

TEORIA CINÉTICA DA MATÉRIA

INÍCIO: Matéria é formada por partículas minúsculas
→ átomos → Demócrito em 450 a.c;

- Em 1662 – Robert Boyle mostrou que $pV = \text{cte}$ $p/T = \text{cte}$;
- Em 1687 – Newton deduziu a Lei de Boyle, baseando-se : GÁS → CONSISTE DE PARTÍCULAS RÍGIDAS → QUE SE REPELEM UMA AS OUTRAS $C/F \propto (1/r)$;
- Em 1738 – Bernoulli – modelo cinético, deduziu matematicamente a Lei de Boyle;
- No século XIX – a Lei de Proust – Lei das proporções – elementos/compostos químicos se combinam proporcionalmente pelo peso da cada um
- Em 1808 – Dalton – elemento- átomos idênticos indestrutíveis;
- Gay-Lussac – Lei dos volumes
 $A+B \rightarrow AxBy$, onde : $\frac{V_A}{V_B} = \frac{x}{y}$

1811 – Físico Amadeo Avogadro

Hipóteses de Avogadro

1. As partículas de um gás são pequenas comparadas com as distâncias entre elas;
2. As partículas dos elementos consistem, às vezes, de dois ou mais átomos unidos → MOLÉCULAS;
3. Volumes iguais de gases em temperatura e pressão constantes contêm números iguais de moléculas.

Avogadro



Conseguiu determinar a composição das moléculas de um gás



Como o H_2 e o O_2 , que contêm dois átomos

Por quê o oxigênio não formava o O_3 ou O_4 ?
– regras de seleções da Mecânica Quântica

Não sabia da ordem de grandeza do número de moléculas em um dado volume de gás

Loschmidt → 1865 → calculou:
O NÚMERO DE AVOGADRO

O NÚMERO DE AVOGADRO

Avogadro → escala de pesos atômicos relativos;

H → mais leve → peso unitário;

Outros elementos → foram atribuídos pesos relacionados com o H.

**NÚMERO DE AVOGADRO – DEFINIÇÃO:
NÚMERO DE ÁTOMOS NECESSÁRIOS PARA
COMPOR UMA PORÇÃO DE UM ELEMENTO
QUE FOSSE IGUAL AO PESO ATÔMICO DESSE
ELEMENTO TOMADO EM GRAMAS**

A hipótese básica de atribuição de pesos relativos foi mudado do H para o O e depois para o C

NA átomos ou moléculas de uma substância são chamados de um mol de uma substância, dado por massa ou número de partículas

1 mol de átomos de H = 1,0079g

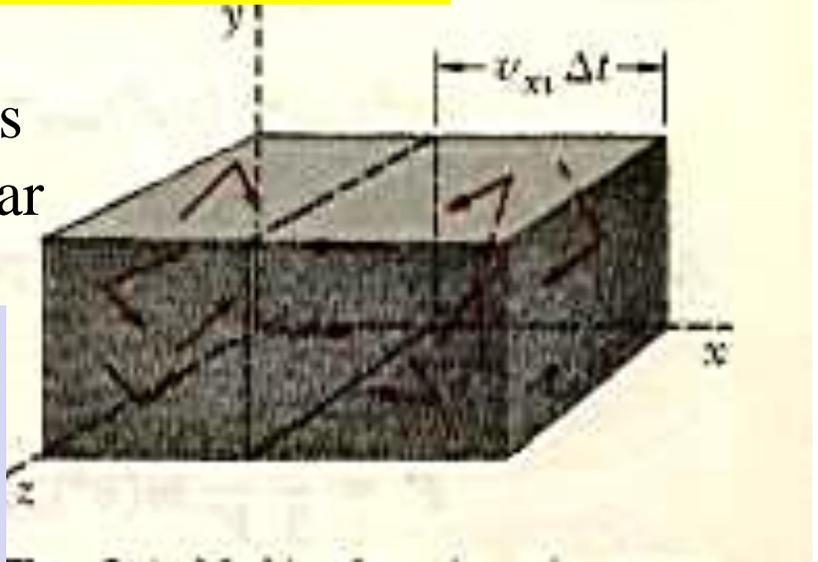
1 mol de moléculas de H₂ = 2,0158g

$NA = 6,022 \times 10^{23}$  1 MOL

A PRESSÃO DE UM GÁS

Moléculas de um gás
numa caixa retangular

Gás exerce pressão
sobre o recipiente:
Moléculas do gás
colidem com as
paredes



v_{xi} - componente de velocidade de
uma molécula;

Δt - intervalo de um choque da
molécula com a parede da face direita
para uma distância $v_{xi}\Delta t$

$F=(\Delta p/\Delta t)$, exercida
pelo gás nas paredes

1. Gás com N moléculas que colidem elasticamente entre si e com as paredes do recipiente;
2. As moléculas estão separadas por distâncias grandes comparadas com seus diâmetros e não exercem forças entre si, exceto quando colidem;
3. Na ausência de forças externas, não há posição preferencial para uma molécula dentro do recipiente nem direção preferencial para o vetor velocidade.

Teorema de Equipartição e Capacidades Caloríficas de Gases e de Sólidos

Dado que: $\overline{E_k} = (3/2)kT/\text{molécula}$ ou $(3/2)RT/\text{mol}$

Pode ser reescrita:

$$\overline{E_k} = \left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{med} = \left(\frac{1}{2}mv_x^2\right)_{med} + \left(\frac{1}{2}mv_y^2\right)_{med} + \left(\frac{1}{2}mv_z^2\right)_{med}$$

Em equilíbrio E_k repartida igualmente entre os três termos

$$\left(\frac{1}{2}mv_x^2\right)_{med}, \left(\frac{1}{2}mv_y^2\right)_{med}, \left(\frac{1}{2}mv_z^2\right)_{med}$$

A repartição de energia \rightarrow Teorema de Equipartição

Em equilíbrio a cada grau de liberdade está associada uma energia média de $(1/2)kT/\text{molécula}$

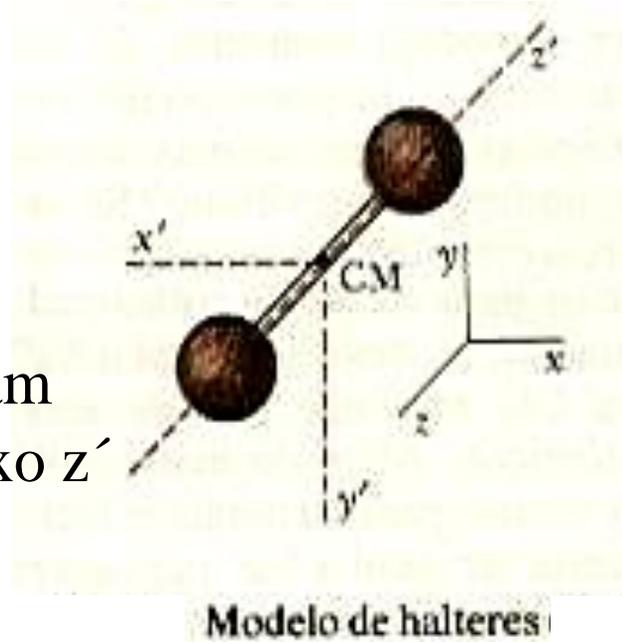
- Translacional;
- Rotacional;
- Vibracional.

Modelo de halteres rígido → molécula diatômica

Movimento de translação
em x, y e z

Movimento de rotação:

Ao redor de x' e y' que passam pelo centro de massa e \perp ao eixo z' que une os dois átomos



A rotação no eixo z' do halteres é excluída pois admite-se que: Átomos são pontos e o momento de inércia em torno de z' é zero.

Portanto:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_{x'}w_x'^2 + \frac{1}{2}I_{y'}w_y'^2$$

Onde: $I_{x'}$ e $I_{y'}$ são momentos de inércia em relação aos eixos x' e y'

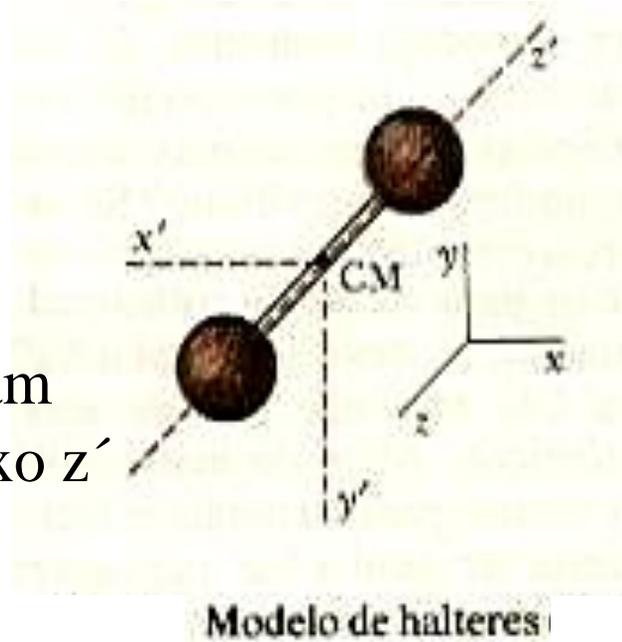
Molécula diatômica tem 3 graus de liberdade translacional e 2 graus de liberdade rotacionais

Modelo de halteres rígido → molécula diatômica

Movimento de translação
em x, y e z

Movimento de rotação:

Ao redor de x' e y' que passam
pelo centro de massa e \perp ao eixo z'
que une os dois átomos



Molécula diatômica tem 3 graus de liberdade
translacional e 2 graus de liberdade rotacionais

$$\overline{E_k} = \frac{5}{2} KT / \text{Molécula}$$

A energia por mol: $\frac{5}{2} N_A KT = \frac{5}{2} RT$

Capacidade Calorífica molar para Volume Constante

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

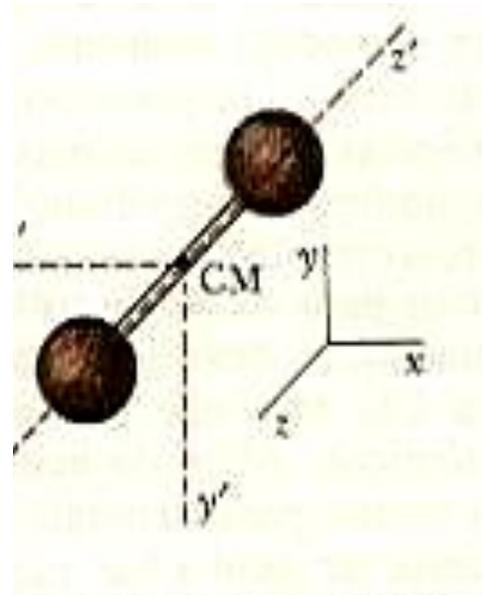
Modelo de halteres rígido → molécula diatômica

Tabela 2.1 Capacidades caloríficas molares
gases a 15°C e 1 atm

Gás	C_v (cal/mol-grau)	C_v/R
Ar	2,98	1,50
He	2,98	1,50
CO	4,94	2,49
H ₂	4,87	2,45
HCl	5,11	2,57
N ₂	4,93	2,49
NO	5,00	2,51
O ₂	5,04	2,54
Cl ₂	5,93	2,98
CO ₂	6,75	3,40
CS ₂	9,77	4,92
H ₂ S	6,08	3,06
N ₂ O	6,81	3,42
SO ₂	7,49	3,76

$$R = 1,987 \text{ cal/mol-grau}$$

Extraído de J. R. Partington e W. G. Shilling, *The Specific Heats of Gases*, Londres: Ernest Benn, Ltd., 1924.



Modelo de halteres

Molécula diatômica tem 3 graus de liberdade translacional e 2 graus de liberdade rotacionais

$$\overline{E_k} = \frac{5}{2} KT / \text{Molécula}$$

A energia por mol: $\frac{5}{2} N_A KT = \frac{5}{2} RT$

Capacidade Calorífica molar para Volume Constante

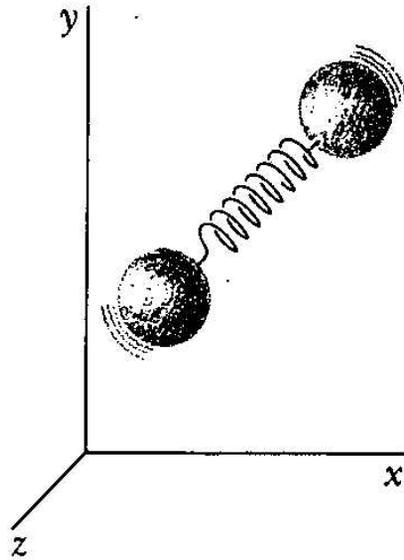
$$C_V = \frac{5}{2} R$$

Em 1880 - Clausius observou que os gases N₂ e O₂ apresentavam $C_v = 2,5R$, portanto, gases diatômicos

Molécula diatômica não rígida



Átomos podem vibrar:
linha de separação = “mola”



Modelo de halteres não-rígido de moléculas diatômicas de um gás ainda na forma de halteres. Pode efetuar translações, rotações e vibrações.

Vibração adiciona 2 termos quadráticos a mais à energia:

Energia potencial $\propto (r - r_0)^2$

Energia cinética $\propto \left(\frac{dr}{dt}\right)^2$

Onde: r é a separação dos átomos que apresenta um valor r_0 na posição de equilíbrio

- Translacional – 3 graus - $(3/2)kT$ /molécula;
- Rotacional – 2 graus - $(2/2)kT$ /molécula;
- Vibracional – 2 graus - $(2/2)kT$ /molécula.

$$\overline{E_k} = \frac{7}{2}KT / \text{Molécula} \quad \longrightarrow \quad C_V = \frac{7}{2}R$$

Para:

$$\overline{E_k} = \frac{7}{2}KT/\text{Molécula} \longrightarrow C_V = \frac{7}{2}R$$

Não existe valor na tabela abaixo

Capacidades caloríficas molares
de alguns gases a 15°C e 1 atm

Gás	C_v (cal/mol-grau)	C_v/R
Ar	2,98	1,50
He	2,98	1,50
CO	4,94	2,49
H ₂	4,87	2,45
HCl	5,11	2,57
N ₂	4,93	2,49
NO	5,00	2,51
O ₂	5,04	2,54
Cl ₂	5,93	2,98
CO ₂	6,75	3,40
CS ₂	9,77	4,92
H ₂ S	6,08	3,06
N ₂ O	6,81	3,42
SO ₂	7,49	3,76

$$R = 1,987 \text{ cal/mol-grau}$$

Extraído de J. R. Partington e W. G. Shilling, *The Specific Heats of Gases*, Londres: Ernest Benn, Ltd., 1924.

Moléculas diatômicas são halteres rígidos!

E o Cl₂ ? – (C_v/R) em torno de 3,0

Se os átomos não são pontuais, os momentos de inércia em relação à linha que une os átomos não se anulam, assim poderia existir três termos rotacionais e a energia seria $(6/2)KT/\text{molécula}$

3 graus de liberdade translacionais

2 graus de liberdade rotacionais

2 graus de liberdade vibracionais

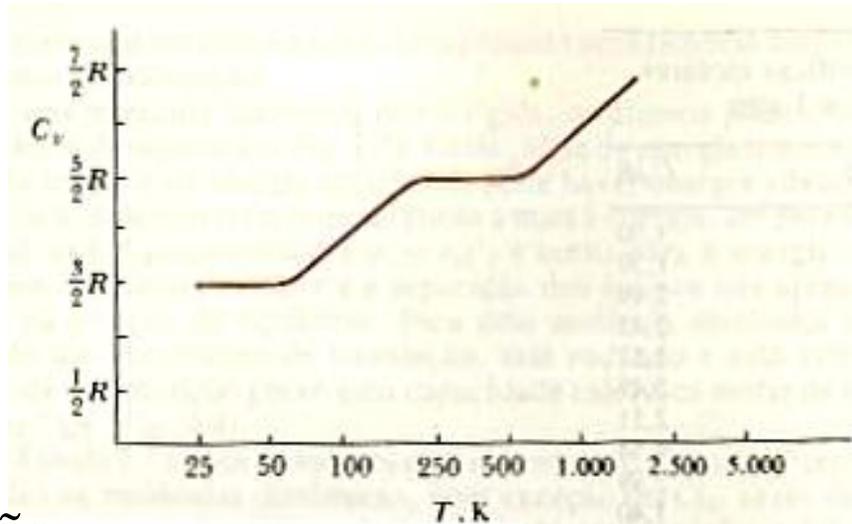
	$\frac{1}{2}mv_x^2$	+	$\frac{1}{2}mv_y^2$	+	$\frac{1}{2}mv_z^2$	+		$\frac{1}{2}mv_x^2$	+	$\frac{1}{2}mv_y^2$	+	$\frac{1}{2}I\omega_1^2$	+		$\frac{1}{2}mv_x^2$	+	$\frac{1}{2}mv_y^2$	+	$\frac{1}{2}mv_z^2$	+	$\frac{1}{2}I\omega_2^2$	+		$\frac{1}{2}m\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2$	+		$\frac{1}{2}K(r - r_0)^2$	=	$\frac{7}{2}kT$
$\frac{1}{2}kT$			$\frac{1}{2}kT$		$\frac{1}{2}kT$		$\frac{1}{2}kT$					$\frac{1}{2}kT$		$\frac{1}{2}kT$								$\frac{1}{2}kT$		$\frac{1}{2}kT$		$\frac{1}{2}kT$			

O caso da molécula de H₂

C_V não é constante

$$C_V = C_V(T)$$

Que é contrário ao
teorema de equipartição



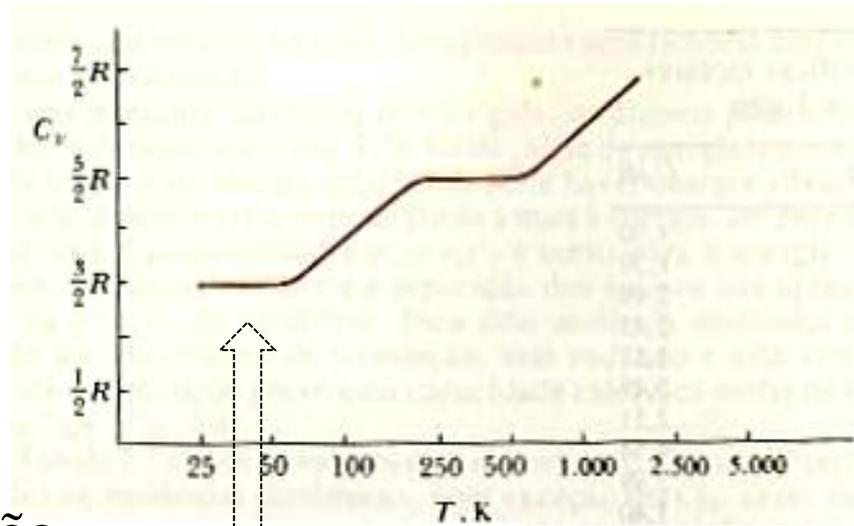
O caso da molécula de H₂

C_V não é constante

$$C_V = C_V(T)$$

Que é contrário ao teorema de equipartição

• Translacional – 3 graus



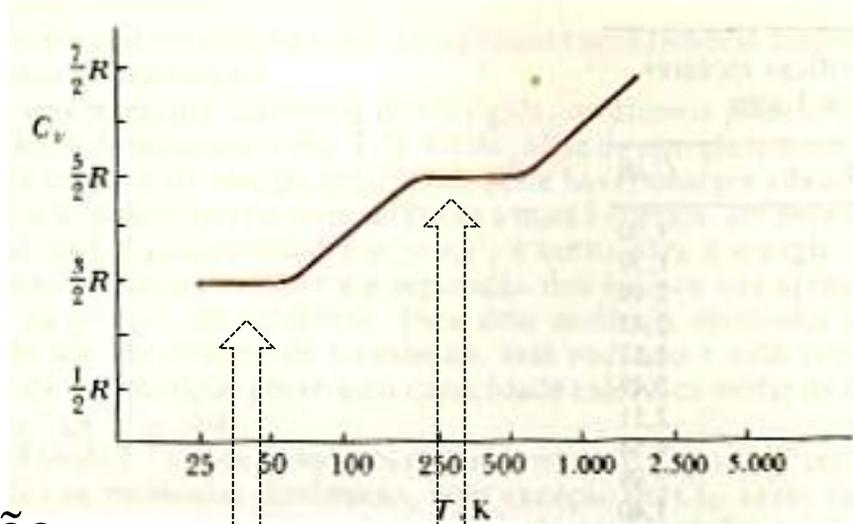
$$C_V = \frac{3}{2}R$$

O caso da molécula de H2

C_V não é constante

$$C_V = C_V(T)$$

Que é contrário ao teorema de equipartição



• Translacional – 3 graus

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

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

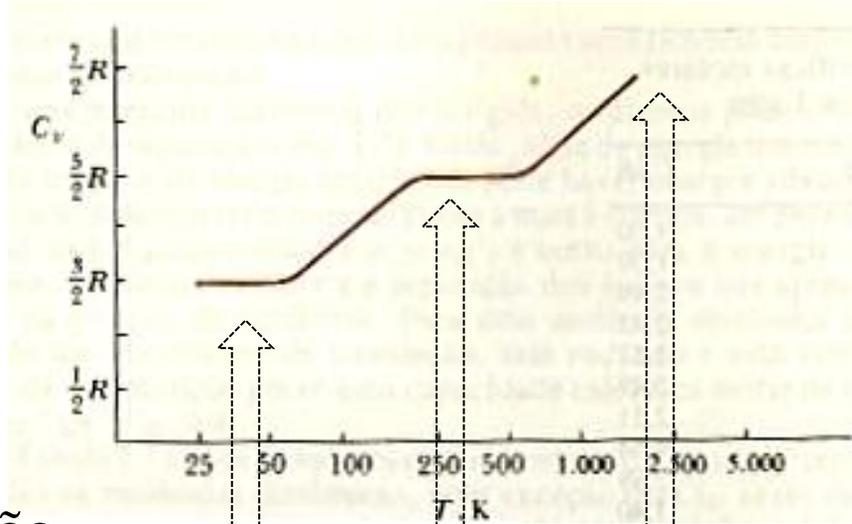
• Translacional – 3 graus
• Rotacional – 2 graus

O caso da molécula de H₂

C_V não é constante

$$C_V = C_V(T)$$

Que é contrário ao teorema de equipartição



• Translacional – 3 graus

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

• Translacional – 3 graus
• Rotacional – 2 graus

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

• Translacional – 3 graus
• Rotacional – 2 graus
• Vibracional – 2 graus

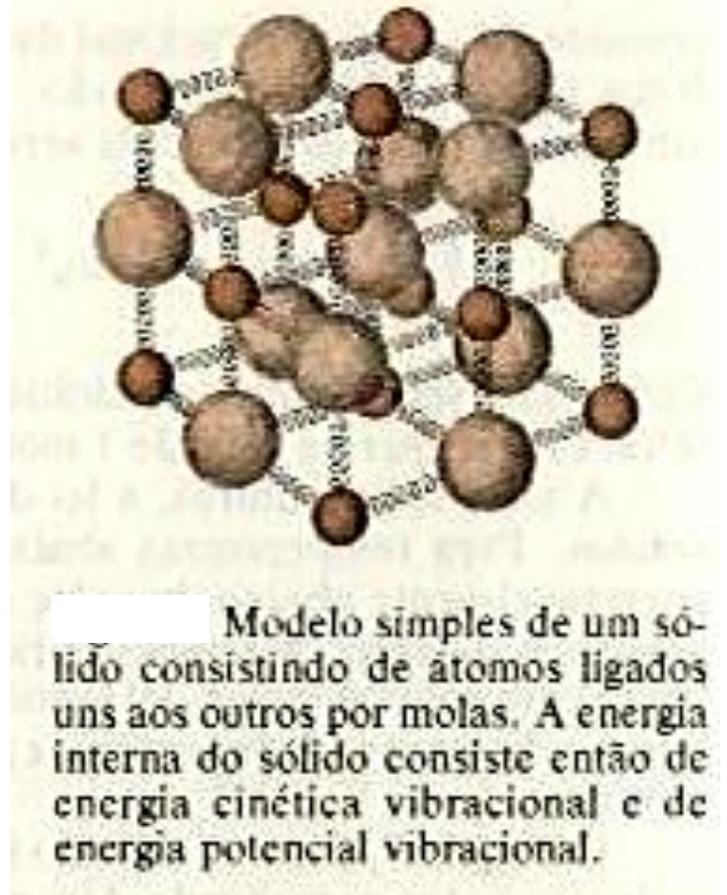
$$C_V = \frac{7}{2}R$$

Lei de Dulong- Petit
1819

Capacidade calorífica
dos sólidos

$$C_V \approx 3R$$

Teorema de equipartição
p/ sólidos



Energia interna de um sólido consiste da
energia vibracional das moléculas

$$E = \frac{1}{2}mv^2_x + \frac{1}{2}mv^2_y + \frac{1}{2}mv^2_z +$$
$$\frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$$

SEIS TERMOS
DE LIBERDADE

Onde: k_x, k_y, k_z são as constantes de molas das direções x,y,z

$$E = 6 (1/2)KT \text{ ou } E = 3N_A KT = 3RT \longrightarrow C_V = 3R$$

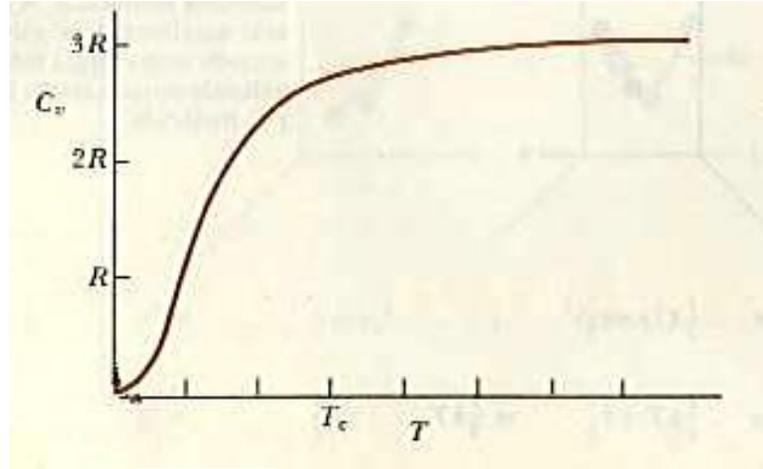
$$E = 6 \left(\frac{1}{2} \right) KT \text{ ou } E = 3N_A KT = 3RT$$



$$C_V = 3R \text{ ? não}$$



$$C_V = C_V(T)$$



Dependência com a temperatura da capacidade calorífica molar de sólidos. Para altas temperaturas, C_v vale $3R$, de acordo com o teorema da equipartição. Para baixas temperaturas, C_v se aproxima de zero. A temperatura crítica para a qual C_v se torna aproximadamente $3R$ é diferente para sólidos diferentes.

p/ $T \uparrow$ - todos os sólidos obedecem a lei de Dulong-Petiti

$$p/ T \downarrow < T_{\text{CRÍTICA}} \rightarrow C_V \ll 3R \rightarrow C_V \rightarrow 0 \text{ para } T \rightarrow 0$$



É característica do sólido

p/ chumbo (sólido mole) – $T_{\text{CRÍTICA}}$ é mais baixa do que para sólidos duros (diamante)

Valores de C_V para metais e isolantes praticamente iguais

FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO discreta

Professor dê um questionário com 25 pontos para N estudantes.

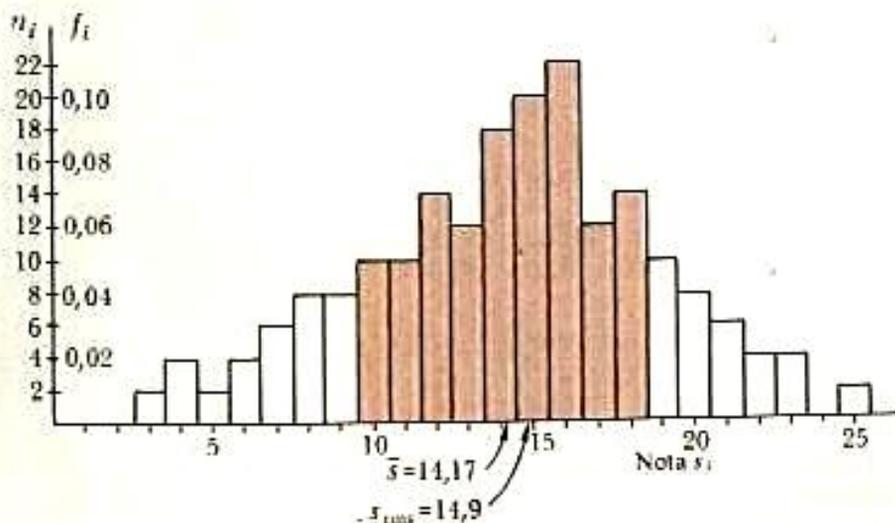
Faz a distribuição de notas de 0 a 25

Descrição completa:

- n_i alunos receberam a nota S_i e $0 \leq S_i \leq 25$;
- $f_i = \frac{n_i}{N}$ – fração de alunos que obteve a nota S_i ;
- Tanto n_i quanto f_i que dependem da variável S_i são chamadas funções distribuição.
- Note que:
$$\sum_i f_i = \sum_i \frac{n_i}{N} = \frac{1}{N} \sum_i n_i$$

E como:
$$\sum_i n_i = N \rightarrow \sum_i f_i = 1$$

Condição de normalização



- Nota média: as notas são somadas e o resultado é dividido por N;
- Como cada nota S_i foi obtida para $n_i = N f_i$ estudantes. Assim:

$$\bar{S} = \frac{1}{N} \sum S_i n_i = \sum_i S_i f_i - \text{média ou valor médio}$$

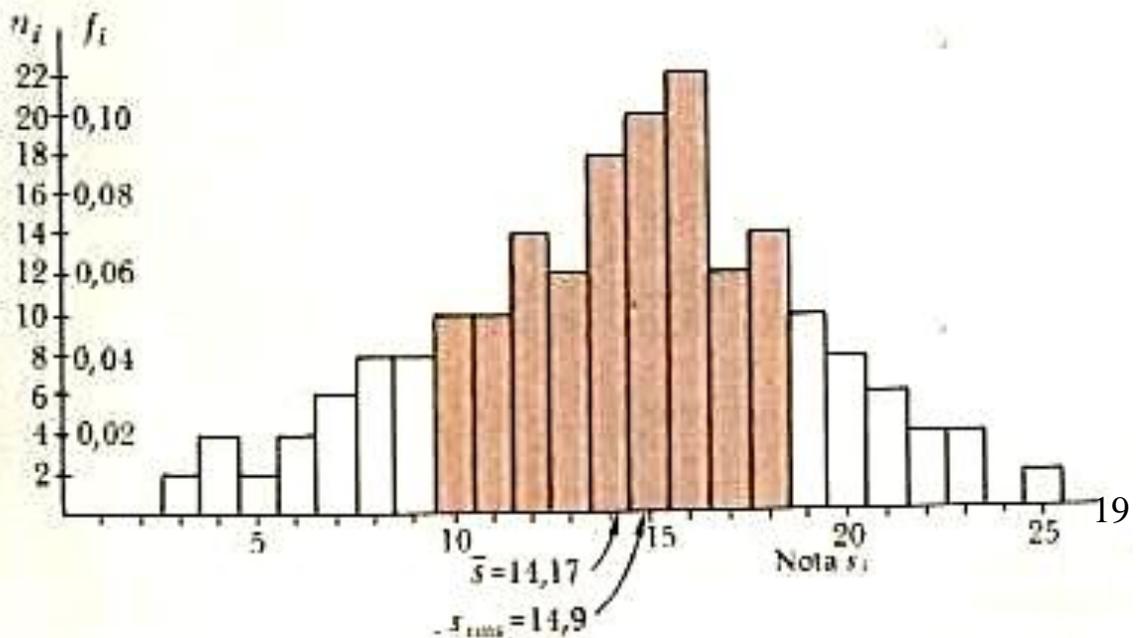
Para qualquer função $g(S)$, a média é definida por:

$$\overline{g(S)} = \sum_i g(S_i) f_i$$

A nota quadrática média: $\overline{S^2} = \sum_i S_i^2 f_i$

$$\text{Desvio padrão: } \sigma = \sqrt{(\overline{S^2} - \bar{S}^2)}$$

Poucos valores de S_i são diferentes de \bar{S} por mais de um ou mais múltiplos de σ

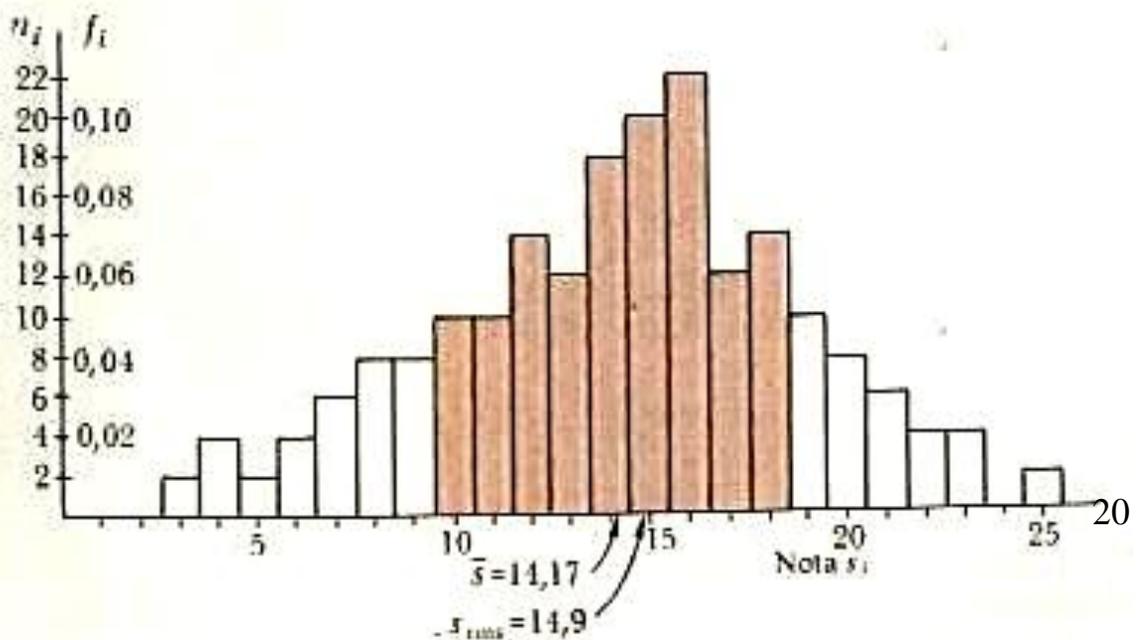


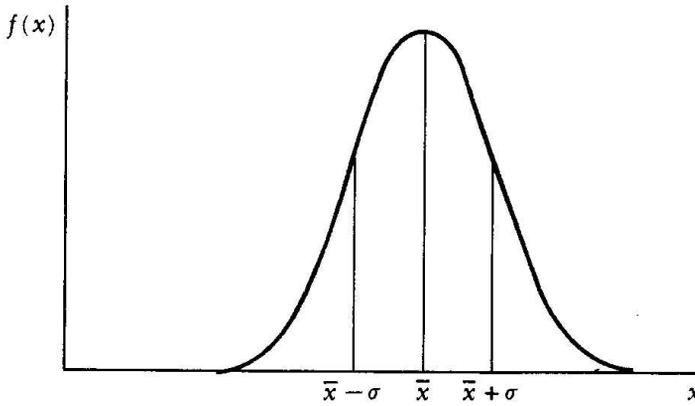
$$S_{\text{maximo}} = S_m = 16; \bar{S} = 14,17; \sigma = 4,6$$

66% das notas para esta distribuição estão dentro de:

$$\bar{S} \pm \sigma = 14,17 \pm 4,6$$

Poucos valores de S_i são diferentes de \bar{S} por mais de um ou mais múltiplos de σ





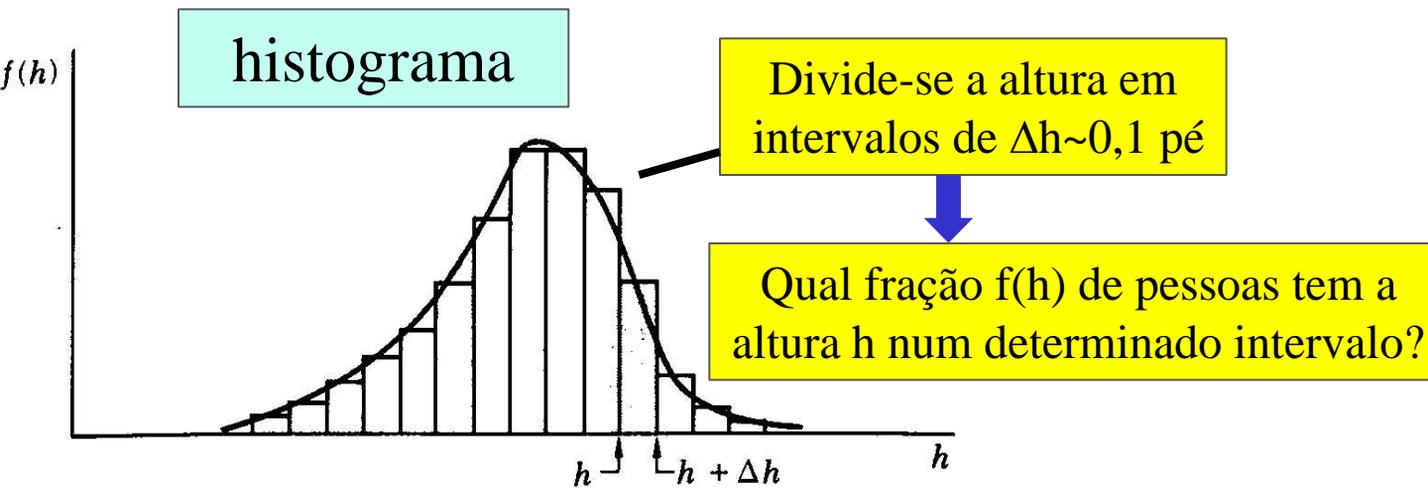
Curva de distribuição normal ou gaussiana. A curva é simétrica em torno do valor médio \bar{x} que é também o valor mais provável. Sessenta e oito por cento da área debaixo da curva está dentro de um desvio padrão da média. Essa curva descreve a distribuição de erros ao acaso em muitas situações experimentais.

DISTRIBUIÇÃO GAUSSIANA:

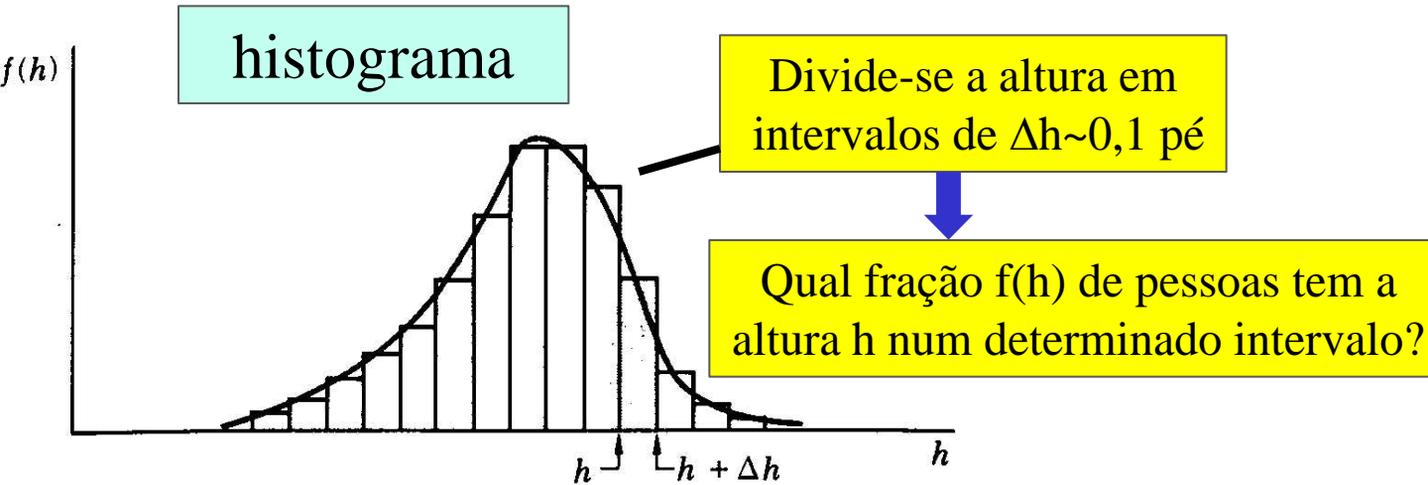
2/3 DOS VALORES ESTARÃO DENTRO DE $\pm\sigma$

DISTRIBUIÇÃO CONTÍNUA

- Pesquisa: Altura de um grande número de pessoas
- Para N pessoas/finito \rightarrow altura de 6 pés \rightarrow 0 pessoas
- Para obter a altura com precisão $\rightarrow \exists$ n°. Infinito de alturas possíveis



DISTRIBUIÇÃO CONTÍNUA



- Fração de pessoas c/ alturas num particular intervalo é dada pela área do retângulo $f(h) \times \Delta h$;
- A área total representa a soma de todas as frações e deve ser igual a 1;
- Para N grande $\rightarrow \Delta h \rightarrow$ pequeno \rightarrow variação de $f(h) \downarrow$ entre os intervalos;
- Histograma $f(h) \times h$ aproxima-se de curva lisa para $N \rightarrow \infty$ e $\Delta h \rightarrow 0$;
- Na maioria dos casos $f(h)$ é função contínua;
 dh é cada intervalo;
somatória vira integral

Valor médio:

$$\bar{h} = \int h f(h) dh$$

Condição de normalização:

$$\int f(h) dh = 1$$

Função Distribuição de Maxwell para v_x

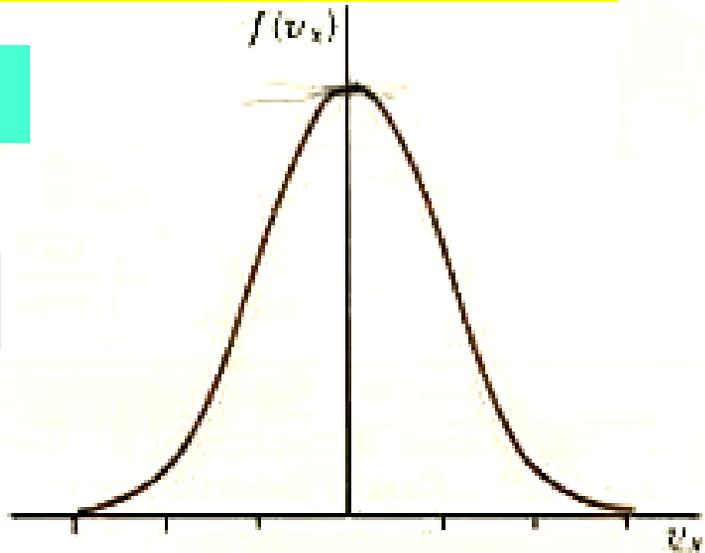
$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-mv_x^2/2kT}$$

$f(v_x)$ é simétrica

$$f(v_x) = f(-v_x)$$

$$\overline{v_x} = 0$$

O valor de v_x mais provável também é zero!



A função distribuição $f(v_x)$ para a componente x da velocidade. Essa é uma curva Gaussiana simétrica em torno da origem.

$$(v_X^2)_{MED} = ? \rightarrow (v_X^2)_{MED} = \frac{kT}{m}$$

e

$$\left(\frac{1}{2} m v_X^2\right)_{MED} = \frac{1}{2} kT$$

TEOREMA DE EQUIPARTIÇÃO

DISTRIBUIÇÃO
DE
VELOCIDADES



VETOR \vec{v}



Coordenadas

v_x, v_y, v_z



Para N moléculas



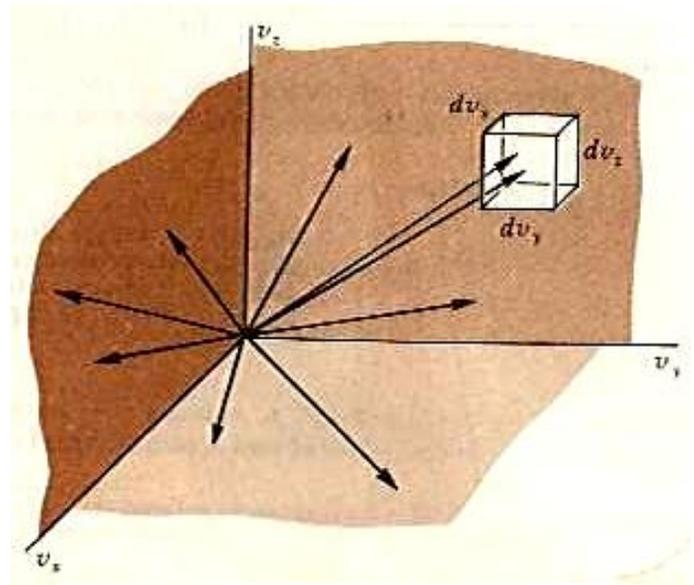
Nº. de VETORES \vec{v} no volume $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$



$N \cdot F(v_x, v_y, v_z) \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$



ESPAÇO DE
VELOCIDADES



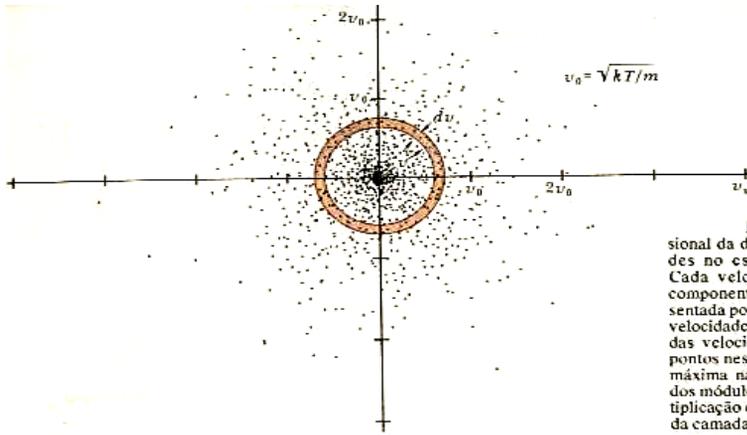
Vetores velocidade no espaço das velocidades. A função distribuição das velocidades fornece a fração de velocidades moleculares cujos vetores terminam numa cela $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$.

ESPAÇO
VELOCIDADES



BIDIMENSIONAL

Cada ponto \rightarrow velocidade molecular com v_x, v_y, v_z



Representação bidimensional da distribuição das velocidades no espaço das velocidades. Cada velocidade molecular com componentes v_x, v_y e v_z está representada por um ponto no espaço das velocidades. A função distribuição das velocidades é a densidade de pontos nesse espaço. A densidade é máxima na origem. A distribuição dos módulos é encontrada pela multiplicação da densidade pelo volume da camada esférica $4\pi v^2 dv$. (Essa figura gerada pelo computador é cortesia de Paul Doherty, Oakland University.)

$N.F(v_x, v_y, v_z) \rightarrow$ N°. de pontos/volume unitário

Densidade no espaço das velocidades

DISTRIBUIÇÃO DOS MÓDULOS DE VELOCIDADES

$Ng(v)dv \rightarrow$

N°. de moléculas com módulos de velocidades entre v e $(v+dv)$ é igual ao N°. de pontos na camada esférica

$$Ng(v)dv = N.F(v_x, v_y, v_z) \cdot 4\pi v^2 dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

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

DISTRIBUIÇÃO DOS MÓDULOS DE VELOCIDADES

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



Valor médio \bar{v}_x



$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v g(v) dv$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

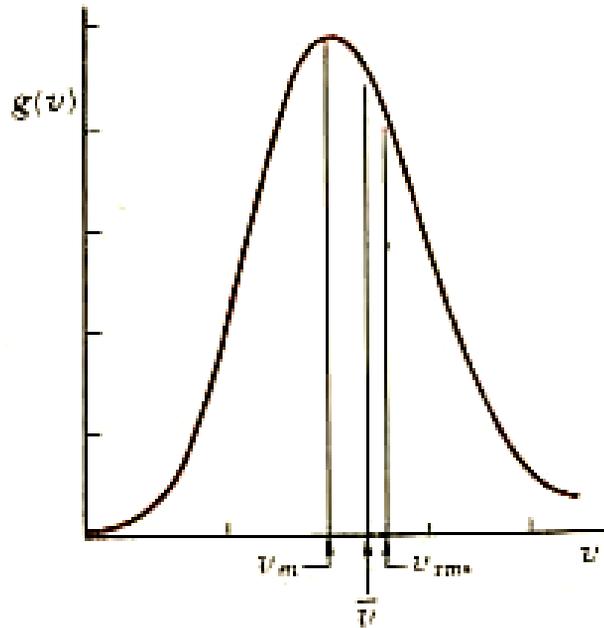
e

$$v_{rms} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$$

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$$



$$\frac{dg}{dv} = 0$$



A função distribuição dos módulos $g(v)$, de Maxwell. O módulo de velocidade mais provável v_m , o módulo médio \bar{v} e o módulo v_{rms} estão indicados.