

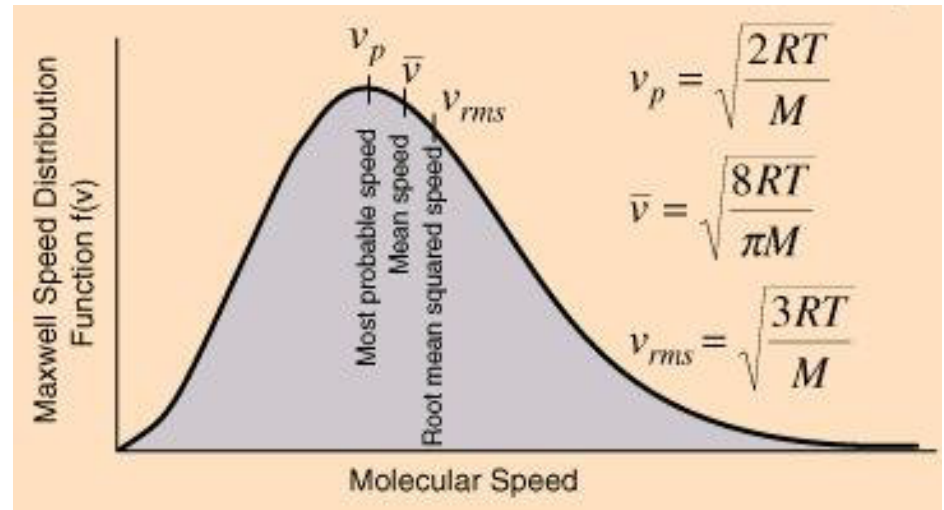
22.5 – A distribuição das energias moleculares

Lembrando da distribuição de velocidades de Maxwell:

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

$$N(v)dv =$$

Número de moléculas do gás com velocidade (em módulo) entre v e $v+dv$

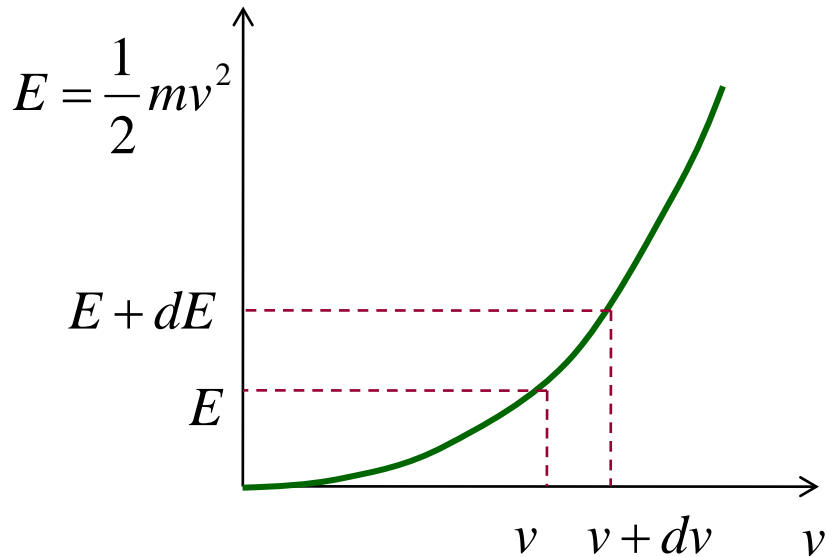


Vamos supor um gás ideal monoatômico, de modo que a única forma de energia seja a energia cinética de translação:

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

Qual a distribuição das energias moleculares?

$N(E)dE$ = Número de moléculas do gás com energia entre E e $E+dE$



$$N(E)dE = N(v)dv$$

$$N(E) = N(v) \frac{dv}{dE}$$

Sabemos que: $v = \sqrt{2E/m}$

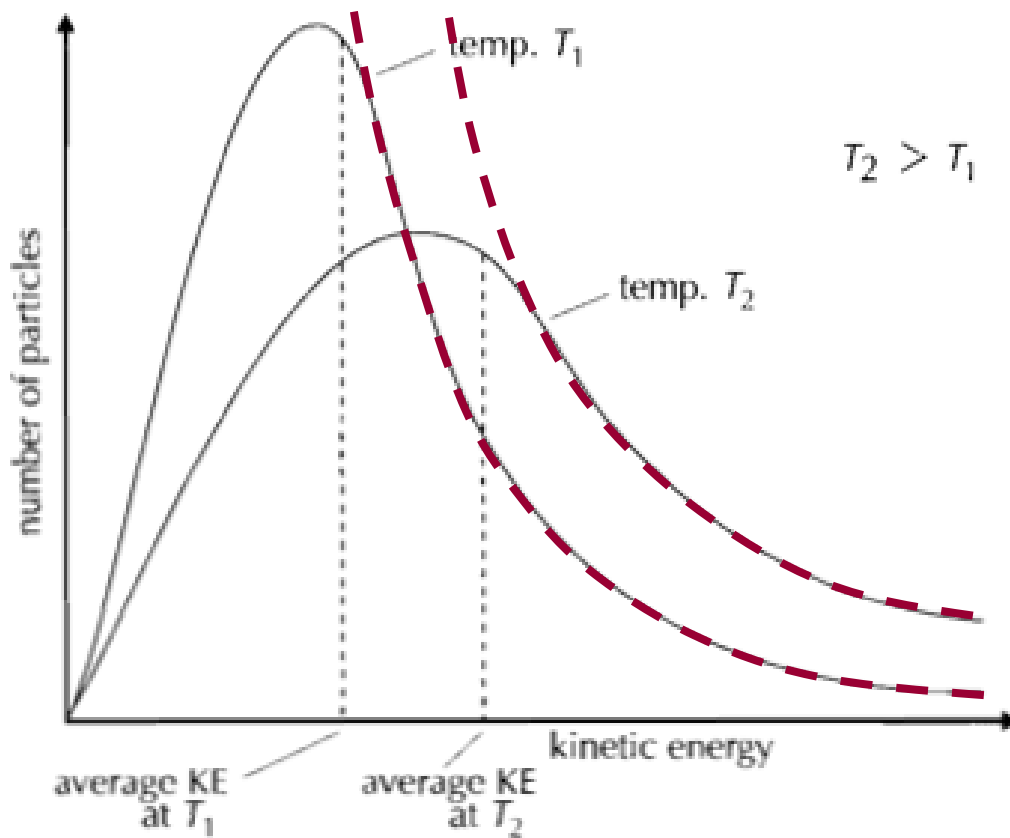
$$\frac{dv}{dE} = \sqrt{\frac{2}{m}} \cdot \frac{1}{2} E^{-1/2}$$

$$N(E) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT}$$

Distribuição de Maxwell-Boltzmann



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)



Se $E \gg kT$, podemos aproximar:

$$N(E) \propto e^{-E/kT}$$

Fator de Boltzmann: Estima a probabilidade relativa de uma molécula ter energia cinética E

$$N(E) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT}$$

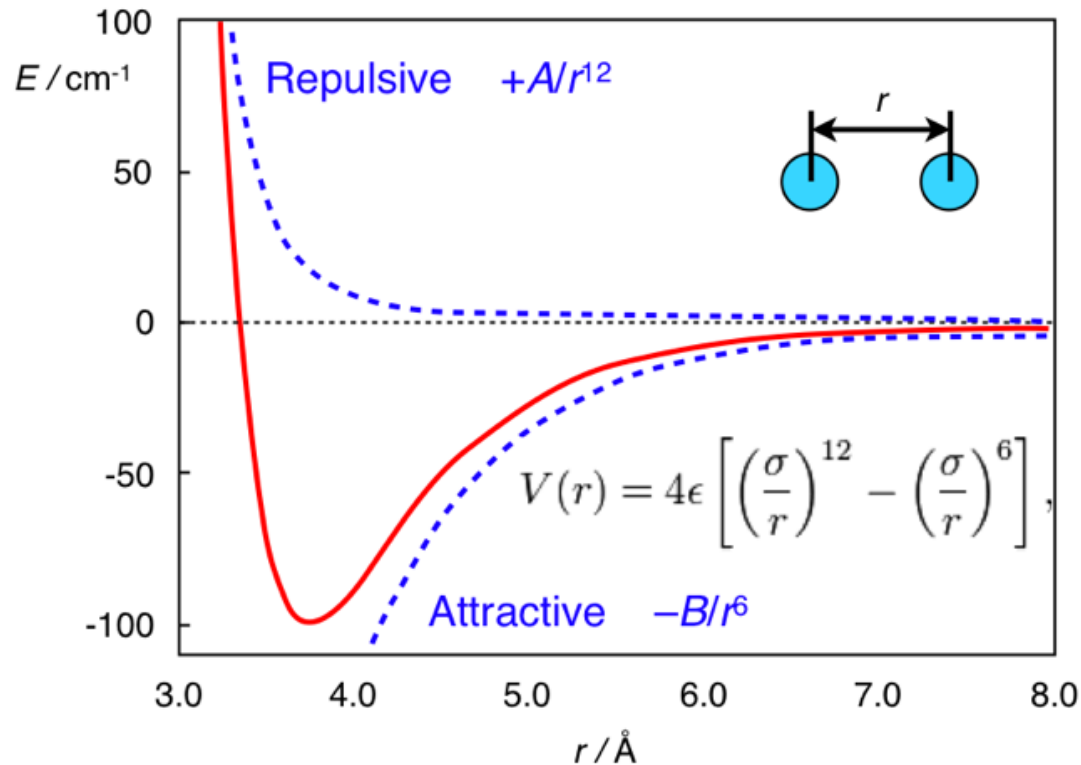
Exemplo: gás a temperatura constante no campo gravitacional (quadro-negro)

$$p(y) = p_0 e^{-mgy/kT} = p_0 e^{-gy\rho_0/p_0}$$

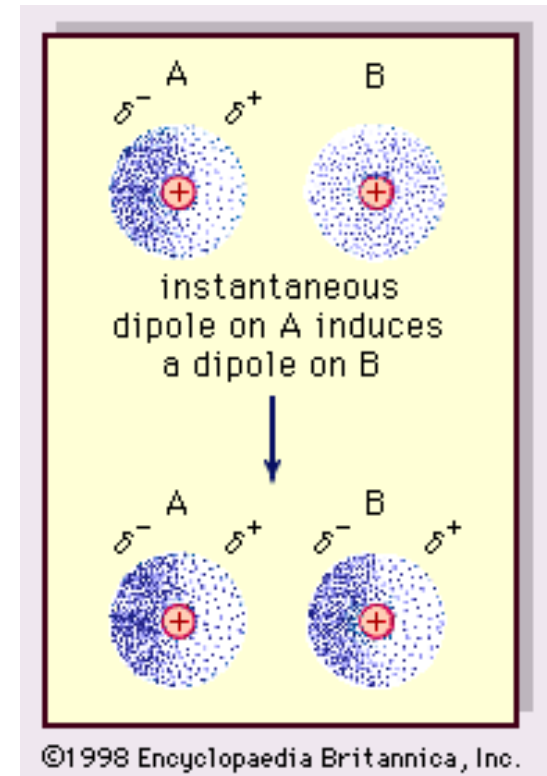
- 29.** Calcule a fração das partículas em um gás que se movem com energia de translação entre $0,01kT$ e $0,03kT$. (*Sugestão:* Para $E \ll kT$, o termo $e^{-E/kT}$ da Eq. 22-25 pode ser substituído por $1 - E/kT$. Por quê?)

22.7 – As forças intermoleculares

Mesmo átomos ou moléculas neutros interagem de forma atrativa a longas distâncias e repulsiva a curtas distâncias



Potencial de Lennard-Jones



Interação de Van der Waals

22.6 – Equações de estado para os gases reais

A equação de estado dos gases ideais é uma aproximação que é válida apenas no limite de **baixas densidades**

Há maneiras de melhorar esta descrição de modo a descrever **gases reais**

1. Expansão virial:

$$pV = nRT \left[1 + B_2 \frac{n}{V} + B_3 \left(\frac{n}{V} \right)^2 + \dots \right]$$

Reproduz o comportamento dos gases ideais no limite de baixas densidades

2. Equação de estado de Van der Waals

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$



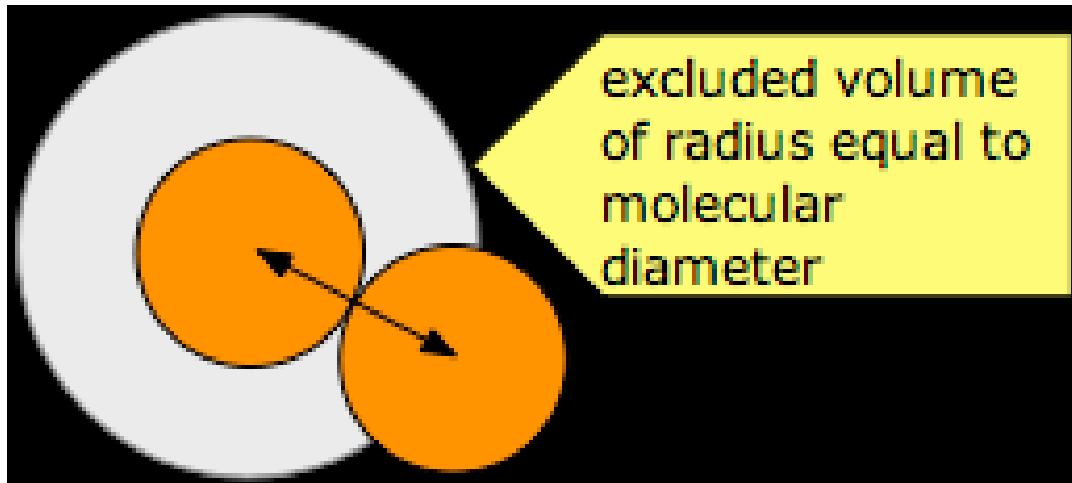
Johannes Diderik van der Waals
(1837-1923)

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Podemos interpretar a equação de van der Waals da seguinte forma:

$$p'V' = nRT \quad \text{Onde definimos uma pressão e um volume efetivos } p' \text{ e } V'$$

Volume efetivo: $V' = V - nb$ é menor que o volume medido experimentalmente devido ao **volume de exclusão** molecular



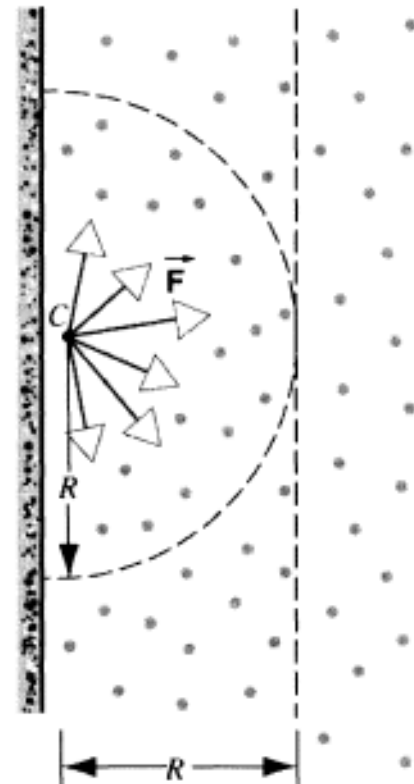
O parâmetro b é o volume excluído por mol

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

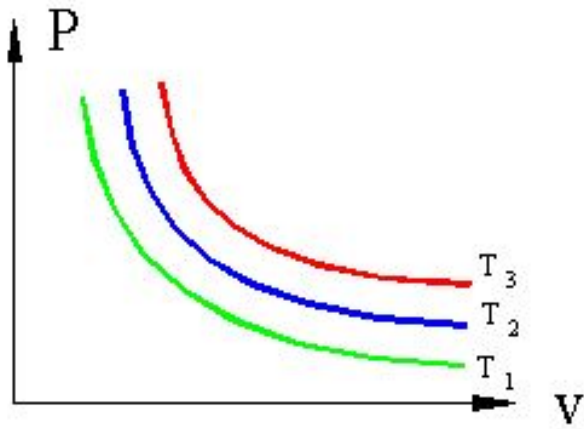
$$p'V' = nRT$$

Pressão efetiva: $p' = p + a \frac{n^2}{V^2}$

é maior que a pressão medida experimentalmente devido à atração entre as moléculas próximo às paredes do recipiente

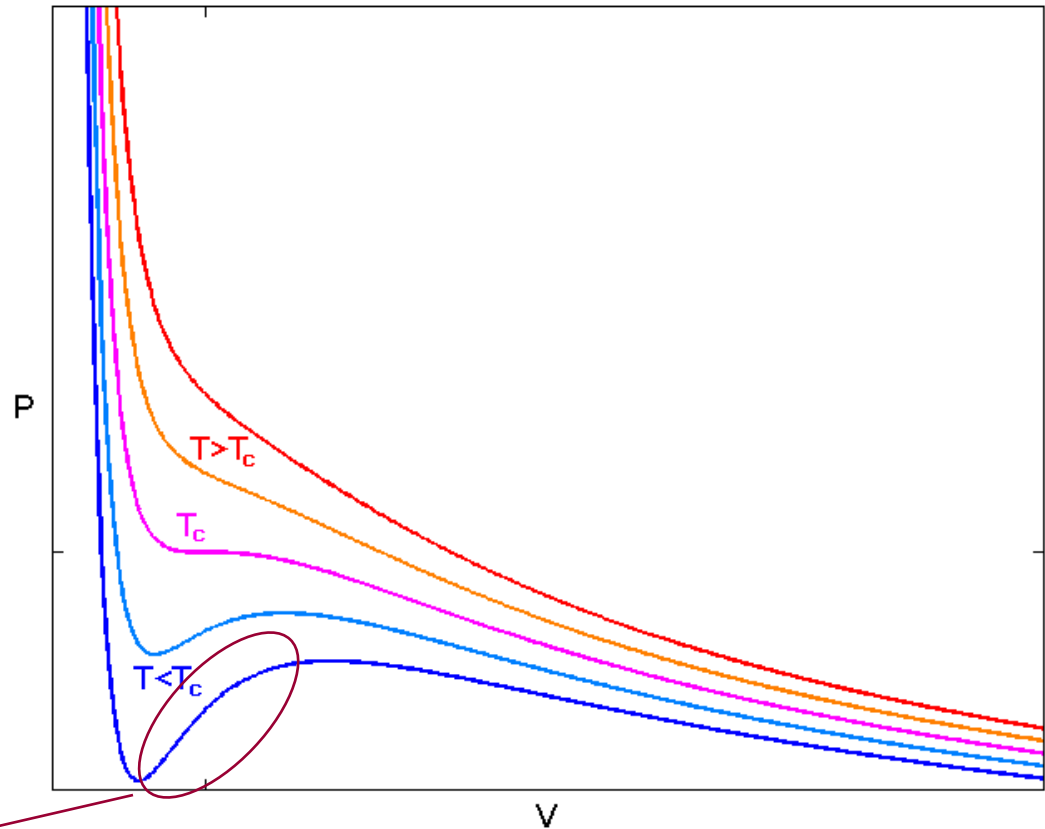


Uso da equação de van der Waals no estudo da transição de fase gás-líquido



Isotermas do gás ideal

Região de instabilidade (volume aumenta quando a pressão aumenta): **sinaliza a transição para a fase líquida**



Isotermas da equação de van der Waals

Questões

22. Quando uma lata cheia de nozes de tamanhos variados é agitada, por que as nozes maiores estão geralmente na parte superior quando se pára de agitar a lata, mesmo que elas sejam mais densas que as nozes menores?
31. Definiu-se ρ_n como sendo o número de moléculas por unidade de volume de um gás. Ao tentar-se definir ρ_n para um volume muito pequeno no interior do gás, por exemplo 10 vezes o volume de um átomo, o valor de ρ_n flutuará em função do tempo desde zero até um certo valor máximo. Como se pode então justificar a afirmativa de que ρ_n possui um valor definido em cada ponto no interior do gás?