

Aula 10

Professor:

Mauricio Kischinhevsky

Física estatística

Conteúdo:

Teoria cinética dos gases

A distribuição de Maxwell-Boltzmann;

Equilíbrio térmico e temperatura

Noções elementares

Através do sentido do tato, **quente** ou **frio**.

Para esfriar (**aquecer**) um objeto quente (**frio**), colocamo-lo em contato com um objeto frio (**quente**).

Propriedades físicas dos materiais se alteram com a temperatura:

- Em geral, **corpos aquecidos se expandem**;
- **Gases aquecidos se expandem se aquecidos a pressão constante**; se o volume for mantido constante, o aquecimento leva ao aumento da pressão.
- **Resistência elétrica** também se altera com o aquecimento do condutor elétrico.

Escalas de Temperatura

Qualquer **propriedade termométrica** pode ser usada para estabelecer uma escala de temperatura.

Um **termômetro** usual de **mercúrio** consiste em um bulbo de vidro e um tubo afilado contendo uma quantidade fixa de mercúrio. Quando este arranjo é colocado em contato com um objeto mais quente, o mercúrio se expande (a dilatação do vidro é menos importante), aumentando o comprimento da coluna de mercúrio.

A **calibração** do dispositivo é feita marcando no tubo de vidro valores como o da **temperatura de solidificação da água** a 1 atm e a **temperatura da água em ebulição**. A escala **Celsius**, ou centígrada, estipula a temperatura de solidificação da água como 0°C e a de ebulição como 100°C , permitindo a extrapolação para valores fora desta faixa. A escala **Fahrenheit** define a temperatura do ponto de gelo como 32°F e o ponto de vapor como 212°F .

Exemplo:

- (a)** Determine a temperatura na escala Celsius equivalente a **41°F**;
- (b)** Determine a temperatura na escala Fahrenheit equivalente a **37°C**.

Resposta:

Inicialmente, como as escalas são lineares, a relação entre elas, denominando t_C e t_F os valores que expressam uma mesma temperatura nas escalas Celsius e Fahrenheit, respectivamente, decorre de uma "regra de três", ou seja, uma relação de proporcionalidade

$$\frac{(t_F - 32^\circ F)}{(212^\circ F - 32^\circ F)} = \frac{(t_C - 0^\circ C)}{(100^\circ C - 0^\circ C)}$$

Portanto:

$$(a) \ t_C = (5 / 9) \cdot (t_F - 32^\circ F) = 5^\circ C$$

$$(b) \ t_F = (9 / 5) \cdot t_C + 32^\circ F = 66,6^\circ F + 32^\circ F = 98,6^\circ F$$

A **escala de temperatura absoluta**, ou escala **Kelvin**, não depende das propriedades de qualquer substância e não tem limitações sobre as temperaturas que podem ser medidas. É a mais adequada para a comunicação científica. A diferença de temperatura correspondente 1° na escala de temperaturas absoluta corresponde a 1°C . Assim, a temperatura absoluta, ou Kelvin, corresponde à temperatura Celsius acrescida de um valor constante $273,15^\circ\text{K}$ (para a maior parte das aplicações pode-se usar 273°K).

Exercício:

Um material se torna supercondutor à temperatura $T=92^\circ\text{K}$. Qual é tal temperatura na escala Fahrenheit?

Resposta:

Tem-se $t_F = (9 / 5) \cdot t_C + 32^\circ\text{F} = (9 / 5) \cdot (T - 273) + 32^\circ\text{F} = -294^\circ\text{F}$.

Exemplos de temperatura (ordens de grandeza em $^\circ\text{K}$):

Interior do Sol: 10^7 ; fusão do cobre: 10^3 ; nitrogênio líquido: $10^{1,5}$;

hélio líquido: 10^0 ; superfluidez do He³: 10^{-3} ;

temperatura mais baixa já alcançada em laboratório: 10^{-10} .

A Lei dos Gases Ideais

É um exemplo de **Equação de Estado** e enuncia-se como

$PV = n \cdot N_A \cdot k \cdot T = n \cdot R \cdot T$. Assim, o estado de uma quantidade fixa de gás é determinado por duas entre as três **variáveis de estado**, P, V e T, onde

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

é a **constante de Boltzmann**, n é o **número de moles** da substância presentes, N_A é o **número de Avogadro**, $6,022 \times 10^{23}$, sendo

$R = k \cdot N_A = 8,314 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)} = 0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm / (mol} \cdot \text{K)}$ é a **constante universal dos gases**.

Exemplo:

Qual o número de moles n e qual o número N de moléculas em 1cm^3 de um gás a 0°C e a 1 atm ?

Resposta:

A partir da Equação de Estado, tem-se $PV = n.R.T$, ou seja,

$$n = \frac{(P.V)}{(R.T)} = \frac{[(1\text{atm}).(10^{-3}\text{L})]}{(273\text{K}.0,08206\text{L.atm}/(\text{mol.K}))} = \frac{1}{(273.10^3.0,08206)}\text{mol} = 4,46.10^{-5}\text{mol}$$

A seguir, o número de moléculas resulta $N = n . N_A$, ou seja,

$$N = 4,46 . 10^{-5} \text{ mol} . 6,022 . 10^{23} \text{ moléculas/mol} = 2,68 . 10^{19} \text{ moléculas.}$$

OBS.: Condições a **0°C=273°K** e a **1 atm** são denominadas condições padrão, ou **condições normais de temperatura e pressão (CNTP)**.

Exercício:

Um gás à temperatura de 30°C e 1 atm de pressão ocupa 2 L de volume. Qual a nova pressão, quando o gás é aquecido a 60°C e comprimido para 1,5 L de volume? Quantos moles há no gás em questão?

Resposta:

A partir da **Equação de Estado**, considerando-se *i* o estado inicial e *f* o estado final, escreve-se

$$\frac{(P_i \cdot V_i)}{(T_i)} = \frac{(P_f \cdot V_f)}{(T_f)},$$

ou seja,

$$P_f = \frac{(P_i \cdot V_i \cdot T_f)}{(V_f \cdot T_i)} = \frac{[(1atm) \cdot (2L) \cdot (273 + 60)^{\circ}K]}{[(1,5L) \cdot (273 + 30)^{\circ}K]} = 1,47atm.$$

A seguir, seja com os dados da **configuração inicial**, seja com os valores da **configuração final**, calcula-se

$$n = \frac{(P \cdot V)}{(R \cdot T)} = \frac{(1atm \cdot 2L)}{[0,08206 \cdot \frac{(L \cdot atm)}{(mol \cdot ^{\circ}K)} \cdot 303^{\circ}K]} = 8,04 \cdot 10^{-2} mol.$$

Exercício:

A massa de um mol, ou seja, a massa molar do hidrogênio é de 1,008 g/mol.
Qual é a massa de um átomo de hidrogênio?

Resposta:

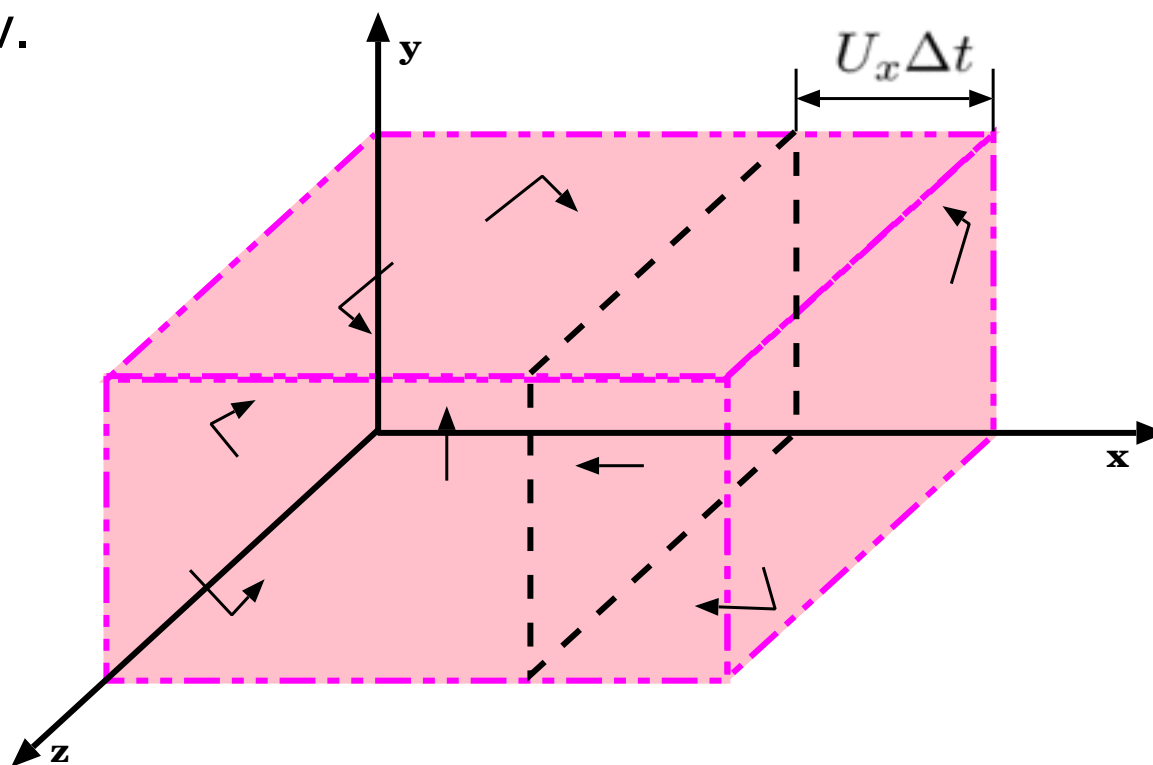
Se m é a massa de um átomo de hidrogênio, M a massa molar, e há N_A átomos em um mol, tem-se $M = m \cdot N_A$. Portanto,

$$m = M / N_A = (1,008 \text{ g/mol}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol}) = 1,67 \times 10^{-24} \text{ g/átomo}$$

Obs.: O número de Avogadro é basicamente o inverso da massa do átomo de hidrogênio, medida em gramas.

A pressão exercida por um gás

Do ponto de vista da teoria cinética dos gases, considera-se que o gás consiste em um grande número de moléculas, colidindo elasticamente entre si e com as paredes do recipiente que o contém, sem posição preferencial para as moléculas nem direção preferencial para seu movimento. Considere um recipiente retangular de volume V contendo N moléculas de um gás, cada uma com massa m e se movendo com velocidade v .



Pode-se calcular, a partir da consideração do número de moléculas que colidem com as paredes em um intervalo de tempo, usando o número de moléculas por unidade de volume e observando que metade se dirige para a parede escolhida, que a pressão decorre da variação da quantidade de movimento no intervalo de tempo em questão, daí resultando:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{N}{V} m \cdot v_x^2, \text{ ou}$$

$$P \cdot V = 2 \cdot N \cdot \left(\frac{1}{2} m \cdot v_x^2 \right)_{med}$$

Interpretação molecular da temperatura

Conforme a avaliação da pressão sobre a parede decorrente das colisões,

$$P.V = N.k.T = 2.N.\left(\frac{1}{2}m.v_x^2\right)_{med}, \text{ ou seja,}$$

$$\left(\frac{1}{2}m.v_x^2\right)_{med} = \frac{1}{2}k.T.$$

Como as três direções, x, y e z são equivalentes, diz-se que a energia cinética média de translação das moléculas corresponde $k.T / 2$ por grau de liberdade espacial, perfazendo $K_{med} = (3 / 2) .k .T$ no caso tridimensional. Portanto, a **temperatura absoluta** é uma medida da energia cinética média de translação das moléculas.

Sendo a **energia cinética de translação** $(3 / 2).k.T$ por molécula, tem-se uma velocidade média quadrática da forma

$$V_{mq} = \sqrt{(v_x^2)_{med}} = \sqrt{\frac{(3.k.T)}{m}} = \sqrt{\frac{(3.R.T)}{M}}$$

Como a energia cinética média de translação das moléculas corresponde a $(1/2).k.T$ por **grau de liberdade espacial**, quando moléculas sofrerem um aumento da sua energia pela ação de um pistão, por exemplo, a energia é rápida e igualmente distribuída pelo conjunto de moléculas. Cada componente da posição e da quantidade de movimento que aparece como um termo quadrático na expressão da energia do sistema é um **grau de liberdade**. Os graus de liberdade usuais são os de translação, rotação e vibração.

Segundo o **Teorema da Equipartição**:

"Quando uma substância está em equilíbrio, há uma energia média de $(1/2).k.T$ por molécula ou $(1/2).R.T$ por mol associada a cada grau de liberdade da molécula."

Exemplo:

A massa molar do oxigênio gasoso é de cerca de 32 g/mol e a do hidrogênio gasoso é de cerca de 2 g/mol. Determine **(a)** a velocidade quadrática média de uma molécula de oxigênio quando a temperatura é 300°K e **(b)** a velocidade quadrática média de uma molécula de hidrogênio também a 300°K.

Resposta:

(a) Basta substituir os respectivos valores e obter

$$v_{mq} = \sqrt{(v_x^2)_{med}} = \sqrt{\frac{(3.R.T)}{M}} = \sqrt{\frac{\{3.[8,31J/(mol.K)].(300K)\}}{(32.10^{-3}kg/mol)}} = 483m/s.$$

(b) mediante substituição na fórmula, resulta

$$v_{mq} = \sqrt{(v_x^2)_{med}} = \sqrt{\frac{(3.R.T)}{M}} = \sqrt{\frac{\{3.[8,31J/(mol.K)].(300K)\}}{(2.10^{-3}kg/mol)}} = 1930m/s.$$

Observe que a velocidade para a molécula de oxigênio é cerca de 1,4 vezes a velocidade do som no ar.

Livre caminho médio

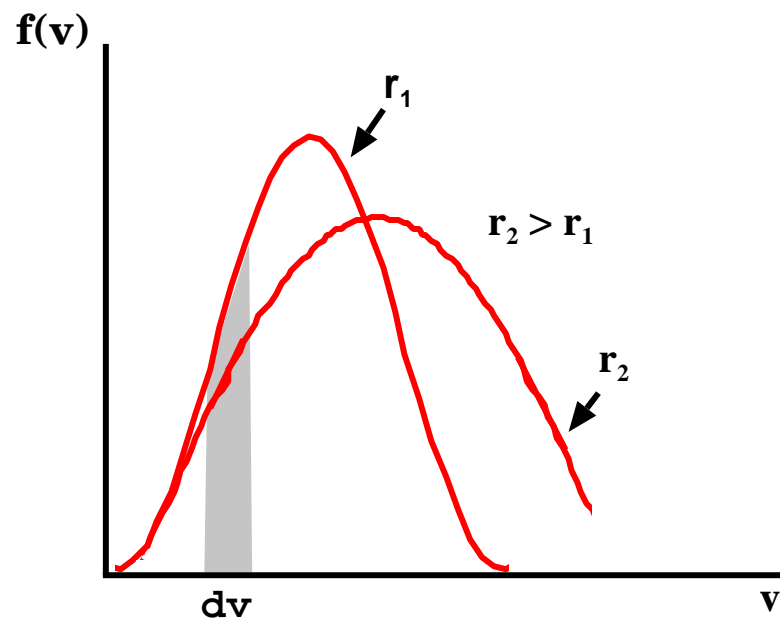
A constatação de que as moléculas do gás se movem com altas velocidades pode dar a impressão de que a difusão de alguma "informação", como o da abertura de um frasco de perfume em um canto de uma sala, seria rápida. O tempo para uma molécula de perfume se difundir no ambiente é da ordem de semanas! A aceleração do processo se faz devido a correntes de **convecção**.

À medida que a molécula se movimenta, vai colidindo com outras e se move em "ziguezague". O comprimento total da trajetória dividido pelo número de colisões é denominado **livre caminho médio**, com valor:

$\lambda = [1 / \sqrt{2} \cdot n_v \cdot \pi \cdot d^2] = v_{\text{med}} \cdot \tau$ onde d é o diâmetro de cada molécula, n_v é o número de moléculas por unidade de volume, τ é o tempo médio entre colisões.

A Distribuição de Maxwell-Boltzmann.

A distribuição das velocidades das moléculas de um gás pode ser medida diretamente. A função $f(v)$, que depende da temperatura (cf. figura abaixo), descreve a função de distribuição.



A Distribuição de Maxwell-Boltzmann (continuação)

Em um gás com N moléculas o número de moléculas com velocidade entre v e $v+dv$ é dN , sendo $dN=N.f(v).dv$.

A função $f(v)$ pode ser obtida a partir da mecânica estatística e assume a forma

$$f(v) \approx v^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{2kt}\right)}$$

onde a constante de proporcionalidade é $4\pi^{-1/2} (m / 2kT)^{3/2}$.

A distribuição de energia

A distribuição de velocidades moleculares pode ser escrita em termos de uma distribuição de energia. Desta forma, o número de moléculas com energia no intervalo entre E e $E+dE$ é dado por $dN=N.F(E).dE$ onde $F(E)$ é a função distribuição de energia. Sendo $E = (1/2).m.v^2$, $dE=m.v.dv$ e, também, $N.f(v).dv= N.F(E).dE$. Pode-se obter a distribuição em energia como

$$F(E) \approx E^{1/2} e^{-\left(\frac{E}{kt}\right)},$$

onde o primeiro termo se refere à **densidade de estados** e o outro é a probabilidade de o estado estar ocupado, o **fator de Boltzmann**.