

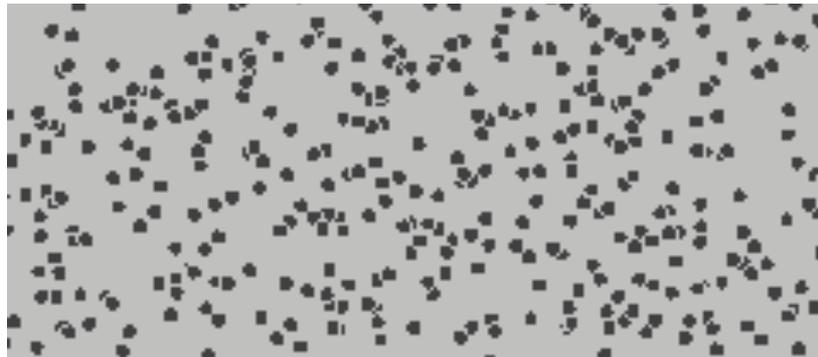
Física 3

Cap 18: Conexão Micro-Macro (Teoria Cinética dos gases)

Conexão Micro-Macro

Teoria Cinética dos Gases

Objetivo: Analisar como a agitação microscópica de moléculas e átomos invisíveis a olho nu dá origem a valores previsíveis e constantes de variáveis de estado macroscópicas como a **pressão, temperatura e o calor específico.**



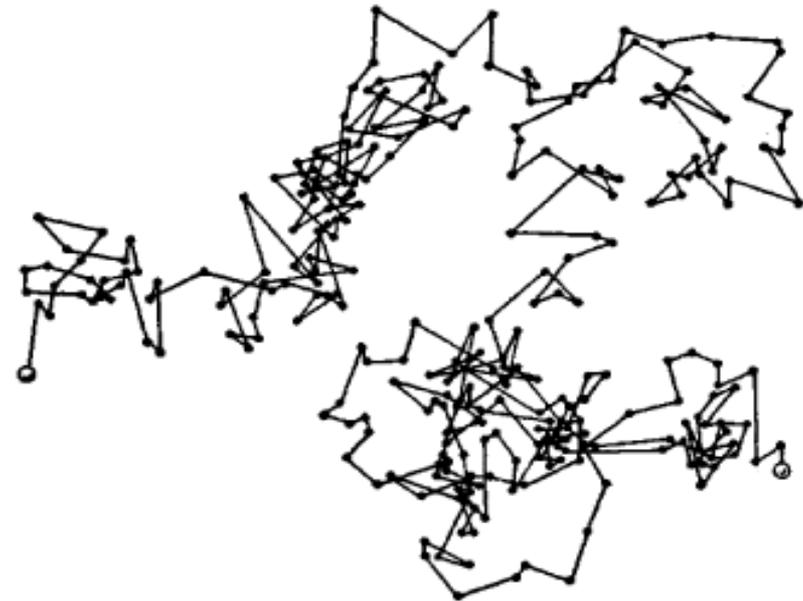
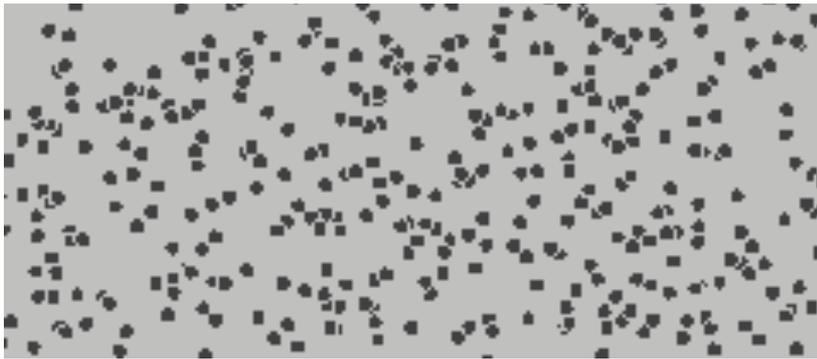
Idéia básica: Assumir que as moléculas se comportam como pequenos objetos rígidos que só interagem por colisões, e cujo movimento pode ser descrito usando a mecânica Newtoniana

Teoria Cinética dos Gases: Conexão Micro-Macro

Livre caminho médio (λ)

→ Distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões

Trajetória «zigue-zague» típica de uma molécula



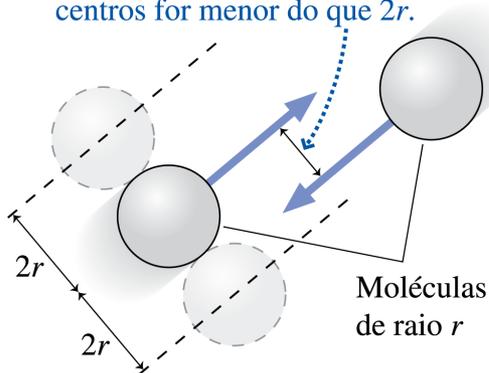
λ = distância média em cada 'zigue'

Teoria Cinética dos Gases: Conexão Micro-Macro

Livre caminho médio (λ)

Hipóteses para dedução:

- (a) Duas moléculas colidirão se a distância entre seus centros for menor do que $2r$.

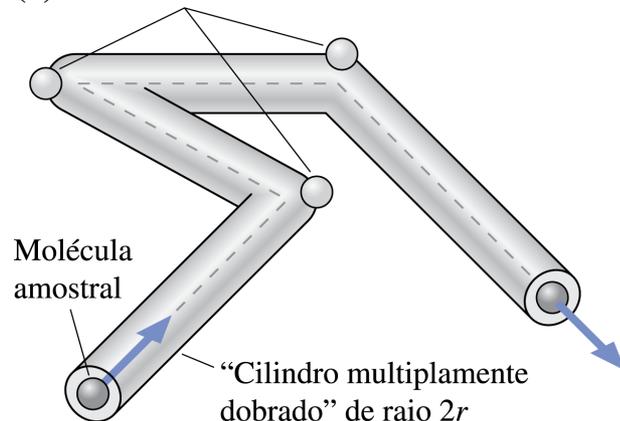


- a) “Moléculas esféricas” de raio r

$$r \sim 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m se monoatômicas}$$
$$r \sim 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m se diatômicas}$$

- b) Moléculas colidem como bolas de sinuca, ie sofrem colisões elásticas apenas quando seus centros estão a distancia $< 2r$.

- (b) Moléculas-alvo



Dedução (v. livro)

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi \frac{N}{V} r^2}$$

Teoria Cinética dos Gases: Conexão Micro-Macro

Teste Conceitual 1

O que acontece com o *livre caminho médio* das moléculas de um gás ideal confinado se ele sofrer um processo isobárico até que $T=2T_0$?

- (A) cai pela metade
- (B) nada, ele fica igual
- (C) dobra
- (D) aumenta mas não dobra

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi \frac{N}{V} r^2}$$

Dica: faça N/V aparecer na Lei dos Gases ideais...

Teoria Cinética dos Gases: Conexão Micro-Macro

Teste Conceitual 1

O que acontece com o *livre caminho médio* das moléculas de um gás ideal confinado se ele sofrer um processo isobárico até que $T=2T_0$?

- (A) cai pela metade
- (B) nada, ele fica igual
- (C) **dobra**
- (D) aumenta mas não dobra

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi \frac{P}{k_B T} r^2}$$

Obs: temos aqui nossa primeira conexão entre micro (λ e r) e macro (P e T) !

Teoria Cinética dos Gases: Conexão Micro-Macro

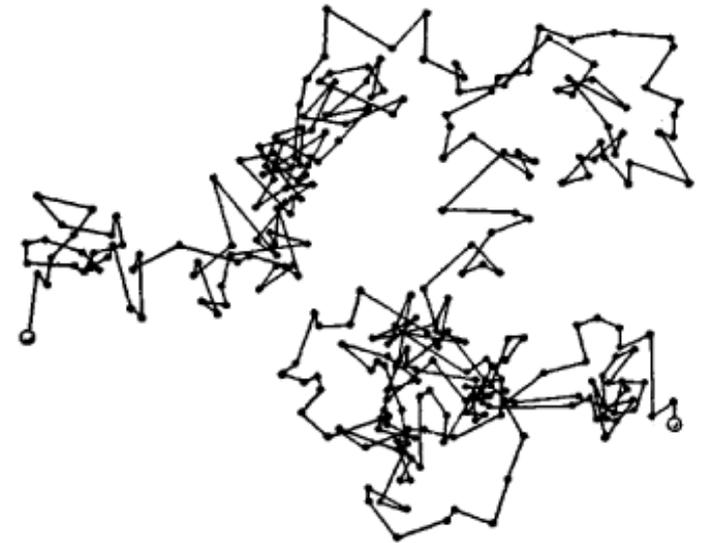
Livre caminho médio

Exemplo 18.1: N_2 a 20°C e a $1,0\text{ atm}$

$$\lambda = 230\text{nm}$$

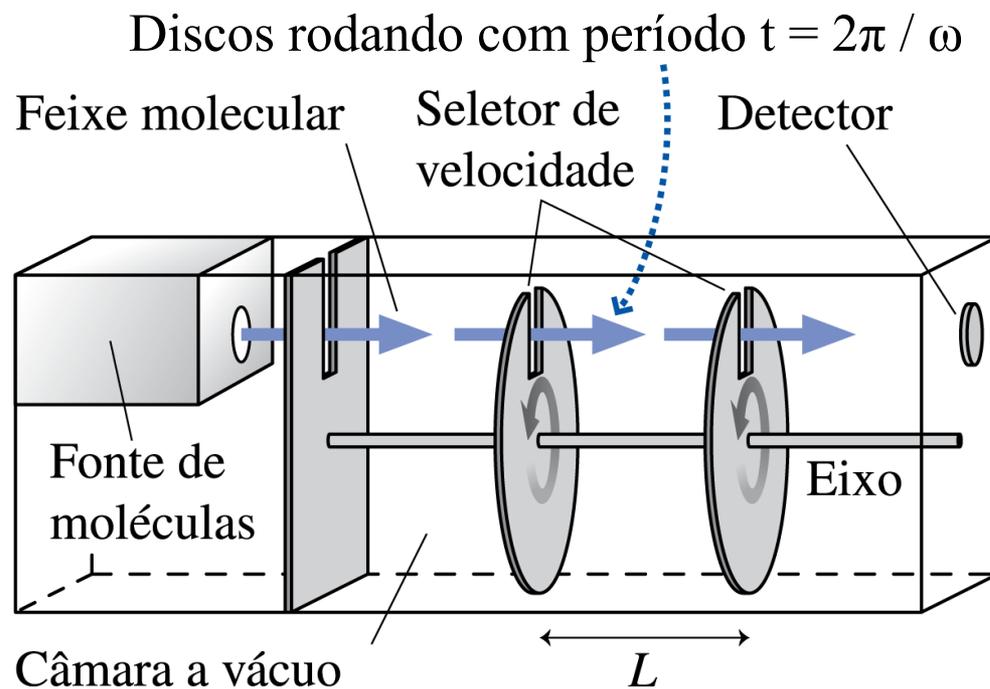
Obs: surpreendentemente grande, considerando-se que a distância média entre moléculas é $\sim 6\text{nm}$!

Motivo: moléculas estão espalhadas em 3D \rightarrow muito espaço vazio!



Teoria Cinética dos Gases: Conexão Micro-Macro

Como medir a velocidade das moléculas em um gás?



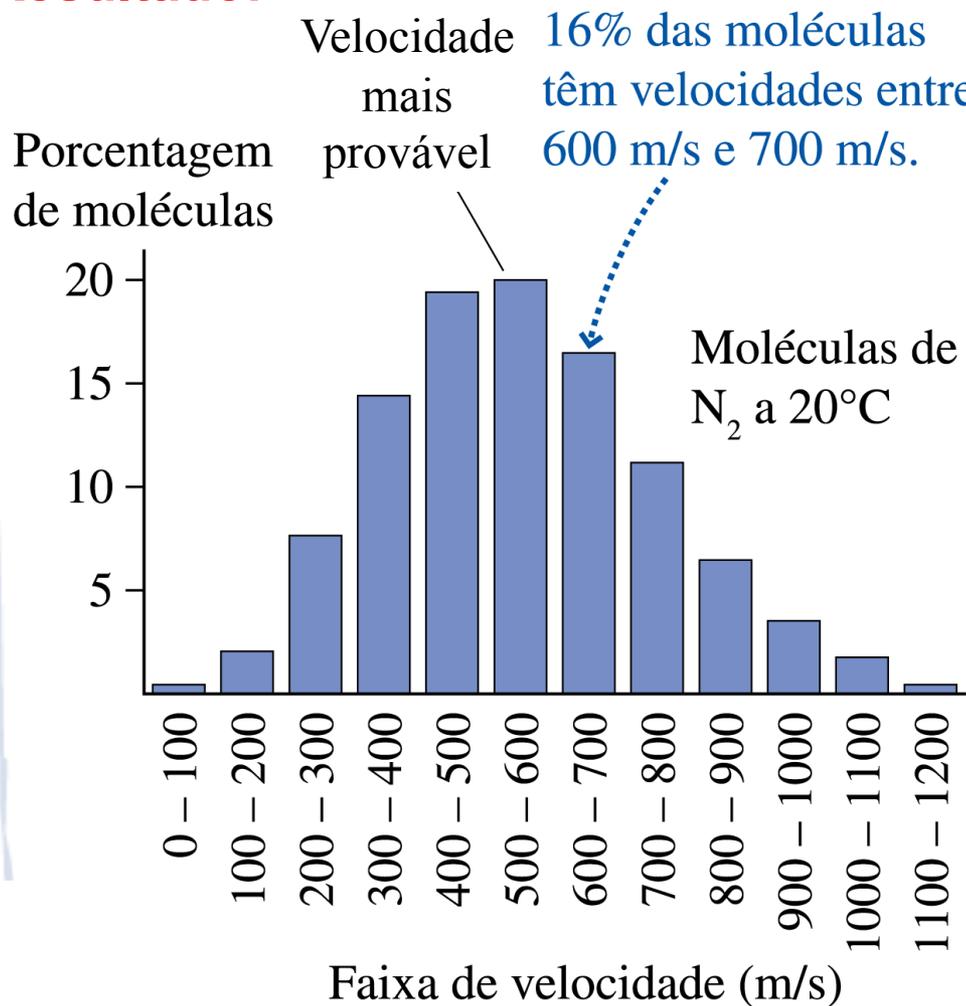
Somente moléculas com velocidade exatamente igual a $v = L / t$ conseguem atravessar as duas fendas

Ajustando a frequência de rotação ω , podemos selecionar partículas com velocidades específicas!

Teoria Cinética dos Gases: Conexão Micro-Macro

Como medir a velocidade das moléculas em um gás

Resultado:

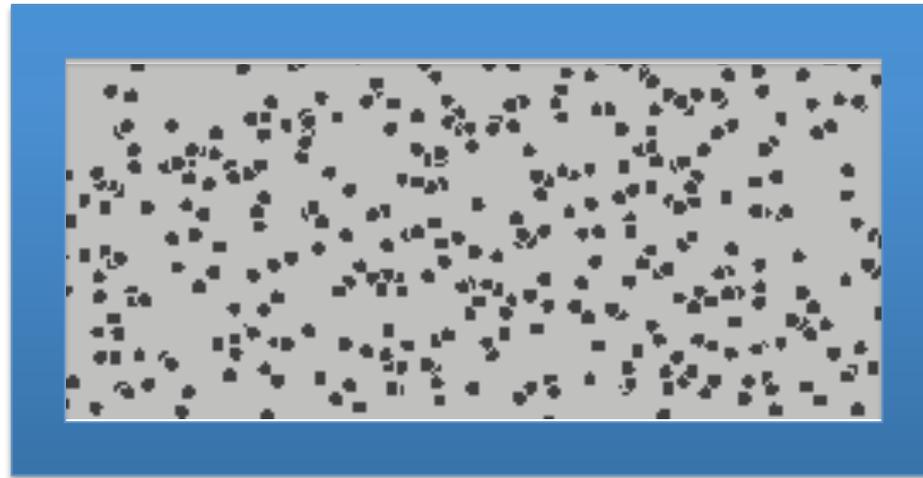


- Cada molécula tem uma velocidade distinta
- Num gás a uma certa temperatura, a proporção de moléculas com uma dada velocidade é sempre a mesma
- A maioria das moléculas têm velocidade próxima de um valor médio.
- **As propriedades macroscópicas do gás refletem esse comportamento médio das moléculas**

Teoria Cinética dos Gases: Conexão Micro-Macro

Pressão de um gás

→ resultado das colisões entre as moléculas e as paredes do recipiente.



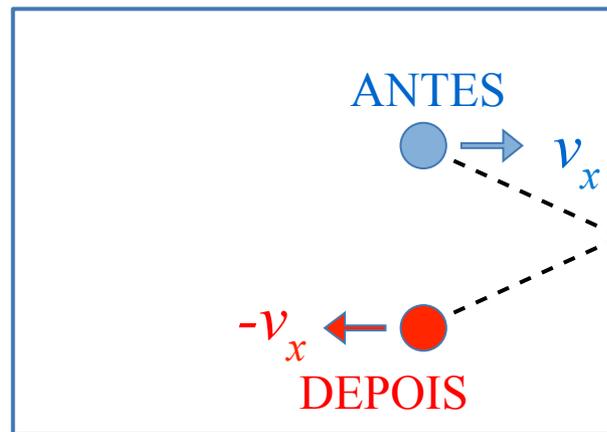
quanto maior a quantidade de movimento (momento linear) das partículas do gás, maior será a pressão!

Origem microscópica da Pressão de um gás

Considere um recipiente cúbico e uma molécula que colide com a parede

O impulso recebido pela molécula é:

$$\begin{aligned} J_x^{\text{molécula}} &= m(-v_x) - mv_x \\ &= -2mv_x \end{aligned}$$



O impulso recebido pela parede é:

$$\begin{aligned} J_x^{\text{parede}} &= -J_x^{\text{molécula}} \\ &= +2mv_x \end{aligned}$$

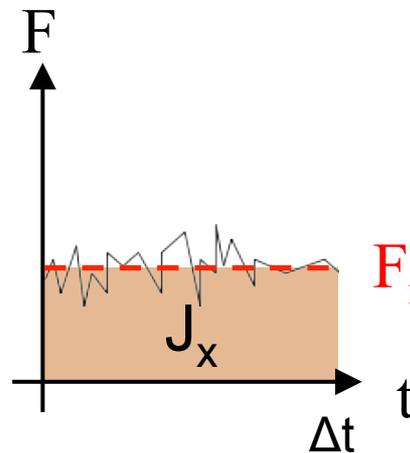
Pressão de um gás

Num intervalo curto de tempo Δt ocorrem um certo número N_{col} de colisões

Considerando (inicialmente, por simplicidade) que todas as moléculas têm o mesmo $|v_x|$:

$$\text{Impulso total sobre a parede: } J_x^{\text{parede}} = 2N_{col} m v_x = F_{med} \Delta t$$

Recordando: impulso = $\int F dt$

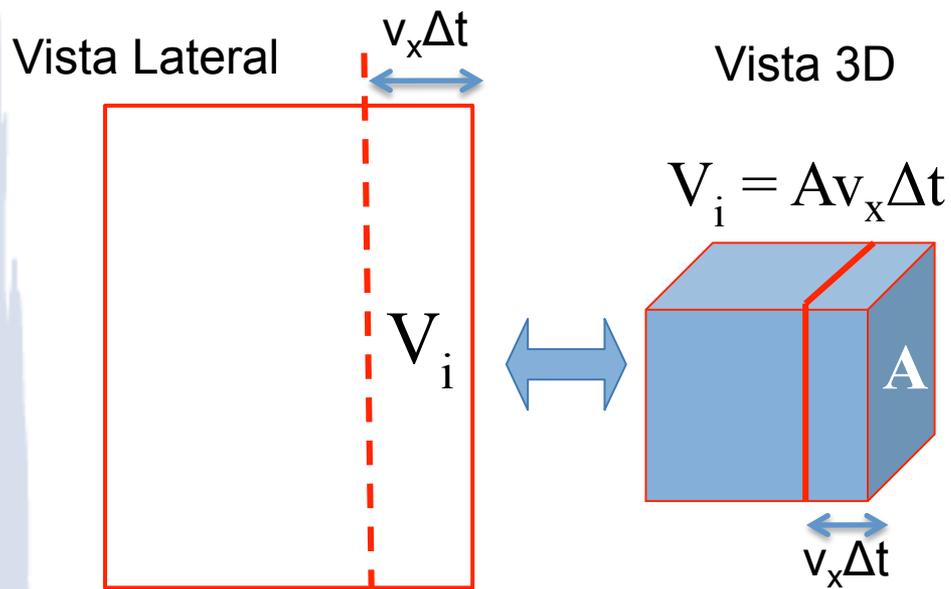


F_{med} = força média sobre a parede durante Δt devido às moléculas com vel. v_x

$$F_{med} = 2 \frac{N_{col}}{\Delta t} m v_x$$

Pressão de um gás

Considere agora o volume V_i de largura $v_x \Delta t$ junto à parede de área A



Def: $N[v_x]$ = número de moléculas em todo o gás que têm velocidade v_x ou $-v_x$ na direção x . A fração destas no volume V_i vale

$$N[v_x] \frac{V_i}{V} = \frac{N[v_x]}{V} Av_x \Delta t$$

Estatisticamente, metade destas terão componente positiva, e todas estas colidem com **A** durante o intervalo Δt . Portanto:

$$N_{col} = \frac{1}{2} \frac{N[v_x]}{V} Av_x \Delta t$$

Substituindo acima:

$$F_{med} = \frac{N[v_x]}{V} m v_x^2 A$$

Força média sobre a parede devido apenas às moléculas com um certo valor de $|v_x|$.

Pressão de um gás

$$F_{med} = \frac{N[v_x]}{V} m v_x^2 A$$

Força média sobre a parede devido apenas às moléculas com um certo valor de $|v_x|$.

Obtemos a força média **total** sobre a parede somando as forças devido a moléculas com todos os valores possíveis de $|v_x|$:

$$F_{med}^{tot} = \sum_{|v_x|} F_{med}(|v_x|) = \frac{N}{V} m \left[\sum_{|v_x|} \frac{N[v_x]}{N} v_x^2 \right] A$$

$$F_{med}^{tot} = \frac{N}{V} m (v_x^2)_{med} A$$

Interlúdio: Velocidade quadrática média (rms)

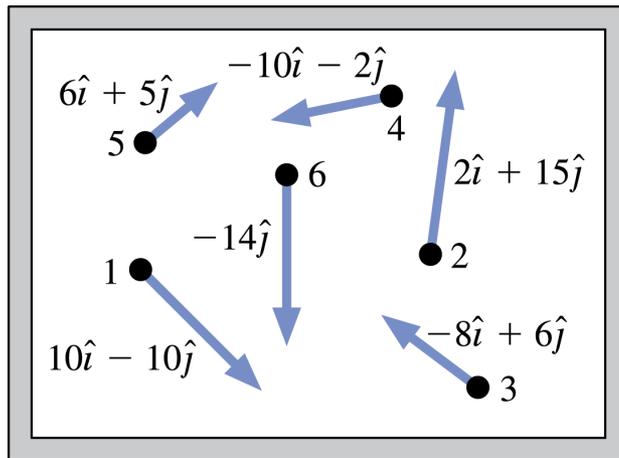
- Num gás em equilíbrio há um número idêntico de moléculas com componentes $+v_x$ e $-v_x$ (caso contrário ele se moveria como um todo!)
- Isto significa que $(\mathbf{v}_x)_{med} = \mathbf{0}$!!! (a velocidade média na direção x tomando a **média simples** da componente v_x de todas as moléculas é **zero!**)

- Por outro lado, **o módulo quadrado médio** das velocidades das moléculas satisfaz

$$(v^2)_{med} = (v_x^2)_{med} + (v_y^2)_{med} + (v_z^2)_{med} \neq 0 \quad (\text{pois é a média de valores positivos})$$

Def: $v_{rms} = \sqrt{(v^2)_{med}}$ é a **velocidade quadrática média** (ou veloc. rms)

Velocidade RMS - exemplo



EXEMPLO 18.2 Cálculo do valor quadrático médio da velocidade

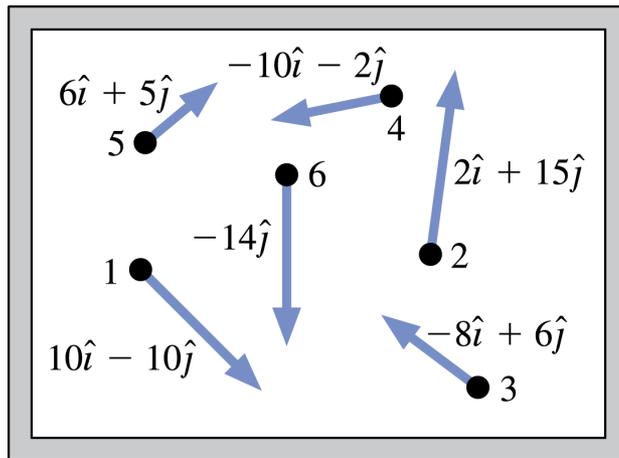
A FIGURA 18.8 mostra as velocidades de todas as moléculas de um gás bidimensional com seis moléculas. Calcule e compare os valores da velocidade média \vec{v}_{med} , da rapidez média v_{med} e da velocidade rms v_{rms} .

FIGURA 18.8 As velocidades moleculares do Exemplo 18.2. As unidades são m/s.

TABELA 18.1 Cálculo da velocidade rms e da velocidade média para as moléculas do Exemplo 18.2

Molécula	v_x	v_y	v_x^2	v_y^2	v^2	v
1	10	-10	100	100	200	14,1
2	2	15	4	225	229	15,1
3	-8	6	64	36	100	10,0
4	-10	-2	100	4	104	10,2
5	6	5	36	25	61	7,8
6	0	-14	0	196	196	14,0
Média						

Velocidade RMS - exemplo



EXEMPLO 18.2 Cálculo do valor quadrático médio da velocidade

A FIGURA 18.8 mostra as velocidades de todas as moléculas de um gás bidimensional com seis moléculas. Calcule e compare os valores da velocidade média \vec{v}_{med} , da rapidez média v_{med} e da velocidade rms v_{rms} .

RESOLUÇÃO A Tabela 18.1 mostra os componentes de velocidade v_x e v_y para cada molécula, os quadrados v_x^2 e v_y^2 , sua soma $v_x^2 + v_y^2$ e a rapidez $v = (v_x^2 + v_y^2)^{1/2}$. As médias de todos os valores de cada coluna estão mostradas no final da tabela. Pode-se verificar que a velocidade média é $\vec{v}_{med} = \vec{0}$ m/s e que a rapidez média é $v_{med} = 11,9$ m/s. A velocidade rms é, por sua vez, é

$$v_{rms} = \sqrt{(v^2)_{med}} = \sqrt{148,3 \text{ m}^2/\text{s}^2} = 12,2 \text{ m/s}$$

AVALIAÇÃO A velocidade rms é apenas 2,5% maior do que a ~~velocidade~~ ^{rapidez} média.

FIGURA 18.8 As velocidades moleculares do Exemplo 18.2. As unidades são m/s.

TABELA 18.1 Cálculo da velocidade rms e da velocidade média para as moléculas do Exemplo 18.2

Molécula	v_x	v_y	v_x^2	v_y^2	v^2	v
1	10	-10	100	100	200	14,1
2	2	15	4	225	229	15,1
3	-8	6	64	36	100	10,0
4	-10	-2	100	4	104	10,2
5	6	5	36	25	61	7,8
6	0	-14	0	196	196	14,0
Média	0	0			148,3	11,9

Teste Conceitual 2

Suponha que você pudesse, subitamente, aumentar a velocidade de todas as moléculas de um gás por um fator 2. Neste caso, a v_{rms} do gás aumentaria por

- (A) 2^2
- (B) 2
- (C) $2^{1/2}$
- (D) 1

Teste Conceitual 2

Suponha que você pudesse, subitamente, aumentar a velocidade de todas as moléculas de um gás por um fator 2. Neste caso, a v_{rms} do gás aumentaria por

- (A) 2^2
- (B) 2
- (C) $2^{1/2}$
- (D) 1

Velocidade rms de um gás e a Pressão

Na ausência de uma distinção especial entre os eixos x, y, z precisa valer por simetria:

$$(v_x^2)_{\text{med}} = (v_y^2)_{\text{med}} = (v_z^2)_{\text{med}}$$

Portanto: $v_{\text{rms}}^2 = (v^2)_{\text{med}} = 3 (v_x^2)_{\text{med}}$

Substituindo acima: $F_{\text{med}}^{\text{tot}} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_{\text{rms}}^2 A$

Finalmente, identificamos $F_{\text{med}}^{\text{tot}} / A$ como sendo a pressão macroscópica sobre a parede

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_{\text{rms}}^2 = \frac{1}{3} \rho v_{\text{rms}}^2$$

Teste Conceitual 3

Suponha que você pudesse, subitamente, aumentar a velocidade de todas as moléculas de um gás por um fator 2 (mantendo o mesmo volume). Neste caso, a **pressão** do gás aumentaria por

- (A) 2^2
- (B) 2
- (C) $2^{1/2}$
- (D) 1

Teste Conceitual 3

Suponha que você pudesse, subitamente, aumentar a velocidade de todas as moléculas de um gás por um fator 2 (mantendo o mesmo volume). Neste caso, a **pressão** do gás aumentaria por

- (A) 2^2
- (B) 2
- (C) $2^{1/2}$
- (D) 1

Teste Conceitual 4

Submetemos um gás a uma compressão isotérmica ($T = \text{cte}$) no qual o seu volume cai pela metade. Neste caso, a velocidade rms das moléculas do gás fica multiplicada por

- (A) 2^2
- (B) 2
- (C) $2^{1/2}$
- (D) 1

Teste Conceitual 4

Submetemos um gás a uma compressão isotérmica ($T = \text{cte}$) no qual o seu volume cai pela metade. Neste caso, a velocidade rms das moléculas do gás fica multiplicada por

- (A) 2^2
- (B) 2
- (C) $2^{1/2}$
- (D) 1

Teoria Cinética dos Gases - Conexão Micro-Macro

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_{rms}^2 = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m v_{rms}^2 \right) = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \epsilon_{med}$$

onde: ϵ_{med} = energia cinética média de translação de cada partícula

Usando a lei dos gases: $PV = Nk_B T$:

$$T = \frac{2}{3k_B} \epsilon_{med}$$

Conclusão: Há uma conexão direta entre **T** (macro) e ϵ_{med} (micro)

Teoria Cinética dos Gases - Conexão Micro-Macro

Observações:

1. Dois gases à mesma T têm a mesma energia cinética média ϵ_{med} , ainda que suas moléculas tenham massas diferentes!

$$\epsilon_{med} = \frac{3}{2} \kappa_B T$$

Por outro lado, suas velocidades médias dependem tanto de T quanto da massa

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3\kappa_B T}{m_{molécula}}}$$

Teoria Cinética dos Gases - Conexão Micro-Macro

Observações:

2. Para cálculos, pode ser conveniente reescrever v_{rms} em termos da *massa molar* (atenção!: em kg!).

Lembrando que: $R = N_A k_B$, $m_{\text{mol}} = N_A m_{\text{molécula}}$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{m_{\text{mol}}}}$$

Ex: 1 mol de N_2 a 293K tem $v_{\text{rms}} = 510$ m/s

previsão consistente com valores
experimentais acima!

Teoria Cinética dos Gases - Conexão Micro-Macro

Observações:

3. O **Zero absoluto** ($T = 0$) corresponderia a $\epsilon = 0$ (moléculas paradas!)



Obs: isso na verdade não ocorre, por dois motivos:

- Devido a efeitos da física quântica, mesmo a $T = 0$ ainda há movimento («movimento de ponto zero»)
- Como veremos no próximo capítulo, é impossível resfriar um corpo desde $T > 0$ até $T = 0$ (precisaria de uma 'geladeira' com energia infinita!)

Recorde atual de temperatura mais baixa (2015): físicos da univ. de Stanford (EUA) resfriaram 100.000 átomos de Rubídio ($^{85}_{37}\text{Rb}$) até $T = 0.00000000005 \text{ K}$ ($5 \times 10^{-11} \text{ K}$)!

P: qual seria a v_{rms} correspondente?

R: cerca de 0,1 mm/s !

Teoria Cinética dos Gases - Conexão Micro-Macro

Teste conceitual

Alguém borrifa perfume no canto de uma sala com 5-10m de comprimento. Se você está do outro lado da sala, quando sentirá o cheiro do perfume?

- A) Imediatamente, pois as moléculas se movem a várias centenas de m/s.
- B) Após alguns segundos, pois as moléculas de perfume têm v_{rms} centenas de vezes menor que as do N_2 , já que são centenas de vezes mais pesadas
- C) Após alguns segundos, pois apesar de se moverem a várias centenas de m/s, as moléculas de perfume demoram muito a se afastar do ponto de origem devido às frequentes colisões intermoleculares
- D) Depende: Imediatamente, se o perfume foi borrifado diretamente na sua direção, pois neste caso as moléculas podem vir em linha reta até você, mas somente após vários segundos se foi borrifado em outra direção, pois neste caso as moléculas têm de ricochetear pelas paredes e objetos da sala até chegarem a você.

Teoria Cinética dos Gases - Conexão Micro-Macro

Teste conceitual

Alguém borrifa perfume no canto de uma sala com 5-10m de comprimento. Se você está do outro lado da sala, quando sentirá o cheiro do perfume?

- A) Imediatamente, pois as moléculas se movem a várias centenas de m/s.
- B) Após alguns segundos, pois as moléculas de perfume têm v_{rms} centenas de vezes menor que as do N_2 , já que são centenas de vezes mais pesadas
- C) Após alguns segundos, pois apesar de se moverem a várias centenas de m/s, as moléculas de perfume demoram muito a se afastar do ponto de origem devido às frequentes colisões intermoleculares
- D) Depende: Imediatamente, se o perfume foi borrifado diretamente na sua direção, pois neste caso as moléculas podem vir em linha reta até você, mas somente após vários segundos se foi borrifado em outra direção, pois neste caso as moléculas têm de ricochetear pelas paredes e objetos da sala até chegarem a você.

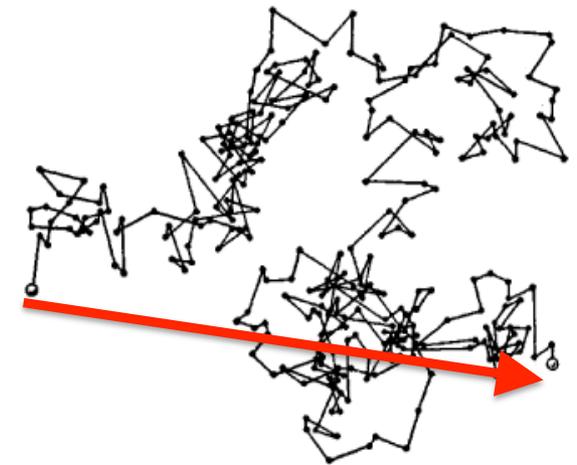
Teoria Cinética dos Gases - Conexão Micro-Macro

Observações:

4. Juntando a velocidade rms com o livre caminho médio, podemos estimar o **tempo médio entre colisões intermoleculares**: $T_{col} = \lambda / v_{rms}$

(Ex: p/ N₂ a 1atm e 293K: $T_{col} = 230\text{nm} / 510\text{m/s} = 4,5 \times 10^{-10} \text{ s}$)

Devido à enorme frequência de colisões (bilhões por seg), as quais espalham as moléculas em direções aleatórias, uma molécula de gás só consegue se deslocar uma distância macroscópica a uma velocidade efetiva $v_{macro} \ll v_{rms}$



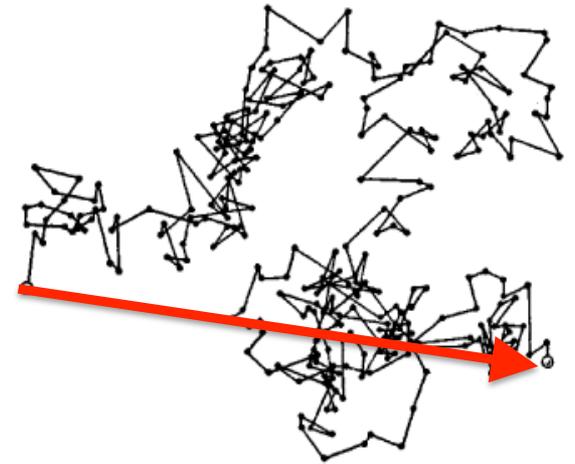
Esse tipo de deslocamento em zigue-zague chama-se “Movimento Browniano” e é responsável pela **difusão** (como no caso do perfume).

Teoria Cinética dos Gases - Conexão Micro-Macro

Observações:

5. (**Extra**): Na verdade, pode-se mostrar que a magnitude do deslocamento médio sofrido por uma molécula de gás em um tempo t é

$$r_{\text{rms}}(t) = \lambda (t / \tau_{\text{col}})^{1/2} = (v_{\text{rms}} \lambda t)^{1/2} !$$



Note que r_{rms} aumenta apenas com $t^{1/2}$!

Implicação: se $v_{\text{macro}} = dr_{\text{rms}} / dt$, então v_{macro} cai com $t^{-1/2}$!

Aplicação: cálculo da energia térmica e calor específico

Se cada molécula tem em média energia cinética translacional $\epsilon_{med} = \frac{3}{2}k_B T$,
então o conjunto de todas as N moléculas do gás tem

$$\epsilon_{tot} = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

Num gás **monoatômico**, essa é a única forma de energia térmica possível

Identificamos assim: $E_{term} = \frac{3}{2}nRT$ (gás monoatômico)

→ Dois gases monoatômicos que estão à mesma temperatura terão a mesma energia térmica, independente da massa de cada um deles.

Aplicação: cálculo da energia térmica e calor específico

Ainda: para qualquer variação de temperatura

$$\Delta E_{term} = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

Mas, no cap. 17 vimos que

$$\Delta E_{term} = n C_V \Delta T$$

Igualando as duas expressões:

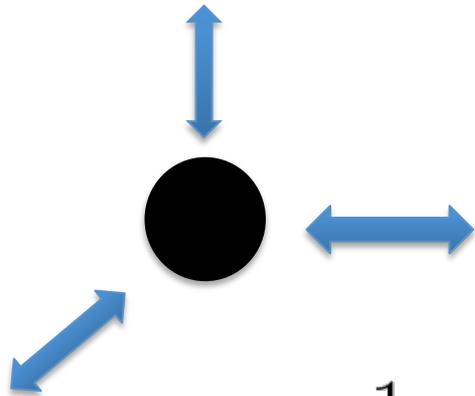
$$C_V = \frac{3}{2} R = 12,5 \frac{J}{mol \cdot K}$$

(válido p/ gases monoatômicos)

Concordância perfeita entre o modelo corpuscular da matéria e os experimentos!

Graus de liberdade

Def: um **grau de liberdade** de um sistema físico é uma maneira independente de ele guardar energia



Ex: num gás monoatômico em 3D, cada partícula tem **3** maneiras diferentes de armazenar energia cinética translacional.

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v^2 = \underbrace{\frac{1}{2} m v_x^2}_{\epsilon_x} + \underbrace{\frac{1}{2} m v_y^2}_{\epsilon_y} + \underbrace{\frac{1}{2} m v_z^2}_{\epsilon_z}$$

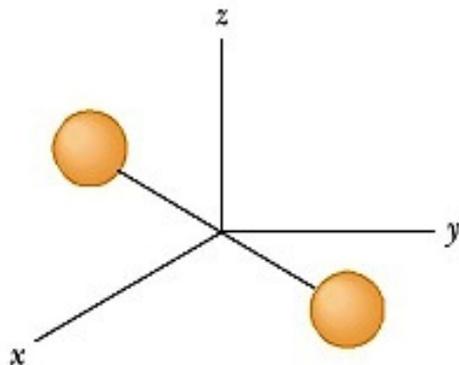
Pelos resultados acima, a energia térmica do gás está distribuída de modo que o cada uma dessas direções armazena a energia

$$\frac{N k_B T}{2} = \frac{n R T}{2}$$

Graus de liberdade

P: um gas formado por moléculas diatômicas tem quantos graus de liberdade??

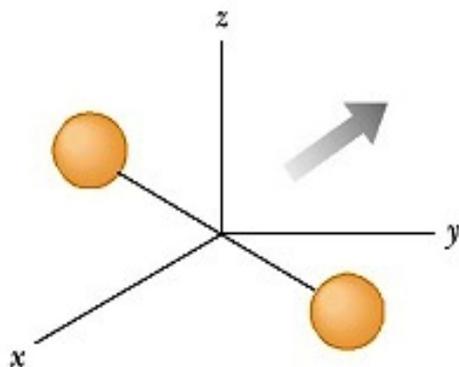
- A) 5
- B) 6
- C) 7
- D) 8



Graus de liberdade

P: um gas formado por moléculas diatômicas tem quantos graus de liberdade por molécula??

- A) 5
- B) 6
- C) 7
- D) 8

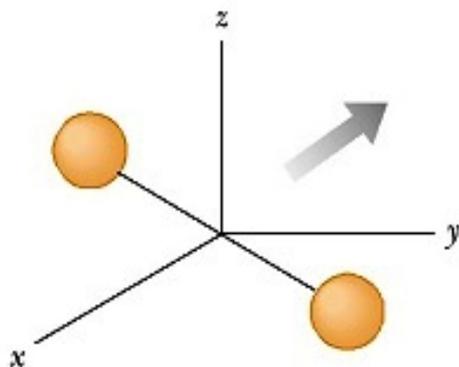


3 gdl de translação

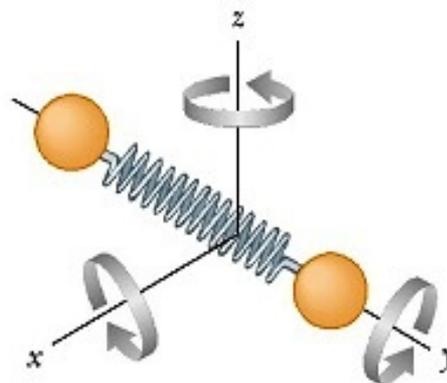
Graus de liberdade

P: um gas formado por moléculas diatômicas tem quantos graus de liberdade por molécula??

- A) 5
- B) 6
- C) 7
- D) 8



3 gdl de translação

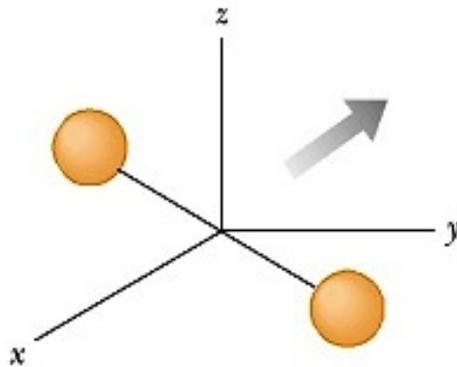


3 gdl de rotação
(energ. cinética rotacional em cada eixo)

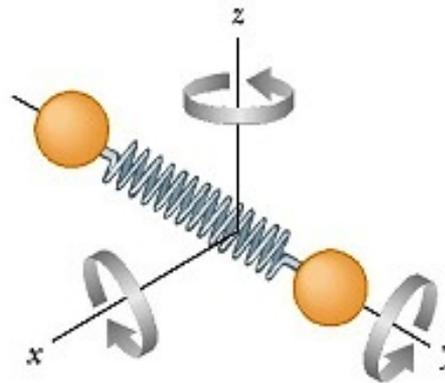
Graus de liberdade

P: um gas formado por moléculas diatômicas tem quantos graus de liberdade por molécula??

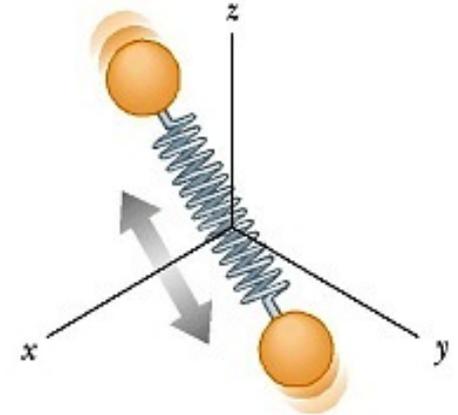
- A) 5
- B) 6
- C) 7
- D) 8



3 gdl de translação



3 gdl de rotação
(energ. cinética rotacional em cada eixo)

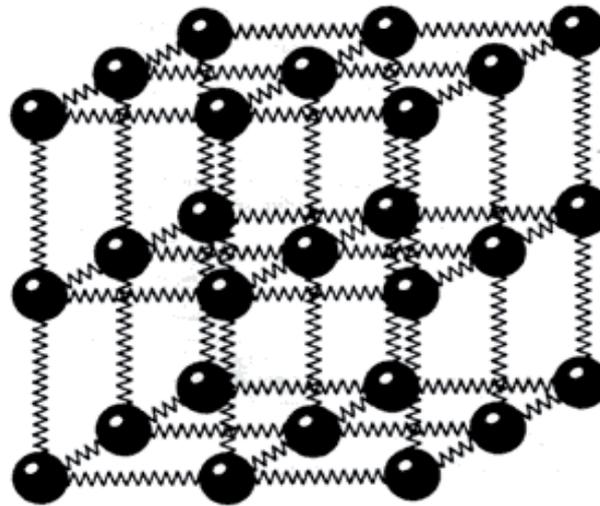


2 gdl de vibração
(energ. cinética e energia potencial elástica)

Graus de liberdade

P: um sólido tridimensional formado por uma rede de átomos ligados elasticamente aos seus vizinhos tem quantos gdl por átomo?

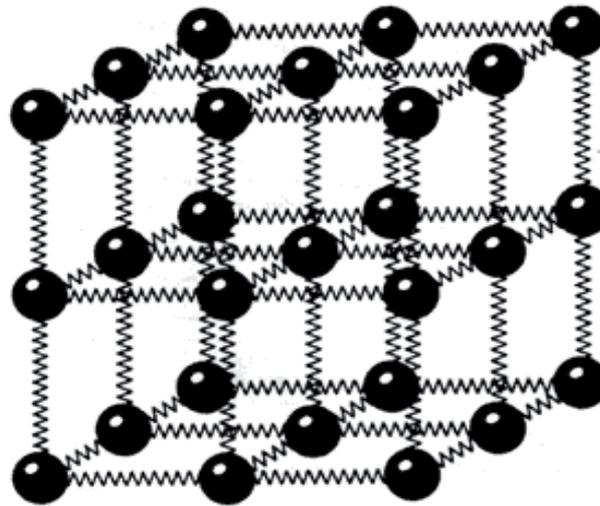
- A) 5
- B) 6
- C) 7
- D) 8



Graus de liberdade

P: um sólido tridimensional formado por uma rede de átomos ligados elasticamente aos seus vizinhos tem quantos gdl por átomo?

- A) 5
- B) 6**
- C) 7
- D) 8



R: 3 gdl de translação e 3 gdl elásticos !!

De modo geral, usando argumentos estatísticos, é possível demonstrar:

Teorema da Equipartição da Energia

Num sistema de N partículas em equilíbrio térmico, a energia térmica se distribui **igualmente** por todos os graus de liberdade ligados aos movimentos microscópicos das partículas. Cada um desses g.d.l. armazena energia igual a

$$\frac{Nk_B T}{2} = \frac{nRT}{2}$$

(Ideia básica da demonstração: se um dos g.d.l. possuir mais energia que algum outro, será mais provável ele perder energia do que ganhar à medida em que as partículas se chocam umas com as outras.).

Aplicação: cálculo da energia térmica e calor específico

P: será que esse teorema realmente funciona?

Previsão para sólidos: $E_{term} = 6 \times \frac{nRT}{2} = 3nRT$

$$\Rightarrow C_V = 3R = 24,9 \text{ J/mol} \cdot K$$

Substância	c (J/kg K)	C (J/mol K)
Sólidos		
Alumínio	900	24,3
Cobre	385	24,4
Ferro	449	25,1
Ouro	129	25,4
Chumbo	128	26,5
Gelo	2090	37,6

Aplicação: cálculo da energia térmica e calor específico

P: será que esse teorema realmente funciona?

Previsão para gás.
diatômico: $E_{term} = 8 \times \frac{nRT}{2} = 4nRT$

$$\Rightarrow C_V = 4R = 33,2 \text{ J/mol} \cdot K$$



TABELA 17.4 Calores específicos molares de gases (J/mol K)

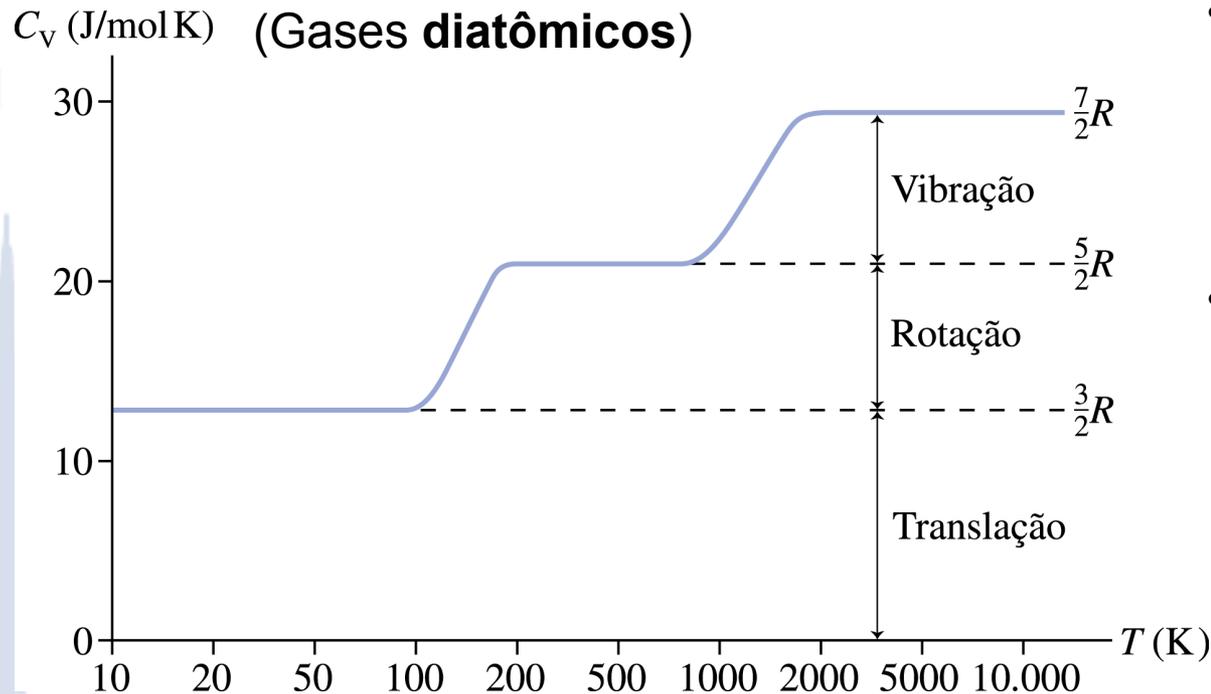
Gás	C_p	C_v	$C_p - C_v$
Gases monoatômicos			
He	20,8	12,5	8,3
Ne	20,8	12,5	8,3
Ar	20,8	12,5	8,3
Gases diatômicos			
H ₂	28,7	20,4	8,3
N ₂	29,1	20,8	8,3
O ₂	29,2	20,9	8,3

Não bate! Algo errado...

Dica: todos próximos de 20,8 J/mol.K = 5R/2

Aplicação: cálculo da energia térmica e calor específico

Na realidade é mais complicado....

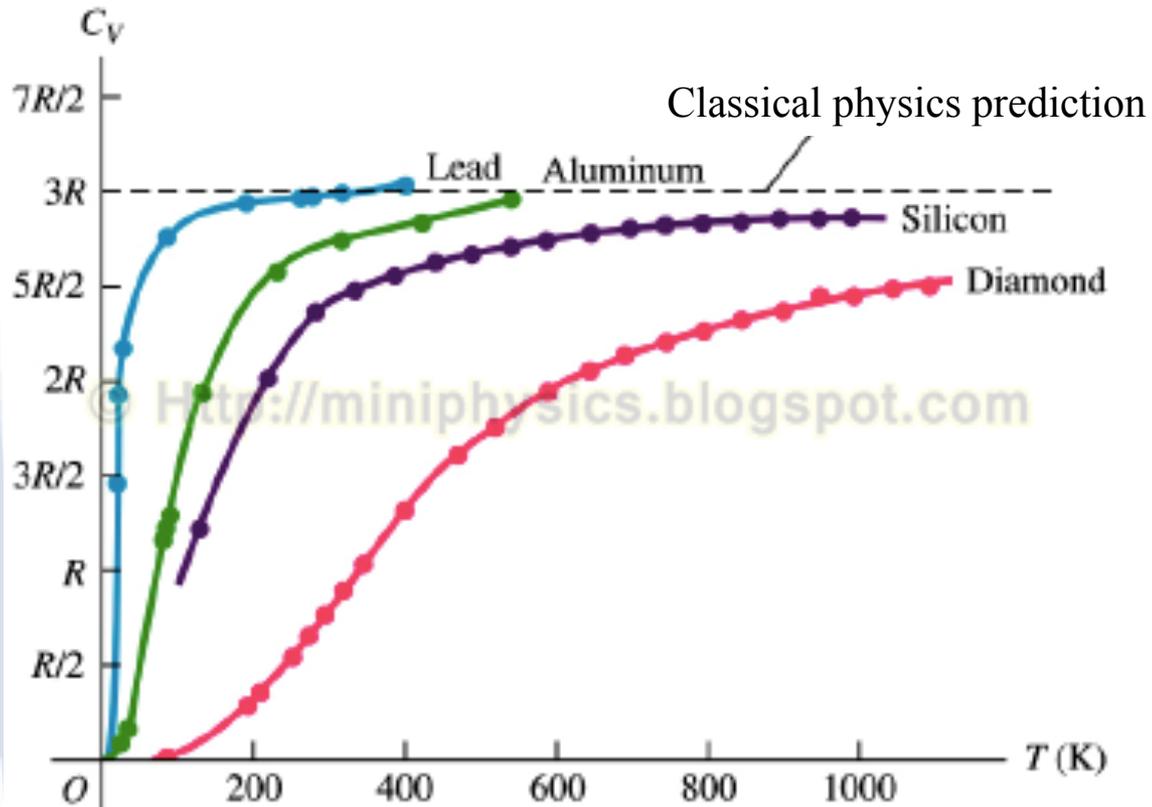


- Os valores de $C_V \sim 5R/2$ na tabela anterior valem somente numa faixa de temperaturas próximas da T ambiente
- Para T bem frio (< 100 K), C_V cai para o mesmo valor dos gases monoatômicos ($3R/2$) !
- Para T bem quente (> 1000 K), C_V sobe para $7R/2$!

Interpretação: para T sufic. baixo, os gdl de rotação e vibração estão 'congelados' e não é possível depositar energia neles. Para T suficientemente alto, **dois** gdl de rotação (não 3!) 'descongelam', e a T mais alto ainda o mesmo ocorre com a vibração !

A explicação de por que isso ocorre requer a física quântica (algo além deste curso...)!

Aplicação: cálculo da energia térmica e calor específico



Na verdade, algo semelhante ocorre com os sólidos também: o valor $C_V = 3R$ previsto pela física clássica é atingido somente para T suficientemente alto.

Nesse caso, para T muito baixo, *todos* os graus de liberdade ficam 'congelados', e C_V vai a zero!

Novamente, a física quântica é necessária para entender esse comportamento

Aplicação: cálculo da energia térmica e calor específico

Resumo: para gases ou sólidos próximos de T ambiente, podemos tomar

Sistema	Graus de liberdade	E_{term}	C_V
Gás monoatômico	3	$\frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$	$\frac{3}{2}R = 12,5 \text{ J/molK}$
Gás diatômico	5	$\frac{5}{2}Nk_B T = \frac{5}{2}nRT$	$\frac{5}{2}R = 20,8 \text{ J/molK}$
Sólido elementar	6	$3Nk_B T = 3nRT$	$3R = 25,0 \text{ J/molK}$

Processos Irreversíveis e a 2^a Lei da Termodinâmica

- Como é possível entender a transmissão do calor a partir dos movimentos moleculares microscópicos?
- Por que o calor sempre flui espontaneamente do corpo mais quente para o corpo mais frio?

Interações Térmicas e Calor

O que ocorre quando dois sistemas a diferentes temperaturas interagem um com o outro?

Consideremos o caso de dois **gases monoatômicos**

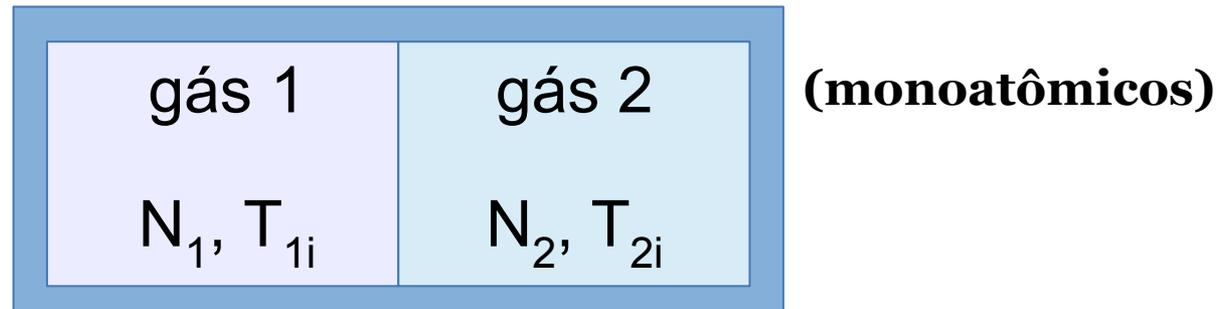
Inicialmente: $T_{1i} > T_{2i}$



Barreira fina flexível : impede o movimento de partículas de um lado para outro, mas permite que elas troquem energia em colisões

Interações Térmicas e Calor

Inicialmente: $T_{1i} > T_{2i}$

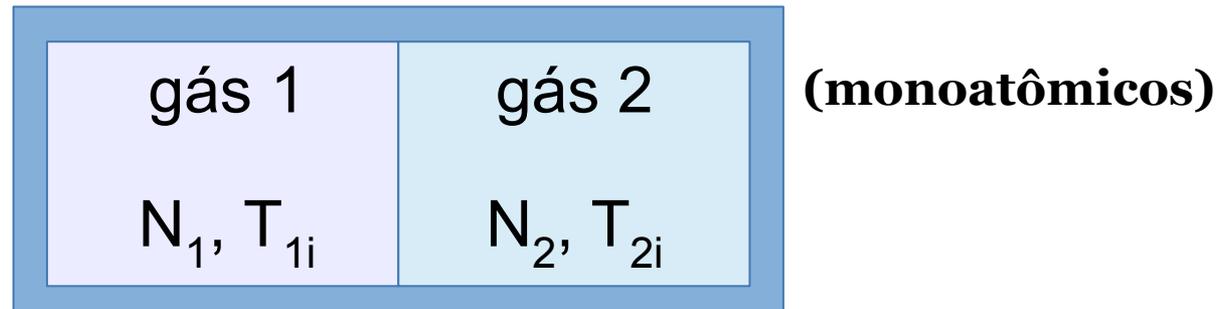


P: qual das seguintes afirmações é NECESSARIAMENTE correta na condição inicial?

- A) A energia térmica total do gás 1 é maior que a do gás 2
- B) A energia cinética de cada átomo no gás 1 é maior que a de cada átomo no gás 2
- C) Em média, a energia cinética dos átomos no gás 1 é maior que a dos átomos no gás 2
- D) Nenhuma das afirmações acima é correta, pois elas podem ser verdadeiras ou falsas dependendo dos valores de N_1 e N_2

Interações Térmicas e Calor

Inicialmente: $T_{1i} > T_{2i}$

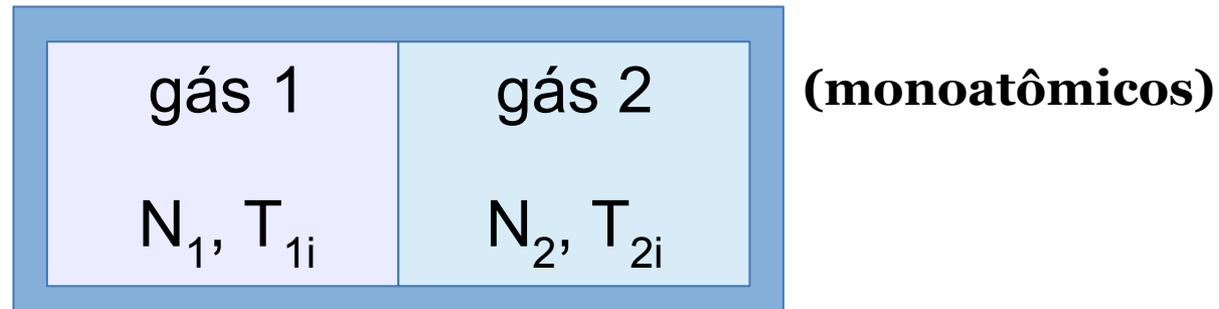


P: qual das seguintes afirmações é NECESSARIAMENTE correta na condição inicial?

- A) A energia térmica total do gás 1 é maior que a do gás 2
- B) A energia cinética de cada átomo no gás 1 é maior que a de cada átomo no gás 2
- C) Em média, a energia cinética dos átomos no gás 1 é maior que a dos átomos no gás 2**
- D) Nenhuma das afirmações acima é correta, pois elas podem ser verdadeiras ou falsas dependendo dos valores de N_1 e N_2

Interações Térmicas e Calor

Inicialmente: $T_{1i} > T_{2i}$



Energias térmicas iniciais de cada gás

$$E_{1i} = \frac{3}{2}n_1RT_{1i} = \frac{3}{2}N_1k_B T_{1i}$$

$$E_{2i} = \frac{3}{2}n_2RT_{2i} = \frac{3}{2}N_2k_B T_{2i}$$

Energias médias iniciais **por molécula** de cada gás

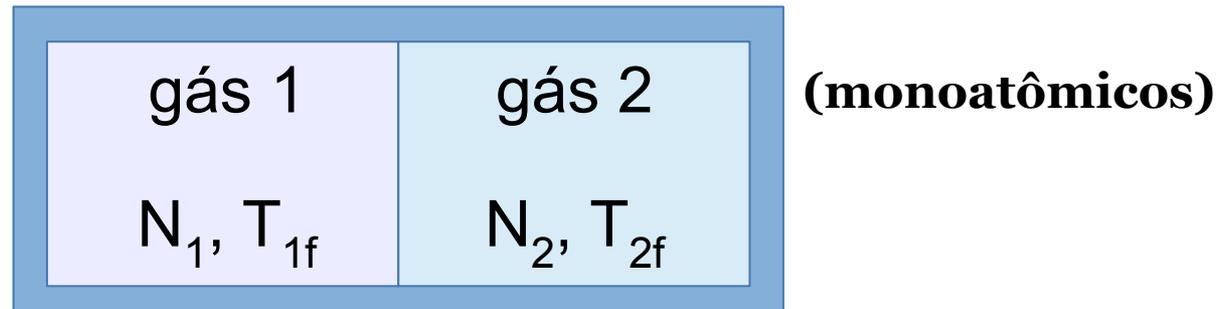
$$\epsilon_{1i} = \frac{3}{2}k_B T_{1i}$$

>

$$\epsilon_{2i} = \frac{3}{2}k_B T_{2i}$$

Interações Térmicas e Calor

No equilíbrio: $T_{1f} = T_{2f} = T_f$

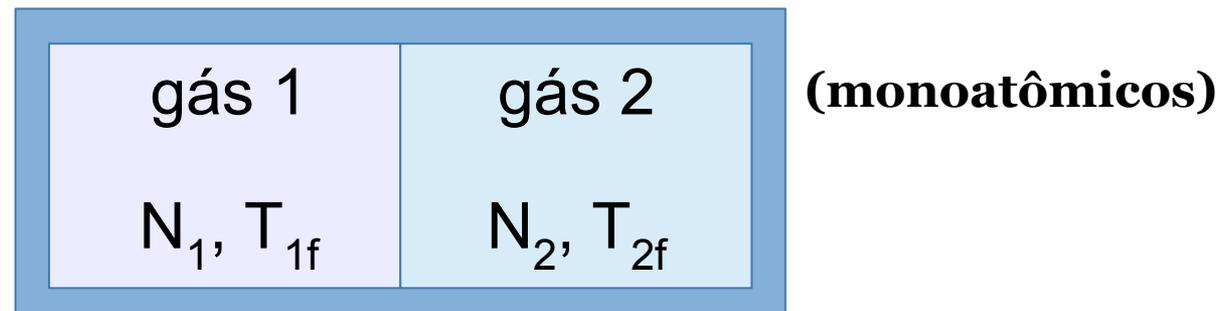


P: qual das seguintes afirmações é **NECESSARIAMENTE** correta na condição final?

- A) A energia térmica total do gás 1 é igual à do gás 2
- B) A energia cinética de cada átomo no gás 1 é igual à de cada átomo no gás 2
- C) Em média, a energia cinética dos átomos no gás 1 é igual à dos átomos no gás 2
- D) Nenhuma das afirmações acima é correta, pois elas podem ser verdadeiras ou falsas dependendo dos valores de N_1 e N_2

Interações Térmicas e Calor

No equilíbrio: $T_{1f} = T_{2f} = T_f$



P: qual das seguintes afirmações é NECESSARIAMENTE correta na condição final?

- A) A energia térmica total do gás 1 é igual à do gás 2
- B) A energia cinética de cada átomo no gás 1 é igual à de cada átomo no gás 2
- C) Em média, a energia cinética dos átomos no gás 1 é igual à dos átomos no gás 2**
- D) Nenhuma das afirmações acima é correta, pois elas podem ser verdadeiras ou falsas dependendo dos valores de N_1 e N_2

$$\bar{\epsilon}_{1f} = \bar{\epsilon}_{2f} = \frac{3}{2}k_B T_f$$

Interações Térmicas e Calor

$$\bar{\epsilon}_{1f} = \bar{\epsilon}_{2f} = \frac{3}{2}k_B T_f$$

gás 1	gás 2
N_1, T_f	N_2, T_f

(monoatômicos)

Obs: note que as energias térmicas TOTAIS de cada gás **não** são em geral iguais no equilíbrio

$$\frac{E_{1f}}{N_1} = \frac{E_{2f}}{N_2} = \frac{E^{TOTAL}}{N_1 + N_2} \begin{matrix} \rightarrow E_{1f} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} E^{TOTAL} \\ \rightarrow E_{2f} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} E^{TOTAL} \end{matrix}$$

(iguais só se $N_1 = N_2$)

Obs: $E_{1f} + E_{2f} = E^{TOTAL}$ (satisfaz cons. de energia = 1a Lei)

Interações Térmicas e Calor

Pela 1a Lei da Termodinâmica:

$$E_{1i} + E_{2i} = E^{TOTAL} = E_{1f} + E_{2f}$$



(monoatômicos)

Ainda, como não há trabalho realizado sobre os dois gases

$$Q = \Delta E^{term} \left[\begin{array}{l} Q_1 = E_{1f} - E_{1i} \\ Q_2 = E_{2f} - E_{2i} \end{array} \right. \Rightarrow Q_1 = -Q_2$$

Exercício: calcule Q_1 e Q_2 explicitamente, a partir das expressões de E_i e E_f , e verifique que de fato vale que

$$Q_1 = n_1 C_V^{mono} (T_f - T_{1i}), \quad Q_2 = n_2 C_V^{mono} (T_f - T_{2i})$$

Problema:

2 g de He (Hélio) a 300K é colocado em contato térmico com 10 g de Ar (Argônio) a 600K.

- (A) Quanto vale a Energia Térmica de cada gás imediatamente antes do contato térmico?
- (B) O sistema {He+Ar} está em equilíbrio térmico?
- (C) Quanto vale a Temperatura no equilíbrio Térmico?

Inicialmente: $T_{1i} > T_{2i}$

Exercício: o que muda se os gases forem de tipos diferentes?

(P. ex: um monoatômico e outro diatômico)

gás 1 (monoat) N_1, T_{1i}	gás 2 (diatômico) N_2, T_{2i}
------------------------------------	---------------------------------------

$$\epsilon_{1i} = \frac{3}{2} k_B T_{1i}$$

$$\epsilon_{2i} = \frac{5}{2} k_B T_{2i}$$

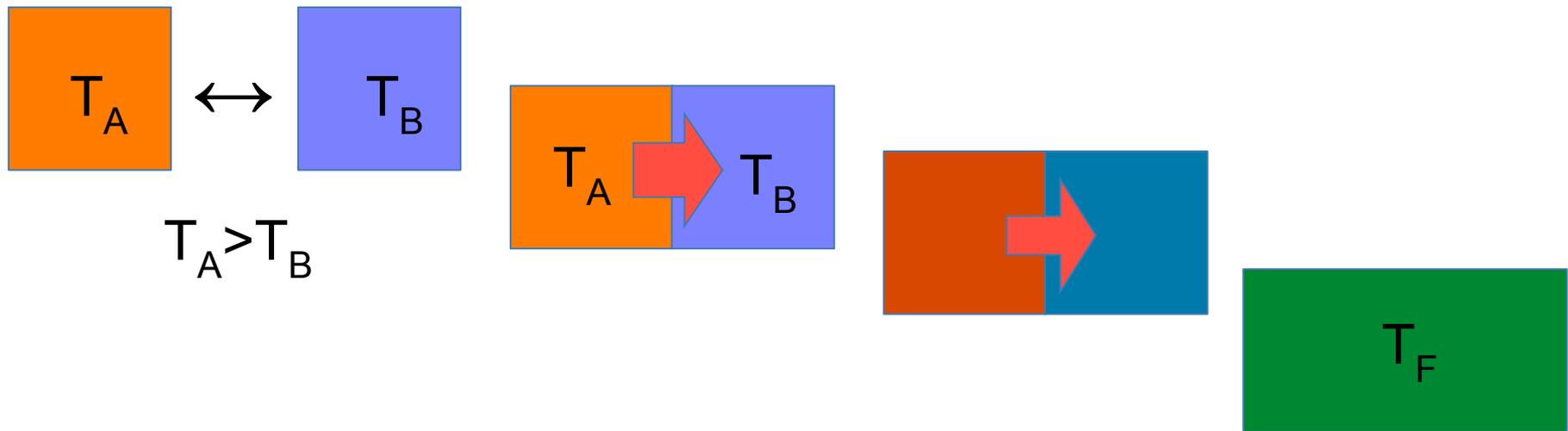
Interações Térmicas e Calor

Discussão

- Dois sistemas inicialmente a temperaturas diferentes, ao entrarem em interação térmica, atingem uma T_f comum quando os átomos de cada lado passam a ter, em média, a mesma energia por grau de liberdade ($1/2 k_B T_f$).
- Mas há uma questão: **por que** eles tendem a essa T_f comum? Na verdade *assumimos* isso no início do nosso cálculo, mas essa suposição não estava embasada na 1ª Lei da Termodinâmica !!
- A 1ª Lei diz apenas que a energia se conserva, não como ela deve se distribuir pelo sistema. Por exemplo, seria consistente com a 1ª Lei se Q_1 fosse > 0 e $Q_2 < 0$, desde que $Q_2 = -Q_1$.

Processos Irreversíveis e a 2ª Lei da Termodinâmica

1- A transmissão de calor é um processo *Irreversível*

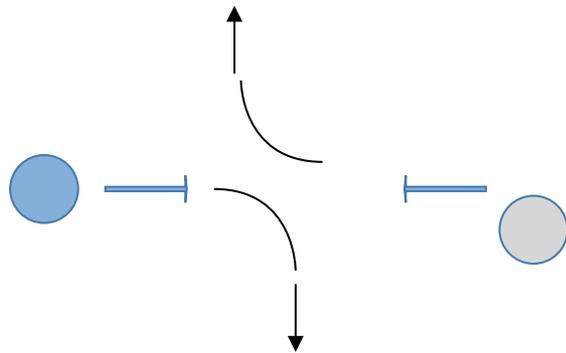


Se filmamos a evolução da T ao longo do tempo, podemos claramente distinguir os sentidos para frente e para trás no tempo

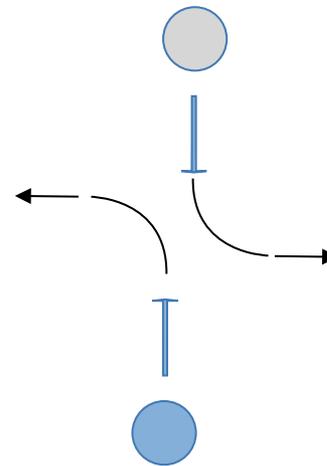
Processos Irreversíveis e a 2ª Lei da Termodinâmica

O que ocorre do ponto de vista microscópico?

2- A colisão entre duas partículas é um processo **reversível**



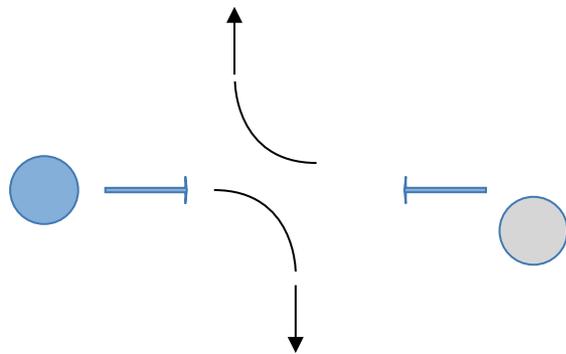
Filme rodado em um sentido



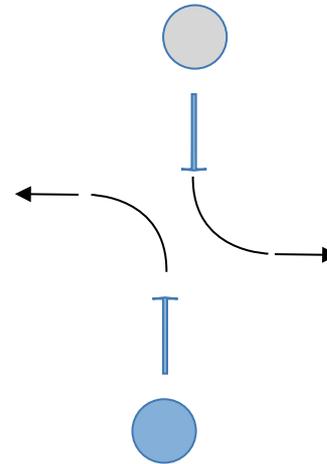
Filme rodado em sentido oposto

Processos Irreversíveis e a 2ª Lei da Termodinâmica

1- A colisão entre duas partículas é um processo **reversível**



Filme rodado em um sentido



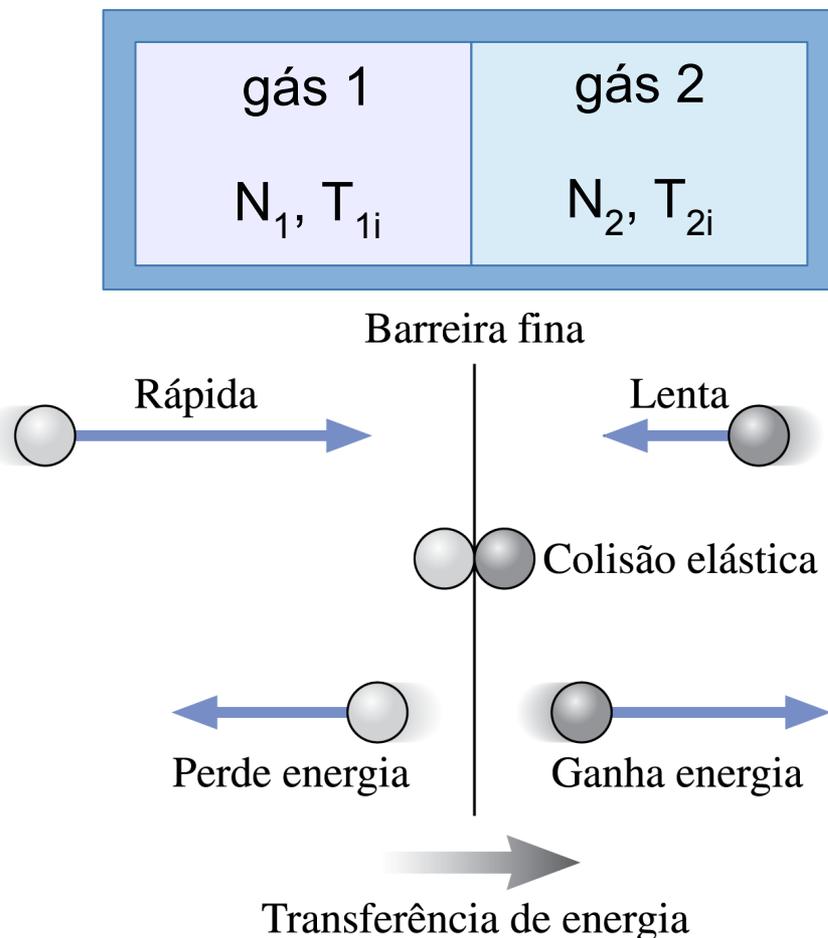
Filme rodado em sentido oposto

Não há como saber qual filme representa a verdadeira colisão:
Ambas são possíveis!

→ **Os processos microscópicos são reversíveis!**
Temos um aparente paradoxo!

Interações Térmicas e Calor: visão microscópica

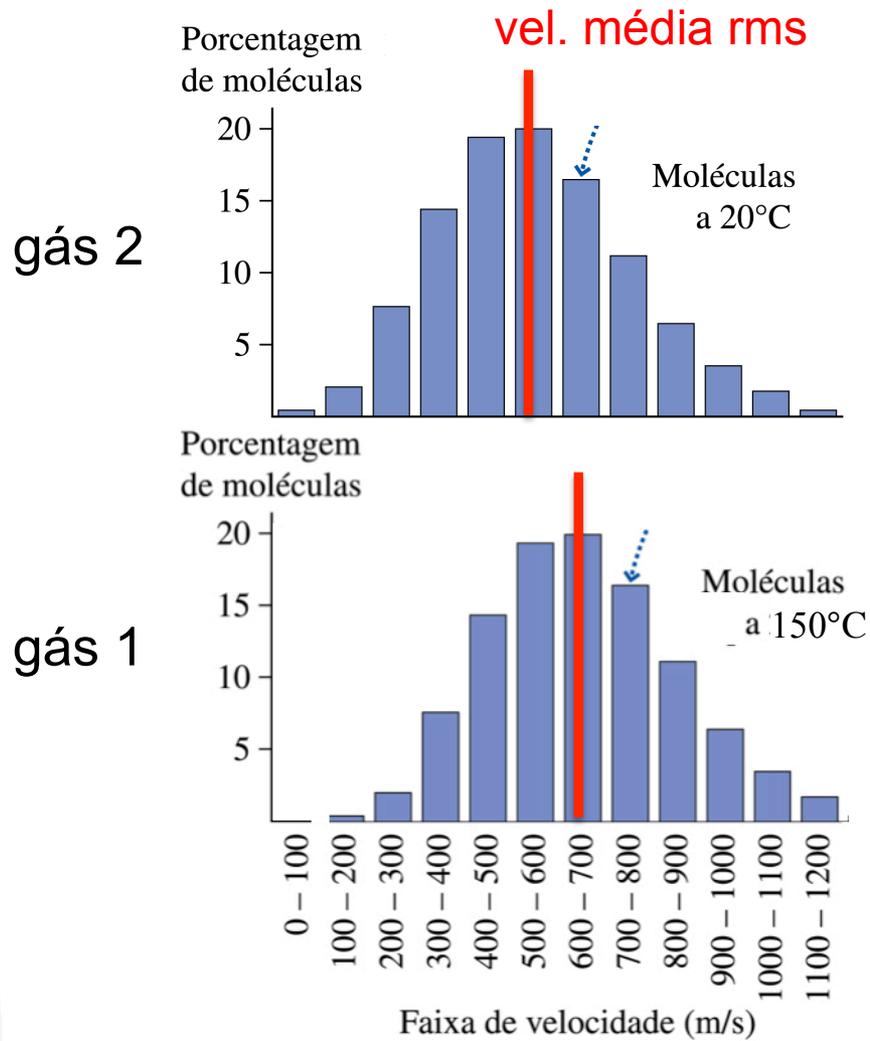
Quando partículas do mesmo tipo vindas de cada lado colidem elasticamente via a barreira, sempre há transferência de energia da mais rápida para a mais lenta



P: na situação em que $T_1 > T_2$

- A) Em cada colisão há transferência de energia da direita para a esquerda
- B) Em cada colisão há transferência de energia da esquerda para a direita
- C) Há colisões que transferem energia em um sentido e outras no sentido oposto, mas é mais provável ocorrer transferência no sentido D - > E
- D) Há colisões que transferem energia em um sentido e outras no sentido oposto, mas é mais provável ocorrer transferência no sentido E - > D

Interações Térmicas e Calor: visão microscópica



Em média, as moléculas do gás 1 são mais rápidas que as do gás 2

P: na situação em que $T_1 > T_2$

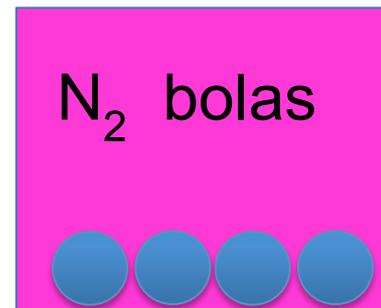
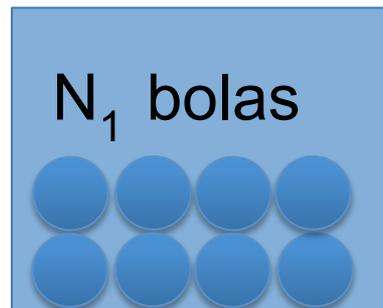
- A) Em cada colisão há transferência de energia da direita para a esquerda
- B) Em cada colisão há transferência de energia da esquerda para a direita
- C) Há colisões que transferem energia em um sentido e outras no sentido oposto, mas é mais provável ocorrer transferência no sentido D - > E
- D) Há colisões que transferem energia em um sentido e outras no sentido oposto, mas é mais provável ocorrer transferência no sentido E - > D

Processos Irreversíveis e a 2ª Lei da Termodinâmica

Voltando aos dois gases interagindo: o que irá ocorrer depois de muitas colisões?

A cada colisão, energia é transferida de um lado para o outro, sendo mais provável de ser transferida para o lado de menor temperatura

Analogia: duas caixas contendo números diferentes N_1 e N_2 de bolas
(bolas \leftrightarrow energia térmica)



A cada segundo, uma bola das $N = N_1 + N_2$ é escolhida ao acaso e trocada de caixa (\leftrightarrow troca de calor). É mais provável a bola sair da caixa com N_i maior, embora o contrário também possa

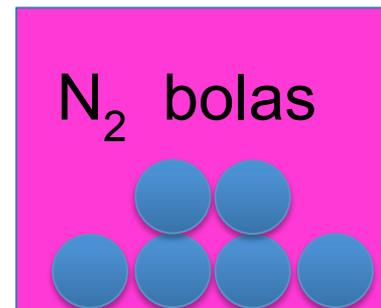
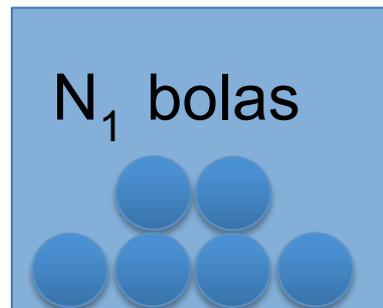
P: O que ocorre depois de muitas escolhas ?

Processos Irreversíveis e a 2ª Lei da Termodinâmica

Voltando aos dois gases interagindo: o que irá ocorrer depois de muitas colisões?

A cada colisão, energia é transferida de um lado para o outro, sendo mais provável de ser transferida para o lado de menor temperatura

Analogia: duas caixas contendo números diferentes N_1 e N_2 de bolas
(bolas \leftrightarrow energia térmica)



A cada segundo, uma bola das $N = N_1 + N_2$ é escolhida ao acaso e trocada de caixa (\leftrightarrow troca de calor). É mais provável a bola sair da caixa com N_i maior.

Resposta: Estatisticamente, depois de muitas trocas, $N_1 \approx N_2$!

O equilíbrio é o estado mais provável!

Processos Irreversíveis e a 2ª Lei da Termodinâmica

Conclusão: Eventos microscópicos reversíveis resultam em comportamento macroscópico irreversível porque alguns estados macroscópicos são enormemente mais prováveis.

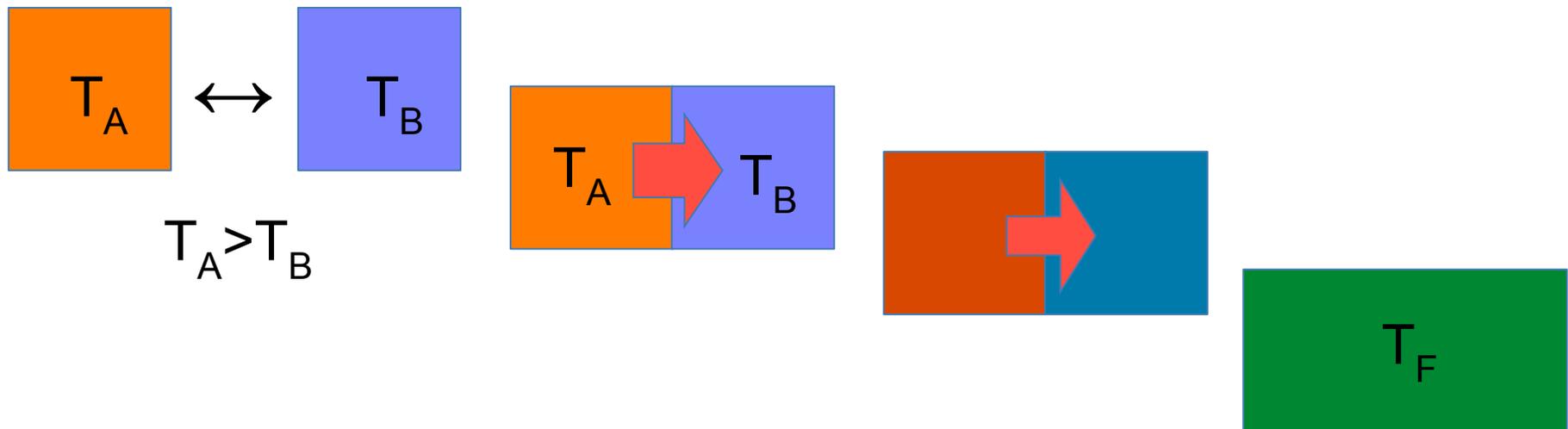
Apesar de termos chegado a essa conclusão estudando um exemplo muito específico, ela parece capturar um comportamento físico profundo e muito geral, o qual não está incluído (explicitamente ao menos) nem nas leis da mecânica, nem na 1ª Lei da termodinâmica

Por este motivo, convém expressá-la como uma nova Lei da Física, independente dessas últimas – e que a princípio deve continua valendo mesmo se mudarmos a teoria subjacente por algum motivo. (p.exemplo, mudando da física clássica para a quântica)

Essa nova Lei, a 2ª Lei da Termodinâmica, tem caráter **probabilístico**. Embora ela possa, em princípio, ser violada por sistemas concretos, a chance de isto acontecer é astronomicamente pequena.

Processos Irreversíveis e 2ª Lei da Termodinâmica

2ª Lei da Termodinâmica (v1.0) : Quando dois sistemas a temperaturas diferentes interagem, a energia térmica é transferida **espontaneamente** do sistema mais quente para o mais frio, e nunca no sentido contrário (do mais frio para o mais quente).



Teste Conceitual

A existência de geladeiras domésticas não representaria uma violação da 2ª Lei?

A) Não: geladeiras não violam a 2ª Lei, pois transferem calor do exterior quente para o interior frio

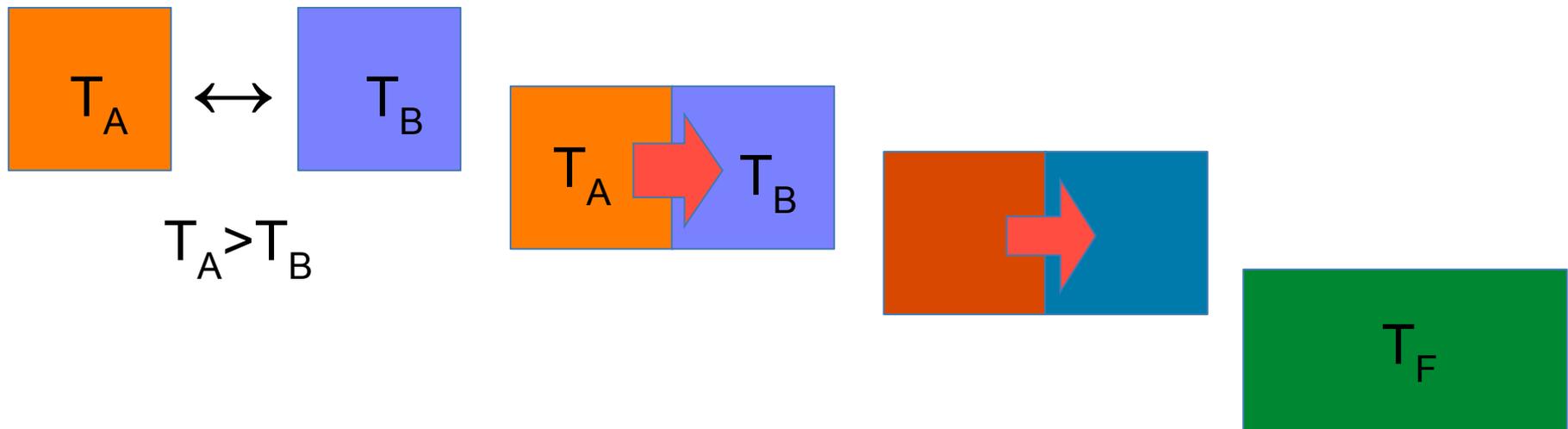
B) Não: geladeiras não violam a 2ª Lei, pois não atuam de forma espontânea – é preciso que haja uma fonte externa de trabalho para que elas funcionem.

C) Não: geladeiras não violam a 2ª Lei, pois esta sempre permite uma probabilidade, ainda que pequena, do calor fluir do interior frio para o exterior quente

D) Sim. Geladeiras violam a 2ª Lei da Termodinâmica

Processos Irreversíveis e 2ª Lei da Termodinâmica

2ª Lei da Termodinâmica: (v1.1) É impossível ocorrer um processo físico cujo único efeito seja a transferência de energia de um corpo mais frio para um mais quente por uma troca de calor.



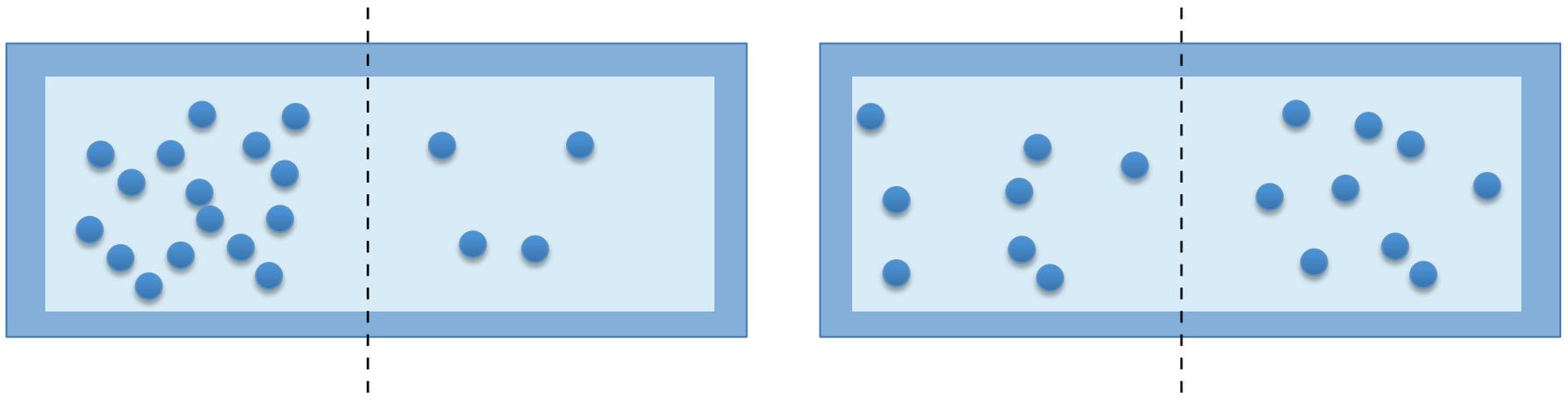
Processos Irreversíveis e a 2ª Lei da Termodinâmica

É possível também formalizar a 2ª Lei em termos de uma nova variável de Estado, a **Entropia (S)**

Entropia – variável de estado que mede o grau de **ordenamento microscópico** de um sistema físico, ou (equivalentemente) a **probabilidade da ocorrência de um dado estado macroscópico**.

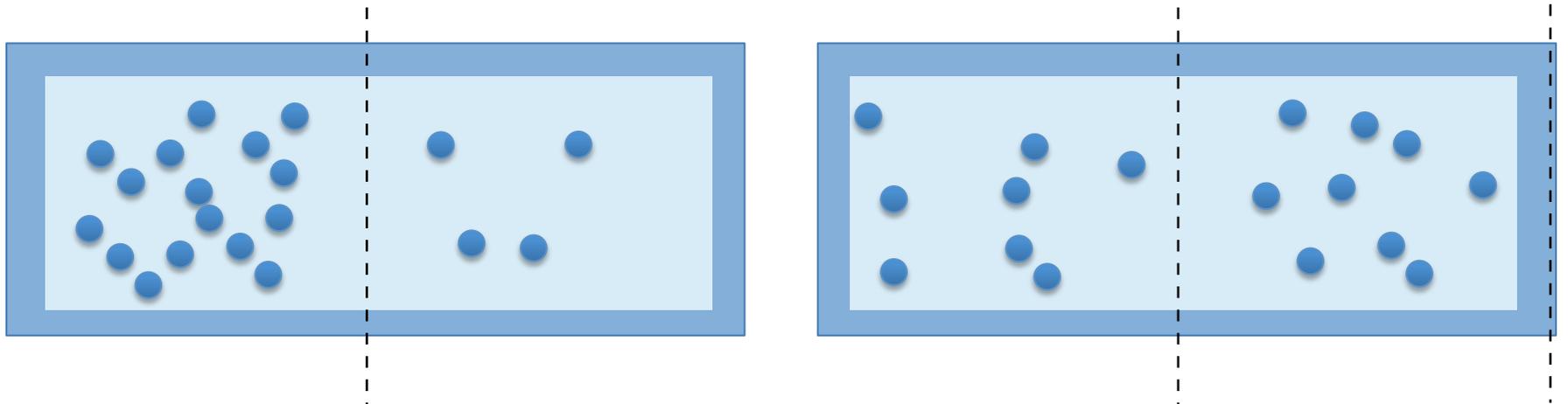
Quanto mais provável for um estado macroscópico (ie, compatível com mais estados microscópicos), maior é sua entropia

Problema: Duas caixas idênticas contêm 1000 moléculas cada. Na **caixa A**, **750 se encontram à esquerda e 250 à direita** da mesma. Na **caixa B**, **495 se encontram à esquerda e 505 à direita** da mesma.



- (A) A entropia da caixa A é maior do que a entropia da caixa B
- (B) A entropia da caixa B é maior do que a entropia da caixa A
- (C) A entropia da caixa A é igual à entropia da caixa B

Problema: Duas caixas idênticas contêm 1000 moléculas cada. Na caixa A, 750 se encontram à esquerda e 250 à direita da mesma. Na caixa B, 495 se encontram à esquerda e 505 à direita da mesma.

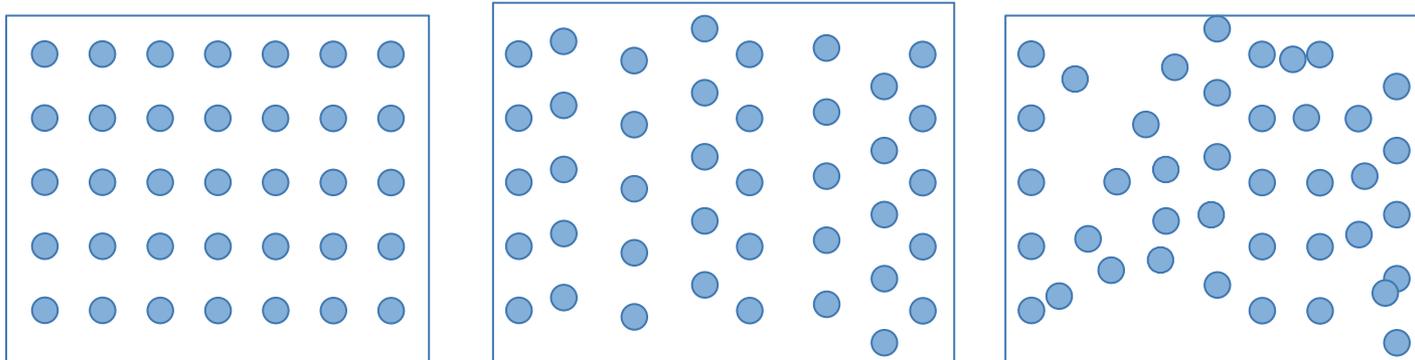


- (A) A entropia da caixa A é maior do que a entropia da caixa B
(B) A entropia da caixa B é maior do que a entropia da caixa A
(C) A entropia da caixa A é igual à entropia da caixa B

Um estado com baixa probabilidade de ocorrência corresponde a um estado de baixa entropia...

Processos Irreversíveis e a 2ª Lei da Termodinâmica

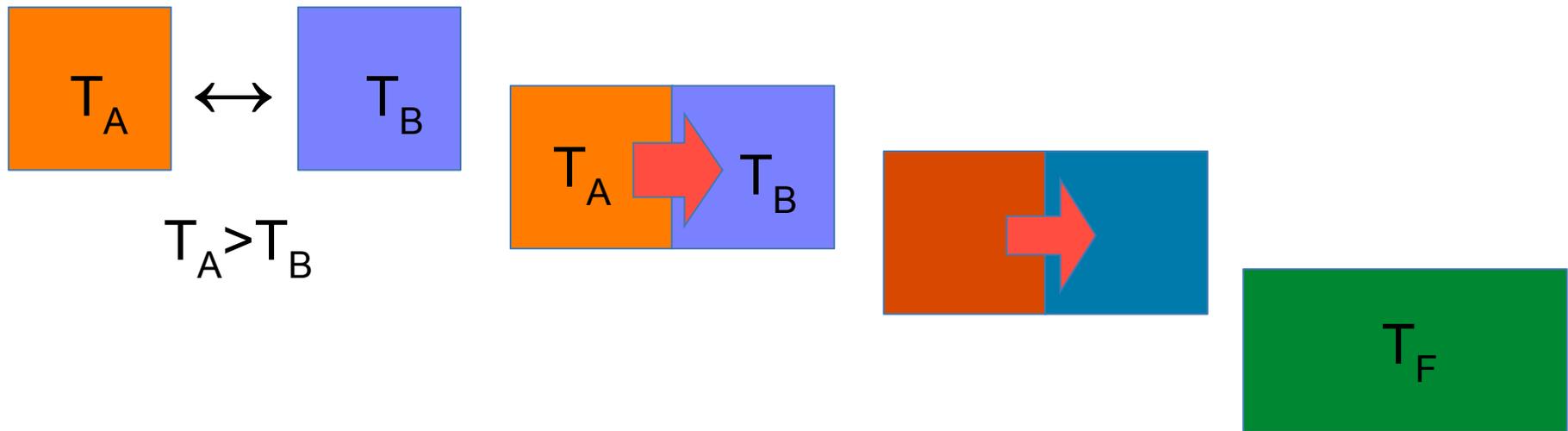
Entropia – variável de estado relacionada ao **ordenamento** de um sistema físico e à **probabilidade da ocorrência de um dado estado macroscópico**.



Entropia \propto “Desordem”

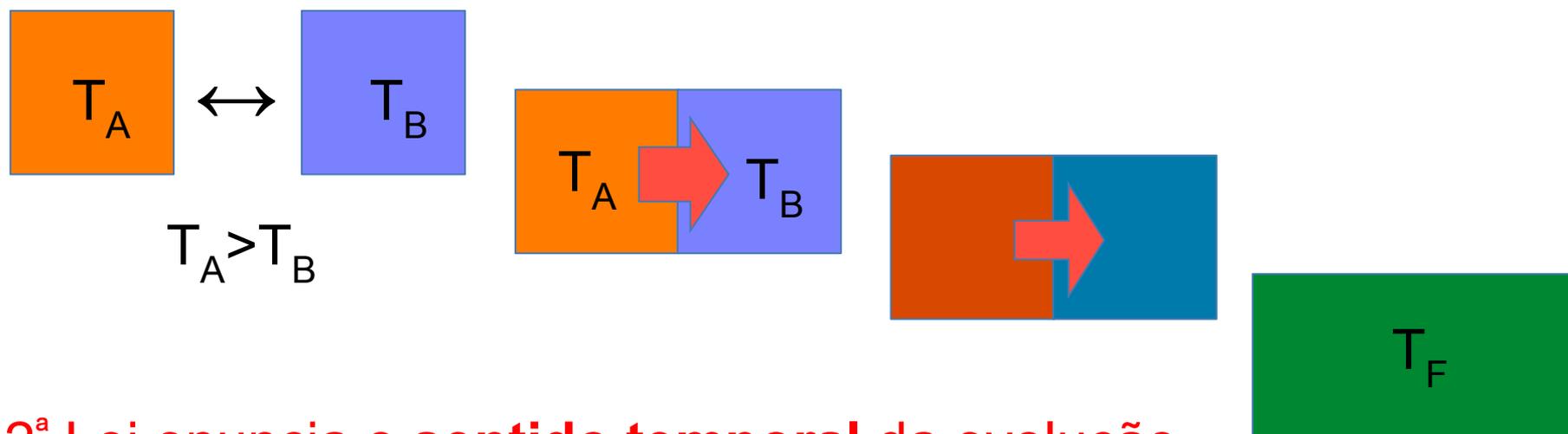
Processos Irreversíveis e 2ª Lei da Termodinâmica

2ª Lei da Termodinâmica (v.2): A entropia de um *sistema isolado* nunca diminui. Ou ela aumenta, até que o sistema atinja o equilíbrio, ou ela se mantém inalterada, se o sistema inicia em equilíbrio.



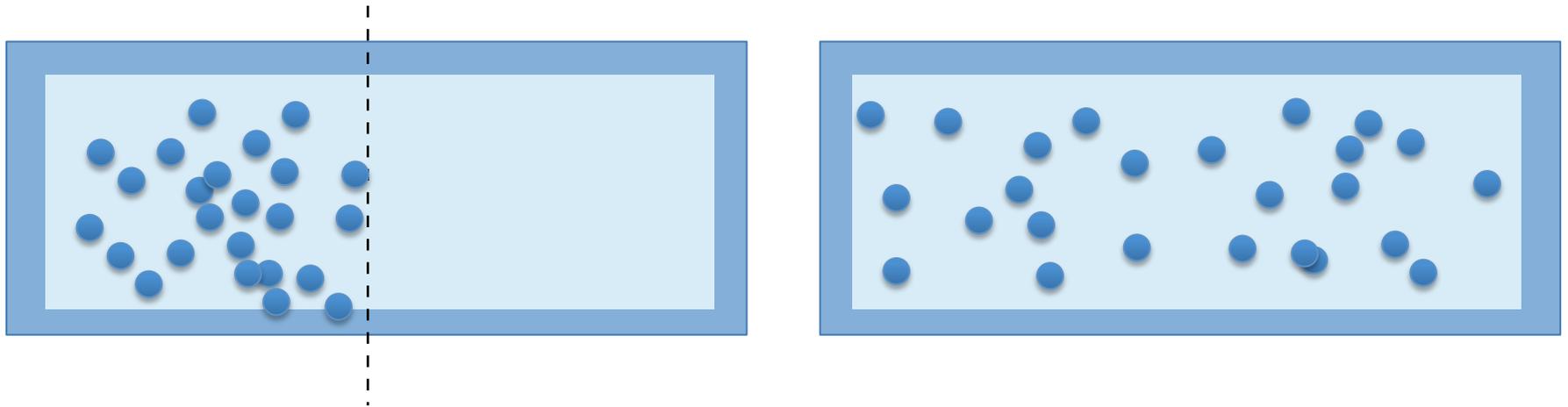
Processos Irreversíveis e 2ª Lei da Termodinâmica

2ª Lei da Termodinâmica (v.2): A entropia de um *sistema isolado* nunca diminui. Ou ela aumenta, até que o sistema atinja o equilíbrio, ou ela se mantém inalterada, se o sistema inicia em equilíbrio.



A 2ª Lei enuncia o **sentido temporal** da evolução de um sistema físico: o 'futuro' é o sentido do tempo no qual a entropia de sistemas isolados aumenta

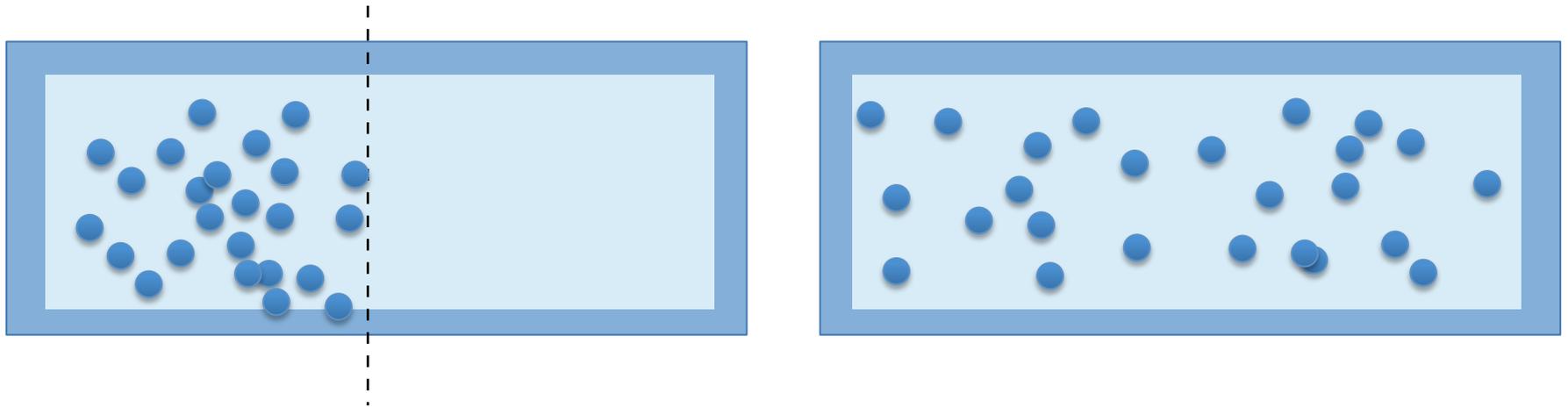
Exemplo: 1000 moléculas de gás são adicionadas somente do lado esquerdo de uma caixa separada em duas metades por uma barreira. Depois de algum tempo, as moléculas se distribuem igualmente pelas duas metades



Neste processo

- (A) A entropia da caixa aumenta
- (B) A entropia da caixa diminui
- (C) A entropia da caixa A permanece igual

Exemplo: 1000 moléculas de gás são adicionadas somente do lado esquerdo de uma caixa separada em duas metades por uma barreira. Depois de algum tempo, as moléculas se distribuem igualmente pelas duas metades



Neste processo

- (A) A entropia da caixa aumenta
- (B) A entropia da caixa diminui
- (C) A entropia da caixa A permanece igual

Em contraste, se no início os gases dos dois lados já estivessem a P, T iguais, então a entropia não mudaria com a remoção da barreira

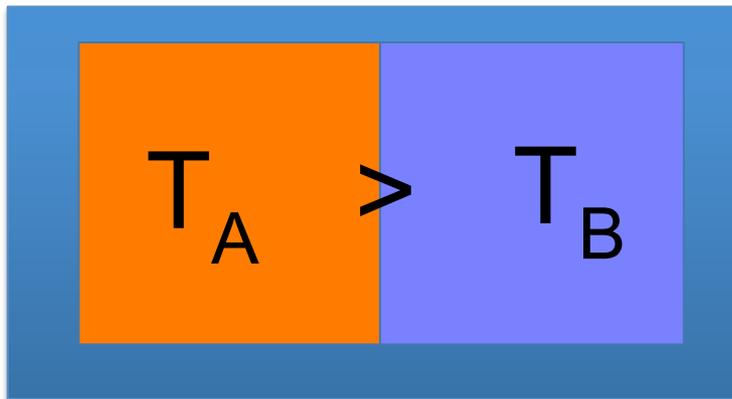
Extra: entropia (def. termodinamica)

Sem entrar em muitos detalhes. pode-se mostrar (ou definir, dependendo do caso), que se um corpo à temperatura T troca uma quantidade infinitesimal de calor dQ , a **variação** (infinitesimal) na sua entropia é

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

obs: não está discutido no Randall

Ex: dois corpos de temperaturas distintas, isolados do resto do mundo mas em contato térmico um com o outro



Pela definição acima, podemos dizer que, após um curto intervalo de tempo

A) $dS_A < 0$ $dS_B > 0$ $dS_{TOT} = 0$

B) $dS_A > 0$ $dS_B < 0$ $dS_{TOT} = 0$

C) $dS_A < 0$ $dS_B > 0$ $dS_{TOT} > 0$

D) $dS_A > 0$ $dS_B < 0$ $dS_{TOT} > 0$

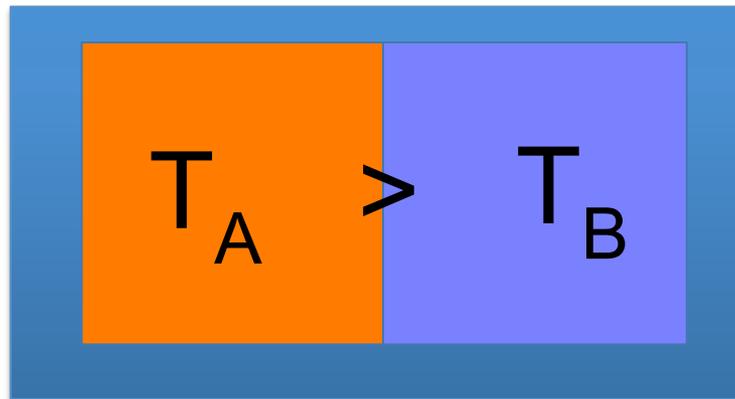
Extra: entropia (def. termodinamica)

Sem entrar em muitos detalhes. pode-se mostrar (ou definir, dependendo do caso), que se um corpo à temperatura T troca uma quantidade infinitesimal de calor dQ , a **variação** (infinitesimal) na sua entropia é

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

obs: não está discutido no Randall

Ex: dois corpos de temperaturas distintas, isolados do resto do mundo mas em contato térmico um com o outro



Pela definição acima, podemos dizer que, após um curto intervalo de tempo

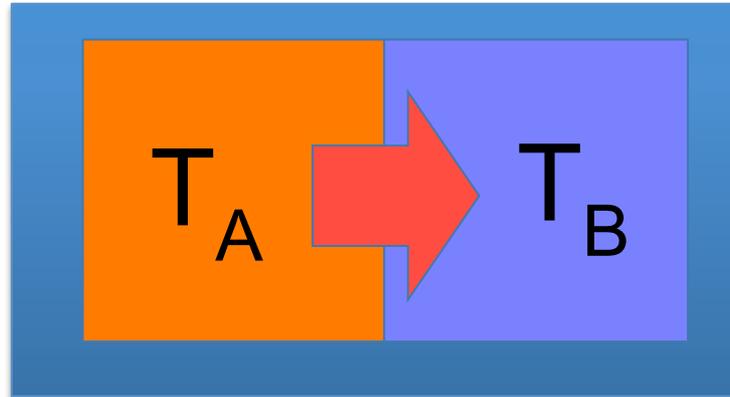
A) $dS_A < 0$ $dS_B > 0$ $dS_{TOT} = 0$

B) $dS_A > 0$ $dS_B < 0$ $dS_{TOT} = 0$

C) $dS_A < 0$ $dS_B > 0$ $dS_{TOT} > 0$

D) $dS_A > 0$ $dS_B < 0$ $dS_{TOT} > 0$

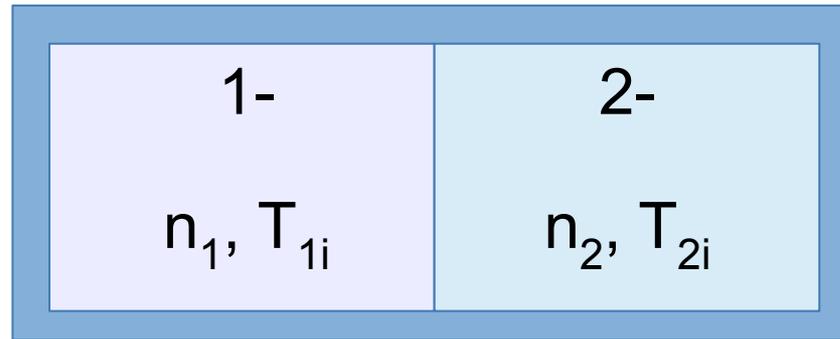
Processos Irreversíveis e a 2ª Lei da Termodinâmica



corpos isolados

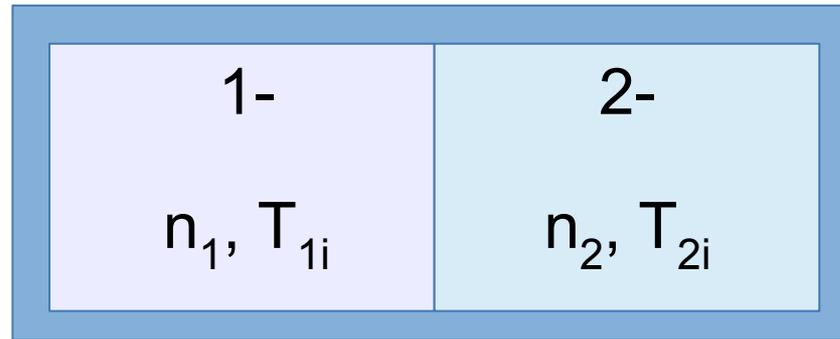
No processo acima: $Q_A = -Q_B$, $T_A > T_B$

- B absorve calor e sua entropia aumenta, pois essa energia se distribui de forma desordenada entre os seus constituintes microscópicos.
- Reciprocamente, A cede calor, e sua entropia diminui
- Porém, se $T_A > T_B$, o ganho de entropia de B é sempre maior do que a perda de A, resultando num aumento líquido da entropia do sistema isolado A + B



- O lado 1 do recipiente contém n_1 moles de um gás monoatômico a T_{1i}
- O lado 2 do recipiente contém n_2 moles de um gás diatômico T_{2i}

Calcule E_{1f} , E_{2f} e T_f



- O lado 1 do recipiente contém n_1 moles de um gás monoatômico a T_{1i}
- O lado 2 do recipiente contém n_2 moles de um gás diatômico T_{2i}

Calcule E_{1f} , E_{2f} e T_f

Se em um tiver 2g He a 300K e em 2 Tiver 8g de O2 a 600K.
Quanto valerá T_f ?

Que quantidade de energia térmica será transferida?