



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

**LIVROS:** 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, 6ª Ed., LTC

## **INTRODUÇÃO À MECÂNICA ESTATÍSTICA**

Já vimos estatística: 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 anteriores que não podemos esquecer:

Usando a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann  $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$ , 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 ( $E = K = \frac{1}{2}mv^2$ ) na distribuição de Maxwell-Boltzmann chegamos a distribuição de energia de Boltzmann  $f(E) = A E^{1/2} e^{-E/kT}$ , 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  $E_{mp} = \frac{1}{2}kT$ .

### **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:  $\Delta U$  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  $\ell$ , 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).

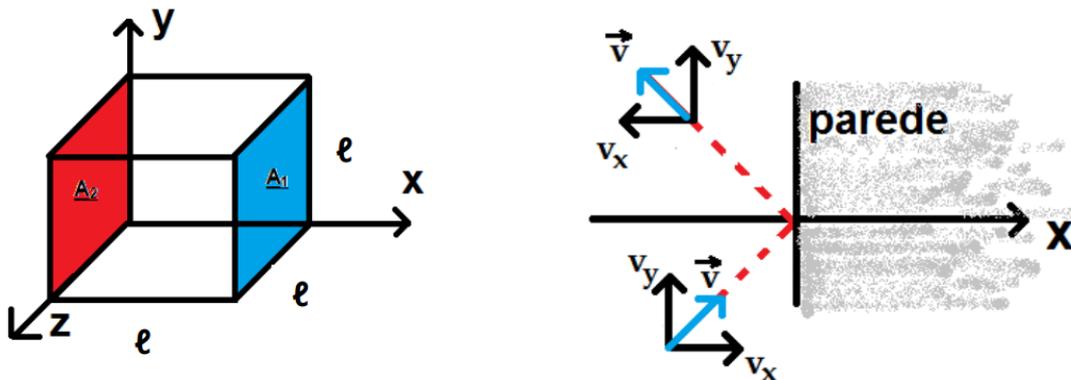


Ilustração da colisão de uma partícula na parede de um recipiente.

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. =  $1,66 \times 10^{-27}$  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  $1 \text{ km/s}$ ). 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  $\Delta t$  qualquer.



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

586 | CAPÍTULO 17

### 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  $\lambda$  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:

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

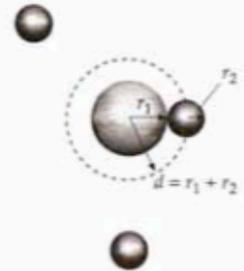
Esse cálculo do livre caminho médio supõe que todas as moléculas do gás, menos uma, estejam estacionárias, o que não é uma situação realística. Quando o movimento de todas as moléculas é levado em conta, a expressão correta para o livre caminho médio é dada por

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

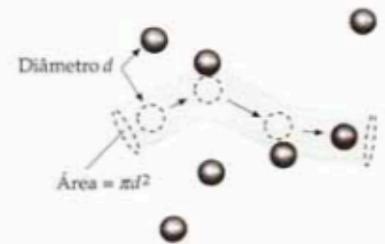
#### LIVRE CAMINHO MÉDIO DE UMA MOLÉCULA

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

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



**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.

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

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

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.

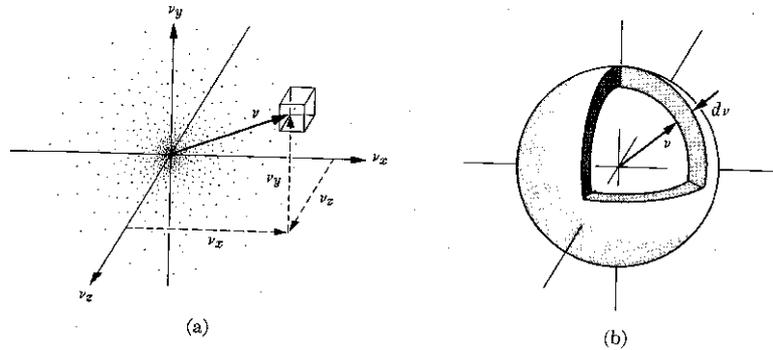
Observe que até o momento apenas o valor médio da velocidade quadrática ofereceu as informações possíveis sobre os sistemas. Entretanto para saber todas as informações do sistema é necessário conhecer a função de densidade de probabilidade da velocidade e para isso é necessário mostrar como Maxwell chegou a essa distribuição.

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

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  $\Rightarrow f(v_x)dv_x = f(v_y^2)dv_y = f(v_z^2)dv_z$ , 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  $P(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)dv_xdv_ydv_z$ .
- 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,  $P(v_x, v_y, v_z) = P(v, 0, 0) = f(v^2)f(0)f(0)dv_xdv_ydv_z = Af(v^2)dv_xdv_ydv_z$ , 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 do Enge

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

É fácil perceber que a função exponencial satisfaz a equação a cima e a hipótese 1:

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

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

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



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

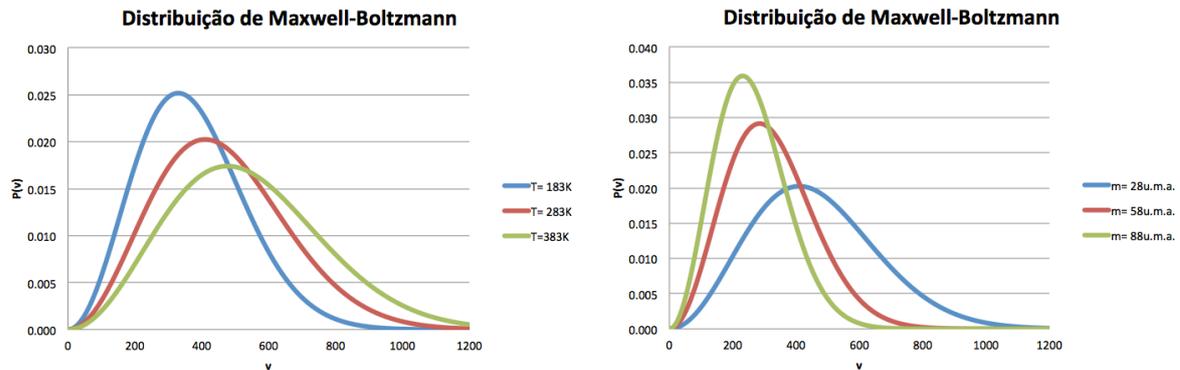


Ilustração da Distribuição de Maxwell-Boltzmann para: o mesmo gás com diferentes temperaturas (esquerda) e para gases com partículas de massas diferentes a mesma temperatura (direita).

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  $dE = mv dv$ ):

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

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:

$$f(x)f(y)f(z)f(v_x)f(v_y)f(v_z)dx dy dz dv_x dv_y dv_z = f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)d\Gamma = f(\Gamma)d\Gamma \\ = C e^{-E(\Gamma)/kT} d\Gamma.$$

onde  $C$  é a constante de normalização e  $\Gamma$  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 a densidade de probabilidade para um sistema de  $N$  partículas com energia  $E$  é

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



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:

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

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

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

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 EQUÍPARTIÇÃO

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.

O teorema da equipartição 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 equipartição 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 equipartição 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 equipartição será válido.

CONDIÇÕES PARA A VALIDADE DO TEOREMA DA EQUÍPARTIÇÃO

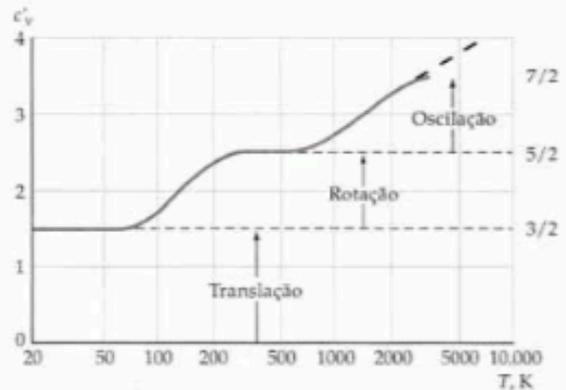


FIGURA 18-17 Dependência com a temperatura da capacidade térmica molar do  $H_2$ . (A curva é qualitativa nas regiões onde  $c_v$  está variando.) Noventa e cinco por cento das moléculas de  $H_2$  são dissociadas em hidrogênio atômico a 5000 K.

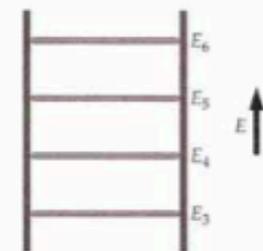


FIGURA 18-18 Diagrama de níveis de energia. Um sistema ligado pode ter apenas certas energias discretas.

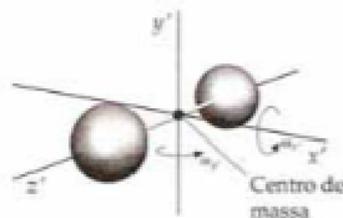


FIGURA 18-19 Modelo de háltere rígido para uma molécula diatômica.



620 | CAPÍTULO 18

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

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

onde  $I$  é o momento de inércia da molécula,  $\omega$  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

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

onde

$$E_{\text{vr}} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad 18-31$$

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 equipartição sejam válidos. Vamos definir uma temperatura crítica  $T_c$  como

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

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 equipartição 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 equipartição falhem. Vamos estimar  $T_c$  para alguns casos de interesse.

1. Rotação de  $\text{H}_2$  em torno de um eixo que passa pelo centro de massa perpendicularmente à linha que une os átomos de  $\text{H}$  (Figura 18-19): O momento de inércia de  $\text{H}_2$  em relação ao eixo é

$$I_{\text{H}} = 2M_{\text{H}}\left(\frac{r_s}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}M_{\text{H}}r_s^2$$

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

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

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. Conseqüentemente, 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

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

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,  $\varepsilon_0$ . 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  $\varepsilon_0$  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:

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



**Exercícios :**

1) O centro local de controle ambiental quer saber mais sobre o monóxido de carbono (CO) e como ele se espalha em uma sala. Você deve (a) calcular o livre caminho médio de uma molécula de CO e (b) estimar o tempo médio entre colisões e o número de colisões/s. A massa molar do CO é 28 g/mol. Suponha que a molécula de CO viaja no ar a 300K e a 1atm e que o diâmetro é de  $3,75\text{Å}$  tanto para o CO como para as outras moléculas do ar. (Resp: (a)  $6,54 \times 10^{-8}\text{m}$ , (b)  $1,27 \times 10^{-10}\text{s}$  e  $7,87 \times 10^9$  colisões/s.)

2) Determine a energia cinética total de translação das moléculas de 1 L de gás de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) a uma temperatura de  $0^\circ\text{C}$  e a uma pressão de 1atm

3) Os atuais equipamentos de vácuo podem atingir pressões tão baixas quanto  $7 \times 10^{-11}\text{Pa}$ . Seja uma câmara de vácuo contendo hélio (He) a esta pressão e à temperatura ambiente (300K). Estime o livre caminho médio e o número de colisões/s para o hélio nesta câmara.

4) Ao nível do mar, a composição volumétrica da atmosfera é 21% de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e 78% de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Há sempre 1% de outros gases, principalmente argônio (Ar). Suponha (embora não seja uma boa aproximação!) que a temperatura do ar não variasse com a altitude e que seu valor fosse  $10^\circ\text{C}$  e que a composição dos outros gases permanece em 1% independentemente da altitude. Nesse caso, qual seria a composição volumétrica da atmosfera a 10 km de altitude? (Resp:  $[\text{O}_2] = 18,4\%$ ,  $[\text{N}_2] = 80,6\%$ .)

5) Calcule o valor mais provável da velocidade e a velocidade quadrática média dos gases de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e Ar considerando uma temperatura média da atmosfera de  $10^\circ\text{C}$ .

Compare esses valores com as velocidades de escape da Terra  $v_e = \sqrt{\frac{2GM_T}{r}}$  no nível do mar e a 10km de altitude.

(Resp: a velocidade média para  $\text{N}_2$  é 462,6 m/s, para  $\text{O}_2$  é 432,7 m/s e para Ar é 387,2 m/s, onde  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ ; velocidade mais provável para  $\text{N}_2$  é 409,9 m/s, para  $\text{O}_2$  é 383,5 m/s e para Ar é 343,2 m/s, onde  $v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$  e velocidade quadrática média para  $\text{N}_2$  é 502,1 m/s, para  $\text{O}_2$  é 469,6 m/s e para Ar é 420,3 m/s, onde  $v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ . A velocidade de escape no nível do mar é 11155 m/s e a 10 km.)

6) Um feixe molecular de oxigênio contendo  $10^{10}$  moléculas/ $\text{cm}^3$ , com velocidade média de 500 m/s, incide sobre uma placa com um ângulo de  $30^\circ$  com a normal da placa. Calcule a pressão exercida pelo feixe sobre a placa, supondo as colisões elásticas. (Resp:  $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ .)

7) Uma caixa cúbica de 1,0 cm de aresta contém ar ( $\rho = 1,2\text{ g/m}^3$ ) à pressão



atmosférica ( $1 \text{ atm} \cong 10^5 \text{ Pa}$ ) e temperatura de  $22^\circ\text{C}$ . Estime o número de colisões moleculares por segundo nas paredes da caixa.

(Resp:  $10^{25}$  colisões/s, assumindo que  $\langle v \rangle \cong v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  pois esse não é um cálculo exato, mas apenas uma estimativa.)

8) O diâmetro efetivo de uma molécula de  $\text{CO}_2$  é de cerca de  $4,6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ . (a) Qual é o livre caminho médio dessa molécula a temperatura de  $298\text{K}$  e pressão de  $1 \text{ atm}$ ? (b) Qual é a frequência de colisões moleculares nesse sistema gasoso? (Resp: (a)  $4,4 \times 10^{-6} \text{ cm}$ , (b)  $9,4 \times 10^9$  colisões/s.)

9) O livre caminho médio em Hélio ( $\text{He}$ ) gasoso é de  $1,86 \times 10^{-5} \text{ cm}$  quando sua densidade é de  $0,169 \text{ kg/cm}^3$  a pressão atmosférica. (a) Calcule a temperatura que se encontra esse gás. (b) Calcule o diâmetro efetivo de um átomo de  $\text{He}$ . (Resp: (a)  $15^\circ\text{C}$ , (b)  $2,2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ .)

10) Uma pessoa embriagada anda cambaleando com um movimento muito parecido com um movimento Browniano em 1D com a probabilidade de dar um passo para direita de 0,55. Considere que cada passo dessa pessoa tem cerca de  $1 \text{ m}$  e dura cerca de  $4 \text{ s}$  (a) Qual é a posição média desta pessoa após 100 e 1000 passos? (b) Qual o coeficiente de difusão desse movimento? (c) Quanto tempo essa pessoa demoraria para percorrer  $1 \text{ km}$  com esse movimento e com um movimento uniforme?

11) Considere um sistema constituído por 5 partículas independentes ( que não interagem entre si), em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura  $T$ . Cada uma destas partículas  $i$  pode assumir um valor de energia  $E_i = n_i \epsilon_0$  onde  $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Note que a energia total do sistema é a soma da energia de cada partícula,  $E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$ . (a) Determine (e construa a tabela) dos arranjos possíveis para a energia total de cada nível. (b) Determine a degenerescência de cada estado (número de possibilidades com mesma energia total), ou seja o número de microestados  $\Omega(E_i)$ . (c) Determine a correspondente função de partição  $Z$  do sistema. (d) Mostre, em um mesmo gráfico, a forma das curvas correspondentes à  $P(E_i)$ ,  $\Omega(E_i)$ ,  $P_i(E_i) = P(E_i)\Omega(E_i)$ . (Resp: (b)  $\Omega(n\epsilon_0) = (n+4)!/n!4!$ , (c)  $Z = (1 - e^{-\beta\epsilon_0})^{-5}$ .)

12) Considere um sistema de  $N$  partículas, em que cada partícula pode ter somente dois estados acessíveis, um com energia  $0$  e outro com energia  $\epsilon$ . A energia total das  $N$  partículas pode ser escrita da seguinte forma:  $E = \sum_{i=1}^N n_i \epsilon$ , onde  $n_i = 0, 1$ . (a) Determine a função de partição deste sistema, (b) Calcule a energia interna a partir da função de partição,  $\langle E \rangle = U = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$ . (c) Escreva a expressão para a energia livre de Helmholtz ( $F$ ) a partir da função de partição,  $F = -kT \ln Z$ . (d) Calcule a entropia do sistema a partir da energia livre de Helmholtz,  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ . (Resp: (a)  $Z = (1 + e^{-\beta\epsilon})^N$ , (b)

$U = \frac{N\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}$ , (c)  $F = -NkT \ln(1 + e^{-\beta\epsilon})$ , (d)  $S = k\beta \left(\frac{N\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}\right) + Nk \ln(1 + e^{-\beta\epsilon})$ .)



Relações matemáticas importantes:  $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = (1 - x)^{-1}$

Dados:

uma unidade de massa atômica 1 u.m.a. =  $1,66 \times 10^{-27}$  kg

$m(\text{He}) = 4$  u.m.a.,  $m(\text{C}) = 12$  u.m.a.,  $m(\text{O}) = 16$  u.m.a.,  $m(\text{O}_2) = 32$  u.m.a.,  $m(\text{N}_2) = 28$  u.m.a. e  $m(\text{Ar}) = 39,95$  u.m.a.

$G = 6,67 \times 10^{-11}$  N.m<sup>2</sup>/kg<sup>2</sup>,  $M_T = 5,97 \times 10^{24}$  kg,  $R_T = 6400$  km,  $g = 9,8$  m/s

$k = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K

Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann  $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$