FIS00183 - Física III-C - Aula 8

Jeferson J. Arenzon – 10 de setembro de 2020

Teoria Cinética dos Gases

A termodinâmica clássica lida com variáveis macroscópicas como pressão, volume e temperatura. Mas se olharmos os gases do ponto de vista microscópico, molecular, temos o que se chama de **Teoria Cinética dos Gases**. O objetivo é obter as propriedades macroscópicas do gás a partir das velocidades das moléculas.

Hipóteses Básicas

Vamos considerar um gás homogêneo, puro, contido num recipiente. As hipóteses básicas da teoria cinética são:

- o gás é constituído de um número extremamente grande de moléculas idênticas (limite termodinâmico);
- o tamanho de uma molécula de gás é desprezível em comparação com a distância média entre as moléculas;
- as moléculas estão em movimento constante em todas as direções;
- as forças de interação entre as moléculas são de curto alcance, atuando somente durante as colisões;
- as colisões entre as moléculas e entre elas e as paredes são perfeitamente elásticas[53].

A partir destas hipóteses pode-se mostrar que:

$$P = \frac{1}{3}\rho\langle v^2\rangle. \tag{25}$$

A **velocidade quadrática média** é

$$v_{qm} \equiv \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}. \tag{26}$$

Exemplo 23: Qual a velocidade quadrática média do O_2 a $T = 273\,\mathrm{K}$ e $P = 1\,\mathrm{atm}$, sabendo que $\rho_{O_2} = 1.43\,{}^{\mathrm{kg}}/_{\mathrm{m}^3}$?

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3\times 1.01\times 10^5}{1.43}} \simeq 461\,{}^{\mathrm{m}}/_{\mathrm{s}}$$

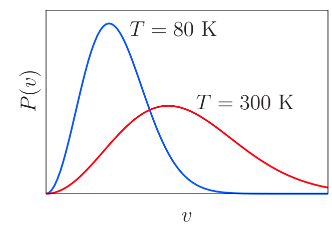
A v_{qm}, ou qualquer outra velocidade média, não fornece muita informação sobre como estão distribuídas as velocidades das moléculas. Tal função é conhecida como **Distribuição de Maxwell** (1852)[54],

$$P(v) = av^2\exp\left(-bv^2\right) \tag{27}$$

onde M é a massa molar e

$$a = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \tag{28}$$

$$b = \frac{M}{2RT}. \tag{29}$$



Esta distribuição é normalizada, isto é, a área sob a curva é 1:

$$\int_0^\infty P(v)dv = 1, \tag{30}$$

Assim, $P(v)dv$ é a fração de moléculas com velocidades no intervalo v e $v + dv$ (ou, equivalentemente, a probabilidade de encontrar moléculas cujas velocidades estejam nesse intervalo).

Exemplo 24: Num recipiente com O_2 à temperatura ambiente, qual fração de moléculas tem velocidades no intervalo $599 - 601\,{}^{\mathrm{m}}/_{\mathrm{s}}$?

O intervalo $\Delta v = 2\,{}^{\mathrm{m}}/_{\mathrm{s}}$ é pequeno. Assim, $P(v)$ é praticamente constante em todo o intervalo e

$$P(v)\Delta v \simeq P(600)\times 2 = 0.00262 \to 0.262\%$$

Além de v_{qm}, existem outras velocidades relevantes: a velocidade mais provável, v_P, e a velocidade média, $\langle v\rangle$. Podemos

[53] Note que se as colisões não são elásticas, a energia cinética e a pressão diminuem.
[54] Esta distribuição é para o *módulo* da velocidade, logo $v > 0$. Também temos $\langle v\rangle > 0$, ao passo que $\langle\vec{v}\rangle = 0$.
[55] A primeira integral é:

$$I = \int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}dx = -\left.\frac{\cancelto{0}{x^2}}{2a}e^{-ax^2}\right|_0^\infty + \frac{1}{2a}\int_0^\infty e^{-ax^2}2xdx = \frac{1}{a}\int_0^\infty e^{-ax^2}xdx = \frac{1}{2a}\int_0^\infty e^{-ax^2}dx^2 = -\left.\frac{1}{2a^2}e^{-ax^2}\right|_0^\infty = \frac{1}{2a^2},$$

onde separamos por partes, $u = x^2$ e $dv = xe^{-ax^2}dx$, e logo $du = 2xdx$ e $v = -e^{-ax^2}/2a$.

calcular estas velocidades a partir[55] de (27):

$$\begin{aligned}
\langle v \rangle &= \int_0^\infty vP(v)dv \\
&= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) dv \\
&= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \qquad (31) \\
\langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty v^2 P(v)dv = \frac{3RT}{M} \qquad (32)
\end{aligned}$$

E

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \qquad (33)$$

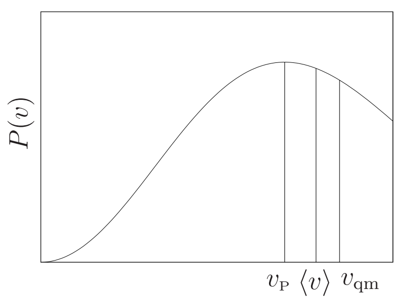
Quanto à velocidade mais provável, precisamos achar o máximo de $P(v)$:

$$\frac{dP}{dv} = a\left[2v - v^2 b2v\right] \exp\left(-bv^2\right)\Big|_{v=v_{\text{P}}} = 0 \qquad (34)$$

Ou seja:

$$v_{\text{P}} = \frac{1}{\sqrt{b}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \qquad (35)$$

Analisando os coeficientes numéricos em cada uma das velocidades ($8/\pi$, 3 e 2), vemos que $v_{qm} > \langle v \rangle > v_{\text{P}}$.



Exemplo 25:

Para O_2 a 300 K, os valores típicos para estas quantidades são ($M = 32\,\text{g/mol}$):

$$\begin{aligned}
\langle v \rangle &= 445\,\text{m/s} \\
v_{qm} &= 483\,\text{m/s} \\
v_{\text{P}} &= 395\,\text{m/s}
\end{aligned}$$

Com estas velocidades, assim que abríssemos um vidro de perfume, o cheiro se espalharia quase instantaneamente pelo recinto. Mas isto não ocorre pois embora as velocidades tipicamente sejam altas, o livre caminho médio é pequeno.

Como as moléculas em um gás ideal são consideradas puntuais, elas não colidem entre si, mas somente com as paredes. Neste caso, é o tamanho do recipiente que determina o tamanho do percurso de cada molécula. Porém, em gases reais, onde as moléculas possuem volume, a distância percorrida entre duas colisões pode ser menor do que o tamanho determinado pelo recipiente. Esta distância é chamada de **livre caminho médio**, λ. Claramente, deve ser inversamente proporcional à densidade do gás e à área da seção reta de cada partícula (diâmetro d):

$$\lambda \sim \frac{1}{d^2 \rho} = \frac{V}{d^2 N}$$

pois quanto mais partículas temos no mesmo volume, menos cada uma delas vai andar antes de colidir com outra. Um cálculo mais detalhado fornece

$$\lambda = \frac{V}{\sqrt{2}\pi d^2 N} \qquad (36)$$

Valores típicos de λ para o ar são: 10^{-7} m ao nível do mar, 16 cm a 100 km de altura e 20 km a 300 km de altura.

[55] Queremos agora calcular (pode-se resolver por partes também, mas vamos mostrar outra maneira):

$$I = \int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} dx$$

Vamos começar com a equação para $P(v)$, que sabemos ser normalizada, e usando a definição $b \equiv M/2RT$:

$$1 = \int_0^\infty P(v)dv = 4\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv\, v^2 \exp\left(-bv^2\right) \longrightarrow \sqrt{\pi} b^{-3/2} = 4 \int_0^\infty dv\, v^2 \exp\left(-bv^2\right)$$

Derivando em relação a b:

$$-\frac{3}{2}\sqrt{\pi} b^{-5/2} = -4 \int_0^\infty dv\, v^4 \exp\left(-bv^2\right) = -4I \longrightarrow I = \frac{3\sqrt{\pi}}{8b^{5/2}}.$$