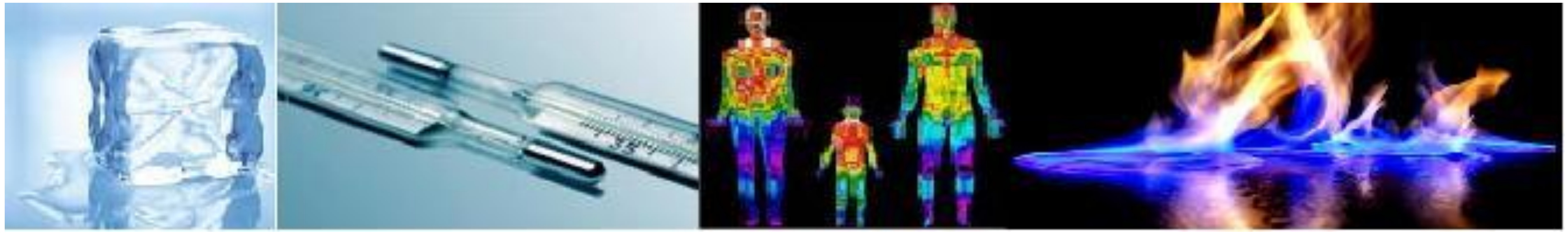
Física 2 – Ciências Moleculares

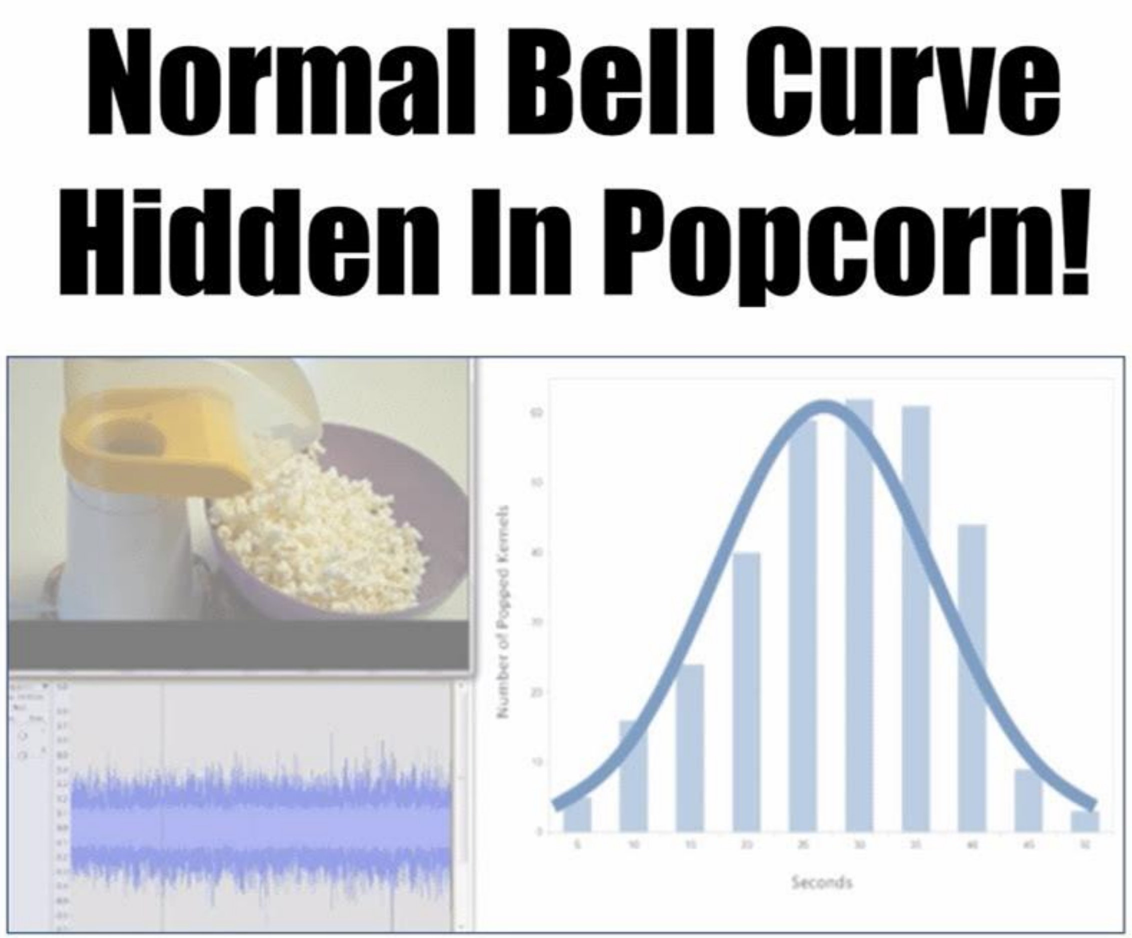


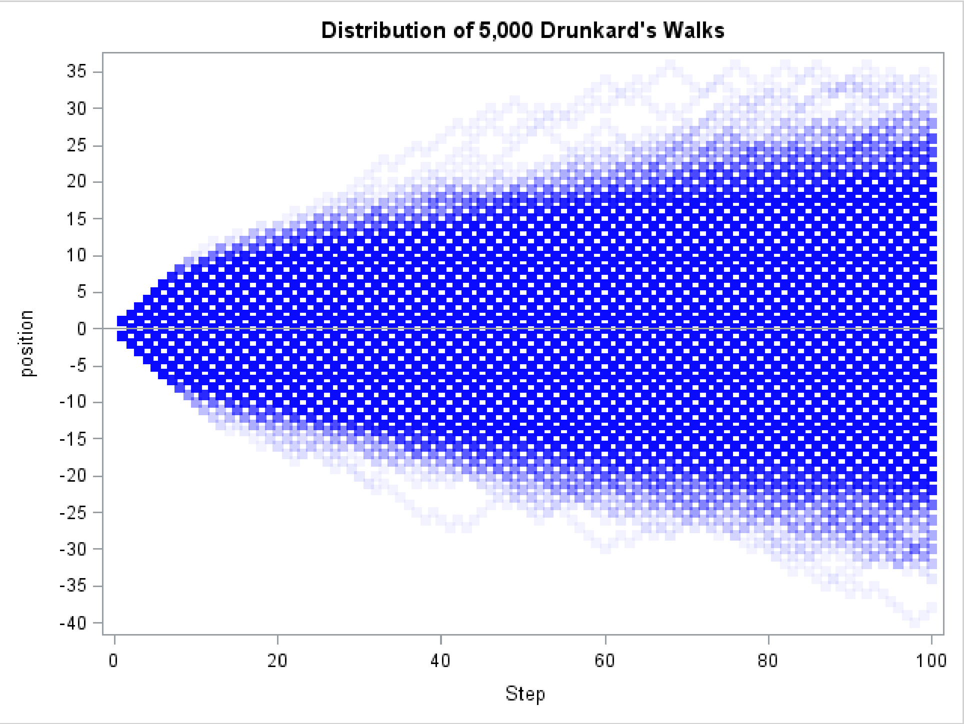
Caetano R. Miranda

AULA 34 – 10/06/2024

crmiranda@usp.br

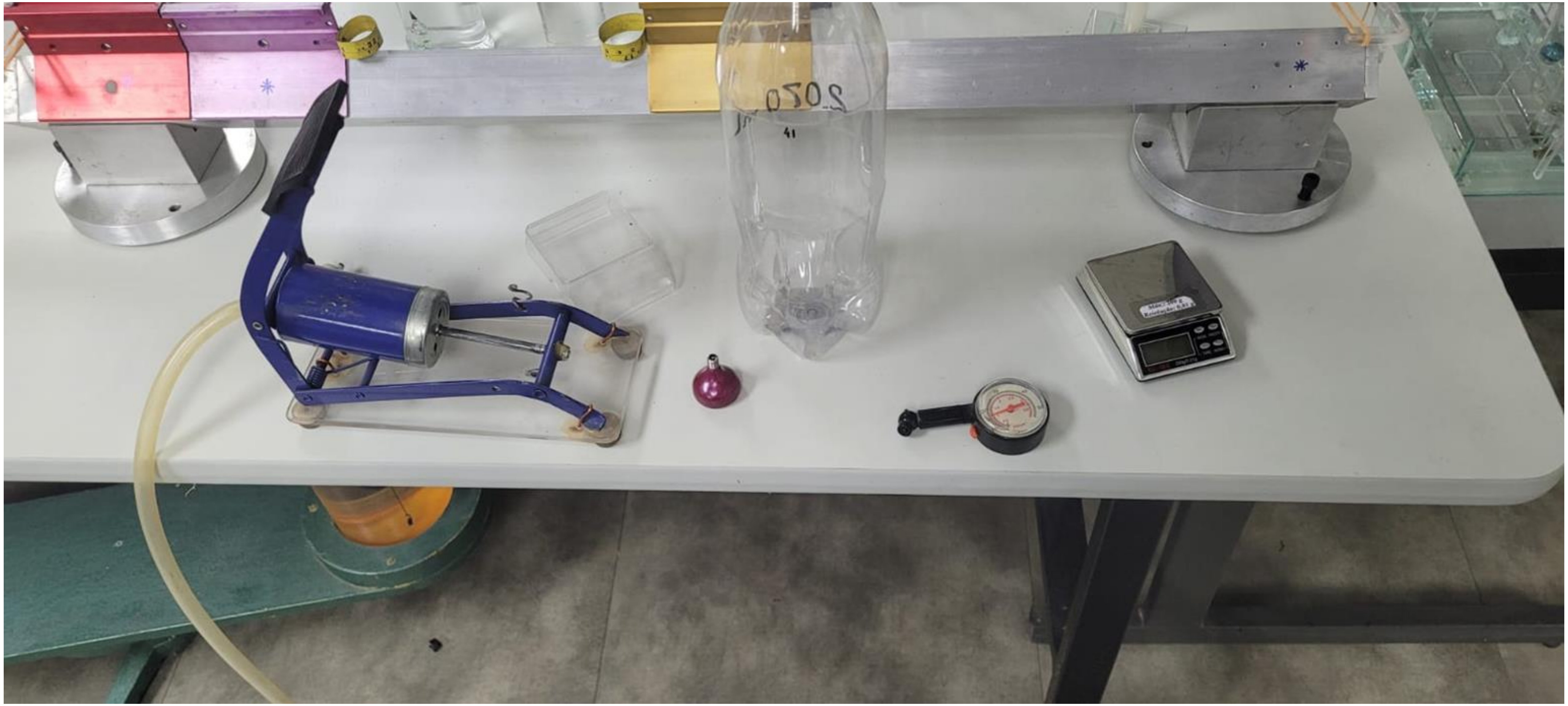
Distribuição Normal





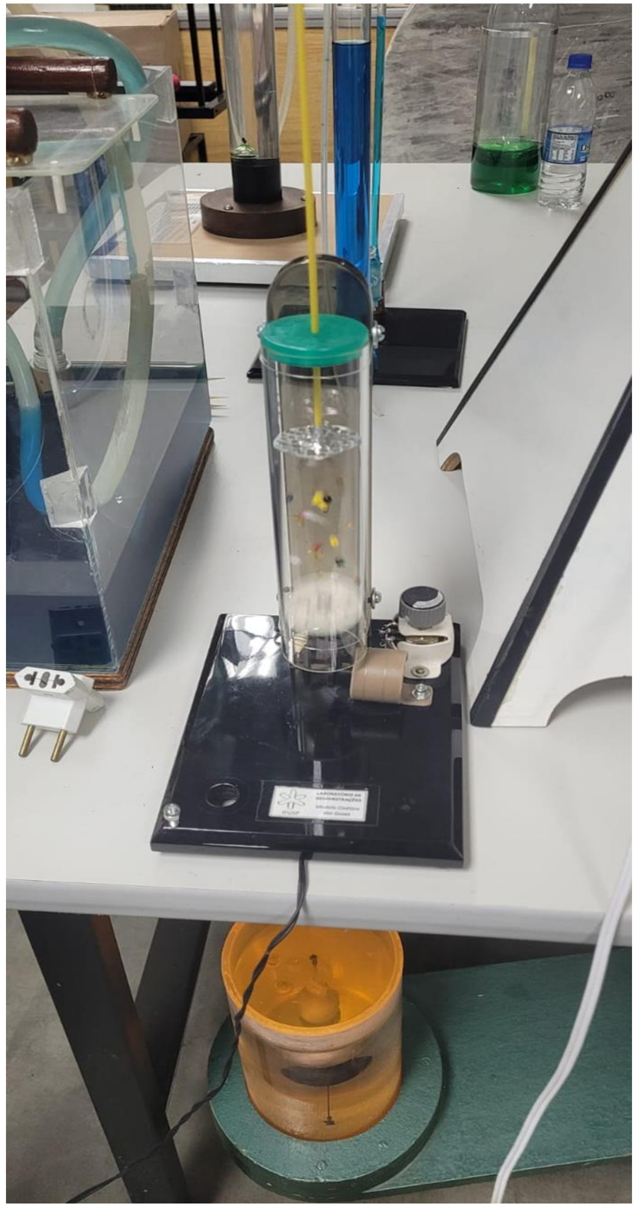
- Por que o bêbado chega em casa ?
- Por que as pipocas não estouram de uma vez ?

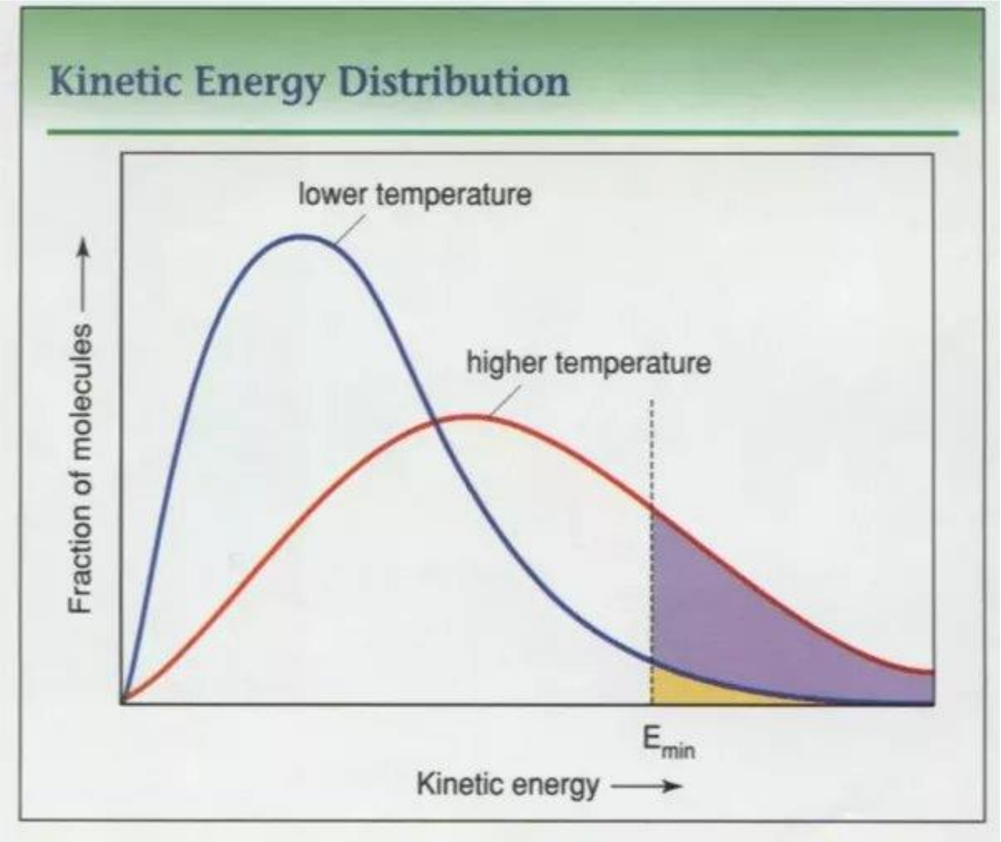
Peso do Ar (gás ideal)



~~Dada pressão, qual a massa de ar ? Por que o erro ?~~

Temperatura e Pressão





Resumo

A pressão de N moléculas de um gás ideal confinadas em um volume V é

$$P = \frac{2}{3}\left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{1}{2}m_0\overline{v^2}\right)$$

A energia cinética translacional média por molécula está relacionada com a temperatura T do gás através da expressão:

$$\frac{1}{2}m_0\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Cada grau de liberdade translacional (x,y e z) contribui com 1/2 $k_B T$ para energia associada à molécula

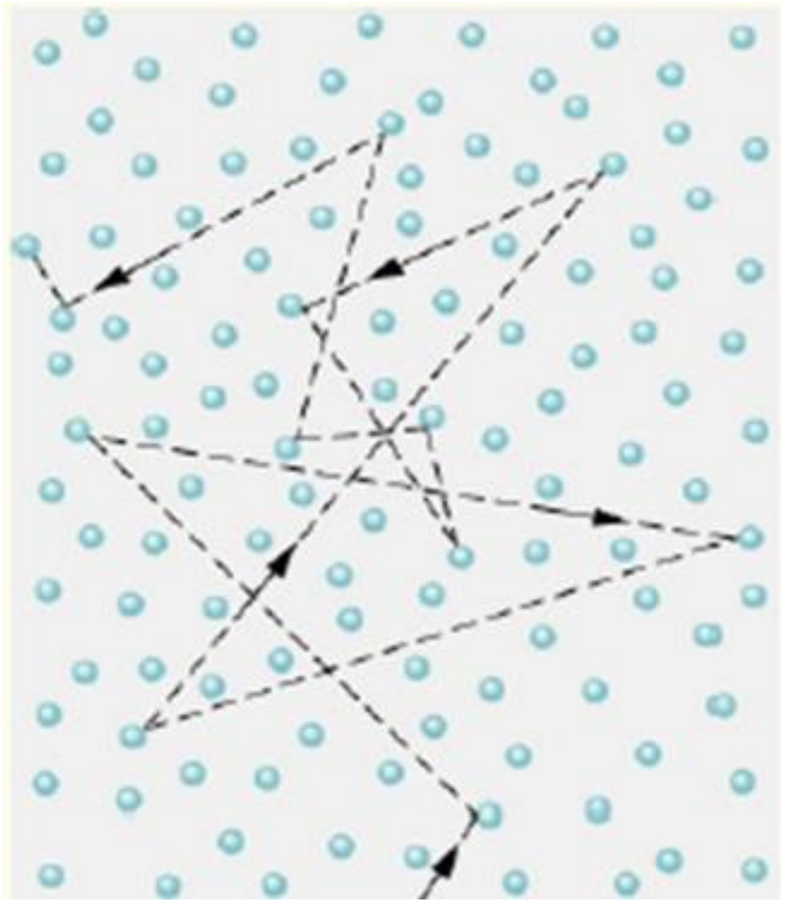
Os calores específicos molares de um gás ideal

Objetivos:

Vamos obter a partir de considerações sobre o movimento das moléculas a energia interna E_{int} de um gás ideal

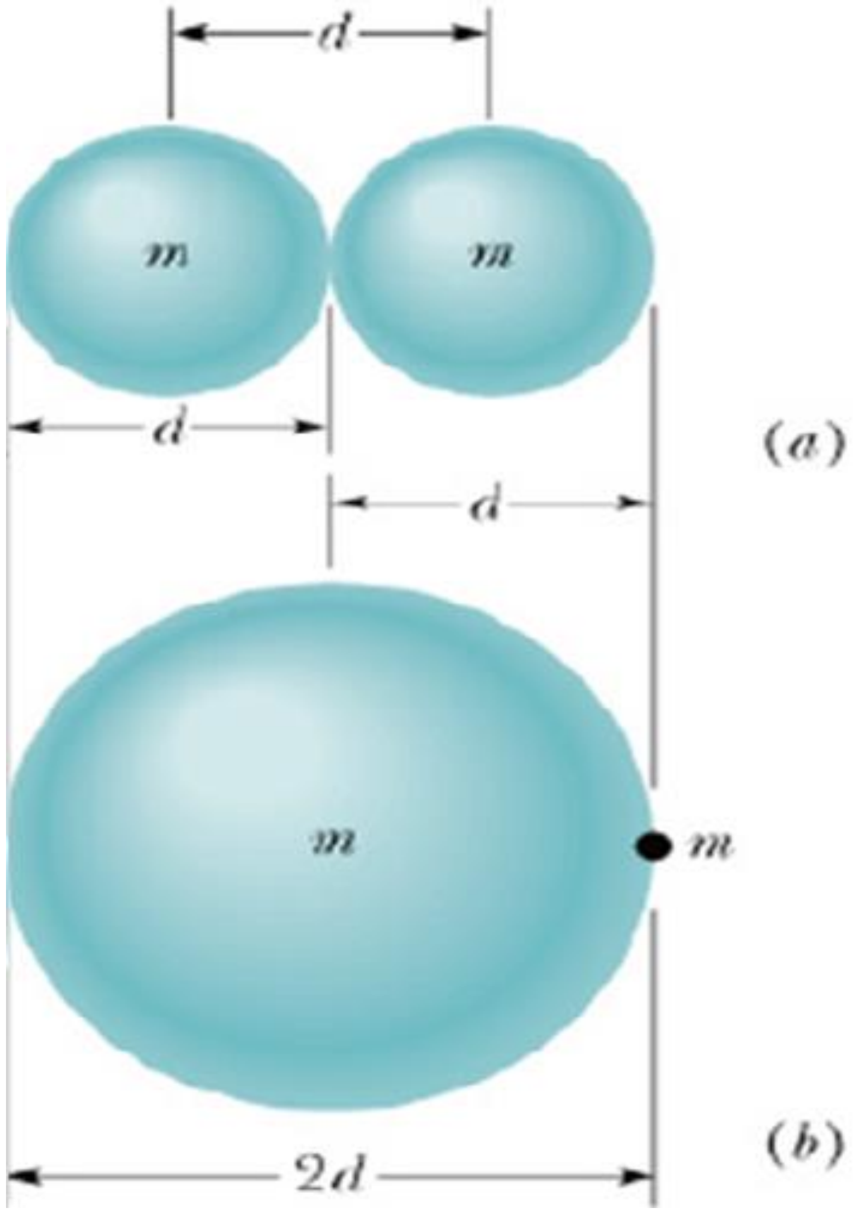
Depois usaremos essa expressão para calcular os calores específicos molares de um gás ideal

Caminho livre médio



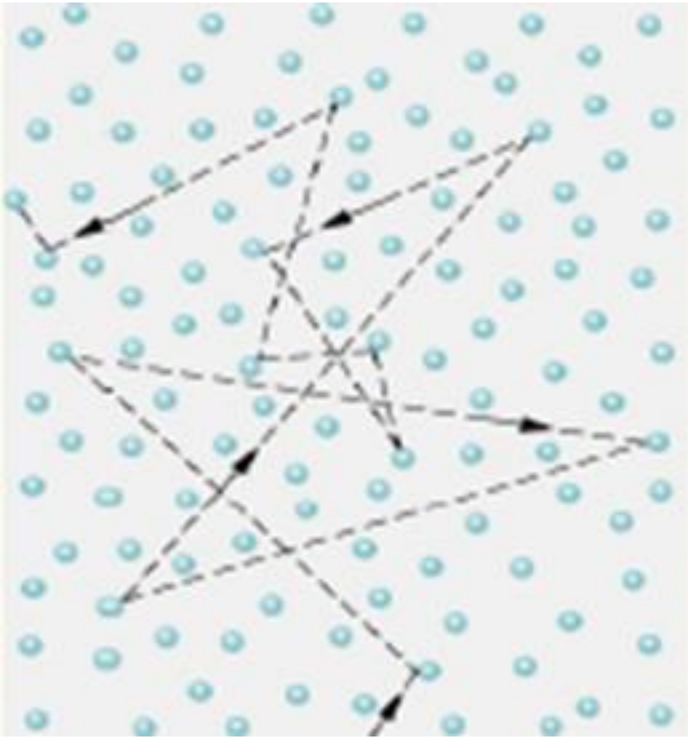
- **Modelo**
- As colisão são elásticas
- A molécula tem velocidade constante entre as colisões
- As moléculas são esféricas
- Moléculas livres.

Colisões



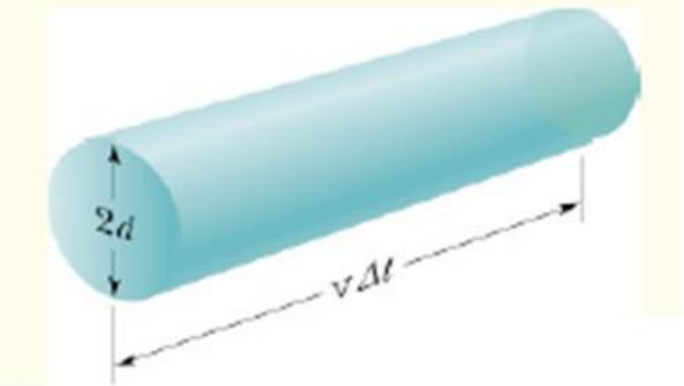
- Ocorrem quando a distância entre as moléculas é menor que d.
- Raio molecular é de d/2
- Equivalente a situação de que a nossa molécula “móvel” tem raio d (diâmetro 2d) e as “demais” moléculas são pontuais.

Colisões

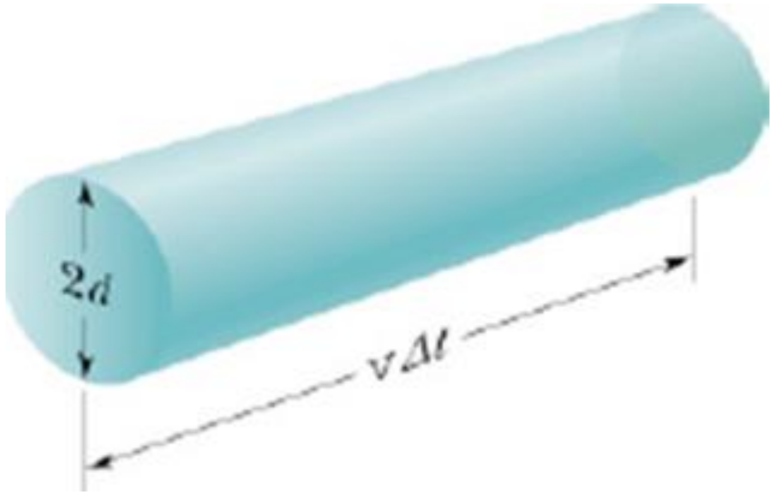


$$\frac{\text{Comprimento da trajetória durante } \Delta t}{\text{Número de colisões em } \Delta t}$$

- Comprimento da trajetória durante Δt: Dist = $v_{med}\, \Delta t$
- Número de colisões durante Δt: proporcional a densidade $\rho = N/V$
- V é o volume "ocupado" pela partícula no tempo Δt
- Este Volume é o volume do cilindro $(\pi d^2)(v_{med}\, \Delta t)$



Caminho livre médio



$$\lambda = \frac{\text{Comprimento da trajetória durante } \Delta t}{\text{Número de colisões em } \Delta t}$$

$$N_{col} = \frac{N}{V}(\pi d^2 v \Delta t)$$

$$\lambda = \frac{v\Delta t}{\pi d^2 v \Delta t N/V} = \frac{1}{\pi d^2 N/V}$$

Caminho livre médio exato

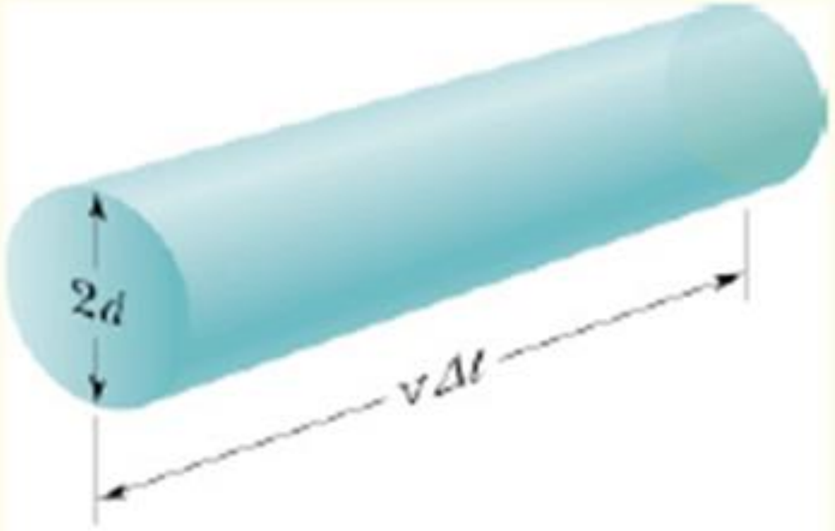
- No modelo, as outras moléculas eram estáticas

- A fórmula correta deve utilizar a ***velocidade média relativa***

- A relação entre as duas velocidades é dada por:

$$V_{rel} = \sqrt{2}\, V_{med}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N/V}$$



Distribuição de velocidades das moléculas

A velocidade média quadrática v_{rms} (v_{mq}) nos dá uma idéia geral das velocidades das moléculas de um gás a uma dada temperatura

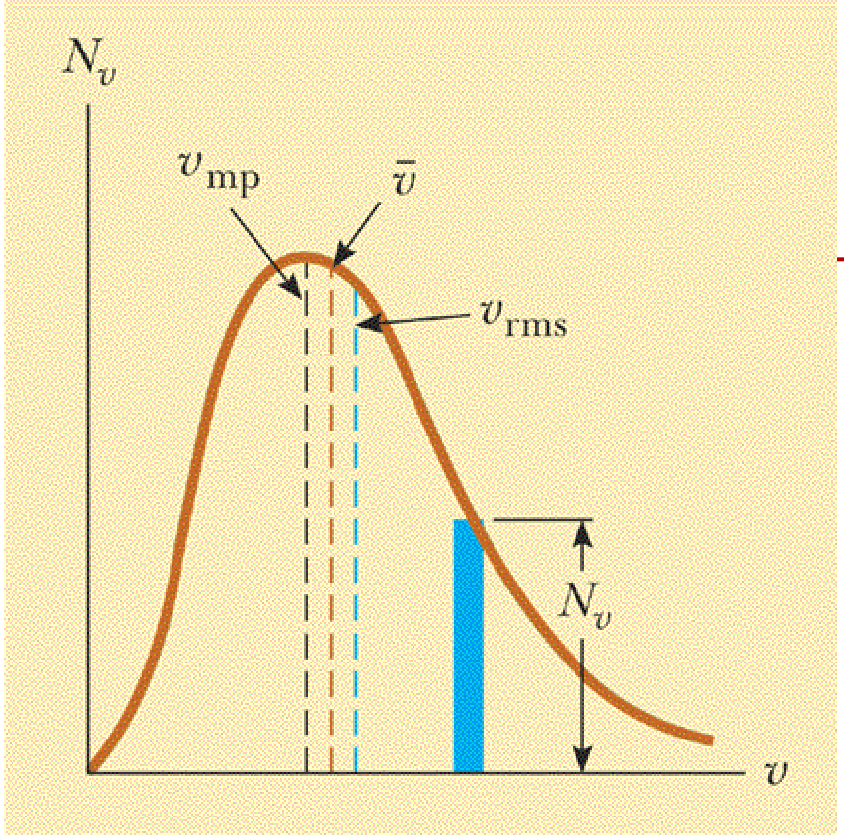
Muitas vezes queremos saber informações mais detalhadas, como:

1. *Qual é a porcentagem de moléculas com velocidade maior que v_{rms} ?*
2. *Qual é a porcentagem de moléculas com velocidade maior que o dobro de v_{rms} ?*

Para responder esse tipo de pergunta precisamos ***saber de que forma os possíveis valores de velocidades estão distribuídos pelas moléculas***

Considere um recipiente de gás cujas moléculas têm alguma distribuição das velocidades.

Suponha que queremos determinar quantas moléculas do gás tem velocidade na faixa de 400-410 m/s?



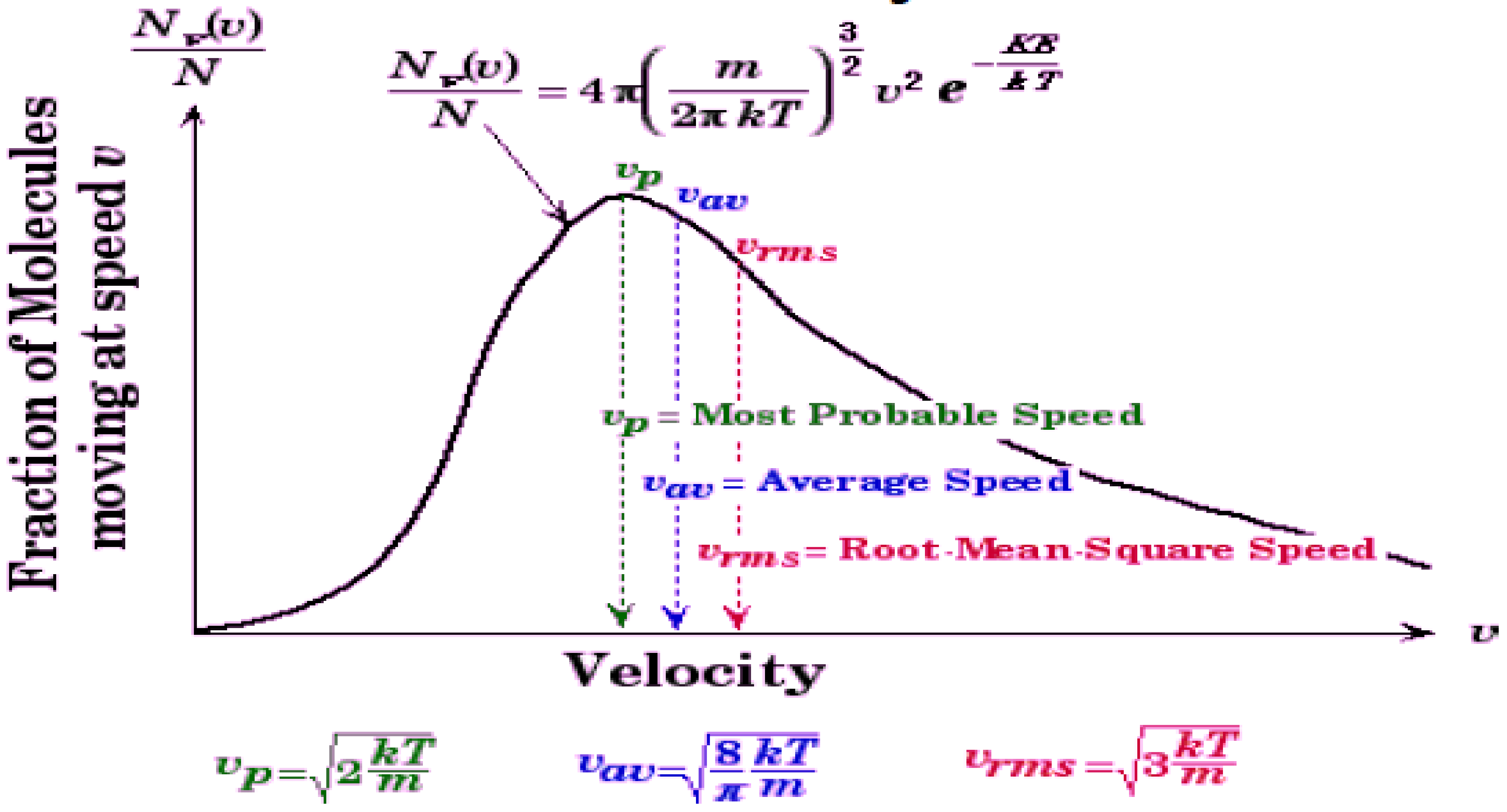
Intuitivamente esperamos que:

1. A distribuição de velocidade dependa da temperatura.
2. A distribuição de velocidades tenha pico na vizinhança de v_{rms} (poucas moléculas tenha velocidades muito menores ou muito maiores do que v_{rms})

A distribuição das velocidades das moléculas do gás em equilíbrio térmico é dada na figura acima.

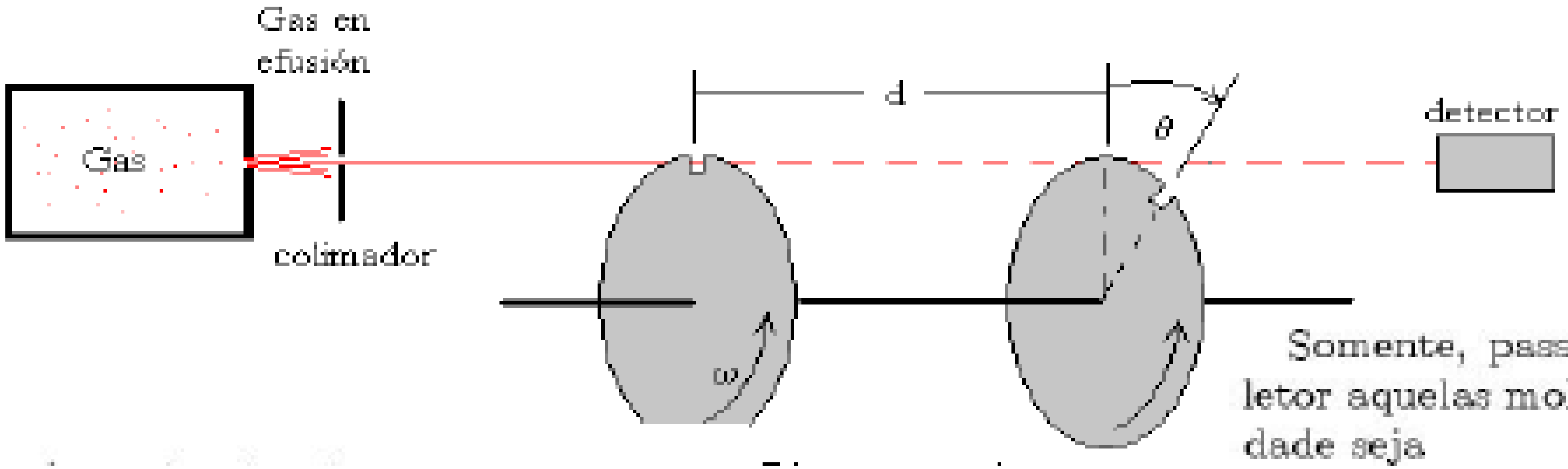
A grandeza ***N_v*** é chamada função de ***distribuição de Maxwell-Boltzmann***

Distribuição



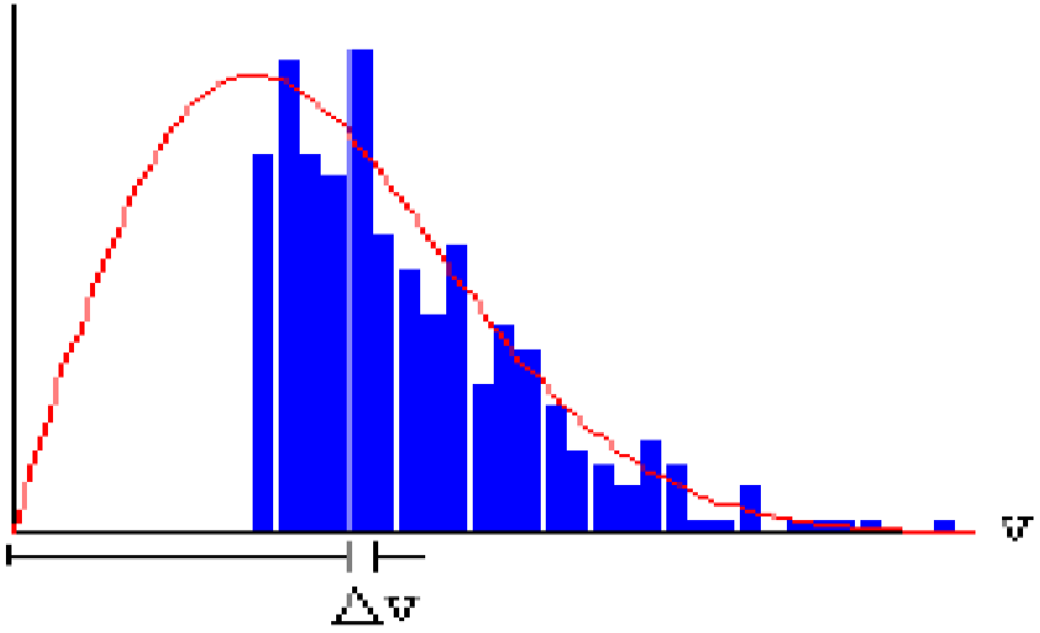
Desafio: Como medir essas velocidades ?

Uma das soluções ...

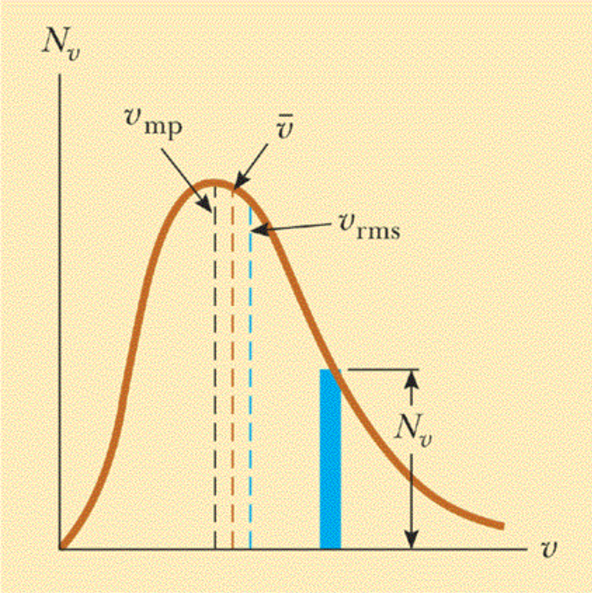


Somente, passam através do seletor aquelas moléculas cuja velocidade seja

$$v = \frac{\omega d}{\theta}$$



$$N_v = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$



onde m é a massa de uma molécula do gás , k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta

Se N for o número total de moléculas, então o número de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$ é $dN = N_v dv$

$dN = N_v dv$→

Área sob a curva – retângulo azul da figura

Note que a fração de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$

$$P(v) = \frac{N_v dv}{N} \Rightarrow P(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$

é a probabilidade de que uma molécula tenha velocidade na faixa de v e $v + dv$

Usando que $k_{B}=\frac{R}{N_a}$ e $M = mN_a$ podemos reescrever que

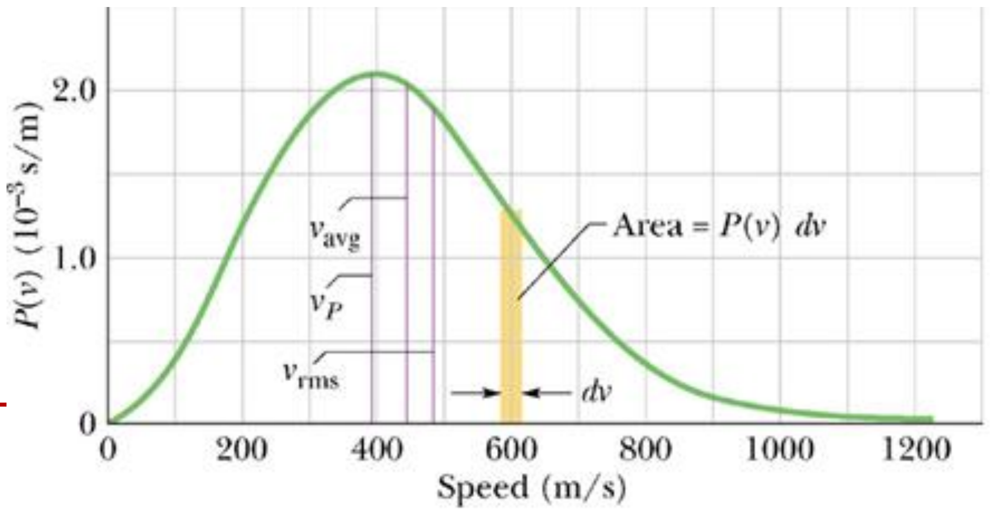
$$P(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_BT}$$

onde M é a massa molar, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura e v é a velocidade escalar da molécula.

Para uma dada velocidade v, o produto $P(v)dv$ (grandeza adimensional) é a fração de moléculas cujas velocidades estão no intervalo dv no entorno de v

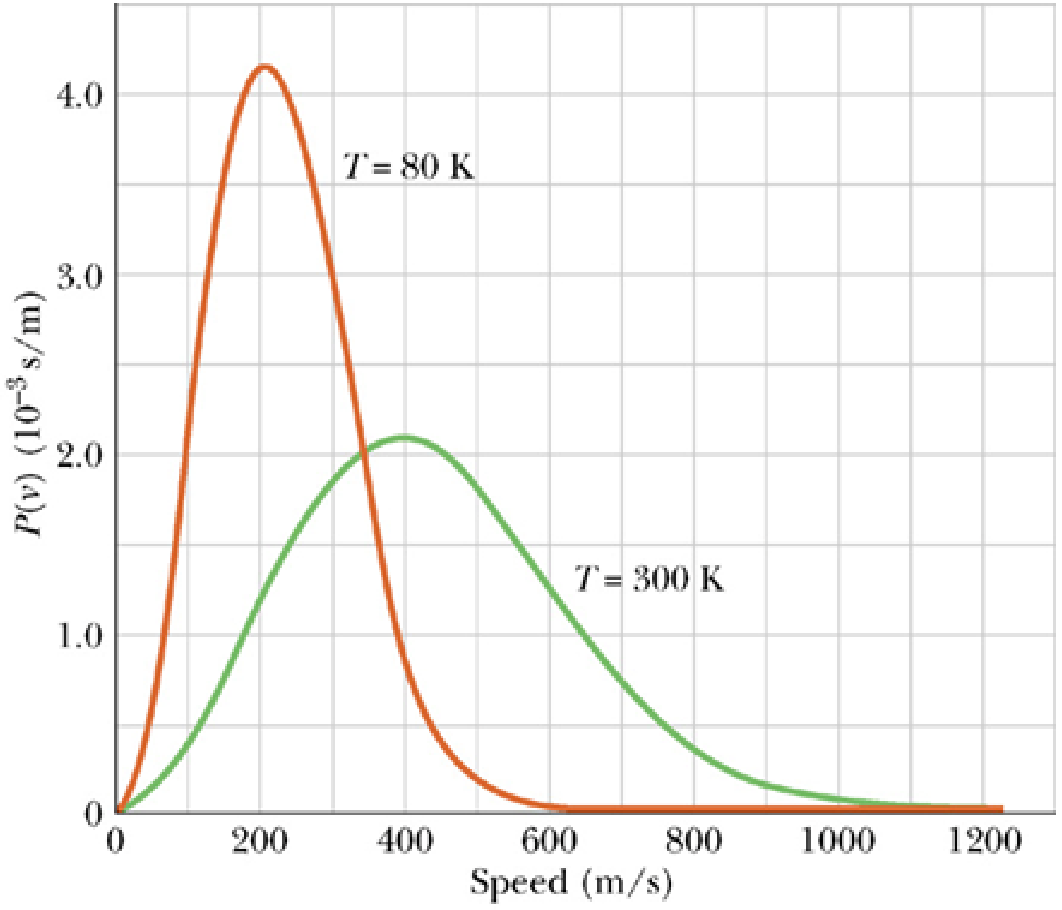
$$P(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}.$$

O produto P(v)dv é a área de uma faixa de altura P(v) e de largura dv



(a)

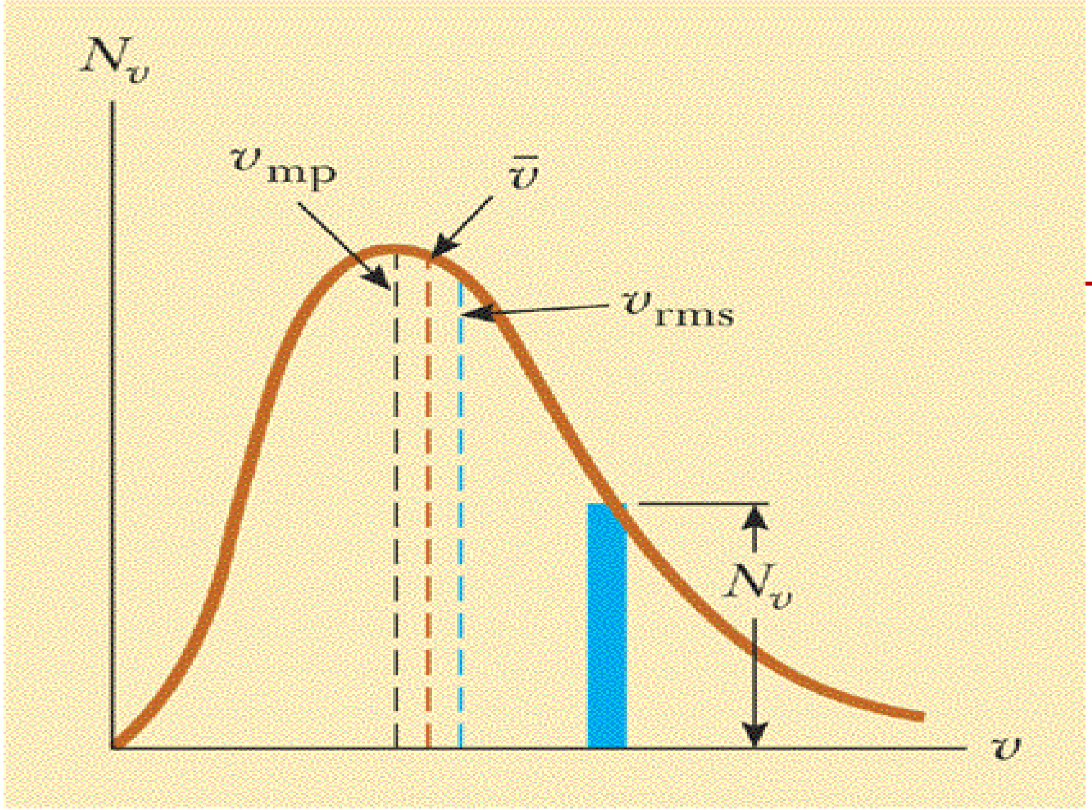
$$P(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$



(*b*)

A distribuição de probabilidade depende da temperatura.

Observe que as moléculas se movem mais devagar quando a temperatura é menor.



Note que a velocidade média $\bar{v}$ é menor que a velocidade média quadrática v_{rms}

v_{mp} é **a velocidade mais provável –** note que é **o pico da curva de distribuição**

Derivamos anteriormente que

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

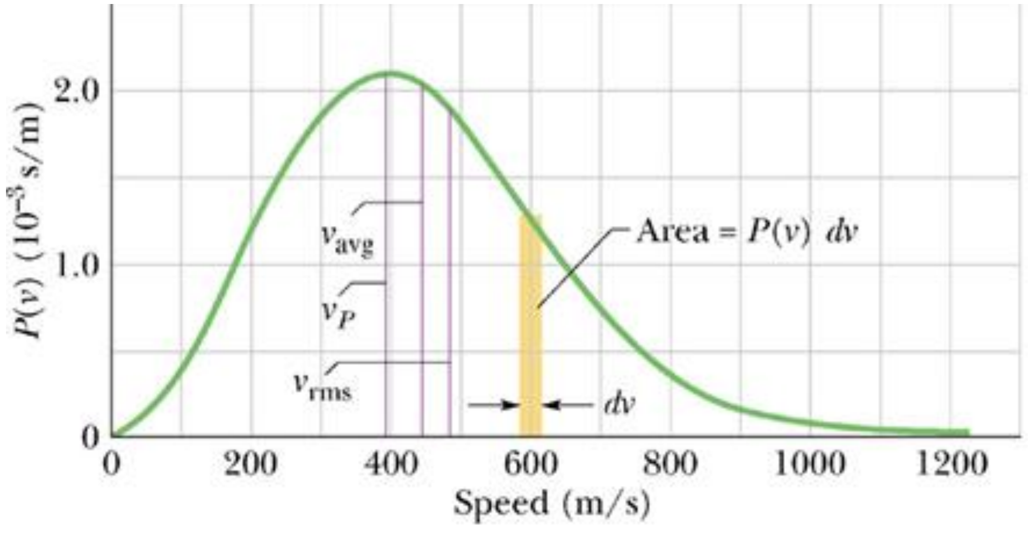
onde $k_{B=}\frac{R}{N_a}$ e M é a massa molar $M = mN_a$

Como podemos determinar as expressões para $\bar{v}$ e v_{mp} ?

Antes de calcular **observe** algumas propriedades de $P(v)dv$

A área total sob a curva da distribuição corresponde à fração de moléculas cujas velocidades estão entre zero e infinito. Todas as partículas se encaixam nesta categoria. Assim temos:

$$\int_0^\infty P(v)\,dv = 1.$$



(a)

A fração (frac) de moléculas com velocidades no intervalo de v_1 a v_2 é:

$$\text{frac} = \int_{v_1}^{v_2} P(v)\,dv.$$

Velocidade média, velocidade média quadrática e velocidade mais provável

Podemos determinar a **velocidade média** $\bar{v}$ das moléculas de um gás

Para isso, ponderamos o valor de v na distribuição, ou seja :

$$\bar{v} = \int_0^\infty vP(v)dv$$

$$P(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}.$$

Substituindo P(v) é usando a integral ,

obtemos

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (a > 0)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = 1{,}60\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Da mesma maneira, **o valor médio da velocidade ao quadrado** $\overline{v^2}$, pode ser calculada pela equação

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 P(v)\,dv$$

Usando a integral

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

obtemos

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$$

A raiz quadrada de $\overline{v^2}$ é a velocidade média quadrática v_{rms}

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} \quad \Rightarrow \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} = 1{,}73\sqrt{\frac{k_BT}{m}}$$

A **velocidade mais provável** v_{mp} é a velocidade para qual P(v) é máxima.
Para encontrar o ponto de máximo temos que derivar a função P(v)
e encontrar o ponto na qual

$$\frac{dP(v)}{dv} = 0$$

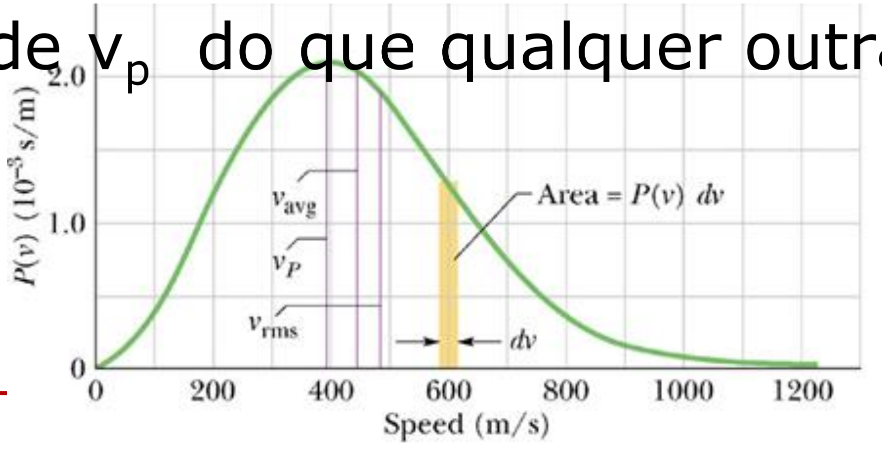
Obtemos que

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 1{,}41\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

É mais provável que uma molécula tenha velocidade v_p do que qualquer outra velocidade

Velocidades mais altas estão na cauda direita

Velocidade mais baixas estão na cauda esquerda



(a)

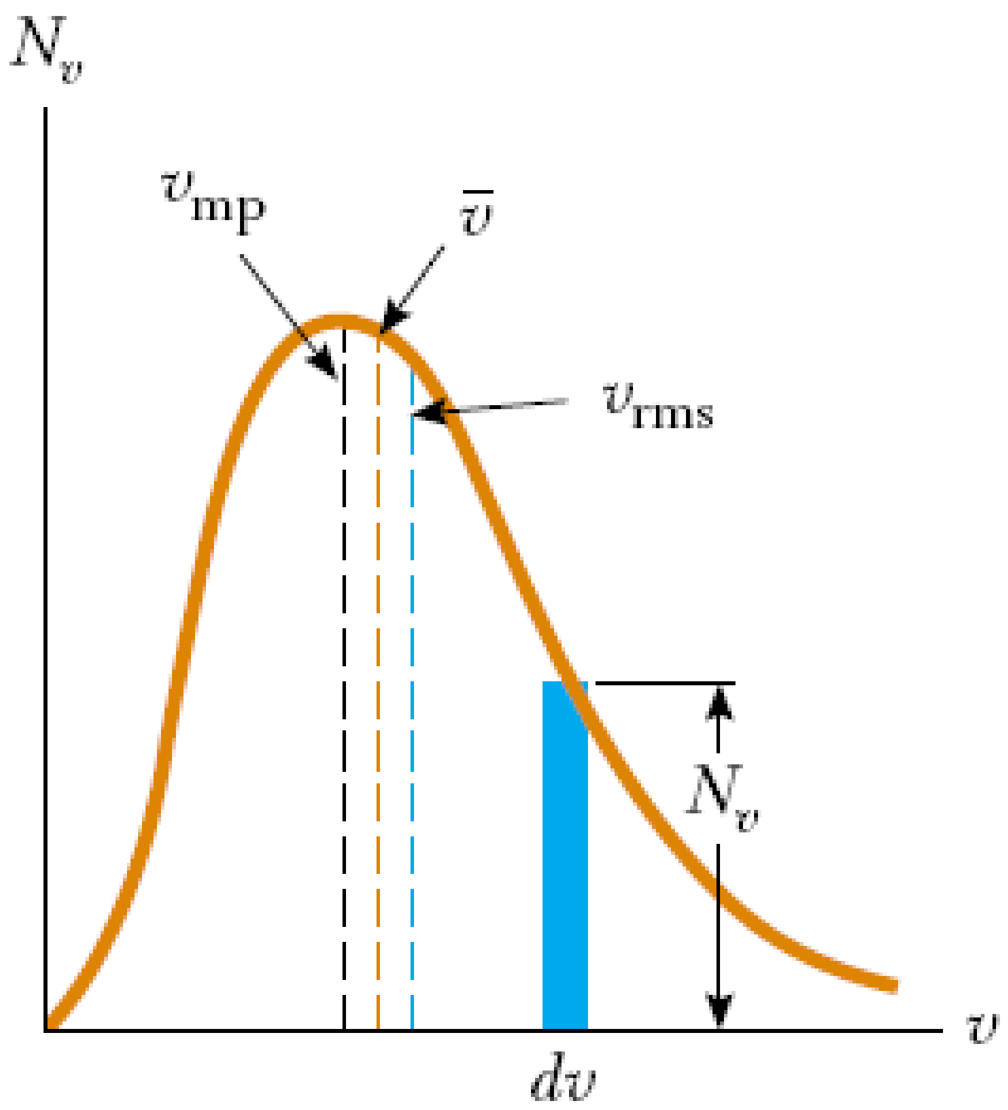
Resumindo temos que

$$v_{\rm rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_{\rm B}T}{m}} = 1.73\sqrt{\frac{k_{\rm B}T}{m}}$$

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8k_{\rm B}T}{\pi m}} = 1.60\sqrt{\frac{k_{\rm B}T}{m}}$$

$$v_{\rm mp} = \sqrt{\frac{2k_{\rm B}T}{m}} = 1.41\sqrt{\frac{k_{\rm B}T}{m}}$$

$$v_{\rm rms} > \overline{v} > v_{\rm mp}$$



Resumo

A **função distribuição de Maxwell Boltzmann** descreve a distribuição das velocidades das moléculas de um gás

$$N_v = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$

Ela nos permite calcular a velocidade média quadrática v_{rms} , a velocidade média, $\bar{v}$ e a velocidade mais provável, v_{mp} das moléculas de um gás

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = 1.73\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = 1.60\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 1.41\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$