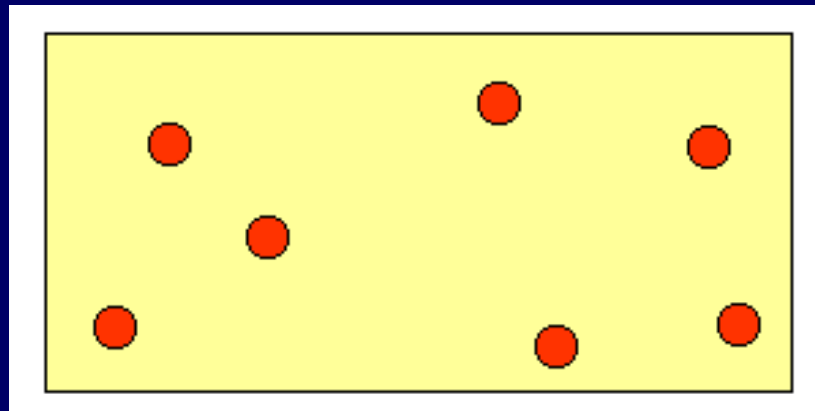


# Aula-11

## Teoria Cinética dos Gases - 2



Física Geral II - F 228

1º semestre, 2021

# Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

- Notar que a função distribuição  $f(\mathbf{v})$  não depende de  $\mathbf{r}$ ; depende somente do módulo de  $\mathbf{v}$ , ou seja,  $f(\mathbf{v}) = f(v)$ .

Expressando por unidade de volume:  
(Distribuição de velocidades)

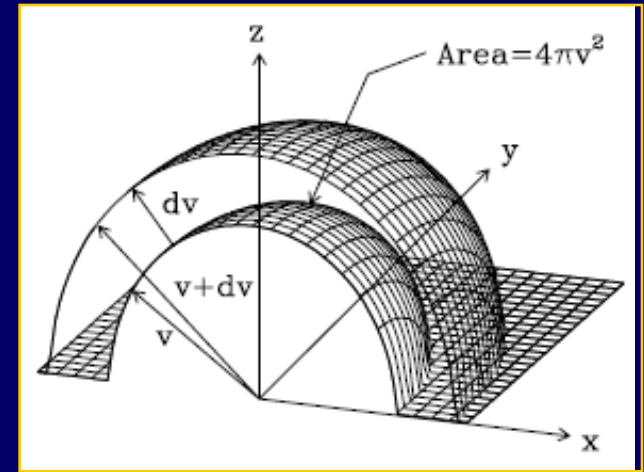
$$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3\mathbf{v}$$

- O N° médio de partículas por unidade de volume cujo **módulo da velocidade**, ou **rapidez** (*speed*), está entre  $v$  e  $v + dv$  será:

$$F(v)dv = \int_v^{v+dv} f(v) d^3v = f(v) 4\pi v^2 dv$$

$$F(v)dv = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$

$$\text{Normalização: } \int_0^{\infty} F(v) dv = n = \frac{N}{V}$$



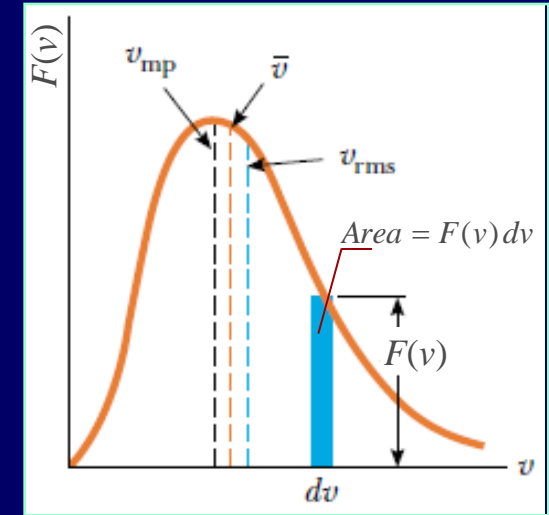
Probabilidade:  $P_r(v) = F(v)/n$

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

# Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

- Velocidade mais provável (*máximo!*):

$$\frac{dF(v)}{dv} = \frac{d}{dv} \left[ 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \right] = 0$$



$$2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - v^2 \left( \frac{m}{kT} v \right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0 \rightarrow v_{mp}^2 = \frac{2kT}{m} \rightarrow v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

- Velocidade média:  $\bar{v} = \int_0^{\infty} v P_r(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv$

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{-2} \right] = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$$

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

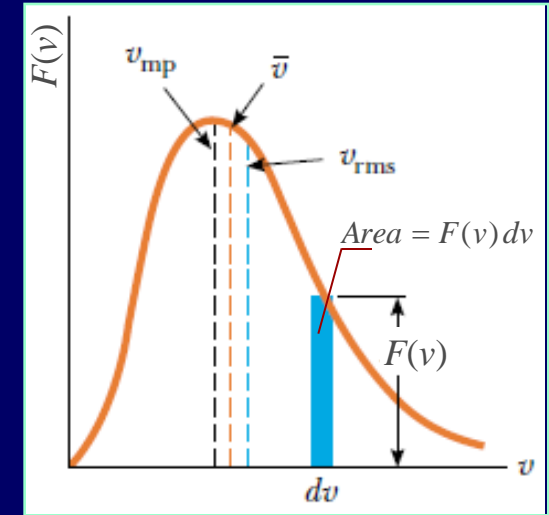
# Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

- Velocidade mais provável (*máximo!*):

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

- Velocidade média:  $\bar{v} = \int_0^{\infty} v P_r(v) dv =$

$$\sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$$



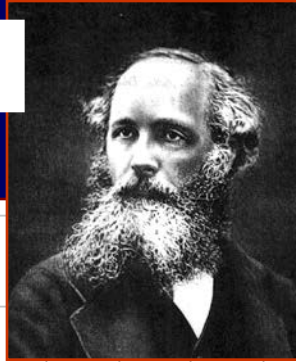
- Velocidade média quadrática:  $\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 P_r(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv$

$$\overline{v^2} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{-\frac{5}{2}} \right] = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M_{mol}} \quad \Rightarrow \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}}$$

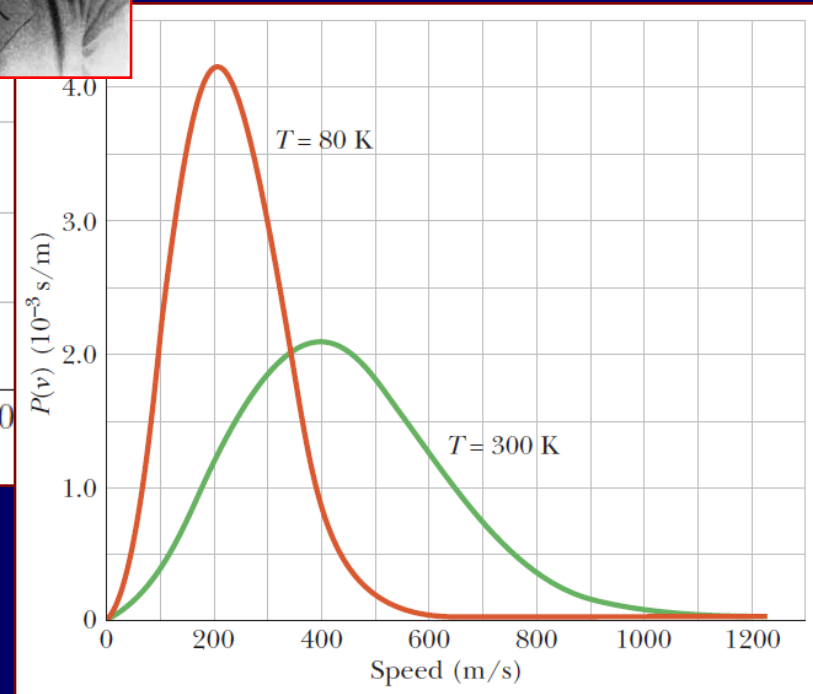
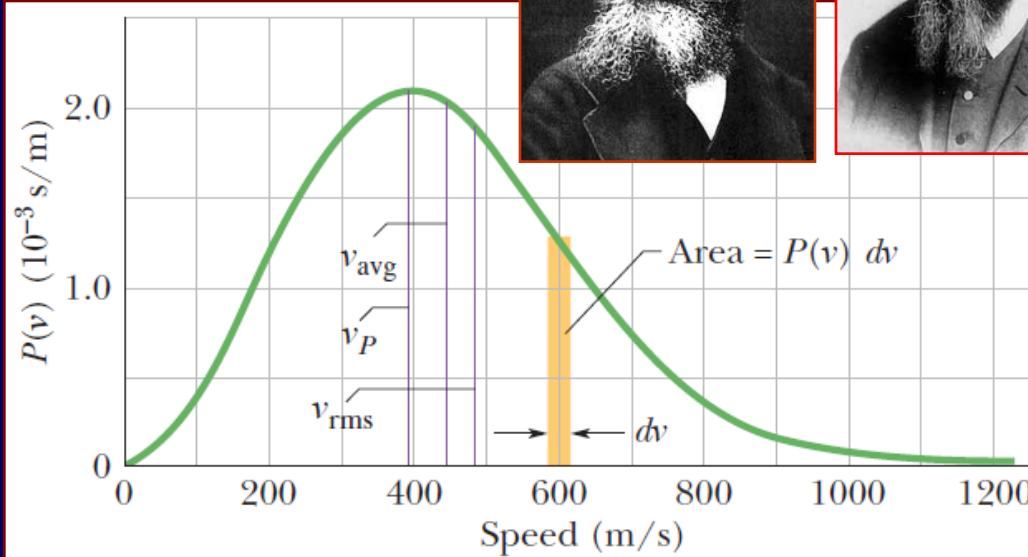
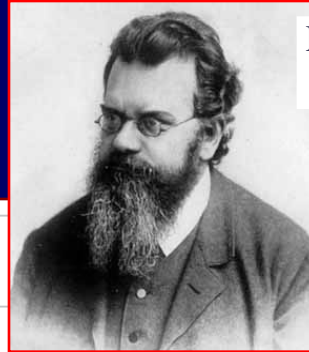
$$R = N_A k$$

# Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

James C. Maxwell  
1831 - 1879



Ludwig E. Boltzmann  
1844 - 1906



$P_r(v) dv$  : Probabilidade de que uma partícula do gás tenha o módulo da sua velocidade (*speed*) entre  $v$  e  $v+dv$

$$P_r(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

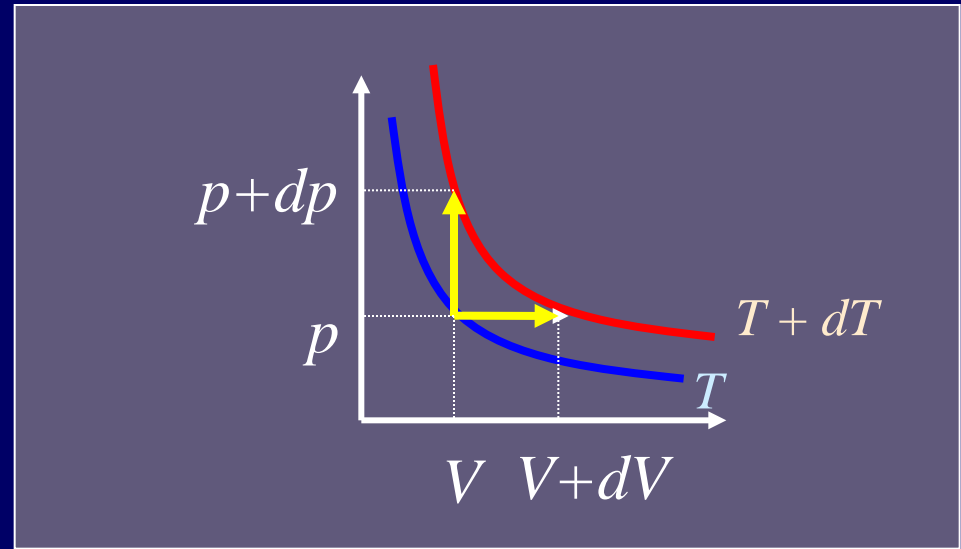
$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} P_r(v) dv$$

$$\int_0^{\infty} P_r(v) dv = 1$$

# Calor Específico Molar

Para 1 mol:

$$dQ = C dT$$



**SE** for a pressão constante:

$$dQ_P = C_P dT$$

Calor específico molar a pressão constante

**SE** for a volume constante:

$$dQ_V = C_V dT$$

Calor específico molar a volume constante

# Calor Específico Molar

$$dV = 0$$

$$dE_{\text{int}} = dQ_V - \cancel{dW}$$

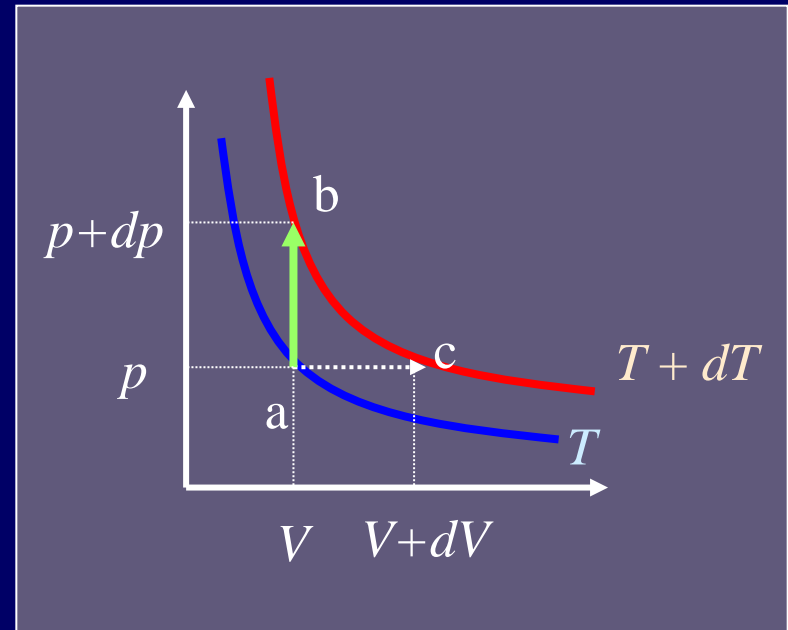


$$dE_{\text{int}} = dQ_V = C_V dT$$

$$C_V = \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T}$$

$$\text{Então: } C_V = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

- A *Volume* constante



1 mol de gás ideal monoatômico:

$$E_{\text{int}} = \langle K \rangle = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$$

$$R = N_A k$$

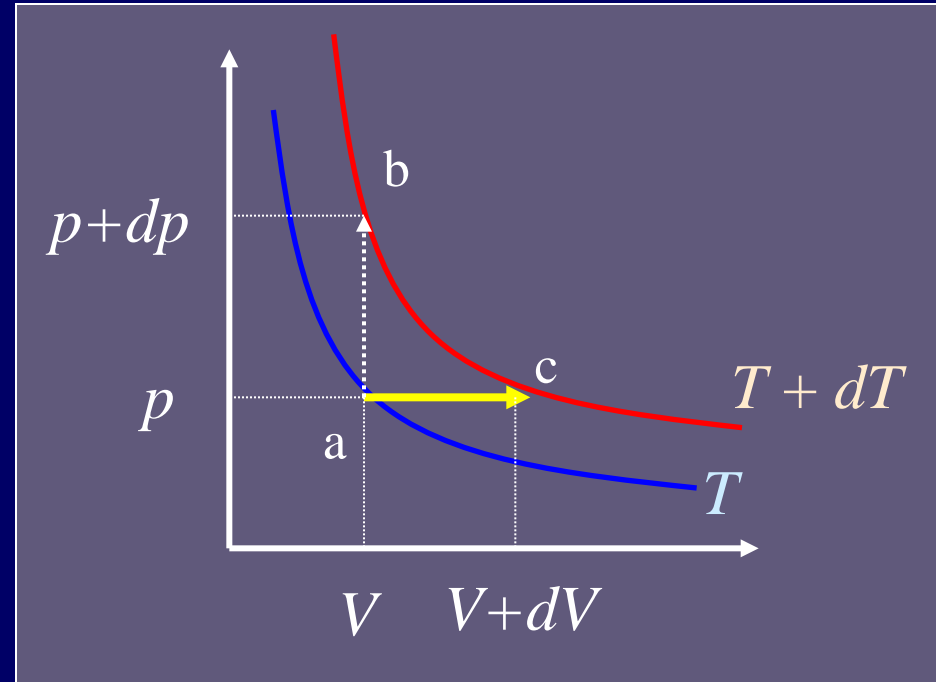
# Calor Específico Molar

- A *Pressão* constante

$$dE_{\text{int}} = dQ_p - dW$$

$$dE_{\text{int}} = C_p dT - p dV$$

Mas  $dE_{\text{int}}$  pode ser expresso apenas em termos de  $dT$ , independentemente do processo:



$$dE_{\text{int}} = C_p dT - p dV = C_V dT \quad \Rightarrow \quad \cancel{C_p dT} - \cancel{R dT} = \cancel{C_V dT}$$

$$C_p = C_V + R$$

Usando (para 1 mol):  
 $pV = RT \quad \rightarrow \quad pdV = RdT$



# Calor Específico Molar

$$C_P = C_V + R$$

- Para 1 mol de um gás ideal MONOATÔMICO:

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

$$C_P = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$$

- Onde  $\gamma$  é a razão entre os calores específicos molares do gás.

# Calor Específico Molar

$$C_V = \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T}$$

• A *Volume* constante

Mono-  
atômicos

{

Molécula

$C_V$  (J/mol.K)

He

12,5

Ar

12,6

}

$$\approx \frac{3}{2} R = 12,5$$

Di-  
atômicos

{

N<sub>2</sub>

20,7

O<sub>2</sub>

20,8

}

$$\approx \frac{5}{2} R = 20,8$$

Poli-  
atômicos

{

NH<sub>4</sub>

29,0

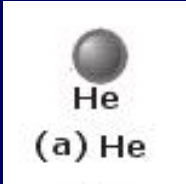
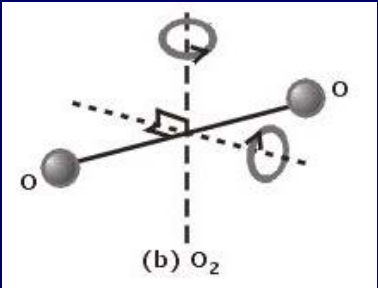
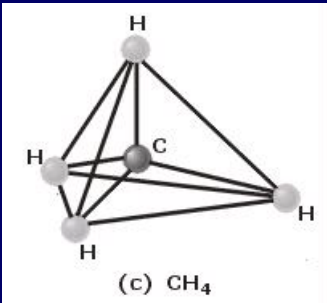
CO<sub>2</sub>

29,7

}

$$> 3R = 24,9!$$

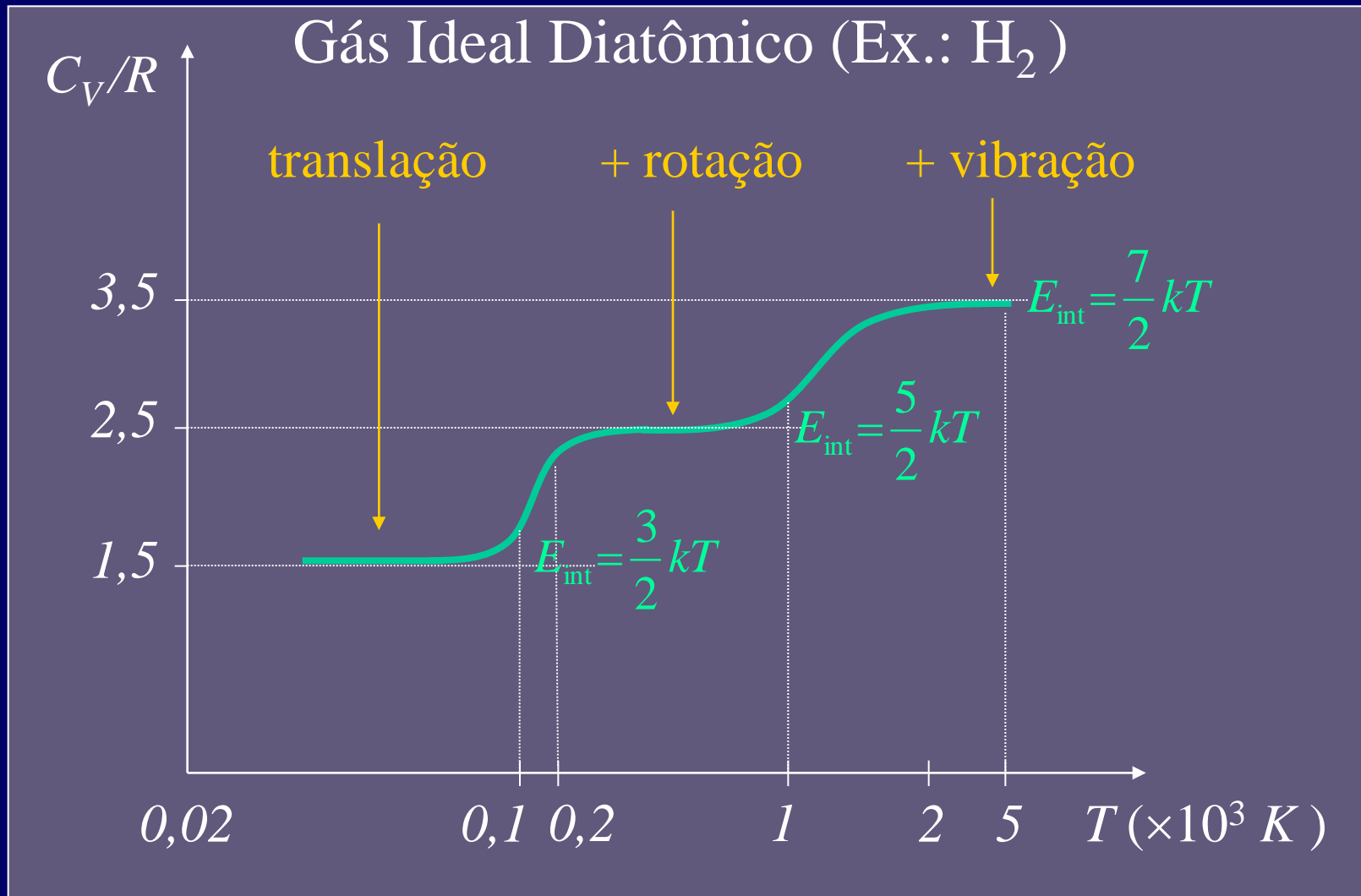
# Teorema da equipartição de energia (J. C. Maxwell)

Gás ideal	Graus de liberdade	Energia Interna (por molécula)
<p>MONOATÔMICO</p> 	Translação 3D : 3	$E_{int} = 3\frac{1}{2}kT$
<p>DIATÔMICO</p> 	Translação 3D : 3 Rotação 2 eixos : 2 Vibração 2 modos : 2 (em altas temperaturas!) → 5 ou 7 (T alta)	$E_{int} = 5\frac{1}{2}kT$ ou: $E_{int} = 7\frac{1}{2}kT$
<p>POLIATÔMICO</p> 	$q$	$E_{int} = q\frac{1}{2}kT$

# Calor Específico Molar

$$C_v = \frac{q}{2} R$$

- Efeitos Quânticos:  $E_{\text{int}}$  assume valores discretos acima de determinadas temperaturas.



# Calor Específico Molar

- Generalizando para 1 mol de gás ideal, com  $q$  graus de liberdade:

$$E_{\text{int}}(T) = \frac{1}{2} qRT$$

$$R = N_A k$$

$$C_V = \left( \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V$$

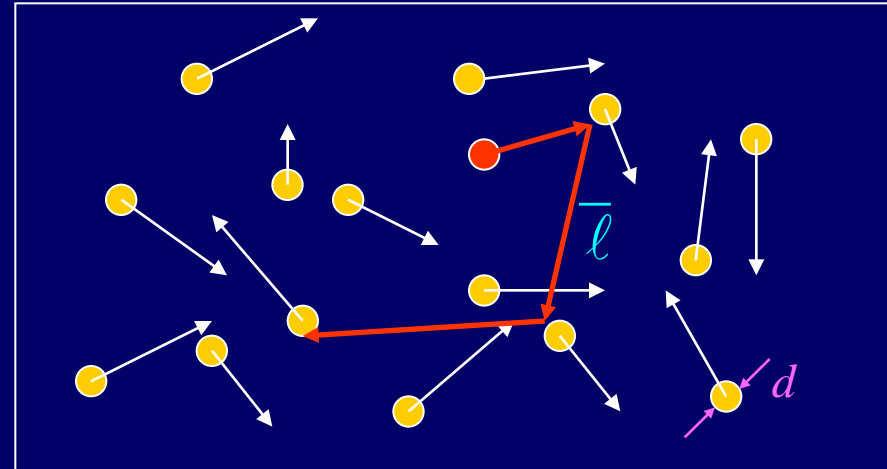
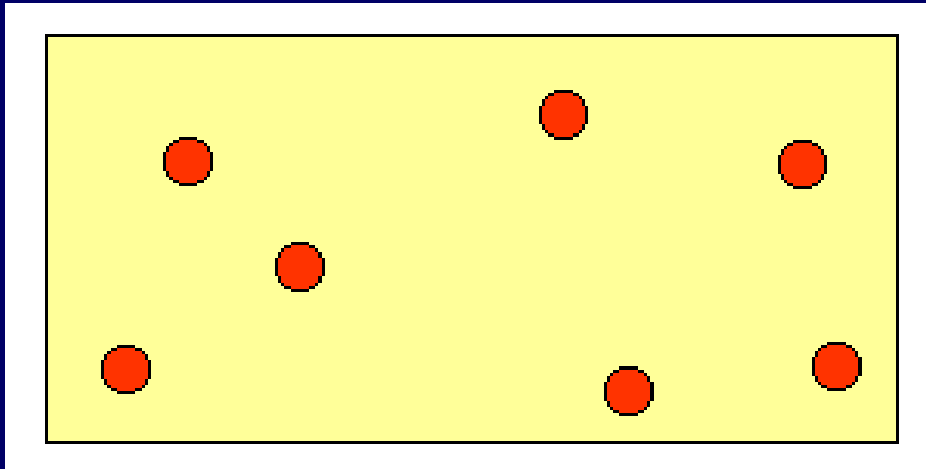
$$C_P = C_V + R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$C_V = \frac{q}{2} R, \quad C_P = \left[ \frac{q}{2} + 1 \right] R, \quad \gamma = \frac{q+2}{q}$$

# Livre caminho médio

Movimento aleatório das moléculas de um gás:  
há colisões entre as moléculas



Distância média entre colisões:  
**Livre Caminho Médio**

$$\bar{\ell} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 (N/V)}$$



# Livre caminho médio

$$\bar{\ell} = \frac{1}{(\sqrt{2}) \pi d^2 (N/V)}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

$$\bar{\ell} = \frac{kT}{(\sqrt{2}) \pi d^2 p}$$

Gases a

$T = 300 \text{ K}$

Pressão (Pa)	$10^{-6}$	$10^{-3}$	1	$10^3$	$10^5$
Livre percurso médio	km	m	mm	$\mu\text{m}$	nm
Ar	6.8	6.8	6.8	6.8	68
Argon	7.2	7.2	7.2	7.2	72
CO <sub>2</sub>	4.5	4.5	4.5	4.5	45
Hidrogênio	12.5	12.5	12.5	12.5	125
Vapor de água	4.2	4.2	4.2	4.2	42
Hélio	19.6	19.6	19.6	19.6	196
Azoto	6.7	6.7	6.7	6.7	67
Neon	14.0	14.0	14.0	14.0	140
Oxigênio	7.2	7.2	7.2	7.2	72
Pressão (mbar)	$10^{-8}$	$10^{-5}$	$10^{-2}$	10	1000

Ultra vácuo

Alto vácuo

Médio vácuo

Baixo vácuo

1 atm  
(1 bar)



# Processos adiabáticos

(Quase equilíbrio !)

$$dQ = 0 \quad \longrightarrow \quad dE_{\text{int}} = -dW = -p dV$$

$$n \text{ mols : } dE_{\text{int}} = n C_V dT \quad \longrightarrow \quad \boxed{n dT = \frac{dE_{\text{int}}}{C_V} = -\frac{p}{C_V} dV}$$

$$pV = nRT \quad \longrightarrow \quad \underline{pdV + Vdp = nRdT} \quad \longrightarrow \quad \boxed{n dT = \frac{pdV + Vdp}{R}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{pdV + Vdp}{R} = \frac{-pdV}{C_V} \\ \cancel{pdV + Vdp = -pdV(\gamma - 1)} \end{array} \right\} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}} \quad \boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V}}$$
$$\boxed{C_p = C_V + R} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\frac{R}{C_V} = \gamma - 1}$$



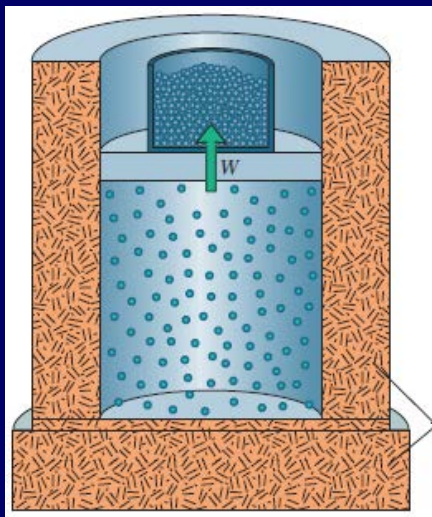
# Processos adiabáticos

(Quase equilíbrio !)

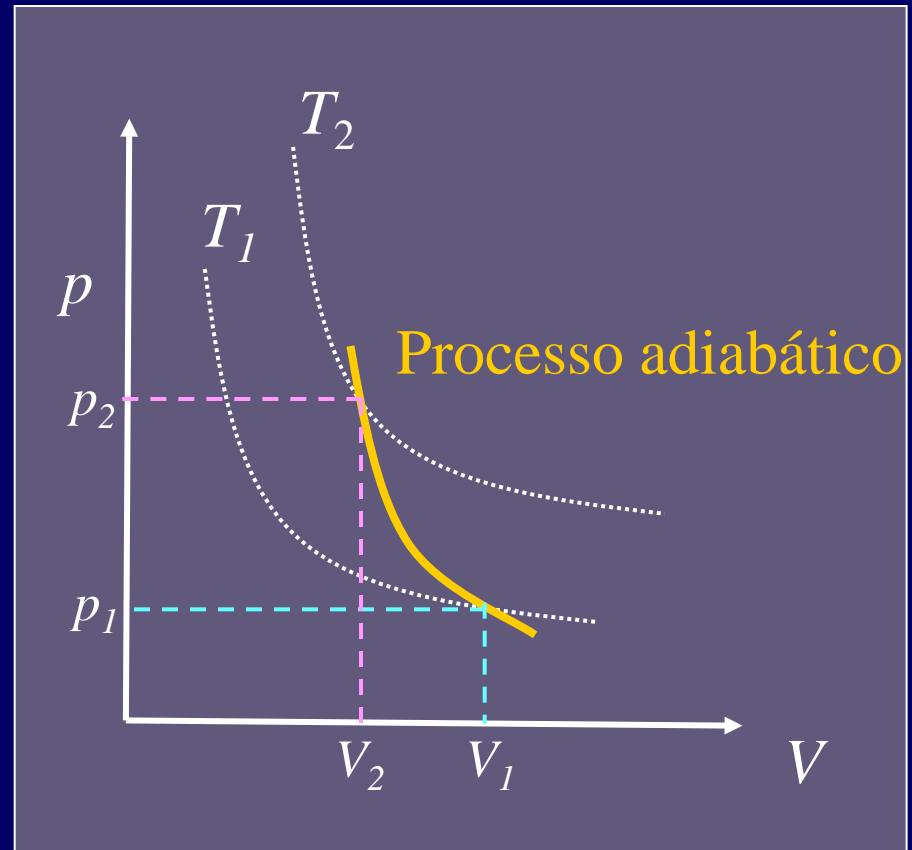
$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \ln p + \gamma \ln V = cte$$

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma = cte$$



Isolamento



$$p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma = Cte$$

# Processos adiabáticos

(Quase equilíbrio !)

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma = cte$$

$$pV = nRT$$

$$TV^{\gamma-1} = cte^*$$

$$T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cte^{**}$$

# Processos adiabáticos

(Quase equilíbrio !)

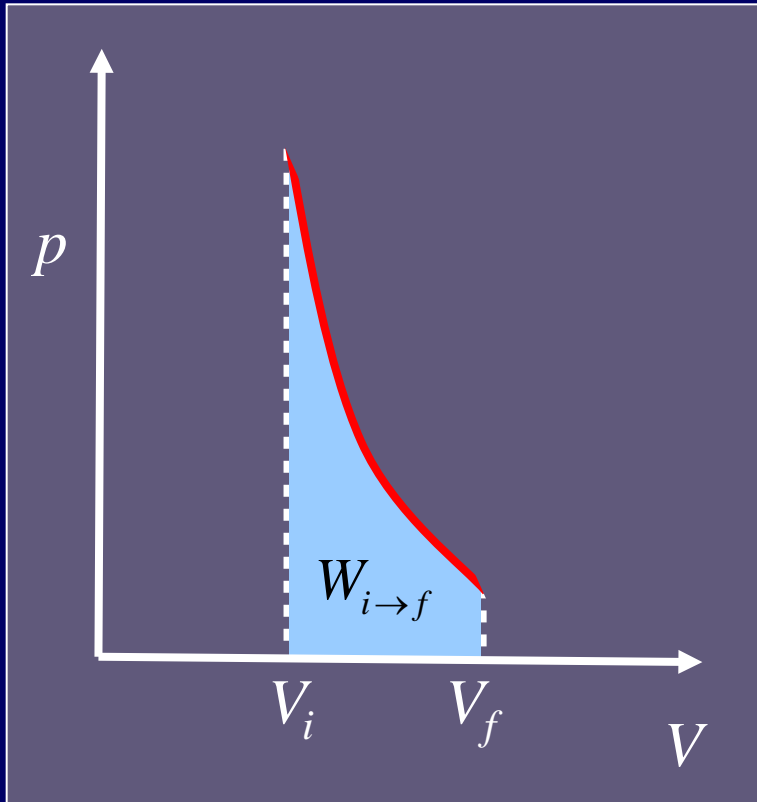
$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma = p V^\gamma = C$$

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} C V^{-\gamma} dV$$

$$W_{i \rightarrow f} = \left[ \frac{C V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_i}^{V_f}$$

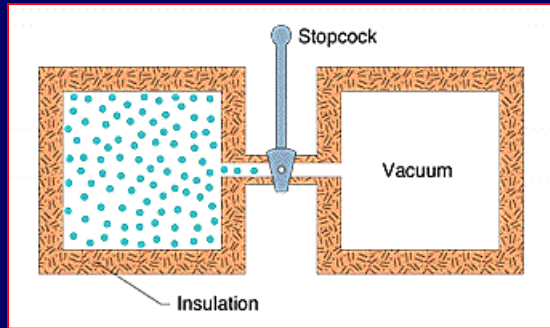
$$W_{i \rightarrow f} = \frac{C V_f^{-\gamma+1} - C V_i^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{-\gamma+1}$$

$$W_{i \rightarrow f} = - \frac{(p_f V_f - p_i V_i)}{\gamma - 1}$$



# Expansão Adiabática de um Gás Ideal

## Expansão Adiabática Livre:



$$p_i V_i = nRT_i \quad ; \quad p_f V_f = nRT_f$$

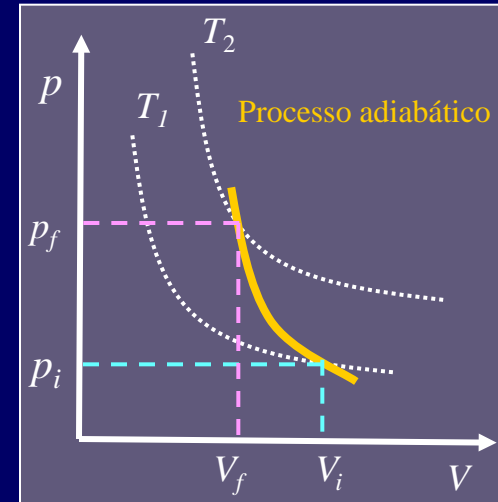
$$\Delta T = T_f - T_i = 0$$



$$p_i V_i = p_f V_f$$

- Processo envolve situações **fora de equilíbrio**
- **Não** é descrito pela termodinâmica

## Expansão Adiabática Lenta:



$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

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

- Processo **de quase equilíbrio**
- **É** descrito pela termodinâmica



# Energia interna

- Gás ideal monoatômico

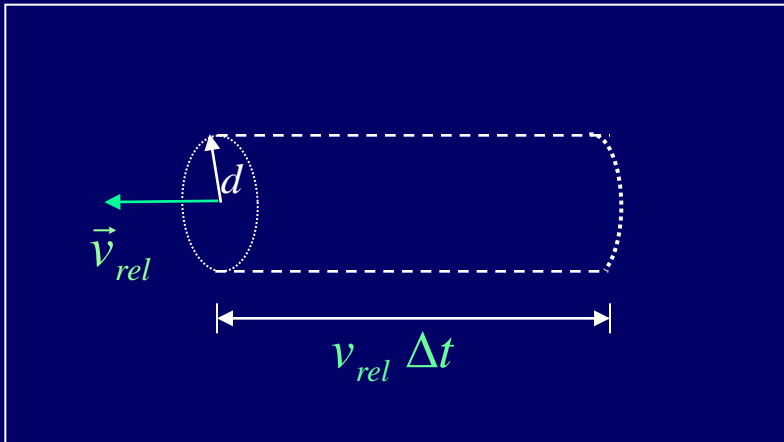
Energia interna ( $E_{int}$ ) = Energia cinética total média  $\langle K \rangle$

$$E_{int} = \langle K \rangle = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

$$R = N_A k$$

# Livre caminho médio

## Trajetória do volume de exclusão



Seção transversal do tubo percorrido pelo volume de exclusão:

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

Volume varrido num tempo  $\Delta t$ :

$$V_t = \sigma \underbrace{\bar{v}_{rel} \Delta t}$$

Espaço percorrido pelo centro da esfera de exclusão

# Livre caminho médio

$$V_t = \sigma \bar{v}_{rel} \Delta t$$

Número médio de colisões:  
(por unidade de volume)

$$\eta = \frac{N}{V} V_t = \frac{N}{V} \sigma \bar{v}_{rel} \Delta t$$

Frequência média de colisões:

$$\bar{f} = \frac{\eta}{\Delta t} = \frac{N}{V} \sigma \bar{v}_{rel}$$

Livre Caminho Médio (supondo:  $\bar{v}_{recipiente} \approx \bar{v}_{rel-molec}$ ) :

$$\bar{\ell} = \frac{\bar{v}_{rec}}{\bar{f}}$$

$$\bar{\ell} = \bar{v}_{rec} \left( \frac{\Delta t}{\eta} \right) = \frac{\bar{v}_{rec} V}{N \sigma \bar{v}_{rel}} \approx \frac{1}{(N/V) \pi d^2}$$

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



# Distribuição de velocidades de Maxwell

$$P(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

Fração de moléculas com módulo de velocidade (*rapidez*) entre  $v_1$  e  $v_2$  :

$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} P(v) dv$$

Condição de Normalização:

$$\int_0^{\infty} P(v) dv = 1$$

Velocidade média:

$$\langle v \rangle = v_{\text{média}} = \int_0^{\infty} v P(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}}$$

Velocidade média quadrática:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 P(v) dv = \frac{3RT}{M_{\text{mol}}} = v_{\text{rms}}^2$$