

UFABC - BC0205 - Prof. Germán Lugones

# AULA 7

## Teoria Cinética dos Gases I



*Ludwig Boltzmann*

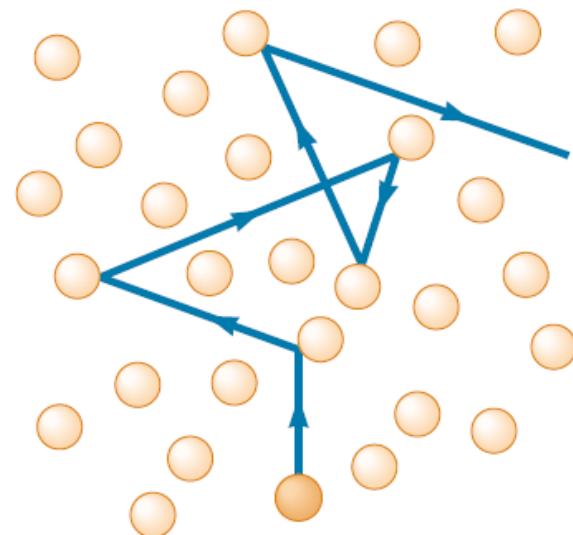
# Teoria cinética dos gases

- Um gás consiste em partículas (e.g. átomos ou moléculas) que preenchem o volume de seu recipiente e exercem pressão sobre as paredes do mesmo. Sempre podemos atribuir uma temperatura a um gás confinado.
- A propriedades macroscópicas do gás são consequência do movimento dos átomos. A teoria cinética dos gases relaciona o movimento microscópico dos átomos com o volume, a pressão a temperatura de um gás.
  - O volume é um resultado da liberdade que os átomos têm para se espalhar através do recipiente,
  - a pressão é um resultado das colisões dos átomos com as paredes do recipiente.
  - a temperatura está relacionada com a energia cinética dos átomos.

# Hipóteses básicas da teoria cinética dos gases

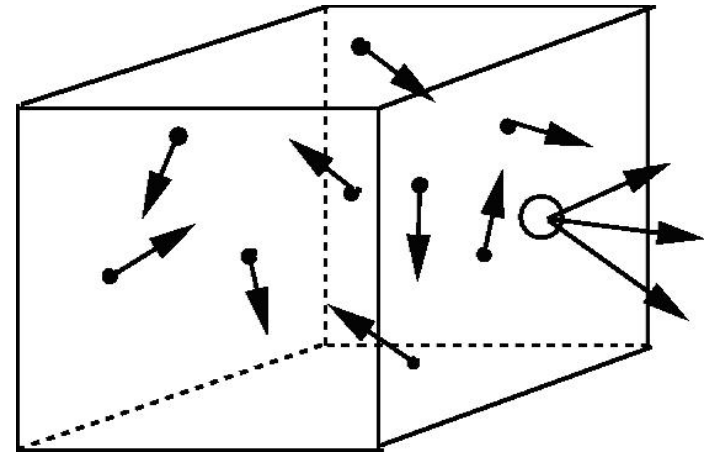
Vamos considerar um gás homogêneo, de uma substância pura (por exemplo, hidrogênio ou vapor de água), contido num recipiente.

- (1) O gás é constituído de um número extremamente grande de moléculas idênticas. Basta lembrar o valor do número de Avogadro.
- (2) O tamanho de uma molécula de gás é desprezível em confronto com a distância média entre as moléculas, ou seja, as moléculas ocupam uma fração pequena do volume total ocupado pelo gás (gás diluído).



(3) As moléculas estão em movimento constante em todas as direções. Este movimento explica imediatamente a capacidade ilimitada de expansão de um gás.

Veremos em breve que as velocidades moleculares são extremamente elevadas, tipicamente da ordem de centenas de m/s. Devem ocorrer portanto frequentes colisões das moléculas não somente com as paredes, mas também umas com as outras. É devido a estas colisões que as direções das velocidades se distribuem ao acaso, ou seja, uniformemente.



(4) As forças de interação entre as moléculas são de curto alcance, atuando somente durante as colisões.

Comportamento das forças inter-atômicas:

- a) as forças são atrativas a distâncias grandes, tornando-se fortemente repulsivas quando os átomos ficam muito próximos.
- b) O alcance dessas interações é da ordem das dimensões atômicas e moleculares, ou seja, num gás, é muito menor que o espaçamento médio entre as moléculas
- c) Em primeira aproximação, podemos imaginar as moléculas como esferas impenetráveis, comportando-se como "bolas de bilhar" microscópicas.
- d) A duração de cada processo de colisão é desprezível em confronto com o intervalo de tempo médio entre duas colisões consecutivas.
- e) Durante este intervalo, uma molécula se move como uma partícula livre, ou seja, com movimento retilíneo uniforme.
- f) Logo uma típica trajetória molecular é um caminho em ziguezague muito irregular e complicado.

(5) Tanto as colisões entre as moléculas quanto as colisões entre elas e as paredes do recipiente são perfeitamente elásticas, ou seja, a energia cinética total se conserva.

- Se houvesse perda da energia cinética total nas colisões, conforme veremos adiante, a pressão do gás não se manteria constante, mas iria decrescendo espontaneamente, o que não é observado.
- Veremos também, todavia, que é desnecessário supor que cada colisão individual seja elástica: basta que as colisões sejam elásticas em média.

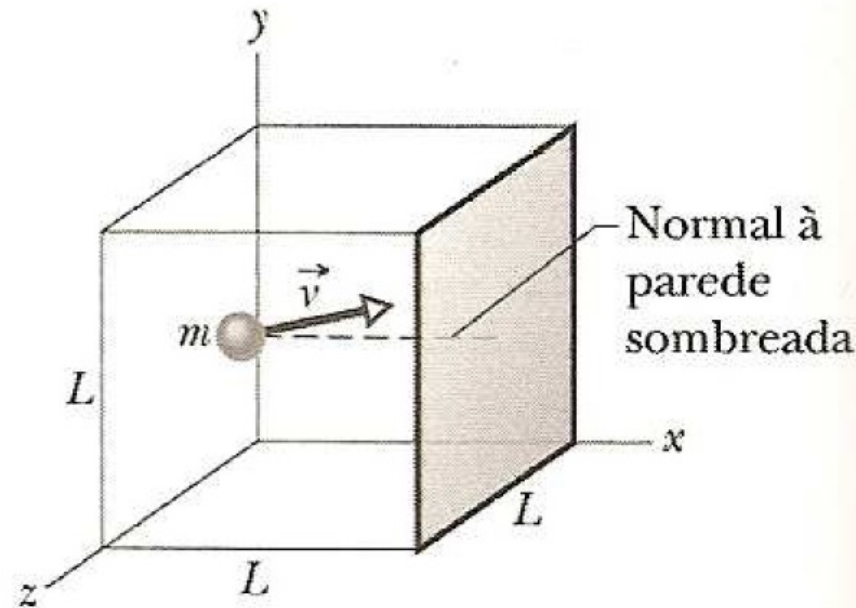
# Teoria Cinética da Pressão (1)

Considere  $n$  moles de um gás ideal confinado em uma caixa cúbica de volume  $V$ . As paredes da caixa são mantidas na temperatura  $T$ .

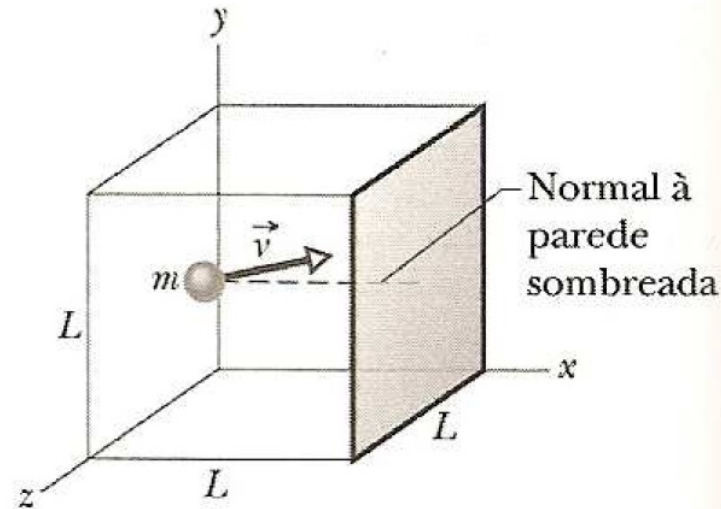
Como estamos supondo que as colisões das moléculas com as paredes são elásticas, quando esta molécula colide com a parede, a única componente de sua velocidade que varia é a componente  $x$ , sendo a mesma revertida.

Isto significa que a única variação no momentum da partícula ocorre ao longo do eixo  $x$ , e esta variação é

$$\Delta p_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x.$$



- A molécula da Figura atingirá a parede sombreada repetidamente. O intervalo  $\Delta t$  entre colisões é o tempo que a molécula leva para se deslocar até a parede oposta e voltar (distância total de  $2L$ ) com velocidade  $v_x$ .
- Assim,  $\Delta t$  é igual a  $2L/v_x$  (Note que este resultado é verdadeiro mesmo que a molécula colida com outras paredes ao longo do caminho, uma vez que estas paredes são paralelas a  $x$  e não podem mudar  $v_x$ ).



Portanto, a taxa média com a qual o momento é transmitido para a parede sombreada é

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L} .$$



- De acordo com a segunda lei de Newton ( $F = dp/dt$ ), a taxa com a qual o momento é transferido para a parede é a força que atua sobre a mesma.
- Para encontrar a força total, devemos somar as contribuições de todas as moléculas que colidem com a parede (considerando que todas elas têm diferentes velocidades).
- Dividindo o módulo da força total  $F_x$  pela área da parede ( $= L^2$ ), temos, então, a pressão  $P$  sobre a parede.

Assim, usando a expressão para  $\Delta p_x/\Delta t$ , podemos escrever:

$$p = \frac{F_x}{L^2} = \frac{mv_{x1}^2/L + mv_{x2}^2/L + \dots + mv_{xN}^2/L}{L^2}$$

$$= \left(\frac{m}{L^3}\right)(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2),$$

*(N é o nro. total de partículas na caixa)*

- Como  $N = nN_A$ , existem  $nN_A$  termos no segundo conjunto entre parêntesis da Equação anterior.
- Podemos substituir esta quantidade por  $nN_A(v_x^2)_{\text{méd}}$  onde  $(v_x^2)_{\text{méd}}$  é o valor médio do quadrado da componente x de todas as velocidades moleculares.
- Temos então:

$$p = \frac{nmN_A}{L^3} (v_x^2)_{\text{méd}}.$$

- Contudo,  $mN_A$  é a massa molar  $M$  do gás (ou seja, a massa de um mol do gás). Também,  $L^3$  é o volume da caixa, então:

$$p = \frac{nM(v_x^2)_{\text{méd}}}{V}.$$

- Para qualquer molécula,  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Como há muitas moléculas e elas estão todas se movimentando em direções aleatórias, os valores médios dos quadrados das componentes x, y e z da velocidade são iguais, de modo que  $v_x^2 = 1/3 v^2$
- Assim, temos:

$$p = \frac{nM(v^2)_{\text{méd}}}{3V} .$$

- A raiz quadrada de  $(v^2)_{\text{méd}}$  é um tipo de velocidade média, chamada de **velocidade média quadrática** das moléculas e é simbolizada por  $V_{\text{rms}}$  (i.e. *root mean square*).

Seu nome a descreve muito bem: elevamos ao quadrado cada velocidade, encontramos a média de todos esses quadrados e depois tiramos a raiz quadrada dessa média.

Temos então:

$$p = \frac{nMv_{\text{rms}}^2}{3V} .$$

Esta eq. é representativa do espírito da teoria cinética. Ela nos mostra como a pressão do gás (uma grandeza puramente macroscópica) depende da velocidade das moléculas (uma grandeza puramente microscópica). .

## Exemplo: valor médio e valor quadrático médio

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

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

B-) Qual é o valor  $v_{\text{rms}}$  dessas velocidades?

**A-)**

**B-)**

# Exemplo: valor médio e valor quadrático médio

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

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

B-) Qual é o valor  $v_{\text{rms}}$  dessas velocidades?

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

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

$$(v_{\text{méd}})^2 = (83,0)^2 = 6889,0$$

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

# Velocidades RMS dos gases

Podemos inverter a Eq.

$$p = \frac{nMv_{\text{rms}}^2}{3V}.$$

e usá-la para calcular  $v_{\text{rms}}$ . Combinando esta eq. com a lei dos gases ideais ( $pV = nRT$ ), temos que:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

# Algumas velocidades RMS a $T = 300\text{ K}$

Gás	Massa Molar ( $10^{-3}$ kg/mol)	$v_{\text{rms}}$ (m/s)
Hidrogênio ( $\text{H}_2$ )	2,02	1920
Hélio (He)	4,0	1370
Vapor d'água ( $\text{H}_2\text{O}$ )	18,0	645
Nitrogênio ( $\text{N}_2$ )	28,0	517
Oxigênio ( $\text{O}_2$ )	32,0	483
Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )	44,0	412
Dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ )	64,1	342

As velocidades moleculares podem ser surpreendentemente altas. Para moléculas de hidrogênio em temperatura ambiente (300 K), a velocidade *rms* é 1920 m/s (mais rápida que uma bala!)



# Comentários

**(1) Velocidade do Som:** A velocidade do som em um gás está estreitamente relacionada com a velocidade *rms* das moléculas no gás. Em uma onda sonora, o distúrbio é passado de molécula para molécula através de colisões. A onda não pode se mover mais rapidamente do que a velocidade "média" das moléculas. De fato, a velocidade do som deve ser um pouco mais baixa do que esta velocidade molecular média porque nem todas as moléculas estão se movendo no mesmo sentido da onda. Como exemplo, na temperatura ambiente, as velocidades *rms* das moléculas de hidrogênio e de nitrogênio são 1920 m/s e 517 m/s, respectivamente. As velocidades do som nesses dois gases nesta temperatura são 1350 m/s e 350 m/s, respectivamente.

**(2) Perfumes:** Se as moléculas se movem tão rapidamente, por que pode decorrer até um minuto para se sentir o cheiro quando alguém abre um vidro de perfume em uma sala?

A resposta é que cada molécula de perfume pode ter uma velocidade alta em módulo, mas ela se afasta do vidro de perfume muito lentamente porque suas repetidas colisões com outras moléculas impedem que ela siga diretamente do vidro até você através da sala.

# Energia Cinética Translacional

Vamos considerar novamente uma molécula de um gás ideal quando ela se move no interior de uma caixa, mas agora vamos supor que sua velocidade varia quando ela colide com outras moléculas. Sua energia cinética translacional em qualquer instante é  $\frac{1}{2} m v^2$ . Sua energia cinética translacional média no intervalo de tempo em que a observamos é

$$K_{\text{méd}} = (\frac{1}{2} m v^2)_{\text{méd}} = \frac{1}{2} m (v^2)_{\text{méd}} = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2$$

Substituindo  $v_{\text{rms}} = (3RT/M)^{1/2}$ , temos que

$$K_{\text{méd}} = (\frac{1}{2} m) \cdot 3RT/M$$

Substituindo  $M/m = N_A$  e  $k=R/N_A$  temos:

$$K_{\text{méd}} = \frac{3}{2} \cdot k T$$

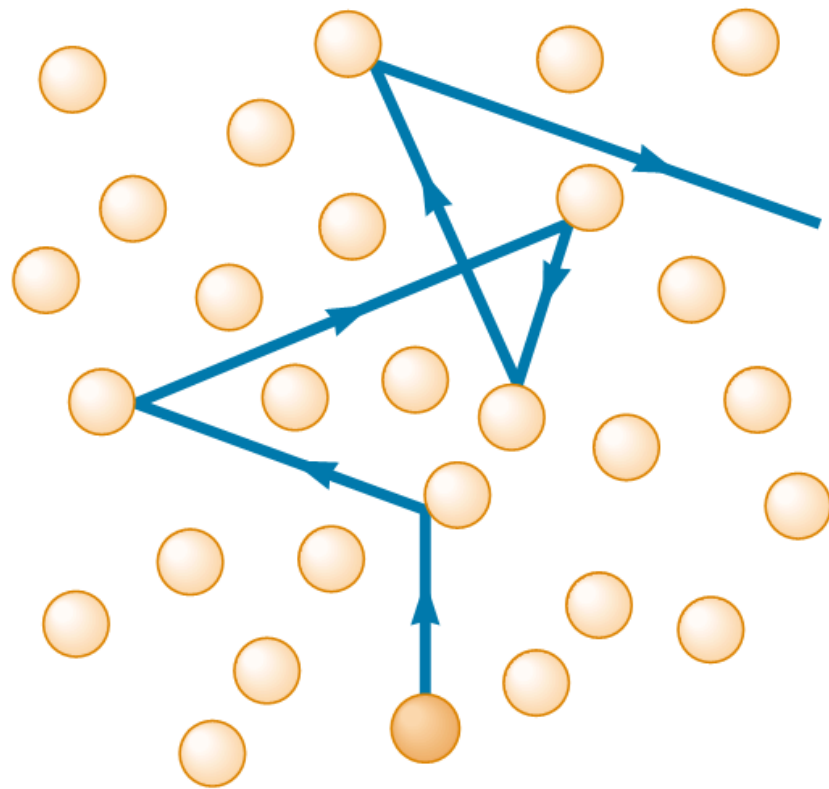
Quando medimos a temperatura de um gás, também estamos medindo a energia cinética translacional média de suas moléculas.

# *Caminho Livre Médio*

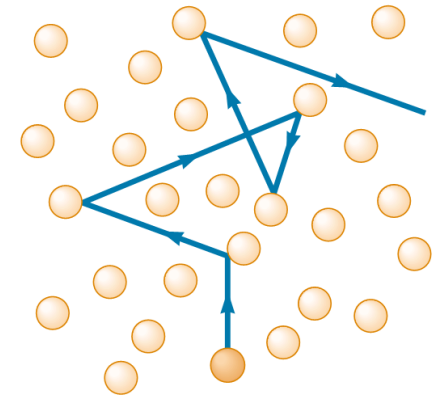
A Figura mostra a trajetória de uma molécula típica quando ela se move através do gás.

Entre colisões, a molécula se move em linha reta com velocidade constante mudando abruptamente tanto o módulo quanto o sentido da velocidade quando ela colide elasticamente com outras moléculas.

Embora a figura mostre as outras moléculas como se estivessem paradas, elas também estão se movendo.



Um parâmetro útil para descrever este movimento aleatório é o **caminho livre médio**  $\lambda$  das moléculas. Como o seu nome indica,  $\lambda$  é a distância média percorrida por uma molécula entre colisões.



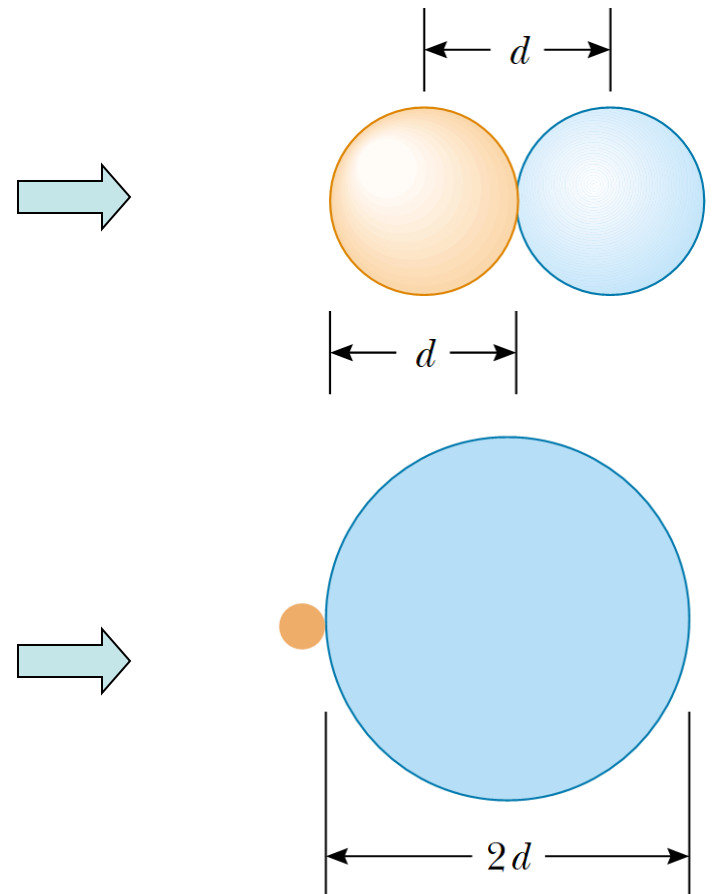
1. Esperamos que  $\lambda$  varie inversamente com  $N/V$ , o número de moléculas por unidade de volume (ou a densidade de moléculas). Quanto maior for  $N/V$ , maior deve ser o número de colisões e menor a distância percorrida pelas moléculas entre duas colisões sucessivas.
2. Esperamos que  $\lambda$  varie inversamente com o tamanho das moléculas (e.g. diâmetro  $d$ ). (Se as moléculas fossem puntiformes, como temos suposto que elas são, elas nunca colidiriam e o caminho livre médio seria infinito.) Podemos até prever que deve variar (inversamente) com o *quadrado* do diâmetro molecular porque a seção de choque de uma molécula - não seu diâmetro - determina sua área efetiva como alvo.

# Cálculo do Caminho Livre Médio

Consideremos uma molécula que está viajando com uma velocidade constante  $v$  e que todas as demais moléculas estão em repouso. (mais tarde, vamos abrir mão desta condição).

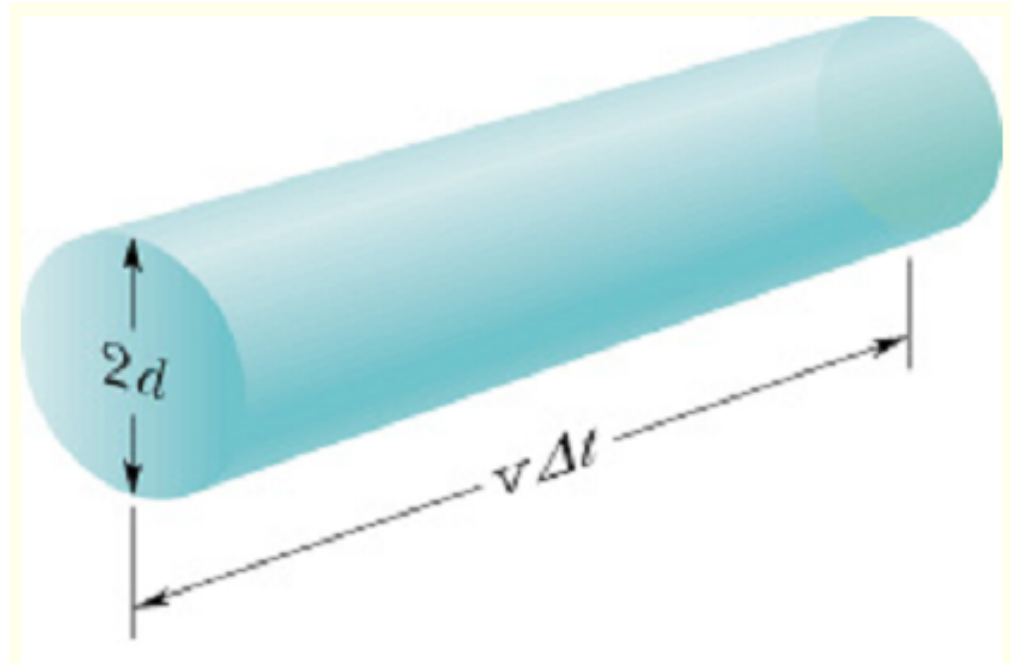
Supomos que as moléculas são esferas de diâmetro  $d$ . Uma colisão ocorrerá se os centros de duas moléculas se aproximarem dentro de uma distância  $d$  um do outro.

Uma maneira equivalente de se olhar para a situação é considerar nossa molécula como tendo um **raio  $d$**  e todas as outras moléculas como sendo **puntiformes**.



Quando a molécula **zigzagueia** através do gás, ela varre um pequeno cilindro de área de seção transversal  $\pi d^2$  entre colisões sucessivas.

Se observarmos esta molécula por um intervalo de tempo  $\Delta t$ , ela se desloca por uma distância  $v\Delta t$ , onde  $v$  é sua velocidade.



Assim, se alinharmos todos os pequenos cilindros varridos no intervalo  $\Delta t$ , formaremos um cilindro composto de comprimento  $v\Delta t$  e volume  $(\pi d^2)(v\Delta t)$ .

O número de colisões que ocorrem em um tempo  $\Delta t$  é então igual ao número de moléculas (puntiformes) que estão dentro deste cilindro.

Como  $N/V$  é o número de moléculas por unidade de volume, o número de moléculas no cilindro é:  $N/V$  multiplicado pelo volume do cilindro, ou seja:  $(N/V) (\pi d^2)(v \Delta t)$ .

Este é também o número de colisões que ocorrem no intervalo  $\Delta t$ . O caminho livre médio é o comprimento da trajetória (e do cilindro) dividido por este número:

$$\lambda = \frac{\text{comprimento do caminho durante } \Delta t}{\text{número de colisões em } \Delta t} = \frac{v\Delta t}{\pi d^2 \cdot v\Delta t \cdot N/V} = \frac{1}{\pi d^2 \cdot N/V}$$

Esta equação é apenas aproximada porque está baseada na suposição de que todas as moléculas, exceto uma, estão em repouso.



Porém, todas as moléculas estão se movendo. Quando isto é levado em conta adequadamente, obtém-se:

**OK!**

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

**CAMINHO LIVRE  
MEDIO**

**Exemplos:**

O caminho livre médio de moléculas de ar no nível do mar é cerca de 0,1  $\mu\text{m}$ .

Em uma altitude de 100 km, a densidade cai para níveis tão baixos que o caminho livre médio aumenta para cerca de 16 cm. A 300 km, o caminho livre médio é cerca de 20 km.



**Exemplo:** (a) Qual é o livre caminho médio  $\lambda$  de moléculas de oxigênio à temperatura  $T = 300 \text{ K}$  e a uma pressão  $p = 1 \text{ atm}$ ? Suponha que o diâmetro das moléculas é  $d = 290 \text{ pm}$  e que o gás é ideal. [Obs:  $1 \text{ p} = 1 \text{ pico} = 10^{-12}$ ]

**Solução:** O livre caminho médio é: 
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N/V}$$

Para um gás ideal temos  $PV = NkT \rightarrow N/V = P/(kT)$ , logo:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2} = 1. \times 10^{-7} \text{ m}$$

O livre caminho médio é aproximadamente 380 vezes o diâmetro da molécula.

(b) Suponha que a velocidade média das moléculas de oxigênio é  $v = 450 \text{ m/s}$ . Qual é o tempo médio  $t$  entre colisões para qualquer molécula? Qual é a frequência  $f$  das colisões?

Solução: O tempo médio entre colisões é dado por:

$$t = \frac{\lambda}{v} = \frac{1.1 \times 10^{-7} \text{ m}}{450 \text{ m/s}} = 2.44 \times 10^{-10} \text{ s}$$

A frequência das colisões é:

$$f = \frac{1}{t} = \frac{1}{2.44 \times 10^{-10} \text{ s}} = 4.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Uma molécula de oxigênio sofre cerca de 4 bilhões de colisões por segundo.