

TEORIA CINÉTICA DOS GASES

Cap. 19

19.1 INTRODUÇÃO

Um gás consiste em átomos que preenchem o volume de seu recipiente. As variáveis **volume, pressão e temperatura**, são conseqüências do movimento dos átomos.

Volume - resultado da liberdade dos átomos;

Pressão - resultado das colisões dos átomos com as paredes do recipiente;

Temperatura - relacionada com a energia cinética dos átomos.

19.2 Número de Avogadro

mol - número de átomos em uma amostra de 12g do carbono-12. Num mol de qualquer substância existem

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

O número de moles n contidos em uma amostra de qualquer substância é igual a razão entre o número de moléculas N na amostra e o número de moléculas em 1mol:

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

n = número de moles

N = número de moléculas da amostra

N_A = Número de Avogadro

O número de moles n pode ser encontrado dividindo a massa M_{am} da amostra pela sua massa molar M .

$$n = \frac{M_{am}}{M} = \frac{M_{am}}{mN_A}$$

M_{am} = Massa da amostra

M = Massa molar

onde m é a massa de uma molécula.

19.3 GASES IDEAIS

Experimentos mostraram que, para densidades suficientemente baixas, todos os gases tendem a obedecer à relação:

$$pV = nRT \rightarrow \textit{Lei dos gases ideais}$$

Onde é p a pressão absoluta (não manométrica), n é o número de moles do gás confinado e T é a temperatura em kelvins. R é a **constante dos gases ideais**.

$$R = 8,31J / mol.K$$

Em termos da constante de **Boltzmann**, temos:

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

Podemos escrever,

$$R = kN_A$$

o que nos permite usar a equação, $n=N/N_A$ e obtermos

$$nR = Nk$$

Substituindo na equação dos gases ideais temos

$$pV = NkT$$

EXEMPLO 1:

Quantas moléculas de gás em um recipiente?

Um gás ideal ocupa um volume de 100 cm^3 a 20°C e 100 Pa . Encontre o número de mols do gás no recipiente.

EXEMPLO 2:

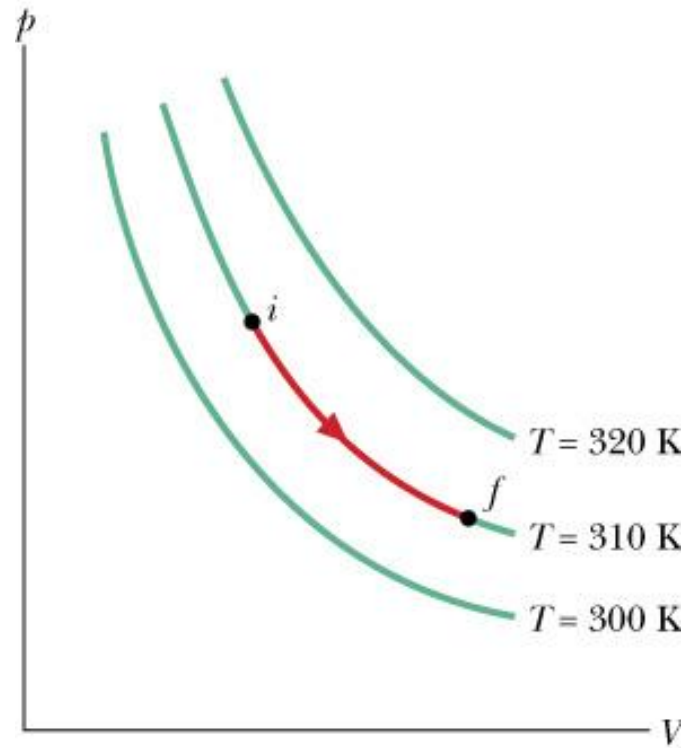
Um certo tanque de mergulho é projetado para suportar 66 ft^3 de ar a pressão atmosférica e a temperatura é 22°C . Quando este volume de ar é comprimido a uma pressão absoluta de $3\,000 \text{ lb/in}^2$ e armazenadas em um tanque 10-L ($0,35 \text{ pés}^3$), o ar se torna tão quente que o reservatório deve se esfriar antes de poder ser utilizado. Se o ar ainda não se esfriou, qual é a sua temperatura? (Assuma que o ar se comporta como um gás ideal.)

$$pV = NkT$$

Trabalho Realizado por um Gás Ideal a Temperatura Constante

Em um diagrama pV , uma *isoterma* é uma curva que conecta pontos que possuem a mesma temperatura. Para n moles de um gás ideal, ela é o gráfico da equação

$$p = nRT \frac{1}{V} = (\text{constante}) \frac{1}{V}$$



Para encontrar o trabalho realizado durante qualquer variação de volume de qualquer gás, podemos usar $pV=nRT$ para substituir p ,

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = nRT [\ln V]_{V_i}^{V_f}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \rightarrow \text{Gás ideal, processo isotérmico}$$

Trabalho Realizado a Volume Constante e a Pressão Constante

Se o volume do gás é constante, a equação anterior nos fornece

$$W = 0 \rightarrow \textit{processo isocórico}$$

Se o volume varia enquanto a pressão é mantida constante,

$$W = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i) = p\Delta V$$

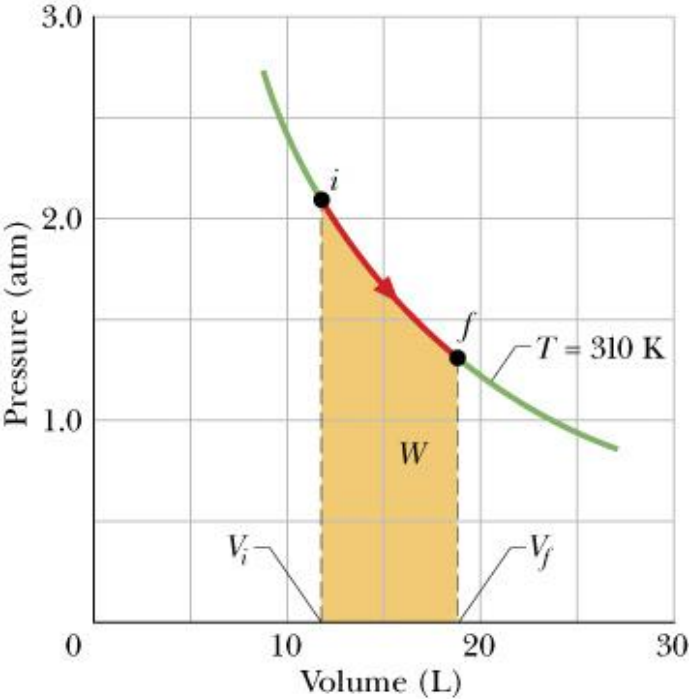
Processo isobárico

Exemplo 3:

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

Exemplo 4:

Um mol de oxigênio (suponha ideal) se expande a uma temperatura constante de 310K de um volume inicial $V_i=12\text{L}$ até um volume final $V_f =19\text{L}$. Que trabalho é realizado pelo gás durante a expansão?

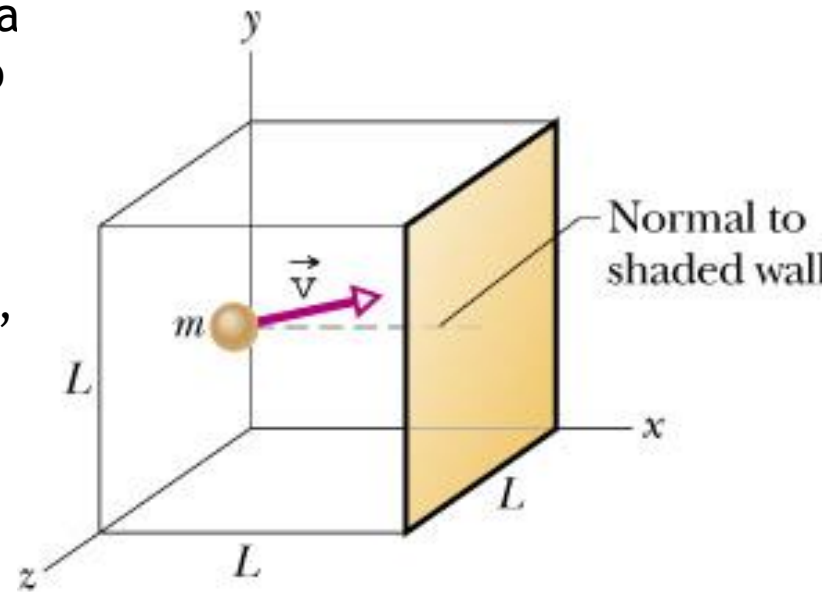


19.4 Pressão, Temperatura e Velocidade Média Quadrática.

Considera n moles de um gás ideal confinado numa caixa cúbica de volume V . As paredes da caixa são mantidas a temperatura T . Qual a ligação entre a pressão p exercida pelo gás sobre as paredes e as velocidades das moléculas?

Quando a molécula da figura colidir com a parede, a variação do momento ao longo do eixo x é dada por:

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



A molécula vai atingir a parede várias vezes. O tempo entre duas colisões na mesma parede será dado por

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

A taxa média com que 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 2ª lei de Newton, a taxa com a qual o momento é transferido para a parede é a força que atua sobre a mesma. A pressão exercida devido a contribuição de todas as moléculas na parede do cubo é

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

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

onde N é o número de moléculas na caixa.

Como $N = n \cdot N_A$, existem $n \cdot N_A$ termos no segundo conjunto entre parêntesis da equação anterior. Substituindo esta quantidade por $n \cdot N_A (v_x^2)_{\text{méd}}$ onde $(v_x^2)_{\text{méd}}$ é o valor médio do quadrado da componente x de todas as velocidades moleculares. A equação da pressão torna-se então

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

Como há muitas moléculas, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, os valores médios dos quadrados das componentes da velocidade são iguais, de modo que $v_x^2 = \frac{1}{3}v^2$. Considerando que $mN_A = M$, $L^3 = V$ e substituindo na equação teremos:

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

A raiz quadrada de $\sqrt{(v^2)_{\text{méd}}} = v_{\text{rms}}$ é uma velocidade conhecida como **velocidade média quadrática**, simbolizada por v_{rms} .

Assim

$$p = \frac{nM}{3V} v_{\text{rms}}^2$$

A equação anterior pode ser invertida para se calcular a velocidade quadrática média.

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

Sendo que $PV=nRT$.

Algumas Velocidades RMS à Temperatura Ambiente (T=300K)

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

Exemplo 5:

- (a) Encontre o valor médio dos números: 5 , 11, 32, 67, e 89
- (b) Encontre o valor *rms* destes números

19.5 Energia Cinética Translacional

Considerando uma molécula colidindo com outras moléculas do gás no interior da caixa, sua energia cinética translacional média será dada por

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

que pode ser escrita na forma

$$K_{\text{méd}} = \left(\frac{1}{2} m \right) \frac{3RT}{M} \quad \text{mas} \quad M = mN_A \quad \text{logo} \quad \frac{m}{M} = \frac{1}{N_A}$$

$$K_{\text{méd}} = \frac{3RT}{2N_A} \quad \text{sendo} \quad k = R / N_A$$

$$K_{\text{méd}} = \frac{3}{2} kT$$

Em uma dada temperatura T , todas as moléculas de um gás ideal, independentemente de suas massas, têm a mesma energia cinética translacional média.

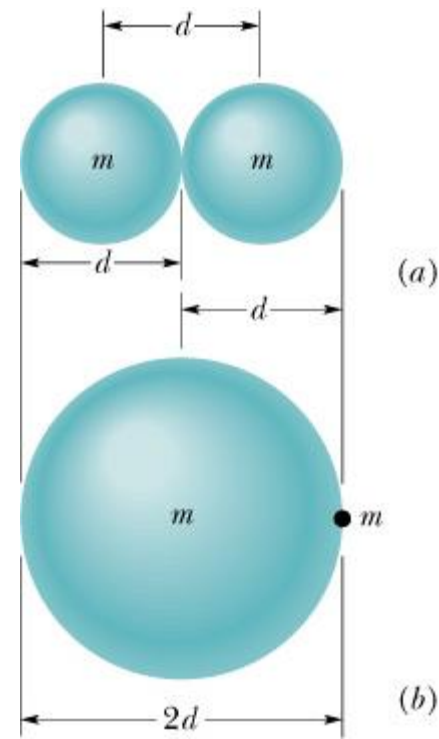
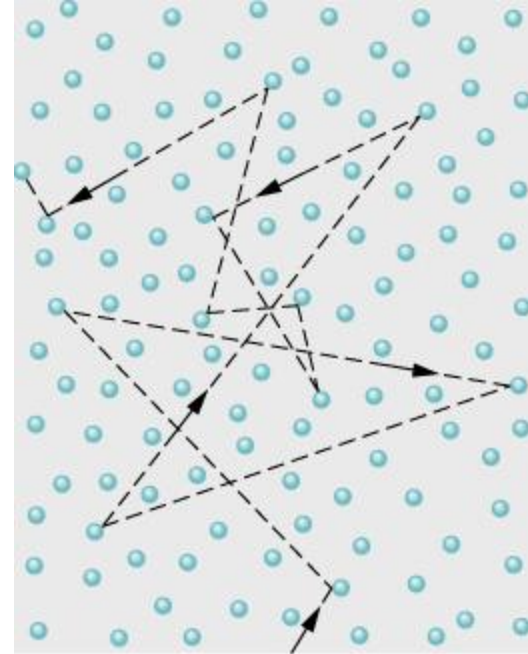
19.6 Caminho Livre Médio

O Caminho livre médio λ descreve o movimento aleatório que indica a distância média percorrida por uma molécula entre colisões.

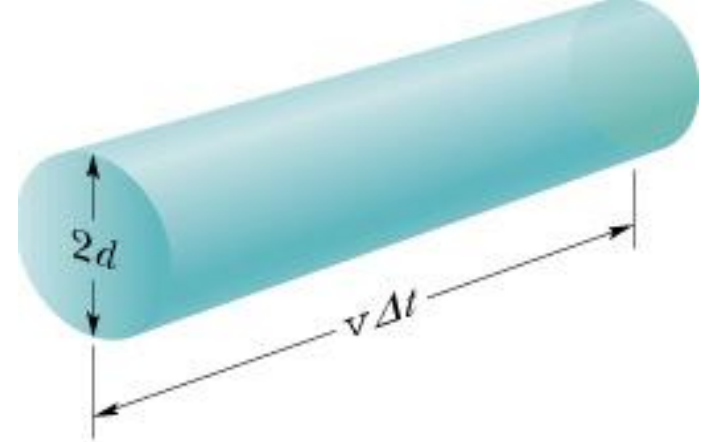
Espera-se que este parâmetro varie **inversamente com N/V** , o número de moléculas por unidade de volume (densidade de moléculas). Quanto maior for N/V , maior o número de colisões e menor o caminho livre médio. Espera-se também que λ varie **inversamente com o tamanho das moléculas**. A expressão para o caminho livre médio é:

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

Na figura ao lado, (a) ocorre uma colisão quando os centros de duas moléculas estiverem a uma distância d . Se considerarmos nossa molécula (b) com raio d e as demais como sendo puntiformes, o critério para colisão não muda.



Entre uma colisão e outra, a molécula varre um cilindro de área de seção πd^2 . Num tempo ΔT a molécula percorre uma distância $v\Delta T$, e o volume do cilindro será dado por $(v\Delta T)(\pi d^2)$.



O número de colisões que ocorrem num intervalo de tempo ΔT é igual ao número de moléculas puntiformes que estão no volume do cilindro. Como N/V é o número de moléculas por unidade de volume, $(N/V)(v\Delta T.\pi d^2)$, que é o número de colisões que ocorrem neste intervalo de tempo. O caminho livre médio será o comprimento da trajetória (do cilindro) dividido por este número.

$$\lambda = \frac{\text{Distância percorrida em } \Delta t}{\text{Número de colisões em } \Delta t} = \frac{v\Delta t}{\pi d^2 v\Delta t N / V} = \frac{1}{\pi d^2 N / V}$$

Esta equação leva em conta que somente uma das moléculas do gás está em movimento. Se considerarmos o movimento das outras, ela se transforma em.

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

Considerando as moléculas do ar:

$\lambda = 0,1 \mu\text{m}$ ao nível do mar;

$\lambda = 16 \text{ cm}$ 100km de altitude;

$\lambda = 20 \text{ km}$ 300km de altitude.

Exemplo 6:

(a) Qual é o caminho livre médio para moléculas λ de oxigênio na temperatura $T = 300 \text{ K}$ e pressão $p = 1 \text{ atm}$? Suponha que o diâmetro molecular seja $d = 290 \text{ pm}$ e que o gás seja ideal. (b) Suponha que a velocidade média das moléculas de oxigênio é $v = 450 \text{ m/s}$. Qual é o tempo médio t entre colisões sucessivas para qualquer molécula? A que taxa as moléculas colidem, ou seja, qual a frequência f das colisões?

19.7 A distribuição de Velocidades Moleculares

A figura (a) mostra uma distribuição para as moléculas de oxigênio na temperatura ambiente (T=300K). A figura (b) compara este resultado com a distribuição a T=80K.

Lei da Distribuição de Velocidades de Maxwell (1852) -

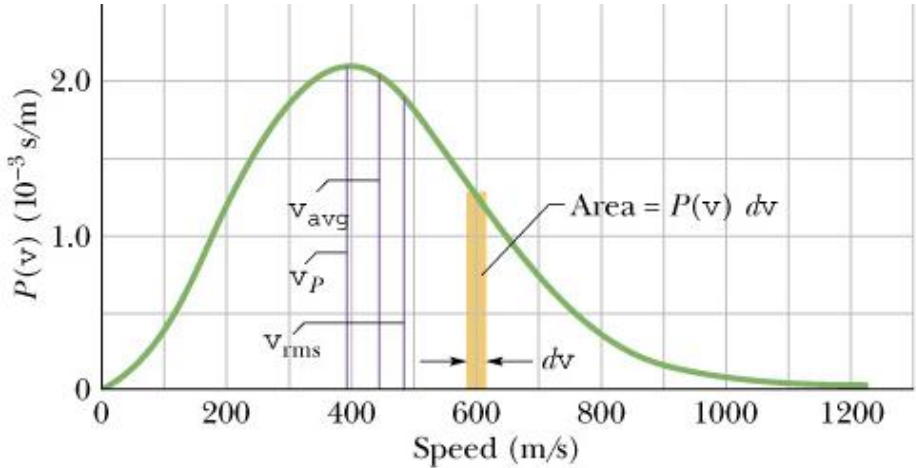
Encontra a distribuição das velocidades moleculares de um gás

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

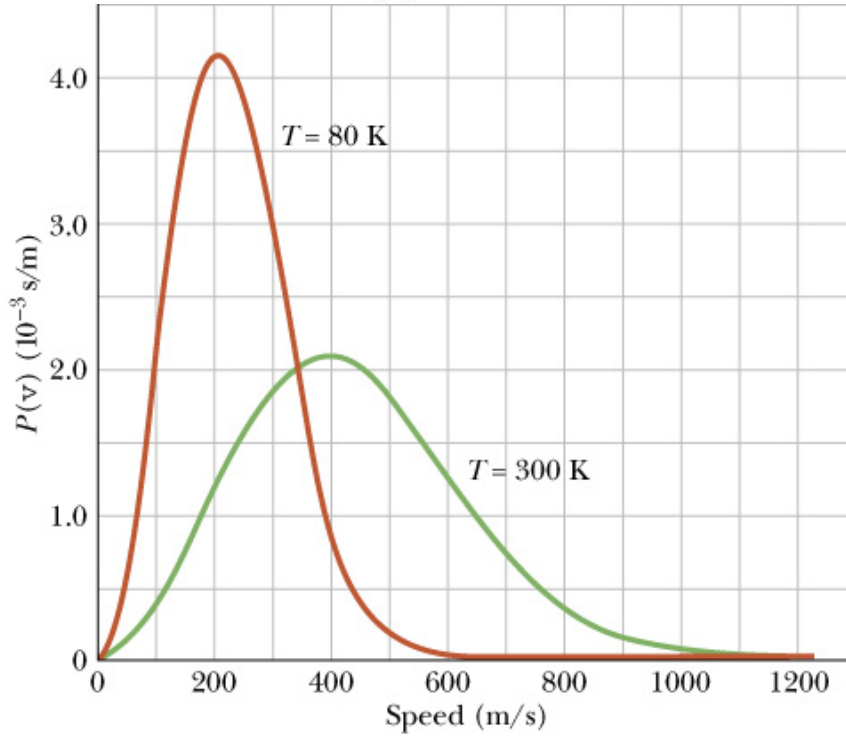
$P(v)$ é a função distribuição de probabilidade de velocidade

A área sob a curva será

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



(a)



(b)

A fração (fr) das moléculas com velocidades em um intervalo de v_1 a v_2 será.

$$fr = \int_{v_1}^{v_2} P(v) dv$$

Velocidades Média, RMS e Mais Provável

A **velocidade média** V_m , é obtida multiplicando-se v pela fração $P(v)dv$ das moléculas com velocidades em um intervalo diferencial dv centrado em v . Adicionando todos estes valores, de $vP(v)dv$.

$$V_{méd} = \int_0^{\infty} v P(v) dv$$

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

e usando o resultado genérico da integral (20 - apêndice E) para encontrar,

$$V_{méd} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Para encontrar a média dos quadrados das velocidades faz-se:

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

Substituindo $P(v)$ e resolvendo através da integral (16 em apêndice), encontramos:

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

Assim, v_{rms} é:

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

Velocidade rms

A velocidade mais provável v_p é aquela na qual $P(v)$ é máxima. Fazendo $dP/dt=0$ temos um valor máximo na curva e então,

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Velocidade mais provável

Exemplo 7:

Um recipiente com gás oxigênio é mantido na temperatura ambiente de (300K). Qual é a fração das moléculas que possuem velocidades no intervalo de 599 a 601 m/s? A massa molar M do oxigênio é 0,0320 kg/mol.

Resp. $2,62 \times 10^{-3}$.

Exemplo 8: A massa molar M do oxigênio é 0,0320kg/mol. (a) Qual a velocidade média $v_{méd}$ das moléculas do gás oxigênio a $T=300K$? (b) Qual é a velocidade média quadrática v_{rms} em $T=300K$? (c) Qual a velocidade mais provável a 300K?

Resp. 445m/s; 483m/s; 395m/s.

19.8 Os Calores Específicos Molares de um Gás Ideal

Energia Interna - Supondo um gás ideal monoatômico (hélio, neônio, argônio...), cuja energia interna esteja associada apenas as energias de cinéticas de translação de seus átomos, teremos:

$$E_{\text{int}} = (nN_A)K_{\text{méd}} = (nN_A)\left(\frac{3}{2}kT\right)$$

Usando $k=R/N_A$, teremos:

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

“A energia interna de um gás ideal é função *apenas* da temperatura do gás; ela não depende de qualquer outra variável”.

Calor Específico Molar a Volume Constante

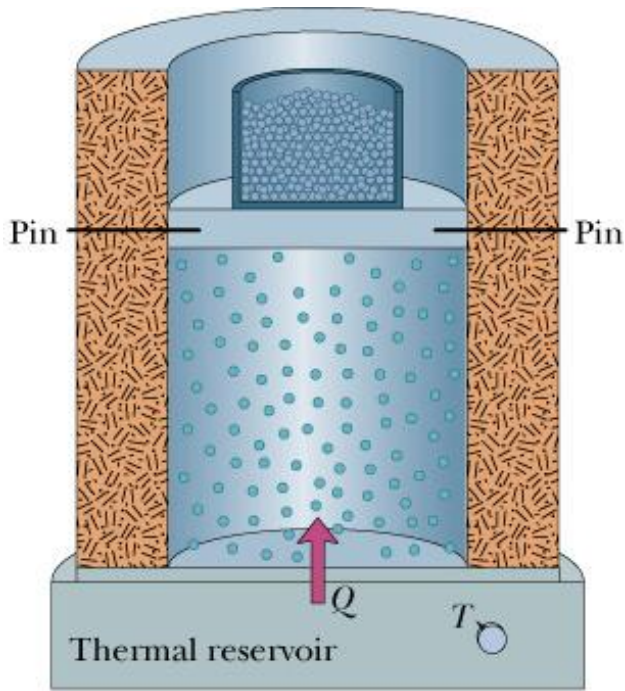
Na figura ao lado, o gás é elevada lentamente de T a $T+\Delta T$, enquanto a pressão passa de p para $p+ \Delta p$ em um processo a volume constante. O calor é adicionado, mas nenhum trabalho é realizado, como mostra o diagrama p-V.

Neste caso, o calor Q está relacionado com a variação da temperatura por:

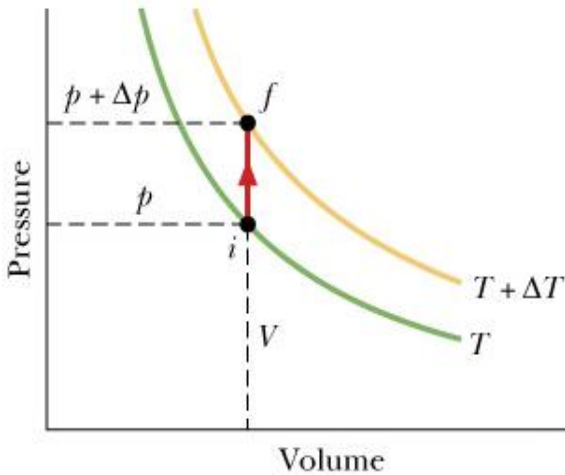
$$Q = nC_v\Delta T$$

C_v é uma constante chamada **calor específico molar a volume constante**. Usando a 1ª lei da termodinâmica e substituindo Q , teremos:

$$\Delta E_{\text{int}} = nC_v\Delta T - W$$



(a)



(b)

Como o volume é mantido constante, $W=0$ e então:

$$C_v = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{n\Delta T}$$

Sabemos que $E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nRT$, de modo que a variação da energia interna seja da forma

$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nR\Delta T \quad \text{logo:}$$

$$C_v = \frac{3/2 n R \Delta T}{n \Delta T} = \frac{3}{2} R$$

assim,

$$C_v = 12,5 J / mol.K$$

Gás monoatômico

Calores Específicos Molares a Volume Constante		
Molécula	Exemplo	$C_v (J/mol.K)$
Monoatômica	Ideal	$\frac{3}{2}R = 12,5$
	Real	He 12,5
	Ar	12,6
Diatômica	Ideal	$\frac{5}{2}R = 20,8$
	Real	N ₂ 20,7
	O ₂	20,8
Poliatômicas	Ideal	$3R = 24,9$
	Real	NH ₄ 29,0
	CO ₂	29,7

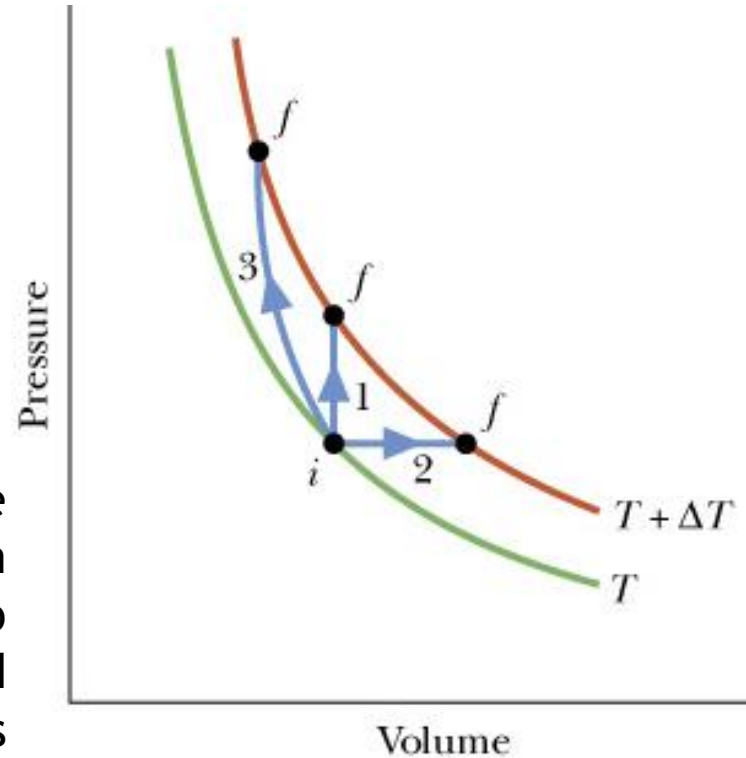
Generalizando para qualquer gás ideal temos, $E_{\text{int}} = nC_vT$
o que nos leva a uma variação de energia do tipo:

$$\Delta E_{\text{int}} = nC_v\Delta T$$

Gás ideal, qualquer processo

“Uma variação na energia interna de um gás ideal confinado depende apenas da variação na temperatura do gás; ela *não* depende do tipo de processo que produz a variação de temperatura”

Na figura acima, os três processos, volume constante (1), pressão constante (2) e sem troca de calor com o meio (3), A variação da energia interna é a mesma, pois as temperaturas inicial e final são as mesmas.



Calor Específico Molar a Pressão Constante

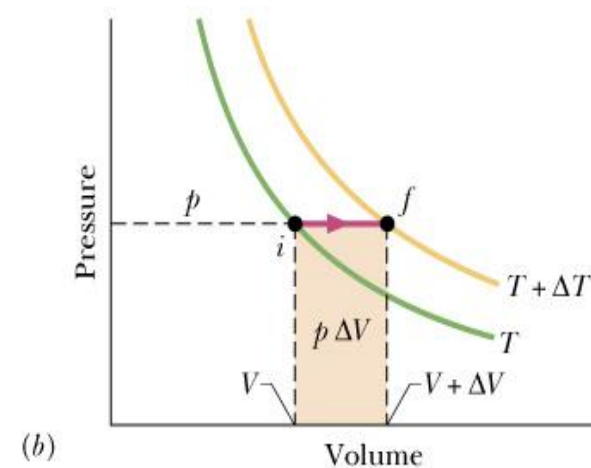
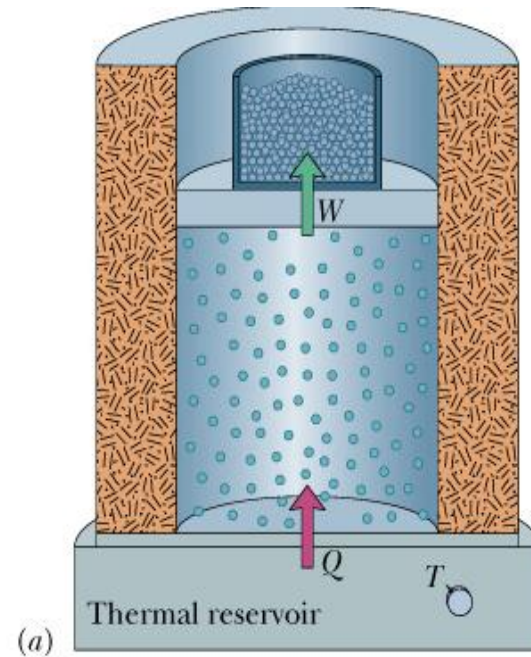
Nesta situação, a temperatura de um gás ideal é elevada de T para $T+\Delta T$ em um processo a pressão constante. Calor é adicionado e trabalho é realizado levantando o pistão carregado. Este processo é mostrado no diagrama p-V abaixo. O valor de Q está associado com a variação de temperatura ΔT por:

$$Q = nC_p\Delta T$$

C_p é uma constante chamada **calor específico molar a pressão constante**.

Usando a 1ª lei da termodinâmica, temos:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$$



mas $\Delta E_{\text{int}} = nC_v\Delta T$, $Q = nC_p\Delta T$ e

$W = p\Delta V$, logo:

$$nC_v\Delta T = nC_p\Delta T - p\Delta V,$$

como $p\Delta V = nR\Delta T$, chegamos a uma relação entre C_p e C_v

$$nC_v\Delta T = nC_p\Delta T - nR\Delta T$$

$$C_v = C_p - R \quad \text{logo:}$$

$$C_p = C_v + R$$

Exemplo 9:

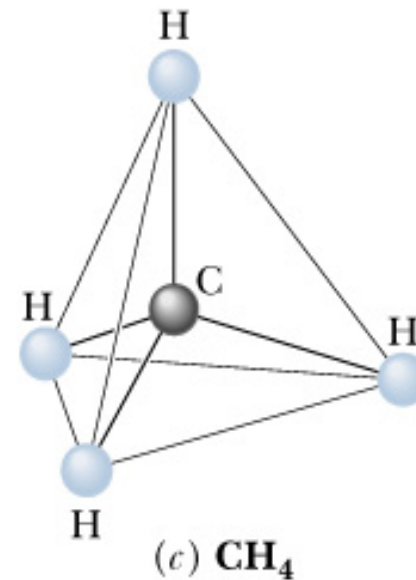
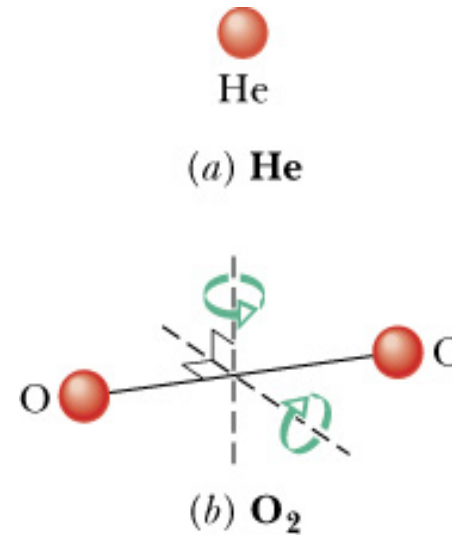
Uma bolha de 5,00mol de hélio está submersa a uma certa profundidade na água quando a água (e, portanto o hélio) sofre um aumento de temperatura de 20°C a pressão constante. Como resultado, a bolha se expande. O hélio é monoatômico e ideal. (a) Quanta energia é adicionada ao hélio sob a forma de calor durante esta expansão com o aumento de temperatura? (b) Qual é a variação da energia interna do hélio durante o aumento de temperatura? (c) Que trabalho é realizado pelo hélio quando ele se expande contra a pressão da água ao seu redor durante o aumento de temperatura?

19.9 Graus de Liberdade e Calores Específicos Molares.

Na última tabela, verificou-se que $C_v = 3/2 R$ concorda para gases monoatômico, mas falha para gases diatômicos e poliatômicos. Isto ocorre porque as moléculas com mais de um átomo armazenam energia numa forma diferente do que a cinética translacional.

Teorema da equipartição da energia de James Clerk Maxwell

“Todo tipo de molécula tem um certo número de *f graus de liberdade*, que são maneiras independentes pelas quais uma molécula pode armazenar energia. Cada grau de liberdade tem a ele associada - na média - uma energia de $1/2 kT$ por molécula (ou por mol).”



Para os gases diatômicos e poliatômicos, é necessário refazer os cálculos. Primeiro, trocamos a equação $E_{int}=3/2nRT$ por $E_{int}=f/2nRT$, onde f é o número de graus de liberdade listado na tabela abaixo.

Graus de Liberdade Para Várias Moléculas						
		Graus de Liberdade			Calores Específicos Molares Previstos	
Molécula	Exemplo	Translação	Rotação	Total (f)	$C_v = \left(\frac{f}{2}\right)R$	$C_p = C_v + R$
Monoatômica	He	3	0	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Diatômica	O ₂	3	2	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
Poliatômica	CH ₄	3	3	6	$3R$	$4R$

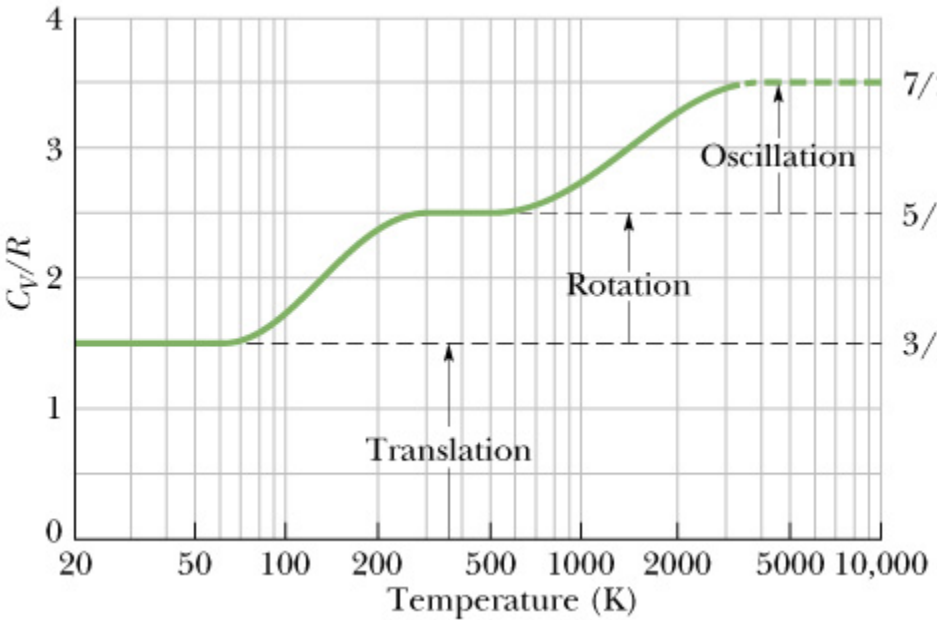
Fazendo isto, podemos prever que:

$$C_v = \left(\frac{f}{2}\right)R = 4,16 f \text{ (J / mol.K)}$$

Gás diatômico e poliatômico

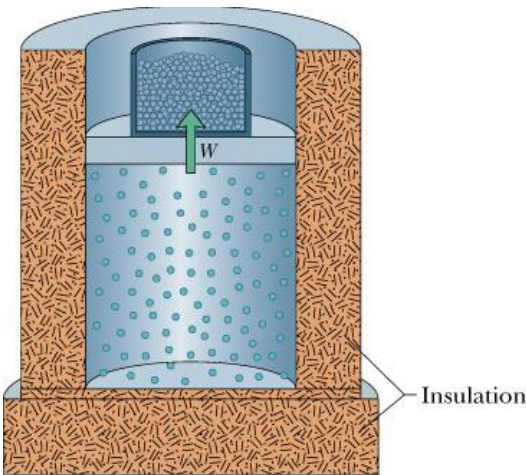
19.10 Uma Sugestão da Teoria Quântica.

Se a temperatura do gás for suficientemente alta, outro movimento (outro grau de liberdade) pode aparecer, o oscilatório. No caso do O_2 , os átomos começariam a oscilar um em relação ao outro, como se conectados por uma mola.

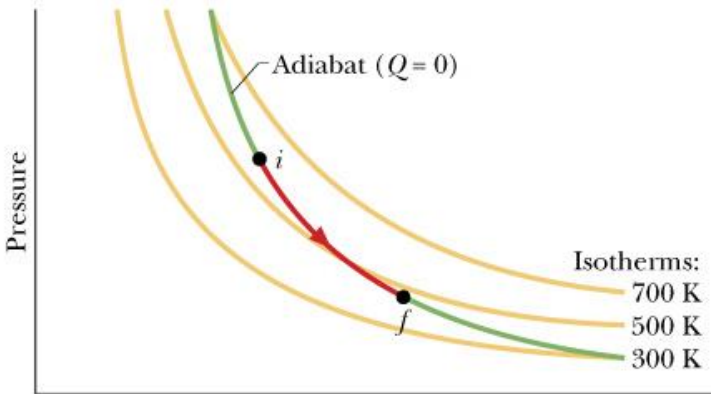


19.11 A Expansão Adiabática de um Gás Ideal

Este processo ocorre sem troca de calor entre o sistema e o meio, ou seja, $Q=0$.



(a)



(b)

Na figura, o volume de um gás ideal é expandido removendo-se massa do pistão - processo adiabático de i para f - como mostra o diagrama p - V . Neste caso, podemos escrever,

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

Onde $\gamma = C_p / C_v$

Num processo adiabático, $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$. Usando $p = \frac{nRT}{V}$, podemos eliminar p , ficando com;

$$\left(\frac{nRT}{V} \right) V^\gamma = \text{const.}$$

Como nR são constantes, podemos escrever:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

Processo Adiabático

Quando o gás vai de um estado inicial até um estado final:

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

Processo Adiabático

Expansões Livres:

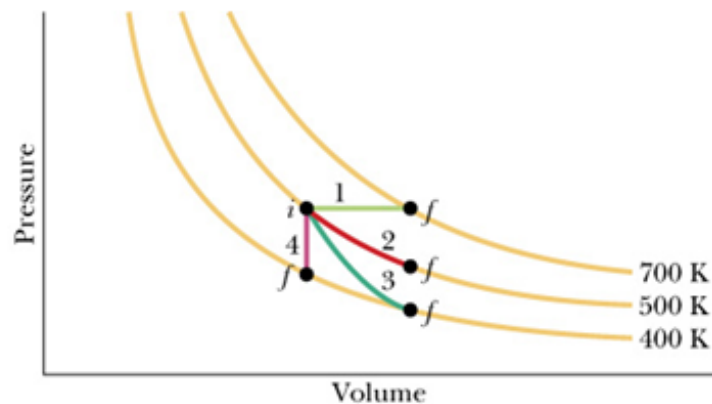
É um processo adiabático que não envolve trabalho realizado pelo gás ou sobre o gás e nem varia sua energia interna. Logo as equações anteriores não se aplicam. As temperaturas inicial e final devem ser a mesma, ou seja, o processo ocorre sobre uma isoterma.

$$T_i = T_f$$

Se não há variação na temperatura, não pode haver variação no produto pV , logo:

$$p_i V_i = p_f V_f$$

Resumindo, os quatro processos em gases:



- 1- Isobárico
- 2- Isotérmico
- 3- Adiabático
- 4- Isocórico (isovolumétrico)

Quatro Processos Especiais

			Alguns resultados especiais
Trajetória do gráfico acima	Grandeza constante	Tipo de processo	$\Delta E_{int} = Q - W$ $\Delta E_{int} = nC_v\Delta T$ (para todas as trajetórias)
<u>1</u>	p	Isobárico	$Q = nC_p\Delta T$ $W = p\Delta V$
<u>2</u>	T	Isotérmico	$Q = W = nRT \ln(V_f/V_i)$ $\Delta E_{int} = 0$
<u>3</u>	pV^γ $TV^{\gamma-1}$	Adiabático	$Q = 0$ $W = -\Delta E_{int}$
<u>4</u>	V	<u>Isocórico</u>	$Q = \Delta E_{int} = nC_v\Delta T$ $W = 0$

Exemplo 10:

No segundo exercício, 1 mol de oxigênio (por hipótese, um gás ideal) se expande isotermicamente (a 310K) a partir de um volume inicial 12L a um volume final 19L. (a) Qual seria a temperatura final se o gás tivesse expandido adiabaticamente até este mesmo volume final? O oxigênio é diatômico e aqui possui rotação, mas não oscila. (b) Qual seria a temperatura final e a pressão final se, em vez disso, o gás tivesse expandido livremente para o novo volume a partir de uma pressão de 2,0Pa?