

# Física Geral I • FIS0703

---

Aula 19

28/11/2016

# Processos adiabáticos para gases ideais

- \* Processos sem transferência de calor (com isolamento térmico, ou muito rápidos)

Alteração infinitesimal de  $V$  e  $T$ :  $dE_{\text{int}} = nC_V dT$  (é igual a  $dE_{\text{int}}$  dum processo isocórico porque  $E_{\text{int}}$  depende apenas de  $T$ )

Por outro lado  $dE_{\text{int}} = -PdV$  (porque  $Q=0$ )

Então  $nC_V dT = -PdV \longrightarrow dT = -\frac{P dV}{nC_V}$

Diferencial total da equação de estado  $P dV + V dP = nR dT = -\frac{R}{C_V} P dV$

Substituir  $R = C_P - C_V$  e dividir por  $PV$ :  $\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = -\left(\frac{C_P - C_V}{C_V}\right) \frac{dV}{V} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}$

$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$  Integração dá  $\ln P + \gamma \ln V = \text{constante}$

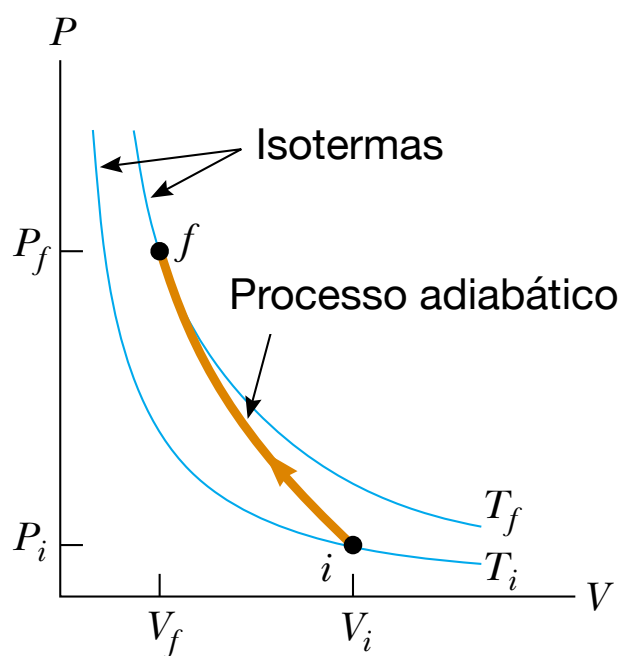
$$PV^\gamma = \text{constante}$$

ou  $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$  para processos adiabáticos

Podemos usar a equação de estado para deduzir a relação entre volume e temperatura dum processo adiabático:

$$P_i V_i V_i^{\gamma-1} = P_f V_f V_f^{\gamma-1} \quad nRT_i V_i^{\gamma-1} = nRT_f V_f^{\gamma-1}$$

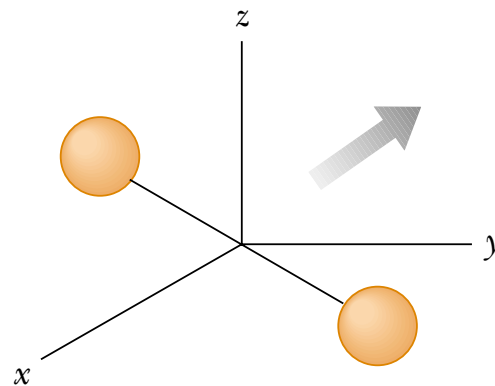
$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$



# A equipartição da energia

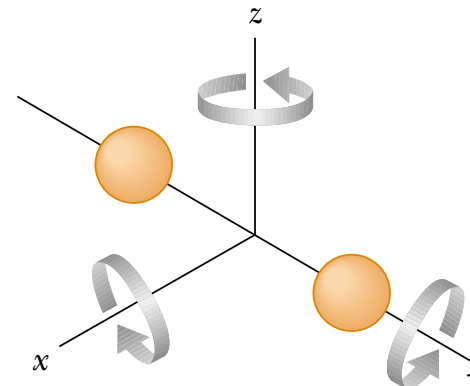
- ▶ As previsões da teoria cinética de  $C_V$  e  $C_P$  são muito próximas dos valores observados para gases monoatômicos, mas não para moléculas mais complexas.
- ▶ Moléculas poliatômicas têm graus de liberdade de **rotação** e **vibração** para além de **translação**.

Gás diatômico:



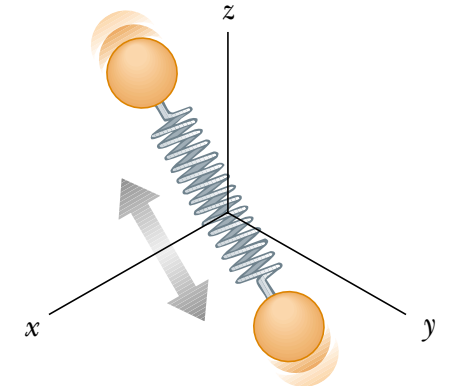
Graus de liberdade:

3



2

(Rotação em torno do eixo y não contribui, porque  $I_y \ll I_x, I_z$ )

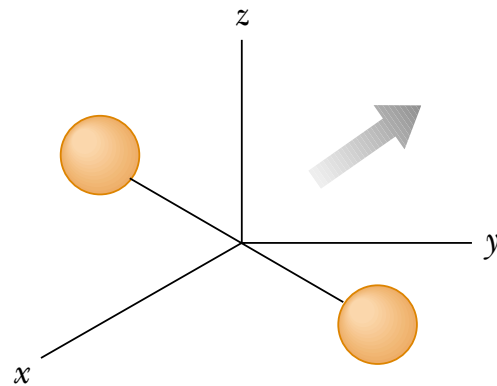


2

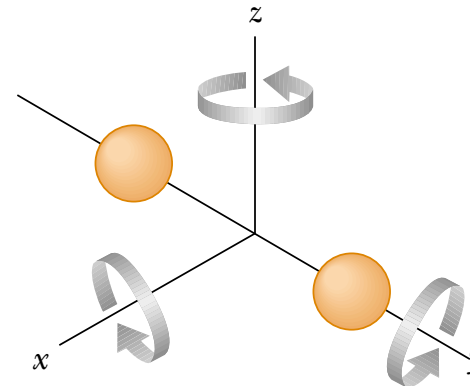
(Energia cinética e energia potencial da vibração.)

# A equipartição da energia

Gás diatômico:

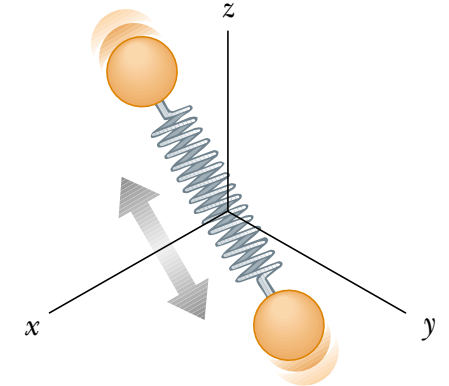


Graus de liberdade: 3



2

(Rotação em torno do eixo y não contribui, porque  $I_y \ll I_x, I_z$ )



2

(Energia cinética e energia potencial da vibração.)

**Teorema de equipartição:** em média, cada grau de liberdade contribui  $\frac{1}{2}k_B T$  para  $E_{\text{int}}$ .

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

Calor específico molar 
$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{\text{int}}}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left( \frac{5}{2}nRT \right) = \frac{5}{2}R$$

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

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

● **Translação + rotação + vibração:**

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

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{\text{int}}}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left( \frac{7}{2}nRT \right) = \frac{7}{2}R$$

$$C_P = \frac{9}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{9}{7} = 1.29$$

# A equipartição da energia

## Previsão da teoria cinética para gases ideais

$C$ [J/mol·K] :	$C_P$	$C_V$	$C_P - C_V$	$\gamma$
Gases monoatômicos (T)	20.8	12.5	8.31	1.67
Gases diatômicos (T+R)	29.1	20.8	8.31	1.40
Gases diatômicos (T+R+V)	37.4	29.1	8.31	1.29

### Molar Specific Heats of Various Gases

Gas	Molar Specific Heat (J/mol · K) <sup>a</sup>			
	$C_P$	$C_V$	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$
<i>Monatomic gases</i>				
He	20.8	12.5	8.33	1.67
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
<i>Diatomic gases</i>				
H <sub>2</sub>	28.8	20.4	8.33	1.41
N <sub>2</sub>	29.1	20.8	8.33	1.40
O <sub>2</sub>	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl <sub>2</sub>	34.7	25.7	8.96	1.35
<i>Polyatomic gases</i>				
CO <sub>2</sub>	37.0	28.5	8.50	1.30
SO <sub>2</sub>	40.4	31.4	9.00	1.29
H <sub>2</sub> O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH <sub>4</sub>	35.5	27.1	8.41	1.31

Os valores observados concordam com as previsões, mas **sem vibração!**

$$R = 8.314 \text{ J/mol·K}$$

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

$$\frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol·K}$$

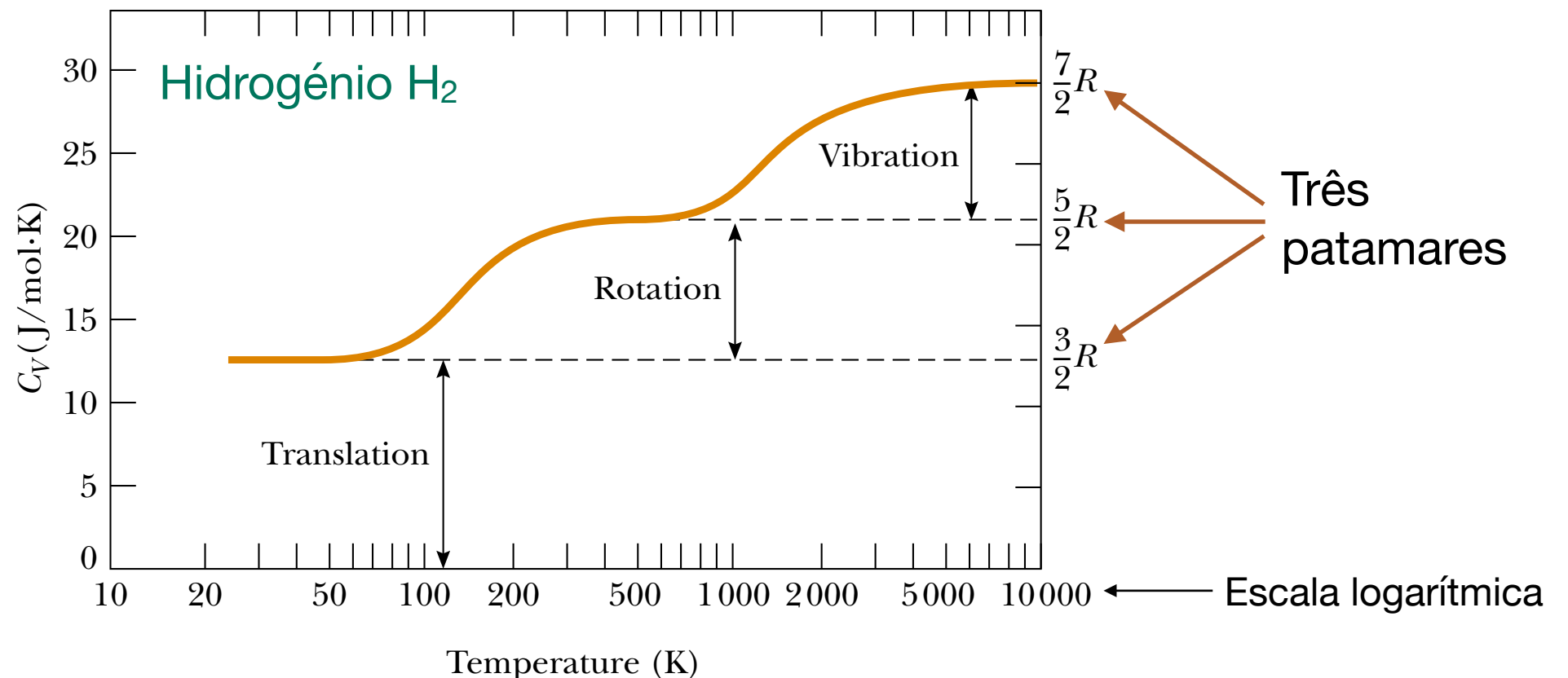
$$\frac{7}{2}R = 29.1 \text{ J/mol·K}$$

$$\frac{9}{2}R = 37.4 \text{ J/mol·K}$$

<sup>a</sup> All values except that for water were obtained at 300 K.

# A equipartição da energia

- Parece que a teoria cinética dos gases não seja capaz de explicar os calores específicos molares dos gases diatômicos!
- Por outro lado: os valores da tabela eram para  $T=300$  K. O que acontece quando um **intervalo mais largo de temperaturas** é considerado?



- A **temperaturas baixas**, o  $H_2$  comporta-se como um gás **monoatômico** (apenas translação).
- A **temperaturas intermédias** corresponde à previsão dum gás **diatômico** com graus de liberdade de translação e rotação, mas **não de vibração**.
- A **temperaturas muito elevadas** todos os graus de liberdade contribuem.
- Como podemos entender este comportamento estranho? Apenas com a **física quântica**.

# O calor específico molar dos sólidos

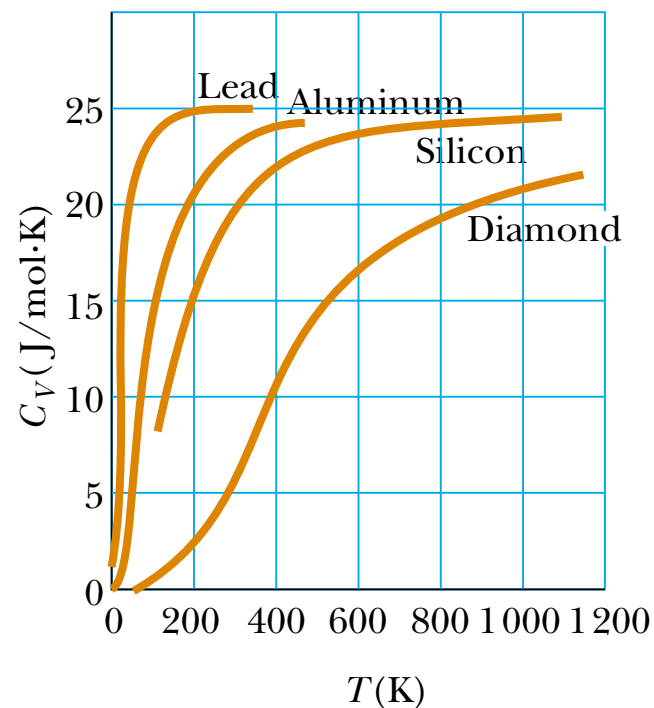
Se considerarmos variações grandes da temperatura, o  $C_V$  dos sólidos varia fortemente.

\*  $T \rightarrow 0$ :  $C_V \rightarrow 0$

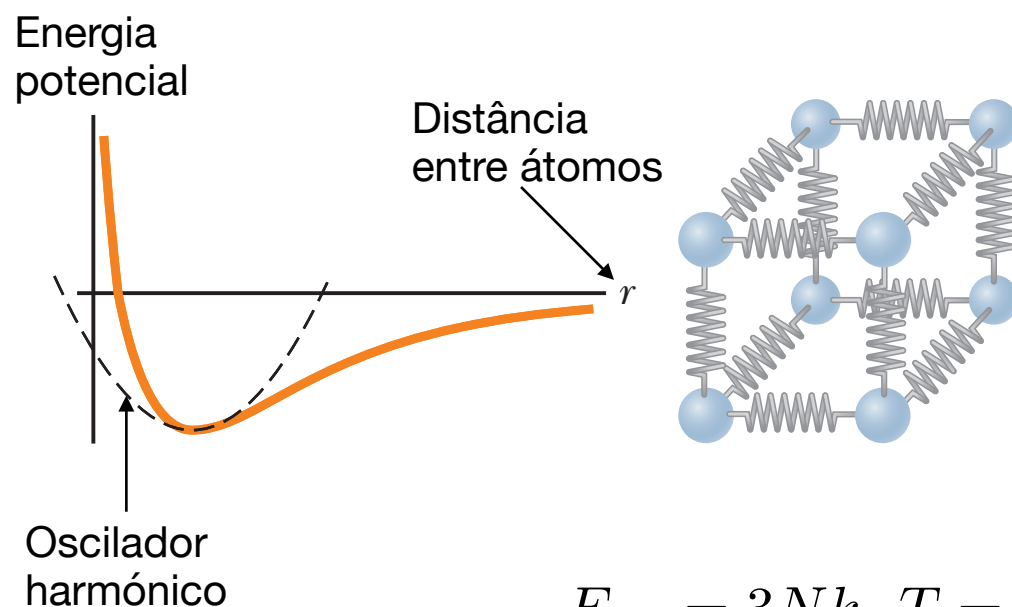
\*  $T$  maior (acima de 300 K):

$$C_V \rightarrow 3R \approx 25 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Lei empírica de **DuLong-Petit**



## Modelo simples dum sólido



## Aplicação do teorema de equipartição:

Energia associada à vibração em direção x  $E_x = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}kx^2$

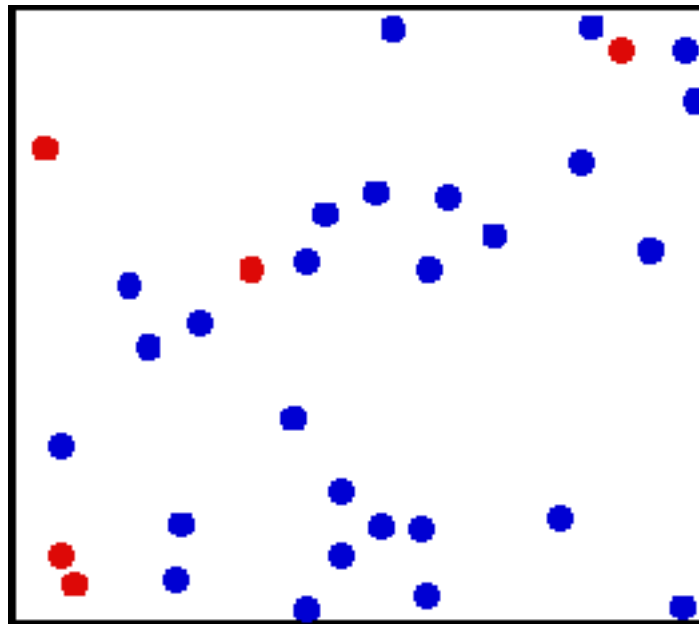
Energia média em equilíbrio  $\frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T$

Energias médias iguais para as direções y e z.  
Não há graus de liberdade de translação.

$$E_{\text{int}} = 3Nk_B T = 3nRT \quad \longrightarrow \quad C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{\text{int}}}{dT} = 3R$$

# A distribuição de Boltzmann

As moléculas dum gás têm **velocidades diferentes**. Colisões entre elas ( $\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$  cada molécula) alteram o módulo e a direção das velocidades. O movimento resultante é muito caótico.



## ● Distribuição das energias

$n_V(E)dE$  o número de partículas por volume com energia entre  $E$  e  $E+dE$

$n_V(E)$  é uma **função de distribuição**  
(neste caso a densidade do número de partículas em função da energia)

Ludwig Boltzmann:

(Mecânica estatística)

$$n_V(E) = n_0 e^{-E/k_B T}$$

$n_0$  é um fator de **normalização**, escolhido de forma que o número de partículas com energia entre 0 e  $\infty$  é igual a  $N$ .

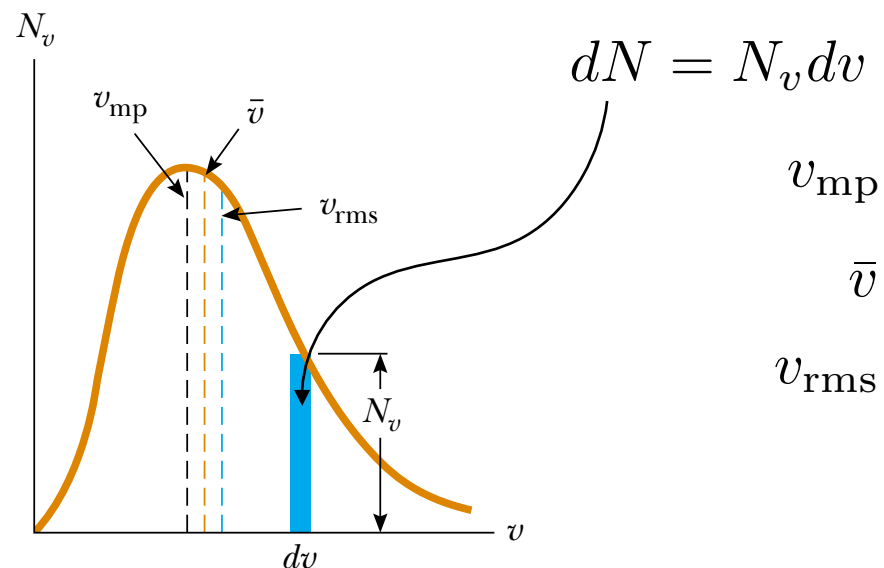


# A distribuição das velocidades moleculares

- James Clerk Maxwell (1860) deduziu a distribuição das velocidades das moléculas dum gás em função da sua temperatura.
- Na altura, a existência de átomos e moléculas era especulativa e muito controversa.

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

Distribuição de velocidades  
de Maxwell-Boltzmann



Número de moléculas com velocidades entre  $v$  e  $v+dv$   
 $v_{mp}$  a velocidade mais provável (posição do máximo de  $N_v$ )  
 $\bar{v}$  a velocidade média  
 $v_{rms}$  a raiz da velocidade quadrática média

Da distribuição obtém-se:

$$v_{rms} = \sqrt{3k_B T/m} = 1.73\sqrt{k_B T/m}$$

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

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

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

