

Universidade Federal do Pampa
UNIPAMPA

Teoria Cinética do Gases

INTRODUÇÃO

Introdução



A descrição de um gás por inteiro (descrição macroscópica) pode ser feito estabelecendo as grandezas macroscópicas que caracterizam o estado de equilíbrio do gás (p , V , T , energia interna). Na **abordagem macroscópica, os gases são tratados como fluidos contínuos sem estrutura.**

Como as grandezas macroscópicas de um gás podem ser interpretadas em termos de suas propriedades microscópicas (massa, velocidade, energia cinética, momento linear), isto é, em termos da dinâmica individual de suas moléculas?

A teoria cinética dos gases estabelece a conexão entre as descrições microscópica e macroscópica, incorporando conceitos estatísticos à descrição dada pela Mecânica Newtoniana.

1) Descrição Macroscópica de um gás ideal

As propriedades dos gases são muito importantes em uma série de processos térmicos. Nosso clima diário é um exemplo perfeito dos tipos de processos que dependem das propriedades dos gases.

Se introduzimos um gás em um recipiente, ele se expande para encher uniformemente o recipiente. Assim o gás não tem um volume fixo ou uma pressão fixa. Seu volume é o do recipiente e sua pressão depende do tamanho do recipiente.



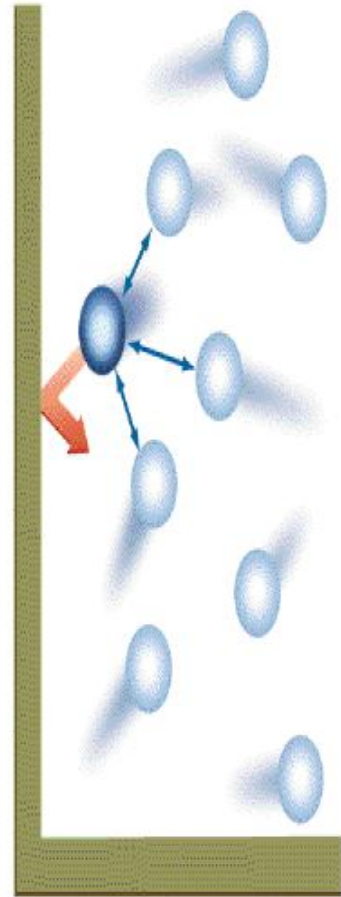
Nesta seção abordaremos as propriedades de um gás com pressão P , temperatura T confinado num recipiente de volume V . Em geral a equação que as relaciona pode ser complicada, por tanto, para evitar complicações se assume que as moléculas do gás estão a uma pressão muito baixa ou densidade baixa.

Um gás de densidade tão baixa geralmente é chamado de **gás ideal**

O que características tem um gás ideal ????

Quando um **gás real** tem uma densidade suficientemente baixa, suas moléculas estão suficientemente afastadas umas das outras de modo que elas não interagem entre si.

A maior parte do tempo as partículas “voam” dentro do gás sem sentir a presença das outras partículas (i.e. são partículas “livres”).



Molar Volume of an Ideal Gas

Temperature	Pressure	Molar volume (L·mol ⁻¹)
0 K	0	0
0°C	1 atm	22.4141
0°C	1 bar	22.7111
25°C	1 atm	24.4655
25°C	1 bar	24.7897

O Conceito de Mol

É conveniente expressar a quantidade de gás em um determinado volume em termos do número de moles.

- Um mol (n) de qualquer substância é a massa dessa substância que contem o número de Avogadro, N_A
- Um mol possui $6,02 \times 10^{23}$ átomos ou moléculas ($N_A=6,02 \times 10^{23}$). **Este é o número de Avogadro**, o qual foi obtido experimentalmente.

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ /mol}$$

O Número de Avogadro

O número de moles n de uma substância em uma amostra relaciona-se com sua massa m_{amostra} de acordo com a seguinte expressão.

$$n = \frac{m_{\text{amostra}}}{M}$$

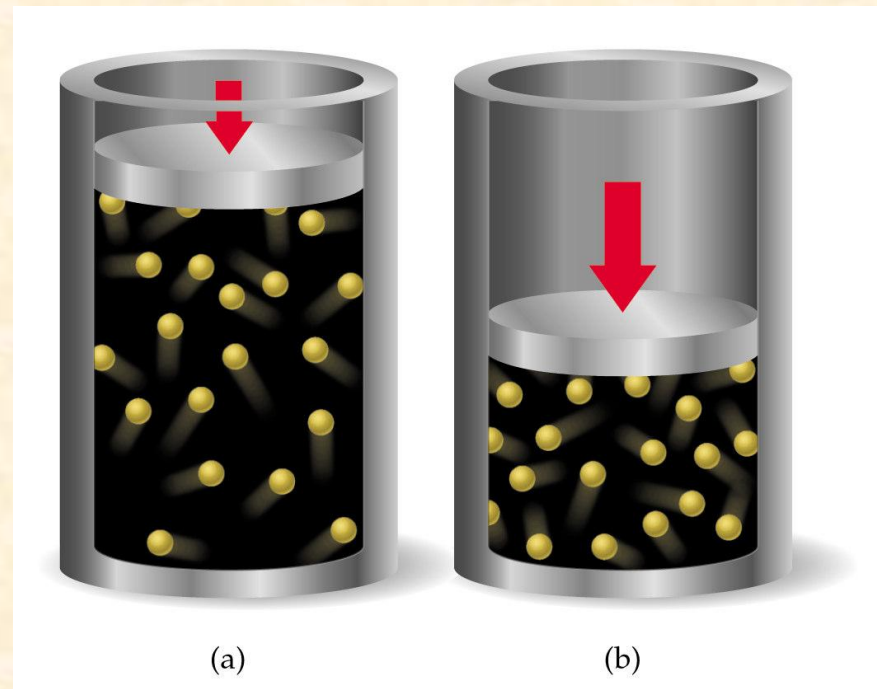
Onde M é a massa molecular da substância, geralmente expressa em gramas por mol. Por exemplo a massa molecular da molécula de oxigênio, O_2 é 32.0 g/mol. A massa de 1 mol de oxigênio é, conseqüentemente 32.0 g.

Podemos calcular a massa de uma molécula dividindo a massa molecular pelo número de moléculas que é o número de Avogadro. Sendo assim para o oxigênio.

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{32.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molécula/mol}} = 5.32 \times 10^{-26} \text{ kg/molécula}$$

Supondo agora que um gás ideal está confinado num recipiente cilíndrico, cujo volume pode ser variado por meio de um pistão móvel, como na Fig.

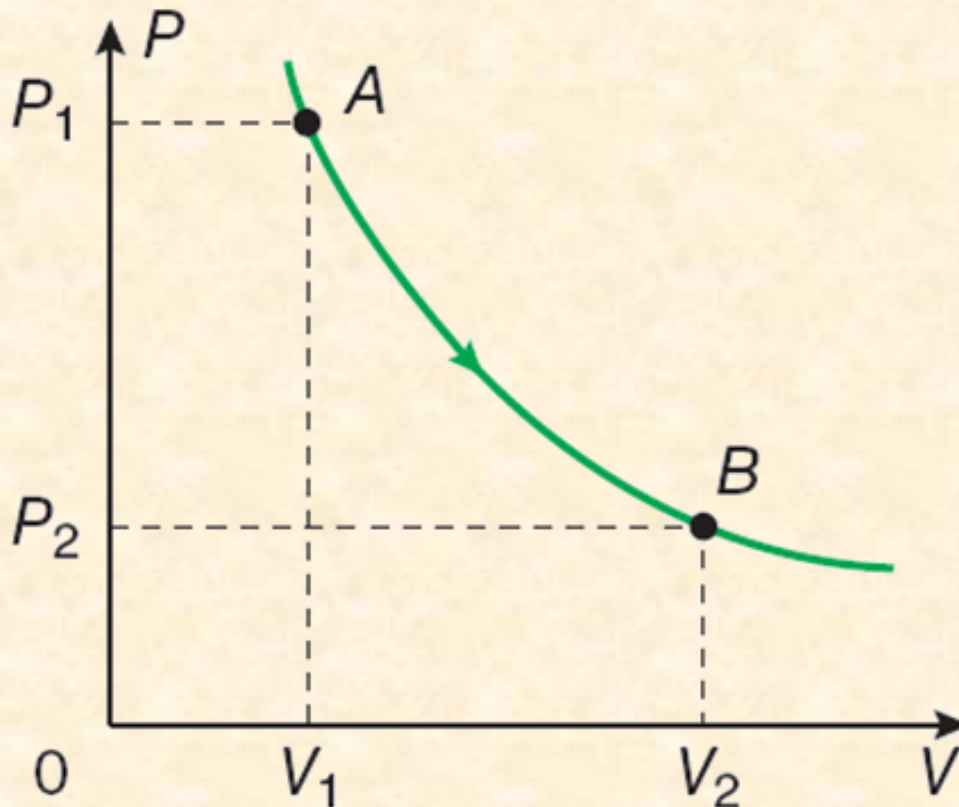
Supondo que o cilindro não vaza e, assim que o número de moles do gás permanece constante, para tal sistema experimentos mostram diferente informação através das **leis Físicas**.



2) Leis Físicas

Transformações gasosas particulares

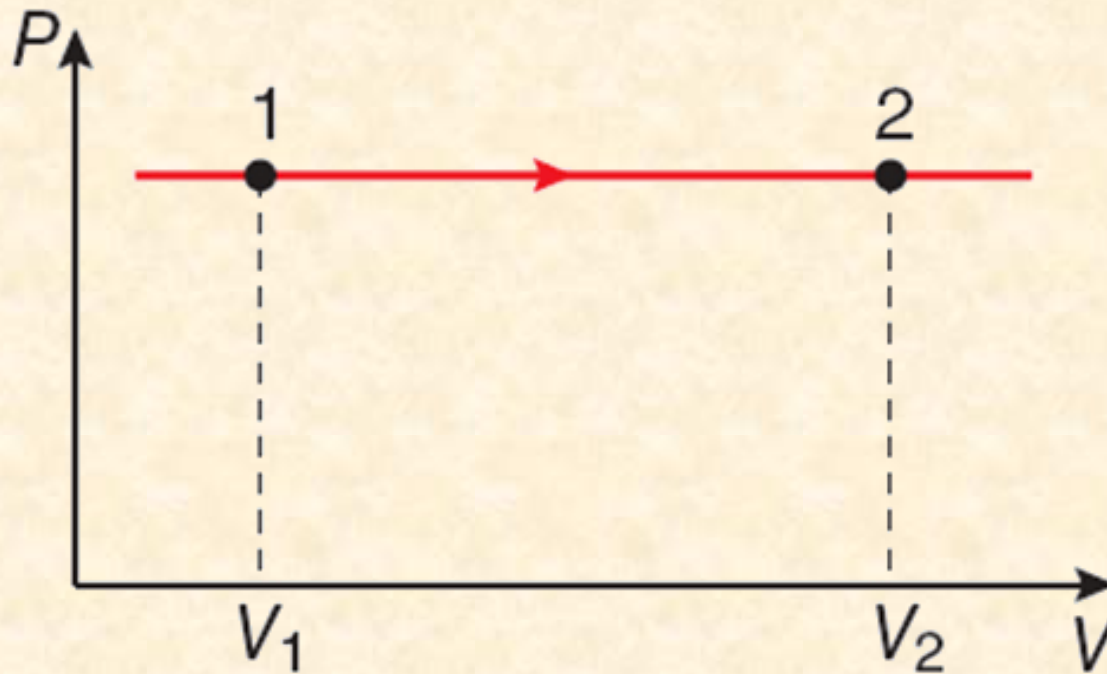
2.1) Transformação isotérmica (lei de Boyle-Mariotte)- Para uma massa fixa de gás sob **temperatura constante**, a pressão é inversamente proporcional ao volume”.



$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

Diagrama P X V de uma transformação isotérmica

2.2) Transformação isobárica (lei de Gay-Lussac) Para uma massa fixa de gás sob **pressão constante**, a variação de volume é diretamente proporcional à variação da temperatura absoluta”.

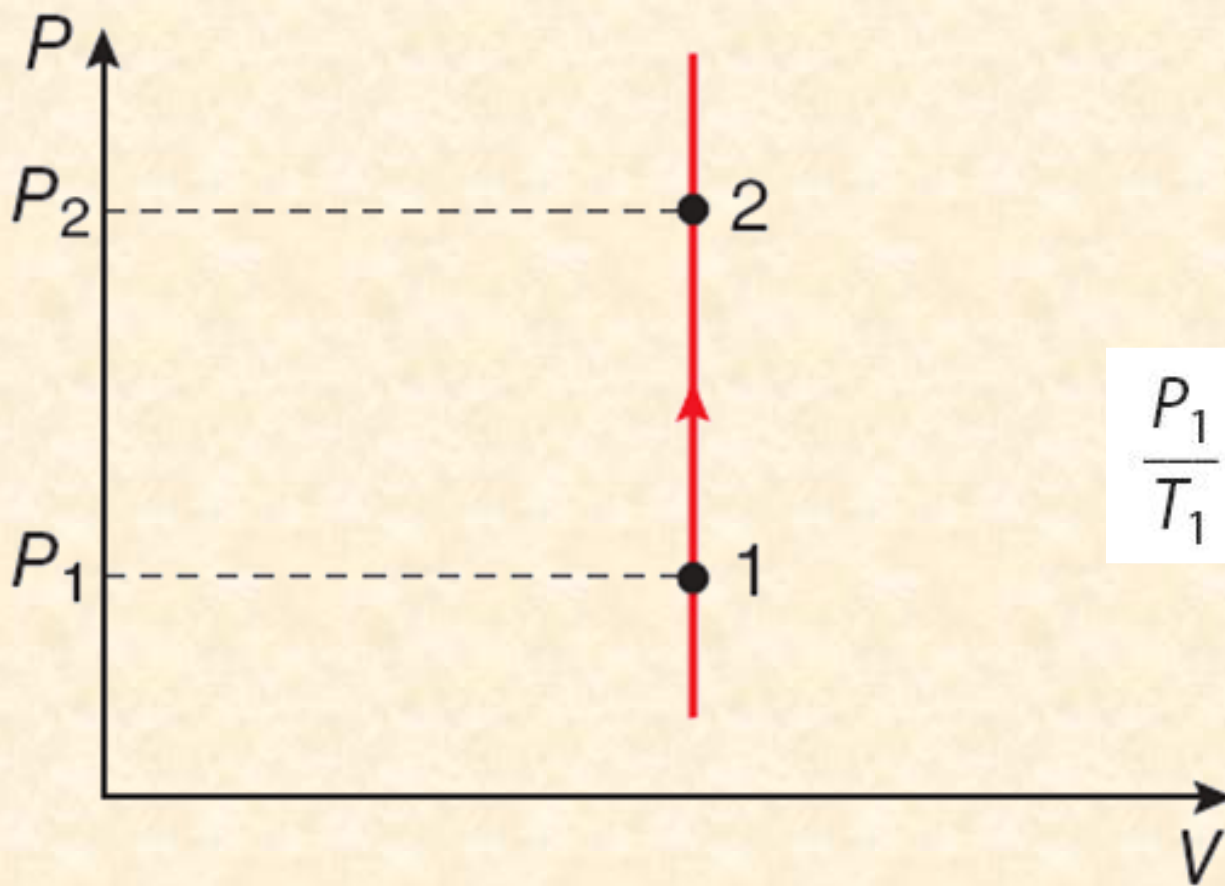


$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Diagrama $P \times V$ de uma transformação isobárica

2.3) Transformação isovolumétrica (lei de Charles) (isocórica) -

A pressão e a temperatura absoluta de um gás são diretamente proporcionais quando o **volume é mantido constante**.



$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Diagrama P X V de uma transformação isovolumétrica

3) Lei Geral dos Gases ideais

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Equação de Clapeyron

$$PV = nRT$$

$$PV = Nk_B T$$

lei do gás ideal.

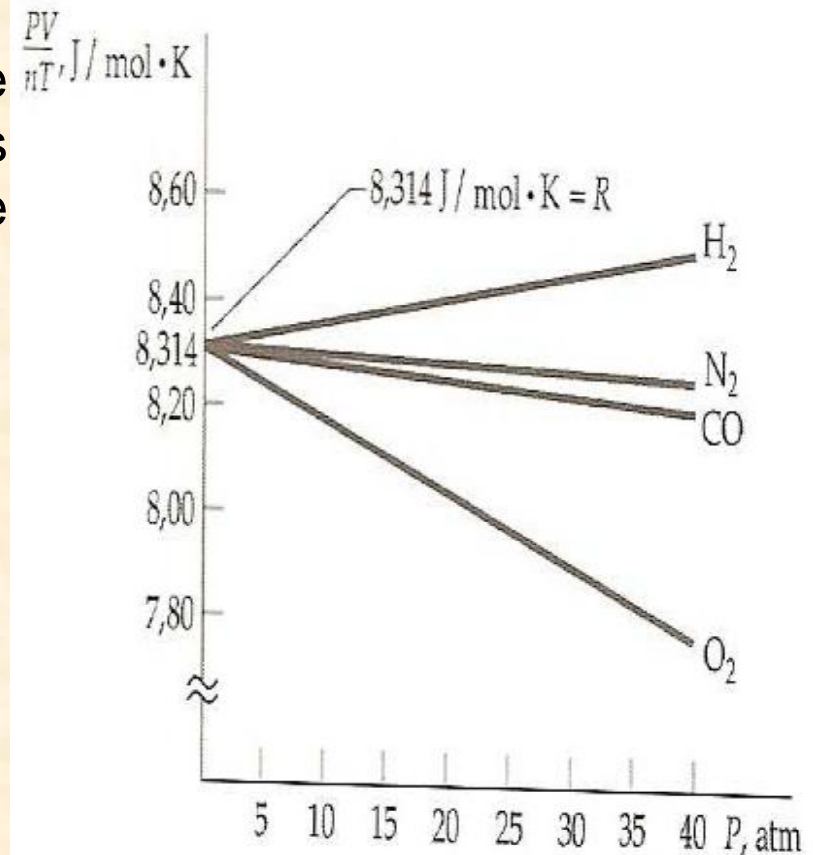
k_B = Constante de Boltzmann

Nesta expressão R é uma constante para um gás específico que pode ser determinado experimentalmente e T a temperatura absoluta em Kelvins.

Experimentos mostram que a quantidade PV/nT é praticamente a mesma para todos os gases sobre um grande intervalo de pressões.

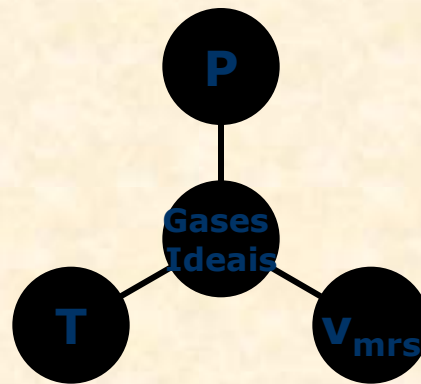
Equação de Van der Waals (1873) .

Assim, para densidades suficientemente baixas, todos os gases reais tendem a se comportar como gases ideais



$$PV = nRT$$

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$R = k_B N_A$$

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$nR = Nk$$



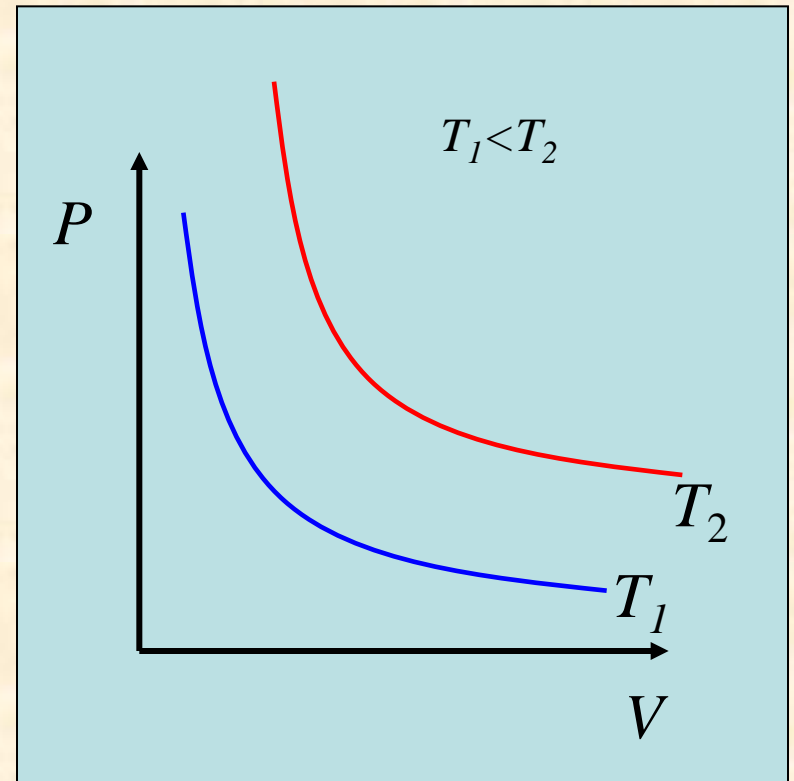
$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

$$R = kN_A$$

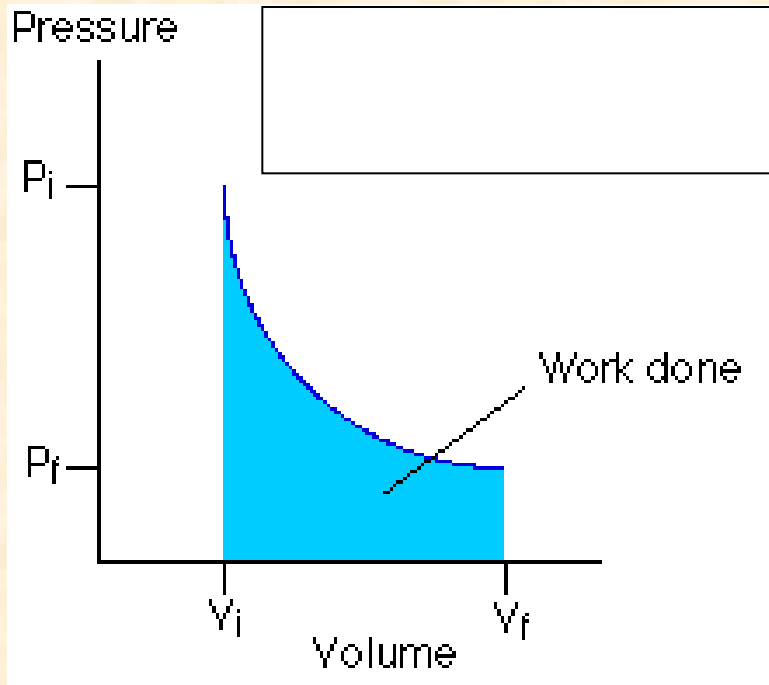
4) Processos Isotérmicos – Temperatura constante

T constante

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{cte}{V}$$



4.1) Trabalho de um gás ideal- Processos Isotérmicos

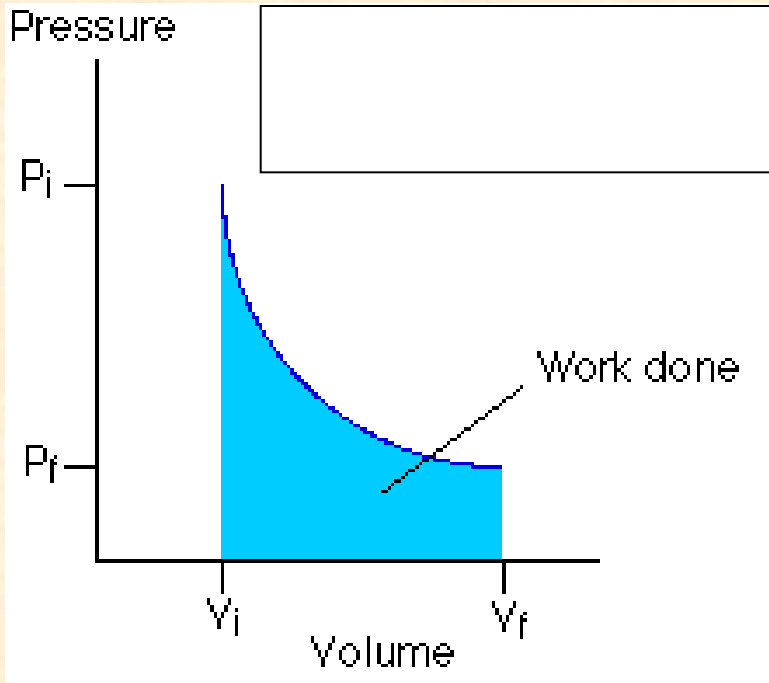


$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{i \rightarrow f} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Processos Isotérmicos



$$W_{i \rightarrow f} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

SE:

V cte: $V_f = V_i : W_{if} = nRT \ln(1) = 0$

Expansão: $V_f > V_i : W_{if} > 0$

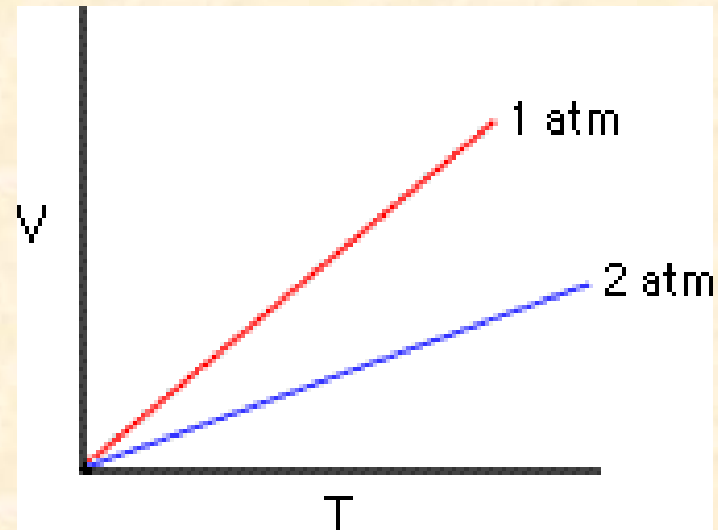
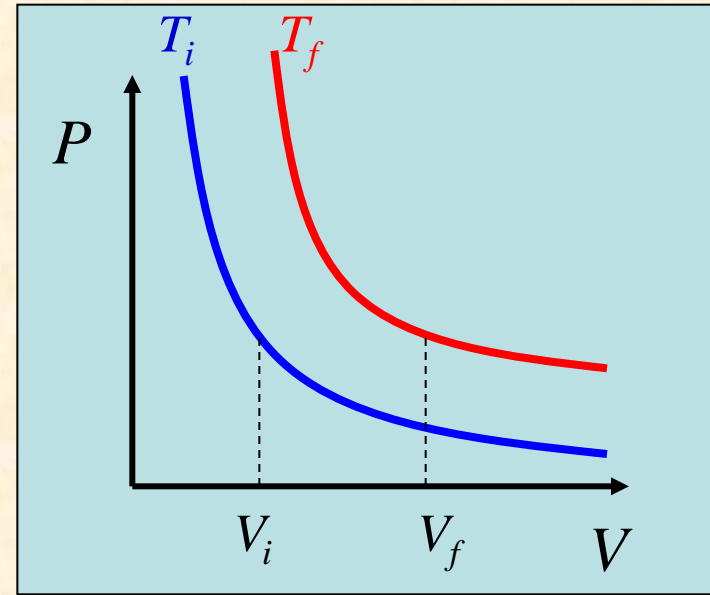
Compressão: $V_f < V_i : W_{if} < 0$

Processos Isobáricos

P constante

$$V = \frac{nRT}{p} = \text{cte } T$$

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \Delta V$$

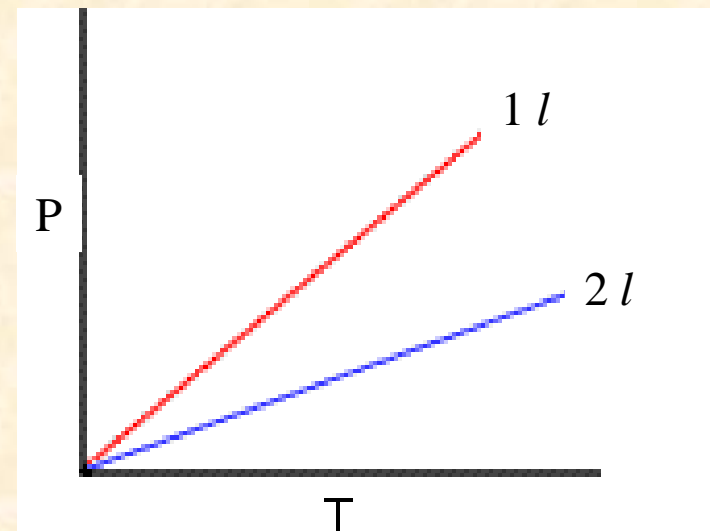
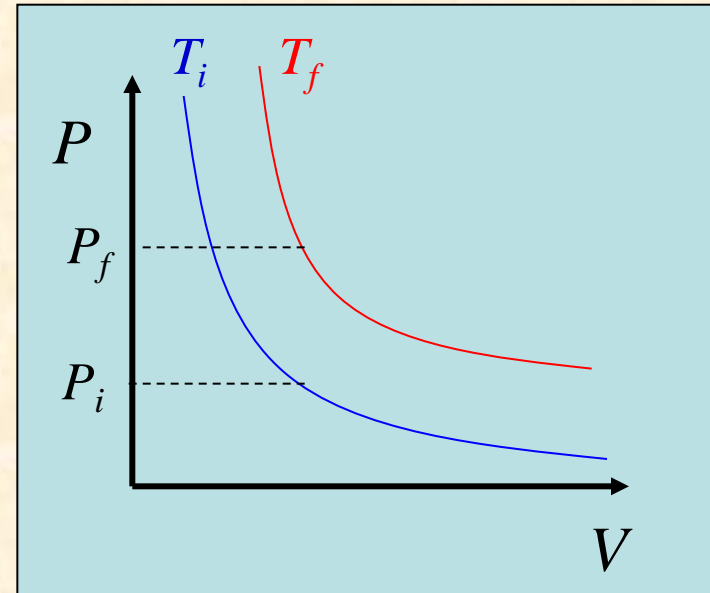


Processos Isocóricos

V constante

$$p = \frac{nRT}{V} = cte T$$

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = 0$$



Exemplo 1:

Um cilindro contém 12 L de oxigênio a 20 °C e 15 atm. A temperatura é aumentada para 35 °C e o volume é reduzido para 8,5 L. Qual é a pressão final em atmosferas?

Exemplo 2:

Um mol de oxigênio (suponha que ele é um gás ideal) se expande a uma temperatura constante de 310 K de um volume inicial V_i de 12 L para um volume final V_f de 19 L. Que trabalho é realizado pelo gás durante a expansão?

5. Descrição Microscópica de um gás ideal

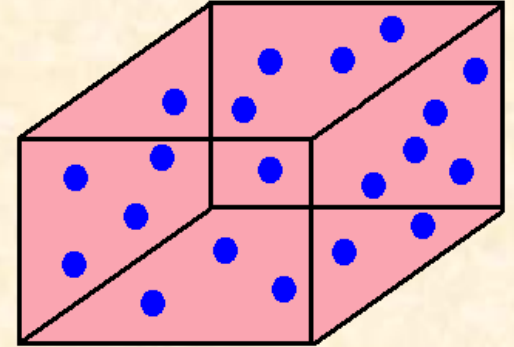
5.1 Modelo Molecular de um Gás Ideal

Dum ponto de vista macroscópico, a representação matemática do modelo do gás ideal é a lei do gás ideal:

$$PV = nRT$$

As propriedades macroscópicas podem ser compreendidas com base no que está acontecendo na escala atômica

Examinaremos também a lei do gás ideal em termos do comportamento das moléculas individuais que formam o gás



Modelo estrutural de um gás mantido num recipiente

- O número de moléculas no gás é muito grande e a separação média entre as moléculas é grande quando comparada com suas dimensões
- As moléculas obedecem às leis do movimento de Newton, mas como um todo movem-se aleatoriamente
- As moléculas interagem somente por meio de forças de curto alcance durante colisões elásticas
- As moléculas colidem elasticamente com as paredes do recipiente
- O gás é puro, o que significa que todas as suas partículas são idênticas

5.2 Interpretação Molecular da Pressão de um Gás Ideal

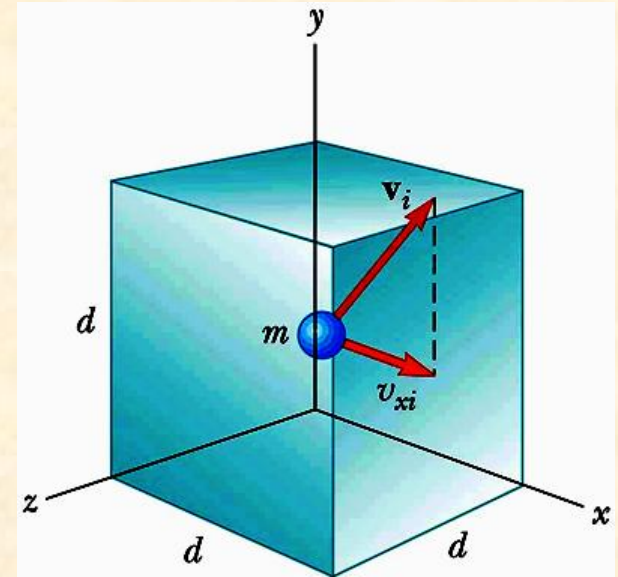
Uma das moléculas de um gás ideal, de massa m move-se numa caixa cúbica de lado d , com uma velocidade v_{xi} na direção do eixo x (i refere-se a partícula i)

A componente p_{xi} do momento linear da molécula antes da colisão é mv_{xi} , e depois da colisão é $-mv_{xi}$

A variação no momento linear da molécula na direção x é

$$\Delta p_{xi} = p_{\text{depois da colisão}} - p_{\text{antes da colisão}}$$

$$\Delta p_{xi} = -mv_{xi} - (mv_{xi}) = -2mv_{xi}$$



O intervalo de tempo entre duas colisões com a mesma parede

$$\Delta t = \frac{2d}{v_{xi}}$$

Sabemos que o impulso é igual a variação do momento linear
momento linear:

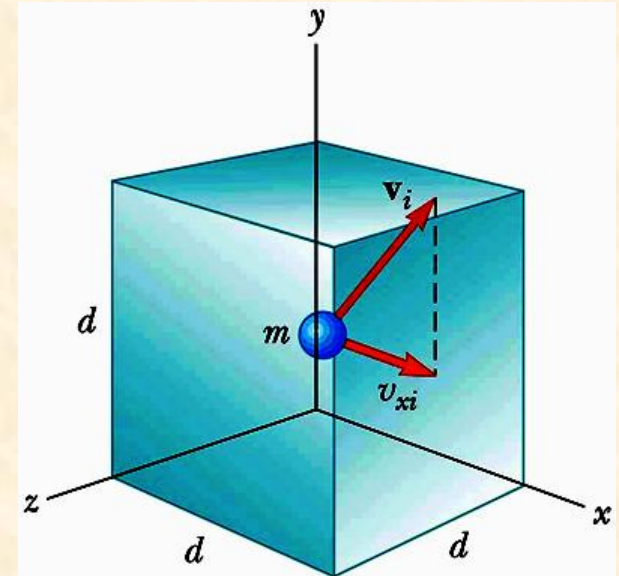
$$I_i = \Delta p_{xi}$$

$$\bar{F}_i \Delta t_{\text{colisão}} = \Delta p_{xi} = -2mv_{xi}$$

$$\Delta t_{\text{colisão}} \approx \Delta t$$

onde F_i é a força da parede sobre a molécula

$$F_i = \frac{-2mv_{xi}}{\Delta t} = \frac{-2mv_{xi}}{2d/v_{xi}} = \frac{-mv_{xi}^2}{d}$$



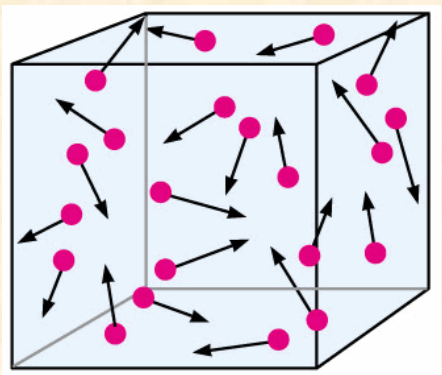
Pela terceira lei de Newton a componente da força que a molécula exerce sobre a parede é

$$F_{i, \text{sobre a parede}} = -F_i = -\left(\frac{-mv_{xi}^2}{d}\right) = \frac{mv_{xi}^2}{d}$$

Considerando as N moléculas do gás ideal no recipiente de volume V :

A força média total exercida pelo gás sobre a parede do recipiente

$$\overline{F} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{xi}^2}{d} = \frac{m}{d} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$



A força constante, sobre a parede devido às colisões moleculares tem o valor

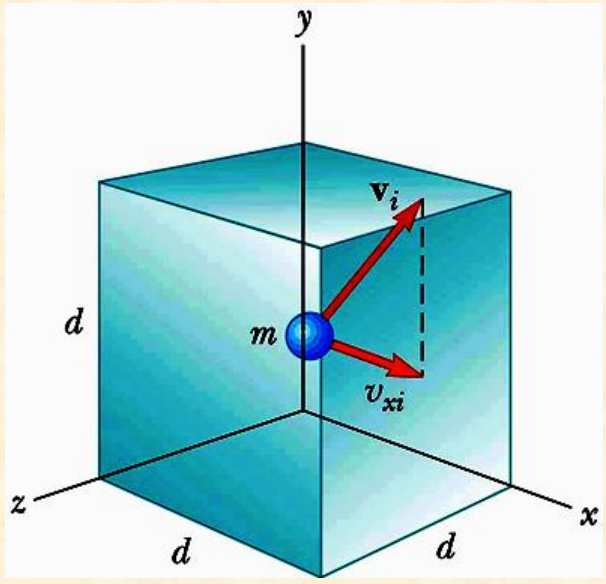
$$F = \frac{m}{d} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{xi}^2}{N} \Rightarrow F = \frac{m}{d} N \overline{v_x^2}$$

Pelo teorema de Pitágoras:

$$v_i^2 = v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2 \quad \text{e} \quad \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

$$\Rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$



A força total sobre a parede é

$$F = \frac{m}{d} N \left(\frac{\overline{v^2}}{3} \right) = \frac{N}{3} \left(\frac{m \overline{v^2}}{d} \right)$$

Obtemos a pressão exercida sobre a parede, dividindo F pela área da parede ($A=d^2$). No denominador ficamos com $d^3=V$

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \left(m \overline{v^2} \right)$$

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

A pressão é proporcional ao número de moléculas por unidade de volume e à energia cinética translacional média das moléculas

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

5.3 Interpretação Molecular da Temperatura de um Gás Ideal

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT \quad \text{onde} \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \longrightarrow \text{Número de Avogadro}$$

$$PV = Nk_B T \quad k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \longrightarrow \text{Constante de Boltzmann}$$

Substituindo P obtemos

$$\frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) V = Nk_B T$$

$$\Rightarrow T = \frac{2}{3k_B} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

A temperatura de um gás é uma medida direta da energia cinética translacional média das moléculas

Reescrevendo a equação anterior de outra forma. Assim:

$$T = \frac{2}{3k_B} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

obtemos

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\frac{3}{2} k_B T$$

→ é a energia translacional média por molécula

como

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

5.4 Teorema de equipartição de energia

A energia de um sistema em equilíbrio térmico está igualmente dividida entre todos os graus de liberdade

“Graus de liberdade” refere-se ao número de maneiras independentes pelas quais uma molécula pode ter energia.

No caso do gás ideal cada molécula têm 3 graus de liberdade uma vez que se movimentam na direção dos eixos x, y e z

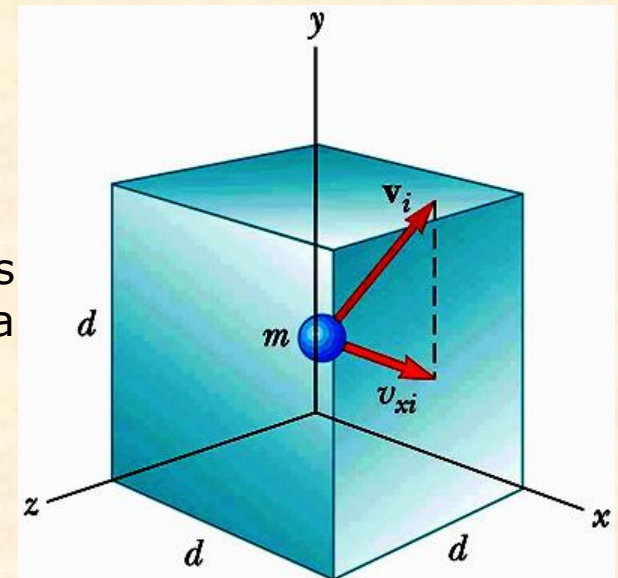
A energia cinética translacional total de N moléculas de gás é simplesmente N vezes a energia translacional média por molécula

$$K_{\text{translacional total}} = N \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) \quad \text{ou}$$

$$K_{\text{translacional total}} = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{ou}$$

$$K_{\text{translacional total}} = \frac{3}{2} nRT = E_{\text{int}}$$

→ interna de um gás monoatômico



Podemos encontrar a velocidade média quadrática de cada molécula pela equação

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

onde M é a massa molecular em kg por mol. Essa expressão mostra que, numa determinada temperatura, em média moléculas mais leves se deslocam mais rapidamente, do que moléculas mais pesadas.

Exemplo. O hidrogénio, com uma massa molecular de 2×10^{-3} kg/mol, move-se quatro vezes mais rapidamente que o oxigénio, cuja massa molecular é 16×10^{-3} kg/mol. Se calcularmos a velocidade média quadrática do hidrogénio à temperatura ambiente (~ 300 K), encontraremos

$$v_{\text{mq}}(\text{H}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{2.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = 1.9 \times 10^3 \text{ m/s} = 1.9 \text{ km/s} \quad \left\{ v_{\text{mq}}(\text{O}_2) = 483 \text{ m/s} \right\}$$

este valor representa aproximadamente 17% da velocidade de escape da Terra, que é de 11.2 km/s.

Como essa é uma velocidade média, um grande número de moléculas que têm velocidades mais altas podem escapar da atmosfera terrestre.

É por isso que a atmosfera da Terra atualmente não contém hidrogénio – todo ele foi para o espaço.

Aplicação - Velocidade Média Quadrática (v_{rms})

Dadas 5 velocidades : 5,11,32,67 e 300 m/s, Calcule:

A-) Qual é o valor médio dessas velocidades ($v_{méd}$) ?

B-) Qual é o valor v_{rms} essas velocidades?

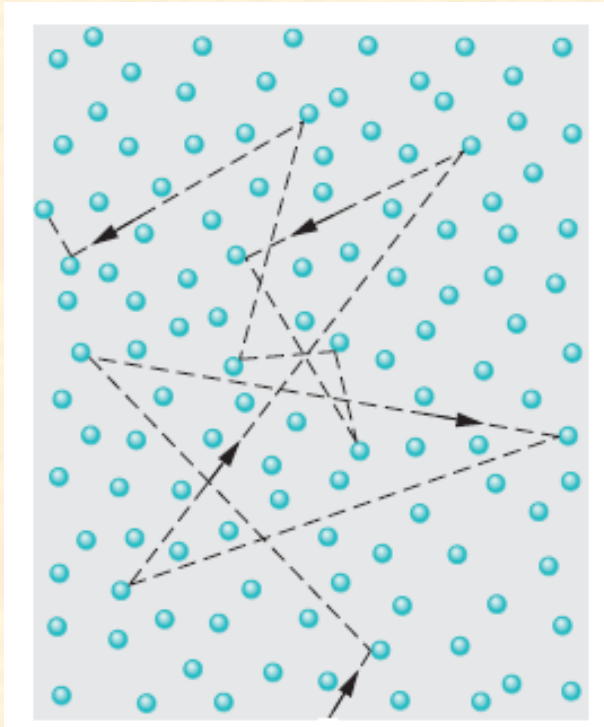
$$\mathbf{A-)} \quad v_{méd} = \frac{5 + 11 + 32 + 67 + 300}{5} = 83,0(m / s)$$

$$\mathbf{B-)} \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{(5)^2 + (11)^2 + (32)^2 + (67)^2 + (300)^2}{5}} = 138,3(m / s)$$

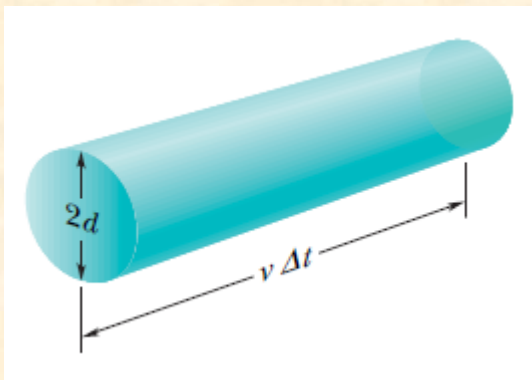
$$(v_{méd})^2 = (83,0)^2 = 6889,0(m^2 / s^2)$$

$$v_{rms}^2 = (138,3)^2 = 19126,9 \Rightarrow (v_{méd})^2 \neq (v_{rms})^2$$

6. Caminho livre médio



$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N/V}$$



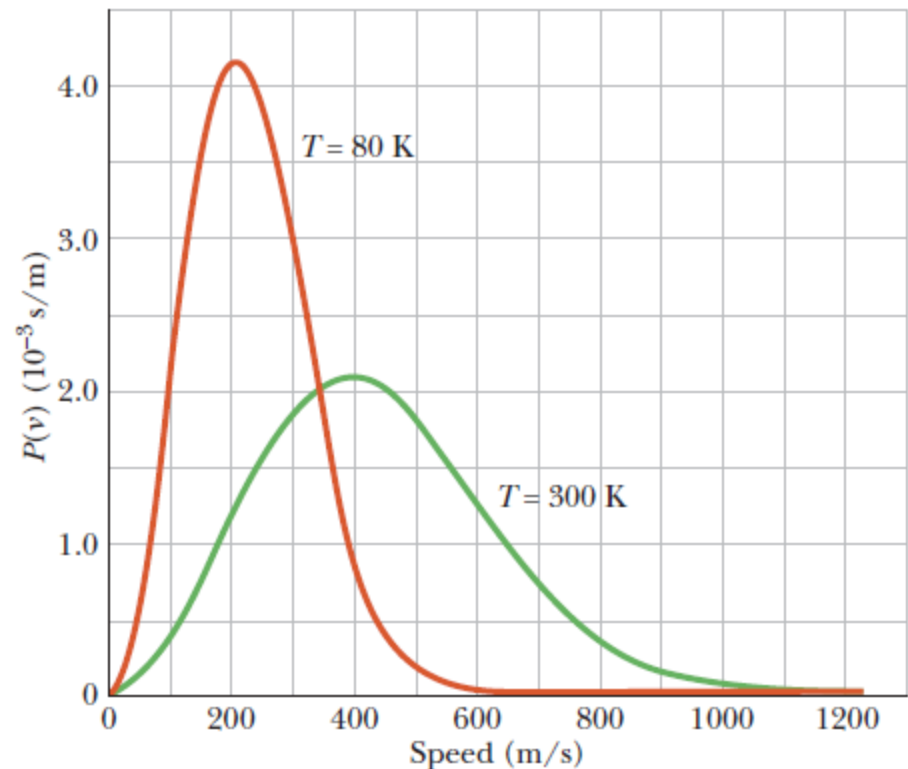
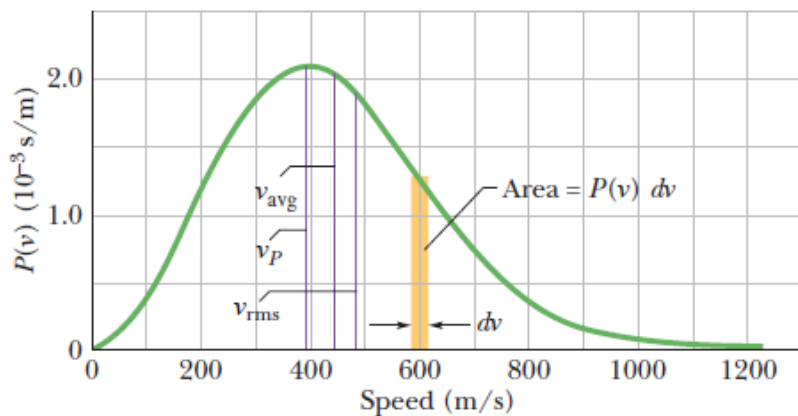
$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{\text{length of path during } \Delta t}{\text{number of collisions in } \Delta t} \approx \frac{v \Delta t}{\pi d^2 v \Delta t N/V} \\ &= \frac{1}{\pi d^2 N/V}.\end{aligned}$$

6. Distribuição de velocidades moleculares

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}.$$

$$\int_0^{\infty} P(v) dv = 1.$$

$$\text{frac} = \int_{v_1}^{v_2} P(v) dv.$$



6.1 Velocidade média, média quadrática e mais provável

$$v_{\text{méd}} = \int_0^{\infty} v P(v) dv.$$

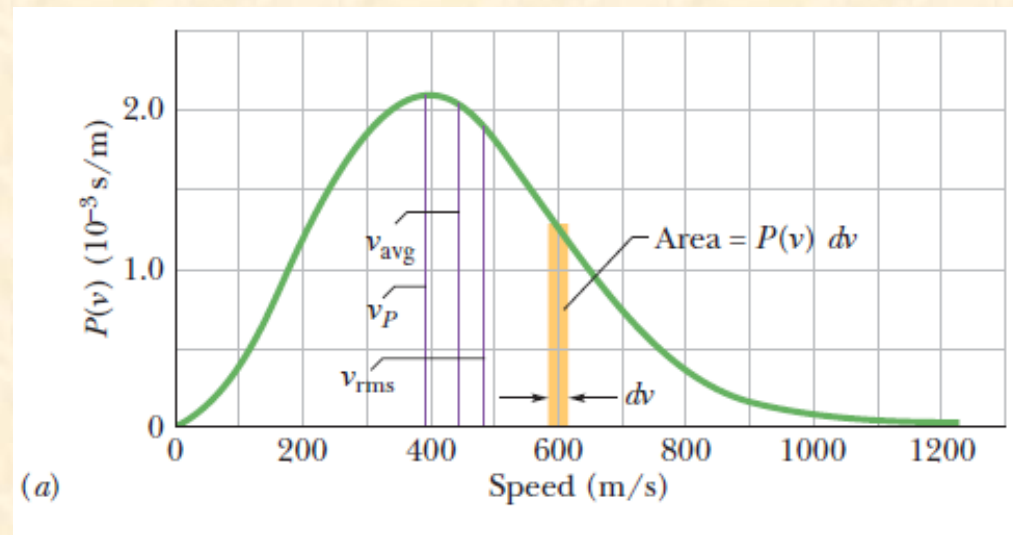
$$v_{\text{méd}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{velocidade média}).$$

$$(v^2)_{\text{méd}} = \int_0^{\infty} v^2 P(v) dv.$$

$$(v^2)_{\text{méd}} = \frac{3RT}{M}.$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (\text{velocidade média quadrática}).$$

$$v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (\text{velocidade mais provável}).$$



Exemplo 1:

Um recipiente com gás de oxigênio é mantido na temperatura ambiente (300 K). Qual é a fração das moléculas que possuem velocidades no intervalo de 599 a 601 m/s?. A massa molar M do oxigênio é 0,032 kg/mol.

Exemplo 2:

- a) Qual é a velocidade média V_{med} das moléculas do gás de oxigênio a 300 K?]
- b) Qual é a velocidade média quadrática V_{rms} das moléculas do gás de oxigênio a 300 K?.
- c) Qual é a velocidade mais provável V_p das moléculas do gás de oxigênio a 300 K?.