Questão 1

O livre percurso médio das moléculas de um gás pode ser determinado a partir de medições (por exemplo, da viscosidade do gás). A 20°C e à pressão de 75 cmHg, tais medições levam aos valores:

- $\bar{l}_A(arg\hat{o}nio) = 9{,}9 \times 10^{-6} cm$
- $\bar{l}_{N_2}(nitrog\hat{e}nio) = 27{,}5 \times 10^{-6} cm.$

(a) Determine a razão dos diâmetros efetivos das seções de choque do argônio e do nitrogênio. (b) Qual seria o livre percurso médio para o argônio, a 20°C e a 15 cmHg? (c) Qual seria o livre percurso médio para do argônio a -40°C e 75 cmHg?

Resolução:

a) A equação do livre caminho médio é dada por:

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot N \cdot d^2}$$
(1.1)

Assim, teremos:

$$\left(\frac{d_{Ar}}{d_{N_2}}\right)^2 = \frac{\dfrac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot N_{Ar} \cdot \bar{l}_{Ar}}}{\dfrac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot N_{N_2} \cdot \bar{l}_{N_2}}}$$
(1.2)

Levando em consideração que os dois gases se encontram nas mesmas condições (pressão e temperatura), para 1 m³, teremos: $N_{Ar} = N_{N_2}$. Assim, utilizando os valores fornecidos e a equação (1.2), teremos:

$$\left(\frac{d_{Ar}}{d_{N_2}}\right)^2 = \frac{\bar{l}_{N_2}}{\bar{l}_{Ar}} = \frac{27{,}5}{9{,}9}$$
$$\therefore \frac{d_{Ar}}{d_{N_2}} \cong 1{,}7$$
(1.3)

b) Da equação de estado temos para o número de mols, 20°C e 75 cmHg:

$$pV = nRT$$
$$9{,}9967 \cdot 10^4 \cdot 1 = n \cdot 8{,}31 \cdot 293$$
$$\therefore n = 41{,}1\ mols$$
(1.4)

Que conduz a:

$$N = n \cdot N_A$$
$$N = 8{,}2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 2{,}47 \cdot 10^{25}$$
(1.5)

Ou seja, $2{,}47 \cdot 10^{25}$ átomos por metro cúbico. Agora, podemos determinar o diâmetro do átomo de argônio, com auxílio da relação (1.1). Logo:

$$d_{Ar}^2 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot 2{,}47 \cdot 10^{25} \cdot 9{,}9 \cdot 10^{-8}}$$
$$d_{Ar} \cong 3{,}03 \cdot 10^{-8}\ cm$$
(1.6)

Vamos utilizar o mesmo procedimento de (1.4) e (1.5), para a temperatura de 20°C e 15 cmHg. Assim, teremos:

$$N = 4{,}94 \cdot 10^{24}$$
(1.7)

Com o auxílio da equação (1.1), teremos:

$$\bar{l}_{Ar} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot 4{,}94 \cdot 10^{24} \cdot (3 \cdot 10^{-10})^2}$$
$$\therefore \bar{l}_{Ar} \cong 5{,}1 \cdot 10^{-5} cm$$
(1.8)

c) Novamente, utilizando a equação de estado, teremos:

$$N = 3{,}11 \cdot 10^{25}$$
(1.9)

Utilizando a relação (1.1):

$$\bar{l}_{Ar} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot 3{,}11 \cdot 10^{25} (3 \cdot 10^{-10})^2}$$
$$\therefore \bar{l}_{Ar} = 8{,}04 \cdot 10^{-6} cm$$
(1.10)

Questão 2

Uma molécula de hidrogênio (diâmetro $10^{-8}\ cm$) escapa de um forno ($T = 4000\ K$) com a velocidade quadrática média e entra em uma câmara que contém átomos de argônio frio (diâmetro $3 \cdot 10^{-8} cm$), à densidade $4 \cdot 10^{19}$ átomos/cm³. (a) Qual a velocidade da molécula de hidrogênio?(b) Considerando a molécula de hidrogênio e o átomo de argônio como esferas, qual seria a distância mínima de aproximação de seus centros, em uma colisão?(c) Qual o número inicial de colisões por unidade de tempo que sofre a molécula de hidrogênio?

Resolução:

a) Determinando a velocidade quadrática média, teremos:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$v_{qm} = \left(\frac{3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 4 \cdot 10^{3}}{2 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore v_{qm} \cong 7041{,}4\ m \cdot s^{-1}$$

(2.1)

b) Tomando os diâmetros, teremos:

$$D_{mín} = \frac{d_{H_2}}{2} + \frac{d_{Ar}}{2} = 2 \cdot 10^{-10} m$$

(2.2)

c) Utilizando o resultado de (2.2), teremos para o livre caminho médio:

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot N_{Ar} \cdot D_{mín}^2}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot 4 \cdot 10^{25} \cdot 2 \cdot 10^{-10}}$$

$$\therefore \bar{l} \cong 1{,}41 \cdot 10^{-7} m$$

(2.3)

Assim, utilizando os resultados de (2.1) e (2.3)teremos para a frequência de colisões:

$$\frac{v_{qm}}{\bar{l}} = \frac{7041{,}4}{1{,}41 \cdot 10^{-7}} \cong 5 \cdot 10^{10}\ col \cdot s^{-1}$$

(2.4)

Questão 3

Obtenha uma expressão para estimar o número de moléculas que incidem, por segundo, sobre um elemento de área unitária da parede do recipiente que contém o gás.

Resolução:

Seja uma molécula que colide com a parede do recipiente que a contém. Vamos considerar a colisão elástica. Vamos também assumir que a colisão seja frontal, ou seja, vamos assumir que a velocidade da molécula possui somente componente "x" (as outras componentes da velocidade não sofrem variação). Assim, a força média que a parede exerce nessa molécula será dada por:

$$\bar{f} = \frac{2mv_x}{\Delta t}$$

(3.1)

Em que Δt é o intervalo de tempo da duração da colisão. Considerando que para um **elemento unitário de área** tenhamos N moléculas, podemos escrever então:

$$\frac{\bar{F}}{A} = \frac{N}{\Delta t} \cdot 2mv_x;\ \ p = \frac{\bar{F}}{A}$$

$$\therefore \frac{N}{\Delta t} = \frac{p}{2mv_x}$$

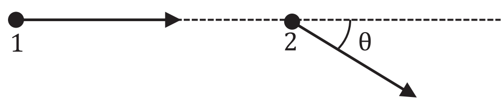
(3.2)

Questão 4

Mostre que a velocidade relativa das moléculas de um gás cujas moléculas movem-se com a mesma velocidade $\bar{v}$, é dada por: $\bar{v}_{rel} = \frac{4}{3}\bar{v}$ e não por $\sqrt{2} \cdot \bar{v}$ (que é o resultado obtido quando se considera a distribuição real das velocidades moleculares).

Resolução:

Vamos considerar duas moléculas 1 e 2:



A velocidade relativa será dada por:

$$\vec{v}_{rel} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$
(4.1)

Utilizando a lei dos cossenos, teremos:

$$v_{rel} = (v_1^2 + v_2^2 - 2 \cdot v_1 v_2 cos\theta)^{\frac{1}{2}}$$
(4.2)

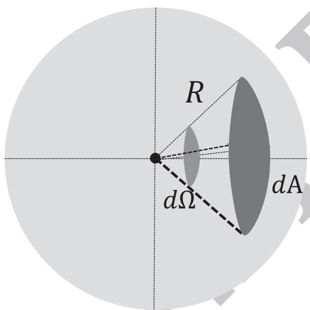
Como $v_1 = v_2 = \bar{v}$, teremos para (4.2):

$$v_{rel} = \bar{v}(2 - 2cos\theta)^{\frac{1}{2}} = 2\bar{v}\ sen\frac{\theta}{2}$$
(4.3)

Em que $sen\frac{\theta}{2} = \pm\sqrt{\frac{1-cos\theta}{2}}$, + se $\frac{\theta}{2}$ está no quadrante I ou II, que é o nosso caso, devido à simetria esférica.

A questão agora é determinar o valor médio de $sen\frac{\theta}{2}$ para obtermos $\bar{v}_{rel}$. Para isso, temos que tomar a média ponderada em cima de todos os ângulos possíveis.

Tais ângulos se encontram em uma esfera. Então, devemos tomar a média considerando o ângulo sólido da simetria esférica.



Assim, teremos:

$$\overline{sen}\frac{\theta}{2} = \frac{\int sen\frac{\theta}{2}\ d\Omega}{\int d\Omega}$$
(4.4)

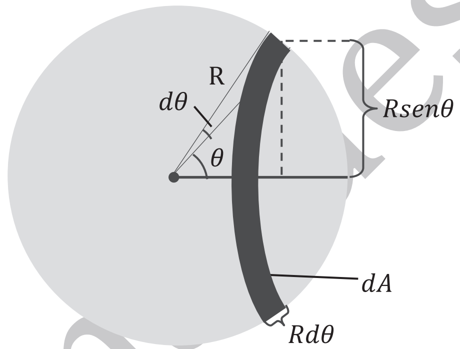
Em que o ângulo sólido é definido como a razão do elemento de área pelo raio ao quadrado, ou seja:

$$d\Omega = \frac{dA}{R^2}$$
(4.5)

Para a nossa simetria esférica, a integral no denominador de (4.4) será:

$$\int d\Omega = 4\pi$$
(4.6)

Para a integração do numerador, tomaremos o elemento de área dado por:



$$dA = 2\pi R^2 sen\theta\ d\theta$$
(4.7)

Assim, utilizando (4.6) e (4.7) a expressão (4.4) será dada por:

$$\overline{sen}\frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}\int_0^\pi sen\frac{\theta}{2} sen\theta d\theta$$
(4.8)

Utilizando a relação:

$$senA \cdot senB = \frac{1}{2}[cos(A-B) - cos(A+B)]$$
(4.9)

A equação (4.8) se torna:

$$\overline{sen}\frac{\theta}{2} = \frac{1}{4}\left[\int_0^\pi cos\left(\frac{-\theta}{2}\right)d\theta - \int_0^\pi cos\frac{3\theta}{2}d\theta\right]$$
$$\therefore \overline{sen}\frac{\theta}{2} = \frac{2}{3}$$
(4.10)

Assim, utilizando o resultado de (4.10) em (4.3), teremos:

$$\bar{v}_{rel} = \frac{4}{3}\bar{v}$$
(4.11)

Questão 5

(a) Usando a distribuição de Maxwell obtenha os valores de $\bar{v}$, v_{qm} e v_p em função de T, da constante dos gases R e da massa molecular M do gás. (b) Ache o valor da razão $\bar{v}/v_{qm}$. (c) Ache o valor da razão $\bar{v}/v_p$. (d) As razões encontradas nos itens (b) e (c) dependem de T e de M?

Resolução:

a) Para a velocidade média teremos:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty N(v)v dv}{N}$$
(5.1)

Em que

$$N(v) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$
(5.2)

Substituindo em (5.1), teremos:

$$\bar{v} = \int_0^\infty 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} dv$$
(5.3)

Lembrando que

$$\int_0^\infty x^3 e^{-Ax^2} dx = \frac{1}{2A^2}$$
(5.4)

Teremos para (5.3):

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_BT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.5)

Sabendo que $k_B = \frac{R}{N_A}$ e $M = m \cdot N_A$, teremos para (5.5):

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.6)

Para a velocidade quadrática média teremos:

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^\infty N(v)v^2 dv}{N}$$
(5.7)

Utilizando (5.2) e lembrando que:

$$\int_0^\infty x^4 e^{-Ax^2} dx = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{A^5}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.8)

Teremos para (5.7):

$$\overline{v^2} = \frac{3k_BT}{m}$$
(5.9)

Utilizando as relações de k_B e M, teremos para a velocidade quadrática média:

$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.10)

Para a velocidade mais provável, devemos tomar o ponto de máximo da função de distribuição. Logo:

$$\left.\frac{dN(v)}{dv}\right|_{v_p} = 0$$
(5.11)

Utilizando (5.2), teremos:

$$\frac{dN(v)}{dv} = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}\left[2v + v^2\left(-\frac{2mv}{2k_BT}\right)\right] e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$
(5.12)

Utilizando a condição (5.11), teremos:

$$v_p = \left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.13)

Utilizando as relações de k_B e M, teremos para (5.13):

$$v_p = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.14)

b) Utilizando (5.6) e (5.10), teremos:

$$\frac{\bar{v}}{v_{qm}} = \left(\frac{\frac{8RT}{\pi M}}{\frac{3RT}{M}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.15)

c) Utilizando (5.6) e (5.14), teremos:

$$\frac{\bar{v}}{v_p} = \left(\frac{\frac{8RT}{\pi M}}{\frac{2RT}{M}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.16)

d) Não.

Questão 6

Um gás consiste de N partículas. (a) Mostre que $v_{qm} \geq \bar{v}$ independentemente da forma da distribuição das velocidades. (b) Quando vale o sinal de igualdades?

Resolução:

a) Vamos considerar um sistema de duas partículas, a saber, 1 e 2. Assim, teremos para a velocidade média:

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2}{2}$$
(6.1)

E para a velocidade quadrática média:

$$v_{qm} = \left(\frac{v_1^2 + v_2^2}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(6.2)

Tomando a razão $\frac{\bar{v}}{v_{qm}}$, teremos:

$$\frac{\bar{v}}{v_{qm}} = \left(\frac{(v_1 + v_2)^2}{2(v_1^2 + v_2^2)}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(6.3)

Mas o resultado de (6.3) é sempre menor do que 1, ou seja:

$$\left(\frac{(v_1 + v_2)^2}{2(v_1^2 + v_2^2)}\right)^{\frac{1}{2}} < 1; \quad \forall\, v_1 \, e \, v_2 \in \mathbb{R} \, com \, v_1 \neq v_2$$
(6.4)

Assim, $v_{qm} > \bar{v}$. Se $v_1 = v_2 \neq 0$, teremos $v_{qm} = \bar{v}$.

Para N partículas, teremos para a velocidade média:

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=0}^{N} v_i}{N}$$
(6.5)

Para a velocidade quadrática média:

$$v_{qm} = \left(\frac{\sum_{i=0}^{N} v_i^2}{N}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(6.6)

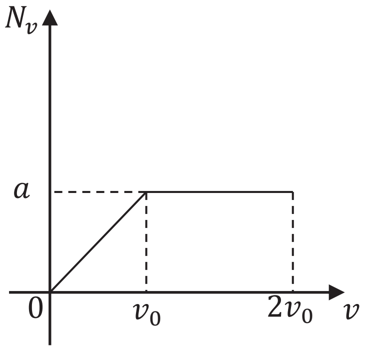
Tomando a razão, teremos:

$$\frac{\bar{v}}{v_{qm}} = \left[\frac{\left(\sum_{i=0}^{N} v_i\right)^2}{N \cdot \sum_{i=0}^{n} v_i^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(6.7)

O que foi observado para o resultado de (6.3), também se aplica para o resultado de (6.7).

Questão 7

Um gás hipotético, com N partículas, tem a distribuição de velocidades como mostra a figura abaixo ($N_v = 0 \, para \, v > 2v_0$). (a) Calcule a em função de N e v_0. (b) Calcule o número de partículas com velocidade entre $1{,}5v_0 \, e \, 2v_0$. (c) Calcule a velocidade média das partículas.



Resolução:

a) Vamos tomar a integral da função N_v:

$$\int_0^{\infty} N_v dv = Área$$
(7.1)

Mas a integral (área da figura no gráfico) será igual ao número de partículas N. Assim, teremos:

$$N = \frac{(2v_0 + v_0)a}{2} \therefore a = \frac{2N}{3v_0}$$
(7.2)

b) O número de partículas com velocidade entre $1{,}5v_0$ e $2v_0$ será dado por:

$$\int_{1{,}5v_0}^{2v_0} N_v dv = Área_{1{,}5v_0 \to 2v_0}$$
(7.3)

Assim, utilizando o resultado de (7.2), teremos:

$$Área_{1{,}5v_0 \to 2v_0} = 0{,}5v_0 \cdot a = \frac{N}{3}$$
(7.4)

c) Para $0 \leq v \leq v_0$, temos:

$$N_v = \frac{a}{v_0} \cdot v$$
(7.5)

E para $v_0 < v \leq 2v_0$, teremos:

$$N_v = a$$
(7.6)

Assim, utilizando (7.2), (7.5) e (7.6), teremos:

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} N_v \, v \, dv$$
$$= \frac{2}{3v_0^2} \int_0^{v_0} v^2 dv + \frac{2}{3v_0} \int_{v_0}^{2v_0} v \, dv$$
$$\therefore \bar{v} = \frac{11v_0}{9}$$
(7.7)

Questão 8

Um recipiente de volume igual a 1000 cm^3 contém argônio à pressão de $3{,}0 \times 10^5 Pa$ e à temperatura de 300 K. O peso atômico do argônio é 40. (a) Quantos átomos de argônio existem no recipiente? (b) Qual é a velocidade média destes átomos? (c) Quantos átomos por segundo colidem numa área de $1{,}0 \times 10^{-3} cm^2$ sobre uma das paredes do recipiente? (d) Se esta área for um orifício, e se todos os átomos que atingirem-no deixarem o recipiente, quanto tempo levará para que o número de átomos no recipiente decresça para $\frac{1}{e}$ do valor inicial?

Resolução:

a) Utilizando a equação de estado para um gás ideal, teremos:

$$pV = nRT$$
$$3 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} = n \cdot 8{,}31 \cdot 300$$
$$n = 0{,}12 \, mols$$
(8.1)

E como $n = \frac{N}{N_A}$, teremos:

$$N = 0{,}12 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cong 7{,}22 \cdot 10^{22} \, átomos$$
(8.2)

b) Utilizando o resultado de (5.6), teremos:

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(2{,}55 \cdot \frac{8{,}31 \cdot 300}{40 \cdot 10^{-3}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$\therefore \bar{v} \cong 398{,}7 \, m \cdot s^{-1}$$
(8.3)

c) A força média que a parede exerce nos átomos que é dada por:

$$\bar{F} = p \cdot A$$
(8.4)

Mas, por sua vez, a força é a taxa de variação do momentum linear de cada átomo. Assim, teremos:

$$p \cdot A = \frac{N \cdot 2m\bar{v}}{\Delta t} \Rightarrow \frac{N}{\Delta t} = \frac{p \cdot A}{2m\bar{v}}$$
$$\frac{N}{\Delta t} = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 40 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27} \cdot 400}$$
$$\therefore \frac{N}{\Delta t} = 5{,}63 \cdot 10^{20}\ \text{át} \cdot s^{-1}$$
(8.5)

d) A variação no número de átomos é dada por:

$$\Delta N = N_0\left(\frac{1}{e} - 1\right) = -4{,}564 \cdot 10^{22}$$
(8.6)

Utilizando o resultado de (8.5), poderemos determinar o intervalo de tempo para que o número de átomos decaia para o valor dado por (8.6). Logo:

$$\Delta t \cong \frac{4{,}6 \cdot 10^{22}}{5{,}6 \cdot 10^{20}} \cong 82{,}1s$$
(8.7)

Questão 9

Usando a distribuição de Maxwell, mostre que a velocidade relativa média é dada por: $\bar{v}_{rel} = \bar{v}\sqrt{2}$.

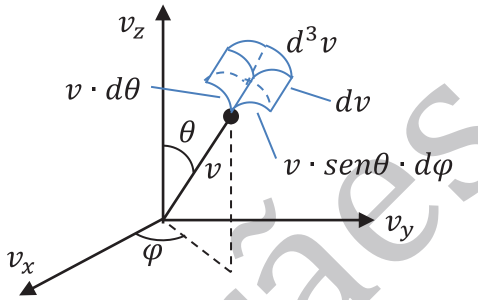
Resolução:

Seja a seguinte função de distribuição Maxwelliana:

$$F(v) = N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$
(9.1)

De tal forma que se fizermos uma mudança de coordenadas, no espaço das velocidades, ou seja, das coordenadas cartesianas (v_x, v_y, v_z) para as coordenadas esféricas (v, θ, φ), A expressão de (9.1) se torna na expressão de (5.2). Como se segue:

$$\int_0^\infty N(v)dv = \int_{-\infty}^\infty F(v)d^3v$$
(9.2)



Utilizando (9.1), em (9.2), teremos:

$$\int_{-\infty}^\infty N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} d^3v$$
$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi sen\theta d\theta \int_0^\infty N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} v^2 dv$$
$$\therefore N(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$
(9.3)

Em que $d^3v = v^2 sen\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv$.

No entanto, utilizaremos a expressão (9.1) para esse cálculo.

Sejam duas partículas 1 e 2 de tal forma que a velocidade relativa entre elas será dada por:

$$\vec{v}_{rel} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$
(9.4)

Para o centro de massa:

$$(m_1 + m_2)\vec{V}_{cm} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2$$
(9.5)

Considerando a probabilidade simultânea (v_1 e v_2) e tomando a média, teremos:

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{m_1}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{m_2}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot$$
$$\int d^3v_1 \int d^3v_2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| e^{-\frac{m_1v_1^2}{2k_BT} - \frac{m_2v_2^2}{2k_BT}}$$
(9.6)

Em que $v_{rel} = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$. Em vez de efetuar as integrações em v_1 e v_2, faremos a integração em V_{cm} e v_{rel}. Das relações (9.4) e (9.5), temos:

$$\vec{v}_1 = \frac{M\vec{V}_{cm} + m_2\vec{v}_{rel}}{M} \; e \; \vec{v}_2 = \frac{M\vec{V}_{cm} - m_1\vec{v}_{rel}}{M}$$
(9.7)

Em que $M = m_1 + m_2$. Os espaços das velocidades do centro de massa e também das velocidades relativas são similares aos espaços de v_1 e v_2, tanto que o valor absoluto do jacobiano de transformação [1] vale 1.

(1) Manual de fórmulas e tabelas Matemáticas, M. R. Spiegel, McGraw Hill, 1973, Brasil.

De tal forma que:

$$d^3v_1 d^3v_2 = d^3V_{cm} d^3v_{rel}$$
(9.8)

Utilizando (9.7), (9.8) em (9.6), teremos:

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu_{1,2}}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int d^3V_{cm} e^{-\frac{MV_{cm}^2}{2k_BT}} \int d^3v_{rel} v_{rel} e^{-\frac{\mu_{1,2}v_{rel}^2}{2k_BT}}$$
(9.9)

Em que $\mu_{1,2} = \frac{m_1 \cdot m_2}{M}$.
A primeira integral de (9.9), para todas as velocidades do centro de massa, vale:

$$\left(\frac{2\pi k_B T}{M}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(9.10)

A segunda integral de (9.9), também pode ser encontrada utilizando-se as coordenadas esféricas para o espaço das velocidades relativas, conforme foi efetuado em (9.3). De qualquer modo, seu valor remete à velocidade relativa média. Assim, teremos:

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu_{1,2}}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(9.11)

Para partículas idênticas, ou seja, de mesma massa ($m_1 = m_2 = m$), teremos:

$$M = 2m \; e \; \mu_{1,2} = \frac{m}{2}$$
(9.12)

Assim, com o resultado de (9.12), teremos para (9.11):

$$\bar{v}_{rel} = \bar{v}\sqrt{2}$$
(9.13)

Em que $\bar{v}$ é a velocidade média das partículas de um gás, dada por (5.5).

Questão 10

Partículas coloidais em solução flutuam na superfície de um líquido, no qual estão em suspensão. Seja ρ' a densidade do líquido, ρ a densidade das partículas e V o volume de uma partícula. Prove que o número de partículas por unidade de volume do líquido varia com a altura segundo a relação:

$$n_V = n_{V,0} exp\left[-\frac{N_A}{RT}V(\rho - \rho')gh\right]$$

Essa equação foi verificada por Perrin nos seus estudos do movimento browniano.

Resolução:

Vamos considerar, para esse caso, uma atmosfera em miniatura. Logo as partículas coloidais terão uma "massa aparente" devido ao empuxo exercido pelo líquido. Assim, teremos:

$$w_{ap} = w - E$$
$$m_{ap}g = mg - \rho' gV; \;\; m = \rho V$$
$$\therefore m_{ap} = V(\rho - \rho')$$
(10.1)

Conforme foi efetuado em Física 2 – 09 questão 14, podemos tomar para a variação de pressão com a altitude a expressão dada por (14.1):

$$\frac{dp}{dy} = -\rho g$$
(10.2)

Em que ρ é a densidade das partículas coloidais em suspensão dada por:

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$
(10.3)

Em que $M = N_A m$. No nosso caso:

$$M = N_A m_{ap}$$
(10.4)

Agora utilizando (10.1)-(10.4), teremos:

$$\frac{dp}{dy} = -\frac{pN_A}{RT}V(\rho - \rho')g$$
(10.5)

Integrando, teremos:

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = -\frac{N_A}{RT}V(\rho - \rho')g\int_0^h dy$$
$$\therefore p = p_0 exp\left[-\frac{N_A}{RT}V(\rho - \rho')gh\right]$$
(10.6)

Utilizando o mesmo raciocínio utilizado em (14.4) e (14.5) da questão referida anteriormente, teremos:

$$n_V = n_{V,0} exp\left[-\frac{N_A}{RT}V(\rho - \rho')gh\right]$$
(10.7)

Questão 11

As constantes de Van der Walls para o acetileno são: $a = 4{,}4\, atm \cdot l^2 \cdot mol^{-2}; b = 0{,}5 \cdot 10^{-2}\, l \cdot mol^{-1}$. A equação de Van der Walls desenvolvida em potências do volume molar assume a seguinte forma:

$$pV^3 - (bp + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

Estime o volume ocupado por um mol de acetileno sob pressão de 20 atmosferas e na temperatura de 300 K.

Resolução:
Se o acetileno fosse um gás ideal, teríamos:

$$pV = RT$$
$$20V = 0{,}082 \cdot 300$$
$$\therefore V = 1{,}23\, l$$
(11.1)

Porém, para os dados em questão e utilizando a equação de Van der Walls, teremos:

$$f(V) = 20V^3 - (0{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot 20 + 0{,}082 \cdot 300)V^2 + 4{,}4V - 4{,}4 \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-2} = 0$$
(11.2)

Assim, devemos procurar um volume próximo do valor de (11.1). Faremos uso de uma planilha para encontrar o valor solicitado.

V(2c)	f(V)	V(4c)	f(V)	V(5c)	f(V)
1	-0,322	1,0201	-0,006076	1,02046	-0,0001517
1,01	-0,16845	1,0202	-0,0044313	1,02047	1,298E-05
1,02	-0,00772	1,0203	-0,0027859	1,02048	0,0001777
1,03	0,16031	1,0204	-0,0011398	1,02049	0,0003424
1,04	0,33576	1,0205	0,0005071	1,0205	0,0005071
1,05	0,51875	1,0206	0,0021547	1,02051	0,0006719

Tabela 11-1

Na Tabela 11-1, o valor destacado em vermelho é o mais próximo que satisfaz (11.2).

Questão 12

Calcule o trabalho realizado por mol em uma expansão isotérmica de um gás de Van der Walls, que passa do volume v_i ao volume v_f.

Resolução:
Da equação de Van der Walls temos:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$
(12.1)

O trabalho para uma expansão isotérmica será:

$$W = \int_{v_i}^{v_f} p\, dV$$
$$W = RT\int_{v_i}^{v_f} \frac{1}{V - b}dV - a\int_{v_i}^{v_f} \frac{dV}{V^2}$$

$$W = RT\ln(V-b)\Big|_{v_i}^{v_f} + \frac{a}{V}\Big|_{v_i}^{v_f}$$

$$\therefore W = RT\ln\frac{v_f - b}{v_i - b} + a\left(v_f^{-1} - v_i^{-1}\right)$$

(12.2)