

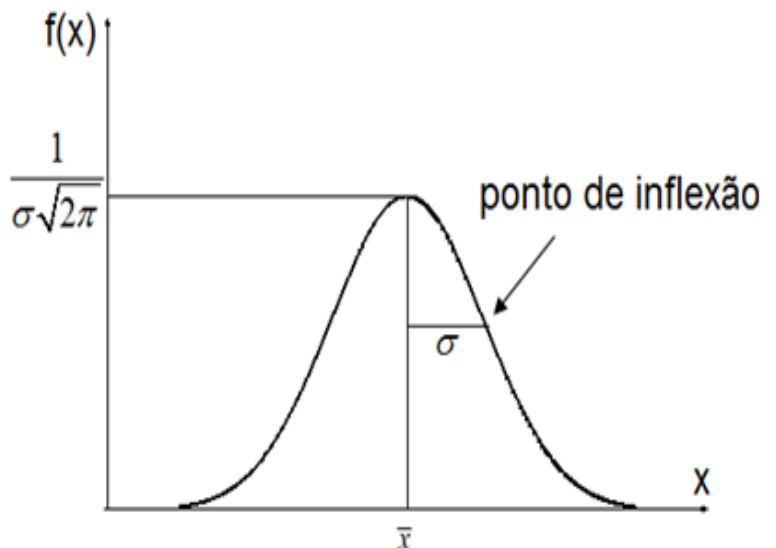
## Termo-Estatística – Licenciatura: 10ª Aula (05/04/2013)

Prof. Alvaro Vannucci

► **RELEMBRANDO**, da última aula:

► **Distribuição** de Densidade de Probabilidade de **Gauss** (ou Distribuição Normal):

$$f_{\text{Gauss}}(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} dx$$



► faremos hoje uma rápida **revisão** sobre alguns pontos da **Termodinâmica**:

► **Conceitos** de **calor** e **temperatura** envolvendo certo corpo:

- Calor**: envolve a **energia** que pode ser trocada com o ambiente.
- Temperatura**: quantifica o **grau** de **agitação térmica** das suas moléculas.

► De forma que:  $dQ = mcdT = CdT$  ou  $dQ = Ldm$  ; onde:

**m** é a massa do corpo ; **c** é o calor específico; **C** é a capacidade térmica;  
e **L** o calor latente.

- ▶ Lembrando também da Lei dos Gases ideais:

$$PV = nRT = NkT$$
 ; onde:

$n$  é o número de moles;  $R$  é a constante universal dos gases ideais;  $N$  é o número de moléculas; e  $k$  a constante de Boltzmann.

- ▶ Sendo:  $k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  ; onde  $N_A$  é o número de Avogadro.

- ▶ Note que, diferenciando:  $PdV + VdP = Nk dT$

- ▶ **1ª Lei da Termodinâmica:**  $\Delta U = Q - W$ , sendo:  $\Delta U$  é a variação da energia interna;  $Q$  é o calor trocado e  $W$  o trabalho realizado.

- ▶ Em termos **infinitesimais**:

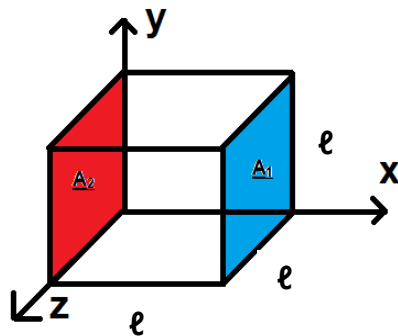
$$dU = dQ - dW$$
 (o mais correto seria escrever  $dU = \delta Q - \delta W$  para indicar que se tratam de diferenciais inexatas)

- ▶ Onde: 
$$\begin{cases} dW = PdV & \Leftrightarrow & W = \int PdV \\ dU = C_V dT, & \text{sendo que } C_P - C_V = R \text{ e } \gamma = \frac{C_P}{C_V} \end{cases}$$

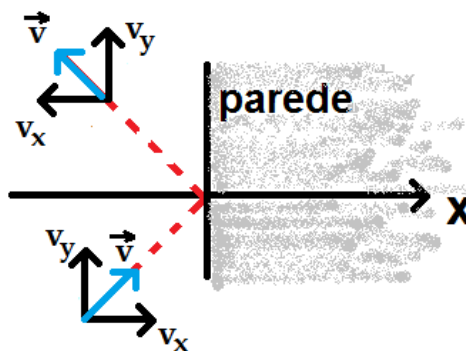
- ▶ Para o cálculo da variação da **Entropia**:  $dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ}{T}$

- ▶ Vejamos agora como a Teoria Cinética (abordagem microscópica) nos possibilita a obtenção dos parâmetros macroscópicos de um sistema.

► Vamos inicialmente considerar um **recipiente cúbico** (de lados  $\ell$ ) com gás no seu interior:



► Uma molécula do gás com velocidade  $\vec{v} = v_x \hat{x} + v_y \hat{y} + v_z \hat{z}$ , ao **colidir inelasticamente** com a parede **A<sub>1</sub>**, por exemplo, sofre uma **inversão** na componente  $\underline{v}_x$  ( $\underline{v}_y$  e  $\underline{v}_z$  mantêm-se inalteradas).



► Consequentemente, ocorre uma variação de **momento linear** da molécula:

$\Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = m v_x (-\hat{x}) - m v_x (\hat{x}) = -2m v_x \hat{x}$  ; que é **transferido à parede** do recipiente.

► De forma que esta transferência de momento linear à parede (**A<sub>1</sub>**) será:

$$\underline{\Delta p_{parede} = +2m v_x \hat{x}}$$

► Após colidir com a parede **A<sub>1</sub>** a molécula colide com a parede **A<sub>2</sub>** e volta a colidir novamente com a **A<sub>1</sub>** após um intervalo de tempo (**entre duas colisões sucessivas** com **A<sub>1</sub>**) que é dado por:

$$\Delta t = 2t = 2 \frac{\ell}{v_x}$$

► Mas também, ao transferir momento  $\Delta p$  à parede, a molécula imprime nela

uma força  $F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$

► Conseqüentemente, a parede ( $A_1$ ) sofre uma **pressão**:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{\ell^2} \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{\ell^2} \cancel{\ell} m v_x \frac{v_x}{\cancel{\ell}} = \frac{m v_x^2}{\ell^3} \quad (\text{pressão exercida por uma molécula})$$

► Considerando a pressão exercida pelas  $N$  moléculas do gás:

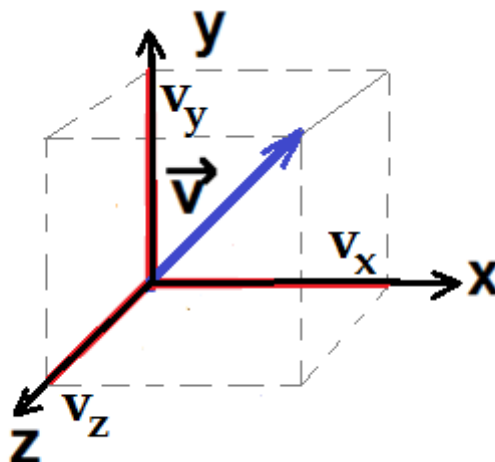
$$P = \frac{m}{\ell^3} (v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + v_{x_3}^2 + \dots + v_{x_N}^2) = \frac{m}{\ell^3} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2$$

► Multiplicando e dividindo por  $N$ :  $P = \underbrace{\frac{mN}{\ell^3}}_{\text{densidade } \rho} \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2}_{\overline{v_x^2}}$

$$\therefore \boxed{P = \rho \overline{v_x^2}} \equiv \text{pressão sobre cada uma das paredes do recipiente}$$

► Agora, **para cada molécula** temos  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ; e como **não há direção privilegiada**, então, na **média**:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$



► De forma que:  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} \Rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$

► Substituindo na equação anterior da **pressão**, temos que:

$$P = \frac{\rho}{3}\overline{v^2} \equiv \text{pressão em qualquer uma das paredes e, portanto, pressão do gás!}$$

► Ou seja, se soubermos a **densidade** de um gás contido em um recipiente e a sua **pressão**, então podemos calcular:

$$\overline{v^2} = \frac{3P}{\rho} \Rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = v_{qm} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} \equiv \text{velocidade quadrática média}$$

► De onde concluímos que a grandeza macroscópica “*pressão de um gás*” envolve uma **média das velocidades ao quadrado** das suas moléculas.

► Podemos também, deste resultado, realizar uma interpretação cinética da **temperatura** do gás.

► Multiplicando a equação da pressão pelo volume ocupado pelo gás:

$$PV = \frac{1}{3}\rho V\overline{v^2} \Rightarrow PV = \frac{1}{3}nM_M\overline{v^2} = \left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{1}{2}nM_M\overline{v^2}\right) = nRT; \text{ onde usamos que}$$

$\rho V = \text{massa total do gás} = (n)(M_M)$ , sendo  $n$  o número de moles e  $M_M$  a massa molar (kg/nº de moles)

► Então, da última igualdade:  $\frac{1}{2}M_M\overline{v^2} = \frac{3}{2}RT \equiv \text{energia cinética total de}$

translação devido a 1 mol do gás. Então:  $\sqrt{\overline{v^2}} = v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M_M}}$

► Agora, dividindo esta equação pelo número de Avogadro ( $N_A$ ):

$$\frac{1}{2}\frac{M_M}{N_A}\overline{v^2} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T \Rightarrow \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT \equiv \text{energia cinética (térmica) média (de}$$



translação) de **cada molécula**

$$\sqrt{\overline{v^2}} = v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} ; \text{ onde usamos que } M_M/N_A \equiv \text{ massa}$$

$m$  de cada molécula e  $R/N_A \equiv$  constante  $K$  de Boltzmann

► Ou seja:  $\overline{E_c} = \frac{3}{2} kT$ ; para **cada molécula**; De onde vemos que a **temperatura** do gás está, de fato, relacionada com o grau de agitação molecular.

► Uma observação interessante. Das equações obtidas acima:

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{mN}{l^3} \overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{mN}{V} \overline{v^2} \\ \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow m \overline{v^2} = 3kT \end{array} \right.$$

► Então:  $P = \frac{1}{3} \frac{mN}{V} \frac{3kT}{m} = \frac{N}{3V} 3kT \Rightarrow \boxed{PV = nKT}$ , como já conhecíamos.

► Finalmente, da relação  $\overline{E_c} = \frac{3}{2} kT$  pudemos, no curso passado, enunciar o “**Teorema da Equipartição de Energia**”, o qual estabelece que “**cada grau de liberdade** (de cada partícula) contribui com  $\frac{1}{2} kT$  para a energia térmica (energia cinética) do sistema”.

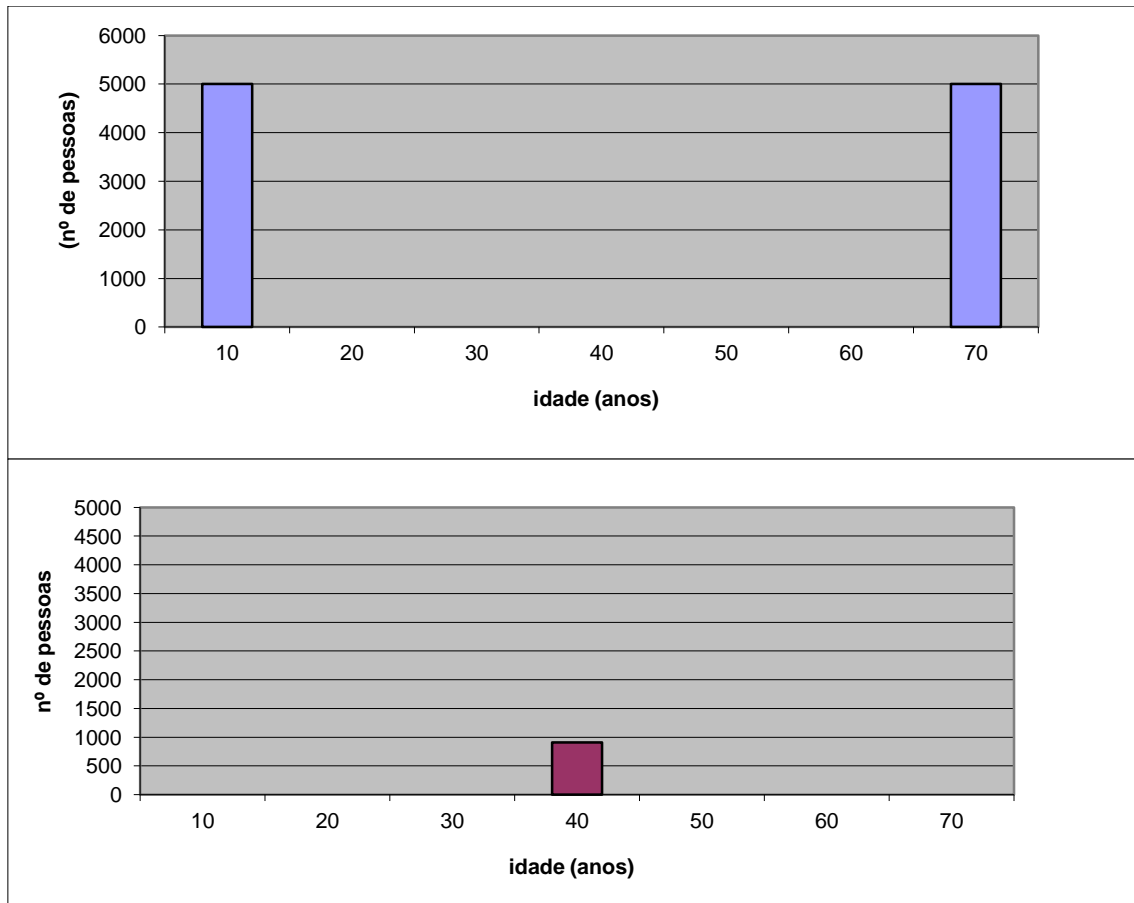
► Através destes cálculos realizados constatamos que a determinação da média da velocidade (ao quadrado e, portanto, a  $E_{cinética}$ ) das moléculas, nos levou a resultados interessantes.

► No entanto, apenas o cálculo da média pode não oferecer todas as informações possíveis sobre os sistemas.

► Para exemplificar isto, supor que uma companhia de seguros deseja ter informações sobre a taxa de mortalidade envolvendo 2 grupos com 10.000 pessoas cada, sendo que:

- (i) no 1º grupo, 50% das pessoas tem entre 9 e 11 anos de idade e 50% delas tem entre 69 e 71 anos de idade;
- (ii) no 2º grupo há igual número de pessoas com 35, 36, 37, ..., 45 anos de idade.

► Construindo **histogramas** correspondentes:



- Observe que apesar da média de idades dos grupos ser a **mesma**, certamente a taxa de mortalidade do 1º grupo será **bem maior** que no 2º.
- Desta forma, no caso de **sistemas com um grande número de elementos** (no nosso caso, partículas de um gás ideal), **conhecer** a “**função distribuição**” apropriada é muito importante.
- No início da 2ª metade do século XIX (1859) James Clerk Maxwell divulgou estudos sobre como se distribuíam os módulos das velocidades das moléculas de um gás, em equilíbrio térmico; e que posteriormente foram solidificadas por Ludwig Boltzmann.
- Abordaremos este assunto em detalhe na próxima aula.