

1 Teoria Cinética dos Gases

1.1 Evidências para uma descrição Atômica da Matéria

- gregos (Demócrito, Epicuro \sim 450AC). Daí vem a palavra átomo (a-tomo = indivisível). Até o século XVII, essa idéia era associada aos quatro elementos dos quais era composto tudo na Terra (água, fogo, ar e terra).
- Newton (\sim 1662) tenta explicar a lei de Boyle $PV = \text{cte.}$ tratando gases como partículas rígidas estáticas que se repelem mutuamente com força inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as partículas.
- Bernulli (\sim 1738) primeira descrição cinética dos gases. Formulou um modelo similar ao que apareceu mais de um século depois, conseguindo antecipar inclusive propriedades dos gases que só seriam conhecidas cerca de 50 anos depois.
- Dalton (1803): Modelo atômico: uma minúscula esfera maciça, impenetrável, indestrutível, indivisível e sem carga.
- Em 1811, o italiano Amedeo Avogadro apresentou hipóteses para a teoria atômica (introduziu a molécula), que entretanto não foram muito aceitas até meados do século XIX:

Partículas de um gás são pequenas, comparadas com a distância média entre elas.

Partículas dos elementos consistem, às vezes, de 2 ou mais átomos unidos (chamou esses agrupamentos de moléculas).

Volumes iguais de gases em T e V constantes contêm números iguais de moléculas.

- Teoria cinética dos gases foi formalmente e amplamente desenvolvida a partir de meados do século XIX por Maxwell, Clausius, Boltzmann e outros.
- Descoberta do elétron por J. J. Thomson em 1897.

1 Teoria Cinética dos Gases

1.1.1 A descoberta do elétron

Os raios catódicos foram descobertos no final do século XIX e sua natureza não estava ainda bem estabelecida quando Thomson iniciou seus experimentos no Laboratório Cavendish, na Inglaterra. Contrariamente à maioria dos cientistas germânicos, que achavam os raios catódicos serem consequência de um processo ocorrendo no ether, Thomson (e outros cientistas ingleses) propunha que os raios eram partículas materiais carregadas negativamente e desenvolveu um método para medir a razão entre a carga e a massa dessas partículas, os elétrons.

No tubo de raios catódicos (figura 1.1), os dois ânodos A e B são ligados ao potencial positivo e o catodo ao negativo. Com uma pressão baixa, mas ainda com uma quantidade razoável de gás no interior do tubo, há ionização do gás residual e uma luz é emitida na região entre o catodo e o ânodo A. Quando a pressão é diminuída abaixo de um certo valor, tudo se torna escuro, exceto uma faixa (imagem do ânodo) no anteparo fosforescente colocado na outra extremidade do tubo. Os raios catódicos podem ser desviados por campos elétricos ou magnéticos. Ao se aplicar uma diferença de potencial V entre as placas D e E, a imagem é desviada para cima ou para baixo.

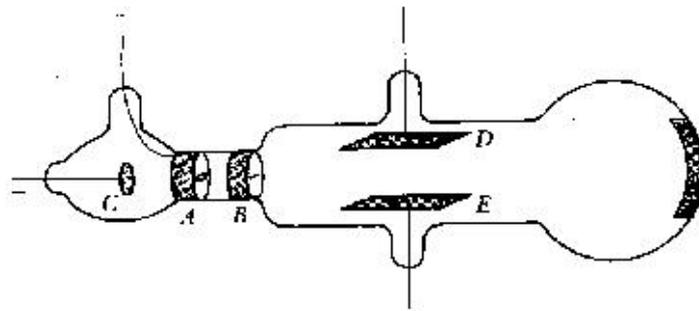


Figura 1.1: Tubo de Raios Catódicos como o usado por J. J. Thomson

Aplicando-se um campo magnético uniforme B , por exemplo na região das placas D e E, na direção perpendicular ao plano do papel, na região em que existe campo, os raios catódicos terão como trajetória um arco de círculo, cujo raio é dado pela segunda lei de Newton, igualando-se a força magnética com a centrípeta:

$$F_{mag} = F_{centrípeta} : \quad qvB = \frac{mv^2}{R}; \quad R = \frac{mv}{qB}$$

Para determinar a velocidade v dos raios, Thomson coletava e media a carga total $Q = Nq$, onde N é o número total de partículas dos raios catódicos atingindo uma pequena placa condutora onde a carga é coletada. Medindo-se o aumento de temperatura dessa placa e sabendo-se que a quantidade de calor gerado corresponde à perda de energia W das partículas do raio, onde $W = N\frac{1}{2}mv^2$. Substituindo-se $N = \frac{Q}{q}$ na expressão para a perda de energia, temos: $v^2 = 2Wq/mQ$ o que resulta na expressão:

1.1 Evidências para uma descrição Atômica da Matéria

$$\frac{q}{m} = \frac{2W}{QR^2B^2}$$

Este procedimento resultava em valores muito incertos para a razão q/m , principalmente devido as dificuldades de se determinar W . Num segundo método desenvolvido por J. J. Thomson, ele aplicava, além do campo magnético B , uma diferença de potencial V na região entre as duas placas. Supondo ser o raio devido a um feixe de partículas de carga q e massa m atravessando a região entre as placas com velocidade v perpendicular á direção do campo magnético (e à do elétrico), na região em que há campo B , a força magnética fará com que as partículas descrevam um arco de círculo de raio R dado pela expressão mostrada anteriormente, $R = mv/qB$.

Note que com v na direção do eixo do instrumento e B perpendicular ao plano do papel, a força magnética terá direção perpendicular ao plano das placas, ou seja, na mesma direção da força elétrica. Se o campo elétrico entre as placas é E , a força elétrica nas partículas de carga q será qE . Ajustando-se a intensidade do campo elétrico de modo que a força elétrica cancele a força de direção oposta devido ao campo magnético (fazendo portanto que a faixa luminosa no anteparo fique na mesma posição em que ficava quando não havia nem B nem E), tem-se a igualdade:

$$qvB = qE; \text{ de onde } v = \frac{E}{B}$$

Mantendo-se agora este valor de E e desligando-se B , mede-se uma deflexão vertical y na tela. Esta deflexão pode ser calculada pela soma de dois termos: na região entre as placas, a partícula está sob a ação de uma força constante qE na direção vertical e o deslocamento na posição vertical é dado por:

$$y_1 = \frac{1}{2}at_1^2 = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} t_1^2$$

Onde t_1 é o tempo de transito da partícula no comprimento x_1 das placas: $x_1 = vt_1$ e portanto,

$$y_1 = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} \frac{x_1^2}{v^2}$$

Ao deixar a região de aceleração, a velocidade na direção y é

$$v_y = at_1 = \frac{qE}{m} \frac{x_1}{v}$$

e a partícula continua com essa velocidade até atingir o anteparo fosforescente. O tempo gasto para percorrer a distância x_2 é $t_2 = x_2/v$ e portanto:

$$y_2 = v_y t_2 = \frac{qE}{m} \frac{x_1 x_2}{v^2}$$

e a distância total y é dada por:

1 Teoria Cinética dos Gases

$$y = y_1 + y_2 = \frac{qE}{mv^2} \left(\frac{1}{2}x_1^2 + x_1x_2 \right)$$

Medindo-se y , e sabendo-se x_1 e x_2 pode-se então determinar q/m . Thomson repetiu o experimento trocando o gás residual e o elemento do catodo, obtendo sempre o mesmo resultado. Valores de q/m para íons eram conhecidos por medidas de eletrólise. Thomson notou que os valores de q/m para os raios catódicos (que ele chamou de corpúsculos e que depois seriam chamados de elétrons) eram cerca de 2000 vezes maiores que o q/m correspondente ao íon mais leve conhecido, o hidrogênio.

Já a partir das medidas realizadas por Faraday, haviam evidências para uma quantidade mínima de carga elétrica. A quantidade de carga correspondente a 1 Faraday (~ 96500 C) é usada para decompor 1 mol de íons monovalentes e o dobro dessa quantidade para o caso de íons bi-valentes. Como $F = N_A e$ e com as estimativas que haviam para o número de Avogadro, Faraday estimou $e = 10^{-20}$ C.

Thomson procurou então determinar o valor da carga elementar, experiências que foram realizadas por seu aluno J. S. Townsend. Fazendo o gás ionizado produzido por eletrólise borbulhar através da água, produzia uma nuvem de vapor d'água, com cada gotícula contendo um (ou mais) íon. Coletando as gotículas da nuvem, media sua carga total com um eletrômetro, bem como sua massa. Determinando-se número de gotas como a razão entre a massa total e a massa de uma gota (o raio médio das gotas era estimado medindo-se a velocidade de queda livre das gotas - veja experiência de Millikan adiante) e com a suposição de que cada gotícula continha um íon, a carga elétrica de cada íon pode ser determinada. Townsend estimou $q = 10^{-19}$ C, as principais incertezas no raio das gotas (as gotículas evaporam muito rapidamente e seu raio varia com o tempo) e no número de íons contidos em cada gota.

1.1.2 A Experiência de Millikan

Um método muito mais preciso para a medida da carga de uma única gota foi desenvolvido em 1910 por Millikan e Fletcher. Neste método são utilizadas gotículas de óleo, que ao contrário da água, não perdem muita massa por evaporação. No método de Millikan e Fletcher, a carga de cada gota é determinada. Embora cada gota contenha um número variado de cargas elementares, com a medida de um grande número de gotas foi possível determinar com precisão o valor da carga elementar $e = 1.59 \cdot 10^{-19}$ C).

No método de Millikan (figura 1.2), gotículas de óleo são produzidas com um micro pulverizador (também chamado de atomizador, semelhante ao aparelho usado até 20-30 anos atrás para vaporização de remédio para asma) e introduzidas através de pequenos orifícios, no espaço entre duas placas de um capacitor. Com uma iluminação forte e um microscópio de pequena ampliação (~ 3 a $10x$) pode-se observar o movimento das gotículas (observa-se a luz refratada pelas gotas) ao se aplicar uma diferença de potencial entre as placas. Além da força elétrica qE e da gravitacional mg , deve-se considerar ainda agindo nas gotas, uma força resistiva, devido a viscosidade do ar (deve-se considerar ainda uma pequena correção devido ao empuxo). A força viscosa é proporcional à velocidade da gota

1.1 Evidências para uma descrição Atômica da Matéria

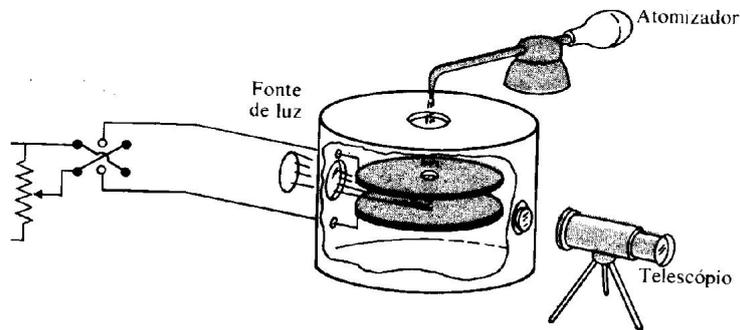


Figura 1.2: Aparelho utilizado na medida da carga elementar utilizando a técnica de Millikan-Fletcher.

e é dada pela lei de Stokes: $F_v = -6\pi\eta av$. Onde η é o coeficiente de viscosidade do ar, a o raio da gota e v sua velocidade. Assim, uma gota com a força elétrica para baixo, paralela à da gravidade, faz com que a gotícula seja acelerada para baixo, aumentando sua velocidade e com isso também a força resistiva, até que esta se iguale à soma das outras fazendo com que a gota atinja uma velocidade constante (velocidade terminal). Como o tempo gasto na parte acelerada do movimento é muito curto ($\sim 10^{-6}$ s) a gota é sempre observada em movimento uniforme. Invertendo-se o campo elétrico (escolhendo-se E de tal forma que $qE > mg$) a gota passa a fazer um movimento ascendente. Desprezando-se o empuxo, as equações de equilíbrio de forças são:

$$\begin{cases} mg + qE = 6\pi\eta av_d & (\text{descida}) \\ qE = mg + 6\pi\eta av_s & (\text{subida}) \end{cases}$$

Somando as equações e usando $E = V/d$, $m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho$ e sendo d a separação entre as placas do capacitor:

$$q = 3\pi\eta a \frac{d}{V} (v_d + v_s)$$

O raio pode ser obtido das mesmas medidas de v_s , v_d . Subtraindo-se as duas equações obtém-se:

$$a = \sqrt{\frac{9\eta (v_d - v_s)}{4\rho g}}$$

O raio da gota poderia ser também determinado, medindo-se a velocidade terminal na queda livre, ou seja, sem nenhum campo elétrico. Neste caso, a força gravitacional é equilibrada pela força viscosa:

$$mg = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_{\text{óleo}} g = 6\pi\eta a v_q$$

1 Teoria Cinética dos Gases

de onde se obtém:

$$a = \sqrt{\frac{9\eta v_q}{2\rho_o g}}$$

No experimento realizado no laboratório didático, esta expressão é utilizada para se fazer uma primeira estimativa do tamanho das gotas, de modo a se poder selecionar gotas de tamanhos adequados para as medidas.

Millikan e Fletcher estudaram ainda com cuidado a lei de Stokes e verificaram que a viscosidade do ar, determinada para o caso de objetos macroscópicos deveria sofrer uma pequena correção devido ao pequeno tamanho das gotas (nas medidas que fazemos no Laboratório Didático, as gotas têm raio de cerca de $5 \cdot 10^{-5}$ cm). Essas gotas têm tamanho comparável com o livre caminho médio das moléculas de ar e portanto o ar não se comporta como um "fluido contínuo", como é o caso para esferas de raios muito maiores. A lei de Stokes correta é obtida calculando-se a viscosidade do ar para uma gota pequena com:

$$\eta = \eta_o \left(1 + \frac{b}{pa}\right)^{-1}$$

Onde η_o é a viscosidade do ar para objetos macroscópicos, p a pressão atmosférica, a o raio da gota e $b = 6,17 \cdot 10^{-4}$ cmHg.cm é uma constante.

Na figura 1.3, vemos a distribuição de valores para cerca de 300 gotas, medidas pelos alunos da disciplina Física Experimental V do IFUSP, acumuladas durante dois anos em meados da década de 90. Os resultados mostram claramente a quantização da carga e a análise de centróide dos três primeiros picos, permitem a determinação da carga elementar com incerteza menor que $\sim 1\%$.

Um interessante relato de H. Fletcher sobre seu trabalho com Millikan foi publicado postumamente (H. Fletcher - *My work with Millikan on the oil-drop experiment*. Physics Today, June 1982, p. 43). Neste artigo, Fletcher, conta como foi o desenvolvimento do método e como Millikan lhe comunicou que seu nome não seria incluído no artigo a ser publicado sobre a determinação da carga do elétron (e que daria o prêmio Nobel a Robert Millikan).

Mais recentemente, variações da técnica de Millikan-Fletcher têm sido utilizadas na procura de cargas fracionárias. Embora previstas no modelo padrão das partículas elementares, os quarks (com carga $\pm\frac{1}{3}e \pm\frac{2}{3}e$) não devem ser observados separadamente, mas somente combinadas de modo a ter carga total inteira. Mesmo assim, muitos pesquisadores têm efetuado essas experiências na busca de partículas com cargas fracionárias. Um bom artigo descrevendo essa busca é o de M. L. Perl e E. R. Lee "Searching for elementary particles with fractional electric charge and the philosophy of speculative experiments" - Am. J. Phys. 65, 698 (1997).

1.2 A Teoria Cinética da Pressão

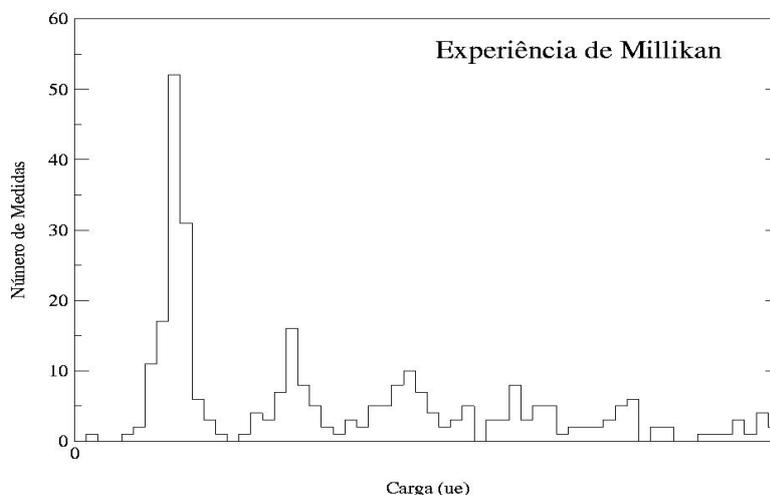


Figura 1.3: Distribuição de valores de carga de gotas medidas na experiência de Millikan (dados obtidos por alunos do IFUSP).

1.2 A Teoria Cinética da Pressão

Conforme as idéias originais de Dalton e de Avogadro, um gás é constituído de um número grande de partículas (moléculas), separadas por distâncias grandes, comparadas com seus diâmetros e que executam colisões elásticas entre si e com as paredes do recipiente. Como as moléculas são eletricamente neutras e a força gravitacional entre elas é desprezível, podemos considerar que não há interação entre as moléculas, a não ser durante as colisões. Portanto, entre duas colisões, elas descrevem um movimento retilíneo e uniforme.

Vamos então tentar obter a lei dos gases ideais, $PV = nRT$, à partir destas hipóteses. Consideremos as moléculas de um gás, contidas num recipiente na forma de uma caixa cúbica de lado L . Vamos calcular a pressão na superfície à direita, perpendicular ao eixo x , e com área A .

Uma molécula do gás com velocidade v colidindo com aquela superfície do recipiente terá alterada somente o componente de sua velocidade na direção perpendicular à parede: $v_{xi} \rightarrow -v_{xi}$. A variação do momento linear da molécula será portanto $\Delta p_{xi} = 2mv_{xi}$, que corresponde portanto ao impulso aplicado à parede pela colisão com a molécula. As moléculas no gás devem ter as mais diferentes velocidades, em todas as direções. Consideremos que as N moléculas contidas no volume V da caixa e vamos agrupá-las conforme os valores dos componentes x de suas velocidades: n'_1 com v_{x1} , n'_2 com v_{x2} e assim por diante. Num pequeno intervalo de tempo Δt , o número total de moléculas com velocidade v_{xi} que colidem com a parede à direita será dado pelo número de moléculas que se encontram a uma distância menor que $\Delta t v_{xi}$ da parede. Este número é dado portanto pela quantidade de moléculas contidas no volume $\Delta t v_{xi} A$, que corresponde à fração $n'_i (\Delta t v_{xi} A) / V$. O Impulso

1 Teoria Cinética dos Gases

total correspondente a esse grupo de moléculas será portanto:

$$I_i = n'_i \frac{\Delta t v_{xi} A}{V} 2m v_{xi}$$

Sabemos que, por definição, o impulso de uma força é igual ao produto da força média pelo intervalo de tempo em que ela atua. Portanto a força média agindo na parede no intervalo de tempo Δt é:

$$\langle F_i \rangle = A \frac{n'_i 2m v_{xi}^2}{V}$$

A pressão média devido a essa força será portanto:

$$P_i = \frac{n'_i 2m v_{xi}^2}{V}$$

Para obtermos a pressão total, devemos somar para todos os valores de v_{xi} :

$$P = \sum_i \frac{n'_i 2m v_{xi}^2}{V} = \frac{2m}{V} \sum_i n'_i v_{xi}^2$$

Note que n'_i é o número de moléculas com velocidade v_{xi} positiva (atingindo a parede à direita do recipiente). Se considerarmos o número de partículas com componente $-v_{xi}$, este número deverá ser também n'_i , pois não há razão para que haja mais ou menos moléculas com componente de velocidade numa direção, em relação à outra. Chamando agora de n_i o número de partículas com módulo de velocidade v_{xi} , temos que $n_i = 2n'_i$. Substituindo na expressão acima, temos:

$$P = \frac{m}{V} \sum_i n_i v_{xi}^2$$

O valor quadrático médio do componente x das moléculas do gás é, por definição, dado por:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i n_i v_{xi}^2$$

com

$$N = \sum_i n_i$$

Portanto temos a relação:

$$PV = N.m. \langle v_x^2 \rangle$$

O módulo quadrático da velocidade de uma molécula no gás é definida por $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ e portanto a velocidade quadrática média será dada por:

1.2 A Teoria Cinética da Pressão

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i n_i v_i^2 = \frac{1}{N} \sum_i n_i (v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2) = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Novamente, não há nenhuma razão para que qualquer um dos valores médios à direita da equação acima seja menor ou maior que um outro. Portanto $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ de onde $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$ e portanto:

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

O termo $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ corresponde à energia cinética média das moléculas do gás. Assim, temos finalmente:

$$PV = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

Comparando com a lei dos gases, $PV = nRT$, onde $n = \frac{N}{N_A}$, temos:

$$N \frac{R}{N_A} T = N \frac{2}{3} \langle E_c \rangle$$

de onde se obtém,

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT$$

onde $k = R/N_A$ é a chamada constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K} = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{eV/K}$).

A temperatura absoluta de um gás é portanto diretamente relacionada com a energia cinética média das moléculas do gás. Por exemplo, à temperatura ambiente ($\sim 300 \text{K}$), a energia média das moléculas de um gás é:

$$E_c = \frac{3}{2} \cdot 8.6 \cdot 10^{-5} \cdot 300 \cong 0.04 \text{eV}$$

Podemos também, com base nestes resultados, calcular a velocidade média das moléculas, definida como $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$, onde rms corresponde em inglês a “raiz da média quadrática” (*root mean square*):

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2 \langle E_c \rangle}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

como $k = \frac{R}{N_A}$, temos:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

onde M é a massa molar do gás.

1 Teoria Cinética dos Gases

Essa velocidade pode ainda ser calculada em termos de grandezas macroscópicas. Com $PV = nRT$, temos $v_{rms} = \sqrt{\frac{3PV}{nM}}$. O produto nM corresponde à massa total do gás contida no volume V e portanto $\frac{nM}{V} = \rho$, a densidade do gás e $v_{rms} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$. Para o ar em condições normais de pressão e temperatura, $\rho \sim 1.4 \text{ kg/m}^3$ e $p = 1 \text{ atm} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ o que corresponde a $v_{rms} \simeq 460 \text{ m/s}$.

Lembrando ainda que a velocidade do som em um gás é dada por $v_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$ onde $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.4$, vemos que a velocidade do som é da mesma ordem de grandeza da velocidade média das moléculas do gás. Como a onda sonora se propaga, em termos microscópicos pelas colisões entre as moléculas, ela não poderia então ser maior que a velocidade com que essas moléculas colidem.

Na obtenção da equação dos gases, ignoramos as colisões entre as moléculas, no volume do recipiente. Embora haja normalmente um número muito grande dessas colisões, uma vez que essas colisões são elásticas, tanto a energia cinética quanto o momento linear são conservados. Por outro lado, as moléculas do gás têm uma ampla distribuição de valores de velocidade (que veremos posteriormente) e essas colisões não alteram, em média essa distribuição, que é representada, na dedução pelos valores de n_1, n_2, \dots . Portanto, a dedução, embora não tenha considerado explicitamente as colisões entre as moléculas, é correta.

1.3 Equipartição da Energia

Na sessão anterior, vimos que a energia cinética de translação (v no caso se refere à velocidade do CM das moléculas) é repartida igualmente nas três possibilidades dos componentes de velocidade da molécula:

$$E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

O argumento para que isso ocorra é que não deve haver uma coordenada privilegiada. Como cada pequeno volume de gás é homogêneo e isotrópico, as três direções espaciais são equivalentes naquele volume, e daí a equipartição da energia cinética.

Para moléculas monoatômicas, a translação é a única maneira de uma molécula adquirir energia. Entretanto, moléculas formadas por dois ou mais átomos podem também girar e vibrar. Novamente observa-se nesses casos, que a energia média das moléculas se distribui equitativamente nos vários modos possíveis para a molécula adquirir energia. Na molécula monoatômica, como vimos, a energia total é igual à energia cinética de translação e igual a $E_c = \frac{3}{2}kT$. Portanto, cada termo da energia, escrita como função dos componentes da velocidade, corresponde a $\frac{1}{2}kT$. Vamos generalizar esta observação, com o chamado Teorema da Equipartição da Energia:

Num sistema em equilíbrio termodinâmico à temperatura T , a energia média de uma molécula, por grau de liberdade, corresponde a $\frac{1}{2}kT$.

Como grau de liberdade, entende-se cada coordenada (seja de velocidade ou de posição) que aparece elevado ao quadrado na expressão para a energia da molécula. Assim, uma

1.4 Capacidade Calorífica dos Gases

molécula monoatômica pode adquirir energia somente na forma de translação nos três eixos independentes. Já uma molécula diatômica, se considerada idealmente como duas esferas (átomos) ligadas por uma haste rígida, como nos halteres, terá, além dos três graus de liberdade referentes à translação do CM, a possibilidade de rotação. A rotação do halter pode se dar em qualquer dos três eixos, mas como veremos posteriormente, essa molécula não pode adquirir energia por rotação ao longo do eixo de simetria, que passa pelo eixo da haste (podemos imaginar, a princípio, que o tamanho do átomo é desprezível em comparação com a distância entre os dois átomos na molécula e que o momento de inércia em relação a este eixo é zero, mas a verdadeira razão para que isso não possa ocorrer só pode ser compreendida com a mecânica quântica). Portanto, são dois os graus de liberdade de rotação da molécula diatômica e a energia da molécula é então escrita como:

$$E = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}\mathfrak{I}(\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

e portanto $E = \frac{5}{2}kT$ para moléculas diatômicas.

As moléculas diatômicas não são rígidas. Num modelo mais realista, os dois átomos seriam ligados por uma mola. Esta molécula pode então ter energia de vibração, que corresponde a outros dois graus de liberdade, uma vez que a energia de vibração é dada por $E = \frac{1}{2}k\delta^2 + \frac{1}{2}mv_r^2$, onde δ é o deslocamento em relação à distância de equilíbrio e v_r a velocidade dos átomos da molécula em relação ao centro de massa.

1.4 Capacidade Calorífica dos Gases

A capacidade calorífica molar a volume constante C_v de um gás é definida como:

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

Onde dQ é a quantidade de calor absorvido pelo gás e dT a correspondente variação de sua temperatura. Como nos processos a volume constante não há realização de trabalho, a quantidade de calor (energia) absorvida só pode ser armazenada na forma de energia interna, ou seja : translação, rotação ou vibração das moléculas. Chamando a energia por mol de moléculas por U (energia interna molar), a capacidade térmica molar a volume constante é dada por:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

Para um mol de moléculas monoatômicas, $U = \frac{3}{2}N_AkT = \frac{3}{2}RT$ e portanto $C_v = \frac{3}{2}R$. Para moléculas diatômicas, usando-se o modelo de halteres rígidos, $U = \frac{5}{2}RT$ e portanto $C_v = \frac{5}{2}R$. Estes valores estão em bom acordo com os valores de C_v observados para todos os gases monoatômicos e com aqueles para a maioria dos diatômicos (para moléculas com

1 Teoria Cinética dos Gases

mais de dois átomos, o cálculo do número de graus de liberdade é muito mais complexo e não será discutido aqui).

No caso das moléculas diatômicas, observa-se entretanto, que o valor de C_v varia com a temperatura. Se numa faixa de temperatura tem-se $C_v = \frac{5}{2}R$, baixando-se a temperatura o valor de C_v diminui, até atingir $\frac{3}{2}R$ e então estabiliza. Aumentando-se a temperatura, o valor vai aumentando, podendo atingir $\frac{7}{2}R$, mas em geral este valor não chega a ser atingido, pois antes as moléculas se dissociam. Isso pode ser entendido se admitirmos que abaixo de uma certa temperatura, as moléculas do gás não podem mais rodar e que somente acima de uma certa temperatura mais elevada, podem vibrar além de rodar. A explicação para esses fatos só pode ser obtida com a mecânica quântica, como veremos mais tarde.

Essas idéias podem também ser aplicadas aos sólidos. Considerando-se os átomos num cristal como ligados uns aos outros por forças como numa mola. Cada átomo pode então adquirir energia vibrando em quaisquer dos três eixos e portanto,

$$E = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) + \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

correspondendo a seis graus de liberdade. Portanto, para sólidos $C_v = 3R$, de acordo com essas premissas. Realmente, este é o valor observado para o calor específico a volume constante para sólidos, a altas temperaturas, mas C_v diminui gradativamente, à medida que a temperatura diminui. Posteriormente iremos estudar um modelo para o calor específico dos sólidos, com base na mecânica quântica, onde este comportamento será previsto.

1.5 A Distribuição de Maxwell-Boltzmann

No cálculo da velocidade quadrática média, na sessão anterior, utilizamos o conjunto $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ que caracteriza a distribuição de velocidades das moléculas do gás. Como o número total de moléculas no recipiente é $N = \sum n_i$, a razão $f_i = \frac{n_i}{N}$ corresponde à fração de moléculas com velocidade v_{xi} . Utilizando-se o conjunto $\{f\}$ ao invés de $\{n\}$, a definição da velocidade quadrática média é dada por:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum v_{xi}^2 n_i = \sum v_{xi}^2 f_i$$

e os f_i obedecem ao que se chama de condição de normalização da distribuição:

$$\sum_i f_i = \frac{1}{N} \sum_i n_i = 1$$

O conjunto $\{f\}$ é chamado função de distribuição, no caso, dos componentes de velocidade das moléculas de um gás ideal. Na verdade, em muitos casos, incluindo o das moléculas de um gás, os valores da grandeza a que a distribuição se refere, no caso v_x , são contínuos e a atribuição que fizemos, de um número discreto de valores $\{v_{x1}, v_{x2}, \dots\}$, é apenas uma aproximação. Neste e em muitos outros casos, o conjunto $\{f\}$ deve ser substituído por uma

1.5 A Distribuição de Maxwell-Boltzmann

função contínua $f(v_x)$. Como no caso geral de substituição de uma somatória pela integral, a definição de média de uma grandeza para uma função de distribuição contínua é dada por:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x$$

com a condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

Na verdade, o conjunto $\{n\}$ ou $\{f\}$ que utilizamos na sessão anterior poderia ser melhor interpretado como cada n_i correspondendo ao número de moléculas com velocidade dentro de um pequeno intervalo entre v_{xi} e $v_{xi} + \Delta v_x$ (e portanto f_i correspondendo à fração de moléculas dentro desse intervalo). Deste modo temos as seguintes relações:

$$f_i = \int_{v_{xi}}^{v_{xi} + \Delta v_x} f(v_x) dv_x \text{ e } n_i = N \int_{v_{xi}}^{v_{xi} + \Delta v_x} f(v_x) dv_x$$

fazendo-se Δv_x tendendo a zero, temos:

$df = f(v_x) dv_x =$ fração de moléculas com velocidade entre v_x e $v_x + dv_x$. Note que não há sentido em se dizer que $f(v_x)$ é a fração de moléculas com velocidade v_x . Uma vez que para qualquer intervalo finito de velocidades existem infinitos valores de v_x , para um número finito de moléculas o número médio com uma dada velocidade é zero. O valor da função $f(v_x)$ corresponde à densidade de probabilidade de se encontrar uma molécula com velocidade entre v_x e $v_x + dv_x$.

Qualquer outra grandeza, função de v_x pode ter seu valor médio obtido à partir da função de distribuição $f(v_x)$. Seja $h(v_x)$ uma função qualquer de v_x . Seu valor médio é dado por:

$$\langle h \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} h(v_x) f(v_x) dv_x$$

Funções de distribuição são utilizadas em várias situações em física e análise estatística em geral. Por exemplo, quando tratamos dos erros aleatórios em um conjunto de N medidas realizadas de uma dada grandeza, esses valores se distribuem de acordo com a distribuição normal ou gaussiana, $f(x) = C e^{-(x - \langle x \rangle)^2 / 2\sigma^2}$ em torno do valor médio da grandeza (que representa a melhor estimativa para o valor verdadeiro, na ausência de erros sistemáticos).

No caso dos erros estatísticos, em geral nos interessamos pelo valor médio da grandeza medida $\langle x \rangle$ e pelo desvio padrão σ definido como $\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$, ou seja, quanto em média cada medida individual difere do valor médio, o que sem dúvida é uma boa medida de nossa capacidade (ou do instrumento de medição) de determinar o valor verdadeiro da grandeza. Quanto maior σ , mais distantes, em média, estão os valores medidos do valor médio:

$$\sigma^2 = \int (x - \langle x \rangle)^2 f(x) dx = \int (x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2) f(x) dx =$$

1 Teoria Cinética dos Gases

$$\int x^2 f(x) dx - 2 \langle x \rangle \int x f(x) dx + \langle x^2 \rangle \int f(x) dx = \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Embora a distribuição de incertezas estatísticas e várias outras de interesse físico sejam dada por uma função gaussiana, em muitas situações a função de distribuição pode ser bem diferente. Portanto em muitos casos, o conhecimento somente da média e do desvio padrão podem não dizer muita coisa sobre o problema (como no caso da piada em que o sujeito no meio de um tiroteio leva um tiro de raspão no braço esquerdo e depois um outro semelhante no braço direito. Em média ele levou um tiro no peito e portanto deve estar morto - em média!).

O nosso objetivo, nesta sessão é obter a função de distribuição para os componentes de velocidade das moléculas de um gás. Esta função de distribuição foi obtida pela primeira vez por James Clerk Maxwell por volta de 1859. Não vamos fazer aqui a dedução desenvolvida por Maxwell (ver H.M. Nussenzveig, vol. 2 para uma demonstração alternativa proposta inicialmente por Boltzmann). Vejamos, entretanto, alguns argumentos que permitem avaliar algumas características desta distribuição. Em sua demonstração, Maxwell supôs que os valores de velocidade v_x, v_y e v_z são independentes uns dos outros. Isso significa que o fato de uma molécula ter v_x grande, não implica em nenhuma restrição para os valores de v_y ou v_z . Isto é razoável, pois numa colisão entre duas partículas, na situação em que apenas v_x é alterado (colisão frontal), v_x pode aumentar ou diminuir, dependendo da colisão, e os outros componentes não se alteram. Com isso, a função de distribuição procurada, que fornece a fração de moléculas com componentes de velocidade entre v_x e $v_x + dv_x, v_y$ e $v_y + dv_y, v_z$ e $v_z + dv_z$, $F(v_x, v_y, v_z)$ pode ser fatorada como:

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

pelo fato das grandezas v_x, v_y e v_z serem independentes umas das outras. Com isso, basta encontrar, por exemplo, $f(v_x)$.

Do que vimos na sessão anterior, $f(v_x)$ deve ser uma função simétrica, $f(v_x) = f(-v_x)$ pois não há razão para que as moléculas tenham preferência por v_x à direita, em relação a v_x com direção à esquerda. Sem muito rigor, podemos também dizer que como as colisões entre as moléculas são basicamente ao acaso, as velocidades devem se distribuir como no caso dos erros estatísticos. Esta foi efetivamente a solução encontrada por Maxwell:

$$f(v_x) = C e^{-mv_x^2/2kT}$$

onde

$$C = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

e portanto

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT}$$

1.5 A Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Vamos precisar, nesta e nas próximas sessões, calcular várias integrais de produtos de funções de v_x por $f(v_x)$ para cálculos de valores médios. Abaixo, algumas dessas integrais:

$$\int_0^\infty e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}; \quad \int_0^\infty x e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2\lambda}$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{3}{2}}; \quad \int_0^\infty x^3 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \lambda^{-2}$$

$$\int_0^\infty x^4 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{5}{2}}; \quad \int_0^\infty x^5 e^{-\lambda x^2} dx = \lambda^{-3}$$

As integrais de $-\infty$ a $+\infty$ são = 0 quando x aparece com potência ímpar no integrando e o dobro dos valores acima, para as potências pares de x.

Vamos verificar a plausibilidade da função de distribuição encontrada, calculando $\langle v_x^2 \rangle$, que já obtivemos na sessão anterior utilizando outro procedimento:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int \int \int v_x^2 F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

as integrais em dv_y e dv_z podem ser facilmente efetuadas pois não há termos dependentes de v_y, v_z senão na própria função F e cada uma dessas integrais deve ser igual a 1, pela condição de normalização:

$$\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y = 1$$

e o mesmo em relação à integração em dv_z . Portanto temos:

$$\langle v_x^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = 2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-\frac{3}{2}} = \frac{kT}{m}$$

como havíamos encontrado anteriormente.

Assim como encontramos a função de distribuição de velocidades $F(v_x, v_y, v_z)$, chamada distribuição de Maxwell, poderíamos perguntar qual a função que descreve as posições das partículas na caixa. No exemplo que tomamos na sessão anterior, não há nenhuma posição privilegiada para as moléculas (a densidade do gás é uniforme) e portanto:

$$F(x, y, z) = C$$

onde C é tal que:

$$\int F(x, y, z) dx dy dz = C \int dx dy dz = CV = 1$$

ou $F(x, y, z) = \frac{1}{V}$, sendo V o volume da caixa. Note que nem sempre a distribuição de posições é uma constante. Na atmosfera terrestre, por exemplo, a densidade diminui com a altitude, devido à ação da força gravitacional. Veremos posteriormente como obter essa distribuição.

1 Teoria Cinética dos Gases

Se fôssemos representar graficamente a função $F(x,y,z)$ num plano (x,y) , por exemplo, poderíamos desenhar um retângulo com as dimensões correspondentes a esse corte no volume da caixa, com pontos, distribuídos aleatoriamente no plano, representando as moléculas do gás com densidade uniforme. Poderíamos também desenhar algo semelhante para a distribuição de velocidades, $F(v_x, v_y, v_z)$. Note que agora os eixos seriam v_x, v_y, v_z e o espaço não seria o espaço físico usual, mas o espaço de velocidades. Para partículas localizadas numa caixa de dimensões (a,b,c) , a representação de $F(x,y,z)$ se faz numa região limitada no espaço físico. Na representação de $F(v_x, v_y, v_z)$ para essas mesmas partículas, o espaço (de velocidades) necessário será infinito, uma vez que a distribuição gaussiana, como sabemos, tende exponencialmente a zero, à medida que o valor de um componente de velocidade aumenta. Se nos restringirmos ao plano (x,y) , por questão de simplicidade, vemos que $F(v_x, v_y)$ é máximo para $v_x = v_y = 0$ e gradativamente diminui, aumentando-se v_x, v_y ou ambos. A representação teria portanto uma densidade de pontos maior na origem das coordenadas v_x, v_y e diminuindo radialmente, conforme visto na figura 1.4. Uma faixa circular de raio entre v e $v + dv$ onde $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ nesse espaço, delimita as partículas que têm módulo de velocidade entre v e $v + dv$. O número de partículas nessa faixa é dado pelo produto da área da faixa, $2\pi v dv$ pela densidade de partículas com velocidade v , ou seja: $NF(v_x, v_y)$. No caso real, tridimensional, devemos tomar o produto do volume da casca esférica de mesmo raio e multiplicar por $NF(v_x, v_y, v_z)$. Agora, se representarmos por $g(v)$ a função de distribuição dos módulos v de velocidade, esse número será também dado por $Ng(v)dv$, e portanto:

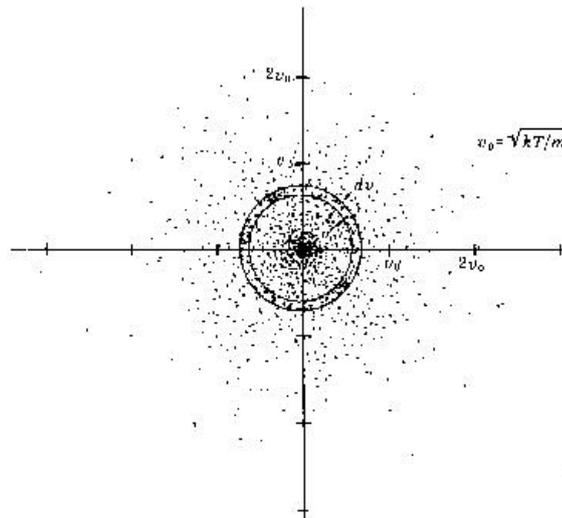


Figura 1.4: Representação da função de distribuição no plano, $F(v_x, v_y)$

1.5 A Distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$Ng(v)dv = 4\pi v^2 dv NF(v_x v_y v_z) = N4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}$$

de onde

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

Desta função $g(v)$, podemos também facilmente obter a função de distribuição de energia cinética das moléculas, uma vez que:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2; dE_c = mv dv$$

e

$$v^2 dv = \frac{v}{m} dE_c = \frac{1}{m} \sqrt{\frac{2E_c}{m}} dE_c$$

como no expoente da função temos $mv^2/2kT = E_c/kT$, a função de distribuição de energias cinéticas é:

$$F(E)dE = CE^{\frac{1}{2}} e^{-E/kT} dE$$

O fator $(E^{\frac{1}{2}})$ que multiplica a exponencial é válido somente para este caso, onde a energia total corresponde somente ao termo de energia cinética. Como veremos, quando a energia total depende de outras quantidades (como da posição) o fator será diferente. Da distribuição de velocidades $g(v)$ podemos agora obter a velocidade média (em módulo) das moléculas do gás:

$$\langle v \rangle = \int v \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

note que este valor é ligeiramente inferior ao de $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ que havíamos obtido anteriormente. Note também que a distribuição de velocidades não é simétrica. O valor mais provável para a velocidade das moléculas é dado por: $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ (verifique). Este valor é inferior a $\langle v \rangle$ e v_{rms} , conforme visto na figura 1.5.

A verificação experimental da distribuição $g(v)$ foi realizada pela primeira vez em 1926, por O. Stern. Mais recentemente, em 1955 Miller e Kusch repetiram o experimento utilizando o filtro de velocidades mecânico visto na figura 1.6, obtendo um excelente acordo com a distribuição $g(v)$, conforme se vê na figura ??.

1 Teoria Cinética dos Gases

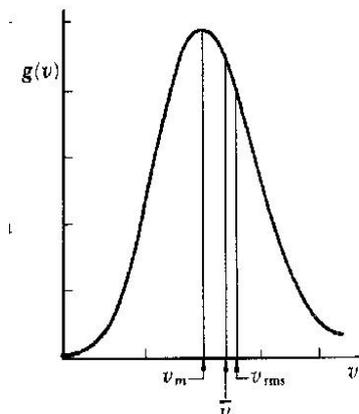


Figura 1.5: Função de distribuição de v , $g(v)$

As distribuições que obtivemos, F e g são casos particulares de uma distribuição mais geral, conhecida como a distribuição de Maxwell-Boltzmann, cuja obtenção envolve procedimentos ainda mais complexos. Consideremos agora o caso geral de um conjunto de partículas (não somente gás), cuja energia total E é uma função tanto das coordenadas x, y, z quanto das velocidades, ou melhor, do momento p_x, p_y, p_z . Podemos pensar então nessas partículas como pontos de um espaço exa-dimensional (x, y, z, p_x, p_y, p_z) , chamado *espaço de fase*. A probabilidade de se encontrar uma partícula numa célula desse espaço de volume $d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ é dada por:

$$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) d\tau = C e^{-E/kT} d\tau$$

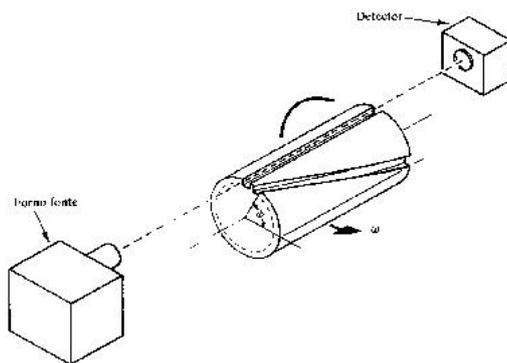


Figura 1.6: Aparelho usado por Miller e Kusch para medir $g(v)$

A distribuição de velocidades de Maxwell que vimos anteriormente corresponde ao caso de moléculas não interagentes, para as quais a energia total é dado somente pela energia cinética, $E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$.

1.6 O Movimento Browniano

Uma aplicação interessante da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann é a que se refere à atmosfera da Terra. Se considerarmos a atmosfera terrestre como um gás ideal, a uma temperatura T , a energia das moléculas será dada por:

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + mgz$$

onde z é a altura em relação ao nível do mar. A distribuição de Maxwell-Boltzmann para essas moléculas será portanto:

$$f(x,y,z,p_x,p_y,p_z) = C e^{-\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/kT} e^{-mgz/kT}$$

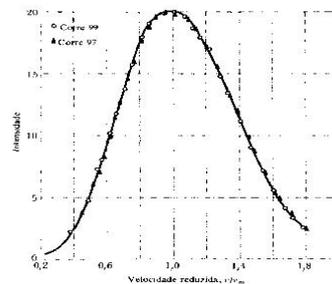


Figura 1.7: Comparação entre os valores medidos por Miller e Kusch, com a função de distribuição teórica $g(v)$

se perguntarmos qual a probabilidade de encontrarmos uma molécula entre z e $z + dz$, (não importando o valor de x,y), temos (integrando-se em x e y):

$$f(z) = C' e^{-mgz/kT}$$

Essa função é conhecida como lei das atmosferas, mostrando que a densidade do ar decresce exponencialmente com a altitude.

1.6 O Movimento Browniano

Em 1827, o botânico inglês Robert Brown observou que as partículas de pólen em suspensão faziam um movimento irregular. Inicialmente pensou tratar-se de uma manifestação biológica, de vida dos pólenes, mas depois de observar uma grande variedade de materiais, concluiu que o fenômeno se manifestava também em amostras inorgânicas, portanto não tendo nenhuma relação com processos vivos. Esse fenômeno, hoje conhecido como *movimento browniano*, permaneceu inexplicado por cerca de três quartos de século até 1905, quando Albert Einstein publicou sua teoria para o fenômeno, baseada na teoria cinética da matéria. A explicação de Einstein para este fenômeno deu um grande impulso para a aceitação da teoria cinética da matéria, bem como da teoria atômica, que até então não

1 Teoria Cinética dos Gases

tinha ampla aceitação. Em sua autobiografia, Einstein descreve o desenvolvimento deste trabalho: *Meu objetivo principal era encontrar fatos que garantissem, na medida do possível, a existência de átomos de tamanho bem definido. Tentando fazê-lo, descobri que, segundo a teoria atômica, deveria existir um movimento observável de partículas microscópicas em suspensão, sem saber que observações do movimento browniano já eram familiares há muito tempo.*

No movimento browniano, uma partícula sólida, grande bastante para poder ser observada num microscópio (i.é. contendo um grande número de átomos), mas suficientemente pequena para que as colisões com as moléculas do gás ou líquido onde se encontra suspensa, possam ser observadas como pequenos deslocamentos da partícula. Este movimento é similar ao processo de difusão de moléculas, exceto pelo fato que para moléculas, com massas muito menores, a difusão se dá com velocidades muito maiores. O movimento da partícula em suspensão pode ser entendida com um exemplo simples, conhecido como passeio aleatório. Consideremos o caso de um bêbado, andando numa calçada. Consideremos por simplicidade, o movimento como unidimensional. Dadas suas condições, a probabilidade de o bêbado dar um passo para a direita, é igual à de dar um na direção oposta.

Vamos então calcular a distância média a que o bêbado se encontra da posição inicial (porta do bar), após ter dados n passos. Claramente, como é igualmente provável um passo para a direita ou esquerda, temos $\langle x_n \rangle = 0$. Entretanto, o valor médio de x_n^2 não é nulo. Seja x_i a posição do bêbado após o i -ésimo passo de comprimento l :

$$x_1 = \pm l \Rightarrow \langle x_1 \rangle = 0; \langle x_1^2 \rangle = l^2$$

$$x_2 = x_1 \pm l \Rightarrow \langle x_2 \rangle = 0; \langle x_2^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle \pm 2l \langle x_1 \rangle + l^2 = 2l^2$$

.....

$$x_n = x_{n-1} \pm l \Rightarrow \langle x_n \rangle = 0; \langle x_n^2 \rangle = \langle x_{n-1}^2 \rangle \pm 2l \langle x_{n-1} \rangle + l^2 = nl^2$$

Portanto, após n passos, o bêbado estará a uma distância $x_{rms} = \sqrt{nl}$ da origem, com igual probabilidade de se encontrar à direita ou à esquerda dela. Para uma partícula browniana, o número de passos observado n , correspondente ao deslocamento médio medido num intervalo de tempo t , é proporcional ao número de colisões que a partícula sofre, com as moléculas do gás. Portanto, o número de passos n também será proporcional ao tempo de observação. Portanto, $\langle x_n^2 \rangle$ pode ser dado por $\langle x_n^2 \rangle = 2Dt$ onde D é uma constante, chamada constante de difusão.

Vejamos agora uma dedução mais formal do deslocamento quadrático médio, onde será possível obter explicitamente o valor de D . Consideremos a equação de movimento para a coordenada x da partícula browniana. Agem sobre a partícula, a força viscosa, dada pela lei de Stokes, $F_v = -6\pi\eta av$, além da força ocasionada pelas colisões com as moléculas do fluido. Essa força é completamente aleatória e tem média zero. Macroscopicamente, essa força corresponde à pressão do fluido sobre a partícula. Microscopicamente, sabemos que

1.6 O Movimento Browniano

ela é devida às colisões com as moléculas e que não é sempre nula, devido às flutuações no número de colisões. Forças desse tipo são chamadas forças estocásticas ou forças de Langevin. A equação de movimento para a coordenada x da partícula é portanto:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\mu \frac{dx}{dt} + F_e$$

onde $\mu = 6\pi\eta a$. Multiplicando a equação por x e utilizando as relações:

$$\frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) = \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + x \frac{d^2x}{dt^2} \quad e \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{x^2}{2} \right) = x \frac{dx}{dt}$$

temos:

$$m \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \mu \frac{d}{dt} \left(\frac{x^2}{2} \right) = x F_e$$

Tomando a média dessa equação e notando que $\langle x F_e \rangle = \langle x \rangle \langle F_e \rangle = 0$ pois não há nenhuma correlação entre o valor da força e a posição em que se encontra a partícula, temos:

$$m \left\langle \frac{d}{dt} \left(\frac{d}{dt} \left(\frac{x^2}{2} \right) \right) \right\rangle - m \langle v_x^2 \rangle + \mu \left\langle \frac{d}{dt} \frac{x^2}{2} \right\rangle = 0$$

Note que a operação de diferenciação em relação a t comuta com $\langle \rangle$, pois:

$$\left\langle \frac{d}{dt} x^2 \right\rangle = \int \frac{d}{dt} x^2 F(x) dx = \frac{d}{dt} \int x^2 F(x) dx = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

Definindo então a função $f = \left\langle \frac{d}{dt} x^2 \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$, a equação acima fica:

$$\frac{1}{2} m \frac{df}{dt} - m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} \mu f = 0$$

Como, pela teoria cinética, $\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$, obtemos a seguinte equação:

$$m \frac{df}{dt} + \mu f = 2kT$$

fazendo agora a substituição: $g(t) = f(t) - \frac{2kT}{\mu}$, e como $\frac{dg}{dt} = \frac{df}{dt}$,

$$\frac{dg}{dt} + \frac{\mu}{m} g = 0$$

definindo $\tau = \frac{m}{\mu}$, a solução dessa equação pode ser escrita como:

$$g(t) = g_0 e^{-t/\tau} \quad e \quad f(t) = g_0 e^{-t/\tau} + \frac{2kT}{\mu}$$

e então

1 Teoria Cinética dos Gases

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = g_0 e^{-t/\tau} \frac{2kT}{\mu}$$

de onde

$$\langle x^2 \rangle = -g_0 \tau e^{-t/\tau} + \frac{2kT}{\mu} t = -g_0 \tau e^{-t/\tau} + \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t$$

Para partículas pequenas, como as onde o movimento browniano é perceptível, a razão (τ) entre a massa da partícula e a constante $\mu = 6\pi\eta a$ é cerca de $10^{-6} s$. Portanto, para tempos normalmente usado na observação do movimento das partículas (segundos), $e^{-t/\tau} \sim 0$ e

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t$$

Em 1908, Jean-Baptiste Perrin conseguiu confeccionar micro esferas de látex, com raios determinados e estudou o movimento browniano dessas partículas numa série de emulsões, variando a dimensão das partículas, o líquido de suspensão, a temperatura, etc. e sempre obtendo o mesmo valor para N_A , entre $5,5 \times 10^{23}$ e $7,2 \times 10^{23}$, conforme suas próprias palavras, no discurso que proferiu na entrega do premio Nobel que recebeu por seus trabalhos com o movimento browniano. A excelente concordância dos resultados fez com que a teoria atômica da matéria passasse a ter a ampla aceitação.

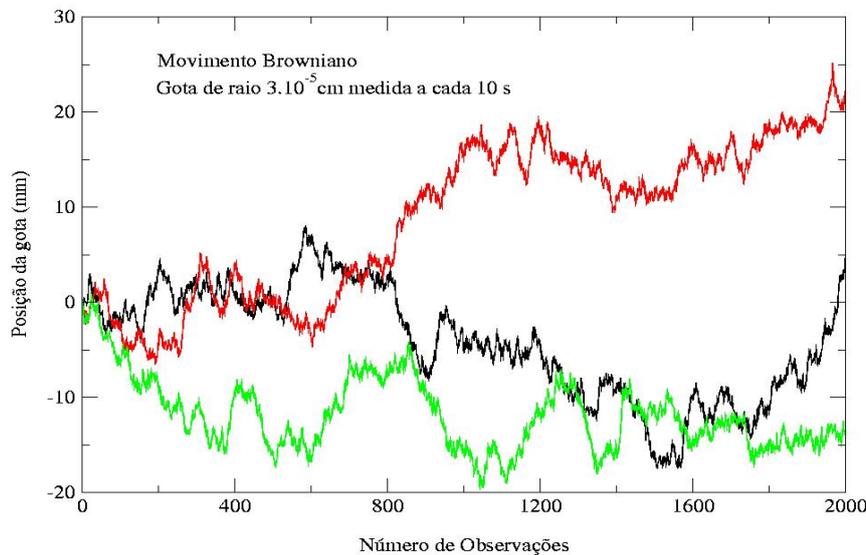


Figura 1.8: Simulação numérica: Componente x da posição de uma partícula browniana em função do tempo para três gotas de mesmo raio.

1.7 Exercícios

No laboratório didático, realizamos uma medida do número de Avogadro, com base no estudo do movimento browniano em gotas de óleo, utilizando o mesmo equipamento e técnica da experiência de Millikan. Nessas medidas entretanto, escolhe-se gotas bem menores que as usadas nas medidas da carga do elétron, de modo a aumentar o efeito, tornando a observação mais fácil e precisa.

Se fizermos um gráfico, não dos deslocamentos a cada intervalo de tempo Δt , mas da posição relativa a uma origem em relação ao tempo, teremos uma curva como as mostradas na figura 1.8. A principal característica dessas curvas, é que elas são semelhante em qualquer escala de tempo em que a observamos. Por exemplo, se numa das curvas da 1.8, tomarmos uma faixa de 0 a 50 ao invés de 0 a 500, o aspecto da curva não se altera. Uma curva com comportamento como as da figura, no qual ele se repete sempre, qualquer que seja a escala do eixo que utilizamos para observá-lo, é chamado fractal (embora no presente caso, haja um limite inferior de escala, dado pela escala atômica).

1.7 Exercícios

1.- No aparelho de Thomson mostrado nas notas de aula, as placas D e Estão separadas por 1.5 cm, têm 5 cm de comprimento e são mantidas a uma diferença de potencial de 50 V. a) Se os elétrons têm energia cinética igual a 2000 eV, encontre a deflexão produzida após o percurso de 5 cm entre as placas. b) Qual a deflexão total da mancha na tela, considerando que os elétrons percorrem uma distância adicional de 30 cm na região livre de campo, antes de atingir a tela? c) Qual a intensidade de campo magnético que seria necessária entre as placas para que não houvesse deflexão?

2.- Para uma gota de óleo de raio a , caindo sob ação somente da força da gravidade e da resistência do ar, determina-se a velocidade de queda pela medida do tempo de queda numa distância de 1 mm. Sabendo-se que a densidade do óleo é igual a 0.8 g/cm^3 , e que o coeficiente de viscosidade do ar é $\eta = 1,8 \cdot 10^{-4}$ poises (sistema cgs), faça uma tabela de valores do raio em função do tempo de queda, para t_q variando de 5 a 40 s em intervalos de 5 s.

3.- Calcule v_{rms} para o H_2 à temperatura de 300K. Calcule a temperatura T para o qual v_{rms} iguale a velocidade de escape do campo gravitacional terrestre, de 11,2 km/s.

4.- Calcule o número médio de moléculas/ cm^3 e o espaçamento médio entre elas: a) em água líquida. b) em vapor de água, a 1 atm e 100 C (tratando como um gás ideal). c) no caso b), calcule a velocidade quadrática média das moléculas. d) Qual o tempo médio entre duas colisões?

5.- A função de distribuição de velocidades de um grupo de N partículas é dada por $dN_v = avdv$ onde dN_v é o número de partículas que tem velocidades entre v e $v + dv$, e a é uma constante. Nenhuma partícula tem velocidade maior que V, sendo que as velocidades podem variar entre 0 e esse valor máximo, V. a) Esboce o gráfico da função de distribuição, ou seja dN_v/dv em função de v . b) Calcule o valor da constante a em termos de N e V. c) Calcule a velocidade média, a velocidade quadrática média e a velocidade mais provável em termos de V. d) Qual porcentagem das partículas tem velocidades entre a velocidade

1 Teoria Cinética dos Gases

média e V ? E entre a velocidade quadrática média e V ?

6.- Assuma que os átomos de hidrogênio na atmosfera do sol obedecem uma distribuição de velocidades Maxwelliana. a) Dado que a temperatura no sol é de 6000 K calcule a energia cinética de um desses átomos se movendo com a velocidade mais provável encontrada nessa distribuição. b) Calcule a velocidade desse átomo.

7.- Ao nível do mar, a composição volumétrica da atmosfera é 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio (desprezando-se cerca de 1% de outros gases, principalmente argônio). Suponha (embora não seja uma boa aproximação) que a temperatura não varie com a altura e que seu valor seja 10C. Neste caso, qual seria a composição volumétrica da atmosfera a 10 km de altitude? (tome 1 unidade de massa atômica = $1,66 \cdot 10^{-27} kg$).

8.- Para um gás ideal em equilíbrio térmico, qual a fração das moléculas cujas velocidades diferem em menos de 1% da velocidade mais provável v_{mp} ? Note que podemos aproximar $\Delta v \approx dv$ neste caso.

9.- Mostre que $g(v)$ tem valor máximo para $v = v_m = (2kT/m)^{1/2}$.

10.- a) Mostre que a função de distribuição de componentes de velocidades $f(v_x)$ pode ser escrita como:

$$f(v_x) = (2\pi)^{-1/2} v_o^{-1} e^{-v_x^2/2v_o^2}$$

onde $v_o = v_{rms} = (kT/m)^{1/2}$. Considere 1 mol de um gás e aproxime dv_x por $\Delta v_x = 0.01v_o$. Encontre o número de moléculas em Δv_x para: b) $v_x = 0$. c) $v_x = v_o$. c) $v_x = 8v_o$.

11.- Considere as seguintes forças em uma gota de óleo no experimento de Millikan: gravitacional, elétrica, atrito e boiante. Desenhe um diagrama mostrando as forças na gota a) quando o campo elétrico é desligado e a carga cai livremente. b) quando o campo elétrico aplicado faz com que a gota suba.

12.- Usando a distribuição de módulos velocidades de Maxwell a) Escreva a integral com a expressão para o número de moléculas num gas ideal com velocidade $v > c$ a $T = 293 K$. b) Explique porque o resultado numérico da expressão encontrada em a) é desprezível.

13.- Encontre v_{mp} para o gás N_2 do ar a) num dia frio com $T = -10 C$, b) num dia quente, com $T = 35 C$.