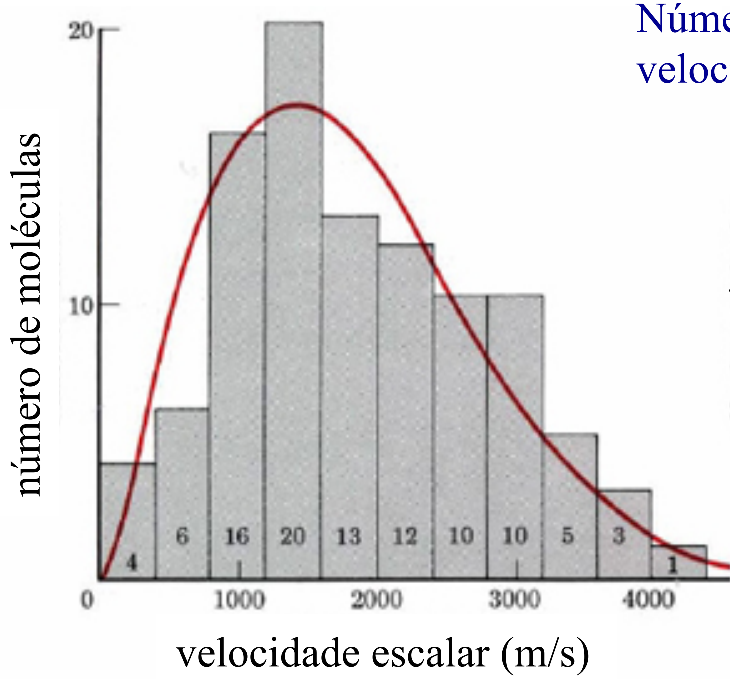
Gás Ideal:

Calor Específico a

Volume Constante

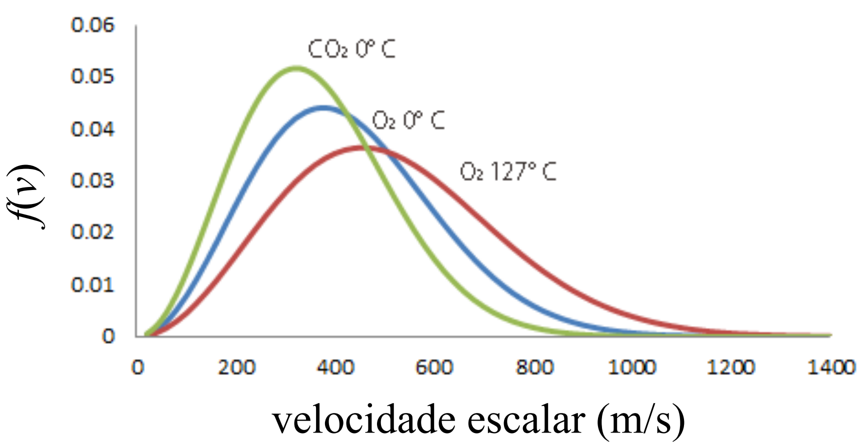


Número de átomos com velocidades no α-ésimo histograma

Velocidade no centro do α-ésimo histograma

$$\langle v^2 \rangle = \underbrace{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i^2}_{\text{soma sobre partículas}} \approx \underbrace{\frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N_{\mathrm{hist}}} N_\alpha \bar{v}_\alpha^2}_{\text{soma sobre histogramas}}$$

– Para um gás em equilíbrio (temperatura T) e constituído por uma grande coleção de átomos (~10^{23}), é possível obter uma distribuição contínua e estacionária de *velocidades escalares*, denominada Distribuição de Maxwell, $f(v)$.



$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v^2\, f(v)\, dv$$

Distribuição de Maxwell

$$\langle K\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}m\,\underbrace{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}v_i^2}$$

O valor médio <v^2> pode ser obtido da distribuição $f(v)$.

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

A partir da energia cinética média, obtemos:

$$PV = N\,\frac{2}{3}\langle K\rangle = Nk_BT$$

$$\frac{2}{3}\langle K\rangle = k_BT$$

$$\boxed{T = \frac{2}{3k_B}\langle K\rangle = \frac{m}{3k_B}\langle v^2\rangle}$$

Energia Interna: Gás Monoatômico

A Energia Interna (U) de um sistema é dada por $U = E - K_{CM}$, onde E é a energia mecânica do sistema (soma das energias cinéticas das partículas e da energia mecânica associada às suas interações), e K_{CM} é a energia cinética de translação do centro de massa.

No modelo do gás ideal não há interação (portanto a energia mecânica é apenas cinética). Se o gás estiver em equilíbrio, seu centro de massa estará em repouso.

A energia interna será, portanto, dada por:

$$U = \sum_{i=1}^{N} K_i = N \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} K_i \right) = N \langle K \rangle$$

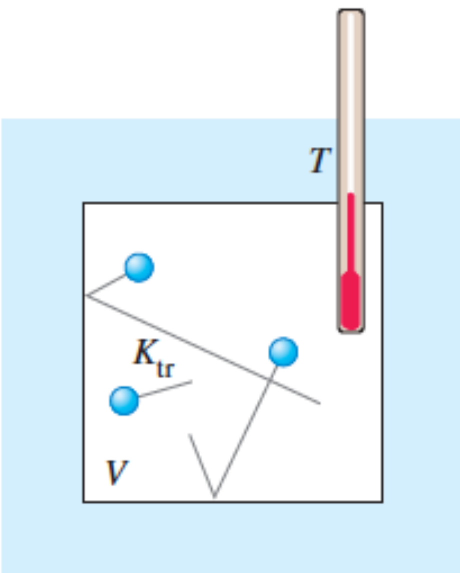
De acordo com o resultado anterior, a energia interna do gás ideal será uma função da temperatura:

$$\boxed{U(T) = \frac{3}{2} N k_B T}$$

Calor Específico a Volume Constante

Suponha que a quantidade de calor dQ seja transferida para um gás ideal monoatômico, cujo volume é mantido constante (não há trabalho), havendo variação de temperatura dT. Nessas condições, a variação de energia interna será $dU = dQ$.

Calor específico molar a volume constante (C_V):



$$dQ = dU \Rightarrow nC_V dT = \frac{3}{2} nRdT$$

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

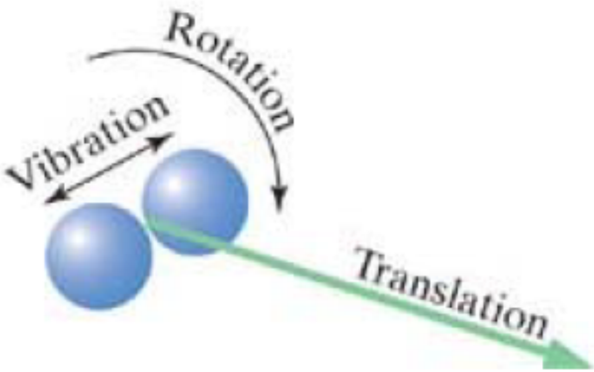
Calor específico por molécula a volume constante (c_V):

$$Nc_V dT = \frac{3}{2} Nk_B dT \Rightarrow \boxed{c_V = \frac{3}{2} k_B}$$

Moléculas Diatômicas

– Em um gás ideal monoatômico, as partículas (átomos) apenas apresentam movimento de translação.

– Em um gás ideal diatômico, as moléculas apresentam movimento de translação do centro de massa, além de rotação e vibração em torno do CM.



– A energia interna do gás diatômico (U) se relaciona à energia média por molécula (ε) que resulta dos três movimentos:

$$U = N\langle\epsilon\rangle = N\left(\underbrace{\langle K_{\mathrm{trans}}\rangle}_{(3/2)k_B T} + \underbrace{\langle\epsilon_{\mathrm{rot}}\rangle + \langle\epsilon_{\mathrm{vib}}\rangle}_{??}\right)$$

Moléculas Diatômicas

– As contribuições rotacional e vibracional não são simples de discutir, pois envolvem a quantização da energia (assunto tratado no curso de Termoestatística).

– Por hora, vamos nos limitar a observar que, em temperaturas da ordem de 10^2 K, tipicamente apenas a energia rotacional contribui de maneira significativa, $<\varepsilon_{rot}> = k_B T$ (por molécula).

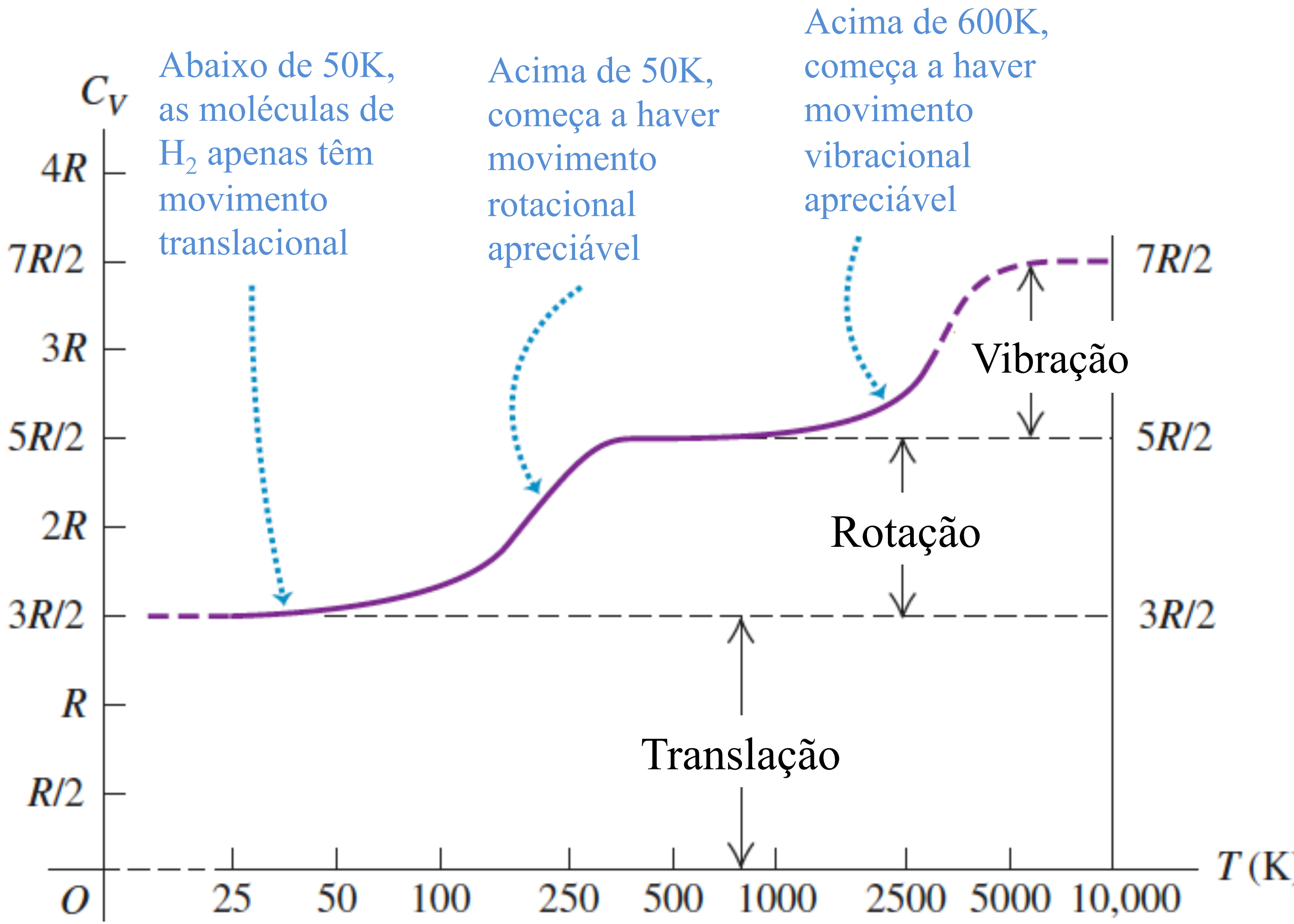
– Portanto:

$$U = \frac{5}{2} N k_B T = \frac{5}{2} n R T$$ (energia interna)

$$C_V = \frac{5}{2} R$$ (calor específico molar a volume constante)

$$c_V = \frac{5}{2} k_B$$ (calor específico por molécula a volume constante)

Exemplo: Hidrogênio (H_2)



Exercício: (a) Qual o calor necessário para elevar a temperatura de 1.00 mol de gás hélio em 10.0 K, mantendo seu volume constante?

(b) Qual o calor necessário para elevar a temperatura de 1.00 mol de gás nitrogênio em 10.0 K, mantendo seu volume constante?

(a) Uma vez que não há trabalho (volume constante) todo o calor transferido resultará na variação de energia interna do gás, $Q = \Delta U$.

$$Q = \Delta U = \tfrac{3}{2} nR\Delta T = 125\,\mathrm{J}$$

(b) Da mesma forma, para o gás diatômico (N_2):

$$Q = \Delta U = \tfrac{5}{2} nR\Delta T = 208\,\mathrm{J}$$

Há dois aspectos importantes a ressaltar: (i) é necessário mais calor para elevar a temperatura da mesma quantidade (em mols) de gás diatômico. (ii) Em ambos os casos, podemos escrever a energia interna na forma

$$U(T) = Nc_V T = nC_V T$$

Exercício: (a) Qual o calor necessário para elevar a temperatura de 1.00 mol de gás hélio em 10.0 K, mantendo seu volume constante?

(b) Qual o calor necessário para elevar a temperatura de 1.00 mol de gás nitrogênio em 10.0 K, mantendo seu volume constante?

(a) Uma vez que não há trabalho (volume constante) todo o calor transferido resultará na variação de energia interna do gás, $Q = \Delta U$.

$$Q = \Delta U = \tfrac{3}{2} nR\Delta T = 125\,\mathrm{J}$$

(b) Da mesma forma, para o gás diatômico (N_2):

$$Q = \Delta U = \tfrac{5}{2} nR\Delta T = 208\,\mathrm{J}$$

Há dois aspectos importantes a ressaltar: (i) é necessário mais calor para elevar a temperatura da mesma quantidade (em mols) de gás diatômico. (ii) Em ambos os casos, podemos escrever a energia interna na forma

$$\boxed{U(T) = Nc_V T = nC_V T}$$