

Atomismo na Física

Teoria Cinética

Vitor Oguri

Gases

Bernoulli (1733)

Para Bernoulli, um gás seria composto de um grande número de partículas esféricas em constante movimento, em todas as direções (Figura 3.1). A sustentação do pistão, devido à pressão do gás, resultaria das numerosas colisões das partículas do gás com a parede do pistão. Assim, diminuindo-se o volume, aumenta-se o número de colisões por unidade de tempo e, portanto, a pressão do gás. Esse fato constitui, essencialmente, a lei de Boyle. Nesse sentido, o próprio calor seria considerado como a energia efetiva transferida devida ao movimento microscópico das partículas que constituem um sistema.

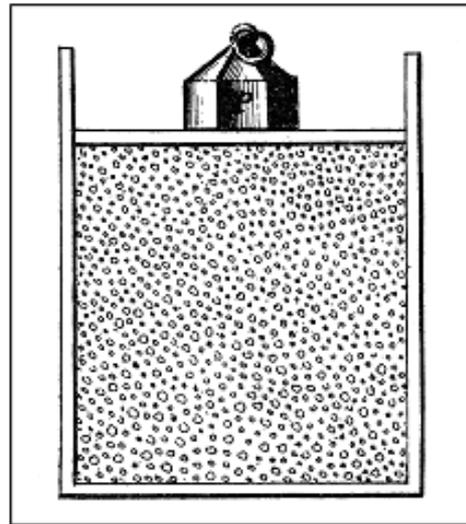


Figura 3.1 Concepção de Bernoulli

Teoria cinética dos gases

Hipóteses da teoria cinética dos gases

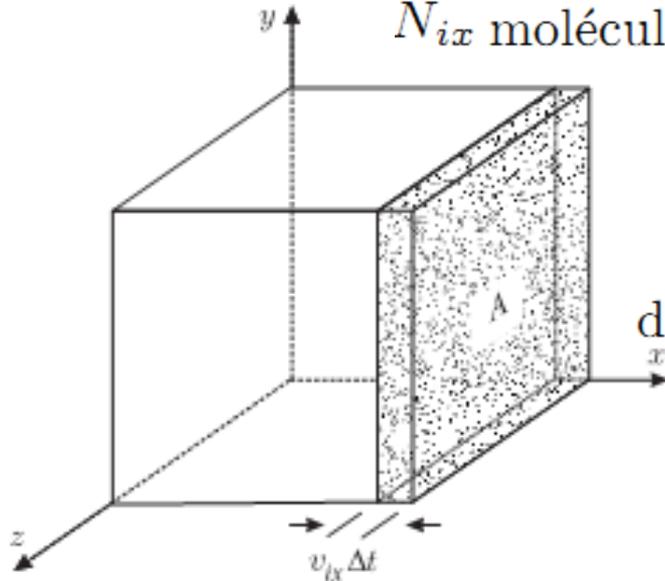
- um gás é formado por um grande número de partículas eletricamente neutras – as *moléculas*, em constante movimento;
- a direção em que uma molécula se move é *aleatória*, ou seja, *não* há direção privilegiada para seus deslocamentos;
- tanto o choque de moléculas contra moléculas quanto o de moléculas contra as paredes do recipiente que contém o gás são considerados perfeitamente *elásticos* e obedecem às leis de Newton;
- os efeitos das forças intermoleculares são desprezados, de modo que, entre as colisões, as moléculas se movem livremente em linhas retas;
- o diâmetro de uma molécula é desprezível em relação às distâncias percorridas entre colisões;
- a duração dos choques é muito pequena em relação ao tempo que as moléculas se movem livremente.

Teoria cinética dos gases Maxwell (1859)

N_i o número de moléculas com velocidade v_i

N_i/V , a densidade de moléculas com velocidade v_i

N_{ix} moléculas que colidem com parede transversal à direção x



$$N_{ix} = \frac{1}{2} \frac{N_i}{V} v_{ix} A \Delta t$$

$\Delta p_{ix} = 2mv_{ix}$ variação da componente x
do *momentum* (Δp_{ix}) de cada molécula de massa m
pressão média (P) do gás sobre a parede

$$P = \sum_{i=1}^N N_{ix} \times \frac{1}{A} \frac{\Delta p_{ix}}{\Delta t} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N N_i v_{ix}^2$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \sum_{i=1}^N N_i v_{ix}^2 / N \quad N \text{ é o número total de moléculas}$$

média dos quadrados das componentes de velocidade na direção x

$$P = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle$$

Teoria cinética dos gases Maxwell (1859)

- Princípio do caos molecular

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \\ \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \end{array} \right.$$

$\langle v^2 \rangle$ é a média dos quadrados das velocidades

$$P = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle$$



pressão

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle$$

$$P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

Teoria cinética dos gases

nitrogênio, sob pressão de 1 atm ($1,01 \times 10^5 \text{ N/m}^2$)

à temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$

densidade igual a $1,25 \text{ kg/m}^3$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3P}{\rho} = 24,2 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}^2 \quad \Longrightarrow \quad v_{\text{ef}} = 492 \text{ m/s}$$

velocidade média quadrática = velocidade eficaz

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle pv \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \epsilon \rangle$$

p é o módulo do *momentum* de cada molécula e $\langle \epsilon \rangle$ é a energia cinética média

Teoria cinética dos gases

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle pv \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \epsilon \rangle$$

p é o módulo do *momentum* de cada molécula

$\langle \epsilon \rangle$ é a energia cinética média das moléculas

energia média de todas as moléculas = *energia interna* $U = N \langle \epsilon \rangle$

energia interna



$$U = \frac{3}{2} PV$$

Teoria cinética dos gases

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle pv \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \epsilon \rangle$$

p é o módulo do *momentum* de cada molécula

$\langle \epsilon \rangle$ é a energia cinética média das moléculas

energia média de todas as moléculas = *energia interna* $U = N \langle \epsilon \rangle$

energia interna



$$U = \frac{3}{2} PV$$

Teoria cinética dos gases

energia cinética e temperatura

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \epsilon \rangle$$

equação de Clapeyron

$$PV = nRT$$

$$n = N/N_A$$

N_A número de Avogadro

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

*a temperatura de um gás ideal clássico é
uma medida da energia cinética média das moléculas*

Teoria cinética dos gases

energia cinética e temperatura

constante dos gases

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22\,415}{273,15} = 82,06 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{K mol}}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \quad \Rightarrow \quad R = 8,315 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ = 1,986 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ cal (1 caloria pequena)} = 4,186 \text{ J}$$

constante de Boltzmann

$$k = R/N_A \simeq 1,380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \quad \Rightarrow$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Teoria cinética dos gases

equação de estado

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \epsilon \rangle \quad \Rightarrow \quad \boxed{PV = NkT}$$

velocidade eficaz

$$v_{\text{ef}} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}} = \sqrt{3 \frac{RT}{\mu}} \quad (\text{cm/s})$$

peso molecular $\mu = mN_A$ (g/mol)

à temperatura ambiente ($T \simeq 300$ K)

$$\mu(\text{H}_2) \simeq 2 \text{ g/mol} \quad \Rightarrow \quad v_{\text{ef}}(\text{H}_2) \simeq 2 \times 10^3 \text{ m/s}$$

$$\mu(\text{O}_2) \simeq 32 \text{ g/mol} \quad \Rightarrow \quad v_{\text{ef}}(\text{O}_2) \simeq 500 \text{ m/s}$$

Teoria cinética dos gases

3.2.5 O experimento de Miller-Kush

O acordo entre a distribuição de velocidades observada e aquela deduzida considerando que a distribuição das moléculas no interior de um forno é maxwelliana e que a sua abertura é ideal¹⁴ só foi diretamente verificado em 1955, graças ao desenvolvimento de um seletor de velocidades de alta resolução (Figura 3.19). O esquema desse aparato experimental, composto de dois discos paralelos, com pequenas aberturas, defasadas de um pequeno ângulo θ , é mostrado na Figura 3.19.¹⁵

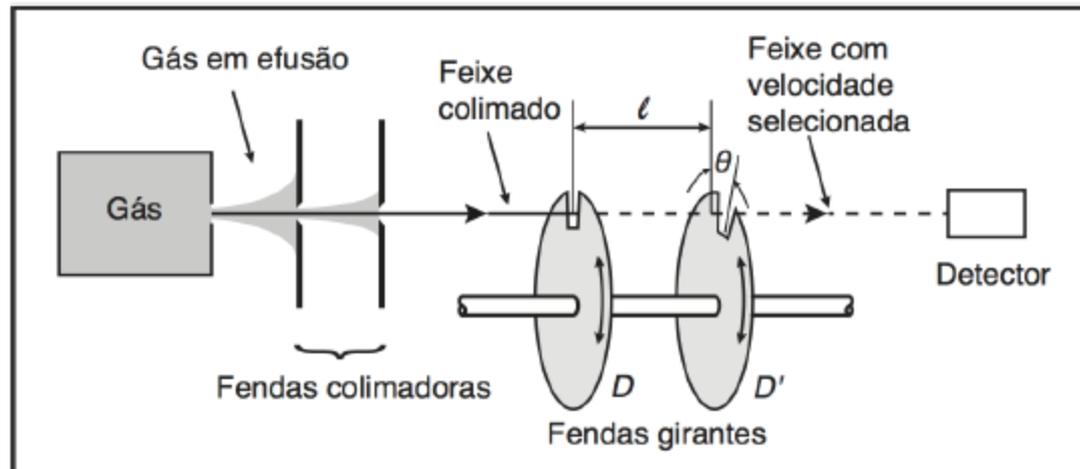


Figura 3.19: Esquema de um seletor de velocidades moleculares.

Teoria cinética dos gases

Se o experimento for repetido para diferentes valores de v (variando a velocidade dos discos), podem-se obter as distribuições de velocidade e de energia das moléculas, em perfeito acordo com as predições de Maxwell-Boltzmann, como indicam, por exemplo, os resultados reproduzidos na Figura 3.24.

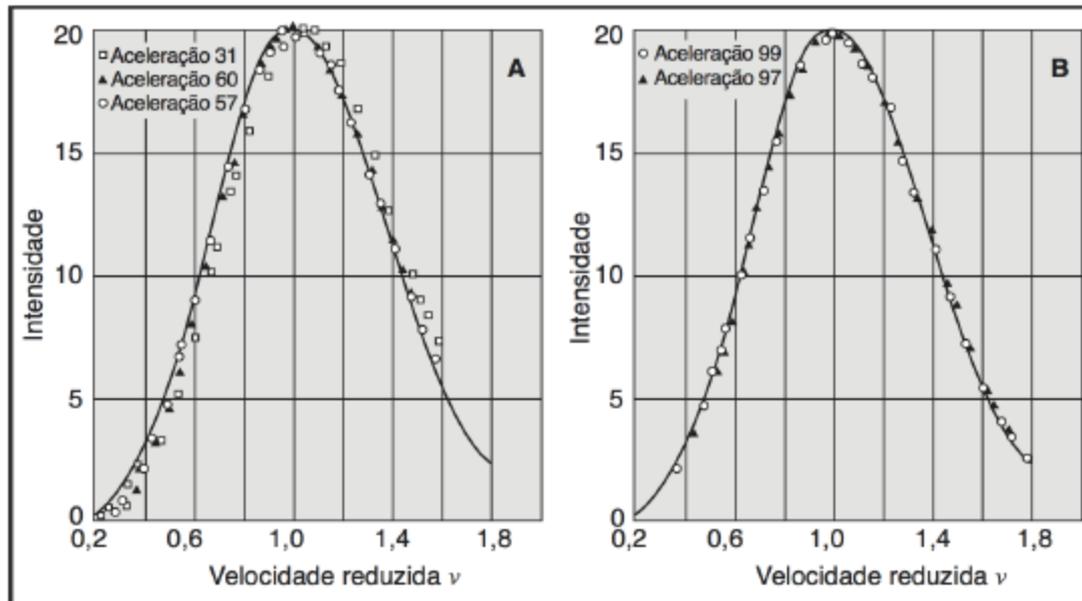


Figura 3.24: Distribuições típicas de velocidades para vapor de potássio (a) e de tálio (b), correspondendo a diferentes tomadas de dados (diferentes temperaturas e pressões do forno de Miller). Os diferentes pontos experimentais (assinalados com triângulos, quadrados e círculos) correspondem a três tomadas de dados distintas.

Distribuição de velocidades

hipóteses de Maxwell

fração $dN_{v_x v_y v_z} / N$ de moléculas, com componentes de velocidades entre v_x e $v_x + dv_x$, v_y e $v_y + dv_y$, v_z e $v_z + dv_z$

$$dN_{v_x v_y v_z} / N = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

→ *distribuição de velocidades de Maxwell*

$$\frac{1}{N} \iiint_{-\infty}^{\infty} dN_{v_x v_y v_z} = \iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

Distribuição de velocidades

hipóteses de Maxwell

- a *isotropia* do movimento das moléculas

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v^2) \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

- a *uniformidade* em todas as direções

$$f(v^2) = f_x(v_x^2) f_y(v_y^2) f_z(v_z^2)$$

$$v^2 = u, \quad v_x^2 = u_x, \quad v_y^2 = u_y \quad \text{e} \quad v_z^2 = u_z$$

$$f(u) = f_x(u_x) f_y(u_y) f_z(u_z) \quad \Rightarrow \quad \ln f(u) = \ln f_x(u_x) + \ln f_y(u_y) + \ln f_z(u_z)$$

Distribuição de velocidades



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \ln f}{\partial u_x} = \frac{d \ln f_x}{du_x} = \frac{d \ln f}{du} \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial u_x} \right)}_1 \\ \frac{\partial \ln f}{\partial u_y} = \frac{d \ln f_y}{du_y} = \frac{d \ln f}{du} \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial u_y} \right)}_1 \\ \frac{\partial \ln f}{\partial u_z} = \frac{d \ln f_z}{du_z} = \frac{d \ln f}{du} \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial u_z} \right)}_1 \end{array} \right.$$

$$\frac{f'_x(u_x)}{f_x(u_x)} = \frac{f'_y(u_y)}{f_y(u_y)} = \frac{f'_z(u_z)}{f_z(u_z)} = \frac{f'(u)}{f(u)} = -b$$

b é uma constante positiva

Distribuição de velocidades

$$\Rightarrow \begin{cases} f_x \propto e^{-bu_x} = e^{-bv_x^2} \\ f_y \propto e^{-bu_y} = e^{-bv_y^2} \\ f_z \propto e^{-bu_z} = e^{-bv_z^2} \\ f \propto e^{-bu} = e^{-bv^2} \end{cases} \quad A \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-b\xi^2} d\xi}_{I=\sqrt{\pi/b}} = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{b}{\pi}}$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}m\langle v_x^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-bv_x^2} dv_x = -\sqrt{\frac{b}{\pi}} \frac{d}{db} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-bv_x^2} dv_x}_{\sqrt{\pi/b}} = \frac{1}{2b}$$

$$b = \frac{m}{2kT} \quad \Rightarrow \quad f_x(v_x^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{mv_x^2}{kT} \right)$$

distribuição de velocidades de Maxwell

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT} \right)$$

Distribuição dos módulos de velocidades

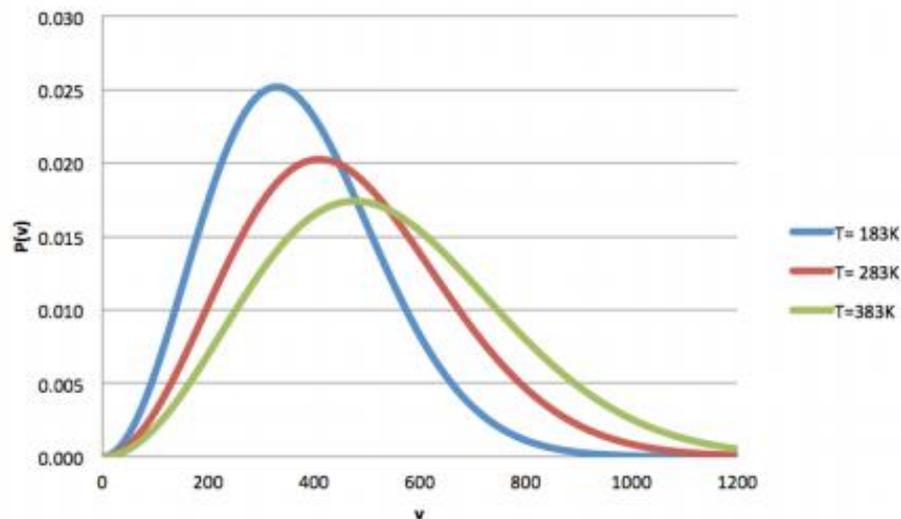
$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v^2) v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$$

integrando-se nas variáveis angulares

probabilidade de que o módulo das velocidades das moléculas esteja entre v e $v + dv$

$$\frac{dN_v}{N} = \underbrace{4\pi v^2 f(v^2)}_{\rho(v)} dv$$

$$\rho(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}\right) \quad 0 \leq v < \infty$$



Distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$dN_{v_x v_y v_z x y z} = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{(\epsilon_c + \epsilon_p)}{kT} \right] dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

densidade $n_0 = (N/V)_0$ ao nível do mar

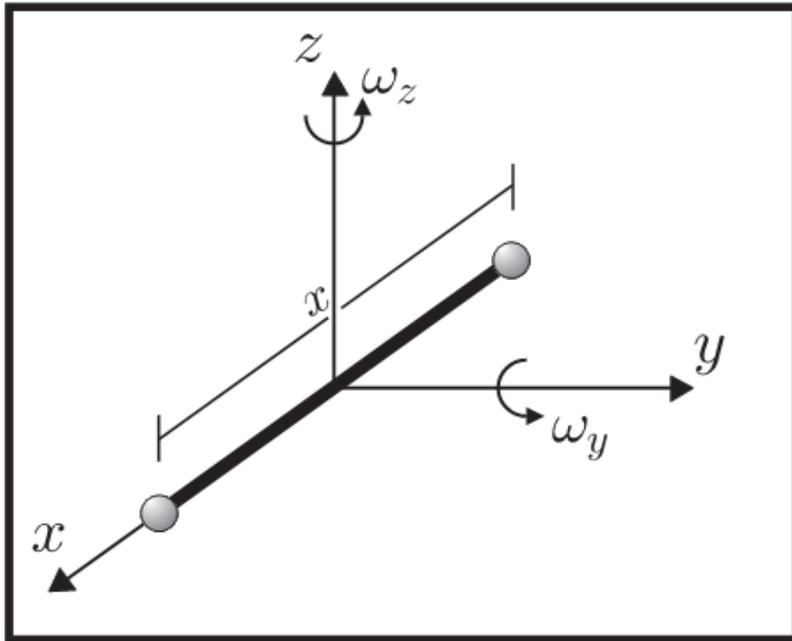
Calor específico dos gases

Princípio da equipartição de energia

cada termo quadrático na expressão clássica da energia mecânica dos constituintes de um gás, em equilíbrio térmico à temperatura T , contribui com $kT/2$ para a energia média por constituinte.

Calor específico dos gases

Modelo de uma molécula diatômica



$$\epsilon_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{trans}} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

$$\epsilon_{\text{vib}} = \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$$

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{vib}} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$$

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$$

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{rot}} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$$

$$\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon \rangle_{\text{trans}} + \langle \epsilon \rangle_{\text{vib}} + \langle \epsilon \rangle_{\text{rot}} = \frac{7}{2}kT$$

Calor específico dos gases

Relação de Mayer $C_P - C_V = n\bar{R} = Nk$ $\gamma = C_P/C_V = c_P/c_V$

| gás | He | Ar | H ₂ | O ₂ | N ₂ | CO | CO ₂ | NH ₃ | C ₄ H ₁₀ O |
|----------|-------|-------|----------------|----------------|----------------|-------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| γ | 1,659 | 1,670 | 1,410 | 1,401 | 1,404 | 1,404 | 1,304 | 1,310 | 1,080 |

$$U = N\eta\frac{1}{2}kT \quad \Rightarrow \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\eta}{2}Nk$$

$$C_P = Nk + C_V = \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)Nk$$

η número de termos quadráticos que contribuem para a energia de uma molécula

$$\gamma = 1 + \frac{2}{\eta}$$

$$1 \leq \gamma \leq 1,67$$

Calor específico dos gases

| Natureza das contribuições | η | $U = \frac{\eta}{2} NkT$ | $c_V = \frac{\eta}{2} Nk$ | $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$ |
|---|--------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Translação (3) | 3 | $\frac{3}{2} NkT$ | $\frac{3}{2} Nk$ | 1,67 |
| Translação (3) + Rotação (2) ou Translação (3) + Vibração (2) | 5 | $\frac{5}{2} NkT$ | $\frac{5}{2} Nk$ | 1,40 |
| Translação (3) + Rotação (3) | 6 | $3 NkT$ | $3 Nk$ | 1,33 |
| Translação (3) + Rotação (2) + Vibração (2) | 7 | $\frac{7}{2} NkT$ | $\frac{7}{2} Nk$ | 1,29 |

Calor específico

Dessa forma, quanto mais complexa a molécula, maiores os calores específicos molares (C/n) e, conseqüentemente, mais o fator γ deverá se aproximar da unidade. Para uma molécula monoatômica, apenas os três graus de liberdade translacionais contribuem. De fato, observando os valores da Tabela 3.1 para o He e o Ar, verifica-se que esses gases monoatômicos têm $\gamma \simeq 1,67$, de acordo com a Tabela 3.2. Já os gases diatômicos, H_2 , O_2 , N_2 e CO , nas temperaturas próximas à temperatura ambiente (para as quais ocorrem, provavelmente, rotações, mas não vibrações), têm forma de halteres com dois graus de liberdade de rotação (Figura 3.8). Esses gases apresentam $\gamma \simeq 1,40$, também de acordo com o previsto teoricamente.

Cabe notar que o valor $\gamma = 1,5$ não é observado experimentalmente, o que equivale, como se segue da equação (3.28), à escolha $\eta = 4$. Do ponto de vista teórico, esse fato é perfeitamente explicável, pois a ocorrência de alguns valores de η violariam uma hipótese basilar da Teoria Cinética. Por exemplo, uma molécula monoatômica não poderia estar associada a $\eta < 3$, pois isso implicaria que uma ou mais direções espaciais não seriam acessíveis ao movimento, em uma clara violação da *hipótese do caos molecular*. Para as moléculas diatômicas, a escolha $\eta = 4$ corresponderia a apenas um modo rotacional ou vibracional, de novo contrariando a hipótese de isotropia. Do ponto de vista experimental, o fato de não se observar na Natureza o valor $\gamma = 1,5$ exclui toda uma classe de modelos geométricos ou de simetrias moleculares. Apesar da comparação satisfatória no caso de muitos gases, para moléculas orgânicas mais complexas o valor médio encontrado para γ é da ordem de 1,33, o que corresponde a $\eta = 6$. Além disso, os calores específicos molares variam com a temperatura (Figura 3.9), o que não é previsto pela teoria.

Quando se aplica o princípio da equipartição da energia aos líquidos e sólidos (Capítulo 10), o desacordo para os valores de γ é ainda maior do que para os gases poliatômicos.

Teoria cinética dos gases

Exercício 3.6.2 Determine, em função da temperatura e da massa molecular do gás, a moda, a média, a média quadrática e o desvio-padrão para a distribuição dos módulos das velocidades de Maxwell.

Exercício 3.6.3 Considere as moléculas dos seguintes gases: CO, H₂, O₂, Ar, NO₂, Cl₂ e He, todos mantidos a uma mesma temperatura. Determine aqueles que, quanto à distribuição de velocidades de Maxwell, terão, respectivamente, a maior e a menor: moda, média, valor eficaz e desvio-padrão.

Exercício 3.6.4 Considere que um gás de hélio contido em um recipiente seja uma mistura de dois isótopos, He₃² e He₄², nas condições normais de temperatura e pressão. Estime a razão entre as velocidades médias dos dois diferentes isótopos.

Exercício 3.6.6 Calcule a energia cinética média por molécula para um gás ideal a temperaturas de -33 °C, 0 °C e 27 °C.

Exercício 3.6.7 Estime a velocidade eficaz das moléculas do nitrogênio (N₂) e do hélio (He) à temperatura ambiente ($T \simeq 27 \text{ °C}$).

Exercício 3.6.24 Considere a distribuição de Maxwell-Boltzmann para partículas que não interagem entre si e que se movem originalmente na horizontal sob a ação de um campo gravitacional uniforme, cuja energia é $p^2/2m + mgz$, sendo z a altura da partícula em relação a um ponto de referência. Determine para essas partículas:

- a) a energia cinética média;
- b) a energia potencial média;
- c) a dispersão na posição; e
- d) o valor da dispersão na posição à temperatura de 300 K, para moléculas de H₂.

Teoria cinética dos gases

$$\operatorname{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-x^2} dx$$

Exercício 3.6.10 Mostre que o número, $N(0, v)$, de moléculas de um gás ideal com velocidades entre 0 e v é dado por

$$N(0, v) = N \left[\operatorname{erf}(\xi) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \xi e^{-\xi^2} \right]$$

na qual $\xi^2 = (mv^2/2kT)$.

Exercício 3.6.11 Determine as probabilidades de que a velocidade de uma molécula de hidrogênio (H_2), à temperatura ambiente, seja maior que: 80 km/h, 10^2 m/s e 10^3 m/s.

Exercício 3.6.12 Determine a porcentagem de moléculas de oxigênio que têm velocidades maiores que 10^3 m/s, quando a temperatura do gás for de: a) 10^2 K; b) 10^3 K e c) 10^4 K.

Exercício 3.6.13 Calcule a velocidade média ($\langle v \rangle$), a velocidade eficaz (v_{ef}) e a dispersão, $\sigma_v = \sqrt{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2}$ das velocidades das moléculas do hidrogênio (H_2), à temperatura ambiente. Determine a diferença entre a energia média, $\langle \epsilon \rangle = m\langle v^2 \rangle/2$, e $m\langle v \rangle^2/2$.