

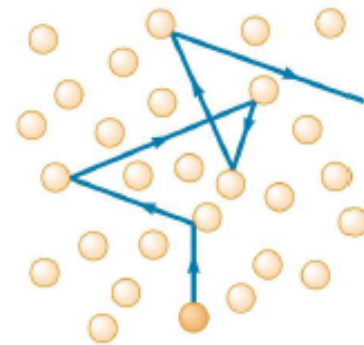
Teoria Cinética dos Gases: Modelo Molecular de um Gás Ideal

Para desenvolver um modelo molecular microscópico para descrever um gás ideal, contido em um recipiente, faremos as seguintes hipóteses, as quais são a base da teoria cinética dos gases:

1. O gás é considerado uma substância pura, ou seja, todas as moléculas de um gás são idênticas.
2. O gás é constituído por um número extremamente grande de moléculas idênticas (número de Avogadro: $N_0 = 6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol).
3. O tamanho de uma molécula de gás é desprezível comparada com a distância média entre as moléculas, ou seja, as moléculas ocupam uma fração pequena do volume ocupado pelo gás.
4. As moléculas do gás obedecem as leis de movimento de Newton e estão em movimento constante em todas as direções (explica a capacidade ilimitada de expansão), ocorrendo colisões entre elas e com as paredes do recipiente.
5. As colisões entre as moléculas são perfeitamente elásticas, assim como entre as moléculas e a parede do recipiente que as contém, ou seja, tanto a energia cinética quanto o momento linear são constantes (se conservam).

Teoria Cinética dos Gases: Modelo Molecular de um Gás Ideal

6. As forças entre as moléculas são desprezíveis, exceto durante as colisões, pois as forças entre as moléculas são de curto alcance (muito menor que o espaçamento médio entre elas).
7. Devido às colisões as direções das velocidades se distribuem ao acaso, ou seja, uniformemente (qualquer molécula pode se mover em qualquer direção com igual probabilidade: isotropia da distribuição de velocidades). Podemos imaginar as moléculas como esferas rígidas, impenetráveis (bolas de bilhar) e, como a duração de cada processo de colisão é desprezível, comparado com o intervalo de tempo médio entre duas colisões consecutivas, uma molécula se move como uma partícula livre, em movimento retilíneo e uniforme, descrevendo uma trajetória em ziguezague.



Teoria Cinética da Pressão

Vamos, dividir as velocidades das moléculas em subgrupos $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \dots$, tal que:

$n_1 \rightarrow$ número de moléculas por unidade de volume com velocidade \vec{v}_1

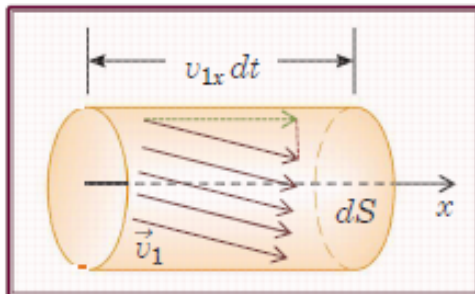
$n_2 \rightarrow$ número de moléculas por unidade de volume com velocidade \vec{v}_2

$n_3 \rightarrow$ número de moléculas por unidade de volume com velocidade \vec{v}_3, \dots

onde o número total de moléculas por unidade de volume é:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

Seja dS um elemento de superfície da parede, perpendicular ao eixo x , e um feixe de moléculas de velocidade \vec{v}_1 ($v_{1x} > 0$) que colidem com esse elemento, no intervalo de tempo dt . As moléculas desse feixe que colidem com dS durante dt são exatamente aquelas contidas no cilindro de base dS e comprimento $v_{1x}dt$. Assim, o número total de moléculas que colidem com dS durante dt é



$$dn_1 = n_1 v_{1x} dS dt$$

Teoria Cinética da Pressão

Como cada colisão transfere à parede um momento $\Delta p_{1x} = 2mv_{1x}$, então o momento total transferido pelas colisões com dS durante dt é

$$dp_{1x} = dn_1 \Delta p_{1x} = 2 m n_1 v_{1x}^2 dS dt$$

A força $dF_{1x} = dp_{1x}/dt$ é a taxa de variação do momento e a pressão $P_1 = dF_{1x}/dS$ é a força por unidade de superfície. Logo, a pressão exercida sobre a parede pelo feixe de moléculas com velocidade \vec{v}_1 é

$$P_1 = 2 m n_1 v_{1x}^2$$

A pressão total P do gás se obtém somando as contribuições de todos os feixes relacionados com os grupos de velocidades \vec{v}_i que colidem com a parede:

$$P = 2 m \sum_{v_{ix} > 0} n_i v_{ix}^2$$

Devido à isotropia da distribuição de velocidades, a soma sobre $v_{1x} > 0$ é igual à soma sobre $v_{1x} < 0$, e podemos remover a restrição na somatória suprimindo o fator 2

Teoria Cinética da Pressão

Assim, a pressão total do gás, exercida sobre as paredes do recipiente, é:

$$P = m \sum_i n_i v_{ix}^2$$

A somatória que aparece na expressão acima pode ser reescrita utilizando a definição do valor médio de v_x^2 ($\langle v_x^2 \rangle$):

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{n_1 v_{1x}^2 + n_2 v_{2x}^2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n} \longrightarrow \sum_i n_i v_{ix}^2 = n \langle v_x^2 \rangle$$

Escrevendo a velocidade das moléculas do gás em termos de suas componentes cartesianas e levando em consideração a isotropia da distribuição de velocidades, temos que

$$\Rightarrow \begin{cases} v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \longrightarrow \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \\ \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \longrightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \end{cases}$$

Teoria Cinética da Pressão

Finalmente, podemos escrever a pressão total exercida pelo gás, nas paredes do recipiente, como

$$P = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle$$

A *energia cinética média* de uma molécula é $\langle T \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$. Multiplicando esta expressão pelo número total n de moléculas por unidade de volume, obtemos a *energia cinética média do gás por unidade de volume*

$$\frac{1}{2} n m \langle v^2 \rangle = \frac{\langle \mathcal{E} \rangle}{V}$$

onde $\langle \mathcal{E} \rangle$ é a *energia cinética média total* do gás e V o volume do recipiente

Teoria Cinética da Pressão

Dessas duas expressões encontramos que

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle \mathcal{E} \rangle}{V}$$

ou seja, *a pressão do gás é igual a 2/3 da densidade de energia cinética média total das moléculas*

Este resultado relaciona a pressão, que é uma quantidade em escala macroscópica, com o valor médio da velocidade das moléculas, que é uma quantidade em escala microscópica, estabelecendo uma ligação entre o mundo atômico e o mundo macroscópico.

Teoria Cinética da Pressão

Podemos, ainda, reescrever a expressão da pressão total do gás, exercida sobre as paredes do recipiente, em termos da densidade do gás $\rho = nm$ (massa total por unidade de volume), de modo que

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

de maneira que a magnitude média da velocidade das moléculas, dada pela velocidade quadrática média, pode ser obtida de duas grandezas macroscópicas: P e ρ , pois

$$v_{\text{qm}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

Exemplo: Nas CNTP, a densidade do oxigênio é $\rho = 1,43 \text{ kg/m}^3$ de modo que

$$v_{\text{qm}} = \sqrt{\frac{3(1,01 \times 10^5)}{1,43}} \approx 460 \text{ m/s}$$

Teoria Cinética da Pressão

| Substância | ρ (kg/m ³) | v_{qm} (m/s) |
|-----------------------------------|-----------------------------|----------------|
| Hidrogênio (H ₂) | 0,09 | 1838 |
| Hélio (He) | 0,18 | 1311 |
| Nitrogênio (N ₂) | 1,25 | 493 |
| Oxigênio (O ₂) | 1,43 | 460 |
| Vapor de água (H ₂ O)* | 0,80 | 615 |
| Ar | 1,29 | 485 |

CNTP $\xrightarrow{\quad}$ $v_{som} = 331 \text{ m/s}$

\downarrow

$$\frac{v_{qm}}{v_{som}} = \sqrt{\frac{3}{\gamma}} \quad \leftarrow \quad v_{som} = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}}$$

\downarrow

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} < 3 \quad \rightarrow \quad \gamma = 1,4 \text{ (ar)}$$

\downarrow veremos!

mesma ordem de grandeza da velocidade do som nestes gases, mas um tanto maiores

Teoria Cinética da Pressão

Para compreender porque v_{som} é da mesma ordem, mas menor, que v_{qm} , é só lembrar que a velocidade do som é a velocidade de propagação de pequenas perturbações (de densidade ou pressão) no interior do gás, de modo que tal perturbação, ordenada, se propaga entre regiões adjacentes do gás através do movimento das moléculas que o constituem, as quais representam o mecanismo de transporte. No gás dentro do recipiente, como as moléculas se movem em todas as direções, desordenadamente, colidindo frequentemente, a velocidade de propagação do som (v_{som}) da perturbação ordenada é menor que a velocidade quadrática média (v_{qm}) da agitação desordenada

Teoria Cinética da Pressão: Lei de Dalton

Lei de Dalton (1802): Em uma mistura de gases que não reagem quimicamente, contida em um volume V , a pressão exercida pela mistura é a soma das pressões que cada gás componente da mistura exerceria se ocupasse sozinho todo o volume do recipiente, e são chamadas *pressões parciais* (**Lei de Dalton das pressões parciais**). Esta lei é explicada totalmente pela teoria cinética dos gases. Para uma mistura de vários gases, a energia cinética total do sistema é a soma das energias cinéticas das moléculas de cada gás, levando à expressão

$$P = \frac{2}{3} \frac{(\langle \mathcal{T}_1 \rangle + \langle \mathcal{T}_2 \rangle + \dots)}{V} = P_1 + P_2 + \dots$$

onde P_1, P_2, \dots são as pressões parciais que os gases da mistura exerceriam se cada um ocupasse sozinho todo o volume V .

Teoria Cinética da Pressão: Lei de Dalton

Lei de Dalton (1802): Em uma mistura de gases que não reagem quimicamente, contida em um volume V , a pressão exercida pela mistura é a soma das pressões que cada gás componente da mistura exerceria se ocupasse sozinho todo o volume do recipiente, e são chamadas *pressões parciais* (*Lei de Dalton das pressões parciais*). Esta lei é explicada totalmente pela teoria cinética dos gases. Para uma mistura de vários gases, a energia cinética total do sistema é a soma das energias cinéticas das moléculas de cada gás, levando à expressão

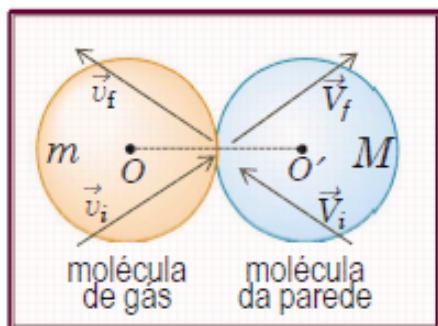
$$P = \frac{2}{3} \frac{(\langle \mathcal{E}_1 \rangle + \langle \mathcal{E}_2 \rangle + \dots)}{V} = P_1 + P_2 + \dots$$

onde P_1, P_2, \dots são as pressões parciais que os gases da mistura exerceriam se cada um ocupasse sozinho todo o volume V .

A Lei dos Gases Perfeitos:

Equipartição da energia cinética de translação

Vamos analisar mais detalhadamente a colisão entre uma molécula do gás e uma molécula da parede, como se fossem esferas rígidas microscópicas. A linha OO' une os centros das duas moléculas no instante da colisão. Considerando só as componentes das velocidades que são paralelas à linha OO' , que são aquelas alteradas pela colisão, e utilizando a conservação da energia cinética e do momento, temos que



$$V_{f\parallel} = \frac{2}{m + M} \left[m v_{i\parallel} + \frac{1}{2} (M - m) V_{i\parallel} \right]$$

e, com isso, podemos calcular a variação da energia cinética da molécula da parede, devido à colisão:

$$\Delta \mathbf{K} = \frac{1}{2} M \left(V_{f\parallel}^2 - V_{i\parallel}^2 \right) = \frac{1}{2} M \left\{ \frac{4}{(m + M)^2} \left[m v_{i\parallel} + \frac{1}{2} (M - m) V_{i\parallel} \right]^2 - V_{i\parallel}^2 \right\}$$

A Lei dos Gases Perfeitos:

Equipartição da energia cinética de translação

$$\Delta K = \frac{2M}{(m+M)^2} \left\{ m^2 v_{i\parallel}^2 + \frac{1}{4} [(M-m)^2 - (M+m)^2] V_{i\parallel}^2 + m(M-m)v_{i\parallel} V_{i\parallel} \right\}$$
$$= \frac{4mM}{(m+M)^2} \left\{ \frac{1}{2} m v_{i\parallel}^2 - \frac{1}{2} M V_{i\parallel}^2 + \frac{1}{2} (M-m)v_{i\parallel} V_{i\parallel} \right\}$$

Tomando a média sobre as colisões e como o movimento das moléculas da parede não guardam, em média, correlações com o movimento das moléculas do gás, e como a parede está em repouso, antes da colisão, ou seja, $\langle v_{i\parallel} V_{i\parallel} \rangle = \langle v_{i\parallel} \rangle \langle V_{i\parallel} \rangle = 0$, então

$$\Delta K = \frac{1}{2} M \left[\langle \vec{V}_f^2 \rangle - \langle \vec{V}_i^2 \rangle \right] = \frac{4mM}{(m+M)^2} \left\{ \frac{1}{2} m \langle v_{i\parallel}^2 \rangle - \frac{1}{2} M \langle V_{i\parallel}^2 \rangle \right\}$$

= 0, pois como a parede está em repouso, uma variação da energia cinética média das suas moléculas representaria uma variação de sua energia interna e \therefore aquecimento da parede. Mas o gás está em equilíbrio térmico com as paredes, de modo que $T = \text{constante}$. Assim, devemos ter que

$$\frac{1}{2} m \langle v_{i\parallel}^2 \rangle = \frac{1}{2} M \langle V_{i\parallel}^2 \rangle \longrightarrow \frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{1}{2} M \langle \vec{V}^2 \rangle$$

direção da linha dos centros varia ao acaso

A Lei dos Gases Perfeitos:

Equipartição da energia cinética de translação

Se o recipiente contiver uma mistura de dois gases diferentes, com moléculas de massas m e m' , a equação que encontramos também se aplica ao segundo gás e podemos concluir que

$$\frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{1}{2} m' \langle \vec{v}'^2 \rangle$$

Este resultado demonstra a equipartição da energia cinética de translação das moléculas à mesma temperatura. Assim, em equilíbrio térmico, a energia cinética média das moléculas em uma mistura gasosa é a mesma, ou seja, moléculas mais pesadas se movem, em média, mais lentamente do que moléculas mais leves. Podemos concluir, ainda, que como a energia cinética média é a mesma para moléculas de todos os gases em equilíbrio térmico, então ela só pode depender da temperatura \Rightarrow A energia cinética média de translação das moléculas de um gás é função apenas da temperatura.

consequências

A Lei dos Gases Perfeitos:

Equipartição da energia cinética de translação

Em equilíbrio térmico, a energia cinética média das moléculas em uma mistura gasosa é a mesma, ou seja, moléculas mais pesadas se movem, em média, mais lentamente do que moléculas mais leves. Podemos concluir, ainda, que como a energia cinética média é a mesma para moléculas de todos os gases em equilíbrio térmico, então ela só pode depender da temperatura \Rightarrow

A energia cinética média de translação das moléculas de um gás é função apenas da temperatura.

↓ *consequências*

A Lei dos Gases Perfeitos:

(i) A Lei de Boyle

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle \mathcal{T} \rangle}{V} \rightarrow PV = \frac{2}{3} \langle \mathcal{T} \rangle \Rightarrow PV = \text{constante}$$

depende apenas da temperatura

$T = \text{constante}$

Lei de Boyle: o volume de uma dada quantidade de gás, a temperatura constante, varia inversamente com a pressão

(ii) A Lei de Avogadro

$$P = \frac{2}{3} n \left[\frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle \right] \Rightarrow \frac{P}{\frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle} = \frac{2}{3} n$$

mesmo valor para todos os gases nas mesmas CNTP

Lei de Avogadro: nas mesmas CNTP, volumes iguais de todos os gases têm o mesmo número de moléculas

A Lei dos Gases Perfeitos: Temperatura e Energia Cinética Média

Gás composto por moléculas monoatômicas (esferas rígidas microscópicas), contido em um recipiente de volume $V \Rightarrow$ A única forma de energia é a energia cinética de translação, de modo que a energia cinética média total do gás é a sua energia interna \therefore

$$U = \langle \mathfrak{T} \rangle$$

Tomando V como o volume de um mol ($N=N_0$), temos que:

$$\boxed{P = \frac{2}{3} \frac{\langle \mathfrak{T} \rangle}{V}} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\textcircled{P} = \frac{2}{3} \frac{U(T)}{V}}$$

$$PV = RT$$

$$U(T) = \frac{3}{2} RT \quad (1 \text{ mol})$$

A Lei dos Gases Perfeitos: Temperatura e Energia Cinética Média

$$\langle \mathcal{T} \rangle_{\text{mol}} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle \implies \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{\langle \mathcal{T} \rangle_{\text{mol}}}{N_0} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T = \frac{3}{2} k T$$

onde $k \equiv k_B = \frac{R}{N_0} = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{molécula K}} \implies$ constante de Boltzmann

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

Esta equação fornece uma interpretação microscópica da temperatura absoluta como uma medida da energia cinética média de translação das moléculas e, por isso, é chamada energia de agitação térmica.

Obs.: Utilizando as relações encontradas, podemos escrever a velocidade quadrática média das moléculas do gás em função da temperatura:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

A Lei dos Gases Perfeitos: Temperatura e Energia Cinética Média

Exemplo: Qual é a energia cinética média, por molécula, à temperatura ambiente?
Tomando $T = 22^\circ\text{C} = 295\text{ K}$, temos que a energia de agitação térmica é

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T = \frac{3}{2} (1,38 \times 10^{-23})(295) = 6,11 \times 10^{-21} \text{ J} = 0,04 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ eV} = 1,612 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Rightarrow k T = \frac{1}{40} = 0,025 \text{ eV} \text{ para } T = 295\text{K}$$

Obs.: Como R é uma constante macroscópica, que pode ser determinada experimentalmente pela equação de estado dos gases ideais, qualquer experiência que permite determinar k estará ao mesmo tempo servindo para determinar o número de Avogadro N_0 .

Calores Específicos e Equipartição de Energia

1. Gás Ideal Monoatômico

A capacidade molar a volume constante (calor específico por mol) de um gás ideal é

$$C_V = \frac{dU_{\text{mol}}}{dT} \text{ e como } U(T) = \frac{3}{2} RT, \text{ então}$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (\text{gás monoatômico})$$

$$\text{Como } C_P = C_V + R \text{ e } \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$C_P = \frac{5}{2} R \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{5}{3} \quad (\text{gás monoatômico})$$

Utilizando $R = 8,33 \text{ J}/(\text{mol K})$, temos que $C_V = 12,5 \text{ J}/(\text{mol K})$ e $C_P = 20,8 \text{ J}/(\text{mol K})$, enquanto $\gamma = 1,67$

Calores Específicos e Equipartição de Energia

Capacidade molar ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$) para $T = 300\text{K}$, exceto para a água

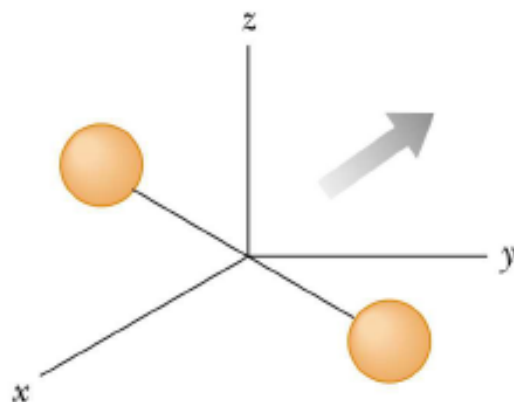
| Substância | C_P | C_V | $C_P - C_V$ | $\gamma = C_P/C_V$ | |
|---------------------------|-------|-------|-------------|--------------------|---|
| Gases Monoatômicos | | | | | |
| He | 20,8 | 12,5 | 8,33 | 1,67 | } <i>teoria em excelente acordo com valores experimentais \Rightarrow <u>só energia cinética de translação</u></i> |
| Ar | 20,8 | 12,5 | 8,33 | 1,67 | |
| Ne | 20,8 | 12,7 | 8,12 | 1,64 | |
| Kr | 20,8 | 12,3 | 8,49 | 1,69 | |
| Gases Diatômicos | | | | | |
| H ₂ | 28,8 | 20,4 | 8,33 | 1,41 | } ? |
| N ₂ | 29,1 | 20,8 | 8,33 | 1,40 | |
| O ₂ | 29,4 | 21,1 | 8,33 | 1,40 | |
| CO | 29,3 | 21,0 | 8,33 | 1,40 | |
| Cl ₂ | 34,7 | 25,7 | 8,96 | 1,35 | |
| Gases Poliatômicos | | | | | |
| CO ₂ | 37,0 | 28,5 | 8,50 | 1,30 | } ? |
| SO ₂ | 40,4 | 31,4 | 9,00 | 1,29 | |
| H ₂ O | 35,4 | 27,0 | 8,37 | 1,30 | |
| CH ₄ | 35,5 | 27,1 | 8,41 | 1,31 | |

Calores Específicos e Equipartição de Energia

2. Teorema da Equipartição de Energia

Como observado, para gases poliatômicos $C_V > 3R/2$ e $\gamma < 1,67$, indicando que a estrutura interna das moléculas deve contribuir para o calor específico molar, ou seja, além da energia cinética de translação devemos considerar as energias de rotação e vibração das moléculas, pois os movimentos (internos) de rotação e vibração das moléculas podem ser ativados pelas colisões.

Moléculas diatômicas:

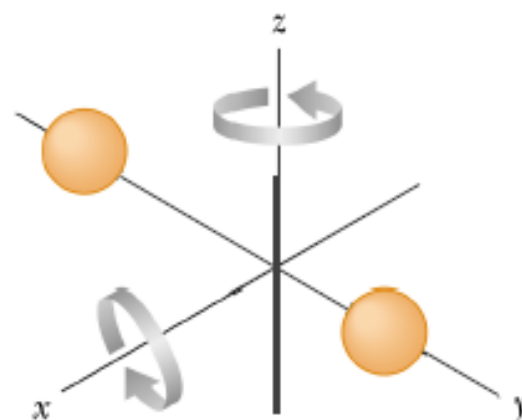


Movimento de translação: O centro de massa da molécula pode transladar nas três direções: x , y e z (três graus de liberdade) \Rightarrow energia cinética de translação da molécula

$$\tau_{\text{trans}} = \frac{1}{2} M \vec{v}_{\text{CM}}^2 = \frac{1}{2} M (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2)$$

Calores Específicos e Equipartição de Energia

Movimento de rotação: Se a distância entre os átomos da molécula permanece fixa, a molécula se comporta como um haltere e ela pode ter movimento de rotação em torno dos dois eixos perpendiculares, pois podemos desprezar a rotação em torno do seu próprio eixo, uma vez que o momento de inércia I_y e a energia rotacional em torno desse eixo são desprezíveis quando comparados com aqueles em torno dos eixos x e z (se os átomos forem tratados como partículas puntiformes então temos que I_y é nulo). Estes dois graus de liberdade internos devem ser associados a energia cinética de rotação da molécula:



$$\tau_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$$

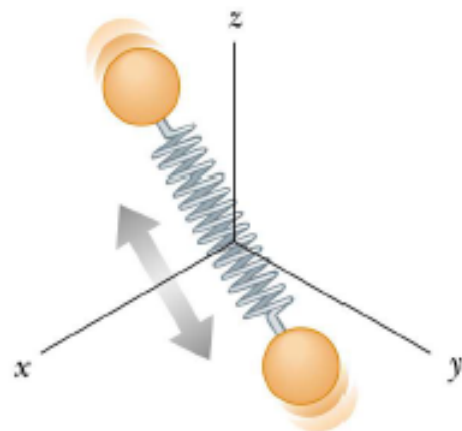
Calores Específicos e Equipartição de Energia

Movimento de vibração: Em geral, a distância interatômica pode variar e um modelo bastante bom para descrever os movimentos vibratórios da molécula é supor que os átomos estão conectados por uma mola, descrevendo o sistema como um OHS, para pequenos deslocamentos em torno da distância de equilíbrio r . Desse modo, existem dois graus de liberdade internos que estão associados a energia cinética e a energia potencial de vibração da molécula:

$$E_{\text{vib}} = \tau_{\text{vib}} + U_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} K r^2$$

$\mu \implies$ massa reduzida

$K \implies$ constante de força associada à vibração



Obs.: Todas as contribuições à energia das moléculas são funções quadráticas de velocidades e coordenadas (lineares ou angulares).

Calores Específicos e Equipartição de Energia

Teorema da Equipartição de Energia: É um teorema fundamental da mecânica estatística clássica e mostra que em uma situação de equilíbrio térmico à temperatura T , a energia média, do sistema, associada à cada termo quadrático na expressão da energia total (cada grau de liberdade) é igual à $\frac{1}{2}kT$ por molécula. Assim, para um gás composto por moléculas diatômicas temos

$$\langle \tau_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} M \langle \dot{X}^2 \rangle + \frac{1}{2} M \langle \dot{Y}^2 \rangle + \frac{1}{2} M \langle \dot{Z}^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

$$\langle \tau_{\text{rot}} \rangle = \frac{1}{2} I_x \langle \omega_x^2 \rangle + \frac{1}{2} I_z \langle \omega_z^2 \rangle = k T$$

$$\langle E_{\text{vib}} \rangle = \langle \tau_{\text{vib}} \rangle + \langle U_{\text{vib}} \rangle = \frac{1}{2} \mu \langle \dot{r}^2 \rangle + \frac{1}{2} K \langle r^2 \rangle = k T$$

Calores Específicos e Equipartição de Energia

Vamos aplicar o teorema de equipartição de energia para calcular calores específicos de gases ideais. Seja q o número de termos quadráticos na expressão da energia total de uma molécula do gás. Pelo teorema, a energia total média, por molécula, será $\frac{1}{2} qkT$, que multiplicada por N_0 dá a energia interna por mol:

$$U_{\text{mol}}(T) = \frac{1}{2} q R T$$

Desta expressão temos que:

$$C_V = \frac{q}{2} R \quad C_P = \frac{q + 2}{2} R \quad \gamma = \frac{q + 2}{q}$$

Calores Específicos e Equipartição de Energia

⇒ Utilizando o modelo do haltere rígido para descrever um gás composto por moléculas diatômicas (sem vibrações) temos $q = 5$ e

$$C_V = \frac{5}{2} R = 20,8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$C_P = \frac{7}{2} R = 29,1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

⇒ Levando em consideração a possibilidade de vibração, temos para um gás composto por moléculas diatômicas $q = 7$ e

$$C_V = \frac{7}{2} R = 29,1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$C_P = \frac{9}{2} R = 37,4 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\gamma = \frac{9}{7} = 1,29$$

⇒ Para um gás composto por moléculas poliatômicas, tratando-as como um corpo rígido, existem 6 graus de liberdade (3 translacionais e 3 rotacionais), levando à $q = 6$, o que dá

$$C_V \geq 3R$$

$$C_P \geq 4R$$

$$\gamma \leq \frac{4}{3}$$

Neste caso existem diversos modos normais de vibração de modo que os valores de q são muito superiores.

Calores Específicos e Equipartição de Energia

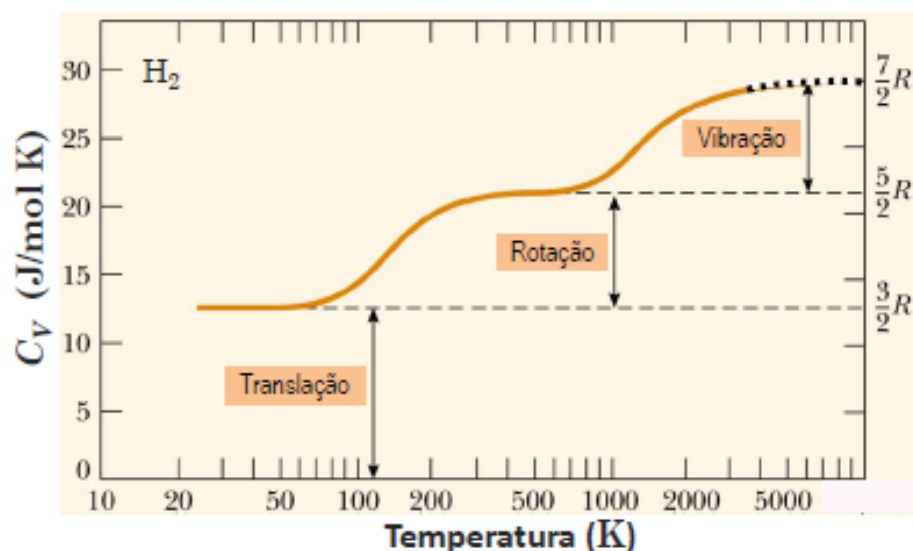
Capacidade molar ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$) para $T = 300\text{K}$

| Gases Diatômicos | C_P | C_V | $C_P - C_V$ | $\gamma = C_P/C_V$ | $(C_P - C_V)/R$ |
|------------------|-------|-------|-------------|--------------------|-----------------|
| H ₂ | 28,8 | 20,4 | 8,33 | 1,41 | 1,00 |
| N ₂ | 29,1 | 20,8 | 8,33 | 1,40 | 1,01 |
| O ₂ | 29,4 | 21,1 | 8,33 | 1,40 | 1,00 |
| CO | 29,3 | 21,0 | 8,33 | 1,40 | 1,00 |
| Cl ₂ | 34,7 | 25,7 | 8,96 | 1,35 | 1,08 |

Podemos perceber que para o H₂, N₂, O₂ e CO os valores experimentais estão de acordo com o modelo do haltere rígido (sem vibrações), com $q = 5$. Já para o Cl₂ os valores experimentais são intermediários ($5 < q < 7$), indicando que, além da rotação, a molécula do gás também deve vibrar, mas sem atingir $q = 7$. Os valores da tabela são todos à temperatura ambiente e, enquanto o gás se comportar como ideal, deveriam ser independentes da temperatura. A experiência mostra que isto não acontece. Vamos analisar o gráfico de C_V em função da temperatura para o H₂ sabendo que ele se liquefaz a $T = 20\text{K}$.

Calores Específicos e Equipartição de Energia

Para $T \leq 100\text{K}$, $C_V/R = 3/2$, à temperatura ambiente é $C_V/R = 5/2$ e acima de 3200K (quando o hidrogênio se dissocia) $C_V/R \rightarrow 7/2$. É como se as moléculas de H_2 pudessem girar e vibrar a temperaturas elevadas e passassem a ficar “congeladas” para temperaturas abaixo de $\approx 900\text{K}$ ($q = 5$). Abaixo de $\approx 100\text{K}$ as rotações também se “congelam” e as moléculas se comportam como um ponto material ($q = 3$). Este comportamento, inteiramente incompreensível pelas leis da mecânica clássica, é chamado de congelamento dos graus de liberdade



e é observado para outros gases. A explicação destes resultados só veio a ser fornecida pela *mecânica quântica*, com a *quantização da energia*. A energia de translação das moléculas pode variar continuamente, mas a energia associada aos graus de liberdade internos só assume valores *discretos*, o que se aplica às energias rotacionais, vibracionais e eletrônicas (os átomos que constituem as moléculas não são pontos materiais, mas têm eles próprios

uma estrutura interna, formada pelo núcleo e os elétrons e, estes últimos deveriam, também, contribuir para a energia interna das moléculas).