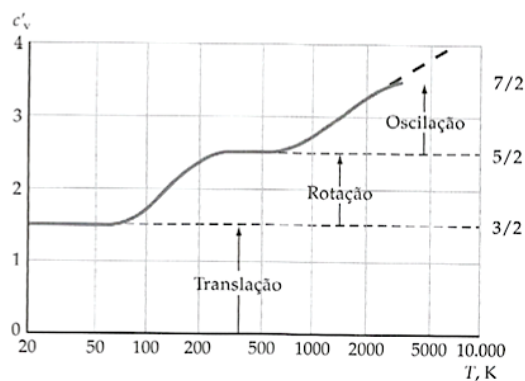


FIGURA 18-17 Dependência com a temperatura da capacidade térmica molar do H_2 . (A curva é qualitativa nas regiões onde c_v está variando.) Noventa e cinco por cento das moléculas de H_2 são dissociadas em hidrogênio atômico a 5000 K.

O teorema da equi-partição falha porque a energia é **quantizada**. Isto é, uma molécula pode ter apenas certos valores de energia interna, como ilustrado esquematicamente pelo diagrama de níveis de energia da Figura 18-18. A molécula pode ganhar ou perder energia apenas se o ganho ou a perda a conduza a outro nível permitido. Por exemplo, a energia que pode ser trocada entre moléculas de gás que colidem é da ordem de kT , a energia térmica típica de uma molécula. A validade do teorema da equi-partição depende do valor relativo entre kT e o espaçamento entre os níveis de energia permitidos.

Se o espaçamento entre os níveis permitidos de energia for grande em comparação a kT , então não poderá ocorrer transferência de energia através de colisões e o teorema clássico da equi-partição não será válido. Se o espaçamento entre os níveis for muito menor do que kT , então a quantização da energia não será notada e o teorema da equi-partição será válido.

CONDIÇÕES PARA A VALIDADE DO TEOREMA DA EQUI-PARTIÇÃO

Considere a rotação de uma molécula. A energia de rotação é

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I} \quad 18-28$$

onde I é o momento de inércia da molécula, ω é sua velocidade angular e $L = I\omega$ é a sua quantidade de movimento angular. Havíamos mencionado, na Seção 10-5, que a quantidade de movimento angular é quantizada, e sua magnitude está restrita a

$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad 18-29$$

onde $\hbar = h/(2\pi)$ e h é a constante de Planck. A energia de uma molécula que gira é, portanto, quantizada nos valores

$$E = \frac{L^2}{2I} = \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2I} = \ell(\ell + 1) E_{0r} \quad 18-30$$

onde

$$E_{0r} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad 18-31$$

é característica do intervalo de energia entre os níveis. Se esta energia é muito menor do que kT , esperamos que a física clássica e que o teorema da equi-partição sejam válidos. Vamos definir uma temperatura crítica T_c como

$$kT_c = E_{0r} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad 18-32$$

Se T for muito maior do que esta temperatura crítica, então kT será muito maior do que o espaçamento entre os níveis de energia, que é da ordem de kT_c , e esperamos que a física clássica e o teorema da equi-partição sejam válidos. Se T for menor, ou da ordem de T_c , então kT não será muito maior do que o espaçamento entre os níveis de energia e esperamos que a física clássica e o teorema da equi-partição falhem. Vamos estimar T_c para alguns casos de interesse.

1. Rotação de H_2 em torno de um eixo que passa pelo centro de massa perpendicularmente à linha que une os átomos de H (Figura 18-19): O momento de inércia de H_2 em relação ao eixo é

$$I_H = 2M_H \left(\frac{r_s}{2} \right)^2 = \frac{1}{2} M_H r_s^2$$

onde M_H é a massa de um átomo de H e r_s é a distância de separação. Para o hidrogênio, $M_H = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ e $r_s \approx 8 \times 10^{-11} \text{ m}$. A temperatura crítica é, então,

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{\hbar^2}{2kI} = \frac{\hbar^2}{kM_H r_s^2} \\ &= \frac{(1,05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(1,67 \times 10^{-27} \text{ kg})(8 \times 10^{-11} \text{ m})^2} \approx 75 \text{ K} \end{aligned}$$

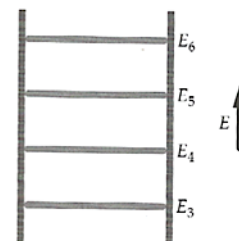


FIGURA 18-18 Diagrama de níveis de energia. Um sistema ligado pode ter apenas certas energias discretas.

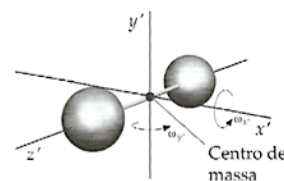


FIGURA 18-19 Modelo de háltere rígido para uma molécula diatômica.

Como vemos na Figura 18-17, esta é aproximadamente a temperatura abaixo da qual a energia rotacional não contribui para a capacidade térmica.

2. O_2 : Como a massa do O_2 é aproximadamente 16 vezes a do H_2 , e a separação é aproximadamente a mesma, a temperatura crítica para o O_2 deve ser aproximadamente $(75/16) \approx 4,6$ K. Para todas as temperaturas para as quais O_2 existe como gás, $T \gg T_c$; logo, kT é muito maior do que o espaçamento entre os níveis de energia. Consequentemente, esperamos que o teorema da equipartição da física clássica seja válido.
3. *Rotação de um gás monoatômico*: Considere o átomo de He, que tem um núcleo constituído por dois prótons e dois nêutrons e possui dois elétrons. A massa de um elétron é cerca de 8000 vezes menor do que a massa do núcleo de He, mas o raio do núcleo é aproximadamente 100.000 vezes menor do que a distância entre o núcleo e um elétron. Portanto, o momento de inércia do átomo de He é praticamente todo ele devido aos seus dois elétrons. A distância do núcleo de He a um de seus elétrons é aproximadamente a metade da distância de separação entre os átomos de H no H_2 , e a massa do elétron é cerca de 2000 vezes menor do que a do núcleo de H. Portanto, usando $m_e = M_H/2000$ e $r = r_s/2$, encontramos o momento de inércia dos dois elétrons no He sendo aproximadamente

$$I_{He} = 2m_e r^2 \approx 2 \frac{M_H}{2000} \left(\frac{r_s}{2} \right)^2 = \frac{I_H}{2000}$$

A temperatura crítica para o He é, assim, cerca de 2000 vezes a do H_2 , ou aproximadamente 150.000 K. Isto é muito maior do que a temperatura de dissociação (a temperatura na qual os elétrons são arrancados dos seus núcleos) para o hélio. Logo, o intervalo entre os níveis permitidos é sempre muito maior do que kT e as moléculas de He não podem ser induzidas a girar, pelas colisões que ocorrem no gás. Outros gases monoatômicos têm momentos de inércia levemente maiores por possuírem mais elétrons, mas suas temperaturas críticas são, ainda assim, de dezenas de milhares de kelvins. Portanto, suas moléculas também não podem ser induzidas a girar pelas colisões que ocorrem no gás.

4. *Rotação de um gás diatômico em torno de um eixo unindo os átomos*: Vemos, de nossa discussão sobre gases monoatômicos, que o momento de inércia de uma molécula de gás diatômico em relação ao seu eixo também será praticamente todo ele devido aos elétrons e será da mesma ordem de grandeza que para um gás monoatômico. Novamente, a temperatura crítica calculada, T_c , associada à ocorrência de rotações provocadas por colisões entre moléculas do gás, excede a temperatura de dissociação do gás, tornando impossível a rotação nestas circunstâncias.

É interessante observar que o sucesso do teorema da equipartição ao explicar os valores medidos para as capacidades térmicas de gases e sólidos conduziu ao primeiro entendimento real sobre a estrutura molecular no século XIX, enquanto sua falha desempenhou um papel importante no desenvolvimento da mecânica quântica no século XX.

Para sistemas quânticos, a energia não é contínua como nos sistemas clássicos, ou seja, as partículas não podem ter valores de energia que variam continuamente. Nesses sistemas, a energia é quantizada, ou seja, só assumem valores múltiplos de uma constante, ε_0 . A densidade de probabilidade continua sendo escrita da mesma forma, porém a função de partição passa a ser escrita como:

$$Z = \sum_{E_n} e^{-E_n/kT}$$

Exemplos de sistemas com energia quantizada:

$E_n = n\varepsilon_0$ onde ε_0 é uma constante e $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ para um oscilador quântico,

$E_n = -\varepsilon_0/n^2$ para o átomo de Bohr,

$E = \varepsilon_0 n(n + 1)$ para o rotor rígido quântico, etc.

Aplicações:

Na obtenção da chamada **Lei das Atmosferas**, supondo uma temperatura T constante, e que g da gravidade não varia com a altura, a função distribuição de densidade de probabilidade correspondente será dada por:

$$f(v_x, v_y, v_z, z) = C e^{-mv_x^2/2kT} e^{-mv_y^2/2kT} e^{-mv_z^2/2kT} e^{-mgz/kT} = C e^{-mv^2/2kT} e^{-mgz/kT}.$$

Então
$$P(v_x, v_y, v_z, z) = P(v, z) = P(v)P(z) = P(v)C^* e^{-mgz/kT} dz,$$

onde $P(v)$ é a distribuição de Maxwell-Boltzmann obtida anteriormente. Como a integral desta função em todo o espaço tem que ser igual a um, então:

$$C^* \int_0^\infty e^{-mgz/kT} dz = 1,$$

$C^* = \frac{mg}{kT}$ e $f(z) = \frac{mg}{kT} e^{-mgz/kT} \equiv$ função distribuição das moléculas em função da altura z .

Note que a distribuição depende da massa das partículas do gás, dada uma temperatura, e que a quantidade de partícula decresce exponencialmente com a altura. Para $z = 0 \Rightarrow f(z = 0) = f(0) = mg/kT$.

Portanto, a **Lei das Atmosferas** é dada por:

$$f(z) = f(0)e^{-mgz/kT}.$$