

## 12-Teoria cinética de um gás ideal

### 1 O ponto de vista microscópico

Enfatizamos até aqui que o ponto de vista da termodinâmica clássica é inteiramente macroscópico. Sistemas são descritos pelas suas propriedades em grande escala. A primeira lei da termodinâmica é uma relação entre quantidades físicas fundamentais como trabalho, energia interna e calor. Quando a primeira lei é aplicada a um conjunto de sistemas, uma relação geral é obtida que é válida para *qualquer* membro do conjunto, mas que não contém nenhuma propriedade de um sistema particular que o distingue de outros. Por exemplo, a relação,

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

é verdadeira para todos os sistemas hidrostáticos, sólidos, líquidos e gases. Permite calcular  $C_V$  para um sistema hidrostático, *desde que a energia interna seja conhecida* como uma função de  $T$  e  $V$ . O calor trocado em um processo isocórico é então,

$$Q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT ,$$

que pode ser calculado se conhecemos  $C_V$  para um sistema em particular como uma função de  $T$ . Mas não há nada na termodinâmica clássica que forneça informação detalhada sobre  $U$  ou  $C_V$ .

Um outro exemplo dos limites da termodinâmica clássica é a impossibilidade de obter a equação de estado de qualquer sistema. Para usarmos qualquer equação termodinâmica envolvendo  $p$ ,  $T$  e  $V$ , e as derivadas  $(\partial p/\partial V)_T$ ,  $(\partial V/\partial T)_p$ , e  $(\partial T/\partial p)_V$ , devemos ter uma equação de estado. Valores experimentais são muitas vezes úteis, mas às vezes não é possível realizar os experimentos necessários. Se uma experiência é feita com oxigênio, por exemplo, as constantes numéricas na equação de estado são obtidas apenas para o oxigênio, e não temos nenhuma informação sobre os valores das constantes para qualquer outro gás.

Para obter informação detalhada sobre as coordenadas termodinâmicas e as propriedades térmicas de sistemas, sem recorrer a medidas experimentais, precisamos fazer cálculos baseados nas propriedades e no comportamento das moléculas do sistema. Há duas dessas teorias microscópicas, uma chamada *teoria cinética*, e outra chamada *mecânica estatística*. As duas teorias consideram moléculas, seus movimentos internos e externos, suas colisões entre si e

com as paredes de recipientes, e suas forças de interação. Usando as leis da mecânica e a teoria das probabilidades, a teoria cinética considera os detalhes do movimento molecular e colisões, e é capaz de tratar com as seguintes situações de *não-equilíbrio*:

1. Moléculas escapando de um orifício em um recipiente, um processo conhecido como *efusão*.
2. Moléculas se movendo por um tubo sob a ação de uma diferença de pressão, um movimento chamado *fluxo laminar*.
3. Moléculas com momento linear se movendo através de um plano, e se misturando com moléculas de momento menor, um processo molecular responsável pela *viscosidade*.
4. Moléculas com energia cinética se movendo através de um plano e se misturando com moléculas de menor energia, um processo responsável pela *condução do calor*.
5. Moléculas de um tipo se movendo através de um plano e se misturando com moléculas de um tipo diferente, um processo conhecido como *difusão*.
6. Combinação química entre duas ou mais espécies de moléculas, que ocorrem a uma taxa finita, conhecida como *cinética química*.
7. Desigualdade de colisões moleculares em diferentes lados de um objeto pequeno suspenso em um fluido, uma diferença que origina um movimento irregular da partícula suspensa, conhecido como *movimento Browniano*.

A mecânica estatística evita os detalhes mecânicos sobre os movimentos moleculares, e trata apenas com a energia das moléculas. Baseia-se principalmente na teoria da probabilidade, mas é matematicamente mais simples do que a teoria cinética, embora seja conceitualmente mais sutil. Apenas estados de equilíbrio podem ser tratados, mas de uma maneira simples, uniforme, de modo que uma vez que os níveis de energia das moléculas, ou de sistemas de moléculas, são conhecidos, um procedimento de cálculos pode ser feito através do qual a equação de estado, a energia, e outras funções termodinâmicas, podem ser obtidas.

Vamos ver aqui uma pequena parte da teoria cinética de um gás ideal. Um tratamento simplificado da mecânica estatística também será feito posteriormente.

## 2 A equação de estado de um gás ideal

As hipóteses fundamentais da teoria cinética de um gás ideal são as seguintes:

1. Qualquer amostra pequena de gás consiste de um número  $N$  enorme de moléculas. Para qualquer espécie química, todas as moléculas são idênticas. Se  $m$  é a massa de uma molécula, a massa total é  $Nm$ . Se a massa molecular é  $M$ , o número de moles  $n$  é,

$$n = \frac{Nm}{M}.$$

O número de moléculas por mol de um gás é chamado *número de Avogadro*  $N_a$ ,

$$N_a = \frac{N}{n} = \frac{M}{m} = 6,0225 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}.$$

Um mol de gás ideal a 273 K e pressão 1 atm ocupa um volume de 0,022418 m<sup>3</sup> = 2,2418 × 10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup> = 22,418 l. Em 1 cm<sup>3</sup> temos  $\simeq 2,7 \times 10^{19}$  moléculas, em 1 mm<sup>3</sup> temos  $2,7 \times 10^{16}$  moléculas, e mesmo um volume de um micrão cúbico contém  $2,7 \times 10^7$  moléculas.

2. As moléculas de um gás ideal são supostas serem esferas rígidas pequenas, em movimento aleatório perpétuo. Dentro do domínio de pressão e temperatura de um gás ideal, a distância média entre moléculas vizinhas é grande comparada com o tamanho de uma molécula. O diâmetro de uma molécula é da ordem de 2 a 3 Å.

Em condições normais, uma molécula ocupa um volume dado por,

$$v_1 = \frac{22,418 \text{ l}}{6,0225 \times 10^{23}} = 3,72 \times 10^{-26} \text{ m}^3 = 3,72 \times 10^4 \text{ Å}^3.$$

Considerando o raio dessa esfera como a distância média entre moléculas,

$$r = \left( \frac{3v_1}{4\pi} \right)^{1/3} = 2,07 \times 10^{-9} \text{ m} = 20,71 \text{ Å}.$$

Um valor médio para a distância entre moléculas então pode ser o diâmetro dessa esfera,  $d = 2r = 41,42 \text{ Å}$ .

3. As moléculas de um gás ideal são supostas não exercerem forças de atração ou repulsão sobre outras moléculas, exceto quando elas colidem entre si ou com uma parede. Entre colisões, as moléculas se movem em movimento retilíneo uniforme.

4. A parte da parede com a qual uma molécula colide é considerada lisa, e as colisões são supostas serem perfeitamente elásticas. Se  $v$  é a velocidade de uma molécula se aproximando de uma parede, apenas a componente perpendicular  $v_{\perp}$  muda em uma colisão, de  $v_{\perp}$  a  $-v_{\perp}$ , ou uma variação total de  $-2v_{\perp}$ .

5. Quando não há força externa, as moléculas são distribuídas uniformemente pelo volume. A *densidade molecular*  $N/V$  é suposta constante, de modo que em qualquer elemento de volume pequeno  $dV$  existem  $dN$  moléculas, com,

$$dN = \frac{N}{V} dV.$$

O volume infinitesimal  $dV$  deve satisfazer as mesmas condições na teoria cinética e na termodinâmica, ou seja, ser pequeno comparado a  $V$ , mas grande o bastante para que  $dN$  seja um número grande. Se  $1 \text{ cm}^3$  contém  $\simeq 10^{19}$  moléculas,  $10^{-6} \text{ cm}^3$  contém  $\simeq 10^{13}$  moléculas, e pode ser considerado um elemento de volume diferencial.

6. Não há direção preferencial para a velocidade de qualquer molécula, de modo que em qualquer instante existe o mesmo número de moléculas se movendo em uma direção ou outra.

7. As moléculas não possuem todas as mesmas velocidades. Algumas moléculas se movem mais lentamente, outras mais rapidamente, de modo que as velocidades podem ser consideradas no domínio de zero até a velocidade da luz. Como a maioria das moléculas possuem velocidade bem abaixo da velocidade da luz, podemos integrar na velocidade de 0 a  $\infty$ . Se  $dN_v$  é o número de moléculas com velocidade entre  $v$  e  $v + dv$ , supomos  $dN_v$  constante no equilíbrio, mesmo que as moléculas estejam constantemente colidindo e mudando suas velocidades.

Como os vetores velocidade das moléculas do gás não possuem direção preferencial, consideramos um vetor velocidade arbitrário  $\mathbf{v}$  dirigido de um ponto  $O$  na figura 1 até o elemento de área  $dA'$ . É importante saber quantas moléculas possuem vetores velocidade na vizinhança de  $\mathbf{v}$ . Esse cálculo envolve o conceito de *ângulo sólido*. Considerando  $O$  como a origem das coordenadas esféricas  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ , construímos uma esfera de raio  $r$ . A área  $dA'$  na superfície da esfera, formado por dois círculos diferindo por  $d\theta$  e dois círculos diferindo por  $d\phi$ , é,

$$dA' = (rd\theta)(r \text{ sen}\theta d\phi).$$

O ângulo sólido  $d\Omega$ , definido por  $dA'$ , é por definição,

$$d\Omega = \frac{dA'}{r^2} = \frac{(rd\theta)(r \text{ sen}\theta d\phi)}{r^2},$$

ou,

$$d\Omega = \text{sen } \theta d\theta d\phi. \quad (1)$$

Como a maior área possível sobre a superfície da esfera é  $4\pi r^2$ , o máximo ângulo sólido é  $4\pi$  sr (esteroradianos).

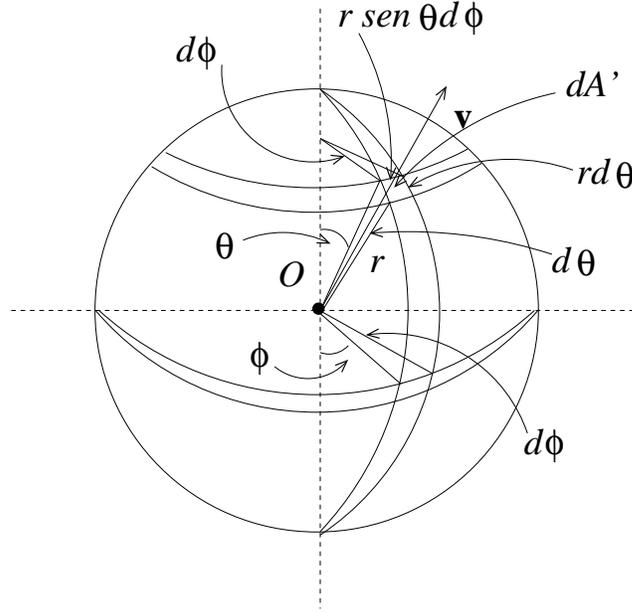


Fig. 1. O ângulo sólido  $d\Omega = \text{sen } \theta d\theta d\phi$ .

A fração de moléculas com vetores velocidade na vizinhança de  $\mathbf{v}$  tem velocidades entre  $v$  e  $v + dv$ , e direções dentro do ângulo sólido  $d\Omega$  em torno de  $\mathbf{v}$ . Se  $dN_v$  é o número de moléculas com velocidades entre  $v$  e  $v + dv$ , então a fração dessas moléculas com direções no ângulo sólido  $d\Omega$  é  $d\Omega/4\pi$ , de modo que o número de moléculas com velocidade no intervalo  $dv$ , no intervalo  $d\theta$  em  $\theta$ , e no intervalo  $d\phi$  em  $\phi$ , é dado por,

$$d^3 N_{v\theta\phi} = dN_v \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (2)$$

uma equação expressando o fato que *velocidades moleculares não têm direção preferencial*.

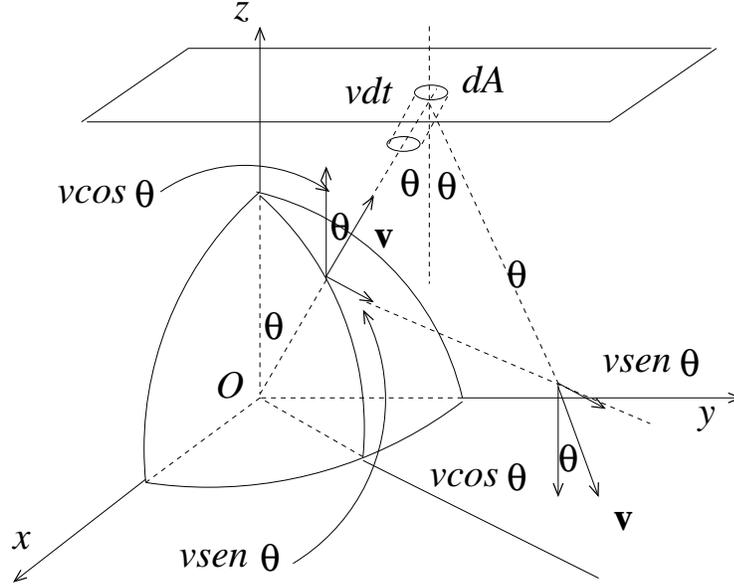


Fig. 2. Todas as moléculas no cilindro de altura  $vdt$  atingem a área  $dA$  com um ângulo  $\theta$  com a normal. A componente perpendicular  $v \cos \theta$  da velocidade é invertida, mas a componente paralela  $v \sin \theta$  permanece constante.

Consideremos agora esse grupo de moléculas se aproximando de uma pequena área  $dA$  da parede do recipiente. Muitas dessas moléculas sofrerão colisões no percurso, mas consideramos apenas as moléculas que estão em um cilindro de altura  $vdt$ , em que  $dt$  é um pequeno intervalo de tempo em que não ocorrem colisões, então *todas* as  $d^3N_{v\theta\phi}$  moléculas *dentro desse cilindro* colidirão com  $dA$ . O volume do cilindro  $dV$  é,

$$dV = vdt \cos \theta dA, \quad (3)$$

e se  $V$  é o volume total do recipiente, apenas a fração  $dV/V$  das moléculas estará contida no cilindro. Então o número de moléculas no intervalo  $dv$ ,  $d\theta$ ,  $d\phi$ , atingindo  $dA$  no intervalo  $dt$  é dado como,

$$\text{Número de moléculas atingindo } dA \text{ em } dt = d^3N_{v\theta\phi} \frac{dV}{V}, \quad (4)$$

que expressa o fato das *moléculas não terem localização preferencial*.

De acordo com nossos postulados fundamentais, uma colisão é perfeitamente elástica. Segue, portanto, que uma molécula com velocidade  $v$  em uma direção fazendo um ângulo  $\theta$  com a normal a uma parede, sofrerá uma variação apenas na componente perpendicular da velocidade, como mostrado na figura 2. Assim a variação total no momento por colisão é,

$$\text{variação de momento por colisão} = -2mv \cos \theta. \quad (5)$$

Então,

Varição total de momento	=	Número de moléculas com velocidade $v$ no ângulo sólido $d\Omega$	Fração dessas moléculas atingindo $dA$ no tempo $dt$	Varição no momento por colisão
	=	$\left( dN_v \frac{d\Omega}{4\pi} \right)$	$\left( \frac{dV}{V} \right)$	$(-2mv \cos \theta)$
	=	$\left( \frac{dN_v}{4\pi} \text{sen } \theta d\theta d\phi \right)$	$\left( \frac{1}{V} v dt \cos \theta dA \right)$	$(-2mv \cos \theta)$

A variação no momento por unidade de tempo, por unidade de área, devido a colisões em todas as direções, é a pressão  $dp_v$  exercida pela parede sobre as  $dN_v$  moléculas do gás. Trocando o sinal da variação do momento, obtemos a pressão  $dp_v$  exercida pelas  $dN_v$  moléculas *sobre a parede*,

$$dp_v = mv^2 \frac{dN_v}{V} \left( \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \text{sen } \theta d\theta \right). \quad (6)$$

A quantidade entre parênteses pode ser integrada, sendo o resultado  $1/3$ , e a pressão total devido às moléculas com todas as velocidades é,

$$pV = \frac{1}{3} m \int_0^{\infty} v^2 dN_v.$$

O valor médio do quadrado das velocidades moleculares  $\langle v^2 \rangle$ , é definido por,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 dN_v, \quad (7)$$

de modo que,

$$pV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle,$$

ou,

$$pV = \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right). \quad (8)$$

A quantidade  $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$  é a energia cinética média por molécula. Comparando nossa equação de estado teórica com a experimental, temos a associação entre a energia cinética média por molécula e a temperatura de gás ideal,

$$\frac{2}{3}N \left( \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle \right) = nRT.$$

Como  $N/n$  é o número de moléculas por mol, ou número de Avogadro  $N_a$ ,

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_a} T = \frac{3}{2} kT, \quad (9)$$

em que  $k$  é a *constante de Boltzmann*,

$$k = \frac{R}{N_a} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

A equação de estado de um gás ideal pode assim ser escrita como,

$$pV = \frac{2}{3}N \left( \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle \right) = \frac{2}{3}N \left( \frac{3}{2}kT \right) = NkT,$$

ou,

$$p = \frac{N}{V} kT. \quad (10)$$

### 3 A distribuição de velocidades moleculares

No cálculo anterior da equação de estado, a média do quadrado da velocidade molecular foi definida como,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN_v,$$

em que  $dN_v$  é o número de moléculas com velocidade entre  $v$  e  $v + dv$ . Às vezes é necessário conhecer a expressão para  $dN_v$  em termos de  $v$ , uma relação conhecida como *lei da distribuição das velocidades de Maxwell*. Obter essa lei é apenas um exercício matemático, pois não é necessário usar qualquer lei física para o comportamento das moléculas nas suas colisões ou com as paredes. Essas leis físicas estão escondidas por trás da hipótese fundamental do caos: no equilíbrio ou próximo dele, as moléculas não possuem nenhuma direção preferencial da velocidade, ou localização preferencial no volume do recipiente.

Se o total de moléculas é  $N$ , uma fração  $dN_{v_x}/N$  terá componente  $x$  da velocidade no intervalo entre  $v_x$  e  $v_x + dv_x$ . A hipótese do caos molecular nos permite dizer que essa fração é uma função apenas de  $v_x$  e proporcional a  $dv_x$ , ou  $dN_{v_x}/N = f(v_x)dv_x$ . Portanto,

$$dN_{v_x} = Nf(v_x)dv_x. \quad (11)$$

Similarmente para as equações nas direções  $y$  e  $z$ ,

$$dN_{v_y} = Nf(v_y)dv_y, \quad (12)$$

$$dN_{v_z} = Nf(v_z)dv_z. \quad (13)$$

Agora,  $N$  é extremamente grande, e  $dv_x$  é pequeno comparado com o domínio de  $v_x$ . Mesmo assim, no intervalo  $dv_x$  existem muitas moléculas, tantas que a fração das  $dN_{v_x}$  moléculas com componente  $y$  da velocidade no intervalo entre  $v_y$  e  $v_y + dv_y$ , ou  $d^2N_{v_x,v_y}$ , é dada pela mesma expressão como uma fração  $dN_{v_y}/N$ . Portanto,

$$\frac{d^2N_{v_x,v_y}}{dN_{v_x}} = \frac{dN_{v_y}}{N} = f(v_y)dv_y,$$

e assim,

$$d^2N_{v_x,v_y} = Nf(v_x)f(v_y)dv_xdv_y.$$

O número de moléculas representado por  $d^2N_{v_x,v_y}$  é ainda grande, e novamente podemos supor que a fração dessas moléculas,  $d^3N_{v_x,v_y,v_z}$ , com componente  $z$  da velocidade entre  $v_z$  e  $v_z + dv_z$  é a mesma fração  $dN_{v_z}/N$  em (13). Portanto,

$$d^3N_{v_x,v_y,v_z} = Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z. \quad (14)$$

Considerando o espaço das velocidades, com eixos definidos como  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ , a *densidade de pontos de velocidade*, ou o número de moléculas associadas com pontos em um elemento de volume, dividido pelo volume, é dada por,

$$\rho = \frac{d^3N_{v_x,v_y,v_z}}{dv_xdv_ydv_z} = Nf(v_x)f(v_y)f(v_z). \quad (15)$$

Como não há direção preferencial para as velocidades, isto é, o espaço de velocidades é isotrópico, a densidade deve ser constante em todos os pontos sobre a esfera,

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2,$$

com raio  $v$ . Então,

$$Nf(v_x)f(v_y)f(v_z) = \text{constante}, \quad (16)$$

quando,

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \text{constante}. \quad (17)$$

Essas duas equações devem ser satisfeitas ao mesmo tempo. Se (16) fosse válida sozinha, as três variáveis  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  poderiam ser consideradas independentes. A existência da equação (17), no entanto, limita os valores das variáveis, reduzindo o número de variáveis independentes para dois. Essa equação é chamada uma *equação de vínculo*.

Tomando o diferencial das equações (16) e (17),

$$\begin{aligned} f(v_y)f(v_z)\frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x}dv_x + f(v_z)f(v_x)\frac{\partial f(v_y)}{\partial v_y}dv_y + f(v_x)f(v_y)\frac{\partial f(v_z)}{\partial v_z}dv_z &= 0, \\ 2v_xdv_x + 2v_ydv_y + 2v_zdv_z &= 0, \end{aligned}$$

ou,

$$\begin{aligned} \frac{1}{f(v_x)}\frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x}dv_x + \frac{1}{f(v_y)}\frac{\partial f(v_y)}{\partial v_y}dv_y + \frac{1}{f(v_z)}\frac{\partial f(v_z)}{\partial v_z}dv_z &= 0, \\ v_xdv_x + v_ydv_y + v_zdv_z &= 0. \end{aligned}$$

Como temos apenas duas variáveis independentes, não podemos atribuir valores arbitrários às três diferenciais, mas apenas a duas delas, por exemplo,  $dv_y$  e  $dv_z$ . Portanto, multiplicamos a segunda equação por  $m\beta$ , em que  $m$  é a massa de uma molécula e  $\beta$  é uma função arbitrária desconhecida. O produto  $m\beta$  é chamado um *multiplicador indeterminado de Lagrange*. Somando as duas equações,

$$\begin{aligned} \left[ \frac{1}{f(v_x)}\frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x} + m\beta v_x \right] dv_x + \left[ \frac{1}{f(v_y)}\frac{\partial f(v_y)}{\partial v_y} + m\beta v_y \right] dv_y \\ + \left[ \frac{1}{f(v_z)}\frac{\partial f(v_z)}{\partial v_z} + m\beta v_z \right] dv_z = 0. \end{aligned}$$

Como as duas variáveis  $v_y$  e  $v_z$  são consideradas independentes, suas diferenciais são arbitrárias, e podemos atribuir a elas as variações  $dv_y = 0$  e  $dv_z = 0$ . Então o multiplicador  $m\beta$  pode ser *escolhido* de modo que,

$$\frac{1}{f(v_x)} \frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x} + m\beta v_x = 0.$$

Escolhendo  $dv_z = 0$  e  $dv_y \neq 0$ , obtemos,

$$\frac{1}{f(v_y)} \frac{\partial f(v_y)}{\partial v_y} + m\beta v_y = 0,$$

e escolhendo  $dv_y = 0$  e  $dv_z \neq 0$ ,

$$\frac{1}{f(v_z)} \frac{\partial f(v_z)}{\partial v_z} + m\beta v_z = 0.$$

Para satisfazer as três equações anteriores,  $\beta$  deve ser uma constante e  $f$  satisfaz a mesma equação diferencial para as três componentes. Considerando a componente  $x$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv_x} \ln f(v_x) &= -m\beta v_x, \\ \int d \ln f(v_x) &= -m\beta \int v_x dv_x, \\ \ln f(v_x) &= -\beta \left( \frac{1}{2} m v_x^2 \right) + \ln A, \end{aligned}$$

em que  $\ln A$  é uma constante de integração. Portanto,

$$f(v_x) = A e^{-\beta m v_x^2 / 2}, \quad (18)$$

$$f(v_y) = A e^{-\beta m v_y^2 / 2}, \quad (19)$$

$$f(v_z) = A e^{-\beta m v_z^2 / 2}. \quad (20)$$

Usando (15),

$$\rho = N A^3 e^{-\beta m (v_x^2/2 + v_y^2/2 + v_z^2/2)}, \quad (21)$$

ou,

$$\rho = N A^3 e^{-\beta m v^2 / 2}. \quad (22)$$

Voltemos por um instante para a definição de  $\rho$ ,

$$\rho = \frac{d^3 N_{v_x, v_y, v_z}}{dv_x dv_y dv_z},$$

ou o número de moléculas com componentes da velocidade no elemento de volume definido por  $dv_x$ ,  $dv_y$ ,  $dv_z$ . Mas  $\rho$  é constante em todos os pontos na casca esférica entre os raios  $v$  e  $v + dv$ , com volume  $4\pi v^2 dv$ , e que contém as velocidades de  $dN_v$  moléculas. A densidade  $\rho$  pode portanto ser expressa como,

$$\rho = \frac{dN_v}{4\pi v^2 dv}.$$

Com a equação (22) temos,

$$\frac{dN_v}{dv} = 4\pi N A^3 v^2 e^{-\beta m v^2 / 2}, \quad (23)$$

que é a equação da *distribuição de velocidades de Maxwell*, mostrada na figura 3.

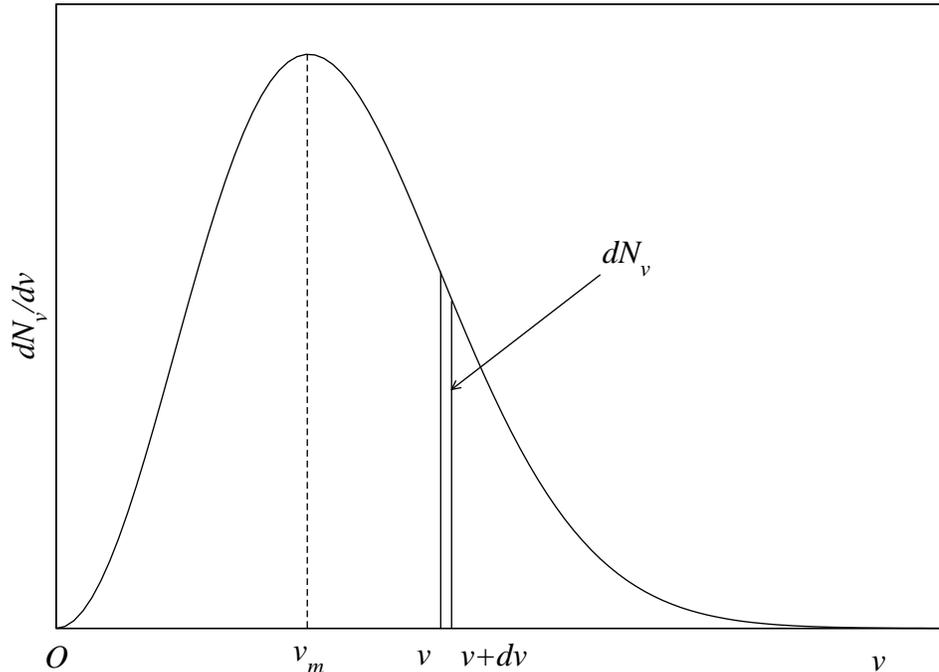


Fig. 3. A distribuição de velocidades de Maxwell.

#### 4 Velocidades de Maxwell e temperatura

Vimos que o número de moléculas  $dN_v$  com velocidades entre  $v$  e  $v + dv$  é,

$$dN_v = 4\pi N A^3 v^2 e^{-\beta m v^2 / 2} dv,$$

em que  $\beta$  é um multiplicador indeterminado e  $A$  uma constante de integração. Para determinar  $A$  basta integrar essa equação de zero a infinito. A integral do membro esquerdo é  $N$ , logo,

$$\frac{1}{4\pi A^3} = \int_0^\infty v^2 e^{-\beta m v^2/2} dv.$$

A integral do lado direito é bastante comum em física. A tabela 1 mostra algumas integrais desse tipo. No caso da expressão acima temos,

$$4\pi A^3 = \frac{4(m\beta/2)^{3/2}}{\pi^{1/2}},$$

ou,

$$A = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{1/2}. \quad (24)$$

$n$	$I_n$	$n$	$I_n$
0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$	1	$\frac{1}{2a}$
2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{a^3}{\pi}}$	3	$\frac{1}{2a^2}$
4	$\frac{8}{15}\sqrt{\frac{a^5}{\pi}}$	5	$\frac{1}{a^3}$
6	$\frac{16}{16}\sqrt{\frac{a^7}{\pi}}$	7	$\frac{3}{a^4}$

Tabela 1. Valores de  $I_n$ .

A integral  $I_n$  é definida por,

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx. \quad (25)$$

Além disso, se  $n$  é par,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = 2I_n,$$

e se  $n$  é ímpar,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = 0.$$

Para encontrarmos o significado físico do multiplicador  $\beta$ , lembramos a definição da média do quadrado das velocidades moleculares,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN_v. \quad (26)$$

Substituindo  $dN_v$ , obtemos,

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi A^3 \int_0^\infty v^4 e^{-\beta mv^2/2} dv.$$

Usando a tabela 1,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{4(m\beta/2)^{3/2}}{\pi^{1/2}} \frac{3\pi^{1/2}}{8(m\beta/2)^{3/2}} = \frac{3}{m\beta}. \quad (27)$$

A comparação da equação de estado teórica de um gás ideal, com a empírica, leva à relação,

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (28)$$

Portanto,

$$\frac{1}{2}m \frac{3}{m\beta} = \frac{3}{2}kT,$$

ou,

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (29)$$

Substituindo os valores de  $4\pi A^3$  e  $\beta$  na equação para  $dN_v$ , a equação da distribuição de velocidades de Maxwell fica na forma,

$$\frac{dN_v}{dv} = \frac{4N}{\pi^{1/2}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}. \quad (30)$$

Essa função é mostrada na figura 4 para três temperaturas diferentes. Quanto maior a temperatura, maior o domínio de valores da velocidade. A equação de Maxwell para distribuição de velocidades moleculares tem sido verificada experimentalmente, de forma direta e indireta.

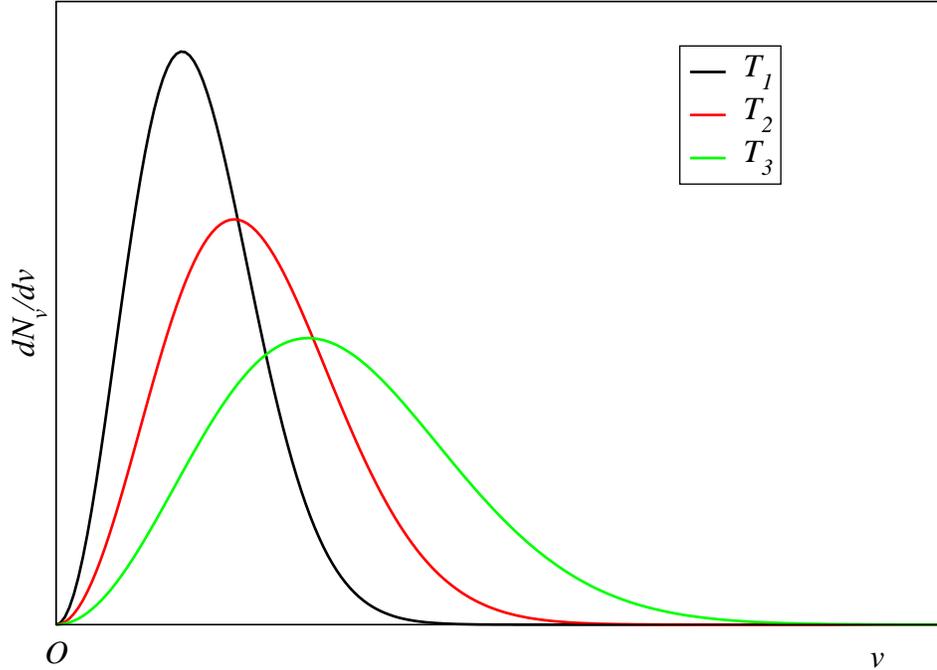


Fig. 4. A distribuição de velocidades de Maxwell, com  $T_3 > T_2 > T_1$ .

## 5 A equipartição da energia

Um dos resultados mais importantes da teoria cinética elementar, e um que temos usado bastante, é a relação comparando a equação de estado teórica de gás ideal com a equação empírica,

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (31)$$

Como,

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, \\ \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m \langle v_z^2 \rangle .$$

As direções  $x$ ,  $y$ ,  $z$  são equivalentes, logo,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle, \\ \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = 3 \frac{1}{2}m \langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{2}kT .$$

Portanto,

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}m \langle v_x^2 \rangle &= \frac{1}{2}kT, \\ \frac{1}{2}m \langle v_y^2 \rangle &= \frac{1}{2}kT, \\ \frac{1}{2}m \langle v_z^2 \rangle &= \frac{1}{2}kT,\end{aligned}$$

Em palavras, a energia cinética média associada com cada grau de liberdade translacional é  $kT/2$ .

As moléculas consideradas até agora são esfericamente simétricas, rígidas, capazes de possuir movimento translacional apenas. Moléculas reais, no entanto, não são esféricas nem rígidas, e foi descoberto, principalmente por métodos espectrópicos, girar em torno de dois ou três eixos, e vibrar com muitas frequências diferentes. Uma molécula como  $CO$ , possui três graus de liberdade translacional, dois graus de liberdade rotacional e, para temperaturas moderadas, uma frequência de vibração. Sua energia  $\epsilon$  pode ser escrita como,

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_A\omega_A^2 + \frac{1}{2}I_B\omega_B^2 + \frac{1}{2}m\omega_\xi^2 + \frac{1}{2}k\xi^2,$$

em que  $I_A$  e  $I_B$  são momentos de inércia com referência aos eixos  $A$  e  $B$ , sobre os quais a molécula gira com velocidades angulares  $\omega_A$  e  $\omega_B$ , respectivamente,  $\xi$  é o deslocamento dos átomos  $C$  e  $O$  da sua separação de equilíbrio, e  $\omega_\xi$  é a derivada desse deslocamento com respeito ao tempo. Os outros dois termos representam a contribuição para a energia de uma frequência de vibração. A expressão para  $\epsilon$  contém apenas quadrados de quantidades independentes. Não há termos lineares, nem produtos cruzados.

Vimos que, no equilíbrio, a energia média associada com cada um dos três termos translacionais é  $kT/2$ . Pelos métodos da mecânica estatística clássica, um teorema conhecido como *princípio da equipartição da energia* pode ser provado, que afirma que a energia média associada com qualquer termo quadrado na energia de uma molécula é  $kT/2$ . Segue que, para cada grau de liberdade de translação ou rotação, a molécula possui energia média  $kT/2$ , mas para cada frequência de vibração a energia média é  $kT$ , pois cada vibração é representada por dois termos quadrados.

Um gás monoatômico ideal possui somente três graus de liberdade translacionais, logo um mol de moléculas terá energia  $u$  dada por,

$$u = N_a \left( \frac{3}{2}kT \right) = \frac{3}{2}RT,$$

e,

$$c_V = \frac{du}{dT} = \frac{3}{2}R.$$

Como  $c_p = c_V + R$ ,  $c_p = \frac{5}{2}R$  e  $\gamma = 5/2$ . Os cálculos estão de acordo com os resultados experimentais.

Os gases diatômicos, como  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$  e  $CO$ , na vizinhança da temperatura ambiente, em que há rotação mas não vibração, possuem dois graus de liberdade rotacionais. A energia molar é então,

$$u = \frac{5}{2}RT,$$

e,

$$c_V = \frac{5}{2}R, \quad c_p = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{7}{5},$$

também em concordância com os resultados experimentais.

Para moléculas poliatômicas que vibram facilmente com muitas frequências, seja  $q$ , o princípio da equipartição da energia nos dá,

$$u = (3 + q)RT,$$

e,

$$c_V = (3 + q)R, \quad c_p = (4 + q)R, \quad \gamma = \frac{4 + q}{3 + q}.$$

Se  $q$  é grande,  $\gamma$  é aproximadamente um. Esse resultado está em *completa discordância* com o experimento. Os calores específicos dessas moléculas não são constantes, variando com a temperatura, e  $\gamma$  não é próximo de um.

Quando o princípio da equipartição da energia é aplicado a sólidos e líquidos, a discordância é ainda pior. e o princípio deve ser abandonado em favor da teoria quântica.