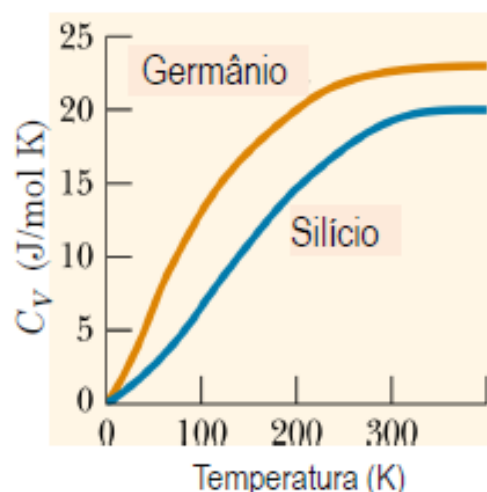


## Calores Específicos e Equipartição de Energia: Sólidos

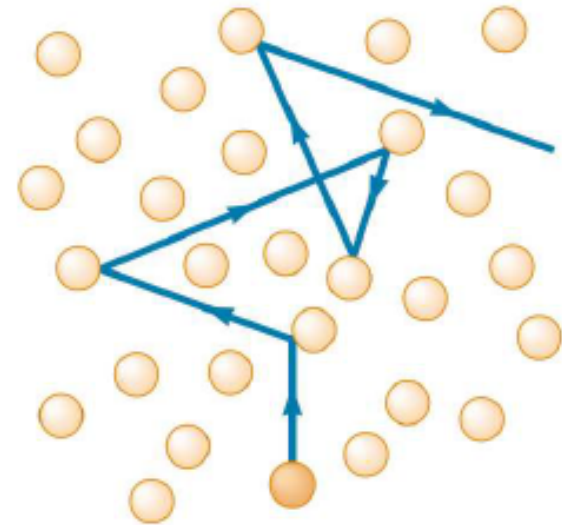
O calor específico de sólidos mostra uma dependência marcante com a temperatura, e decresce não linearmente com o decréscimo da temperatura e tende a zero quando a temperatura tende para o zero absoluto. A altas temperaturas (acima de  $\approx 300\text{K}$ ), o calor específico molar vale  $3R$  ( $\approx 25 \text{ J}/(\text{mol K})$ ), resultado este conhecido como lei de Dulong-Petit. A figura mostra esta dependência para dois materiais semicondutores. Podemos explicar o valor de  $C_V$  dos sólidos para temperaturas altas usando o teorema de equipartição de energia. Para pequenos deslocamentos em torno da posição de



equilíbrio, cada átomo executa um MHS em torno das direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Associando dois graus de liberdade de vibração para cada direção, temos 6 graus de liberdade, cada um contribuindo com  $\frac{1}{2}kT$ , levando à  $C_V = 3R$ , de acordo com a lei de Dulong-Petit. Uma explicação para as discrepâncias, para baixas temperaturas, só veio a ser fornecida pela mecânica quântica, com a quantização da energia dos OH (fônons).

## *Livre Caminho Médio*

Apesar da  $v_{qm}$  das moléculas de um gás ser da ordem de centenas de m/s, devido às colisões entre as moléculas, a trajetória típica de uma molécula no gás é um caminho tortuoso, em zigue-zague, onde as moléculas se movem em MRU entre duas colisões consecutivas, fazendo com que suas velocidades médias efetivas sejam muito menores. A distância percorrida pelas moléculas, entre suas colisões, flutua ao longo de suas trajetórias, e o que nos interessa é o valor médio dessas distâncias chamado livre caminho médio ( $\bar{\ell}$ ). Se tratarmos as moléculas como esferas rígidas de diâmetro  $d$  é de se esperar que  $\bar{\ell}$  seja tanto maior quanto menor for  $d$  (se partículas puntiformes  $d = 0$  e  $\bar{\ell} \rightarrow \infty$ ). Assim, nesta descrição, o  $\bar{\ell}$  está relacionado com  $d$  e com a densidade  $n$  do gás (quanto mais rarefeito menor a frequência de colisões).

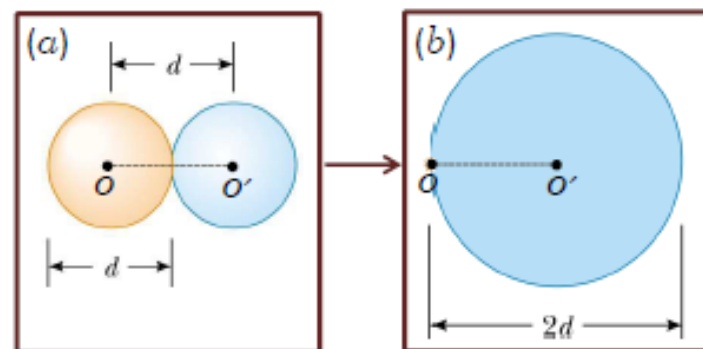


## Livre Caminho Médio

Duas moléculas colidem quando seus centros  $O$  e  $O'$  se aproximam de uma distância  $d$  (figura (a)). Ou, o que é equivalente, quando o centro  $O$  toca a superfície de uma esfera de raio  $d$  com centro em  $O'$  (figura (b)). O volume dessa esfera de diâmetro  $2d$  é o volume excluído em torno de  $O'$ , dentro do qual nenhum centro de outra molécula pode penetrar. A esfera de raio  $d$  chama-se esfera de exclusão ou esfera de influência. Note que como o raio da esfera de exclusão é o dobro do raio da molécula, o volume de exclusão é 8 vezes maior que o volume efetivo  $V_0$  de uma molécula:

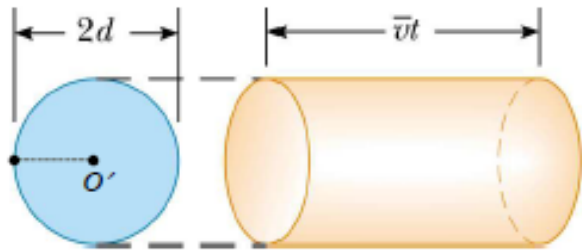
$$\frac{4}{3} \pi d^3 = 8 \left[ \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d}{2} \right)^3 \right] = 8 V_0$$

Se imaginarmos a esfera da molécula de centro  $O'$  rodeada de sua esfera de exclusão, todas as outras moléculas podem ser tratadas como se fossem puntiformes no que diz respeito a colisões com a molécula considerada.



## Livre Caminho Médio

Enquanto  $O'$  percorre sua trajetória, a esfera de exclusão varre o volume de um cilindro, com eixo na trajetória e de raio  $d$ . O número médio de colisões sofridas pela molécula de centro  $O'$ , durante a sua trajetória, em zigue-zague, coincide com o número médio de moléculas cujos centros seriam varridos por esse volume, ou seja, é igual ao volume do cilindro multiplicado por  $n$ . A área da seção transversal do



cilindro é

$$\sigma = \pi d^2$$

e é chamada de seção de choque total de colisão, ou seção eficaz, da molécula e é como uma área efetiva que a molécula bloqueia, ou oferece como alvo, para os centros das outras moléculas.

Para uma primeira estimativa de  $\bar{\ell}$ , vamos imaginar que todas as moléculas do gás estão paradas, exceto a molécula de centro  $O'$ , que se move com velocidade média  $\bar{v}$  ( $\approx v_{qm}$ ). Durante o intervalo de tempo  $t$ , o espaço percorrido (em zigue-zague) pelo centro  $O'$  será, em média, igual a  $\bar{v}t$ , e o volume do cilindro varrido será

$$V = \sigma \bar{v} t$$

## *Livre Caminho Médio*

O número médio de colisões sofridas pela molécula de centro  $O'$  durante o intervalo de tempo  $t$  será o número médio de moléculas puntiformes contido nesse cilindro, ou seja,

$$nV = n\sigma\bar{v}t$$

Assim, o número médio de colisões por unidade de tempo, chamado de frequência média de colisão, é

$$\bar{f} = n\sigma\bar{v}$$

e o livre caminho médio é a distância total percorrida, por unidade de tempo, dividida pelo número médio de colisões por unidade de tempo

$$\bar{\ell} = \frac{\bar{v}}{\bar{f}} = \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{n\pi d^2}$$

*inversamente proporcional a  $n$  e aumenta à medida que  $d$  diminui*

## Livre Caminho Médio

Na análise feita assumimos que todas as moléculas dentro do cilindro eram estacionárias em relação ao movimento da molécula de centro  $O'$ . Se levarmos em conta o movimento das outras moléculas, a frequência média de colisão se modifica, pois no lugar de  $\bar{v}$  devemos utilizar a velocidade média relativa ( $\bar{v}_{rel}$ ) entre duas moléculas. Para estimar este valor consideremos duas moléculas que colidem. A velocidade relativa de colisão será

$$\vec{v}_{rel} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \implies v_{rel}^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2 \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2$$

onde  $\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = v_1 v_2 \cos \theta$ , e  $\theta$  assume todos os valores possíveis. Assim, tomando os valores médios temos que  $\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = \langle v_1 v_2 \cos \theta \rangle = 0$ , o que dá

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle = 2 v_{qm}^2$$

moléculas idênticas  $\rightarrow \langle v_1^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle = v_{qm}^2$

Identificando  $v_{qm}$  com  $\bar{v} \implies \bar{v}_{rel} = \sqrt{2} \bar{v}$  na expressão da frequência média de colisão, obtemos a expressão para o livre caminho médio

$$\bar{\ell} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2}$$

→ cálculos mais detalhados, que levam em conta a distribuição das velocidades moleculares, levam ao mesmo resultado

# *Gases Reais: A equação de van der Waals*



Em 1910, J. D. van der Waals ganhou o prêmio Nobel por seus estudos sobre a equação de estado dos gases. Em seu discurso, ele chamou a atenção para o fato de que a concordância qualitativa de sua teoria com dados experimentais foi uma vitória para a teoria atomística da matéria. O modelo de van der Waals, para um gás real, foi capaz de explicar, de modo simplificado, as transições gás-líquido, que não eram contempladas pela teoria dos gases ideais. Ele mostrou que a principal razão da transformação do gás em um líquido, com o decréscimo da temperatura e (ou) o acréscimo da pressão, está em considerar as interações entre as moléculas. Neste modelo, ele acrescentou dois ingredientes:

- 1) A atração fraca de longo alcance entre as moléculas: as forças atrativas, de longo alcance, entre as moléculas tendem a mantê-las juntas e têm um efeito equivalente a adição de uma compressão do gás
- 2) A repulsão forte de curto alcance entre as moléculas: As moléculas podem ser representadas como esferas rígidas, mas  $P \rightarrow \infty$  quando as moléculas tocam uma na outra

## *Gases Reais: A equação de van der Waals*

Acrescentando esses dois ingredientes na equação dos gases ideais ( $PV = Nk_B T$ ) encontramos a equação de van der Waals:

$$\left[ P + \frac{N^2 a}{V^2} \right] [V - Nb] = Nk_B T$$

atração fraca de longo alcance      repulsão forte de curto alcance

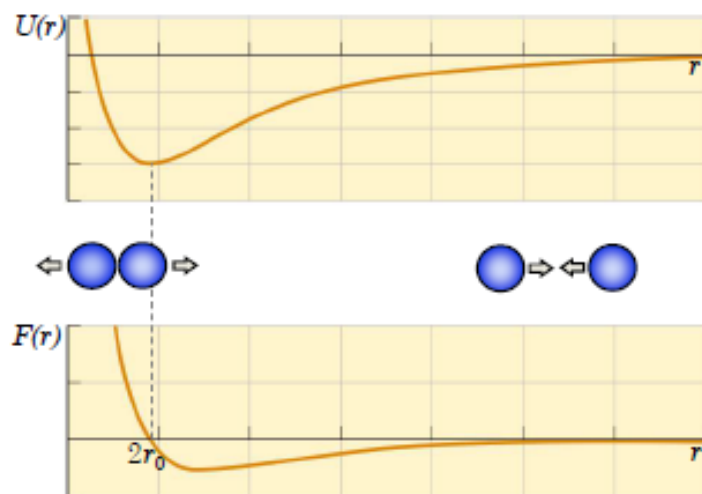
onde  $a$  e  $b$  são chamadas constantes de van der Waals (vdW) e dependem da substância. A constante  $b$  depende do volume ocupado pelas moléculas e seu valor varia no intervalo  $3,5 \times 10^{-29} - 1,7 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ . A constante  $a$  depende da interação intermolecular e seu valor varia muito, no intervalo  $8 \times 10^{-51} - 3 \times 10^{-48} \text{ Jm}^3$ , pois depende fortemente do tipo de moléculas do gás: polares (mais forte) ou inertes (mais fraca). Vamos analisar em mais detalhes como vdW chegou a esta equação de estado





## Gases Reais: A equação de van der Waals

Num gás real devemos levar em conta as interações entre as moléculas. A força típica de interação entre duas moléculas, cujos centros estão separados por uma distância  $r$ , é chamada de força de vdW e comporta-se como mostra a figura. Para distâncias menores que  $2r_0$  a força é de curto alcance e fortemente repulsiva, e poderia ser imaginada como uma parede impenetrável, sendo praticamente nula para outras distâncias (como se fossem esferas rígidas de raio  $r_0$ ). Para  $r > 2r_0$  a força é atrativa e de longo alcance, tendendo a zero para grandes valores de  $r$ . Em 1873, vdW formulou uma equação de estado para descrever um gás real, levando em conta o tamanho finito das moléculas (repulsão) e o efeito da interação atrativa entre elas.



**1) Tamanho Finito:** Vimos que o volume de exclusão, associado a um par de moléculas, é

$$\frac{4}{3} \pi d^3 = 8 \left( \frac{4}{3} \pi r_0^3 \right) = 8V_0$$

onde  $d=2r_0$  é o diâmetro efetivo da “molécula de exclusão” e  $V_0$  o volume de uma molécula de raio  $r_0$ . Assim, o volume de exclusão, por molécula é

$$\frac{8}{2} \left( \frac{4}{3} \pi r_0^3 \right) = 4V_0$$

## Gases Reais: A equação de van der Waals

Assim, se  $N$  é o número total de moléculas contidas em um recipiente de volume  $V$ , então o volume total, disponível, do recipiente, para ser percorrido pelo centro de uma molécula, é

$$V - 4(N - 1)V_0 \approx V - 4NV_0 \rightarrow$$

para cada molécula existem  $(N-1)$  esferas de exclusão, mas como  $N$  é muito grande, podemos tomar  $(N-1) \approx N$

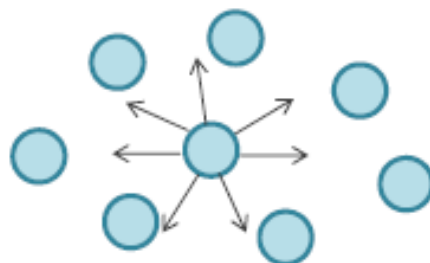
Substituindo  $V$  por  $V - 4NV_0$ , na lei dos gases ideais,  $PV = NkT$ , para levar em conta o tamanho finito das moléculas, temos:

$$P(V - 4NV_0) = NkT$$

Se  $N=N_0$  (número de Avogadro), então  $V = \nu$  é o volume de 1 mol de gás, e a equação de estado dos gases ideais seria  $P\nu = RT$ . Como  $N=N_0$  e  $\nu \rightarrow \nu - b$ , então

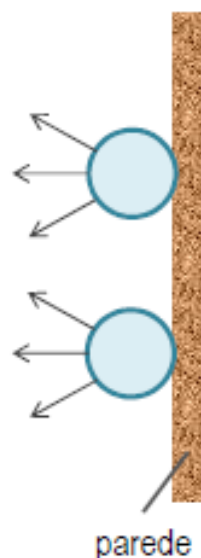
$$P = \frac{RT}{\nu - b} \quad \text{com} \quad b = 4N_0V_0 = 4N_0 \left( \frac{4}{3}\pi r_0^3 \right)$$

**2) Interação atrativa:** As moléculas, dentro do recipiente, são atraídas umas pelas outras e, em média, como elas estão distribuídas isotropicamente e uniformemente, existe a compensação das forças de atração (em média são nulas). E aquelas que estão próximas das paredes do recipiente?



## Gases Reais: A equação de Van der Waals

Para as moléculas que se encontram nas vizinhanças das paredes, que foram aquelas consideradas para o cálculo da pressão do gás, não há o cancelamento e a resultante média das forças de atração tem sentido oposto à pressão do gás sobre as paredes, correspondendo a uma diminuição da pressão. A força resultante sobre cada molécula é, essencialmente, exercida pelas moléculas na camada vizinha. O número de moléculas que exercem as forças e o número de moléculas que estão na vizinhança das paredes são ambos proporcionais a densidade  $n$  de moléculas. Assim, a diminuição da pressão é proporcional a  $n^2$  e



$$\Delta P = -a \left( \frac{N}{V} \right)^2, \quad a > 0$$

Acrescentando este termo no segundo membro da equação de estado temos que  $P = (NkT)/V + \Delta P$ . Se  $N = N_0$  (número de Avogadro), então  $V = \nu$  é o volume de 1 mol de gás, e a equação de estado, levando em conta as interações atrativas, fica:

$$P + \frac{a^2}{\nu^2} = RT$$

## *Gases Reais: A equação de van der Waals*

Unindo as duas correções (atração e repulsão), a equação de estado de vdW, para 1 mol de gás é:

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] [V - b] = RT$$

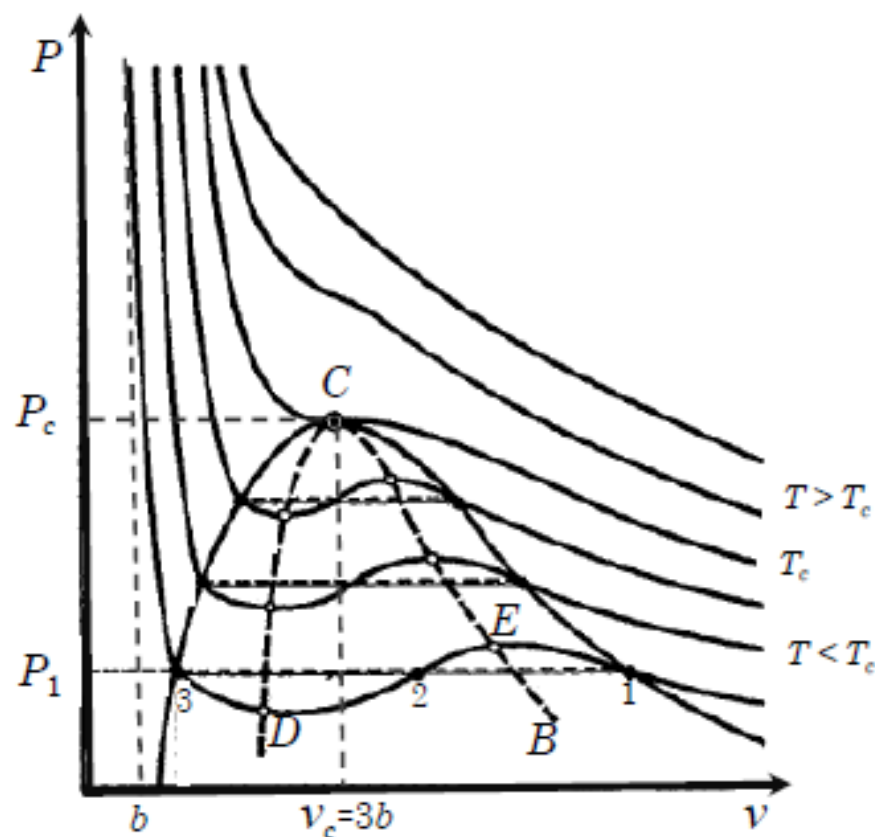
onde  $a$  (copressão) e  $b$  (covolume) são as constantes de vdW da substância

# Gases Reais: Isotermas de van der Waals

Para dados  $T$  e  $P$ , a equação de estado de vdW é uma equação de terceiro grau no volume molar. Se  $T$  é suficientemente baixo, a equação tem 3 raízes reais (1, 2 e 3), ou seja, uma horizontal  $P = P_1 = \text{constante}$  corta a isoterma em três pontos. À medida que  $T$  sobe, esses três pontos de intersecção vão se aproximando, até que, para a temperatura

$T_c$ , chamada temperatura crítica, as três raízes se fundem em um único ponto  $C$ .

Para  $T < T_c$ , cada isoterma passa por um mínimo  $D$  e um máximo  $E$ , que para  $T = T_c$  eles se fundem em  $C$ , que é um ponto de inflexão. O lugar geométrico dos máximos e mínimos (curva  $BCD$ ) é:



$$0 = \frac{dP}{dV} = \frac{d}{dV} \left[ \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right]$$

## Gases Reais: Isotermas de van der Waals

$$0 = \frac{dP}{dV} = \frac{d}{dV} \left[ \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right] = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \stackrel{\uparrow}{=} -\frac{\left[ P + \frac{a}{V^2} \right]}{V-b} + \frac{2a}{V^3}$$

$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] [V-b] = RT$

Resolvendo, para  $P = P_0$ , obtemos:

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{2aV - 2ab}{V^3} \longrightarrow P_0 = \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3}$$

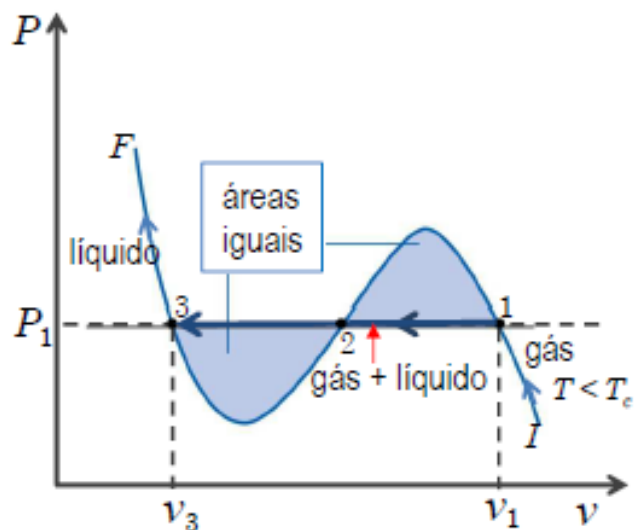
As coordenadas do ponto  $C$ , que é um máximo desta curva, obtém-se de:

$$0 = \frac{dP_0}{dV} = -\frac{2a}{V^3} - \frac{6ab}{V^4} = \frac{2a}{V^4} (3b - V) \longrightarrow V_c = 3b$$

Substituindo este resultado na expressão para  $P_0$ , encontramos que

$$P_c = \frac{a}{9b^2} - \frac{2ab}{27b^3} \longrightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

# Gases Reais: Isotermas de van der Waals

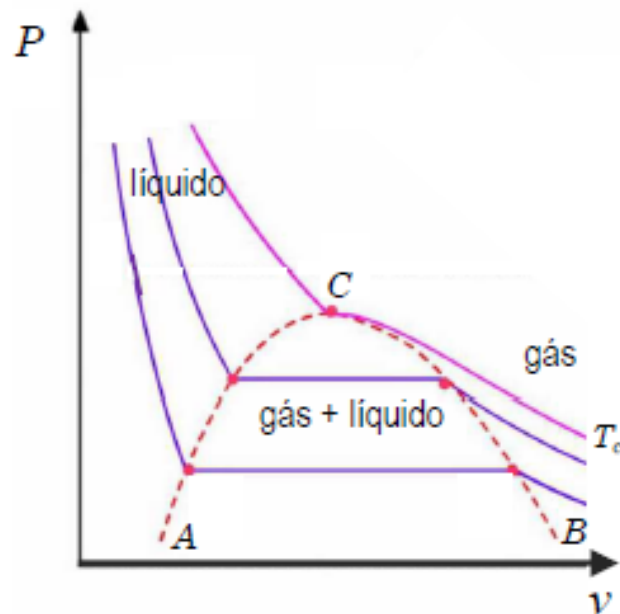


Partindo do ponto  $I$ , o gás segue a isoterma de vdW e, atingindo o ponto 1, se o volume continua a diminuir, a pressão deixa de aumentar e permanece constante ( $P_1$ ). A diminuição do volume, a partir de 1, é acompanhada de uma transição de fase, em que há condensação, ou seja, o sistema passa da fase gasosa para a fase líquida, à pressão constante  $P_1$ . A proporção líquido/gás vai aumentando à medida que o volume vai diminuindo, até que o sistema tenha passado, inteiramente, ao estado líquido (ponto 3). A partir deste ponto, a isoterma de vdW é retomada, onde, a partir deste ponto existe uma forte variação da pressão para uma pequena variação do volume,

correspondendo ao forte caráter incompressível de um líquido. Assim, a porção  $I \rightarrow 1$  da isoterma representa a fase gasosa, a porção  $3 \rightarrow F$  a fase líquida e a porção horizontal  $1 \rightarrow 3$  corresponde a coexistência das fases líquida e gasosa. A pressão  $P = P_1$ , em que as fases coexistem, à temperatura  $T$ , chama-se *pressão de vapor à temperatura  $T$* . Como determinar o ponto 1 da isoterma de vdW? Regra proposta por Maxwell: segmento horizontal  $1 \rightarrow 3$  deve ser traçado de modo que as áreas em azul sejam iguais ( $W=0$  em um ciclo termodinâmico reversível).

## *Gases Reais: Isotermas*

As isotermas de um gás real são análogas às de um gás de vdW com as porções instáveis sendo substituídas por segmentos de reta horizontais na região de coexistência líquido+gás, delimitada pela curva  $ACB$ , na figura.



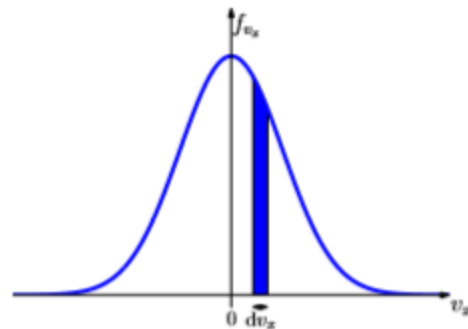
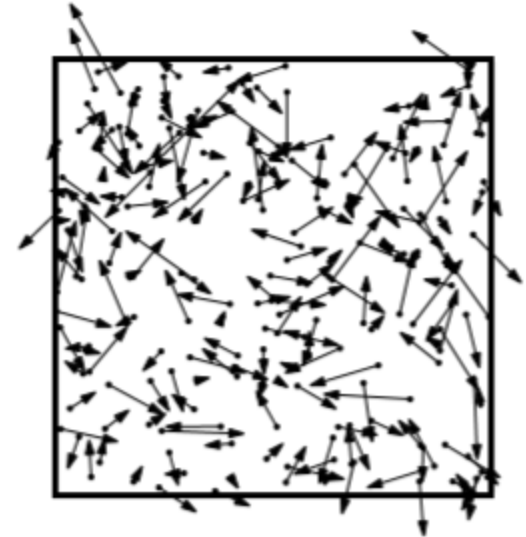


# Teoria cinética do gás ideal

## Modelo: Distribuição de velocidades

- Velocidades das partículas
- Função distribuição: definição

$$f_{v_x}(v_x)dv_x \equiv \begin{cases} \text{fração das moléculas com} \\ \text{componente } x \text{ da velocidade} \\ \text{num intervalo } dv_x \text{ em torno de } v_x \end{cases}$$



- Condição de normalização:  $\int_{-\infty}^{+\infty} f_{v_x}(v)dv = 1.$
- Gás em repouso:  $f_{v_x}(-v_x) = f_{v_x}(v_x)$
- Gás isotrópico:  $f_{v_x} = f_{v_y} = f_{v_z}$



# Teoria cinética do gás ideal

## Distribuição de velocidades de Maxwell

- Usando argumentos de simetria, Maxwell deduziu a função distribuição de velocidades de um gás. Para uma componente qualquer,  $v_z$ :

$$f_{v_z}(v_z)dv_z = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} e^{-\frac{1}{2}mv_z^2/kT} dv_z$$

- Observe o fator  $e^{-K_{tr}/kT}$ . Neste caso  $K_{tr}$  tem apenas a contribuição de uma componente ( $v_z$ ).
- Podemos expressar a velocidade em termos de uma variável adimensional definida como:  $u_z = v_z/\sqrt{2kT/m}$ .
- Em termos desta velocidade adimensional a função de distribuição se expressa como

$$f_{u_z}(u_z)du_z = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_z^2} du_z$$

- Note que o parâmetro  $\sqrt{2kT/m}$  estabelece uma escala para as velocidades. Nesta escala as funções de distribuição para qualquer temperatura ou massa são idênticas.



# Teoria cinética do gás ideal

## Distribuição de velocidades de Maxwell

### Distribuição para o módulo da velocidade

- Como a distribuição só depende de  $v^2$ , podemos substituir o elemento de volume no espaço das velocidades pelo volume de uma casca esférica de raio  $v$  e espessura  $dv$  ( $4\pi v^2 dv$ ) e obter a função distribuição para o módulo da velocidade:

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

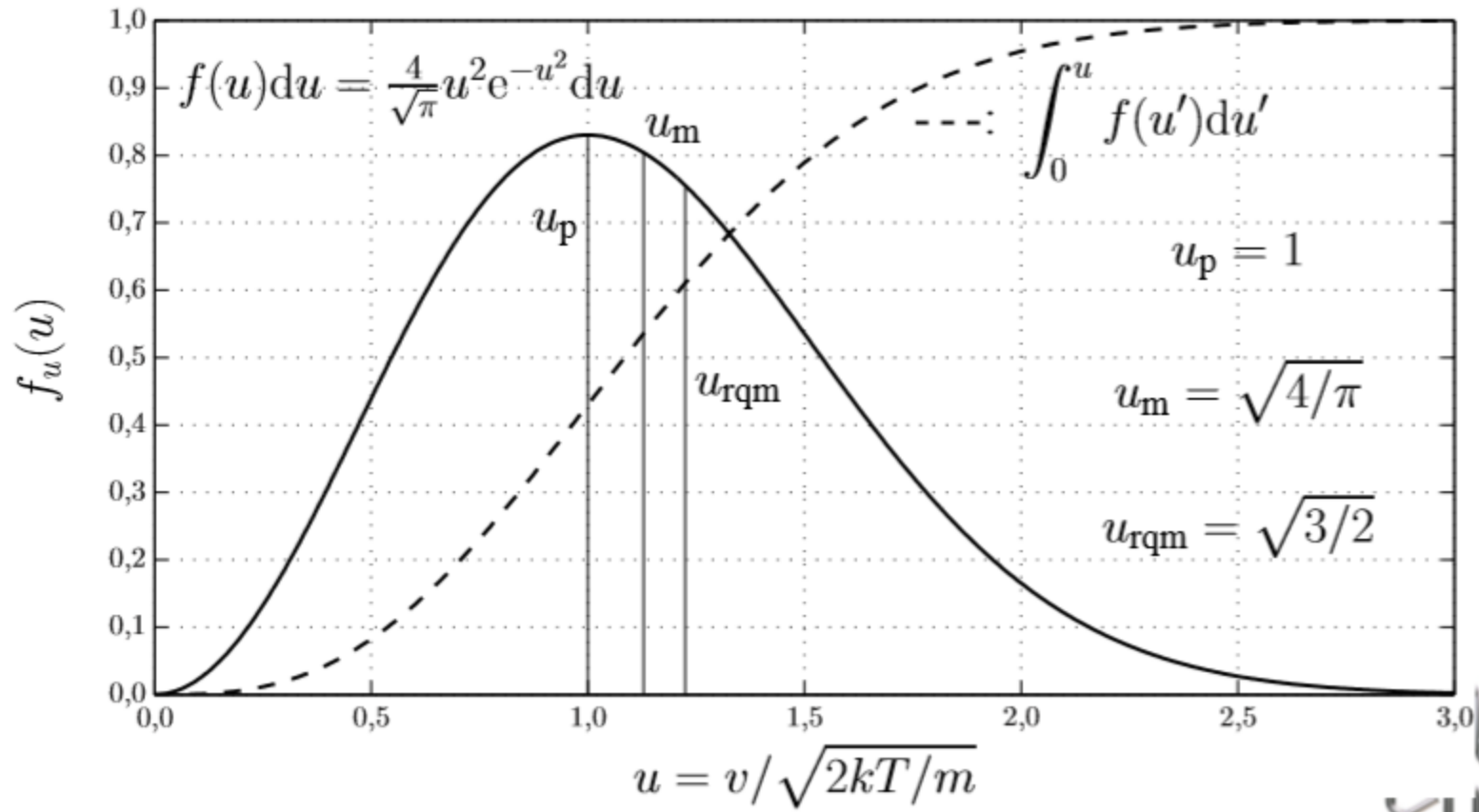
- Em termos da velocidade adimensional  $u = v/\sqrt{2kT/m}$ :

$$f_u(u) du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du.$$

# Teoria cinética do gás ideal

## Distribuição de velocidades de Maxwell

### Distribuição para o módulo da velocidade



# Teoria cinética do gás ideal

## Distribuição de velocidades de Maxwell

- Velocidade mais provável:

A distribuição tem o máximo em  $u_p=1 \Rightarrow v_p = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$

- Velocidade média:

$$u_m = \langle u \rangle = \sqrt{\frac{4}{\pi}} = 1,1284 \Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$$

- Velocidade quadrática média:

$$u_{\text{rqm}} = \sqrt{\langle u^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2}} = 1,2247 \Rightarrow v_{\text{rqm}} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}}$$

