

Hoje: Consequência da Lei de Equipartição de Energia (L.E.E.)

14/05/21

No modelo de gás ideal ($E_{\text{pot}} = 0$), então a energia mecânica é

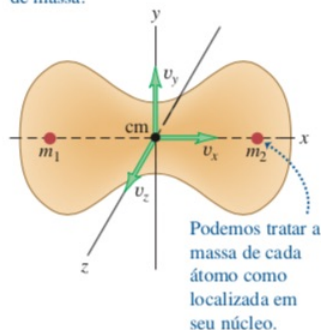
$$E = U = E_{\text{cin}} = \frac{\nu}{2} N k T \quad \text{onde } \nu = \text{graus de liberdade} \quad \text{energia na termodinâmica} \quad U(N, T)$$

- gás monoatômico: $\nu = 3$ (liberdade translacional nos 3 eixos: x, y e z).
- gás diatômico: $\nu = 5$ (3 translacionais + 2 rotacionais)

Figura 18.18 Movimentos de uma molécula diatômica.

(a) Movimento translacional.

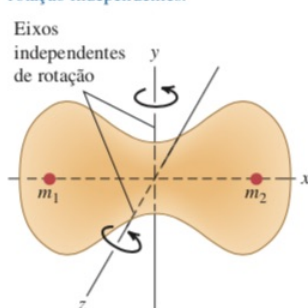
A molécula se move como um todo; sua velocidade pode ser descrita como os componentes x, y e z de seu centro de massa.



$$\nu = 3$$

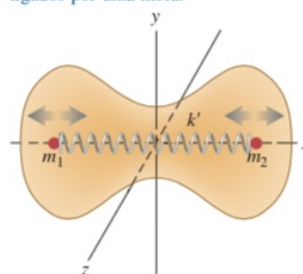
(b) Movimento rotacional. A molécula gira ao redor de seu centro de massa.

Essa molécula tem dois eixos de rotação independentes.



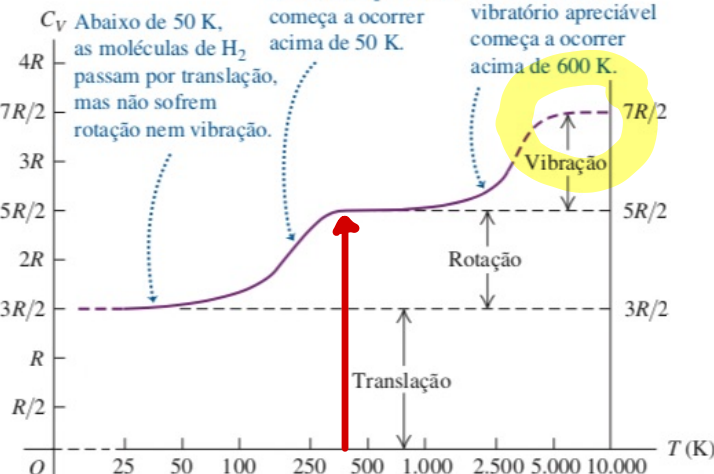
$$\nu = 3 + 2 = 5 \quad \text{rígido}$$

(c) Movimento vibratório. A molécula oscila como se os núcleos estivessem ligados por uma mola.



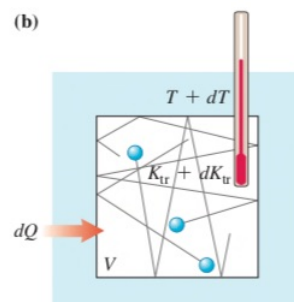
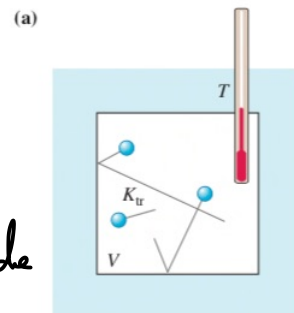
$$\nu = 3 + 2 + 2 = 7 \quad \text{flexível}$$

Figura 18.19 Valores experimentais de C_V , o calor específico molar a volume constante, para o gás hidrogênio (H_2). A temperatura é representada em escala logarítmica.



temperatura ambiente

Figura 18.17 (a) Um volume fixo V de um gás ideal monoatômico. (b) Quando uma quantidade de calor dQ for fornecida ao gás, a energia cinética translacional total cresce por $dK_{\text{tr}} = dQ$, e a temperatura aumenta por $dT = dQ / n C_V$.



$$dQ = dU$$

para $V = \text{const.}$

$$dQ = C dT$$

$$\hookrightarrow dU = C_V dT$$

$$\frac{dU}{dT} = C_V = n c_V$$

Pela L.E.E.

$$dU = \frac{\nu}{2} N k dT$$

$$\frac{dU}{dT} = \frac{\nu}{2} N k = \frac{\nu}{2} n R$$

$$\text{Então } C_V = \frac{\nu R}{2}$$

- gás poliatômico rígido:
 $\nu = 6$ (3 translacionais + 3 rotacionais)

Então $C_V = \frac{3}{2}R$ (monoatômico)

$$C_V = \frac{3}{2}(8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 12,47 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_V = \frac{5}{2}R \text{ (diatômico)}$$

$$C_V = \frac{5}{2}(8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 20,79 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_V = \frac{6}{2}R = 3R \text{ (poliatômico)}$$

$$C_V = (3)(8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 24,9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

TABELA 18.1 Calores específicos molares de gases.

Tipo de gás	Gás	C_V (J/mol · K)
Monoatômico	He	12,47
	Ar	12,47
Diatômico	H ₂	20,42
	N ₂	20,76
	O ₂	20,85
	CO	20,85
Poliatômico	CO ₂	28,46
	SO ₂	31,39
	H ₂ S	25,95

Q18.15 Se a pressão de um gás monoatômico ideal é aumentada enquanto o número de moles é mantido constante, o que acontece com a energia cinética translacional média de um átomo do gás? É possível variar o volume e a pressão de um gás ideal *ao mesmo tempo* e manter constante a energia cinética translacional média dos átomos? Explique.

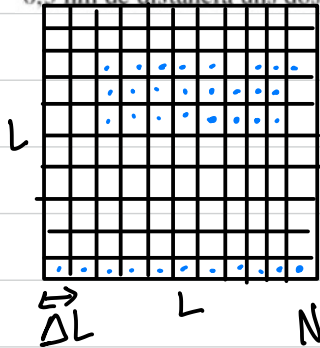
mono atômico $\frac{U}{N} = \frac{3}{2}kT$

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

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \Rightarrow \uparrow P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overset{\text{const}}{\langle E_c \rangle} \Rightarrow \uparrow P \downarrow V = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

- A energia cinética média de cada átomo deve aumentar também.
- Sim, é possível variar P e V mantendo a energia cinética média constante, desde que o produto PV fique constante.

18.26 •• Quão próximas umas das outras estão as moléculas de um gás? Considere um gás ideal a 27 °C e 1,00 atm de pressão. Imagine que as moléculas sejam, em média, uniformemente espaçadas, cada molécula ocupando o centro de um pequeno cubo. (a) Qual é o comprimento da aresta desse cubo, supondo que os cubos adjacentes se toquem, mas não se superponham? (b) Como essa distância se compara ao diâmetro de uma molécula típica? (c) Como essa separação se compara ao espaçamento dos átomos em sólidos, que costumam estar a 0,3 nm de distância uns dos outros?



$$T = 27^\circ\text{C} = 300\text{K} \quad k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

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

$$PV = NkT \quad \frac{P}{kT} = \frac{N}{V}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{10^5}{1,38 \times 10^{-23} \times 300} = 2,4 \times 10^{25} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3}$$

Assumir que temos 1 mol $\Rightarrow N = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas

$$V = \frac{6,02 \times 10^{23}}{2,4 \times 10^{25}} = 0,025 \text{ m}^3 \Rightarrow V = L^3 \Rightarrow L = \sqrt[3]{V} = 0,3 \text{ m}$$

$$N_x = \sqrt[3]{N} = 8,4 \times 10^7 \text{ moléculas} \quad N_x = \frac{L}{\Delta L} = \frac{0,3 \text{ m}}{8,4 \times 10^7} = 35,7 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

$$\Delta L = 3,57 \text{ nm}$$

b) diâmetro típico de um molécula $d \approx 1-3 \text{ \AA} \approx 0,1-0,3 \text{ nm}$

c) Esta distância é cerca de 10 vezes maior que a distância entre os átomos de um sólido. Cerca de 10 vezes maior que o tamanho da molécula.

18.33 •• A massa molar do oxigênio (O_2) é 32,0 g/mol. (a) Qual é a energia cinética translacional média de uma molécula de oxigênio a uma temperatura de 300 K? (b) Qual é o valor médio do quadrado de sua velocidade? (c) Qual é sua velocidade quadrática média? (d) Qual é o momento linear de uma molécula de oxigênio deslocando-se com essa velocidade? (e) Suponha que a molécula de oxigênio deslocando-se com essa velocidade choque-se de um lado para o outro entre as paredes opostas de um recipiente cúbico com aresta de 0,10 m. Qual é a força média exercida pelo gás sobre uma das paredes do recipiente? (Suponha que a velocidade da molécula seja ortogonal aos lados com os quais ela colide.) (f) Qual é a força média por unidade de área? (g) Quantas moléculas de oxigênio deslocando-se com essa velocidade seriam necessárias para produzir uma pressão média de 1 atm? (h) Calcule o número de moléculas de oxigênio que realmente estão contidas em um recipiente desse tamanho a 300 K e à pressão atmosférica. (i) Sua resposta do item (h) deve ser três vezes maior que sua resposta do item (g). Qual é a origem dessa discrepância?

molécula diatômica $\nu = 5$

$$m_{\text{O}_2} = 32 \text{ g/mol} \quad T = 300 \text{ K}$$

$$\langle E_c \rangle = \frac{5}{2} kT = \frac{5}{2} \times 1,38 \times 10^{-23} \times 300$$

$$\text{a) } \langle E_c \rangle = 1,0 \times 10^{-20} \text{ J}$$

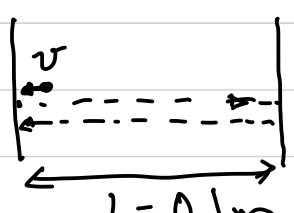
$$\text{b) } \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \therefore \langle v^2 \rangle = \frac{2 \langle E_c \rangle}{m}$$

$$m = \frac{m_{\text{O}_2}}{N_A} = \frac{32 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5,32 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2 \times 1,0 \times 10^{-20}}{5,3 \times 10^{-26}} = 3,8 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

$$c) v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3,8 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2} = \underline{614,3 \text{ m/s}}$$

$$d) p = m v = 5,32 \times 10^{-26} \times 614,3 = \underline{3,3 \times 10^{-23} \text{ kg m/s}}$$

e)  $F_x = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ e $v_x = \frac{\Delta x}{\Delta t} \Rightarrow \Delta t = \frac{2L}{v_x}$

$$F = \frac{2m v_x}{2L/v} = \frac{m v_x^2}{L} = \frac{5,3 \times 10^{-26} \times 3,8 \times 10^5}{0,1}$$

$$\underline{F_x = 2,0 \times 10^{-19} \text{ N}}$$

$$f) \frac{F_x}{A} = \frac{2,0 \times 10^{-19}}{(0,1)^2} = \underline{2 \times 10^{-17} \text{ Pa}}$$

$$g) P_x = \sum P_i = N P_i$$

$$10^5 \text{ Pa} = N \cdot 2 \times 10^{-17} \text{ Pa}$$

$$N_x = \frac{10^5}{2 \times 10^{-17}} = \underline{5 \times 10^{21} \text{ molécula}}$$

h) $V = L^3 = (0,1)^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
 $P = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$
 $T = 300 \text{ K}$

$$PV = NkT \therefore N = \frac{PV}{kT}$$

$$N_{\text{total}} = \frac{10^5 \times 10^{-3}}{1,38 \times 10^{-23} \times 300} = \underline{2,4 \times 10^{22} \text{ moléculas}}$$

i) Na caixa $\frac{1}{3}$ das moléculas se movem no eixo x devido ao espaço ser isotrópica. Adicionalmente das moléculas que se movem no eixo x só a metade está indo na direção de uma das paredes. Assim

$$\frac{N_{\text{total}}}{6} \approx N_x$$

18.38 •• Recipientes totalmente rígidos contêm n moles de gás ideal, sendo um o hidrogênio (H_2) e outro o neônio (Ne). Se são necessários 300 J de calor para aumentar a temperatura do hidrogênio em $2,50^\circ\text{C}$, em quantos graus dessa mesma quantidade de calor elevará a temperatura do neônio?

18.40 •• (a) Calcule o calor específico a volume constante do vapor d'água, supondo uma molécula triatômica linear com três graus de liberdade de translação e três graus de liberdade de rotação, e que o movimento de vibração não contribua. A massa molar da água é $18,0 \text{ g/mol}$. (b) O calor específico real do vapor d'água em pressões baixas é $2.000 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$. Compare esse valor com sua resposta e comente a respeito do papel real desempenhado pelo movimento vibratório.