

Física 2 – Ciências Moleculares



Caetano R. Miranda **AULA 29 – 25/06/2025**

crmiranda@usp.br



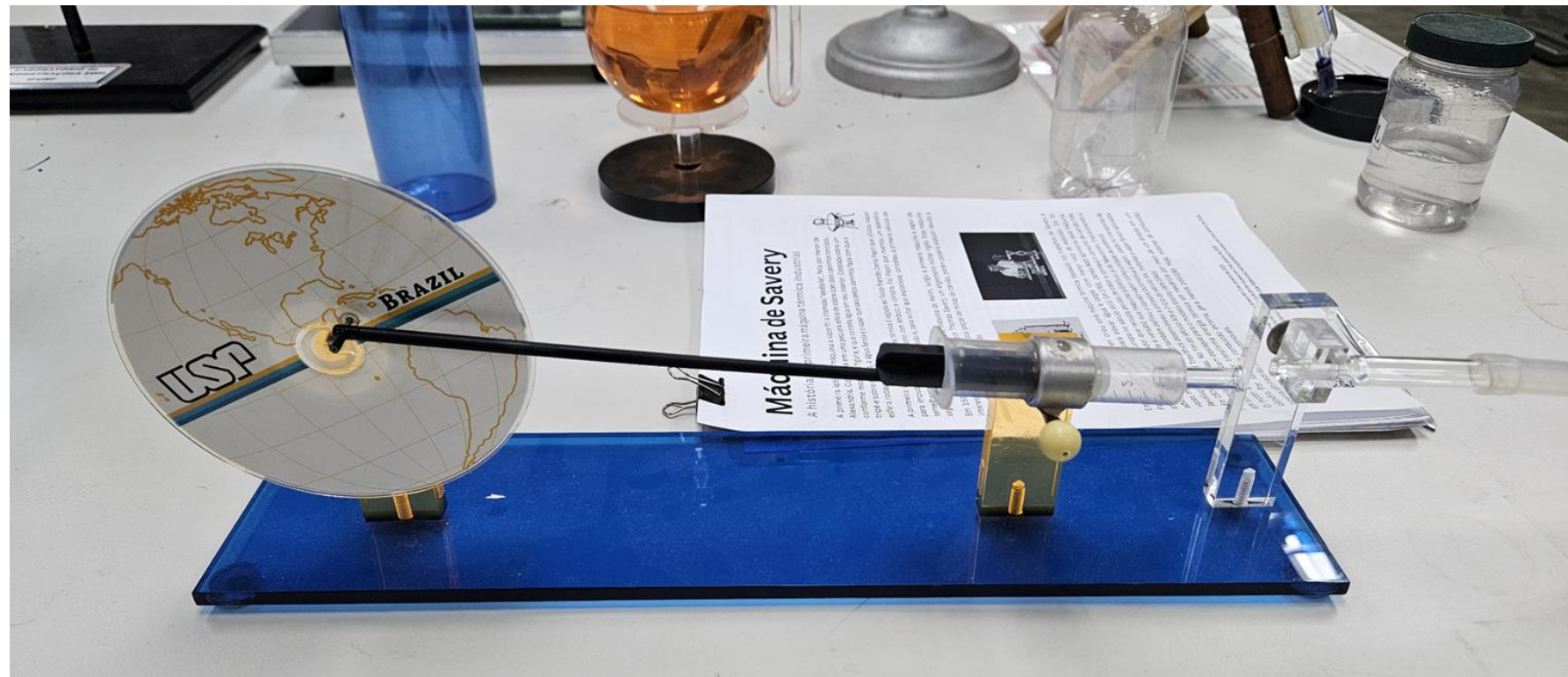
Com a alteração cronograma:

CRONOGRAMA TENTATIVO - FÍSICA II - CCM					
DATA	aula nº	Segundas (16h - 18h)	aula nº	Quartas (09h - 12h)	DATA
24/2	1	Apresentação do curso	2	Projeto - Definição	26/2
3/3	Feriado	Carnaval	Feriado	Carnaval	5/3
10/3	3	Revisão matemática	4	Projeto - Ideação	12/3
17/3	5	DEMO 1 - Pressão	6	Estática dos Fluidos	19/3
24/3	7	DEMO 2 - Hidrodinamica	8	Hidrodinâmica	26/3
31/3	9	DEMO 3 - Hidrodinamica II	10	Hidrodinâmica	2/4
7/4	11	Revisão - P1	12	PROVA 1	9/4 ENTREGA 1
14/4	Feriado	Semana Santa	Feriado	Semana Santa	16/4
21/4	Feriado	Tiradentes	13	Oscilações I	23/4
28/4	14	DEMO 4 - Corda vibrante / Molas / Ondulatória	15	Oscilações II	30/4
5/5	16	Ondas	17	Ondas	7/5
12/5	18	DEMO 5 - Barulhinho bom	19	Som	14/5
19/5	20	DEMO 6 - Fenômenos Térmicos e Gases	21	Revisão - P2	21/5 ENTREGA 2
26/5	22	DEMO 7 - Máquinas térmicas	23	PROVA 2	28/5
2/6	24	Primeira Lei e Gases	25	Segunda Lei	4/6
9/6	26	Projeto	27	Projeto	11/6
16/6	Feriado	Corpus Christi	Feriado	Corpus Christi	18/6
23/6	28	DEMO 8 - Cinética & Mecânica Estatística	29	Cinética dos Gases e Mecânica Estatística	25/6 ENTREGA 3
30/6	30	Apresentações	31	PROVA SUB / VISTA	2/7

CICLO II – EXPERIMENTOS DE TERMO

Pistão:

Um sistema onde o sopro é capaz de mover um pistão, dando origem ao movimento de um disco.



Mudança de fase:

No balão de vidro mostrado na figura ao lado, é possível utilizar o fenômeno da mudança de fase da água para que o balão fique cheio de água rapidamente.

Além disso, a compressão do ar resfriado também pode auxiliar no processo de preenchimento do balão pela água.

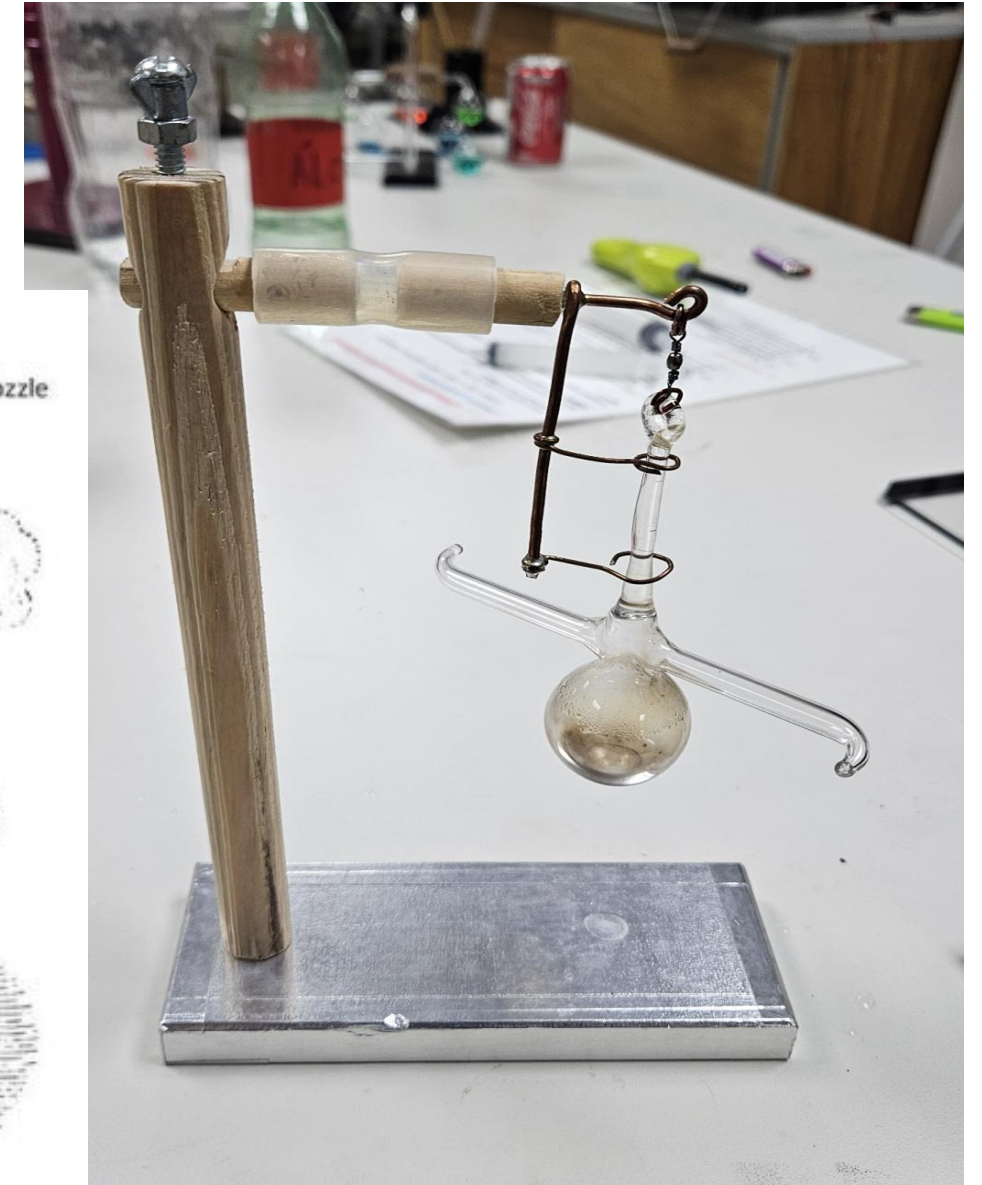
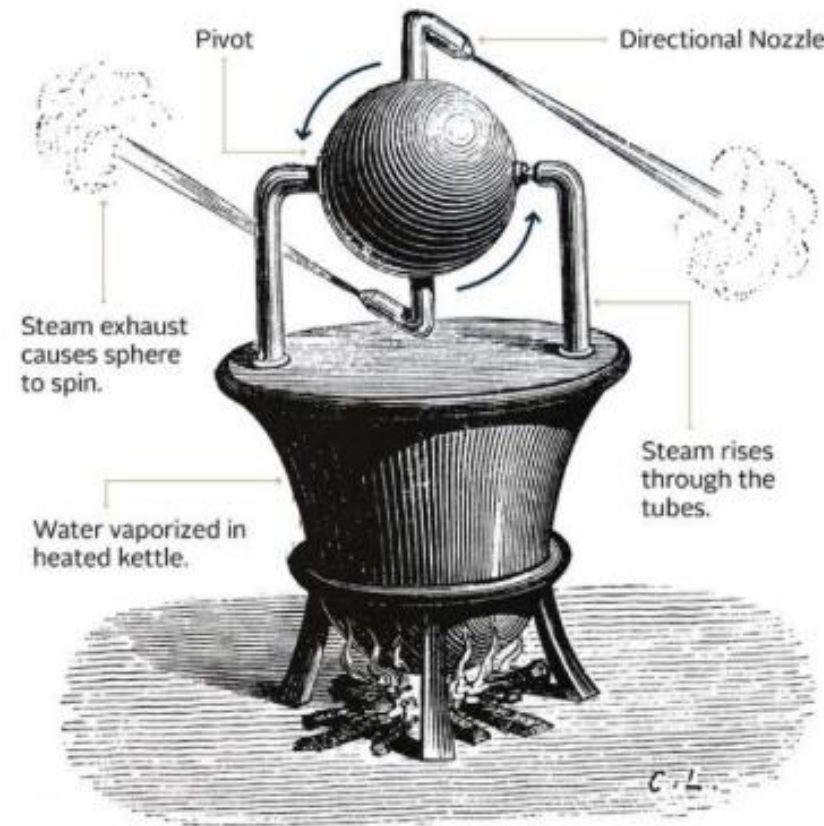
OBSERVE O FRASCO CONTENDO 1 MOL DE ÁGUA.



Motor de Eron:

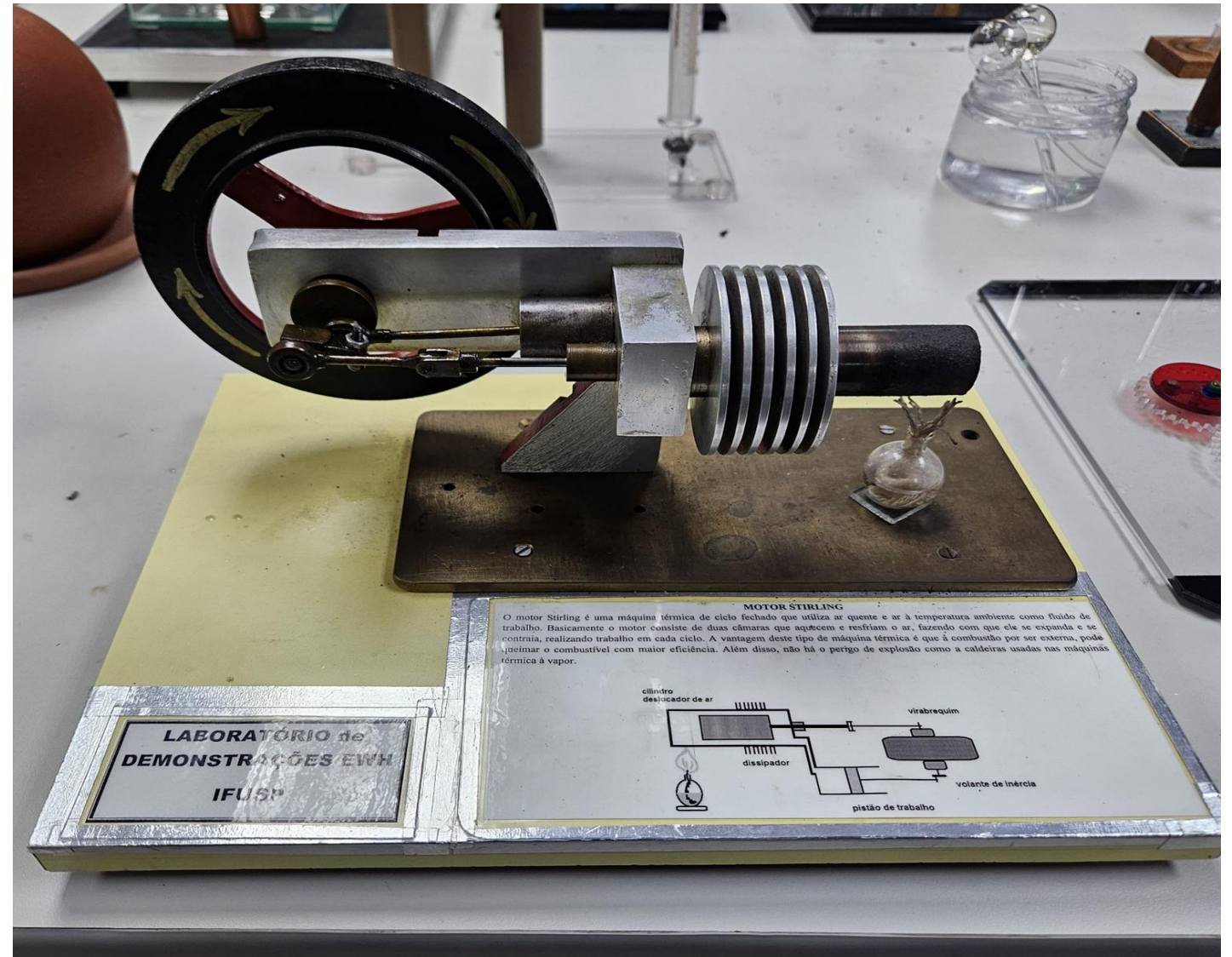
Com a mudança de fase da água, permite a saída do vapor pelos tubos laterais.

Foi um dos primeiros exemplos de motores térmicos.

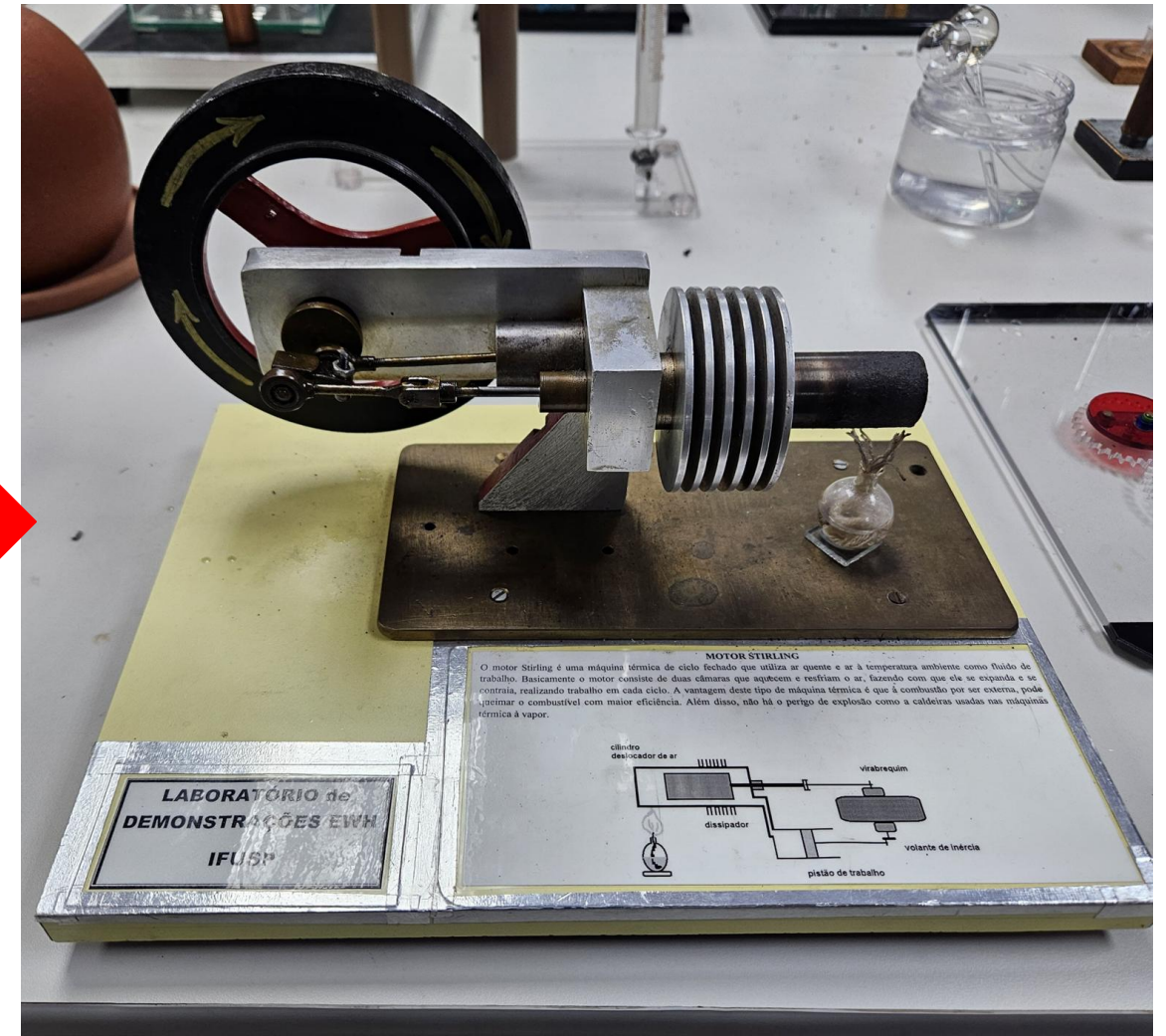


Motor de Stirling:

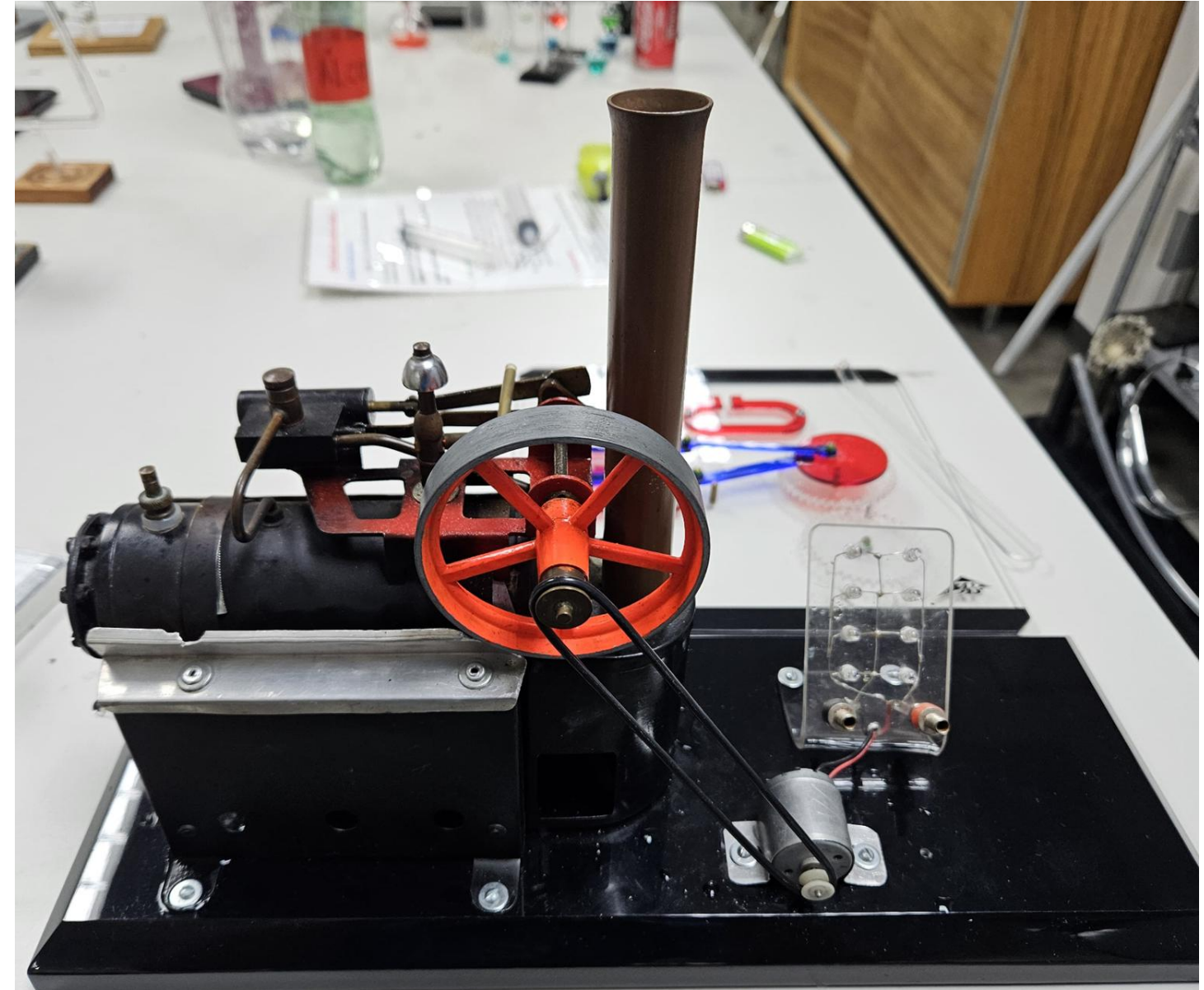
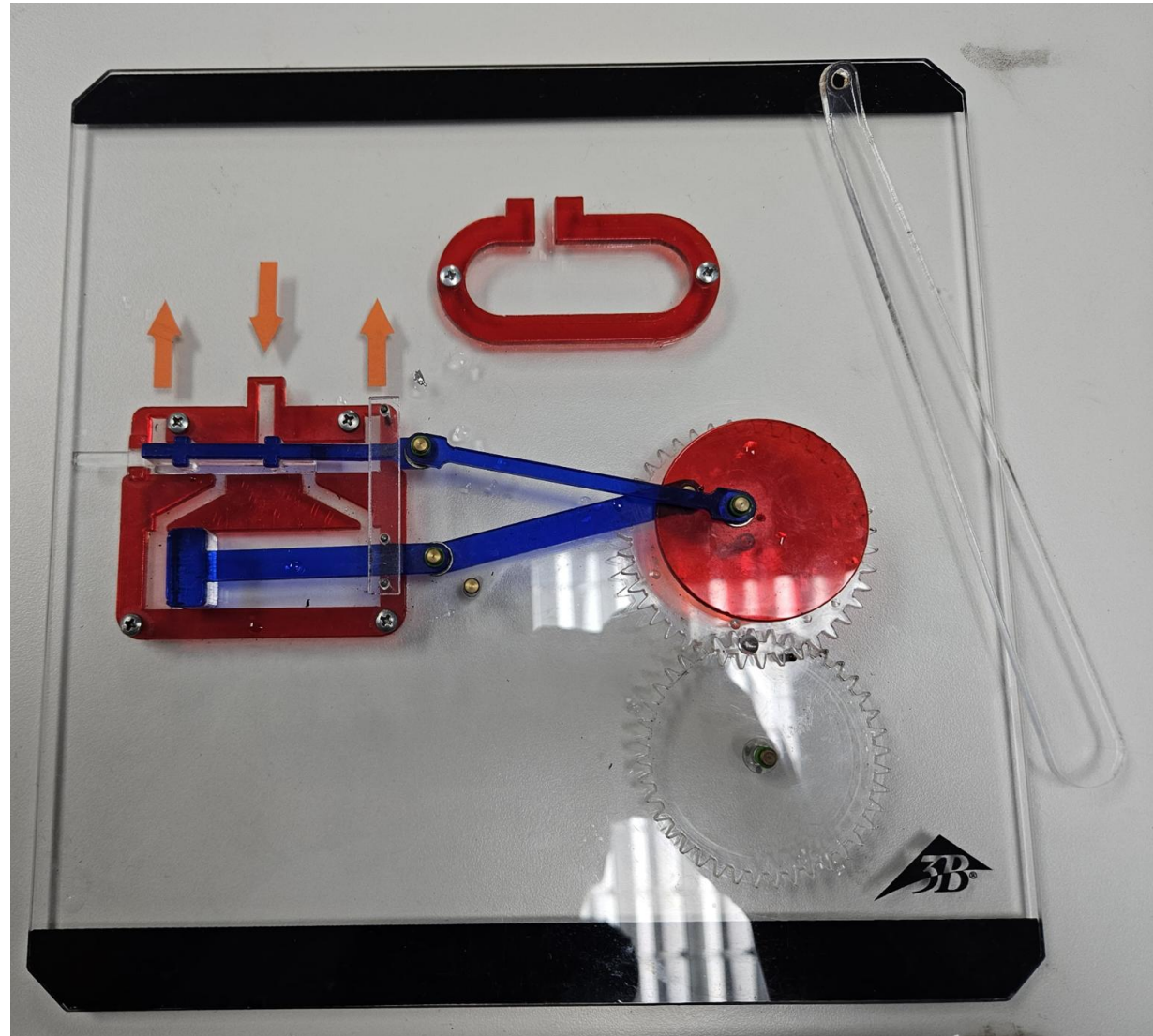
O motor de Stirling trata-se de uma máquina térmica de ciclo fechado e combustão interna, onde uma das principais vantagens se dá no fato de que a combustão pode ser externa.



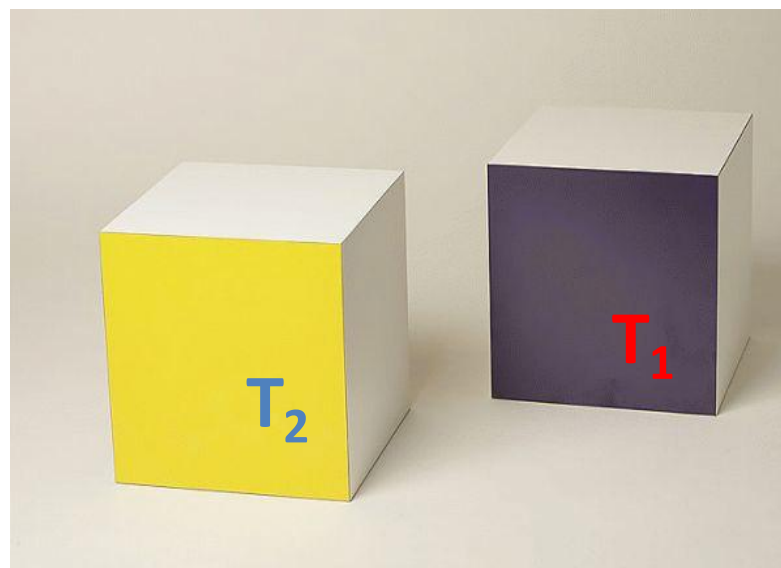
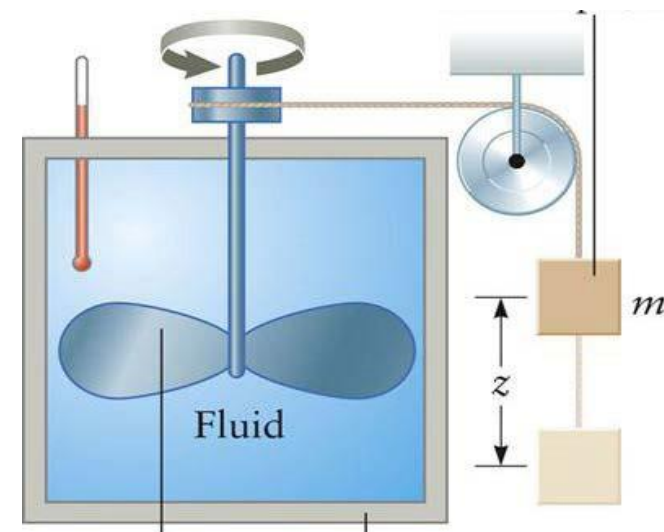
Motor de Stirling:



Máquina Térmica:



Primeira Lei da Termodinâmica

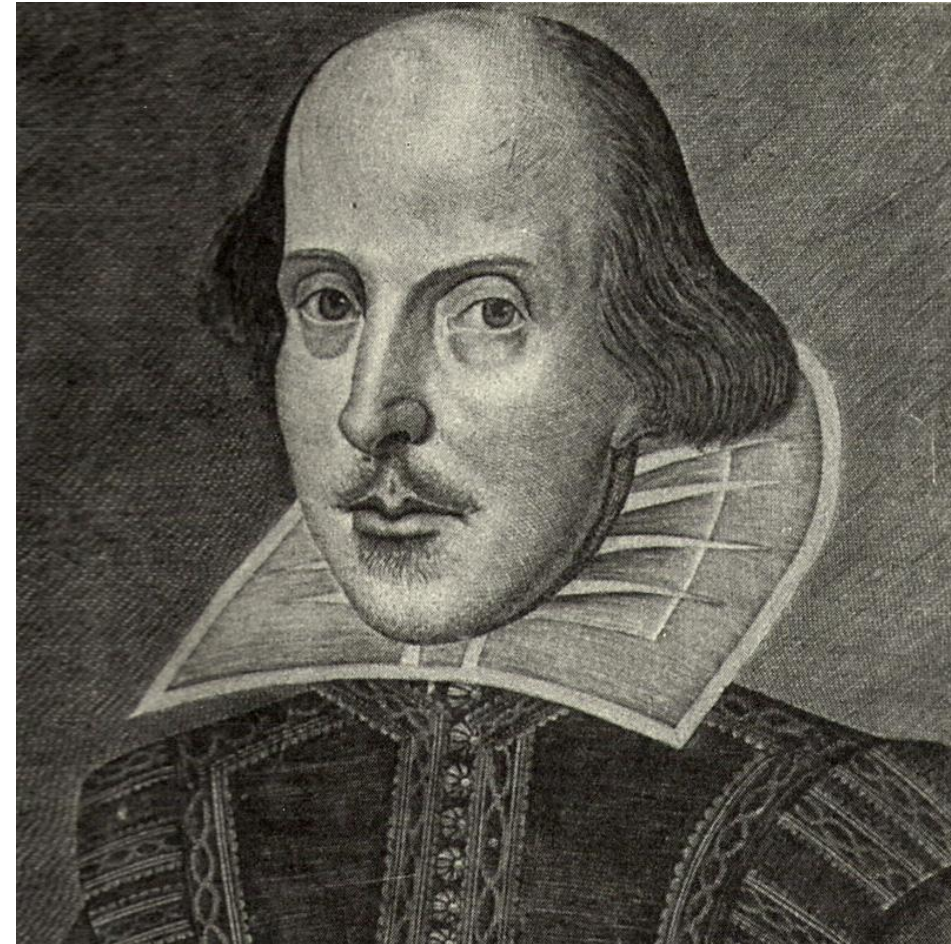


(Estes são exemplos de processos irreversíveis...resposta em máquinas térmicas)

Segunda lei e entropia



C.P. Snow



William Shakespeare

Segunda lei e arte



Segunda lei e arte



Segunda lei e arte

Everything is movement; thought is a movement; life is based on a movement; death is a movement to which the end escapes us. If God is eternal, you may be sure he is always in motion. God is perhaps movement itself. That is why movement, like him, is inexplicable—like him, profound, without limits, incomprehensible, intangible. Who has ever touched, comprehended, or measured movement? We can feel its affects without seeing them. We can even deny it as we deny God. Where is it? Where isn't it? Whence does it come? What is its principle, its end? It envelopes us, presses us, and escapes us. It is evident like a fact, obscure like an abstraction. Effect and cause all at once. It requires space as we do, but what is space? Only movement reveals it to us. Without movement it is nothing but a word without sense.²¹

Balzac's notion of the skin is a kinematic, not a dynamic, concept of perpetual motion, without a cause, a view that shares certain aspects with Buddhism.

Por que uma segunda lei ?

Primeira Lei:

Generalização do princípio da conservação de energia

“Calor é uma forma de energia”

“A energia se conserva”

Isso inclui um vínculo nas mudanças de um sistema que são energeticamente possíveis.

Equilíbrio térmico e quantidade de calor

Por que uma segunda lei ?

Observação: se 2 corpos são colocados em contato térmico, a temperatura converge e eventualmente o equilíbrio térmico é estabelecido.

A natureza é **irreversível** e a **irreversibilidade** deve ser incluída para descrever os processos térmicos.

2ª Lei -> Irreversibilidade

Trabalho -> Calor

Calor -> Trabalho ?

Trata do limite máximo de eficiência em que o calor pode ser convertido em trabalho.

Irreversibilidade

Por trás da desordem está a irreversibilidade dos processos, não podendo voltar ao que era antes.



Irreversibilidade

Por que o tempo tem um sentido e por que os processos unidirecionais são irreversíveis ?

Essa pergunta tem relação direta com o funcionamento de qualquer motor, como o motor de um automóvel → determina a eficiência máxima que um motor pode funcionar

A razão pelo qual os processos unidirecionais não podem ser invertidos envolve uma grandeza conhecida como **entropia**

Estamos tão acostumados com o caráter unidirecional dos processos e a irreversibilidade, ***que se um processo ocorresse espontaneamente no sentido inverso, ficaríamos perplexos!***

Entretanto, nenhum desses processos "**no sentido errado**" ***violaria a lei da conservação da energia.***

Exemplo: Se você colocasse as mãos em torno de um xícara de café quente e suas mãos ficassem frias e a xícara mais quente. Obviamente, sentido errado para a transferência de energia, mas a energia total do sistema fechado (mãos + xícara de café) seria igual ao do sentido correto.

Dessa forma **NÃO** são ***as mudanças de energia*** em uma sistema fechado que ***determinam o sentido dos processos*** irreversíveis; ***esse sentido é determinado*** pela chamada ***variação da entropia*** **ΔS do sistema.**

Postulado da entropia:

Se um processo irreversível ocorre em um sistema fechado, a entropia S do sistema sempre aumenta

Entropia é diferente da energia, pois ela **NÃO** obedece uma lei de conservação.

A energia de um sistema fechado é conservado (**permanece constante**)

Nos processos irreversíveis, **a entropia do sistema fechado aumenta**

As vezes a entropia é chamada de "***seta do tempo***"



Sentido positivo do tempo (flor se abrindo)

AUMENTO DE ENTROPIA



Sentido negativo do tempo (flor se fechando)

DIMINUIÇÃO DE ENTROPIA

Entropia

A entropia (do grego εντροπία) é uma grandeza termodinâmica geralmente associada ao grau de desordem.

Ela mede a parte da energia que não pode ser transformada em trabalho.

É uma função de estado cujo valor cresce durante um processo natural em um sistema fechado.

Entropia

Se um processo irreversível ocorrer em um sistema fechado, a **entropia** do sistema sempre aumenta.

$\Delta S > 0$ Para um processo espontâneo.

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Segunda lei e entropia

Se um processo ocorre em um sistema fechado, a entropia do sistema aumenta para processos irreversíveis e permanece constante para processos reversíveis, a entropia nunca diminui.

$$\Delta S \geq 0$$

Desordem

- A energia cinética macroscópica é a energia associada a organização, no gás ideal sabemos que quanto menor é a temperatura, menor a energia cinética e menor é o erro na energia.
 - Ou seja, a energia cinética está ligada ao movimento coordenado de muitas moléculas.
 - Porém, a transferência de calor envolve variações de energia do estado aleatório, e contribui para um maior desordenamento do movimento molecular.
-

Entropia

- A Entropia é introduzida como uma quantidade que leva em conta a seta do tempo
- Em um processo irreversível (estouro da pipoca), assumiremos que antes do estouro o sistema estava com entropia S_a e depois com S_d
- Nesse processo $S_a \neq S_d$



Qual a direção do tempo ?



Uma breve história do tempo



Seta Termodinâmica

Direção no tempo em que a desordem (entropia) aumenta

Seta Psicológica

Direção do tempo em que nós lembramos o passado, mas não lembramos do futuro. Como sentimos o tempo passar.

Seta Cosmológica

Direção do tempo em que o universo expande mais do que contrai

Entropia

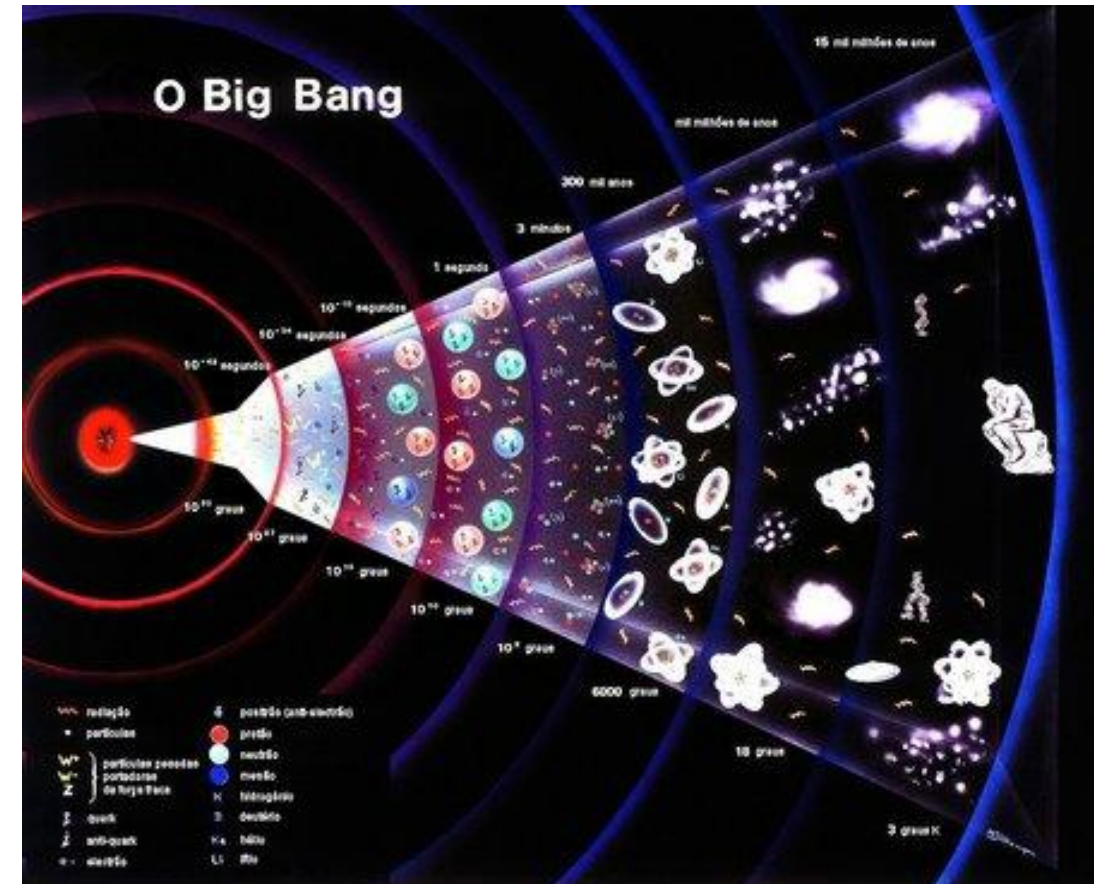
Para relacionar a entropia com a seta do tempo, vamos utilizar o postulado onde:

Em um processo irreversível a entropia S do sistema sempre aumenta.

$$S_D > S_A$$

$$S_D - S_A > 0$$

$$\Delta S > 0$$



Entropia

Se um processo irreversível ocorrer em um sistema fechado, a **entropia** do sistema sempre aumenta.

$\Delta S > 0$ Para um processo espontâneo.

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Entropia

Para determinar a variação de entropia em um processo irreversível que ocorre em um sistema fechado substituímos esse processo por qualquer outro processo reversível que ligue os mesmos estados inicial e final e calculamos a variação de entropia para esse processo reversível usando a equação

Se um processo irreversível ocorrer em um sistema fechado, a **entropia** do sistema sempre aumenta.

$\Delta S > 0$ Para um processo espontâneo.

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Quando a variação de temperatura ΔT de um sistema é pequena em relação à temperatura (em Kelvins) antes e depois do processo, a variação de entropia é dada aproximadamente por

$$\Delta S = S_f - S_i \approx \frac{Q}{T_{\text{avg}}}, \quad (20-3)$$

Onde $T_{\text{avg}} = T_{\text{méd}}$ é a temperatura média do sistema em kelvins durante o processo.

Existem duas formas equivalentes de definir a variação da entropia de um sistema:

Em termos da temperatura do sistema e da energia que o sistema ganha ou perde em forma de calor

Contando as diferentes formas de distribuir os átomos ou moléculas que compõem o sistema (diferentes formas que o sistema se organiza)

Entropia e desordem

A entropia fornece uma previsão quantitativa da desordem do sistema.

Vejamos uma expansão isotérmica:

$$dQ = dW = PdV = \frac{nRT}{V}dV$$

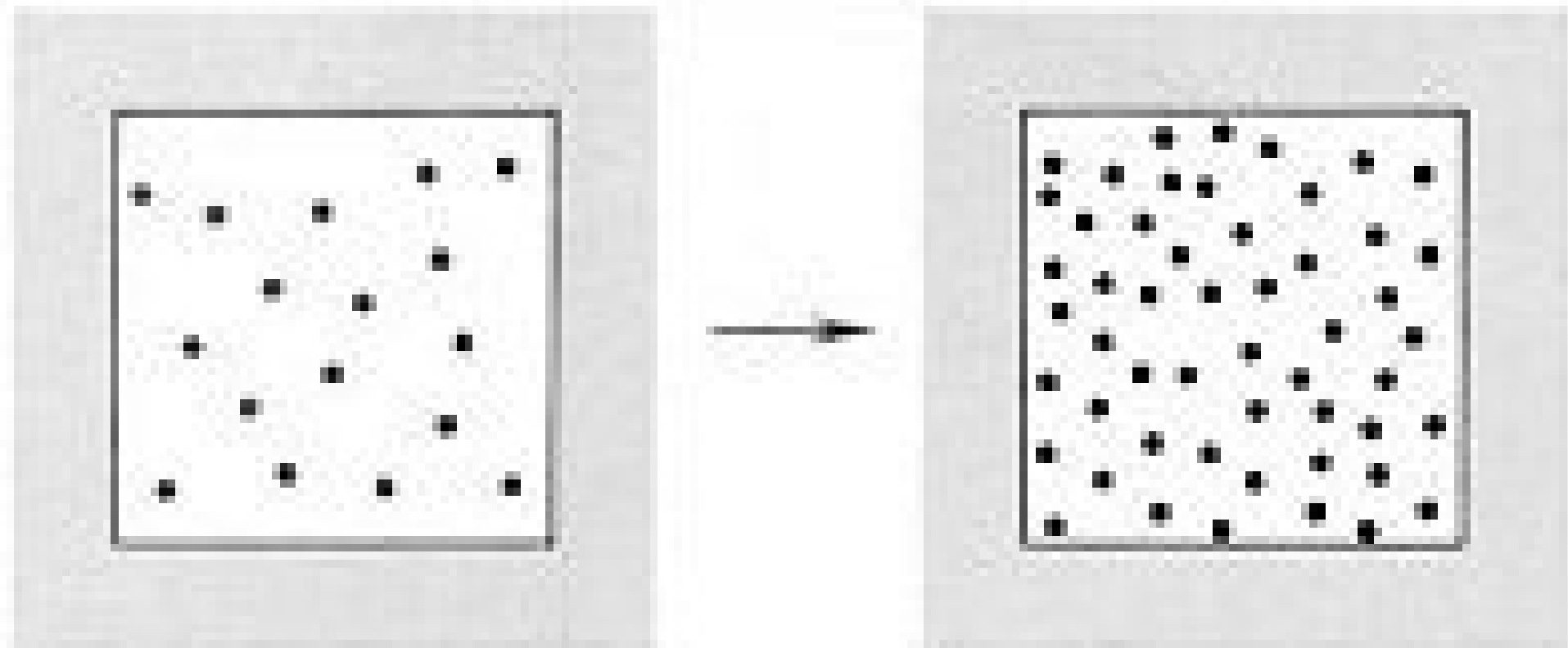
assim

$$\frac{dV}{V} = \frac{dQ}{nRT}$$

O gás passa de um estado mais desordenado depois pois as moléculas se movem em um volume maior. Logo dV/V constitui de uma estimativa para a desordem. Definimos portanto, a variação infinitesimal de entropia como:

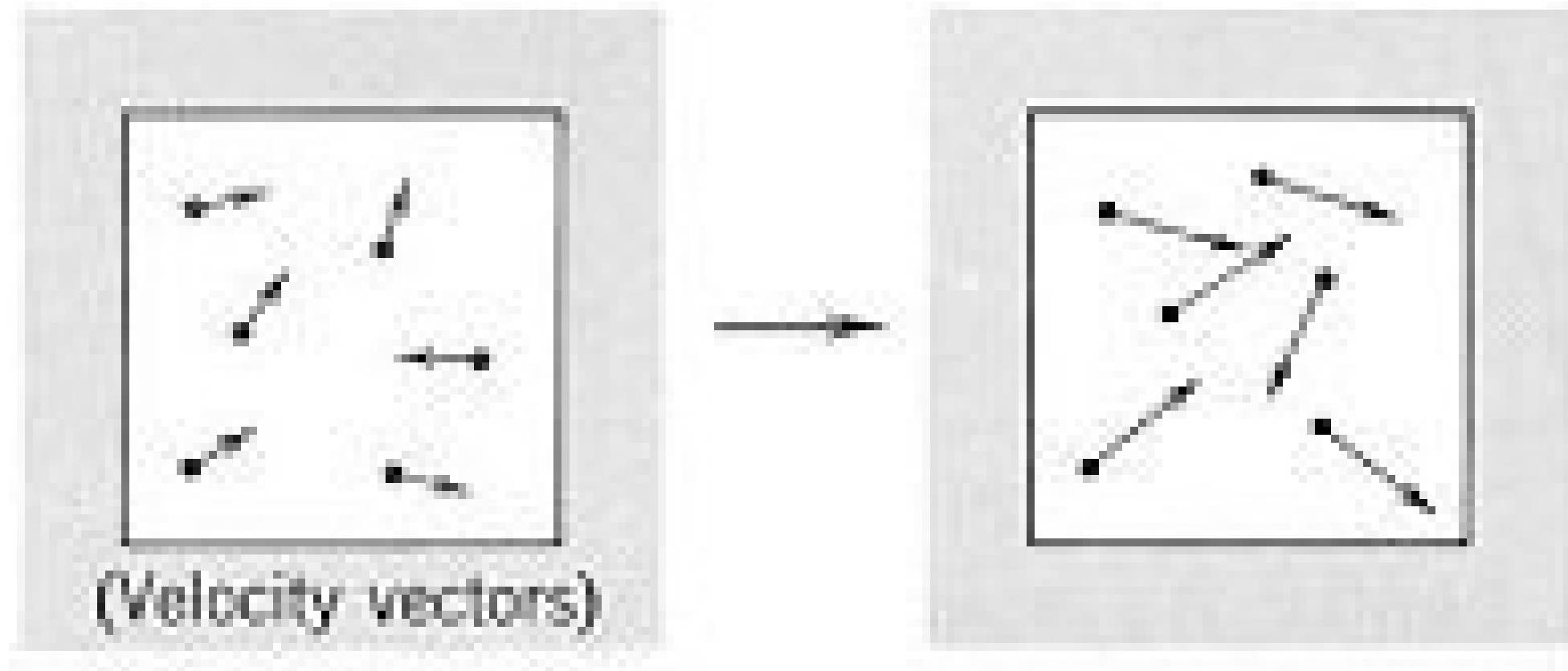
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Como aumentar a entropia



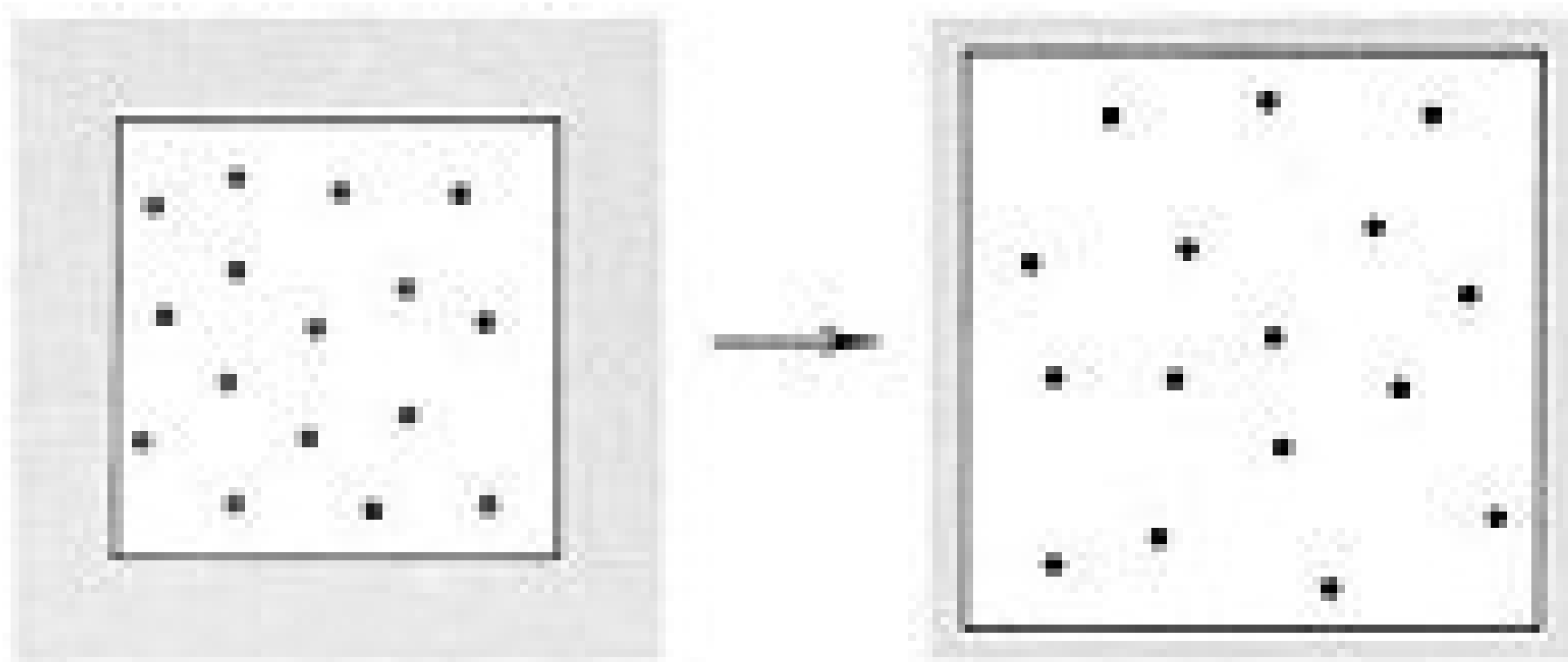
Aumentando o número de partículas

Como aumentar a entropia



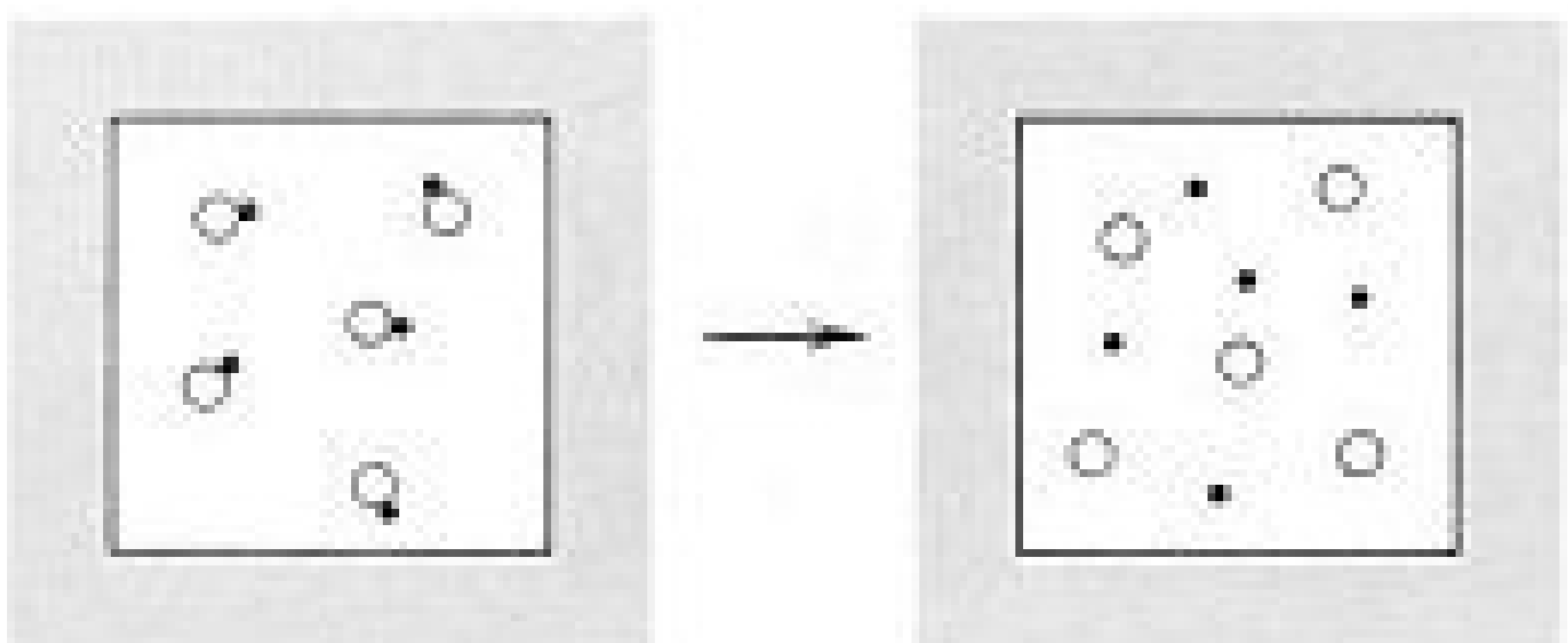
Adicionando energia ao sistema (Aumento da energia cinética – Temperatura)

Como aumentar a entropia



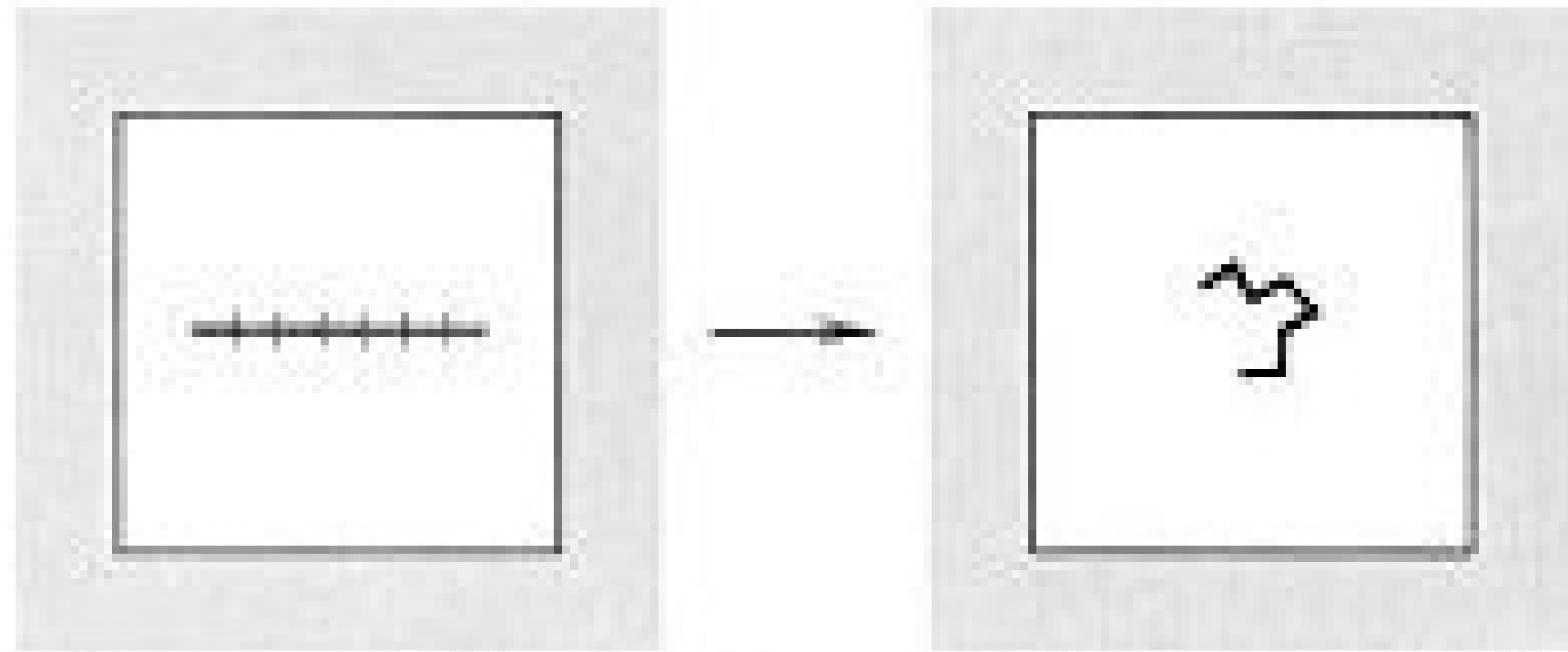
Aumentando o volume

Como aumentar a entropia



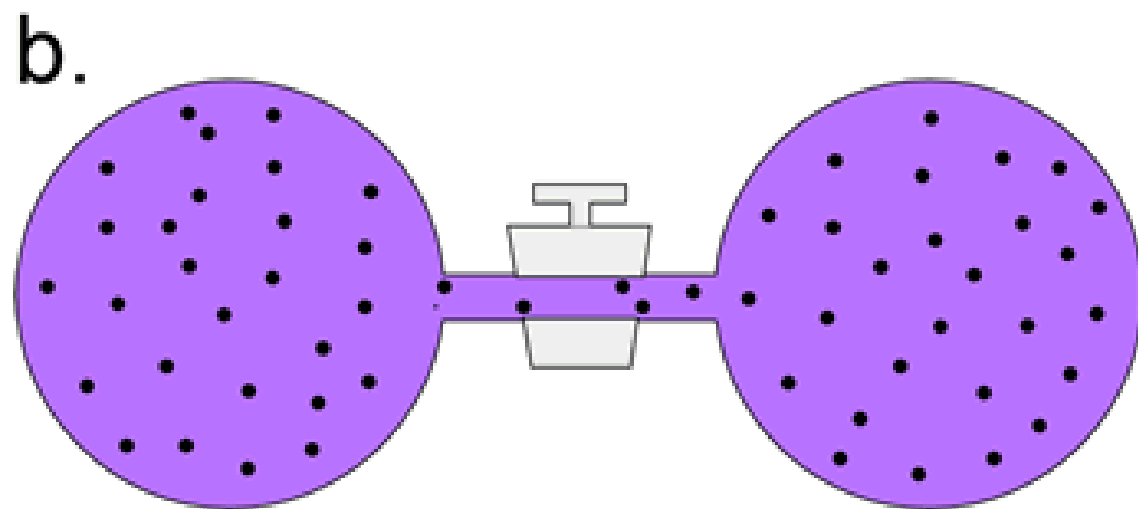
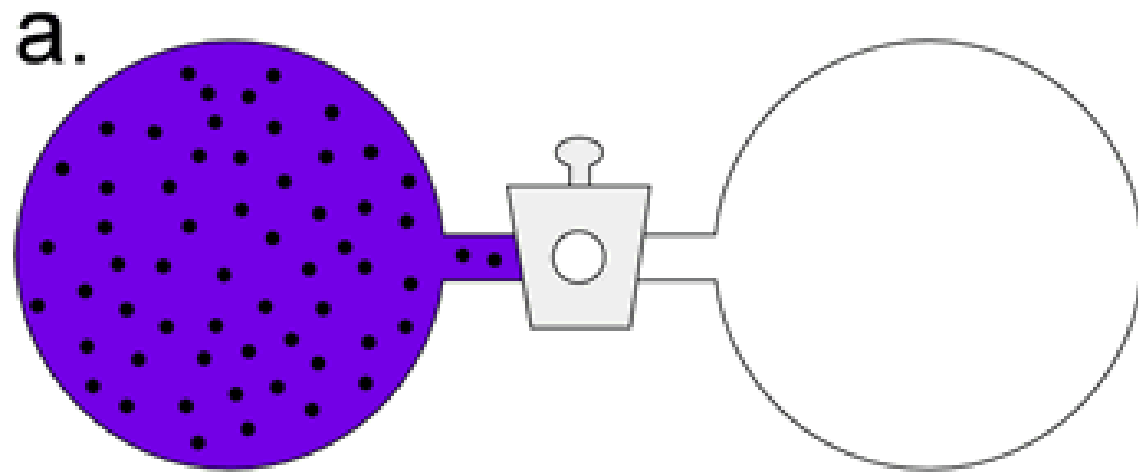
Decompondo moléculas

Como aumentar a entropia



Enovelando proteínas ...

Expansão livre



$$Q = nRT \ln \frac{2V}{V} = nRT \ln 2$$

temos

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln 2$$

Esse processo, como os demais irreversíveis isolados, sempre aumenta a entropia,

$$\Delta S \geq 0$$

A entropia como uma função de estado

Supondo que a entropia é uma propriedade do estado de um sistema (como a pressão, energia e temperatura) i.e **não** depende do modo como esse estado é atingido.

Esse fato pode ser demonstrado através de experimentos.

Podemos provar essa afirmação, para o caso especial, no qual um gás ideal passa por um processo reversível.

Um processo reversível pode ser obtido, executando o processo lentamente, uma série de pequenos passos, com o gás em um estado de

Começando pela primeira lei da termodinâmica temos

$$dE_{\text{int}} = dQ - dW$$

$$dQ = dE_{\text{int}} + dW$$

Assim:

$$dQ = nC_V dT + PdV$$

Dividindo por T

$$\frac{dQ}{T} = P \frac{dV}{T} + nC_V \frac{dT}{T}$$

$$pV = nRT$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \int_i^f \frac{dV}{V} + nC_V \int_i^f \frac{dT}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

!!! Cuidado: aqui utilizou-se a notação do Halliday (sinal na definição do trabalho)

Assim a entropia somente depende somente das propriedades dos estados iniciais e finais. Ela não depende de como sistema muda do estado inicial ao final

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}. \quad (20-4)$$

Exercício

Qual a probabilidade de que todas as moléculas de ar dessa sala movam-se para um dos cantos da sala ?

Solução

Vamos considerar 1 mol de moléculas do gás

Qualquer molécula pode estar em qualquer posição na sala.

De todos os estados possíveis (posições e velocidades), vão existir tanto moléculas no lado esquerdo quanto direito.

Solução

•Se escolhermos um estado randomicamente em que a molécula se encontre, a probabilidade de UMA molécula estar na esquerda é:

$$P(1) = \frac{1}{2}$$

•Se escolhermos dois estados, a probabilidade das duas moléculas estarem na esquerda é:

$$P(2) = \frac{1}{2} * \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

Solução

- Para N estados, teríamos:

$$P(N) = 1/2^N$$

- Para 1 Mol do gás ($N = 6 \times 10^{23}$)

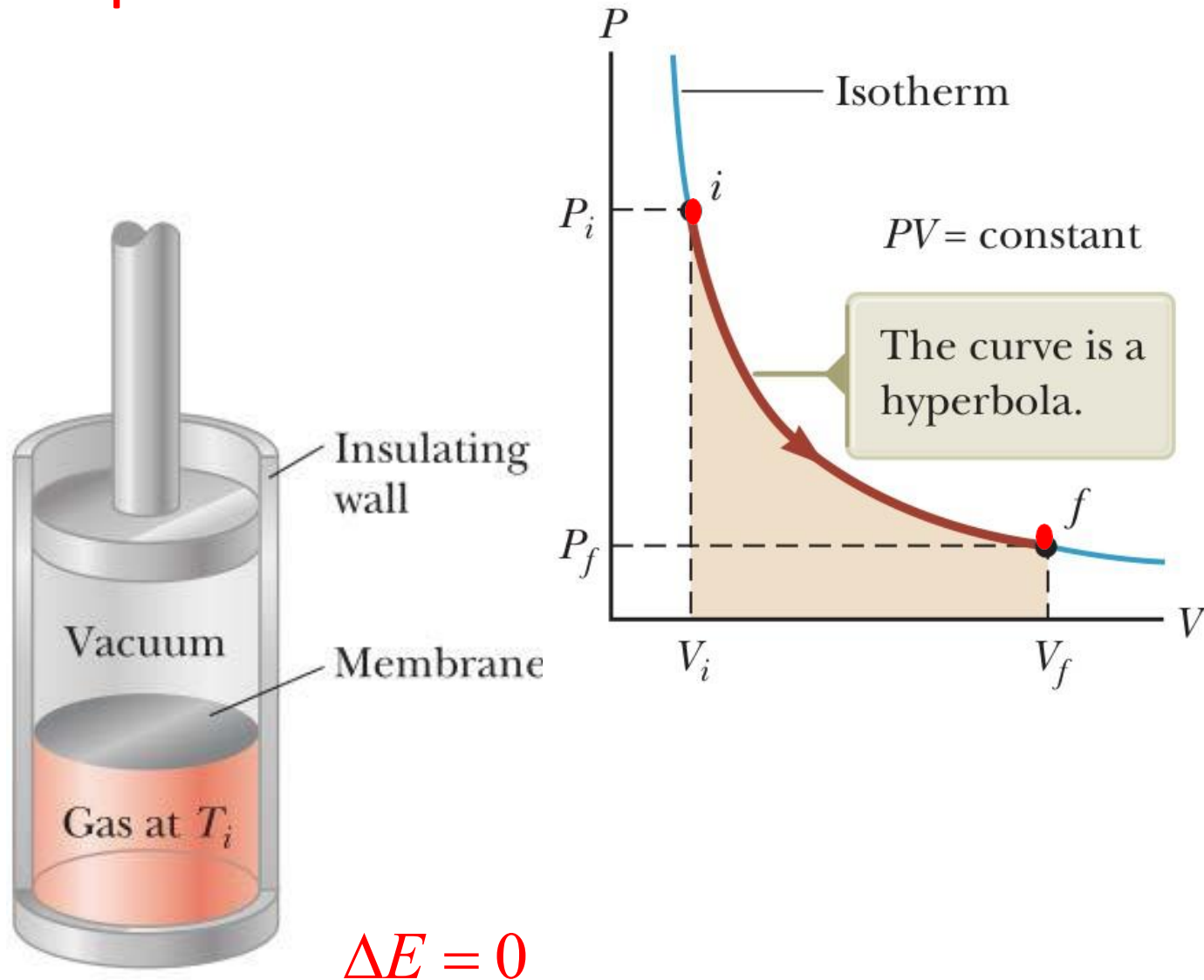
$$P(N) = 0.5^N = 10^{-N \ln 2 / \ln 10} \approx 10^{-2 \times 10^{23}}$$

Para comparação, a idade do universo é estimada em 10^{10} anos !

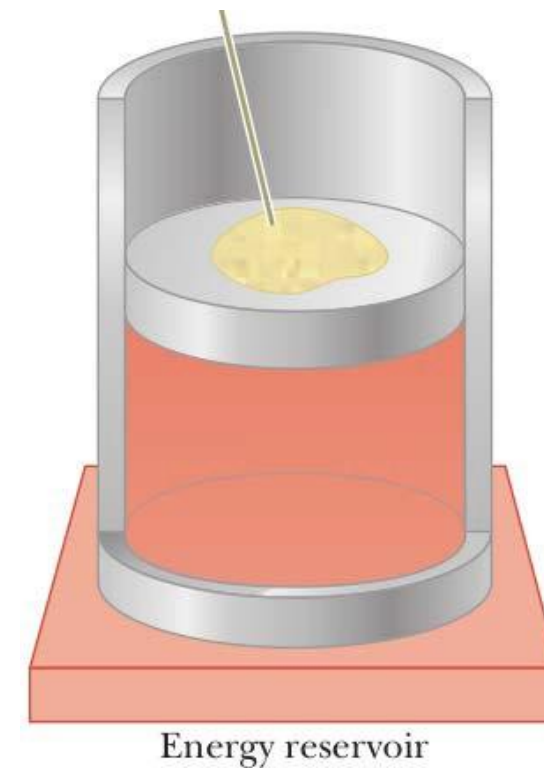


Processos reversíveis e irreversíveis

Expansão livre adiabática



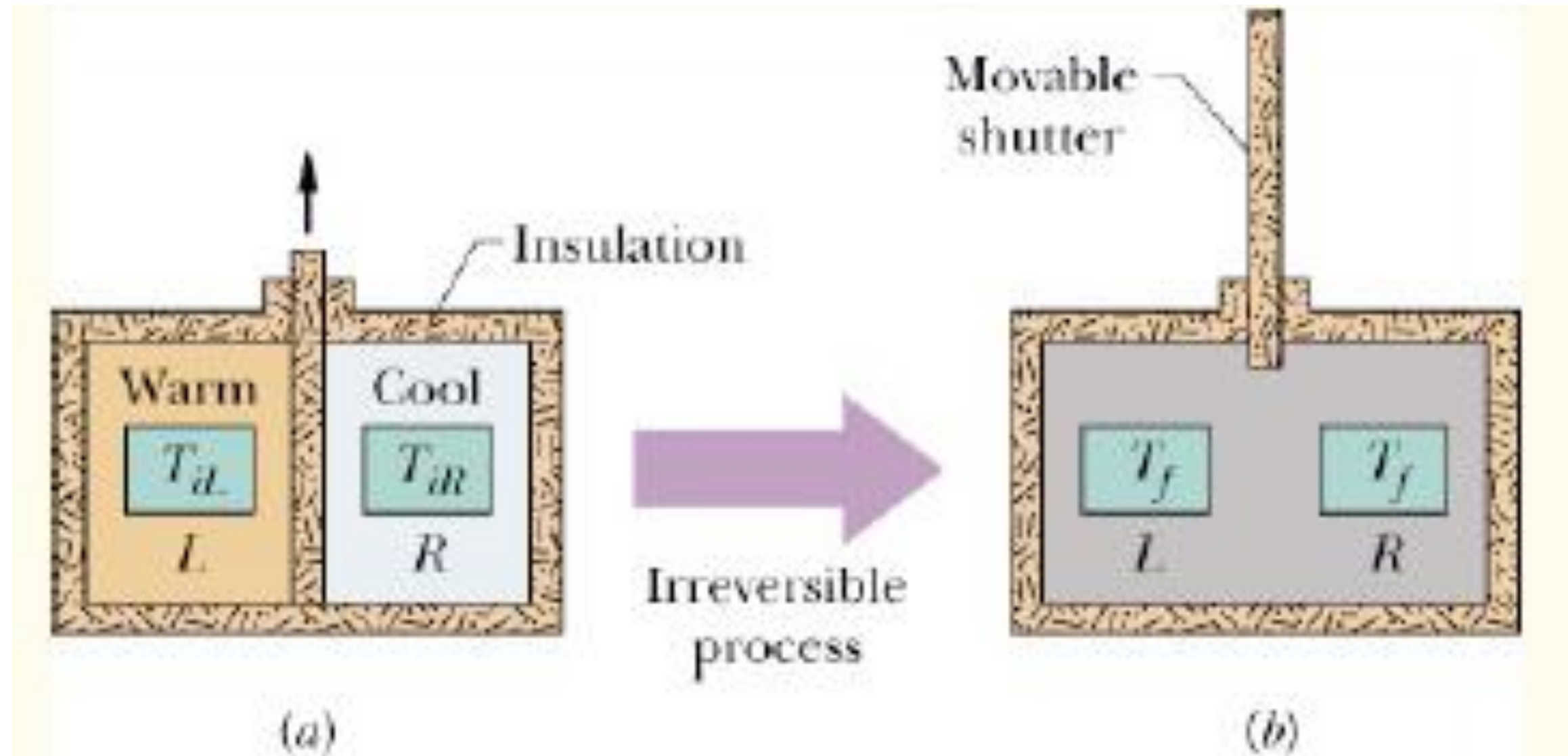
Isotérmico

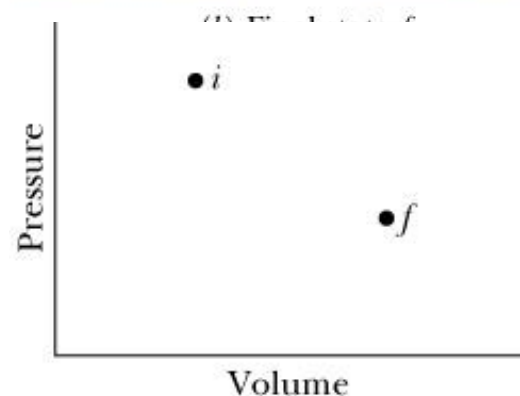
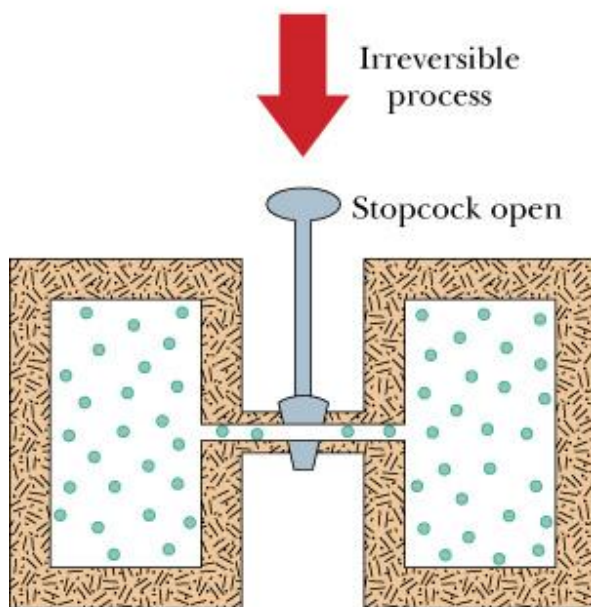
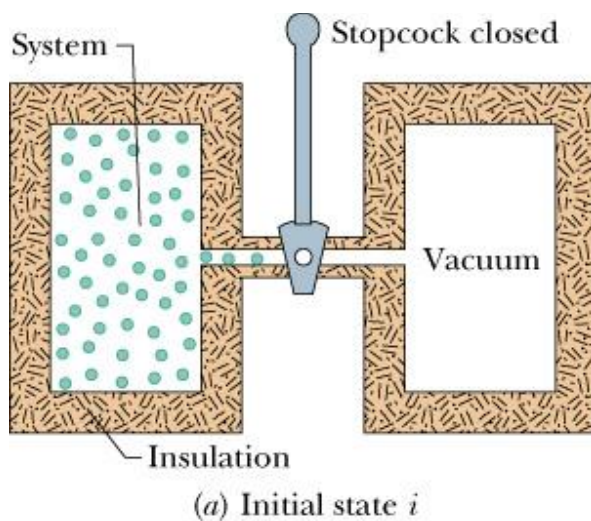


$$\Delta E = Q + W = 0$$



Exemplos





Variação da entropia

Considere uma expansão livre de um gás mostrado na figura. O gás está confinado no recipiente da esquerda, quando a válvula é aberta, o gás se expande para e ocupa também o recipiente da direita.

Processo irreversível → as moléculas do gás "jamais" voltam a ocupar apenas o lado esquerdo do recipiente.

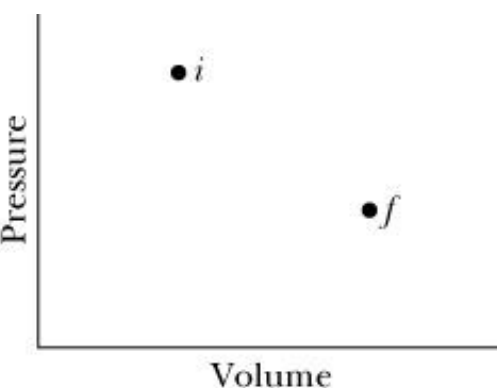
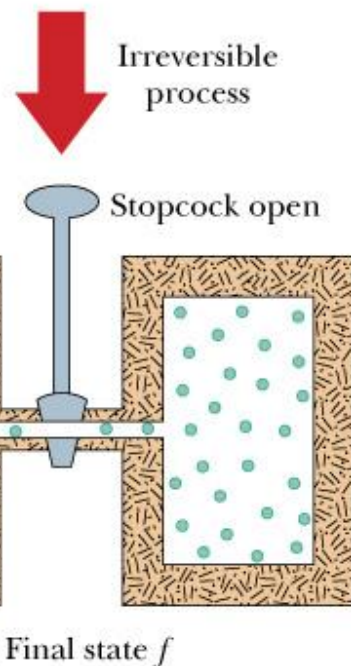
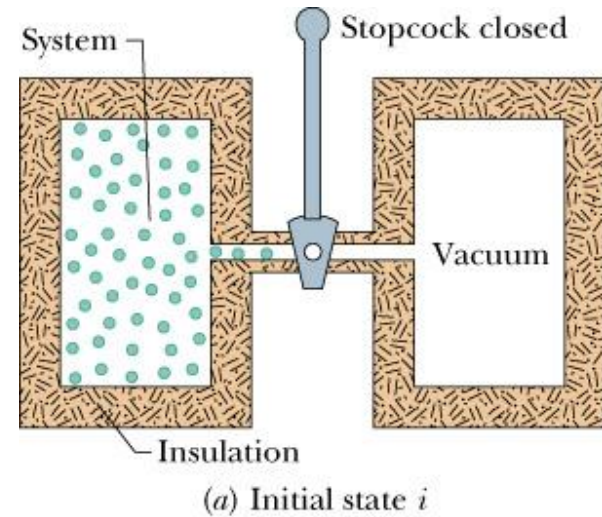
Os estados inicial (p_i, V_i) e final (p_f, V_f) são mostrados no diagrama P-V abaixo.

Embora os estados inicial e final sejam bem definidos, nós não temos estados de equilíbrio entre (p_i, V_i) e (p_f, V_f)

Durante a expansão livre a temperatura não varia, i.e.

$$T_i = T_f$$

Vimos que pressão, volume, temperatura e energia são propriedades de estado (dependem apenas do estado do gás e não da forma como ele chegou a esse estado.)



Agora vamos supor que o gás possua mais uma propriedade de estado: a entropia.

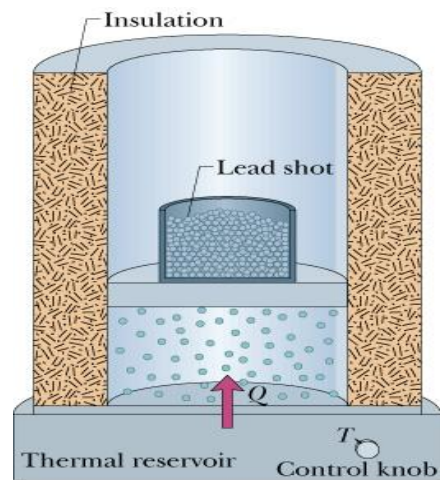
Definimos a variação de entropia $S_f - S_i$ do sistema durante um processo que leva o sistema de um estado inicial i para um estado final f como sendo:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

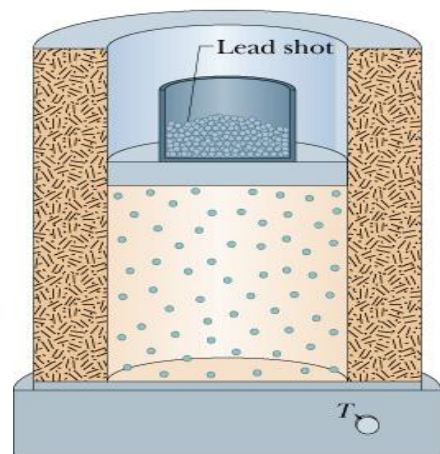
Unidades no SI da entropia: J/K

Mas temos um problema, para calcular a integral acima para uma expansão livre, não sabemos como Q depende de T durante o processo.

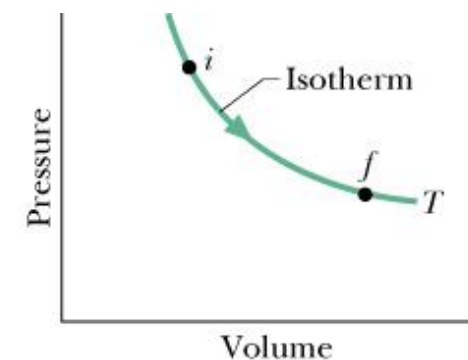
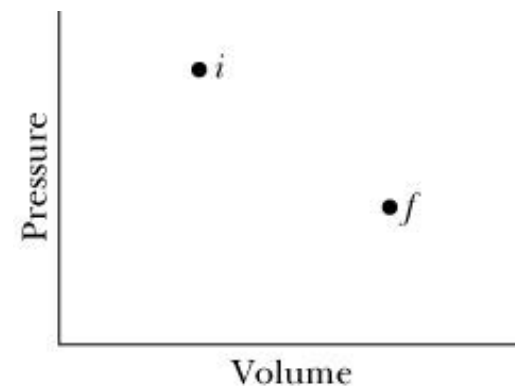
Mas se a entropia é de fato uma propriedade de estado, $S_f - S_i$ só vai depender somente dos estados i e f .



(a) Initial state i



(b) Final state f

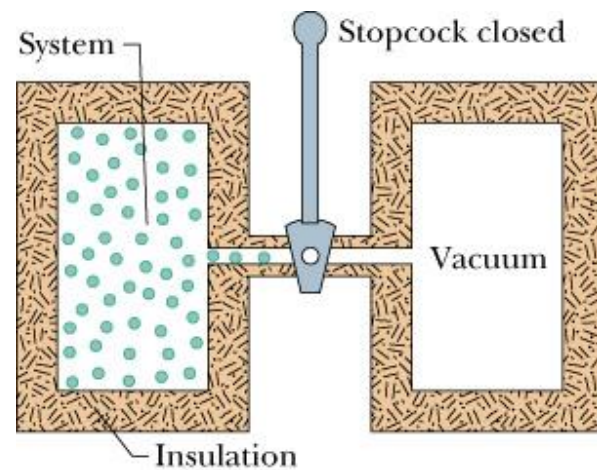


Sabemos que em uma expansão livre $T_i = T_f$. Assim os pontos i e f devem estar sobre um isoterma.

Nós então trocamos conveniente a expansão livre por um processo de expansão isotérmica (reversível) que conecte os estados (p_i, V_i) e (p_f, V_f)

Motivo: Mais fácil de calcular!!

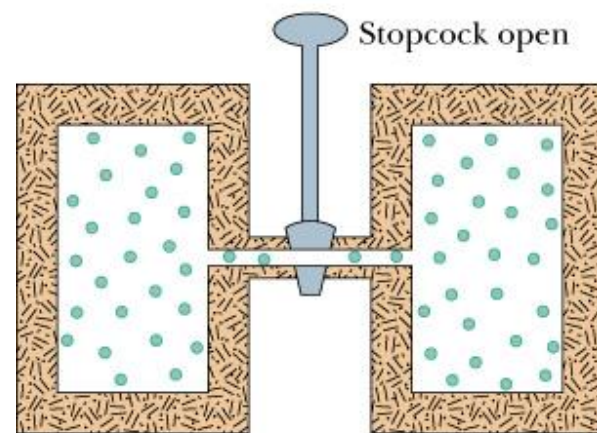
Cuidado!



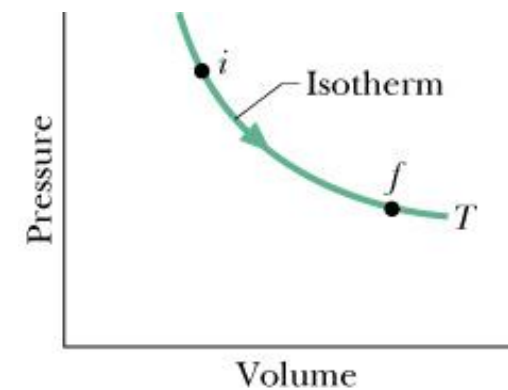
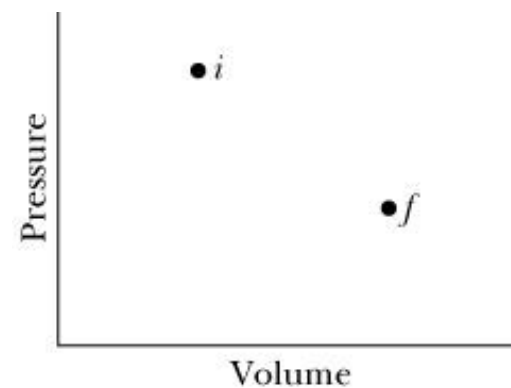
(a) Initial state i



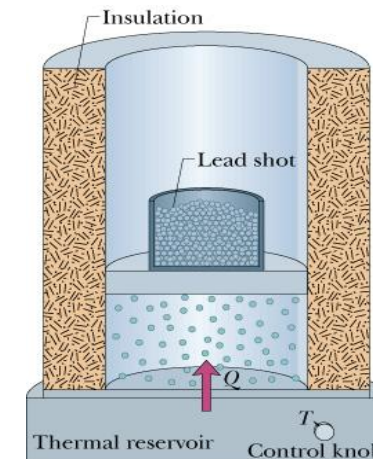
Irreversible process



(b) Final state f



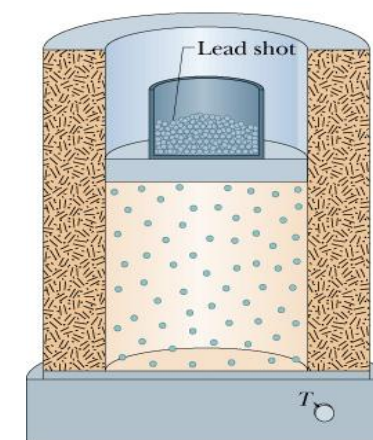
A expansão isotérmica reversível é fisicamente bem diferente da expansão livre irreversível. Entretanto, os dois processos possuem o mesmo estado inicial i e o mesmo estado final f e, portanto, a variação da entropia é a mesma nos dois casos.



(a) Initial state i



Reversible process



(b) Final state f

•Vamos, então aplicar a equação

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

à uma expansão . Colocamos a temperatura T (constante) para fora da integral e como $\int dQ = Q$ temos

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T} \quad (\text{change in entropy, isothermal process}). \quad (20-2)$$

Note que: para manter a temperatura T constante do gás. Uma quantidade de calor Q deve ser transferida da fonte de calor para o gás. Portanto $Q > 0$ (positivo). Assim ***a entropia do gás aumenta durante o processo isotérmico e durante a expansão livre***

$$S_f > S_i$$

Para determinar a variação de entropia em um processo irreversível que ocorre em um sistema fechado substituímos esse processo por qualquer outro processo reversível que ligue os mesmos estados inicial e final e calculamos a variação de entropia para esse processo reversível usando a equação

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Quando a variação de temperatura ΔT de um sistema é pequena em relação à temperatura (em Kelvins) antes e depois do processo, a variação de entropia é dada aproximadamente por

$$\Delta S = S_f - S_i \approx \frac{Q}{T_{\text{avg}}}, \quad (20-3)$$

Onde $T_{\text{avg}} = T_{\text{méd}}$ é a temperatura média do sistema em kelvins durante o processo.

Perpetuum mobile (tipo 2)

Seria possível construir uma máquina que resfriando os corpos vizinhos, transforma o calor do ambiente, em trabalho ?

Segunda Lei: Não !!!

Por que não ?



Segunda Lei da Termodinâmica

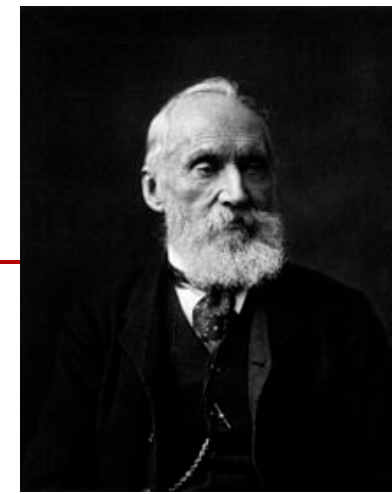
De forma um pouco mais detalhada:

Segunda Lei da Termodinâmica

Não existe qualquer ciclo termodinâmico que tenha como único efeito a retirada de certa quantidade de calor de um reservatório e a realização de uma quantidade igual de trabalho.



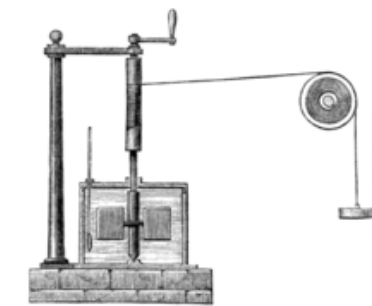
Sadi Carnot (1796-1832)



William Thomson (1824-1907)



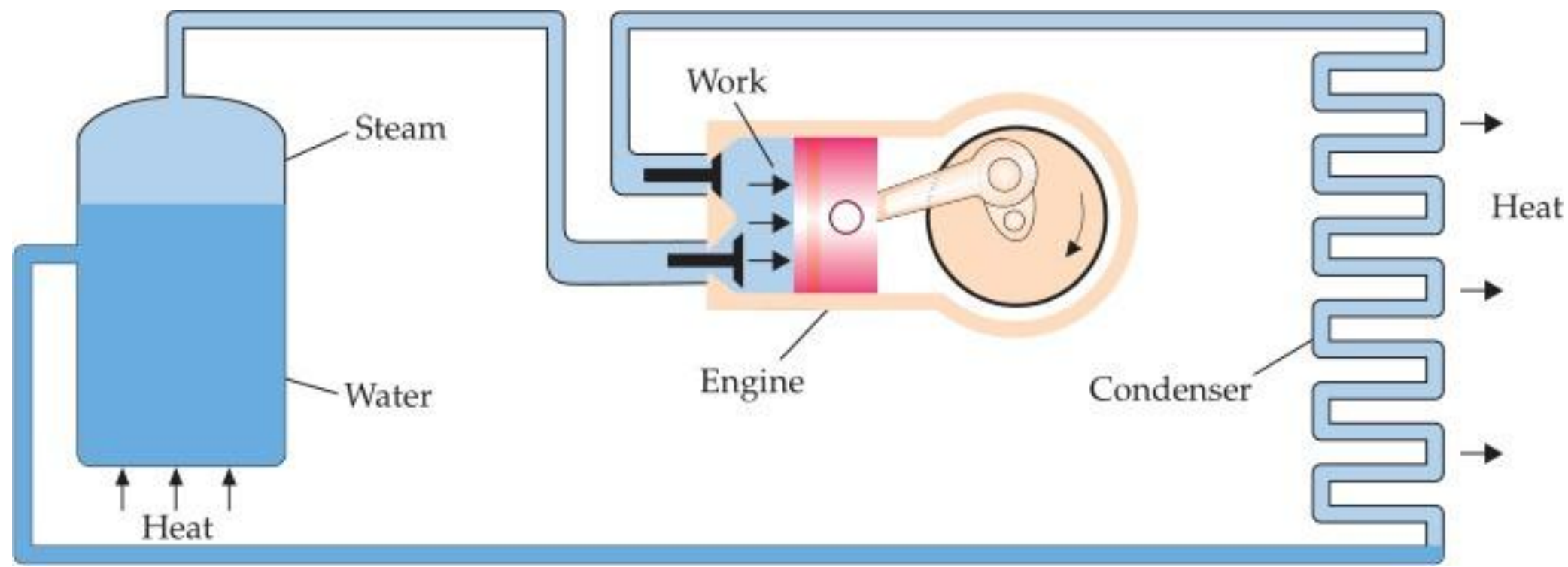
Rudolf Clausius (1822-1888)



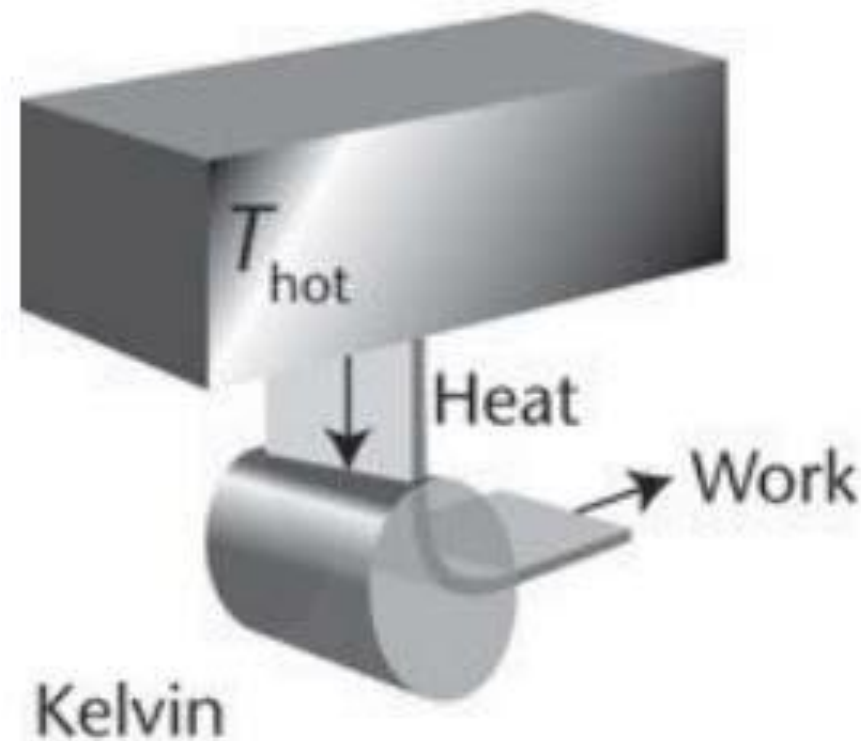
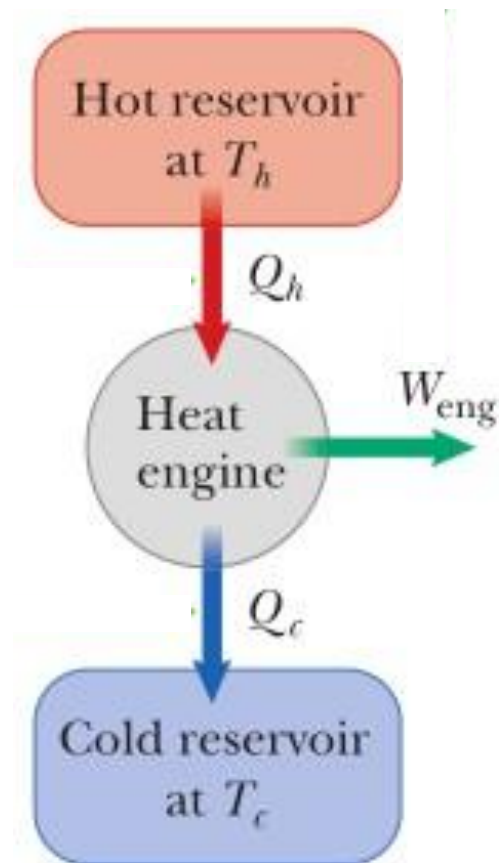
1845

Esquema básico de uma Máquina Térmica

Uma máquina térmica é um dispositivo cíclico, cuja finalidade é a conversão da maior quantidade de calor, na maior quantidade de trabalho possível



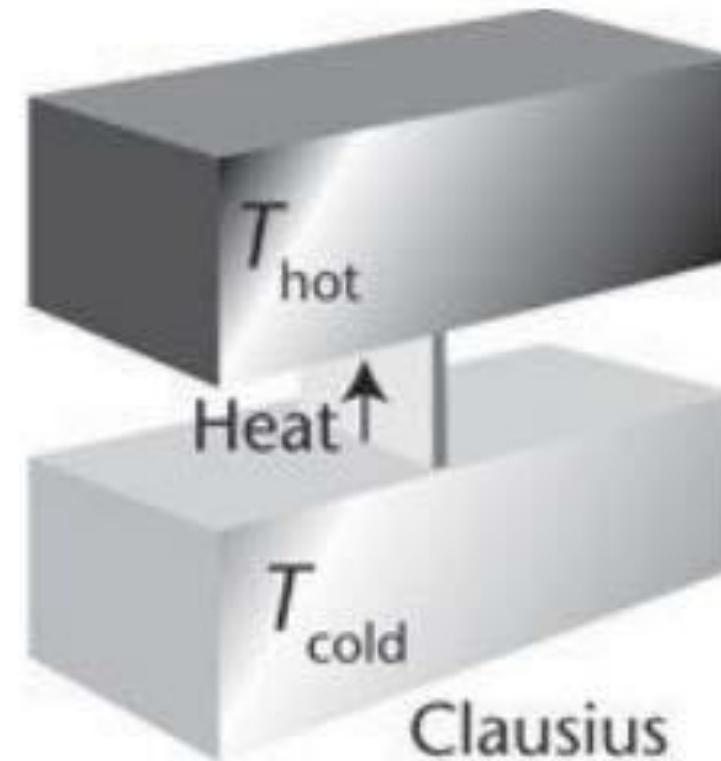
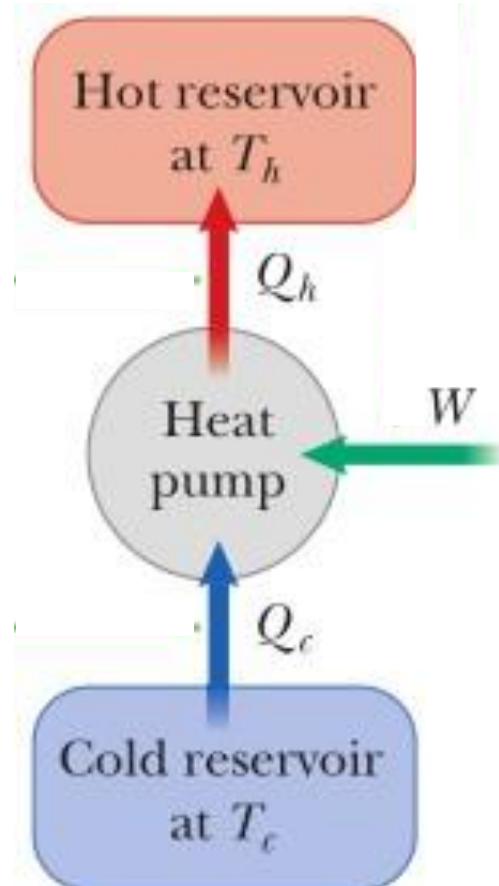
Enunciado de Kelvin



“Nenhum sistema pode absorver o calor a partir de um único reservatório e convertê-lo inteiramente em trabalho.” - Kelvin

(como se a Natureza cobra-se uma comissão para converter calor em trabalho)

Enunciado de Clausius

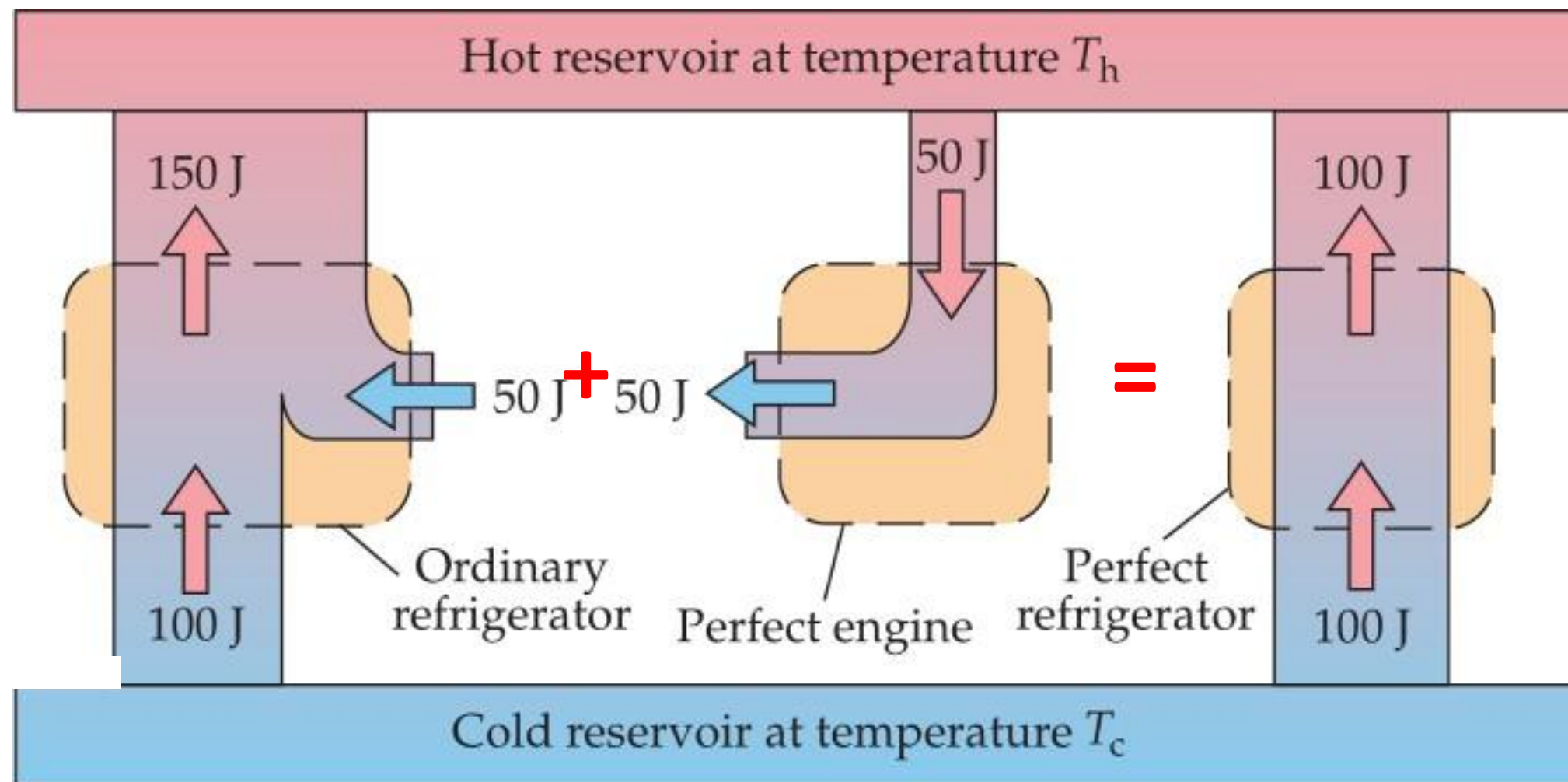


“Um processo cujo único objetivo é absorver o calor de um reservatório frio e liberar a mesma quantidade de calor para um reservatório quente é impossível.” - Clausius

(processo espontâneo refere-se à tendência da mudança, e a Natureza não é simétrica)

Equivalência dos enunciados

O enunciado de Kelvin e Clausius parecem diferentes mas são equivalentes.



Máquina térmica:

Uma máquina térmica é um dispositivo que extrai energia do ambiente na forma de calor e realiza trabalho útil. Toda máquina térmica utiliza **uma substância de trabalho**.

Por exemplo: nas máquinas a vapor a substância é a água. Nos motores de automóvel a substância de trabalho é a mistura de gasolina e ar.

Para que a máquina realize trabalho de forma contínua, ela opera em **ciclos** → passa por uma série de processos termodinâmicos que se repetem de tempos em tempos.

Na prática, vamos geralmente analisar as chamadas **máquinas ideais**, cuja substância de trabalho é um gás ideal.

todos os processos são **reversíveis** e as transferências de energia são realizadas **sem perdas** causadas por efeitos como o atrito e a turbulência.

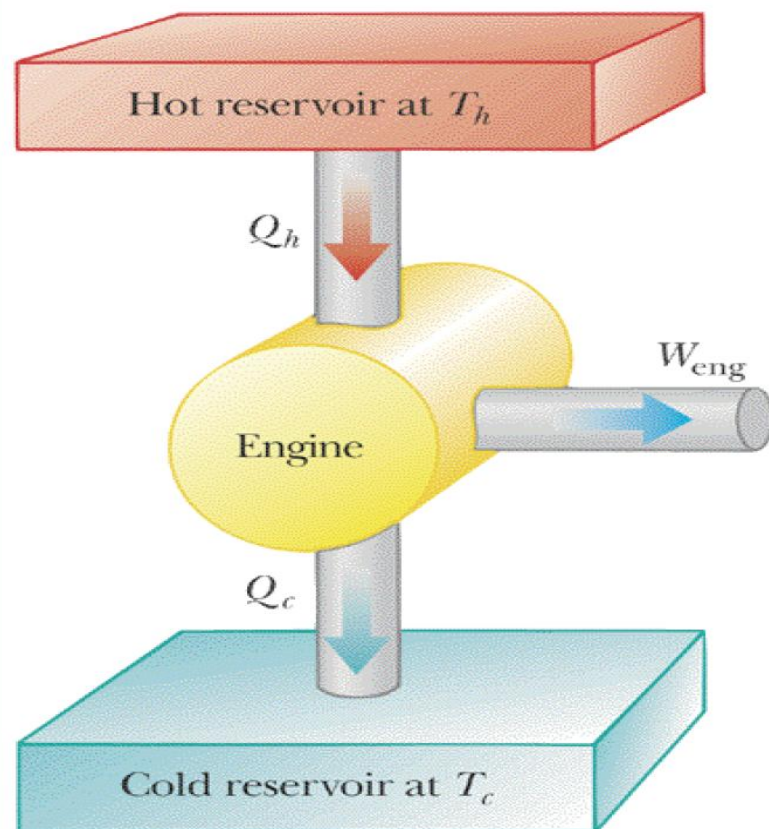
Máquinas térmicas

Vamos analisar as chamadas máquinas ideais:

- substância de trabalho é um gás ideal;
 - todos os processos termodinâmicos são reversíveis;
 - transferências de energia são realizadas sem perdas (causadas por efeitos como o atrito e a turbulência);
 - transformam energia extraída na forma de calor de reservatórios térmicos em **trabalho mecânico**.
-

Máquinas térmicas

- Realizam Trabalho (extraindo energia do ambiente);
- Sofrem Processos Cíclicos.



$$\Delta E = Q - W$$

$$\Delta E = 0$$

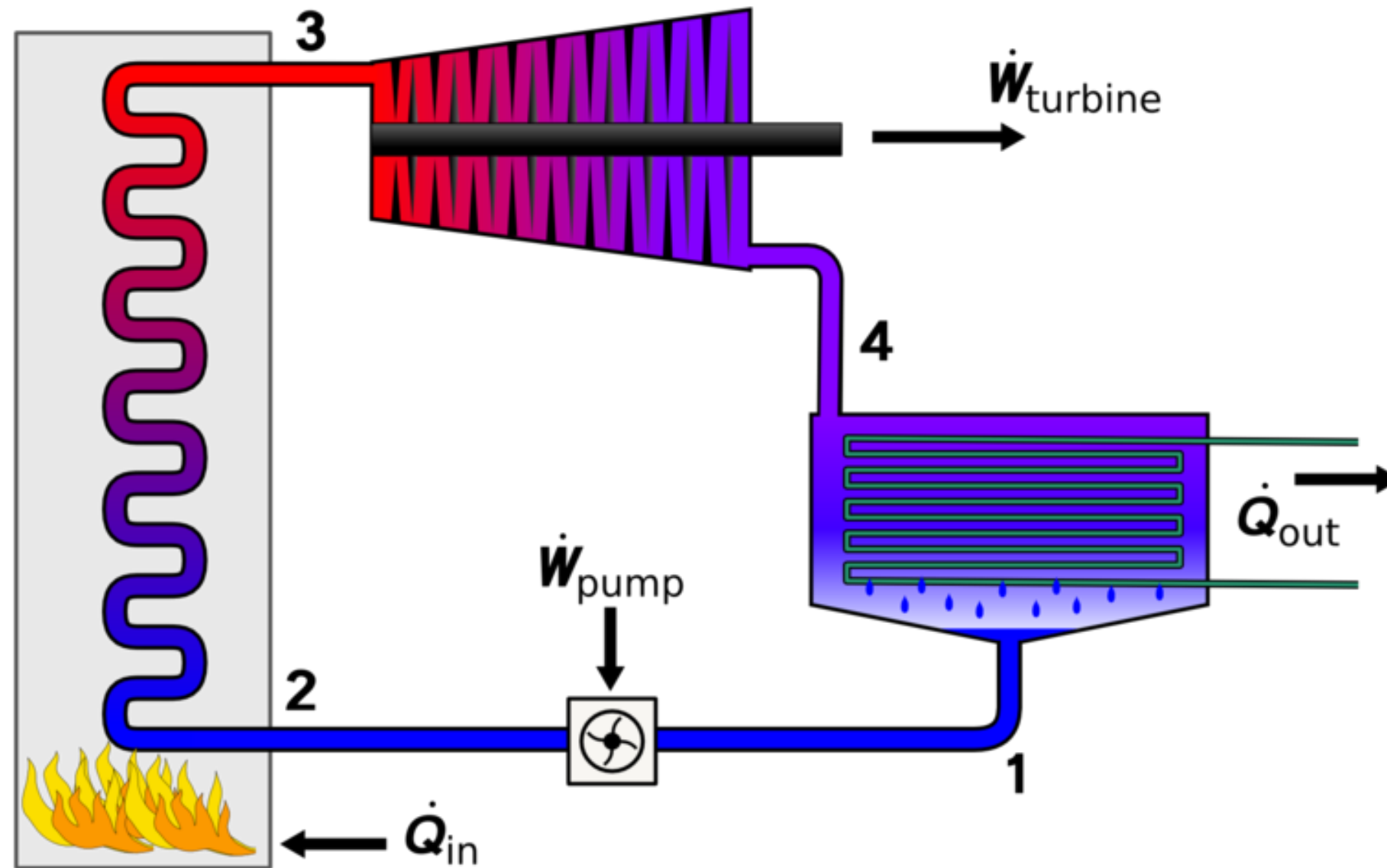
$$Q = W_{maq}$$

$$Q = Q_i - Q_f$$

Uma máquina térmica é um dispositivo que extrai energia do ambiente na forma de calor e realiza trabalho útil.

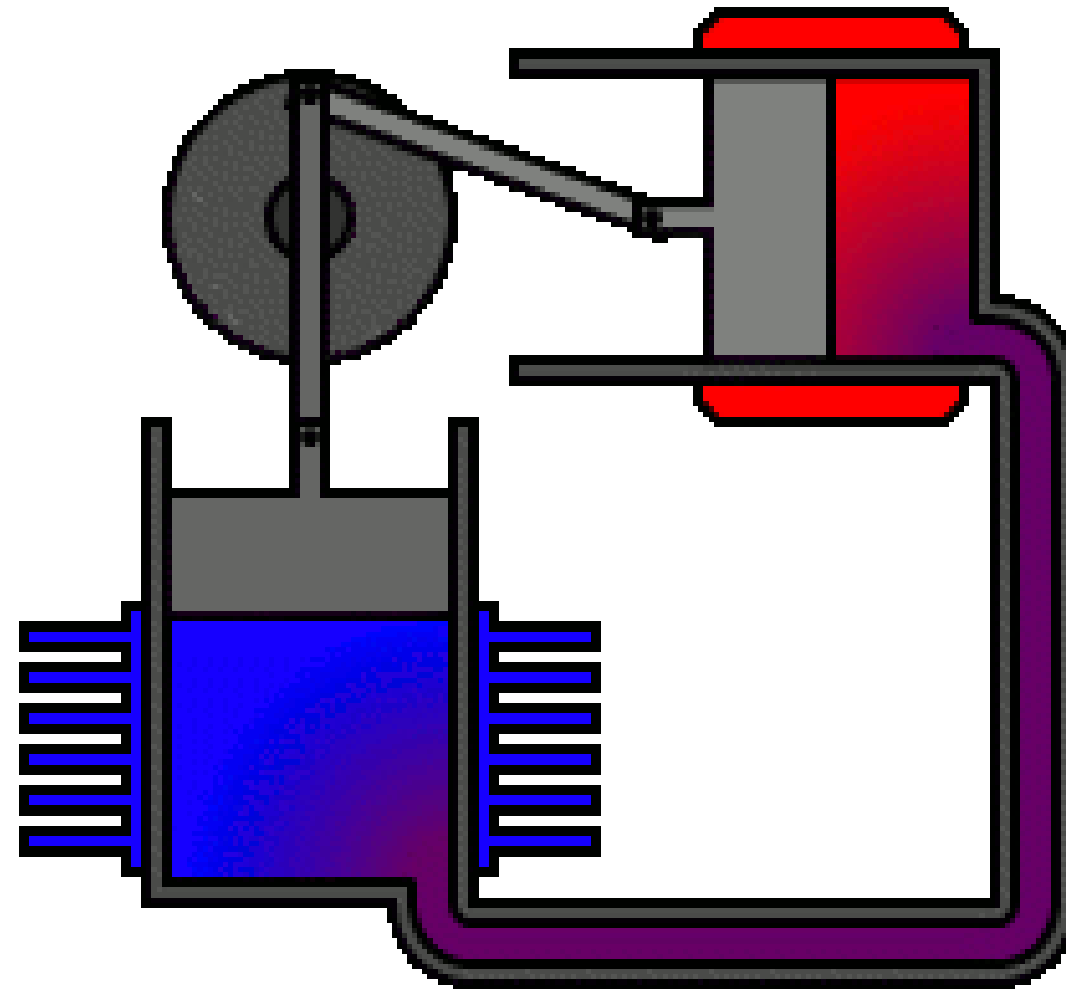
Toda máquina térmica utiliza *uma substância de trabalho*.

Esquema básico de uma Máquina Térmica



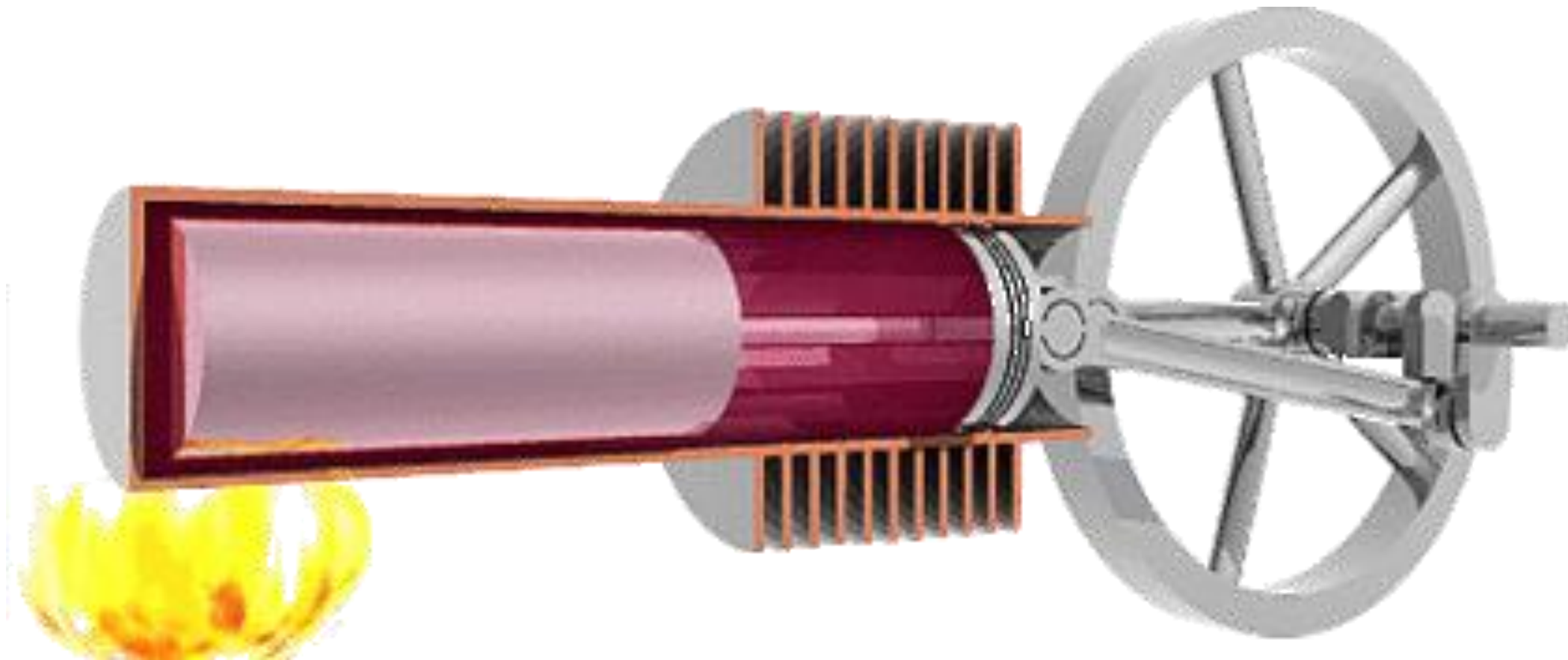
Máquina a vapor: opera usando água tanto em estado líquido quanto em estado gasoso.

Esquema básico de uma Máquina Térmica



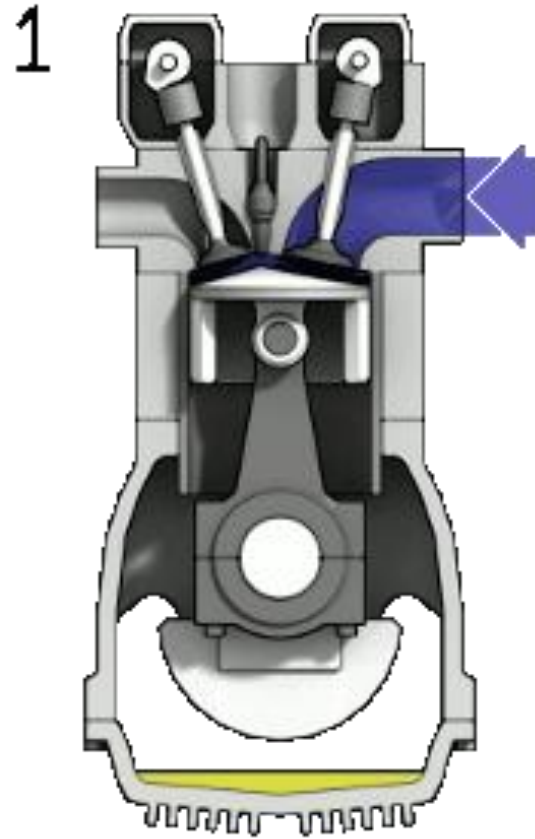
Motor de Stirling: opera usando um gás que se expande em contato com uma fonte quente, entregando este calor para uma fonte fria.

Esquema básico de uma Máquina Térmica



Motor de Stirling: opera usando um gás que se expande em contato com uma fonte quente, entregando este calor para uma fonte fria.

Motor a Combustão Interna



Motores como o de um automóvel operam de forma um pouco diferente: o calor é gerado internamente pela combustão de um combustível, e o ciclo não se repete sempre sobre o mesmo material, já que é preciso constante entrada de ar e combustível e exaustão dos produtos da combustão.

Eficiência de uma Máquina Térmica

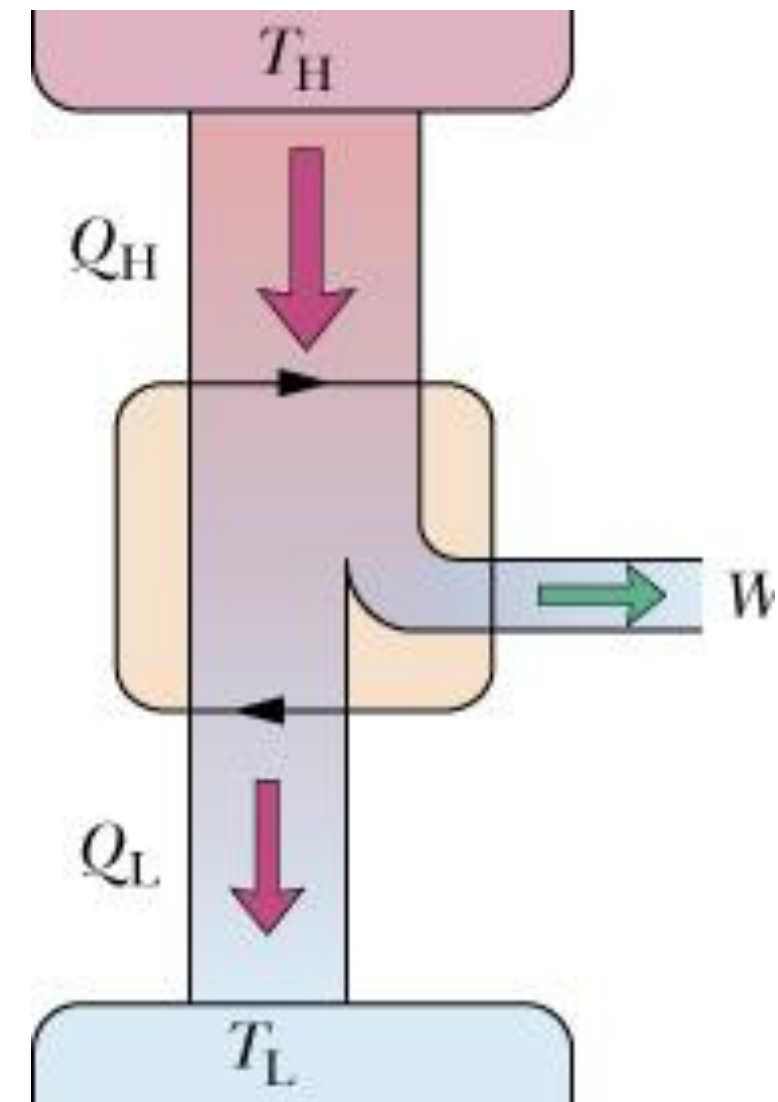
- Em qualquer máquina térmica, após realizado um ciclo, uma certa quantidade de calor foi retirada da fonte quente, parcialmente transformada em trabalho, e o restante entregue a uma fonte fria.

Lembrando a Primeira Lei:

$$\Delta E_i = Q + W$$

Em qualquer ciclo, $\Delta E_i = 0$, logo:

$$Q = -W_{\text{(sobre o sistema)}} = W_{\text{(feito pelo sistema)}}$$



Eficiência de uma Máquina Térmica

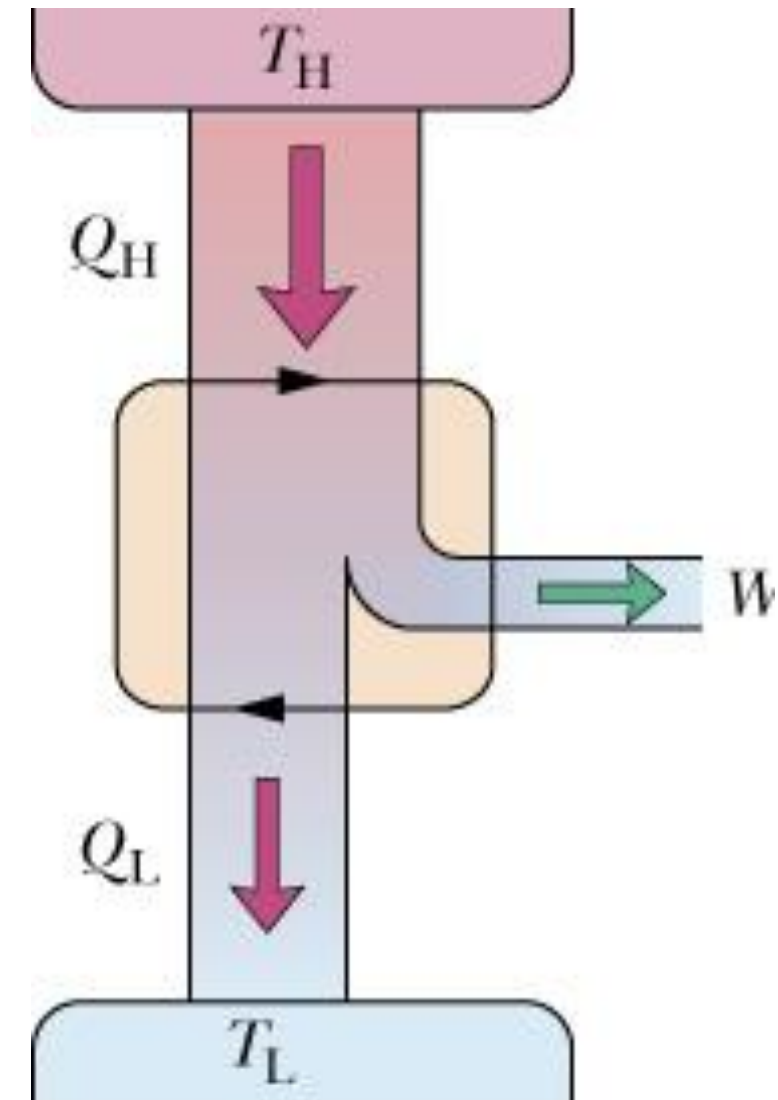
$$Q = W_{\text{(feito pelo sistema)}}$$

- Ou seja, o calor total absorvido pelo sistema é transformado em trabalho feito **pelo sistema**.
- Chamando de Q_H o calor que **absorvido da fonte quente** e Q_L o calor **cedido à fonte fria**, temos:

$$Q = Q_H - Q_L$$



$$W_{\text{(feito pelo sistema)}} = Q_H - Q_L$$

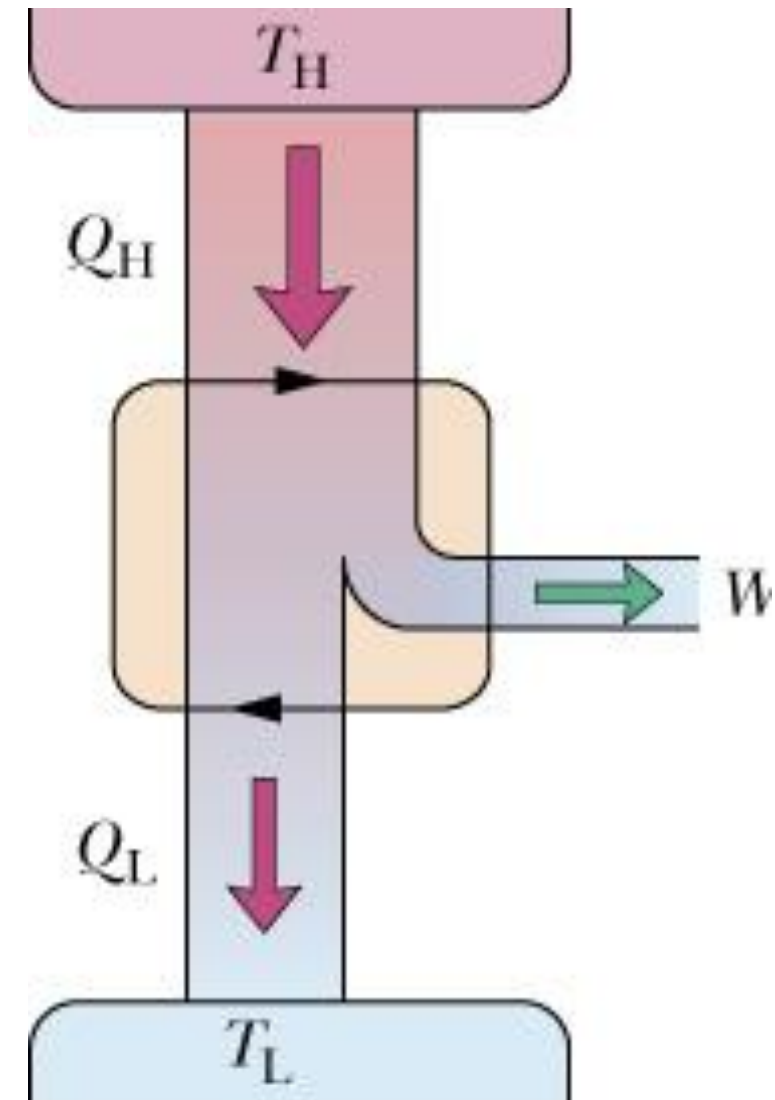


Eficiência de uma Máquina Térmica

$$W_{\text{(feito pelo sistema)}} = Q_H - Q_L$$

- O que podemos entender por uma máquina térmica mais **eficiente**? Em geral, quanto maior a fração do calor absorvido da fonte quente que for transformado em trabalho, mais **eficiente** deve ser a máquina.
- Definimos o **rendimento térmico** e como:

$$e = \frac{W_{\text{(feito pelo sistema)}}}{Q_H}$$

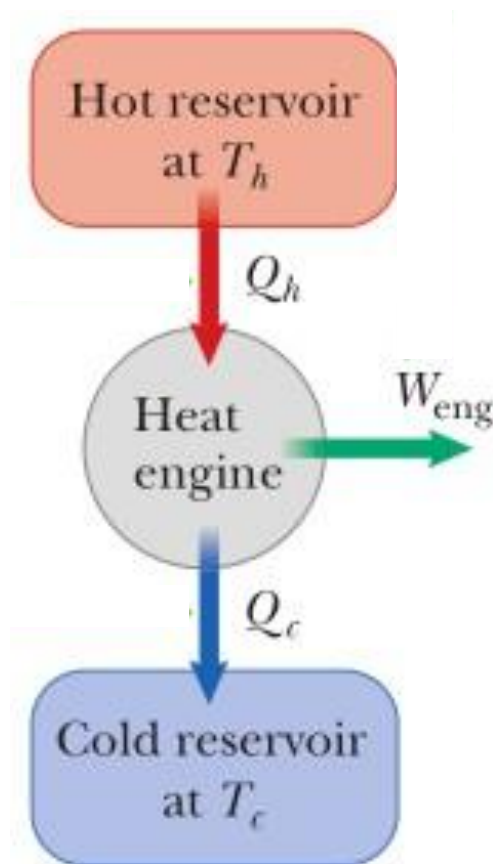


Eficiência de uma máquina térmica

Portanto,

$$W_{pelo} = |Q_h| - |Q_c| \quad \text{em um único ciclo.}$$

A eficiência seria,
$$\varepsilon = \frac{W_{pelo}}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$$



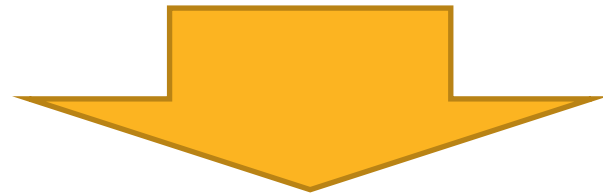
Notem que o calor pode ser totalmente convertido em trabalho em processos não cíclicos!!! Como no processo

“Nenhum sistema pode absorver o calor a partir de um único reservatório e convertê-lo inteiramente em trabalho.” - Kelvin

(como se a Natureza cobra-se uma comissão para converter calor em trabalho)

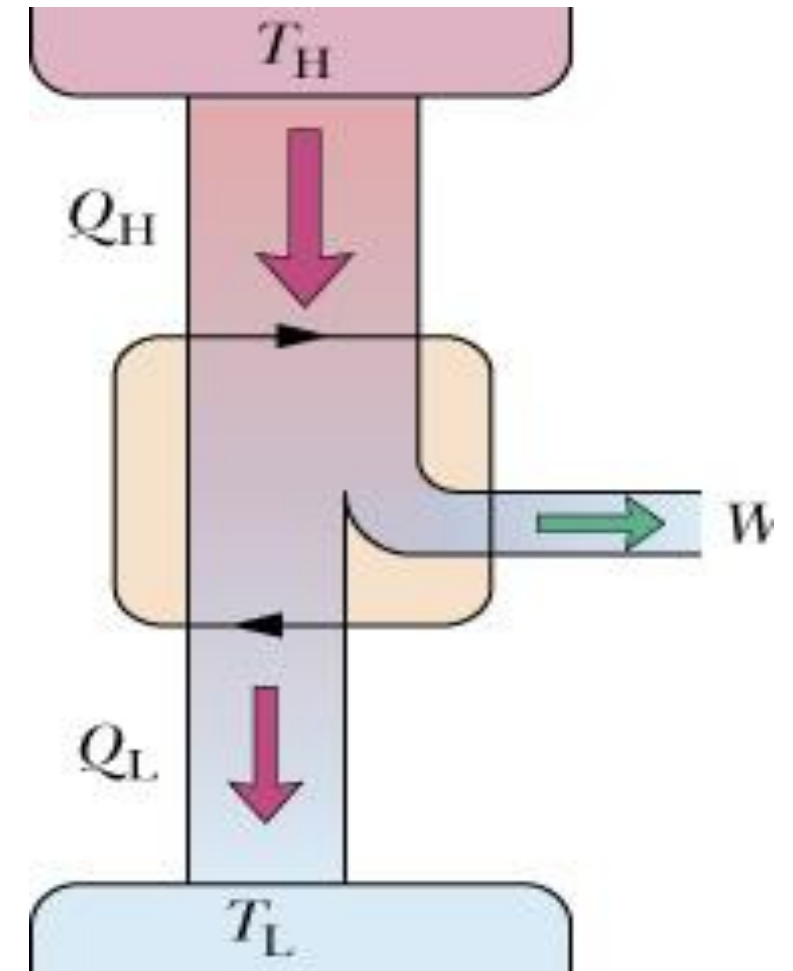
Eficiência de uma Máquina Térmica

$$e = \frac{W_{\text{(feito pelo sistema)}}}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H}$$

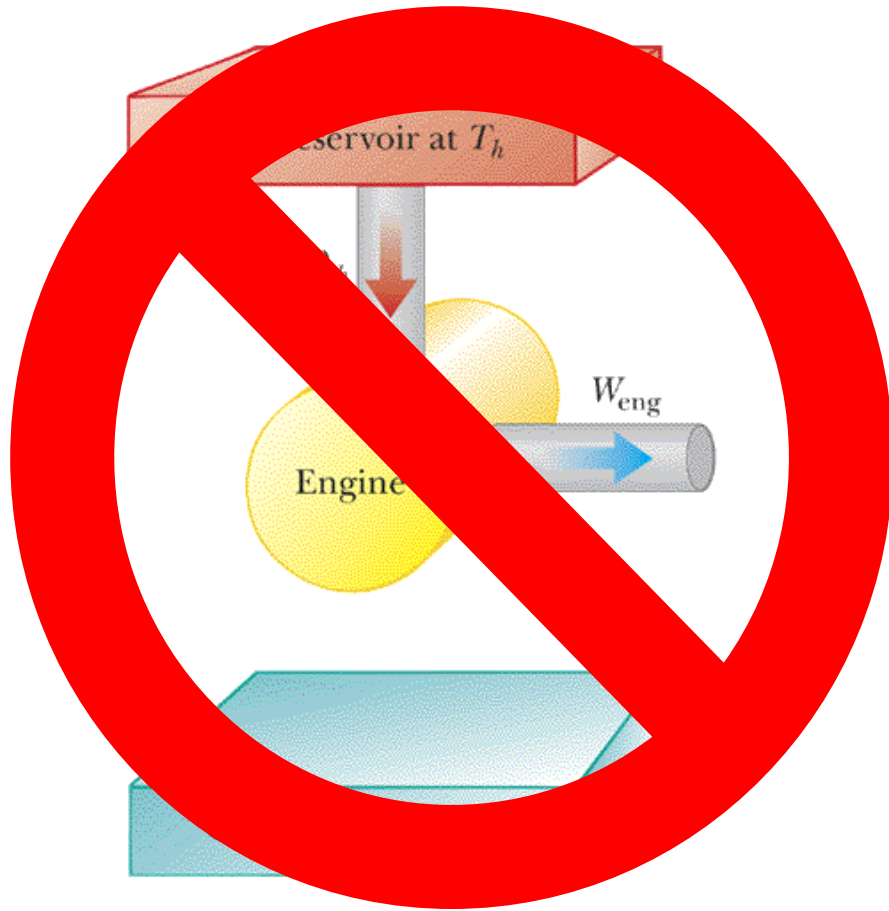


$$e = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

- O rendimento térmico é sempre menor que 1.
- O caso ideal $e = 1$ corresponderia a uma máquina que não entregasse nenhum calor para a fonte fria ($Q_L = 0$).



Segunda Lei da Termodinâmica

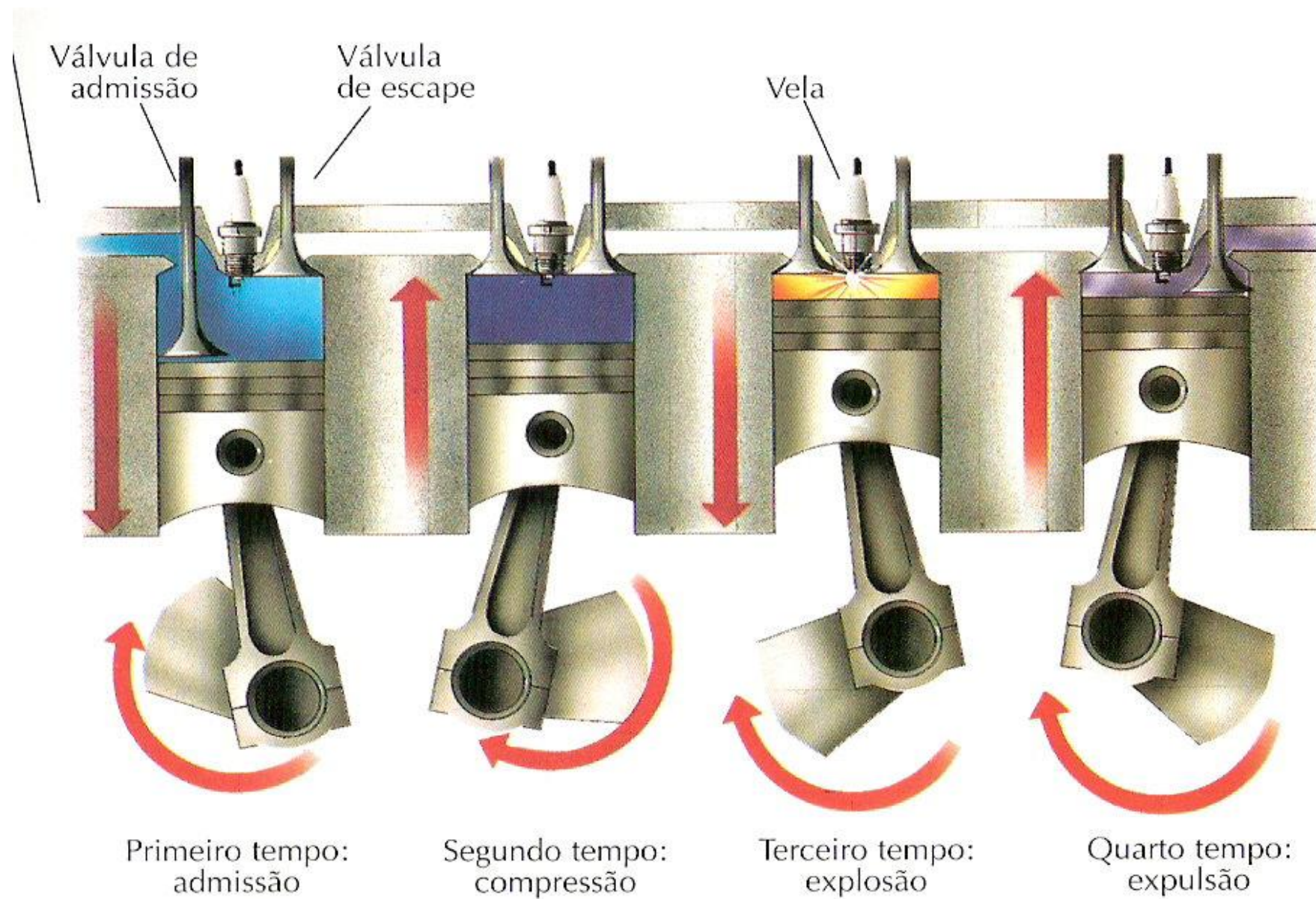


- Infelizmente, após muitas experiências descobriu-se que não conseguia criar uma “máquina perfeita”
- Isso ocorre não por dificuldades técnicas ou falta de engenhosidade, mas sim de que as leis da natureza simplesmente **impedem** que qualquer máquina real tenha $e = 1$.
- Este fato ficou conhecido como a **Segunda Lei da Termodinâmica**.

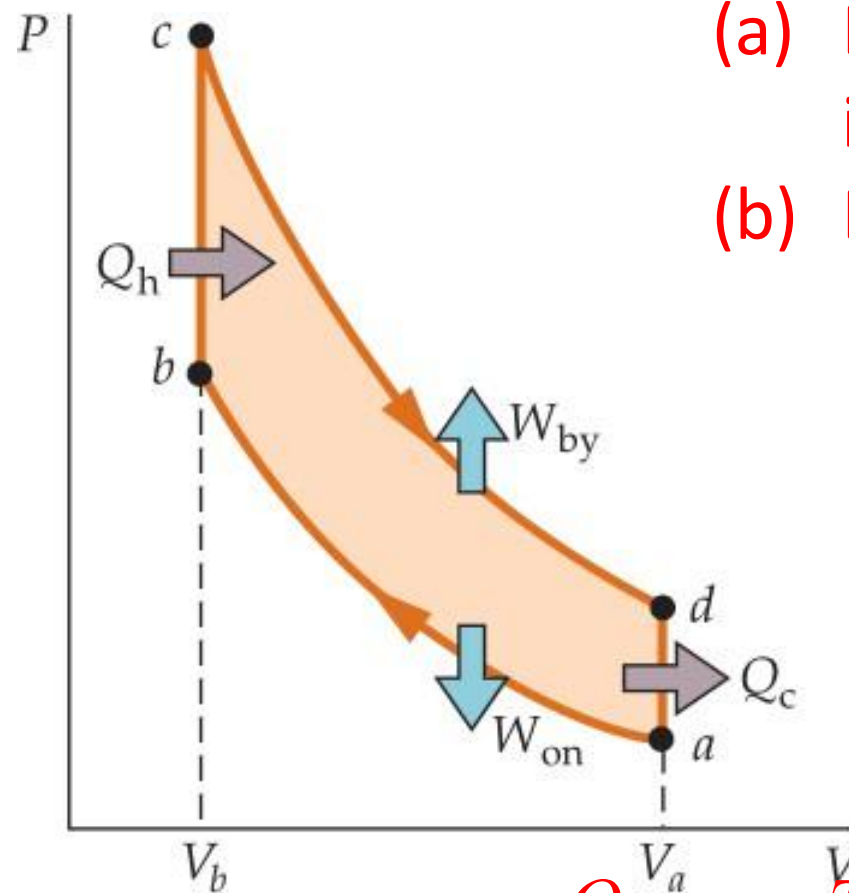
Segunda Lei da Termodinâmica

Não existem máquinas térmicas perfeitas (com $e = 1$).

Ciclo de Otto



Exemplo: Eficiência de um ciclo Otto



- (a) Encontre a eficiência do ciclo Otto (processo adiabáticos e isovolumétricos) ao lado.
- (b) Escreva a resposta em relação a razão, r , dos volumes V_a e V_b .

$$\varepsilon = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_{d \rightarrow a}}{Q_{b \rightarrow c}}$$

$$Q = nc_v \Delta T$$

$$Q_{d \rightarrow a} = nc_v (T_d - T_a)$$

$$Q_{b \rightarrow c} = nc_v (T_c - T_b)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}$$

$$T_c = T_d (V_d / V_c)^{\gamma-1}$$

$$T_b = T_a (V_a / V_b)^{\gamma-1} = T_a r^{\gamma-1}$$

No processo adiabático temos,

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

r = Taxa de compressão

Ciclo de Otto

Podemos calcular a eficiência onde a razão de compressão é desse ciclo ideal. Os processos 3-4 e 5-2 são isocóricos, ou seja,

$$Q_H = nC_V(T_4 - T_3)$$

e

$$Q_C = nC_V(T_2 - T_5)$$

assim

$$e = \frac{T_4 - T_3 + T_2 - T_5}{T_4 - T_3}$$

como

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_5 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_3^{\gamma-1}$$

então

$$e = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

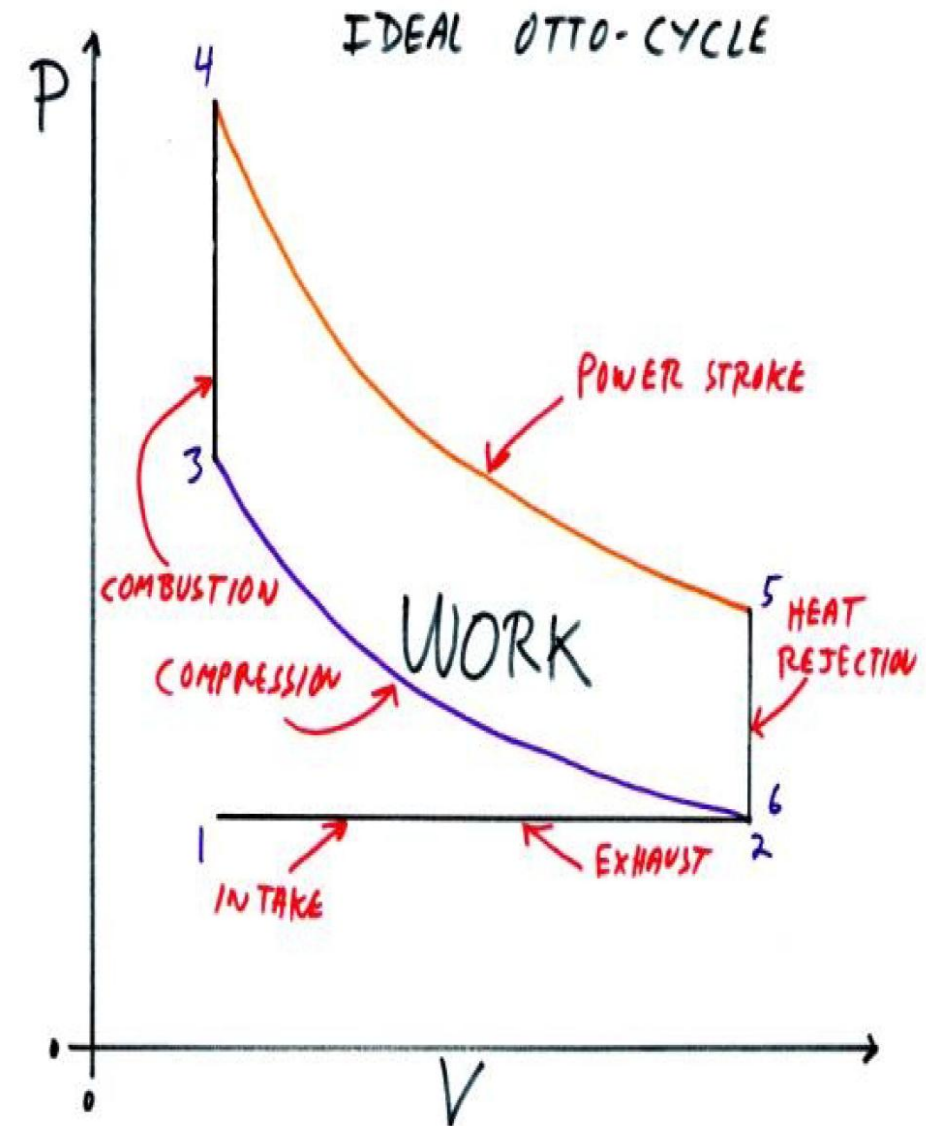
$$r = \frac{V_2}{V_3}$$

Para $r = 8$ e $\gamma = 1,4$ temos

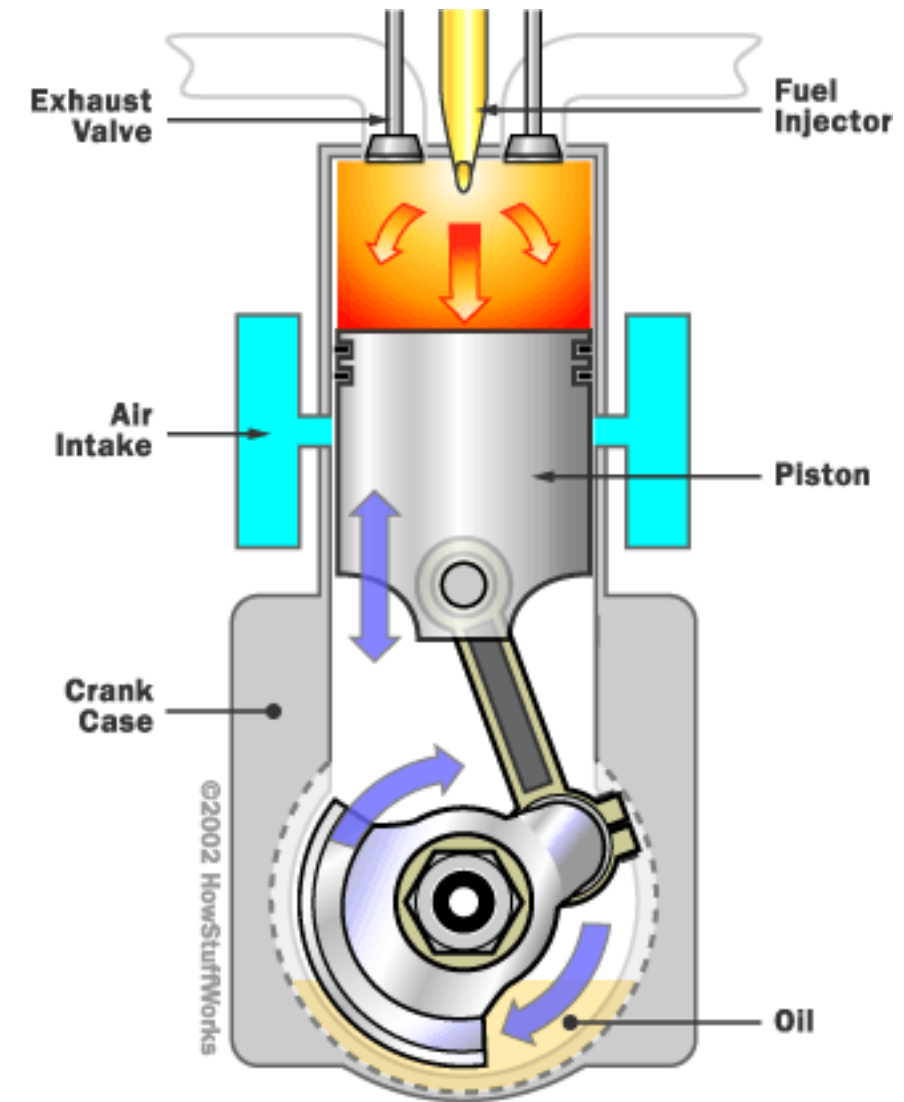
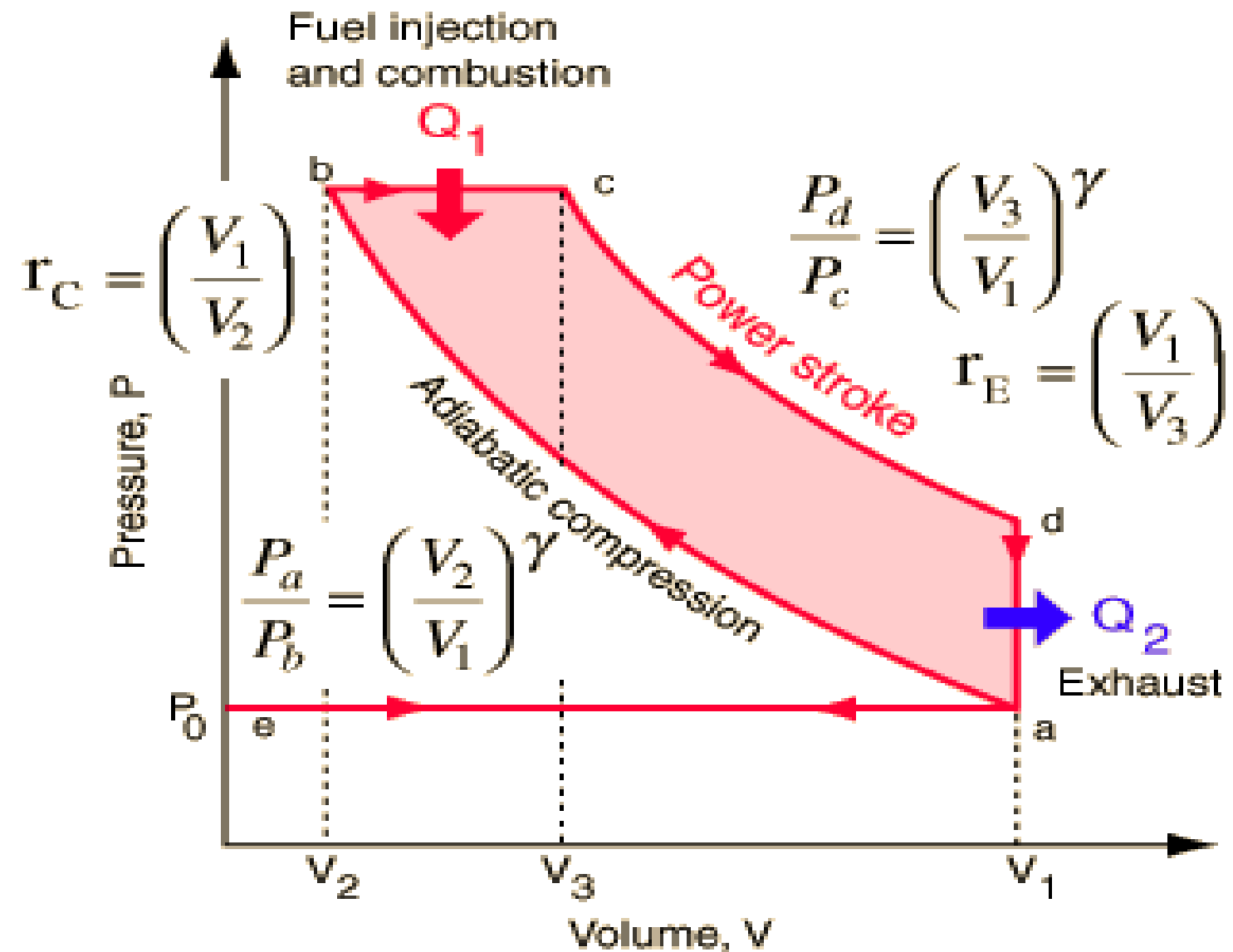
$$e = 0,56$$

, para motores reais

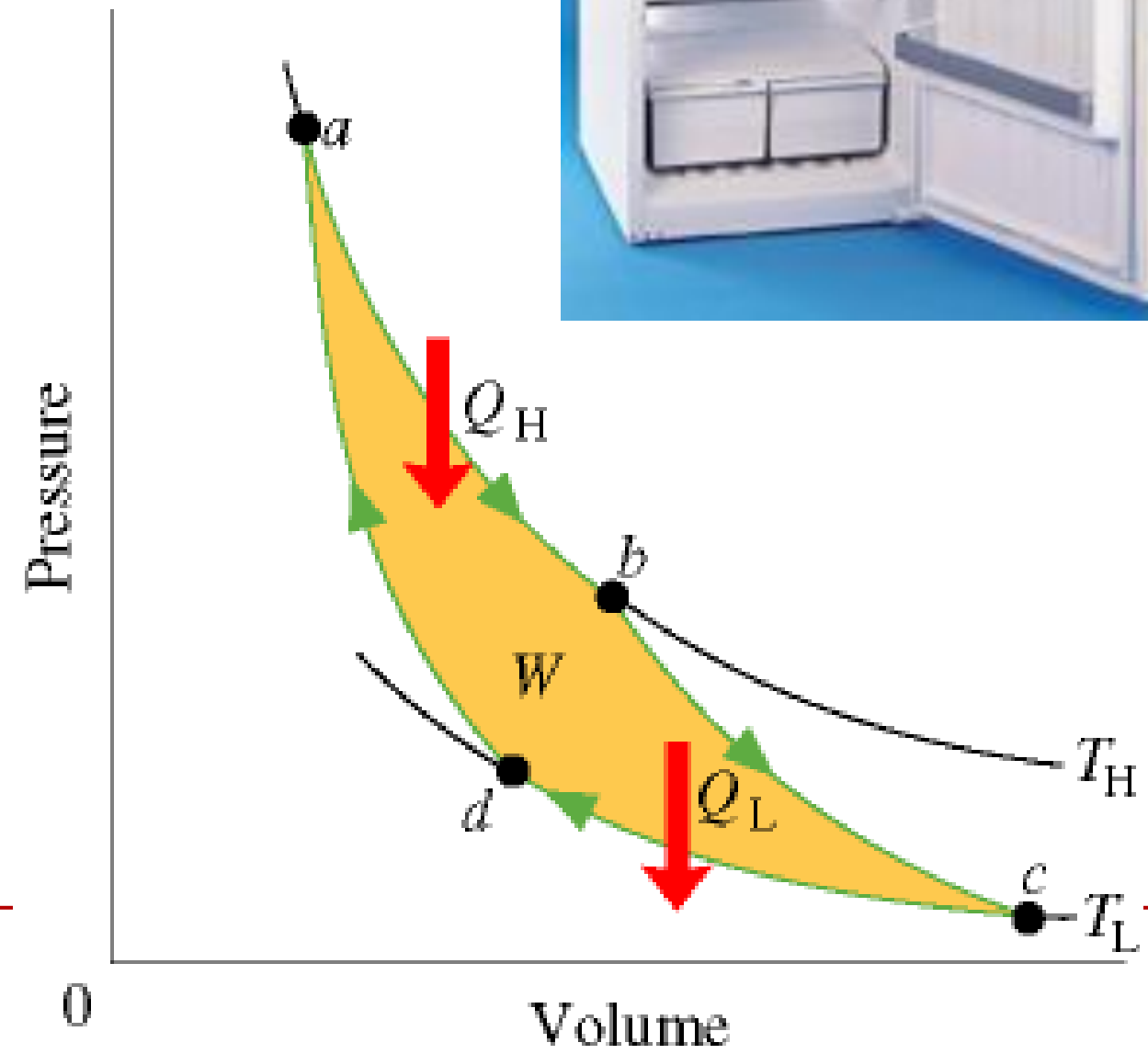
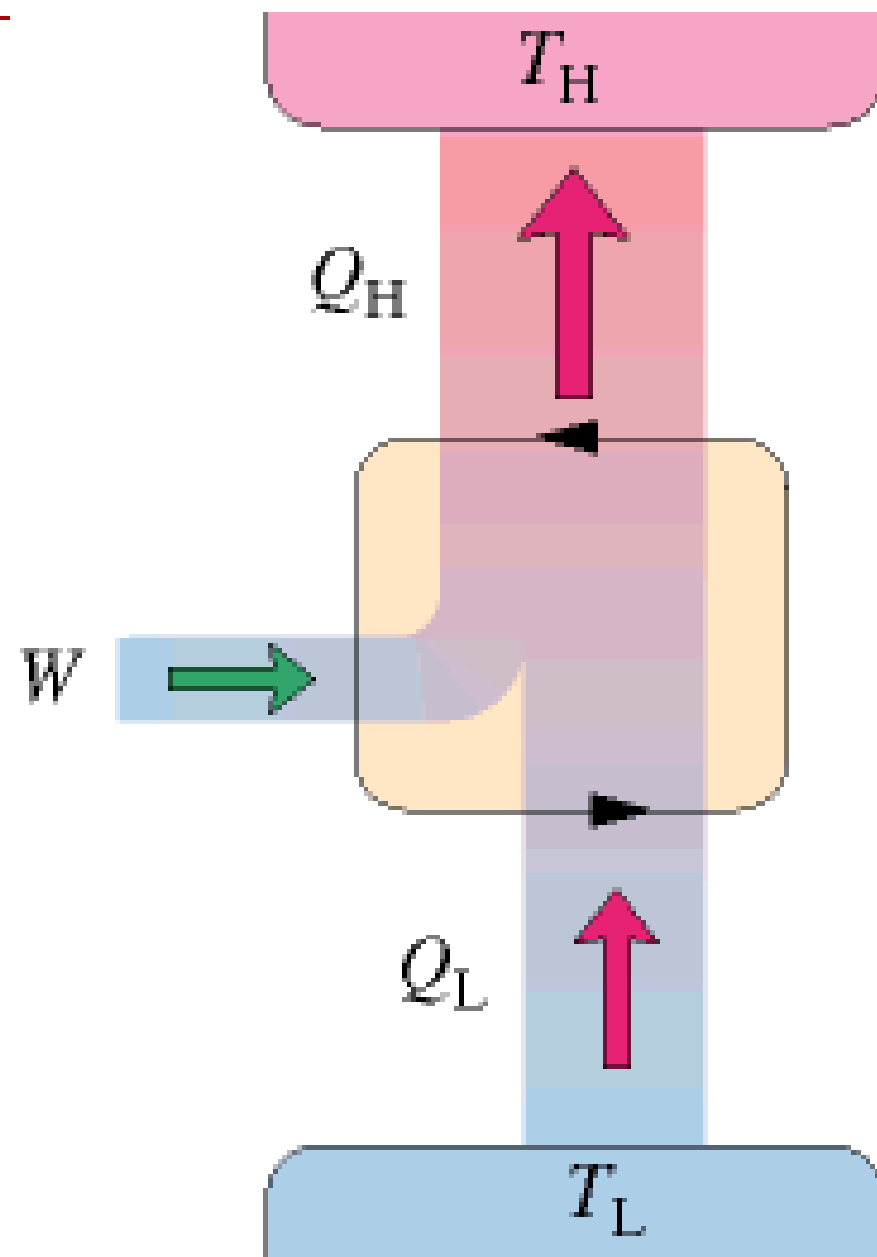
$$e \leq 0,35$$



Motor a combustão interna: Ciclo Diesel



Refrigerador



Refrigerador

O sentido de operação é o inverso do sentido de operação da máquina de Carnot.

O projetista de um refrigerador está interessado em extrair a maior quantidade de energia $|Q_L|$ (energia utilizada) possível da fonte fria usando a menor quantidade possível de trabalho (energia adquirida).

A medida da eficiência de refrigerador é:

$$K = \frac{|Q_L|}{|W|}$$

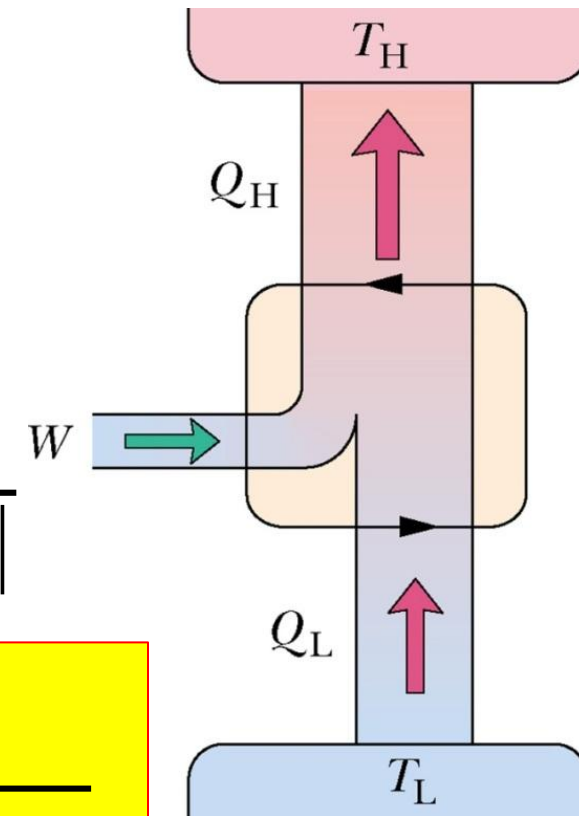
Com a primeira lei da termodinâmica para um refrigerador, temos:

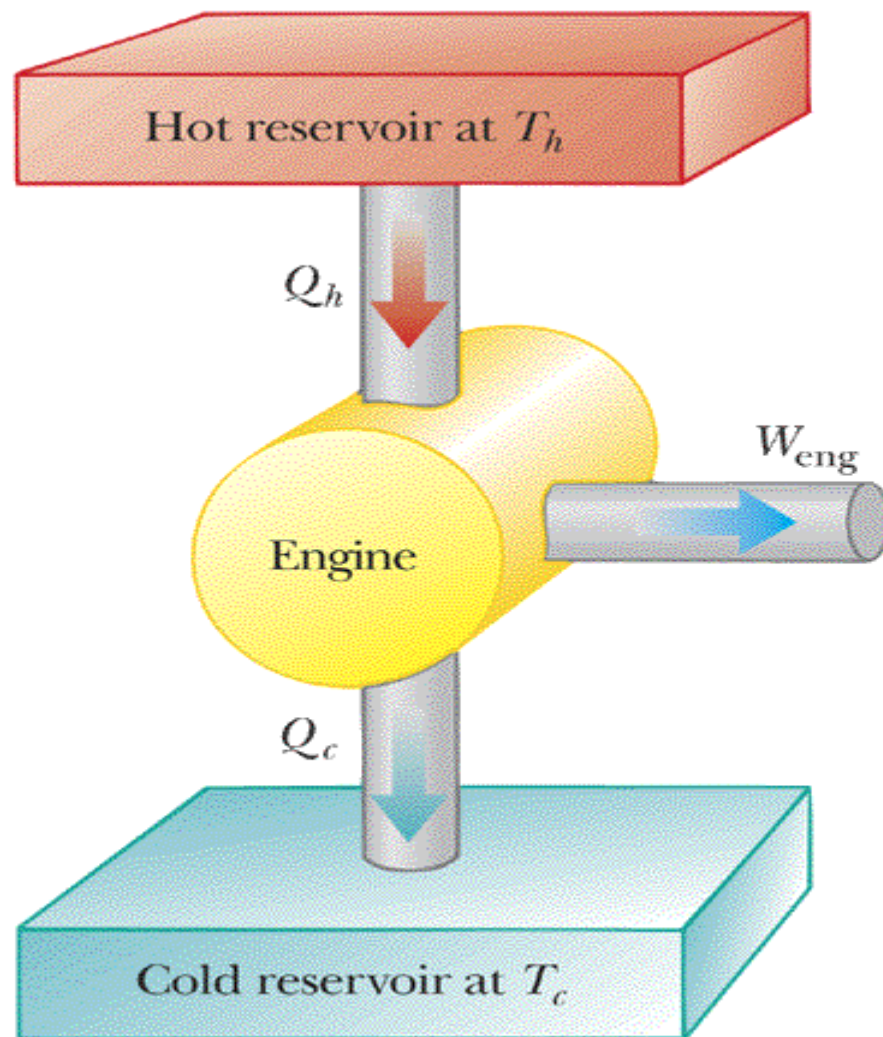
$$W = |Q_H| - |Q_L|$$

$$\frac{|Q_H|}{|T_H|} = \frac{|Q_L|}{|T_L|}$$

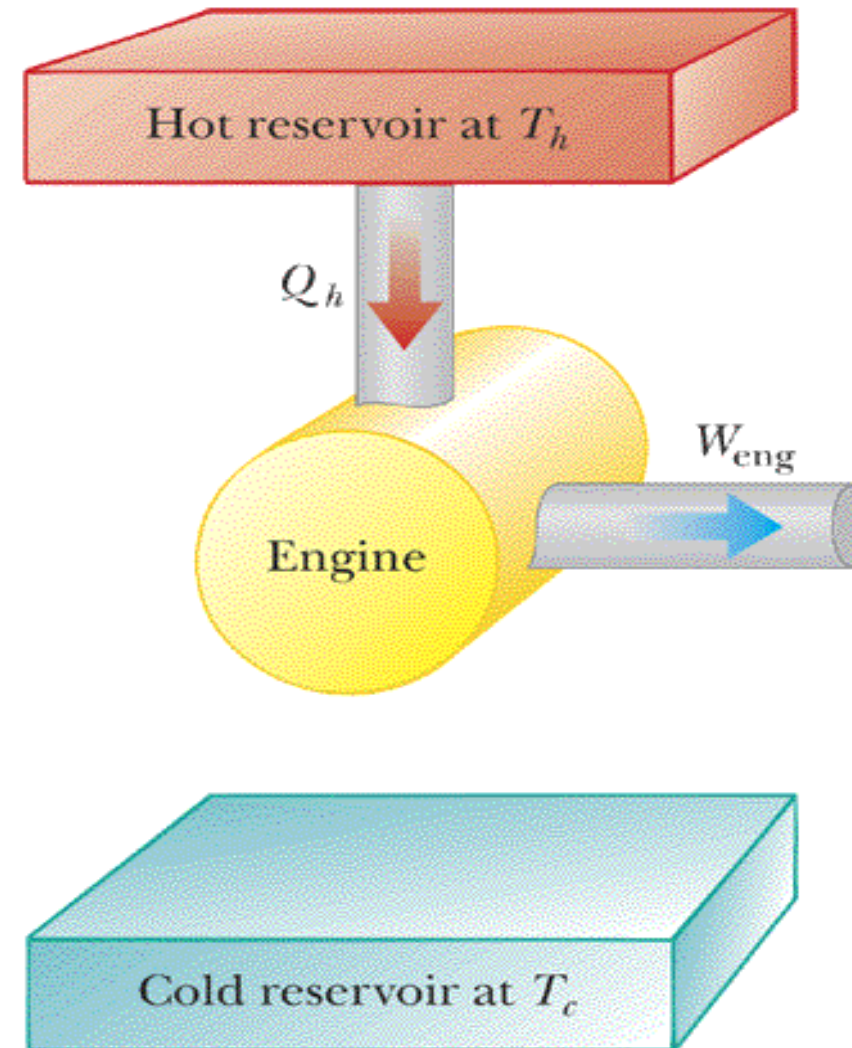
$$K_C = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}$$

$$K_C = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$





Máquina Real: parte do calor é “perdida” na fonte fria.



Máquina “Perfeita”: todo calor seria transformado em trabalho, eficiência $e = 1$.

Ciclo de Carnot

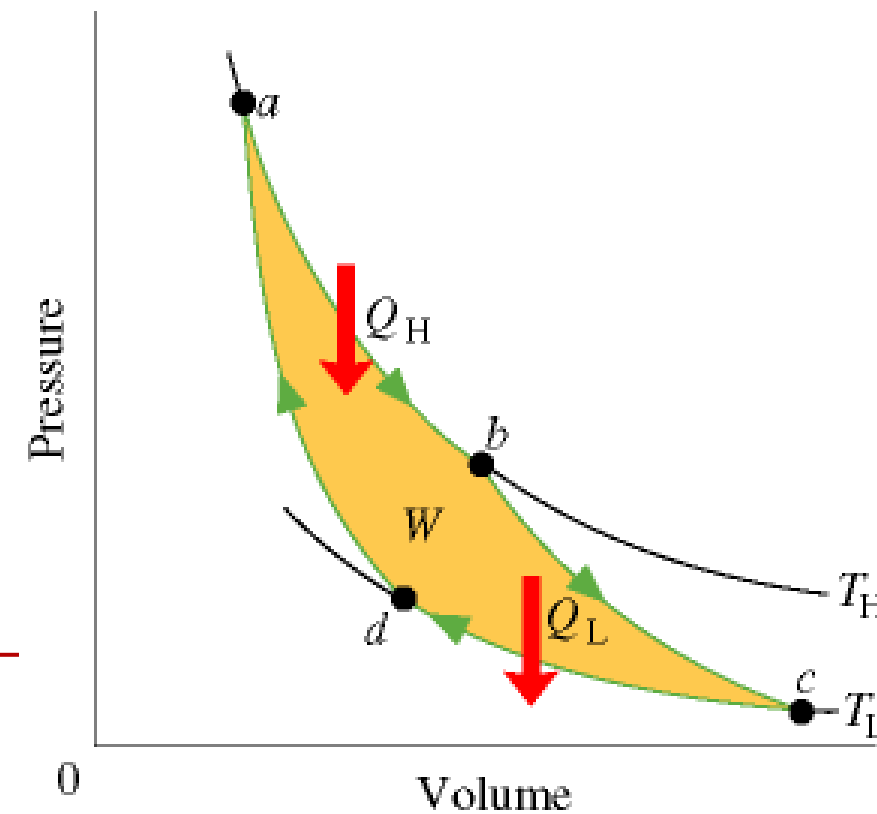
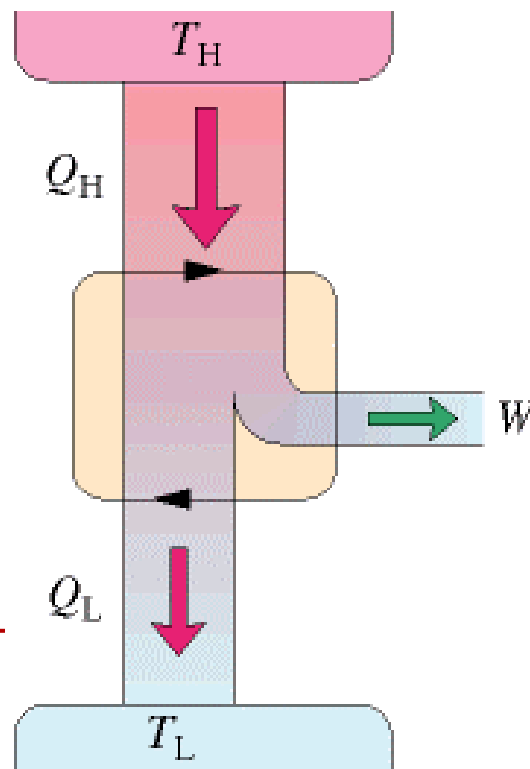
Máquina térmica ideal, cujo o nome é uma homenagem a seu criador, N.L. Sadi Carnot em 1824.

Considere uma máquina de Carnot:

um ciclo com 2 processo isotérmicos e 2 processo adiabáticos.



temperatura alta T_H ($a \rightarrow b$) temperatura baixa T_L ($c \rightarrow d$) ($b \rightarrow c$, $d \rightarrow a$)



Ciclo de Carnot

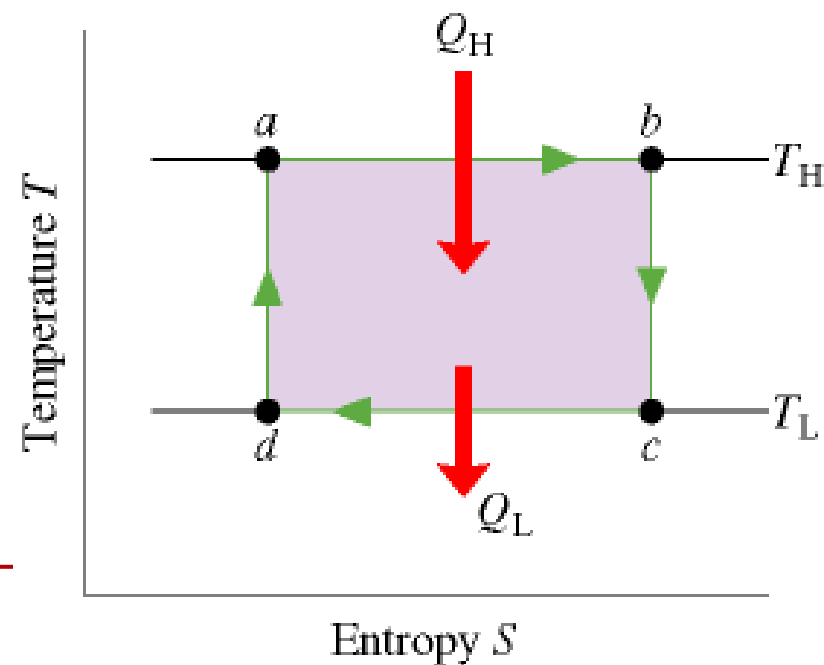


Máquina térmica ideal, cujo o nome é uma homenagem a seu criador, N.L. Sadi Carnot em 1824.

Considere uma máquina de Carnot:

um ciclo com 2 processo isotérmicos e 2 processo adiabáticos.

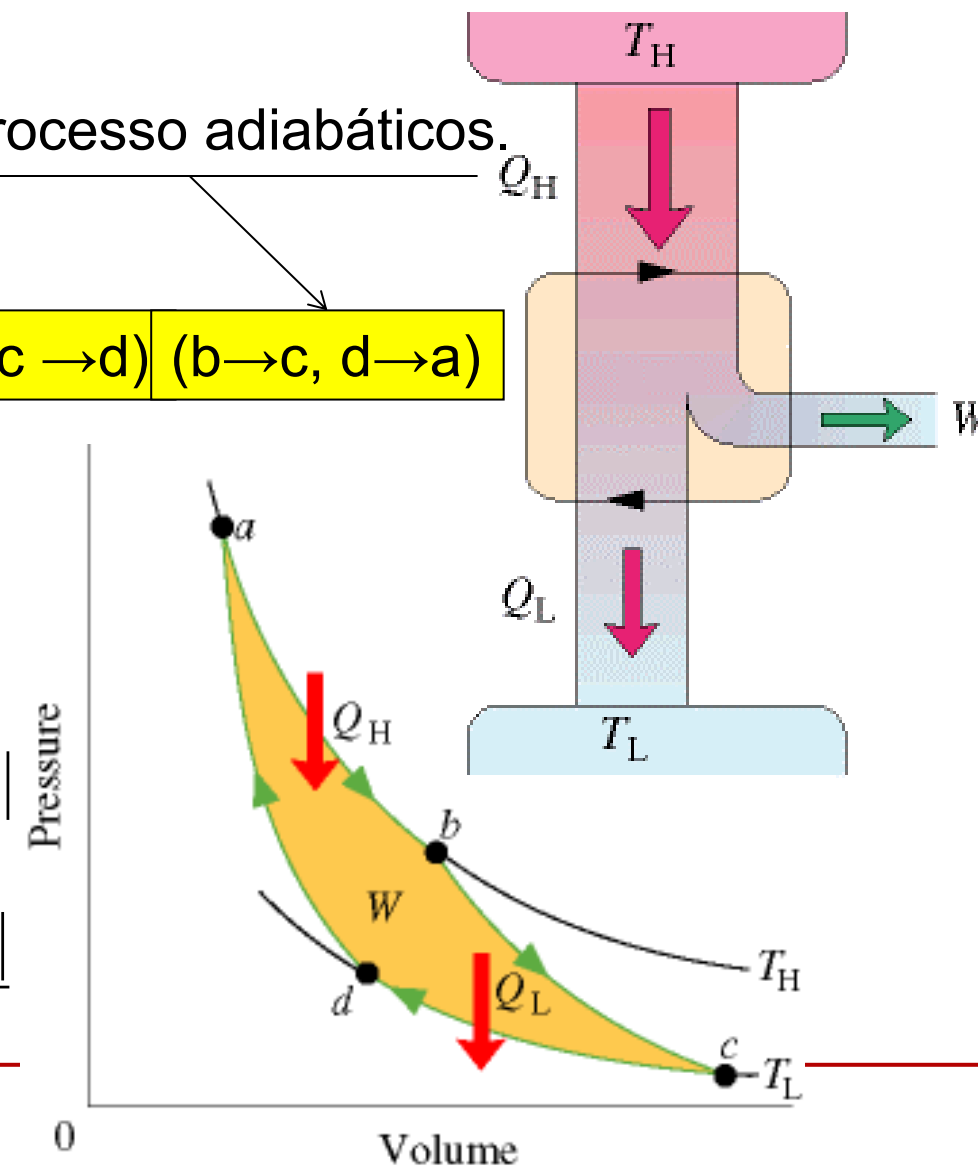
temperatura alta T_H ($a \rightarrow b$) temperatura baixa T_L ($c \rightarrow d$) ($b \rightarrow c$, $d \rightarrow a$)



$$\Delta E_{\text{int}} = 0 = W - Q$$

$$W = Q = |Q_H| - |Q_L|$$

$$\Delta S = 0 = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L}$$



Teorema de Carnot

1. Nenhuma máquina térmica que opere entre uma dada fonte quente e uma dada fonte fria pode ter rendimento superior ao de uma máquina de Carnot.
2. Todas as máquinas de Carnot que operem entre essas duas fontes terão o mesmo rendimento.



1. Seja R um motor de Carnot e seja I outro motor térmico qualquer, operando entre as mesmas duas fontes. Sempre podemos ajustar o número de ciclos de funcionamento da máquina de forma que $W = mW_R + W_I$, desta forma os rendimentos são:

$$e_R = \frac{W}{Q_{HR}}$$

$$e_I = \frac{W}{Q_{HI}}$$

vamos supor que $e_I > e_R$, implicaria em $Q_{HI} - Q_{HR} < 0$, vamos inverter o ciclo da máquina de Carnot para que seja um refrigerador (que por

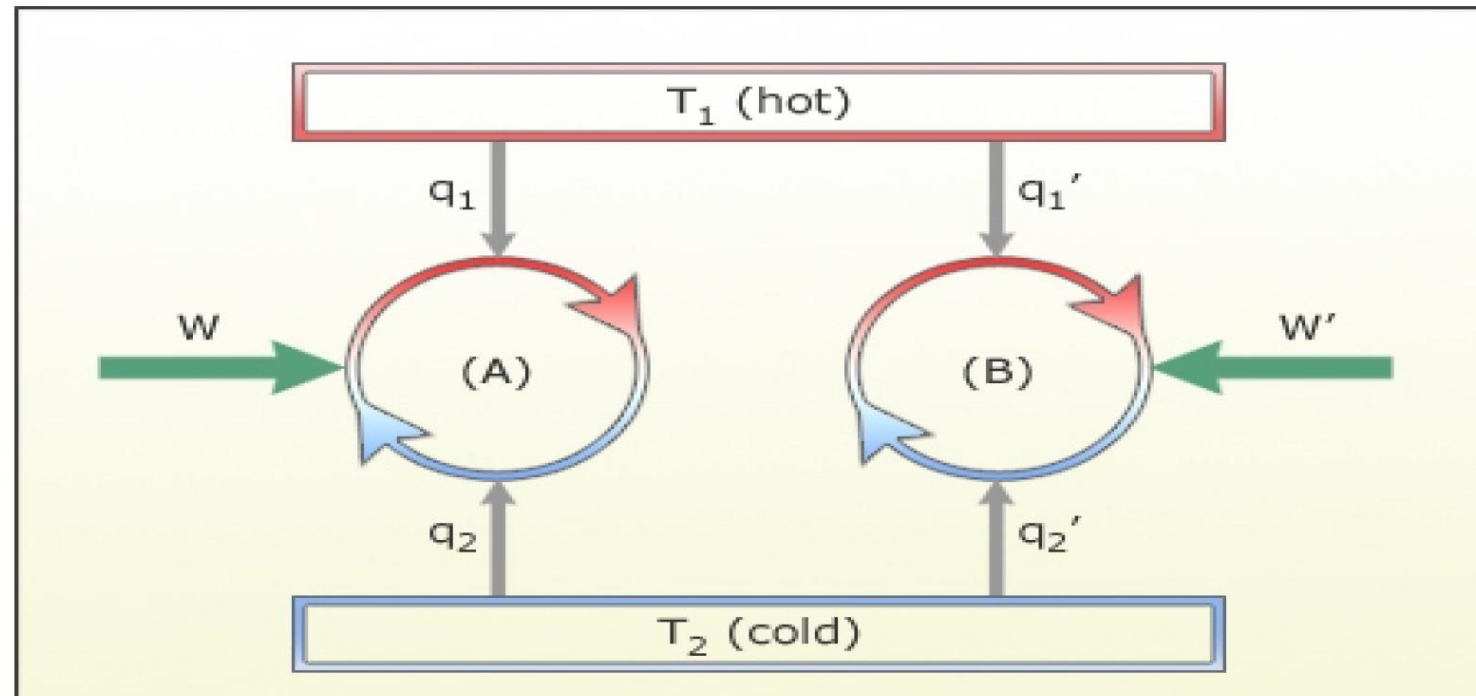
ser reversível só inverte o sentido do trabalho e dos calores) e acoplar as duas máquinas de tal forma que a I alimente o refrigerado. Nesse caso, $W = Q_{HI} - Q_{CI} = Q_{HR} - Q_{CR}$, assim $Q_{HI} - Q_{CI} = Q_{HR} - Q_{CR} > 0$ sem nenhum efeito violando a 2ª lei, logo $e_I > e_R$ não pode valer e teremos

$$e_I \leq e_R$$

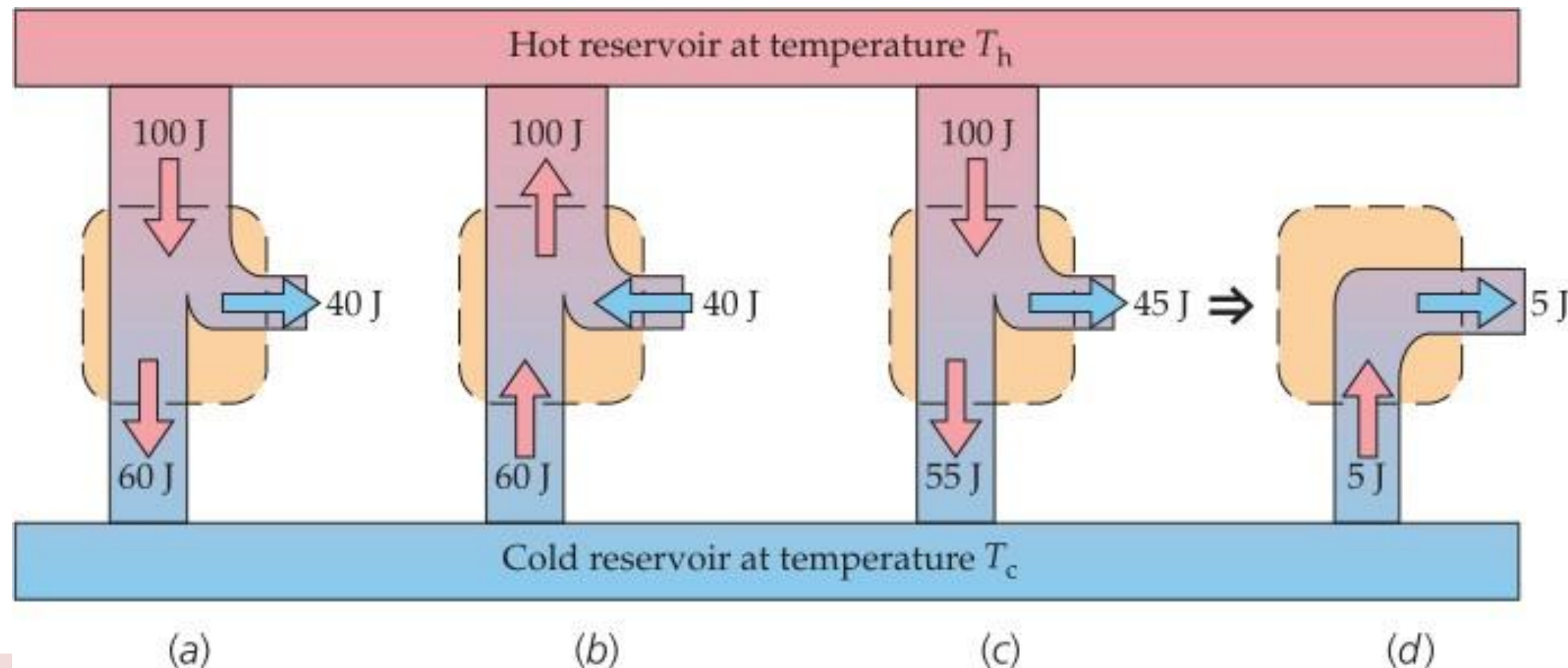
2. Se I é uma máquina de Carnot, podemos repetir os mesmos passos e mostraremos que

$$e_{R'} = e_R$$

Demonstração



A máquina de Carnot



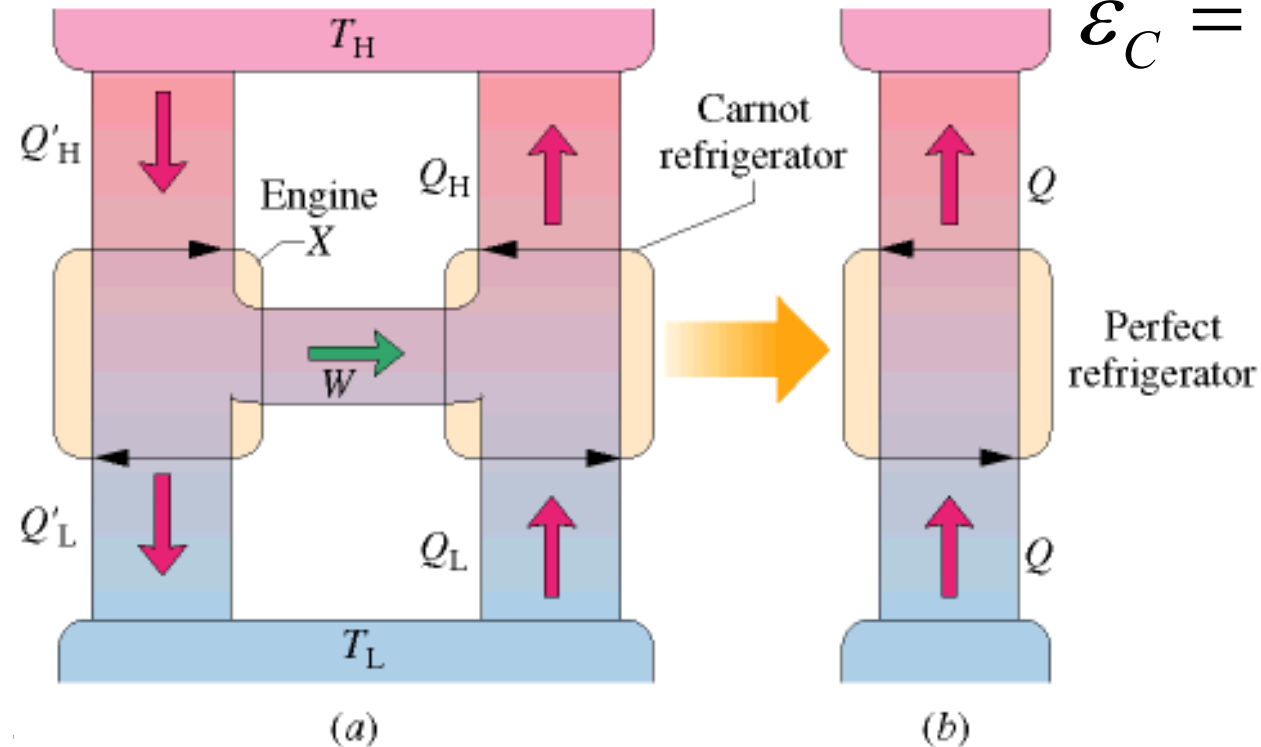
“Nenhuma máquina térmica real operando entre dois reservatórios de energia pode ser mais eficiente que uma máquina de Carnot operando entre os mesmos dois reservatórios.” - Carnot

Obs.: em 1824 antes da 1ª e 2ª Lei

(Ciclo de Carnot = ciclo ideal reversível)

Reformulando a Segunda Lei...

Não existe um série de processos cujo o único resultado seja a conversão total em trabalho da energia contida em uma fonte de calor



$$\varepsilon_C = 1 - \frac{|T_L|}{|T_H|}$$

Essa eficiência apenas se aplica a uma máquina de Carnot!

Segunda lei da Termodinâmica: $\Delta S \geq 0$,
ou, nenhuma máquina é mais eficiente
que uma máquina ideal de Carnot
operando entre as mesmas temperaturas.

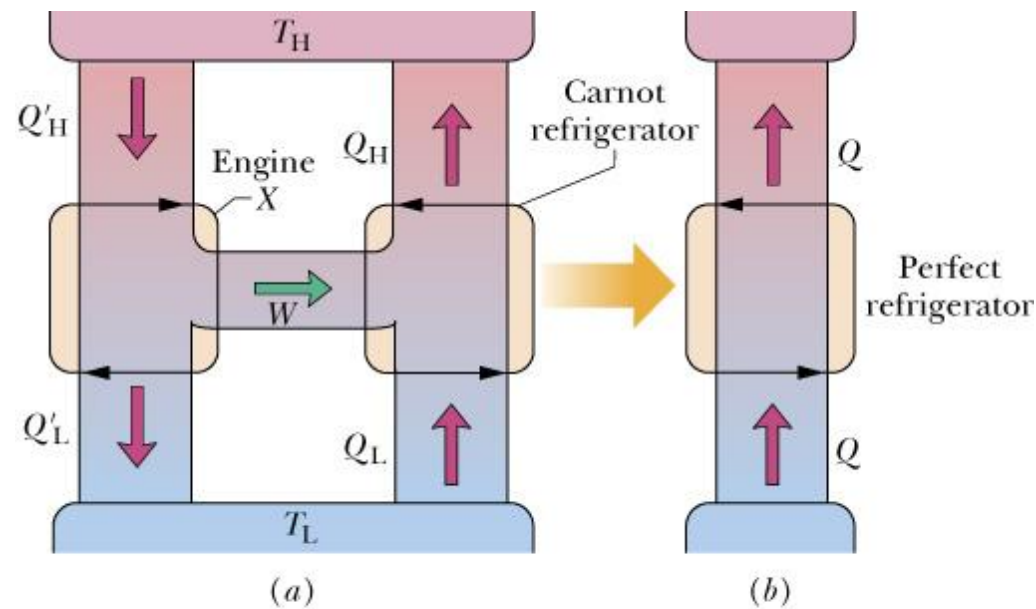
Eficiência das máquinas térmicas reais

Vamos provar que a eficiência ε_x de uma máquina real X não pode ser maior que a eficiência de uma máquina de Carnot ε_c . Ambas operando entre as mesmas temperaturas.

Vamos assumir por um momento que:

$$\varepsilon_X > \varepsilon_C$$

Acoplamos a máquina X a um refrigerador de Carnot C como mostrado:



Ajustamos os tempos do refrigerador para que o trabalho necessário por ciclo seja exatamente igual ao executado pela máquina X.

Assim não existe nenhum trabalho (externo) associado à combinação máquina térmica + refrigerador.

Eficiência

Para fins práticos, temos interesse que uma máquina térmica transforme em trabalho a maior parte da energia disponível em Q_H .

O êxito dessa tarefa é medido através da chamada *eficiência térmica* ε

A eficiência térmica ε é definida como o trabalho realizado por ciclo (energia utilizada) dividido pela energia que recebe (energia fornecida):

$$\varepsilon = \frac{|W|}{|Q_H|}$$

**MÁQUINAS TÉRMICAS
PERFEITAS NÃO EXISTEM!**

Seria possível se
 $T_L = 0$ ou $T_H = \infty \rightarrow$
condições impossíveis !!!!

$$\frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

$$\frac{|Q_H|}{|T_H|} = \frac{|Q_L|}{|T_L|}$$

Para a máquina
de Carnot

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{|T_L|}{|T_H|}$$

LEMBRE: As temperaturas T_L e T_H estão em Kelvins. Como $T_L < T_H$ a eficiência da máquina de Carnot é menor que 1 ($\varepsilon < 1$), ou seja, sua eficiência é menor que 100% !!!

Eficiência das máquinas térmicas reais

Se nossa suposição $\varepsilon_X > \varepsilon_C$ for verdadeira temos chegamos à:

$$\varepsilon_X > \varepsilon_C \rightarrow \frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|} \rightarrow |Q_H| > |Q'_H|$$

em que ' se aplica a máquina X.

Como o trabalho realizado pela máquina X é igual ao trabalho realizado sobre o refrigerador de Carnot. Temos que:

$$\begin{aligned} W = 0 &\rightarrow |Q_H| - |Q_L| = |Q'_H| - |Q'_L| \\ |Q_H| - |Q'_H| &= |Q_L| - |Q'_L| = Q \end{aligned}$$

que pode ser escrito na forma:

$$|Q_H| > |Q'_H| \rightarrow Q > 0.$$

e Q deve ser positivo porque

O resultado de um máquina X e do refrigerador de Carnot operando em conjunto, é transferir um energia Q na forma de calor de uma fonte fria para uma fonte quente sem necessidade de trabalho.

Isso é a definição de um refrigerador perfeito. Viola a segunda lei!

Eficiência das máquinas térmicas reais

Desta forma algo deve estar errado com nossas suposições. A única que assumimos sem nenhum cuidado foi supor que a eficiência da máquina X é maior que da máquina de Carnot.

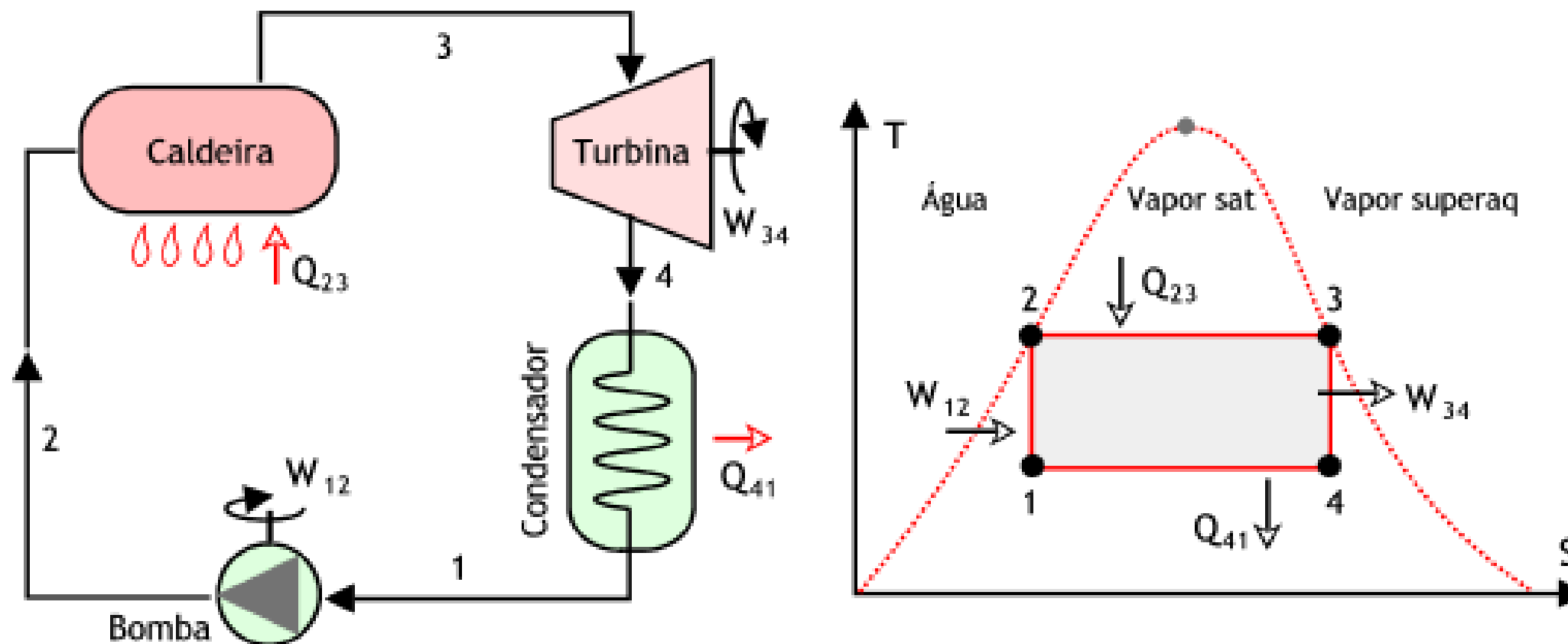
Assim a suposição correta seria: $\varepsilon_X < \varepsilon_C$

CONCLUSÃO:

Nenhuma máquina real pode ter uma eficiência maior que a de uma máquina de Carnot operando entre as mesmas temperaturas.

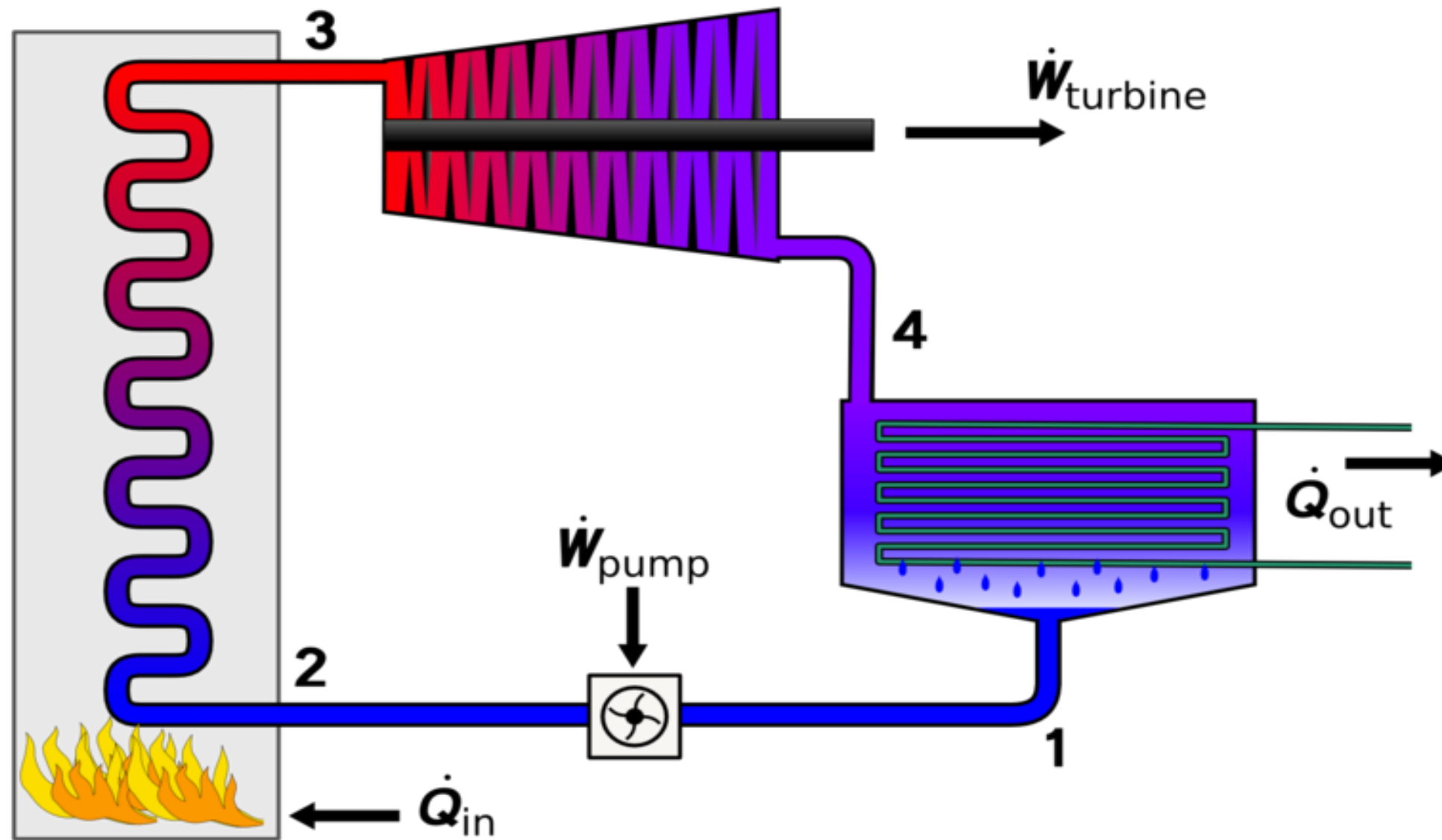
Na melhor das hipóteses, ambas podem ter eficiências iguais e nesse caso a máquina X também seria uma máquina de Carnot!!!

Máquinas reais

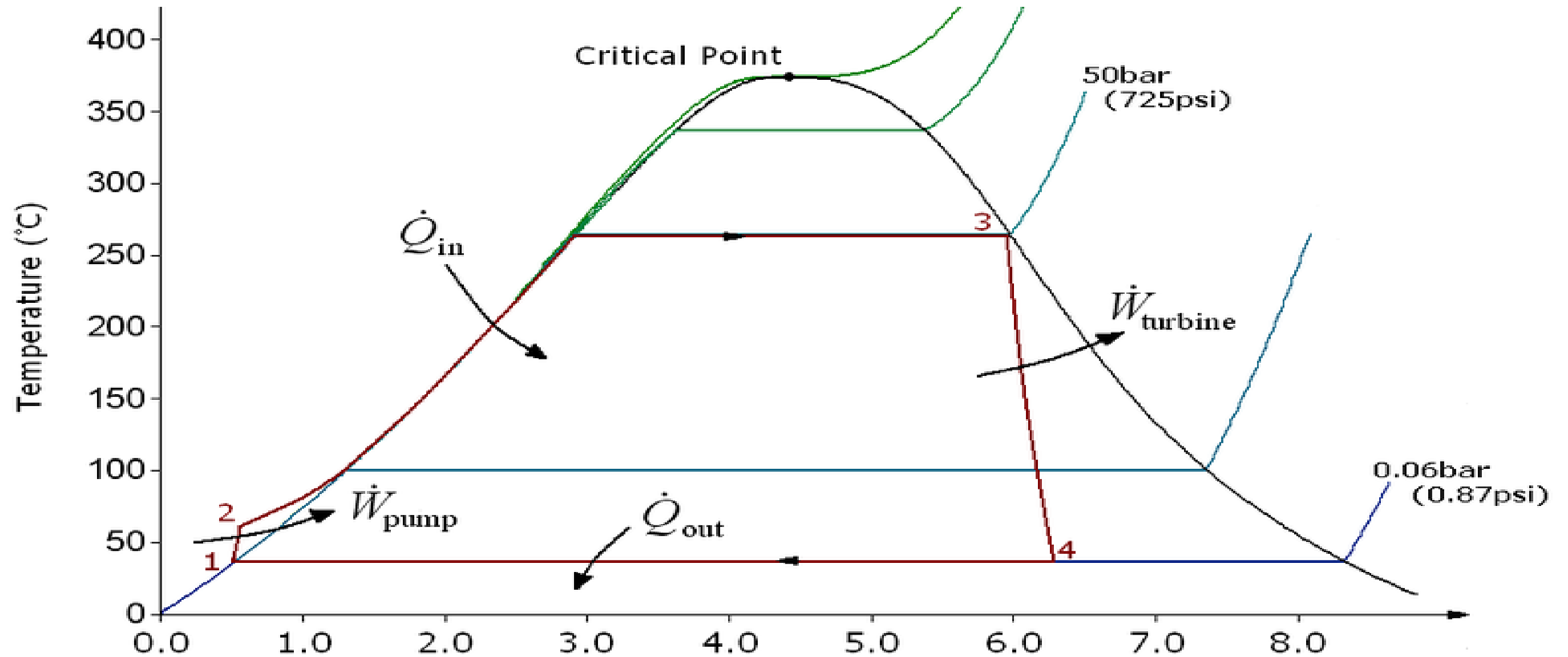


- 2–3: expansão isotérmica (calor da queima do combustível)
- 3–4: expansão adiabática (trabalho fornecido pela turbina)
- 4–1: compressão isotérmica (calor trocado no condensador)
- 1–2: compressão adiabática (trabalho fornecido à bomba)

Ciclo de Rankine



Ciclo de Rankine



Os enunciados da 2a Lei

Kelvin (1851):

É impossível realizar um processo cujo **único** efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.

Clausius (1850):

É impossível realizar um processo cujo **único** efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um mais quente

único = cíclico

A equação do estado do gás ideal

• Considere as três leis dos gases:

• Lei de Avogadro



$$V = C_1 N,$$

p, T mantidos constantes

• Lei de Boyle:



$$pV = C_2$$

T, N mantidos constantes

• Lei de Charles:



$$V = C_3 T,$$

p, N mantidos constantes

Podemos combiná-las em uma lei geral dos gases:

$$pV = kNT$$

Onde k é uma constante universal chamada constante de Boltzmann, cujo valor é

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

$$V \propto 1/P$$

$$V \propto T$$

$$V \propto n$$

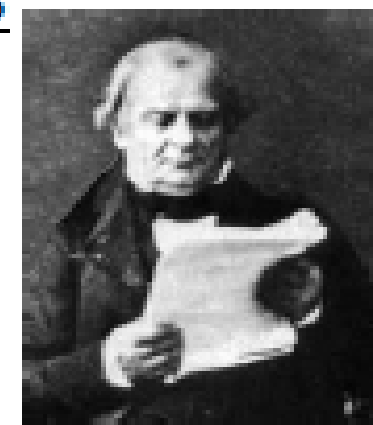
$$V \propto \frac{nT}{P}$$

Equação de Clapeyron ou equação dos gases ideais

$$V = R \frac{nT}{P}$$

Equação do gás ideal

$$PV = nRT$$



R é a constante de proporcionalidade (constante dos gases)

Boyle's Law

$$PV = k$$

Charles's Law

$$\frac{V}{T} = k$$

**P and V
change
n, R, T are
constant**

**Ideal
Gas Law**

$$PV = nRT$$

**T and V
change
P, n, R are
constant**

***P, V, and T* change
n and R are constant**

**Combined
Gas Law**

$$\frac{PV}{T} = k$$

Podemos reescrever a equação utilizando o conceito de mol.

$$pV = kNT$$

Lembrando que 1 mol de uma substância corresponde a N_A moléculas desta substância onde $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro.

Podemos escrever o número total N de moléculas em um gás em termos de N_A e do número de moles n no gás:

$$N = n N_A,$$

Assim temos que:

$$pV = nRT$$

onde a nova constante $R = N_A k$ é chamada de **constante universal dos gases**

$$R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Nem todos gases satisfazem à equação

$$pV = nRT$$

Aqueles que a satisfazem são denominados de gases ideais.

A Lei do Gás ideal relaciona variáveis de estado de um gás, ela também é denominada equação de estado do gás ideal

De maneira geral, a equação de estado de uma gás qualquer, é da forma:

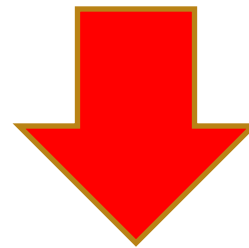
$$f(p, V, T, n) = 0 .$$

f é uma função das variáveis de estado (p, V, T e N) cuja forma depende do gás estudado

O comportamento macroscópico de um gás depende das suas características microscópicas.

Lei dos gases ideais caracteriza macroscopicamente um gás ideal.

Quais devem ser as características microscópicas de uma gás?



Teoria cinética dos gases

A teoria cinética dos gases

Estudamos as leis empíricas que regem o comportamento macroscópico de um gás

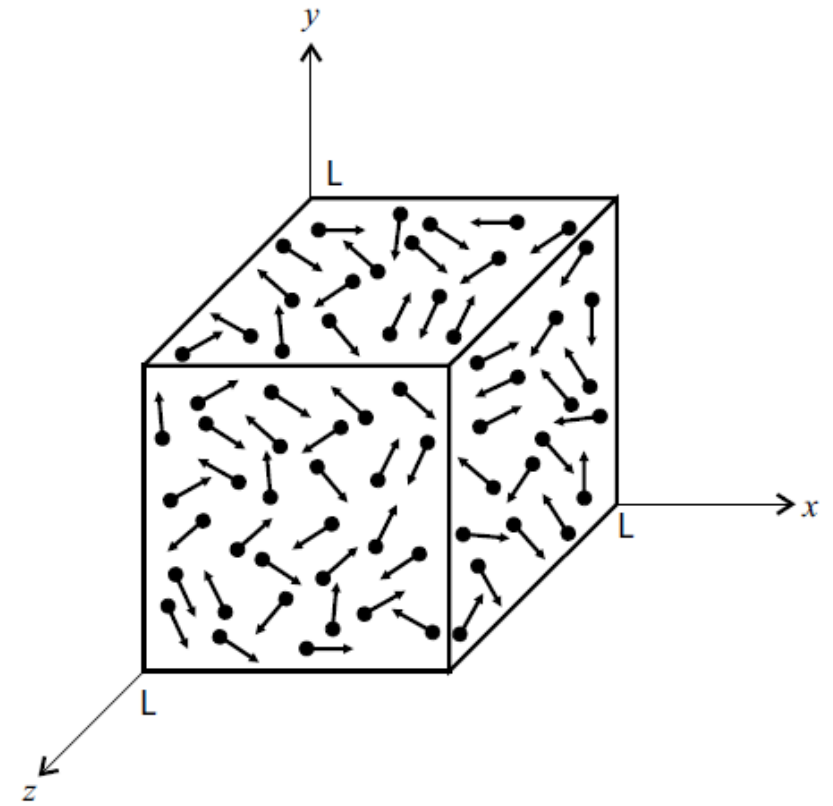
É possível deduzir estas leis aplicando as leis básicas da Mecânica Newtoniana aos constituintes fundamentais de um gás (átomos e moléculas)?

Teremos que fazer uma conexão entre o comportamento macroscópico de um gás e suas propriedades microscópicas.

Isso nós leva a interpretação cinética dos gases ideais

Modelo de um gás ideal

Quais são as hipóteses básicas para descrever microscopicamente um gás ?

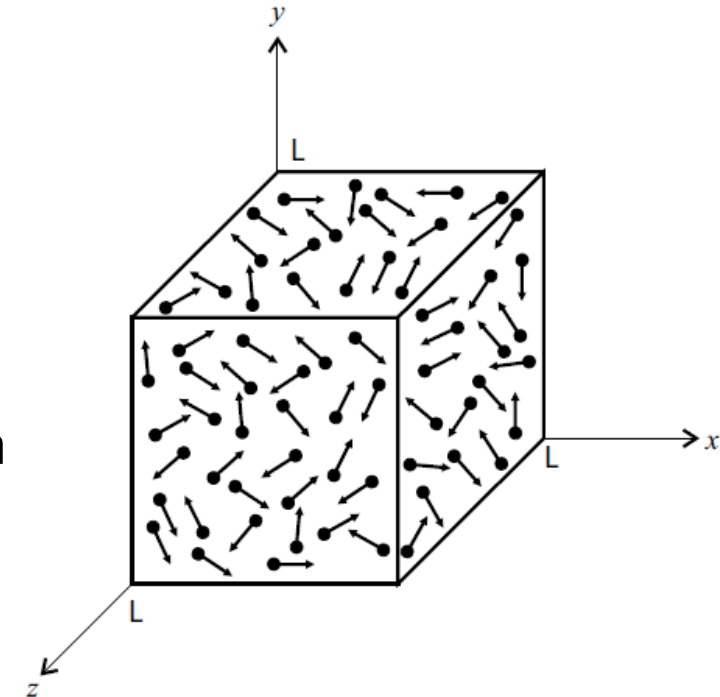


Modelo de um gás ideal

Quais são as hipóteses básicas para descrever microscopicamente um gás ?

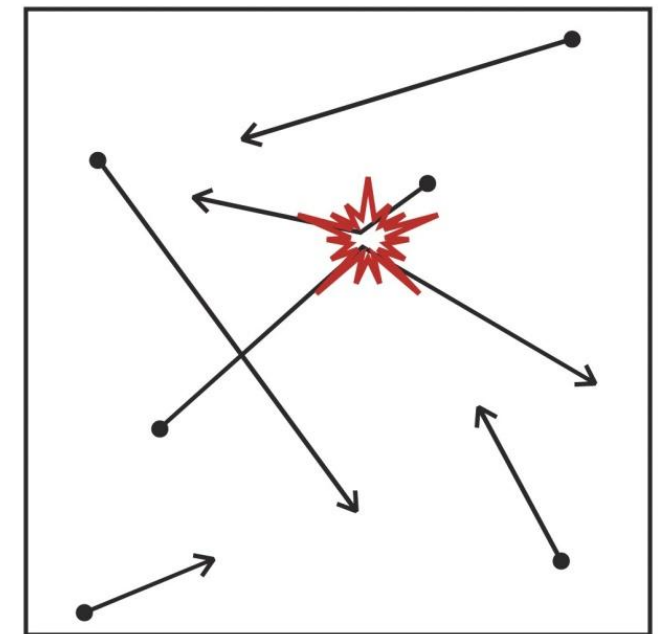
1. O número de moléculas no gás é muito grande (da ordem do número de Avogadro).
2. As dimensões típicas de uma molécula são muito inferiores a distância média entre duas moléculas do gás.
(vol. ocupado pelas moléculas desprezível se comparado com o volume do recipiente)
3. As moléculas movem-se constantemente e aleatoriamente em todas as direções.

Levando a colisões das moléculas entre si e com as paredes do recipiente (qualquer direção do espaço → sentido positivo e negativo tem o mesmo número de moléculas)

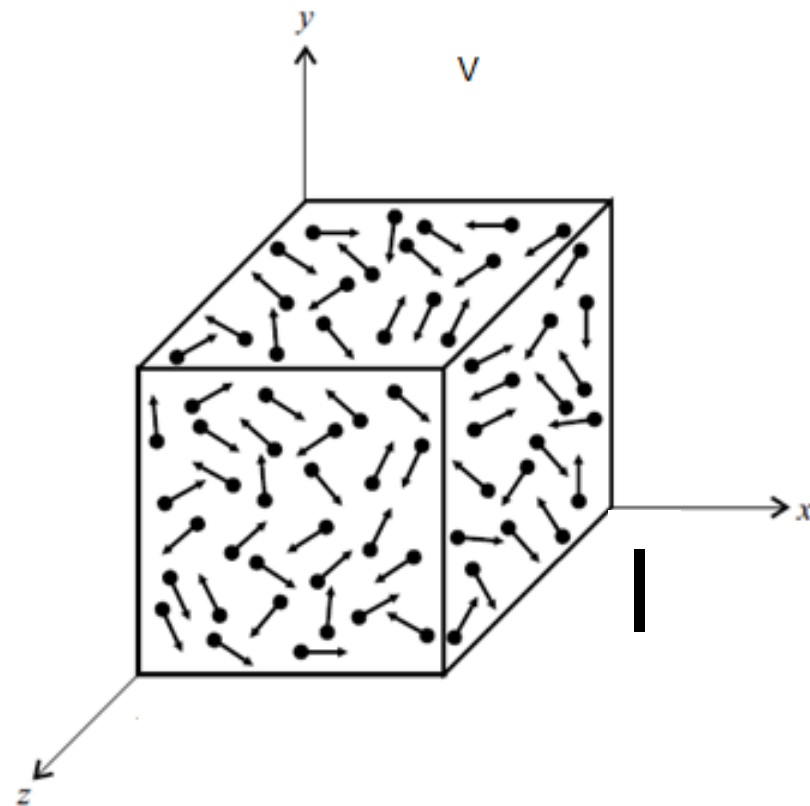


4. As forças de interação entre as moléculas, ou das moléculas com as paredes do recipiente são de curto alcance e de curta duração.

5. As colisões sofridas pelas moléculas do gás (entre si ou com as paredes do recipiente) são elásticas (A energia cinética total das moléculas permanece constante)



Pressão, temperatura e velocidade média quadrada



Considere uma caixa cúbica de volume V com N moléculas e arestas l

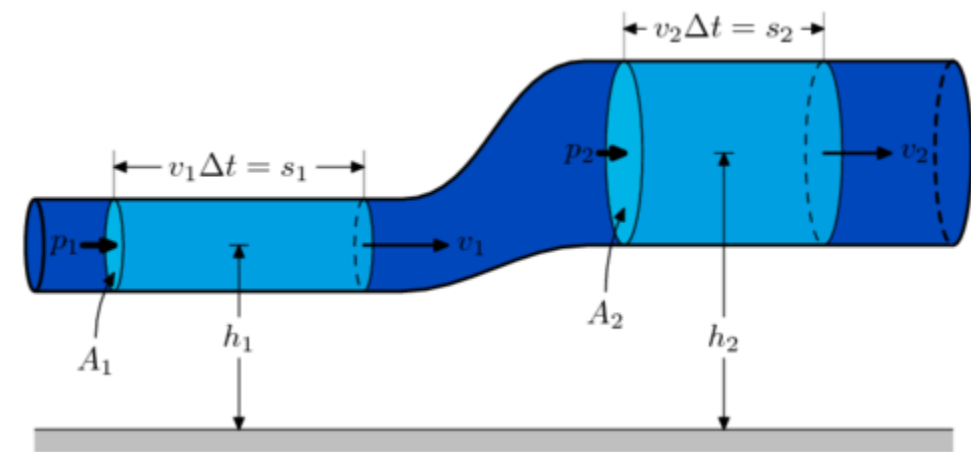
As paredes são mantidas a temperatura T

➤ Qual é a relação entre a pressão P exercida pelo gás sobre as paredes da caixa e a velocidade das moléculas?

As moléculas de gás estão se movendo em todas as direções e com várias velocidades, colidindo umas com as outras e ricocheteando nas paredes da caixa

Dedução da fórmula de Bernoulli simplificada

$$\frac{p}{\rho g} + \frac{V^2}{2g} + z = H$$



A pressão obtida é inversamente proporcional ao volume

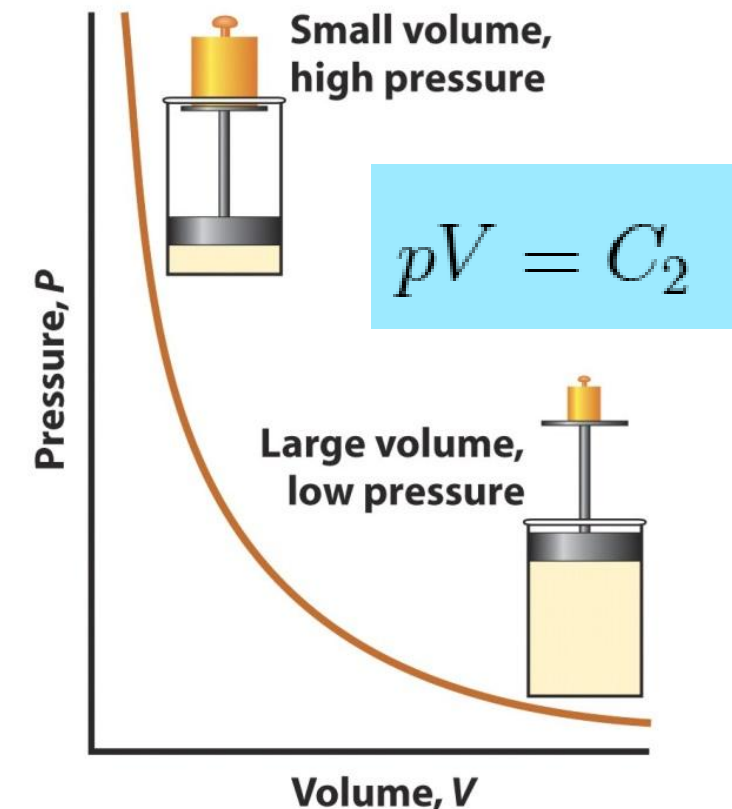
$$P = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} \right)$$

como já sabíamos!! → lei de Boyle

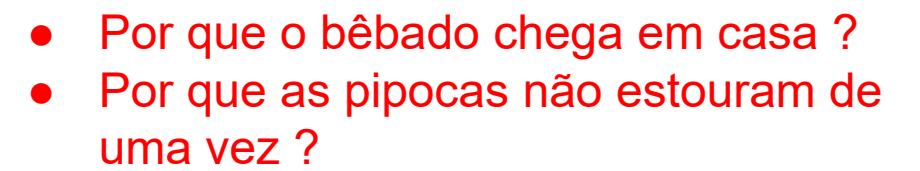
Já relacionamos a pressão à energia cinética média das moléculas, vamos agora relacionar a **temperatura a uma descrição microscópica do gás**. Para isso precisamos usar a equação de estado de um gás ideal

$$PV = Nk_B T$$

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



Normal Bell Curve Hidden In Popcorn!

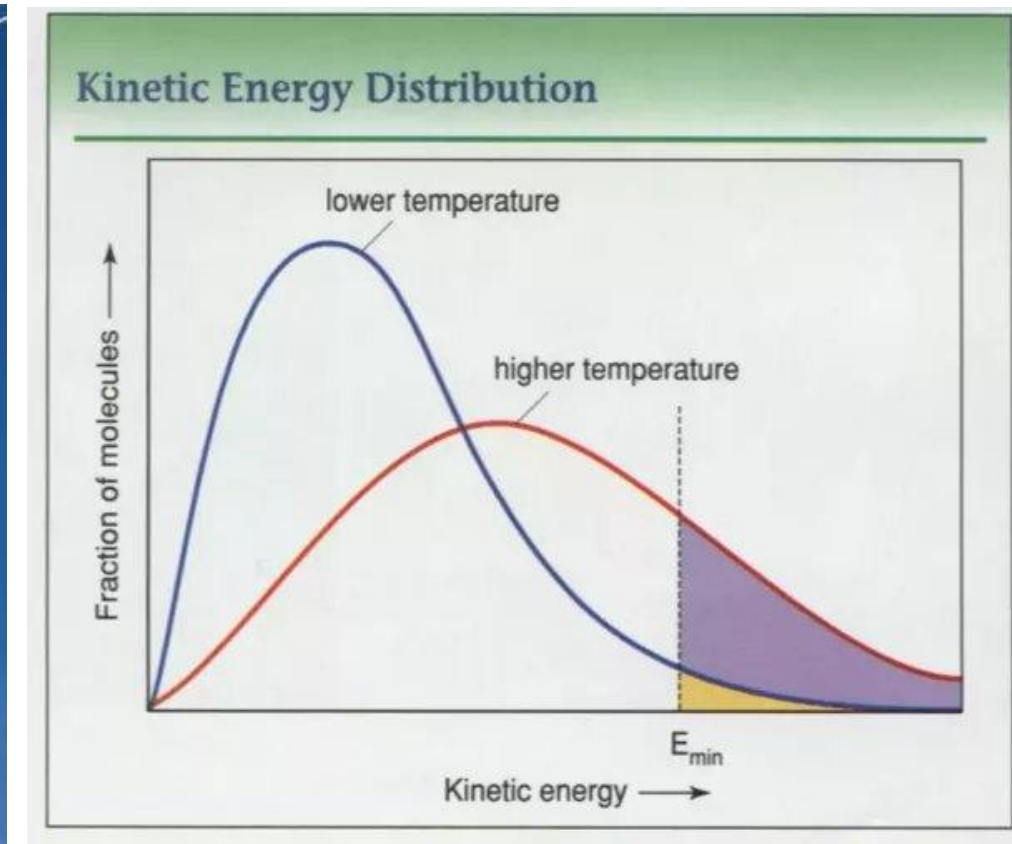
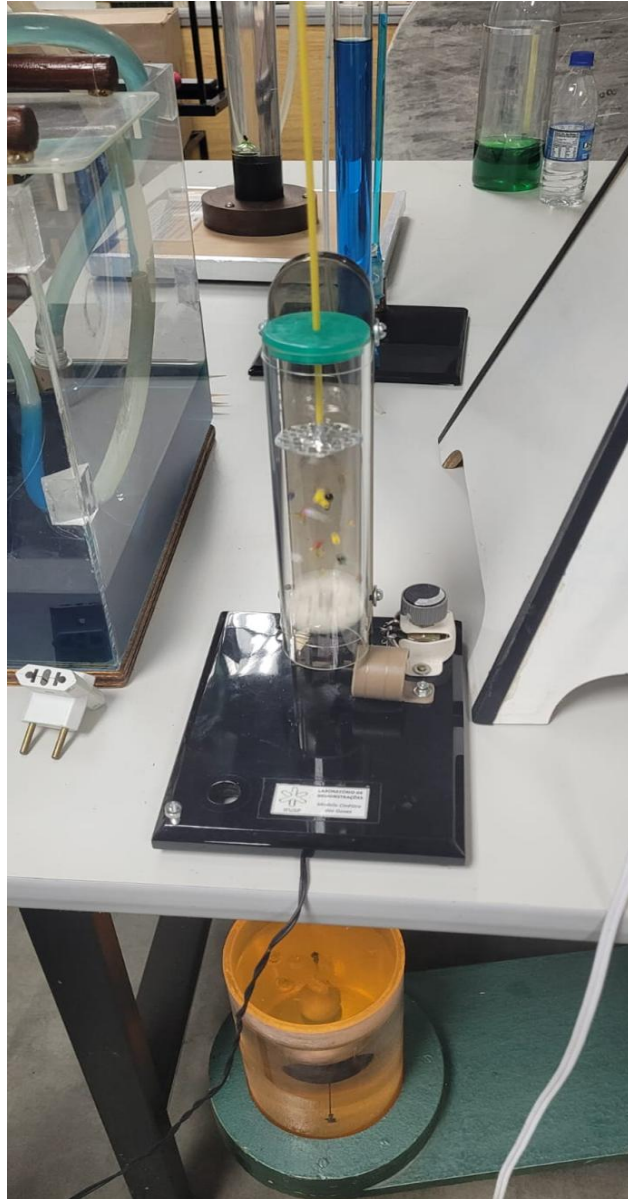


Peso do Ar (gás ideal)



~~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

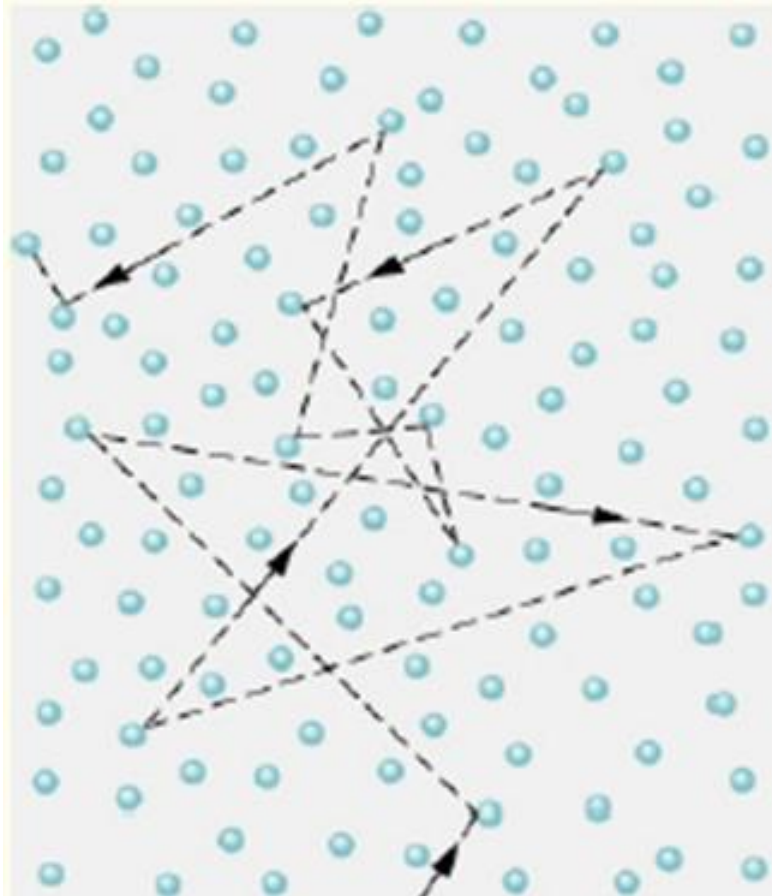
Os calores específicos molares de um gás ideal

Objetivos:

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

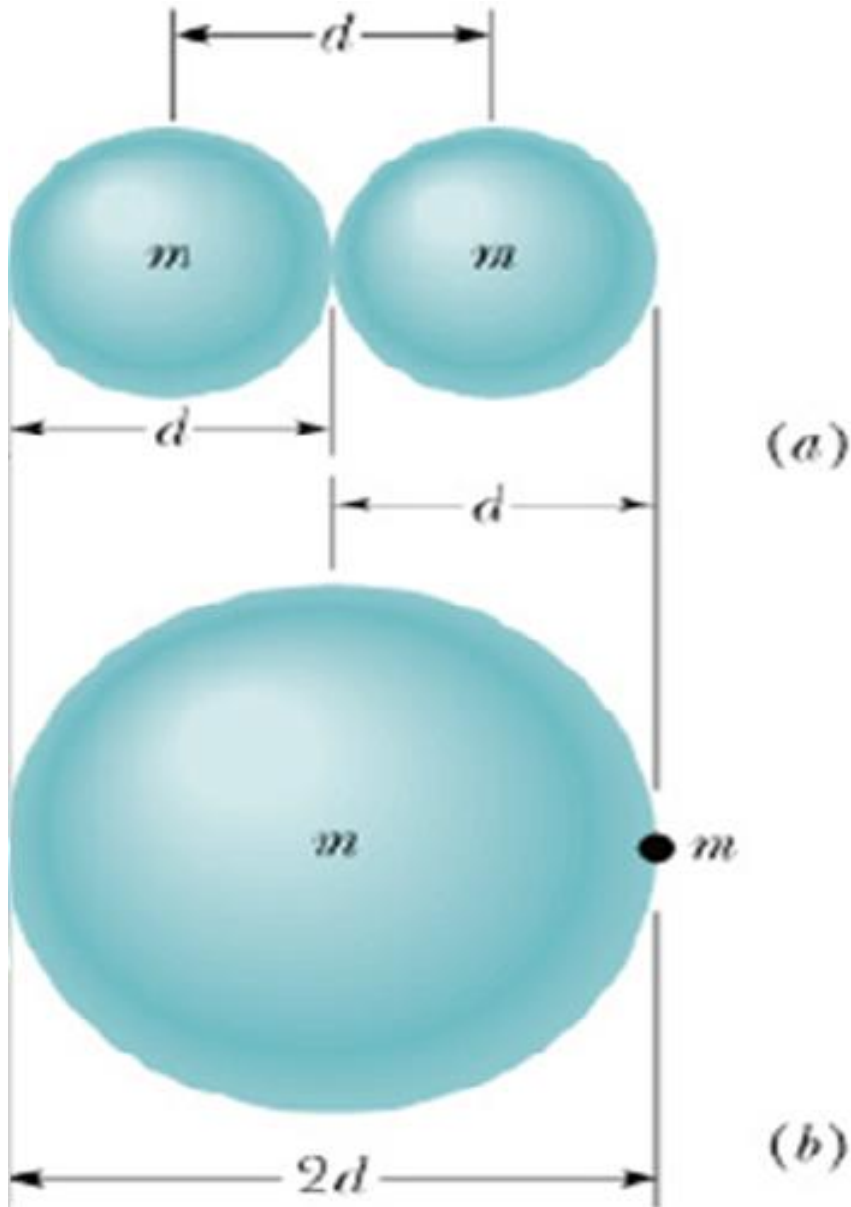
Depois usaremos essa expressão para calcular os calores específicos molares de um gás ideal

Caminho livre médio



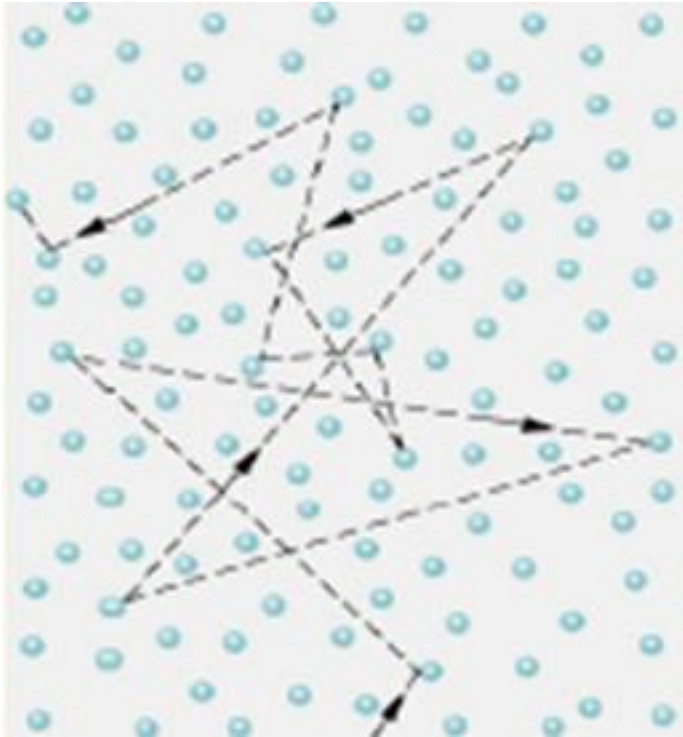
- **Modelo**
- As colisões são elásticas
- A molécula tem velocidade constante entre as colisões
- As moléculas são esféricas
- Moléculas livres.

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.

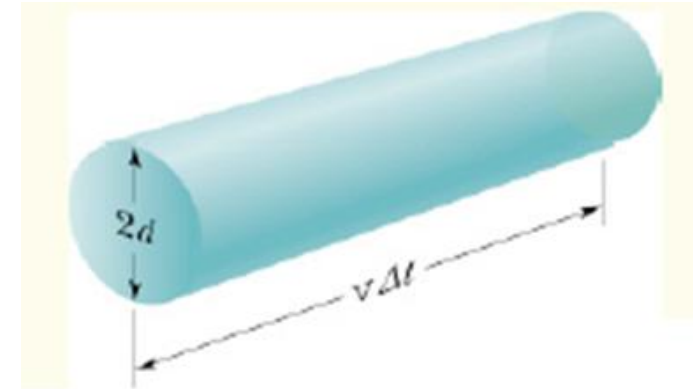
Colisões



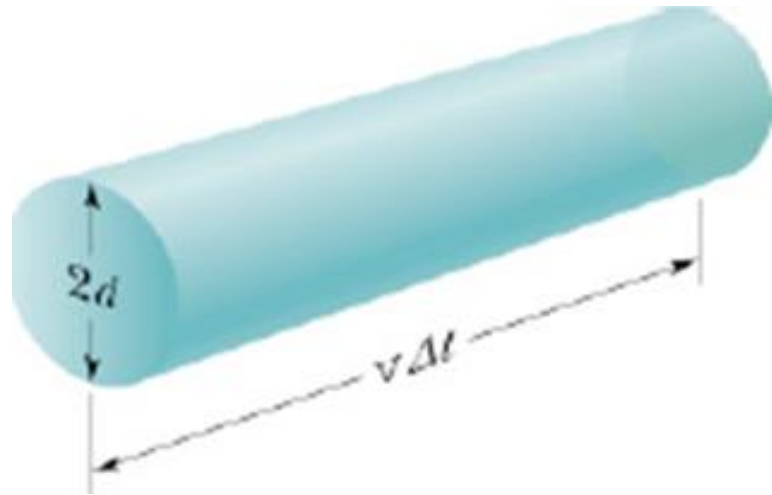
Comprimento da trajetória
durante Δt

Número de colisões em Δt

- Comprimento da trajetória durante Δt : $\text{Dist} = v_{\text{med}} \Delta t$
- 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 $(\pi d^2)(v_{\text{med}} \Delta t)$



Caminho livre médio



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

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

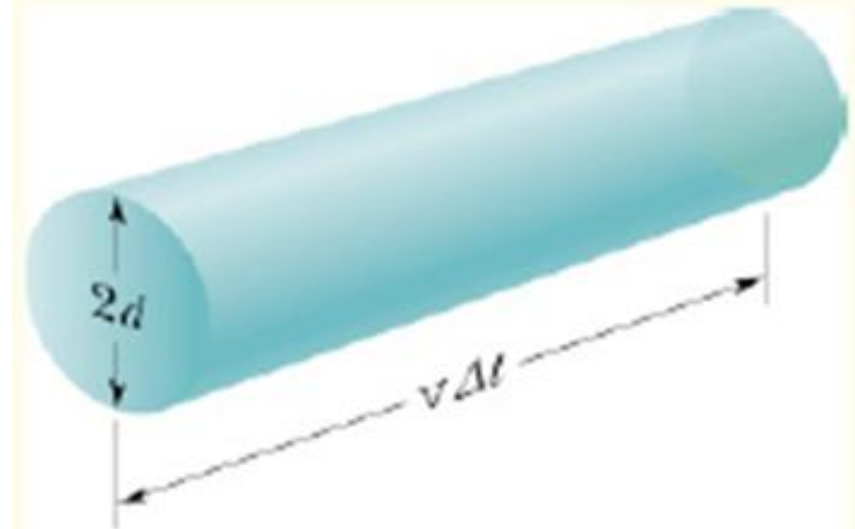
$$\lambda = \frac{v\Delta t}{\pi d^2 v \Delta t N/V} = \frac{1}{\pi d^2 N/V}$$

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:

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

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



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.

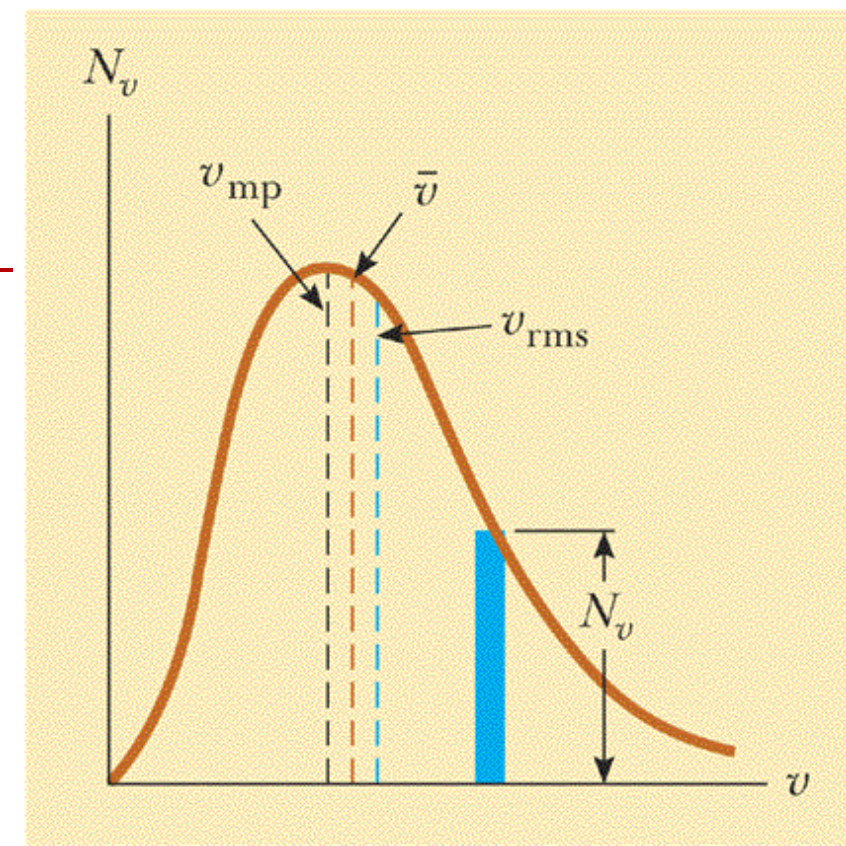
Suponha que queremos determinar quantas moléculas do gás tem velocidade na faixa de 400-410 m/s?

Intuitivamente esperamos que:

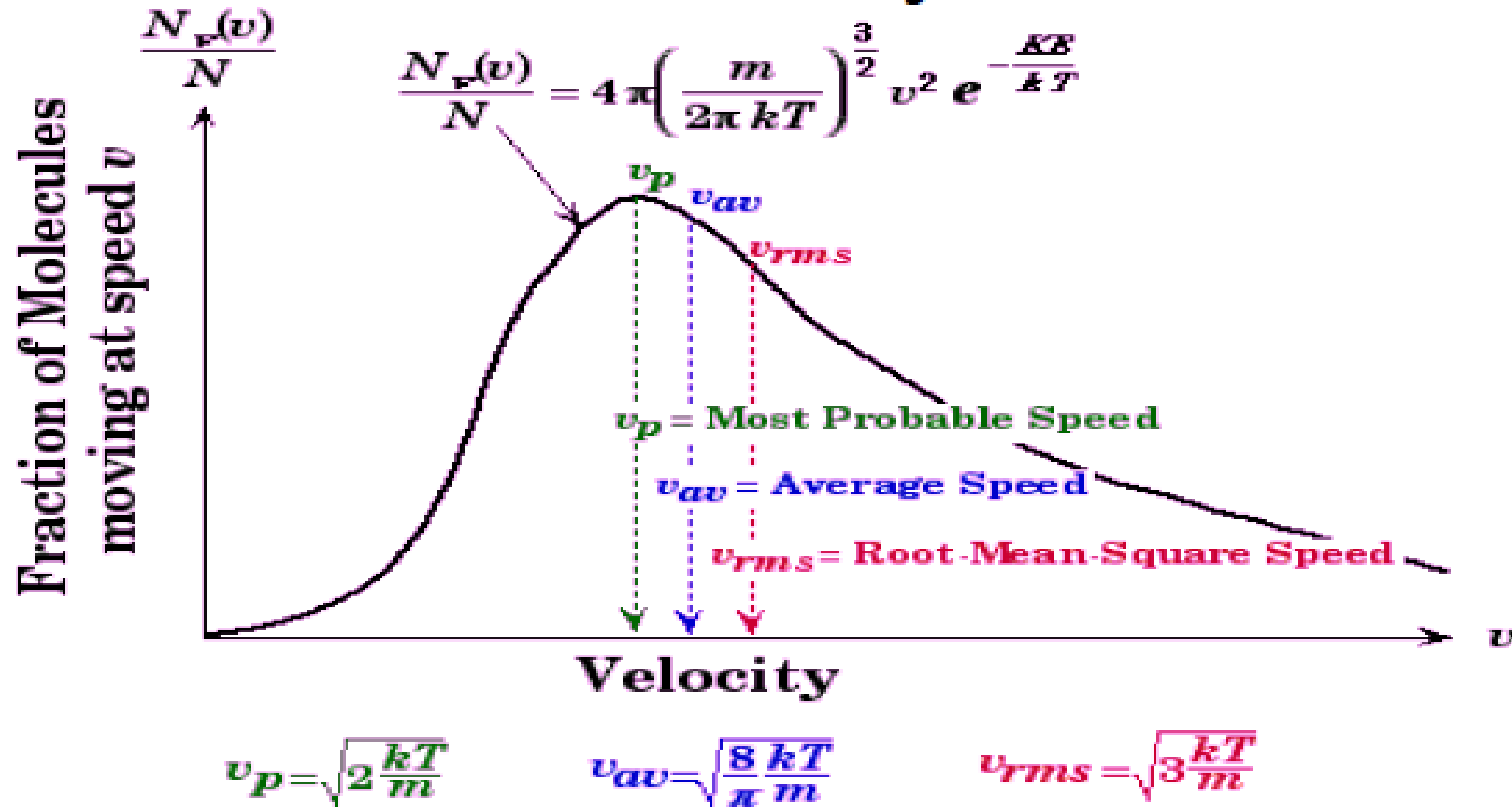
1. A distribuição de velocidade dependa da temperatura.
2. A distribuição de velocidades tenha pico na vizinhança de v_{rms} (poucas moléculas tenha velocidades muito menores ou muito maiores do que v_{rms})

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***

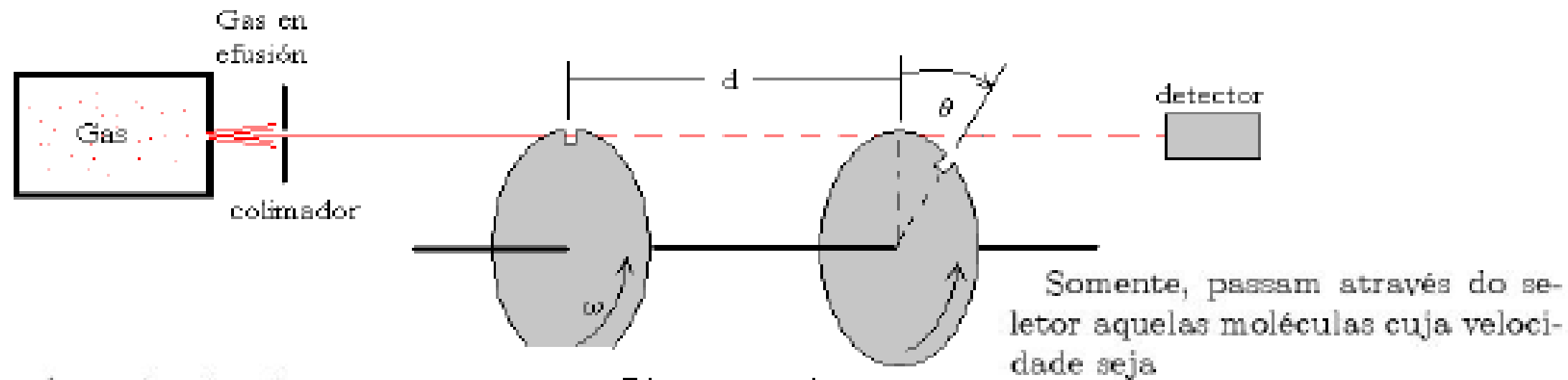


Distribuição

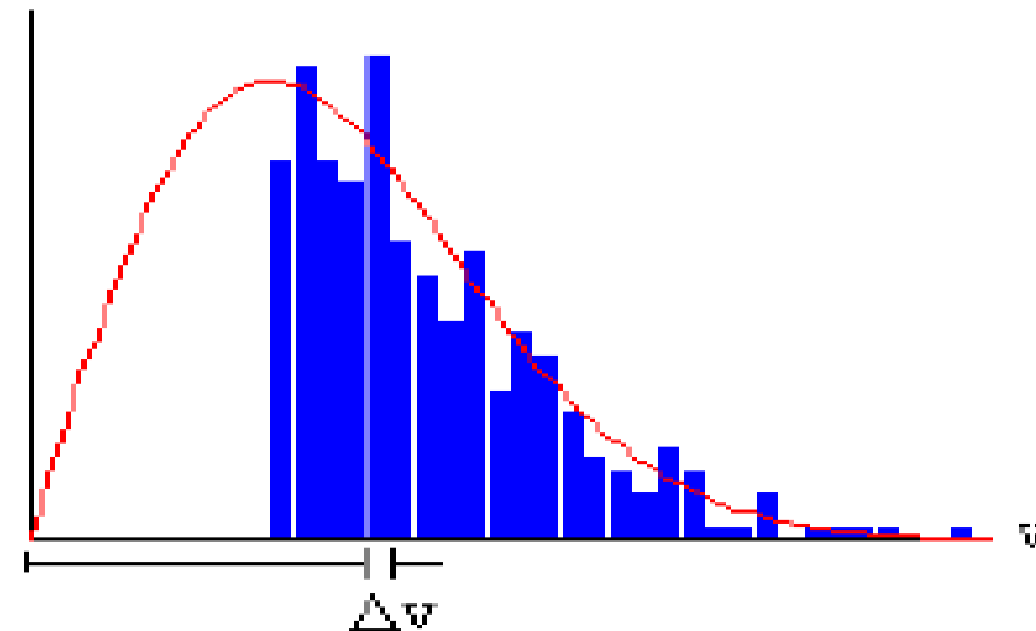


Desafio: Como medir essas velocidades ?

Uma das soluções ...

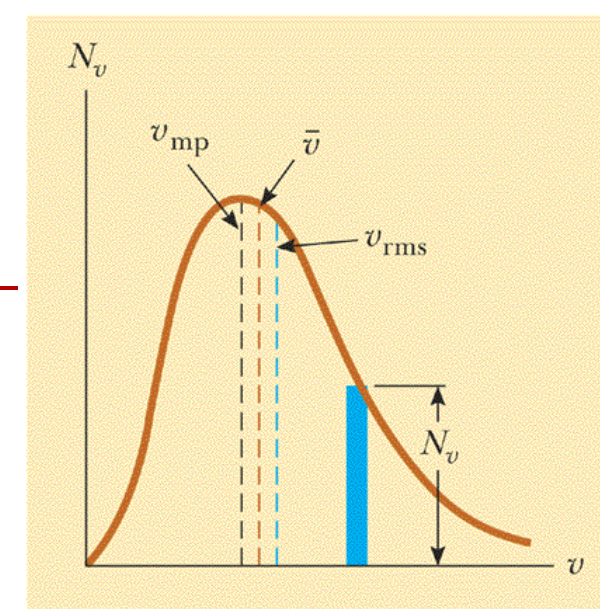


$$v = \frac{\omega d}{\theta}$$



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

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 $dN = N_v dv$

$$dN = N_v dv \rightarrow$$

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

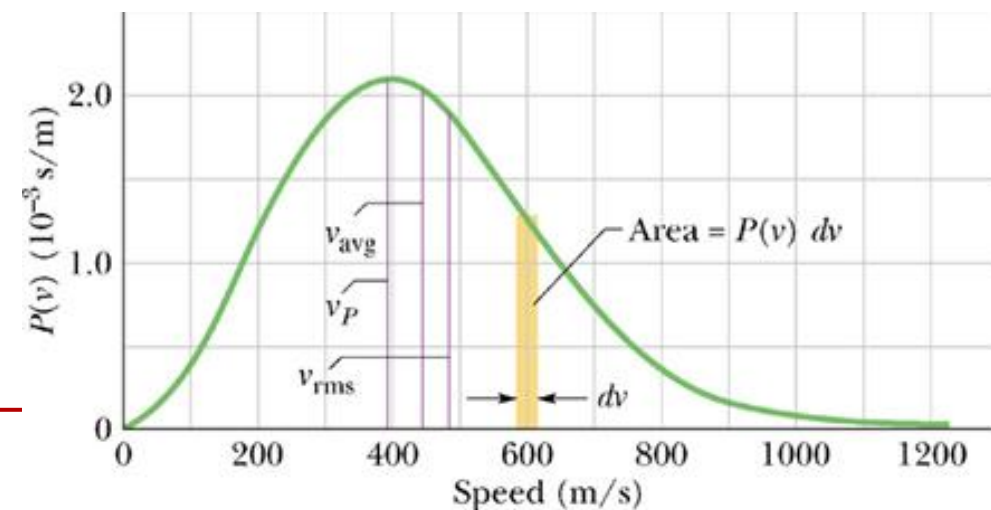
$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$

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.

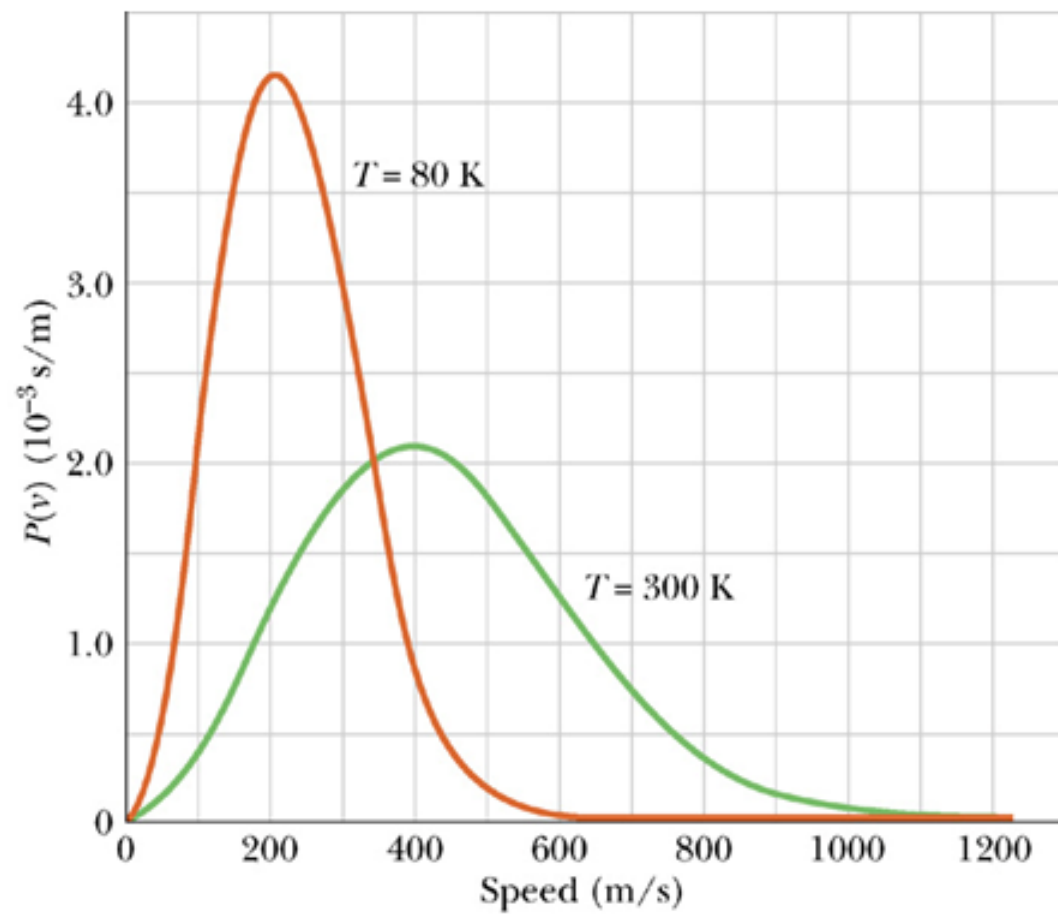
Para uma dada velocidade v , o produto $P(v)dv$ (grandeza adimensional) é a fração de moléculas cujas velocidades estão no intervalo dv no entorno de v

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

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



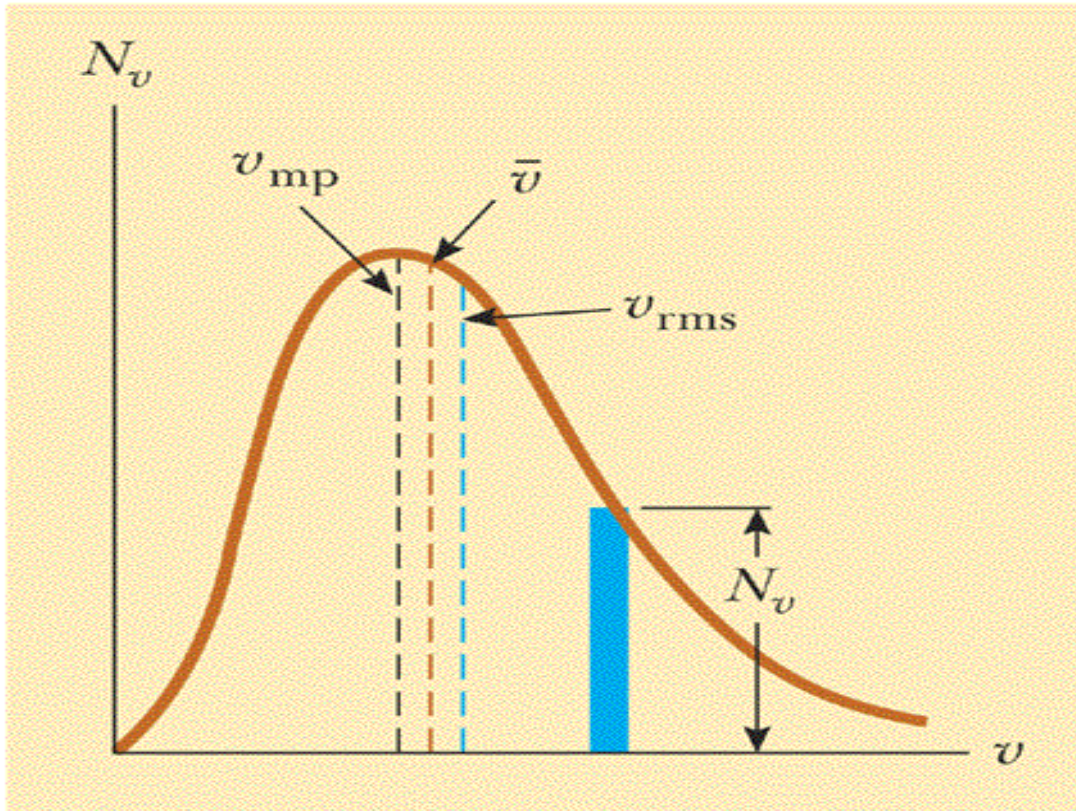
$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$



(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

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

onde $k_B = \frac{R}{N_a}$ e

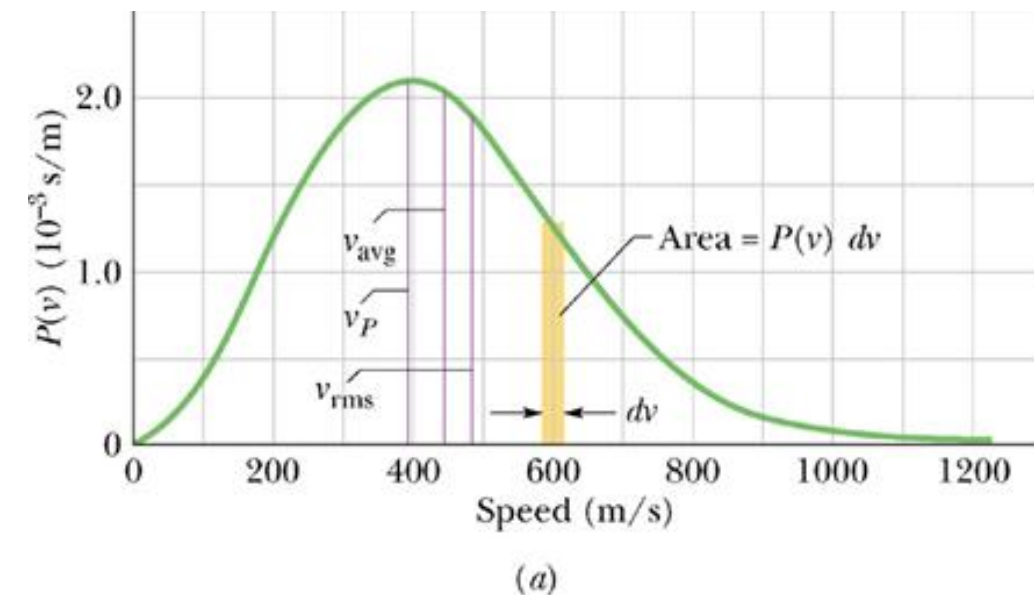
é a massa molar $M = mN_a$

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 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 :

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v P(v) dv \quad P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}.$$

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}

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} \longrightarrow v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = 1,73 \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

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

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

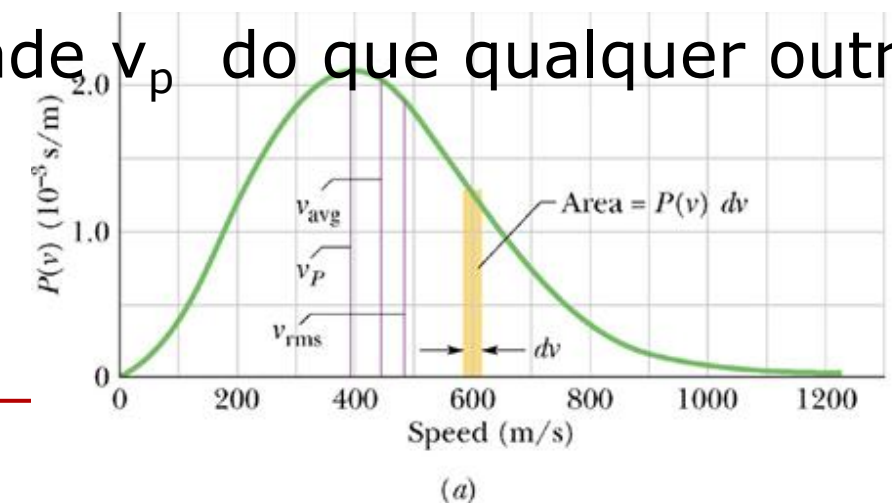
Obtemos que

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

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



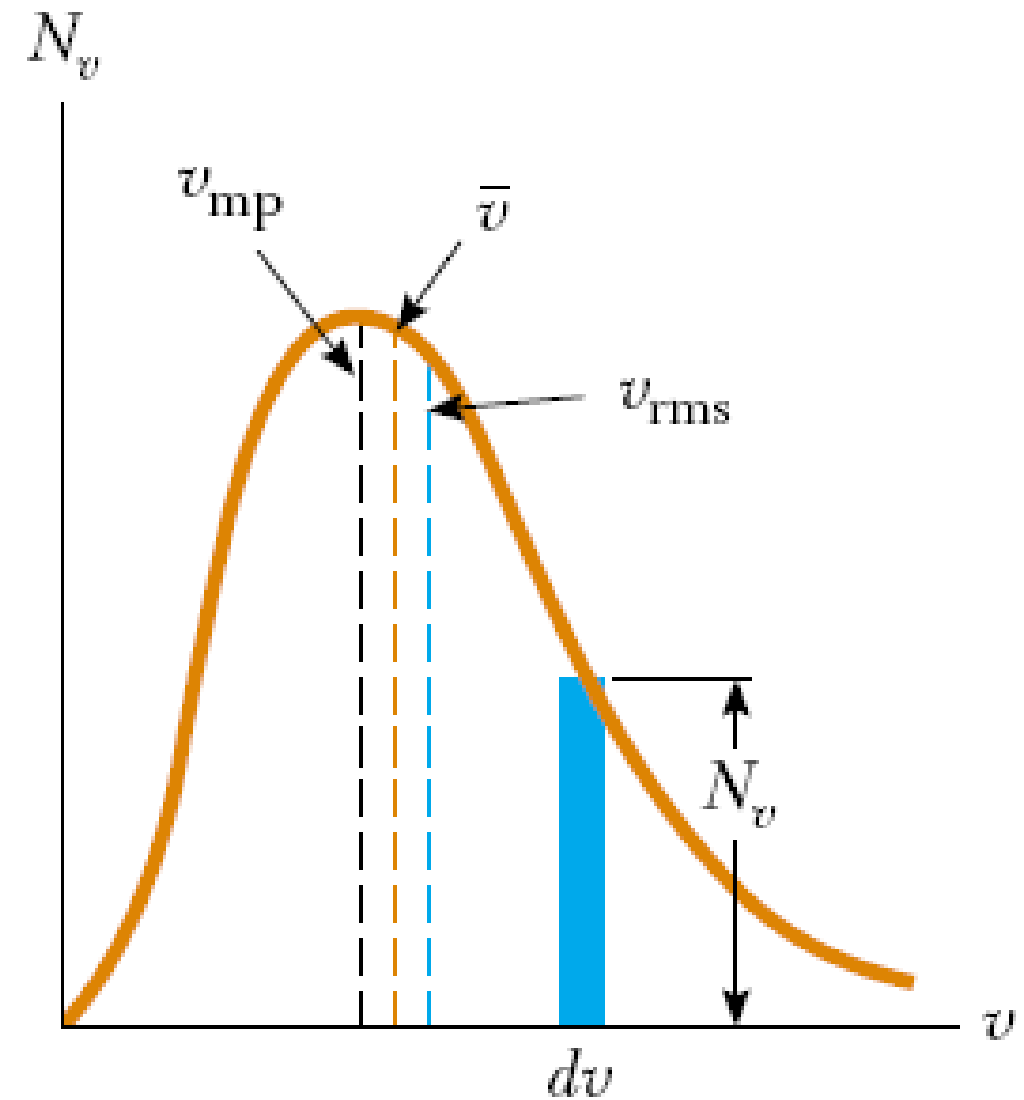
Resumindo temos que

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

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m}} = 1.60 \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{m}}$$

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

$$v_{\text{rms}} > \bar{v} > v_{\text{mp}}$$



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

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

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

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

Dedução dependência com a temperatura

Em uma dada temperatura T , todas as moléculas de um gás ideal, independente de suas massas, têm a mesma energia cinética de translação média.

Quando medimos a temperatura de um gás também estamos medindo a energia cinética de translação média de suas moléculas

•Podemos reescrever a expressão acima como:

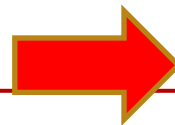
Cada grau de liberdade contribui com $\frac{1}{2}k_B T$

•Usando o fato que :

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

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$



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

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

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

Graus de liberdade refere-se ao número de maneiras independentes pelas quais uma molécula pode possuir energia

Generalização: Teorema da Eqüipartição da energia

Cada grau de liberdade contribui com $1/2k_B T$ para a energia do sistema, onde os possíveis graus de liberdade estão associados com a translação, rotação e vibração das moléculas

A energia cinética translacional total de N moléculas de gás é:

$$K_{\text{tot trans}} = N\left(\frac{1}{2}m_0\overline{v^2}\right) = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

Usamos acima que:

$$k_B = R/N_A$$

Note: A energia cinética translacional total é proporcional à temperatura absoluta do sistema

$$n = N/N_A$$

Para um gás monoatômico, somente o grau de liberdade translacional é possível. Assim a energia interna para um gás monoatômico

$$E_{int} = \frac{3}{2}nRT$$

Gás monoatômico

A raiz quadrada de $\overline{v^2}$ é a chamada velocidade média quadrada (rms $\rightarrow$ root-mean-square)

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Note: A uma dada temperatura, moléculas mais leves se movem mais rapidamente

Onde M é a massa molecular em Kg por mol.

Alguns valores de velocidades médias quadráticas à temperatura ambiente

Note que as velocidades são elevadas -
Para o hidrogênio
($v_{rms} = 6900$ km/h) é maior que a
velocidade de uma bala de fuzil

Quanto maior a temperatura,
maior a velocidade

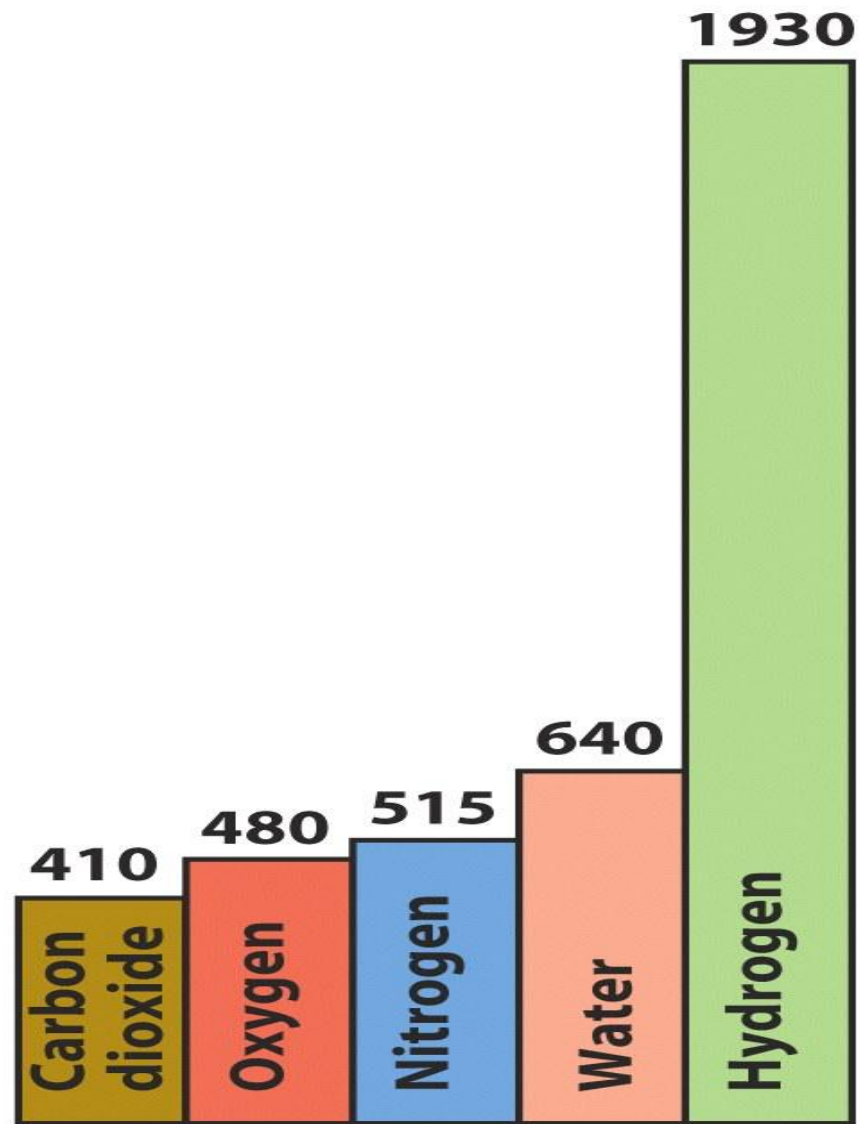
$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

TABLE 19-1

Some RMS Speeds at Room
Temperature ($T = 300$ K)^a

Gas	Molar Mass (10^{-3} kg/mol)	v_{rms} (m/s)
Hydrogen (H ₂)	2.02	1920
Helium (He)	4.0	1370
Water vapor (H ₂ O)	18.0	645
Nitrogen (N ₂)	28.0	517
Oxygen (O ₂)	32.0	483
Carbon dioxide (CO ₂)	44.0	412
Sulfur dioxide (SO ₂)	64.1	342

^aFor convenience, we often set room temperature equal to 300 K even though (at 27°C or 81°F) that represents a fairly warm room.



A velocidade média quadrática das moléculas mais leves é muito maior do que a das moléculas pesadas.

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

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

Gás monoatômico

A volume constante $\rightarrow$

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

$$Q = nC_V \Delta T \longrightarrow Q = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

A pressão constante $\rightarrow$

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R$$

$$Q = nC_P \Delta T \longrightarrow Q = \frac{5}{2}nR\Delta T$$

Processo adiabático

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

$$PV = nRT$$

$$\left(\frac{nRT}{V}\right) V^\gamma = \text{constante}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

•Ou seja

onde a constante é diferente da que aparece na relação entre p e V

•Quando o gás passa de um estado inicial i para um estado final f, podemos escrever que:

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

Graus de liberdade e calores específicos molares

Pela tabela podemos perceber que a previsão de que

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J/mol} \cdot K$$

é confirmada pelos resultados experimentais para gases monoatômicos, mas não é o caso dos gases diatômicos e poliatômicos.

Mas qual é a diferença entre esses gases?

TABLE 19-2

Molar Specific Heats at Constant Volume

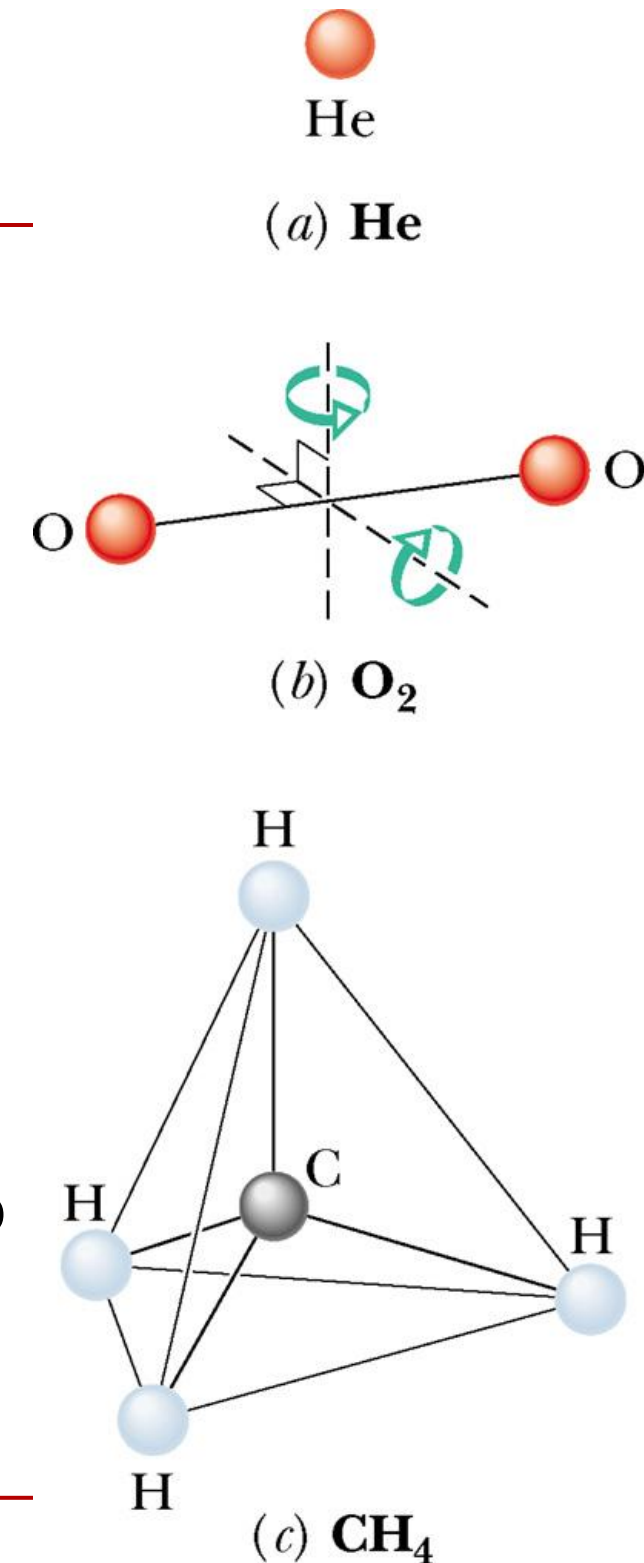
Molecule	Example	C_V (J/mol · K)
Monatomic	Ideal	$\frac{3}{2}R = 12.5$
	Real	He 12.5
		Ar 12.6
Diatomic	Ideal	$\frac{5}{2}R = 20.8$
	Real	N ₂ 20.7
		O ₂ 20.8
Polyatomic	Ideal	$3R = 24.9$
	Real	NH ₄ 29.0
		CO ₂ 29.7

•Vamos considerar a possibilidade de que a **energia interna das moléculas com mais de um átomo exista em outras formas além da energia cinética de translação.**

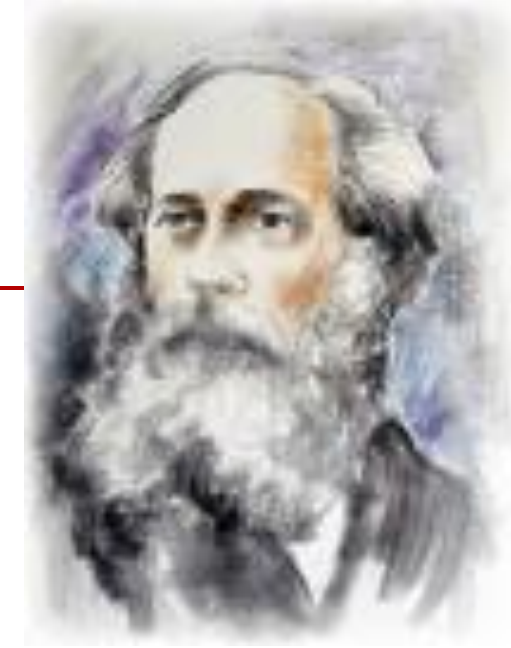
•Observe na figura três diferentes modelos de moléculas: Hélio (monoatômica); Oxigênio (diatômica) e o metano (poliatômica).

•As três moléculas podem ter movimentos de translação (movendo-se para esquerda e direita) e movimentos de rotação (girar em torno de um eixo – como um pião).

•Além disso, os átomos de O_2 e CH_4 podem ter movimentos oscilatórios, se aproximando e afastando como se estivessem presos a molas.



Teorema da equipartição da energia



• Para levar em conta todas as formas pelas quais a energia pode ser armazenada em um gás, temos que usar um teorema demonstrado pela primeira vez por Maxwell:

Toda molécula tem um certo número f de graus de liberdade, que são formas independentes pelas quais a molécula pode armazenar energia. A cada grau de liberdade está associada (em média) uma energia de $\frac{1}{2} kT$ por molécula (ou $\frac{1}{2} RT$ por mol)

Vamos considerar um gás diatômico cuja as moléculas tem a forma de um haltere.

O centro de massa dessa molécula pode se transladar na direção x, y e z (3 graus de liberdade).

Ela pode ter movimentos de rotação nos três eixos perpendiculares. Podemos desprezar a rotação no eixo y porque o momento de inércia da molécula I_y e sua energia rotacional $\frac{1}{2} I_y \omega^2$ são pequenos comparado com o associado ao eixo x e z (2 graus de liberdade).

Assim, para um sistema de N moléculas:

$$E_{\text{int}} = 3N\left(\frac{1}{2}k_B T\right) + 2N\left(\frac{1}{2}k_B T\right) = \frac{5}{2}Nk_B T = \frac{5}{2}nRT$$

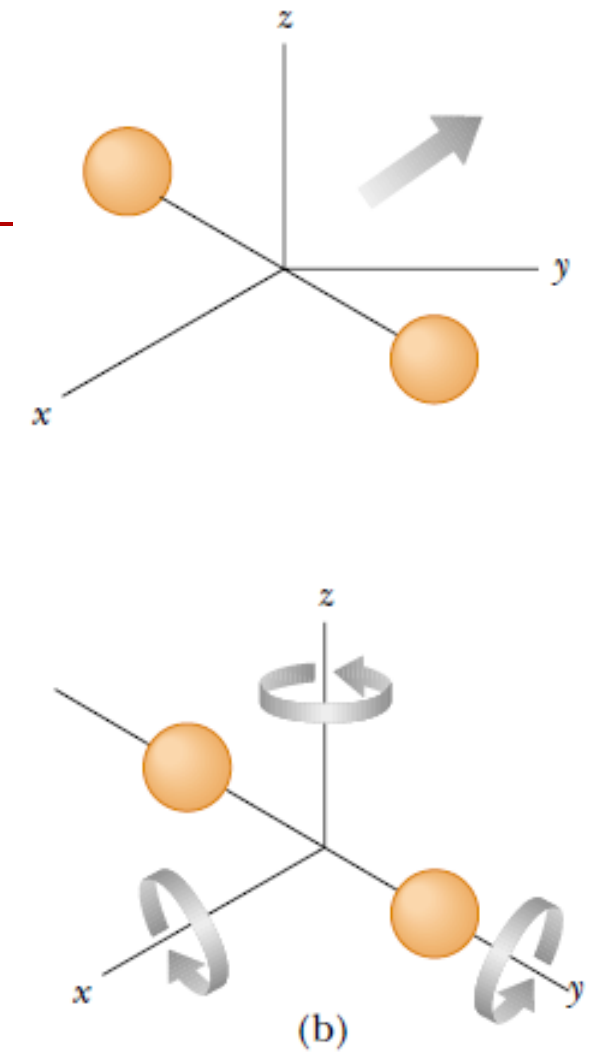
Comparando com a equação:

$$E_{\text{int}} = nC_V T \quad \longrightarrow \quad \boxed{C_V = \frac{5}{2}R}$$

Para um gás diatômico.

$$C_P = C_V + R = \frac{7}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.40$$



Os valores encontrados ***estão em concordância com os dados da tabela para gases diatômicos.***

Entretanto, **não levamos em conta os movimentos oscilatórios dos átomos.**

Os modos vibracionais fornecem mais **dois** graus de liberdade, que correspondem a energia cinética e energia potencial associadas as vibrações ao longo do comprimento da molécula. Isso nos levaria à

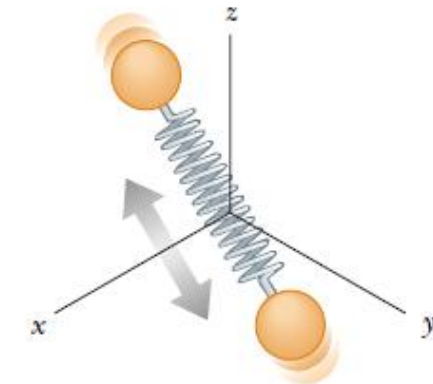
$$E_{\text{int}} = 3N\left(\frac{1}{2}k_{\text{B}}T\right) + 2N\left(\frac{1}{2}k_{\text{B}}T\right) + 2N\left(\frac{1}{2}k_{\text{B}}T\right) = \frac{7}{2}Nk_{\text{B}}T = \frac{7}{2}nRT$$

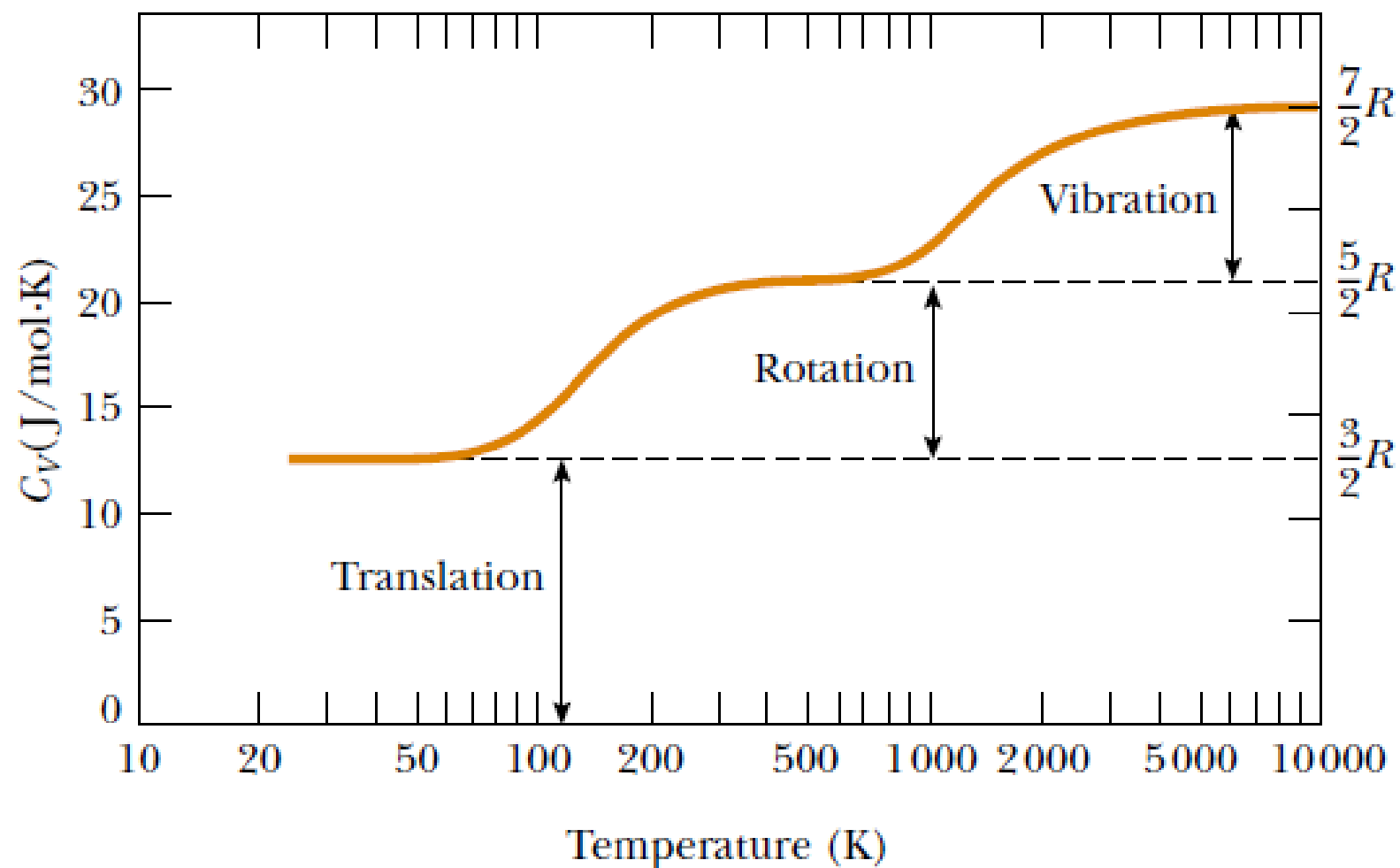
Ou seja, $C_V = 7/2R$! **Valores inconsistente com a tabela para gases diatômicos!**

TABLE 19-2

Molar Specific Heats at Constant Volume

Molecule	Example	C_V (J/mol · K)
Monatomic	Ideal	$\frac{3}{2}R = 12.5$
	Real	He 12.5
		Ar 12.6
Diatomic	Ideal	$\frac{5}{2}R = 20.8$
	Real	N ₂ 20.7
		O ₂ 20.8
Polyatomic	Ideal	$3R = 24.9$
	Real	NH ₄ 29.0
		CO ₂ 29.7





Baixas temperatura → H_2 se comporta como um gás monoatômico

Temperatura ambiente → C_V é compatível com inclusão de graus de translação e rotação.

Altas temperaturas → consistente com a inclusão de todos os tipos de movimento

Esse valor sugere a não validade do nosso modelo construído com a física clássica. Se fizermos medidas de calores específicos para um intervalo longo de temperatura, encontraremos um gráfico similar ao acima.

Gases poliatômicos:

- Para moléculas com mais de dois átomos
- as vibrações são mais complexas e o número de graus de liberdade ainda são maiores.
- Calores específicos serão ainda maiores para gases poliatômicos.

Assim podemos dizer que quanto mais graus de liberdade disponíveis para a molécula, existe mais "maneiras" de armazenar energia, levando a valores mais altos de calores específicos molares

Efeitos quânticos

Nosso modelo para calor específico é baseado puramente em noções clássicas.

Gás diatômico: previsão é válida somente para altas temperaturas.

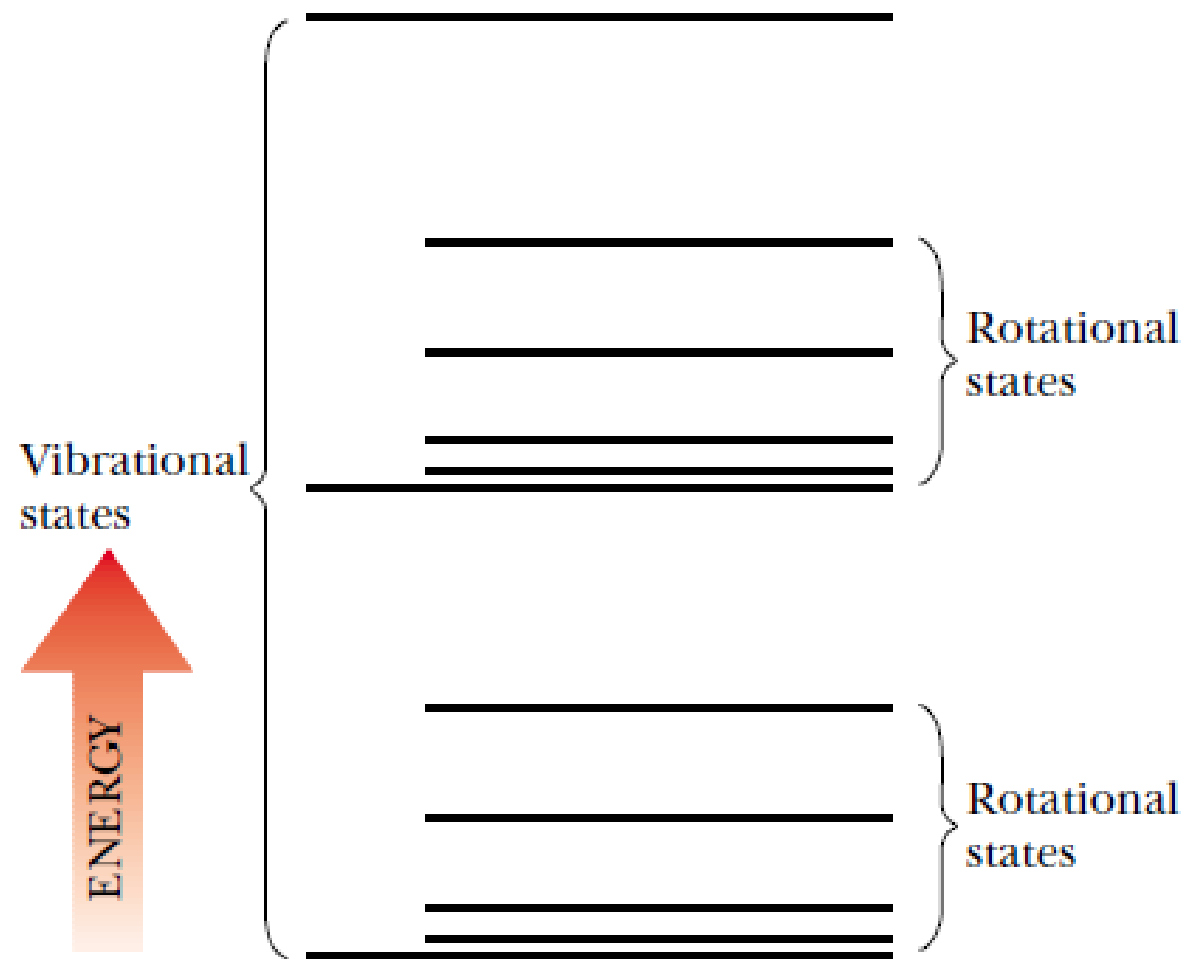
Para explicar o porque ele é válido para altas temperaturas e a existência dos “plateau”, precisamos ir além da mecânica clássica e introduzir alguns ingredientes de mecânica quântica no modelo.

Em Mecânica quântica, átomos e moléculas são descritos por ondas que estão sujeitas a condições de contorno. Essas ondas possuem frequências quantizadas (somente alguns valores de frequências são permitidos)

A energia de um sistema é proporcional a frequência da onda que representa o sistema, e portanto a **energia de átomos e moléculas são quantizadas**

Efeitos quânticos

Diagrama de nível de energia para os estados vibracionais e rotacionais de uma molécula diatômica.



Note que o espaçamento de energia entre os estados vibracionais são maiores que os estados rotacionais.

Para temperaturas baixas, **a energia não é suficiente para elevar para o primeiro estado de excitação de rotação** nem ao de vibração, portanto **a única contribuição vem da energia cinética de translação.**

Efeitos quânticos

Quando a temperatura é elevada:

a molécula pode ter energia suficiente para passar para o primeiro estado rotacional

→

assim *a rotação começa a contribuir para energia interna e o calor específico molar aumenta* (atingimos o segundo “plateau”)

A vibração não contribui à temperatura ambiente por que as moléculas estão no estado fundamental vibracional.

Somente a temperaturas mais altas podemos passar para o primeiro estado excitado vibracional
