



# 4300259 – Termostatística

Teoria Cinética dos Gases:

Equipartição da Energia e Calor Específico

– Distribuição de Maxwell:  
(Componentes Cartesianas)

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v_x^2}$$

$$f(v_y) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v_y^2}$$

$$f(v_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v_z^2}$$

– Distribuição de Maxwell:  
(Velocidades Escalares)

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

– Distribuição de Maxwell-Boltzmann (Energia):

$$F(\epsilon) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left( \frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$$

$$F(\epsilon) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left( \frac{1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$$

**Exercício:** (a) Verifique que a distribuição de Maxwell-Boltzmann tem a normalização usual (soma de todas as probabilidades igual a 1).

(b) Utilizando a distribuição MB, obtenha a energia média por molécula,  $\langle \epsilon \rangle$ , e compare com o resultado anteriormente obtido com a distribuição de Maxwell,  $F(v)$ .

(a) É imediato integrar a distribuição MB, observando que a mudança de variável  $u = \epsilon^{1/2}$ , com  $du = d\epsilon/(2\epsilon^{1/2})$ , reduz a integral a um caso conhecido:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty F(\epsilon)d\epsilon &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \left( \frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon \\ &= \frac{4}{\pi^{1/2}} \left( \frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty u^2 e^{-\frac{u^2}{k_B T}} du = 1\end{aligned}$$

(b) A energia média será:

$$\begin{aligned}\langle \epsilon \rangle &= \int_0^\infty \epsilon F(\epsilon)d\epsilon = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left( \frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon \\ &= \frac{4}{\pi^{1/2}} \left( \frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty u^4 e^{-\frac{u^2}{k_B T}} du = \frac{3}{2} k_B T\end{aligned}$$

Como discutido no início da aula, a distribuição de Maxwell (velocidades) permite obter  $\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m$ , donde  $(1/2)m\langle v^2 \rangle = (3/2) k_B T$ , estando em acordo com o obtido acima.

## Energia por Molécula: Gás Monoatômico

– Em um gás monoatômico, a energia de uma molécula (átomo) corresponde à sua energia cinética translacional:

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

– Como visto anteriormente, a energia média por molécula pode ser obtida da função de distribuição:

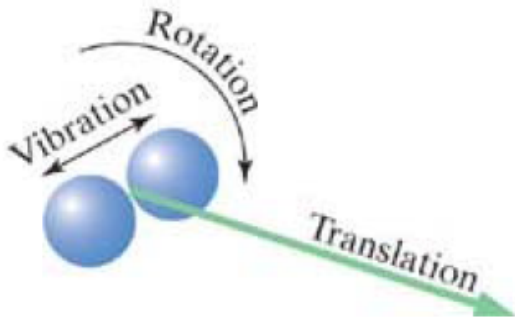
$$\begin{aligned}\langle \epsilon \rangle &= \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle \\ &= \frac{3}{2}k_B T\end{aligned}$$

pois

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle &= \frac{1}{2}m \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x f(v_x) v_x^2 \\ &= \frac{1}{2}m \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x e^{-\frac{m}{2k_B T} v_x^2} v_x^2 = \frac{1}{2}k_B T\end{aligned}$$

# Energia por Molécula

– Gás diatômico: as moléculas possuem energia cinética de translação (do CM), de rotação, além da energia vibracional (cinética + potencial):



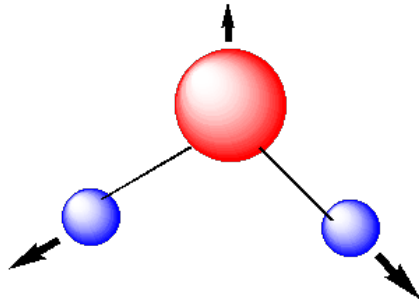
$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + && \text{(translação)} \\ &+ \frac{1}{2}I\omega_x^2 + \frac{1}{2}I\omega_y^2 + && \text{(rotação)} \\ &+ \frac{1}{2}\mu v_s^2 + \frac{1}{2}ks^2 && \text{(vibração)}\end{aligned}$$

– OBS1: A molécula diatômica é linear, de forma que seu momento de inércia  $I$  em relação ao eixo molecular é praticamente nulo (a massa está essencialmente concentrada nesse eixo, aqui admitido o eixo  $Oz$ ).  $\omega_x$  e  $\omega_y$  são velocidades angulares em torno dos eixos  $x$  e  $y$ .

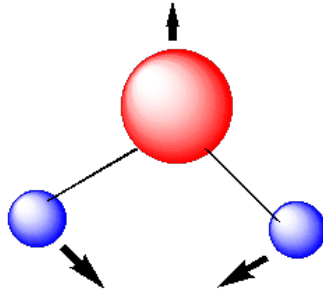
– OBS2: A coordenada de vibração  $s$  é definida como um deslocamento em relação à distância de equilíbrio dos núcleos atômicos,  $s = d - d_0$ , enquanto  $v_s = ds/dt$  é a velocidade de coordenada  $s$ .  $\mu$  é a massa reduzida dos átomos.

# Energia por Molécula

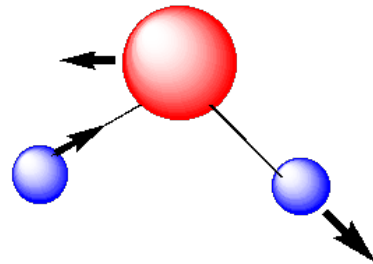
– Molécula Poliatômica ( $\text{H}_2\text{O}$ ): Modos de vibração.



Symmetric Stretch  
 $3657 \text{ cm}^{-1}$



Bend  $1595 \text{ cm}^{-1}$



Asymmetric Stretch  
 $3756 \text{ cm}^{-1}$

## Energia por Molécula

– Gás poliatômico: Em uma molécula com  $N_{\text{at}}$  átomos, haverá três coordenadas de translação (direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ ), três coordenadas de rotação (em torno dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ ), e  $(3N_{\text{at}} - 6)$  coordenadas vibracionais:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + && \text{(translação)} \\ &+ \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2 && \text{(rotação)} \\ &+ \sum_{i=1}^{3N_{\text{at}}-6} \frac{1}{2}\mu_i v_{s_i}^2 + \frac{1}{2}k_i s_i^2 && \text{(vibração)} \end{aligned}$$

– Em geral, a energia por molécula (seja para gases mono-, di- ou poliatômicos) pode ser escrita na forma abaixo, onde  $C_i$  são constantes, e  $q_i$  representam os termos quadráticos ( $v_x$ ,  $\omega_x$ ,  $s_i$ , etc):

$$\epsilon = \sum_i \frac{1}{2}C_i q_i^2$$



## Energia Média por Molécula

– Iremos admitir que no gás ideal as distribuições de probabilidade relacionadas a todos os termos  $q_i$  sejam normais (semelhantes às distribuições de Maxwell das componentes cartesianas):

$$F(q_i) = \left( \frac{C_i}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{C_i}{2k_B T} q_i^2}$$

– Dessa forma, os valores médios  $\langle q_i^2 \rangle$  serão semelhantes aos anteriormente obtidos para as componentes cartesianas:

$$\langle q_i^2 \rangle = \left( \frac{C_i}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} q_i^2 e^{-\frac{C_i}{2k_B T} q_i^2} dq_i = \frac{k_B T}{C_i}$$

## Energia Média por Molécula

– Vamos definir que haja  $N_Q$  termos quadráticos na expressão da energia das moléculas (mono-, di- ou poliatômicas) de um gás:

$$\epsilon = \sum_i^{N_Q} \frac{1}{2} C_i q_i^2$$

– A energia média por molécula será:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= \sum_i^{N_Q} \frac{1}{2} C_i \langle q_i^2 \rangle = \\ &= \sum_i^{N_Q} \frac{1}{2} C_i \frac{k_B T}{C_i} = N_Q \frac{1}{2} k_B T \end{aligned}$$

– O resultado acima é conhecido como **Teorema da Equipartição da Energia**: cada termos quadrático na expressão da energia de uma molécula contribui com  $\frac{1}{2}k_B T$  para a energia média por partícula do gás.

## Calor Específico a Volume Constante

– A energia interna do gás ( $U$ ) pode ser escrita em termos da energia média por molécula,  $\langle \epsilon \rangle$  e o número de moléculas,  $N$ :

$$U = N \langle \epsilon \rangle = N \frac{1}{2} N_Q k_B T$$

– O calor específico por molécula (a volume constante) pode ser imediatamente obtido:

$$C_V = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2} N_Q k_B$$

– Para obter o calor específico molar a volume constante, basta explorar a constante de Avogadro,  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  :

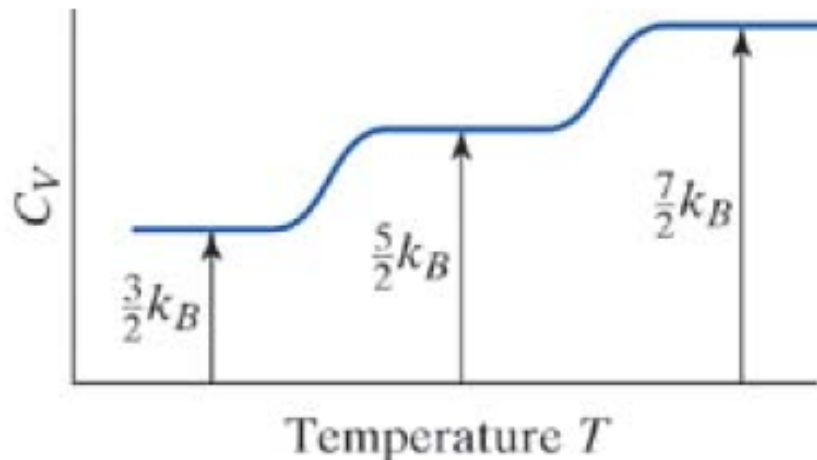
$$C_V^{\text{mol}} = N_A C_V = \frac{1}{2} N_Q N_A k_B = \frac{1}{2} N_Q R$$

– Cada termo quadrático contribui com  $\frac{1}{2} k_B$  ( $\frac{1}{2} R$ ) para o calor específico por molécula (mol).

# Calor Específico: Resultado Experimental

**Calor Específico:** Como indicado na figura abaixo para um gás diatômico, o resultado experimental não reproduz a previsão do Teorema de Equipartição, pois  $C_V$  varia com a temperatura. Além disso, a molécula diatômica tem 7 termos quadráticos na energia (três de translação, dois de rotação e um de vibração), de forma que a previsão clássica apenas se confirma em altas temperaturas.

Como veremos adiante na Disciplina, isso se deve ao fato de que a energia das moléculas é quantizada (o Teorema de Equipartição vale para a Mecânica Clássica).



$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$