

# Física do calor

F.S. Navarra

navarra@if.usp.br

[edisciplinas.if.usp.br](http://edisciplinas.if.usp.br)

# Capítulo 11

## Teoria Cinética dos Gases



Gás = "bilhar" microscópico

Daniel Bernoulli (1738)



Bernoulli

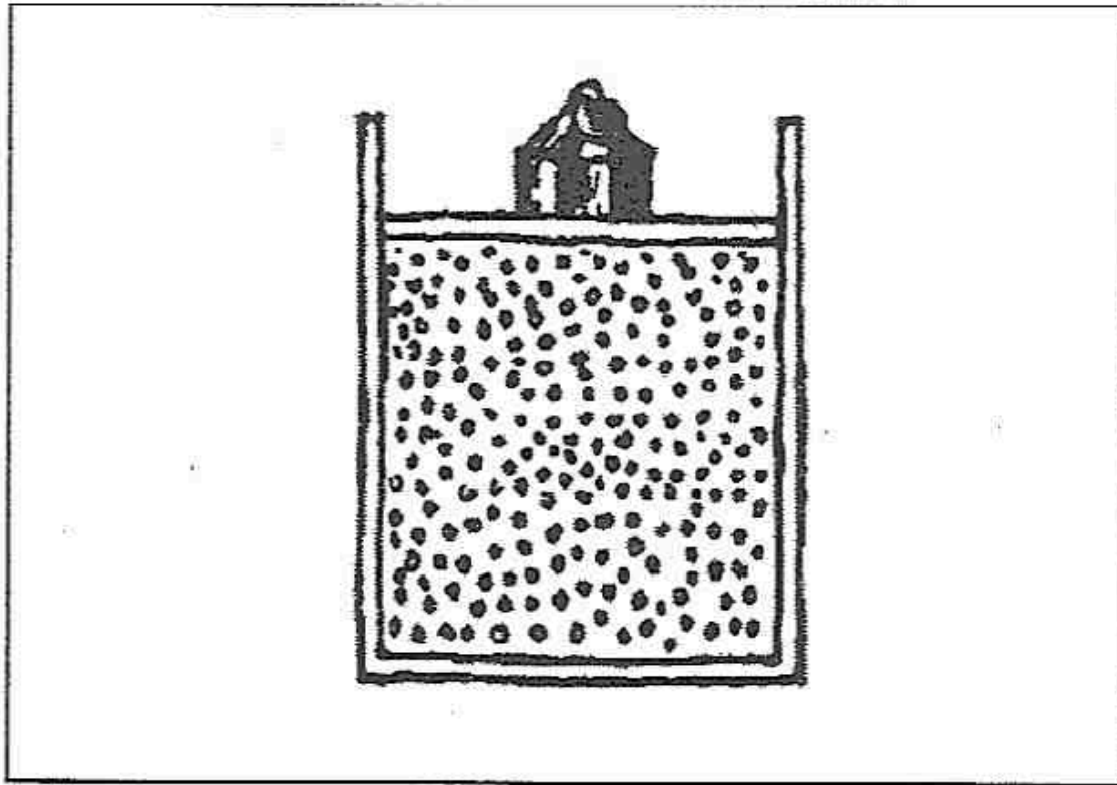
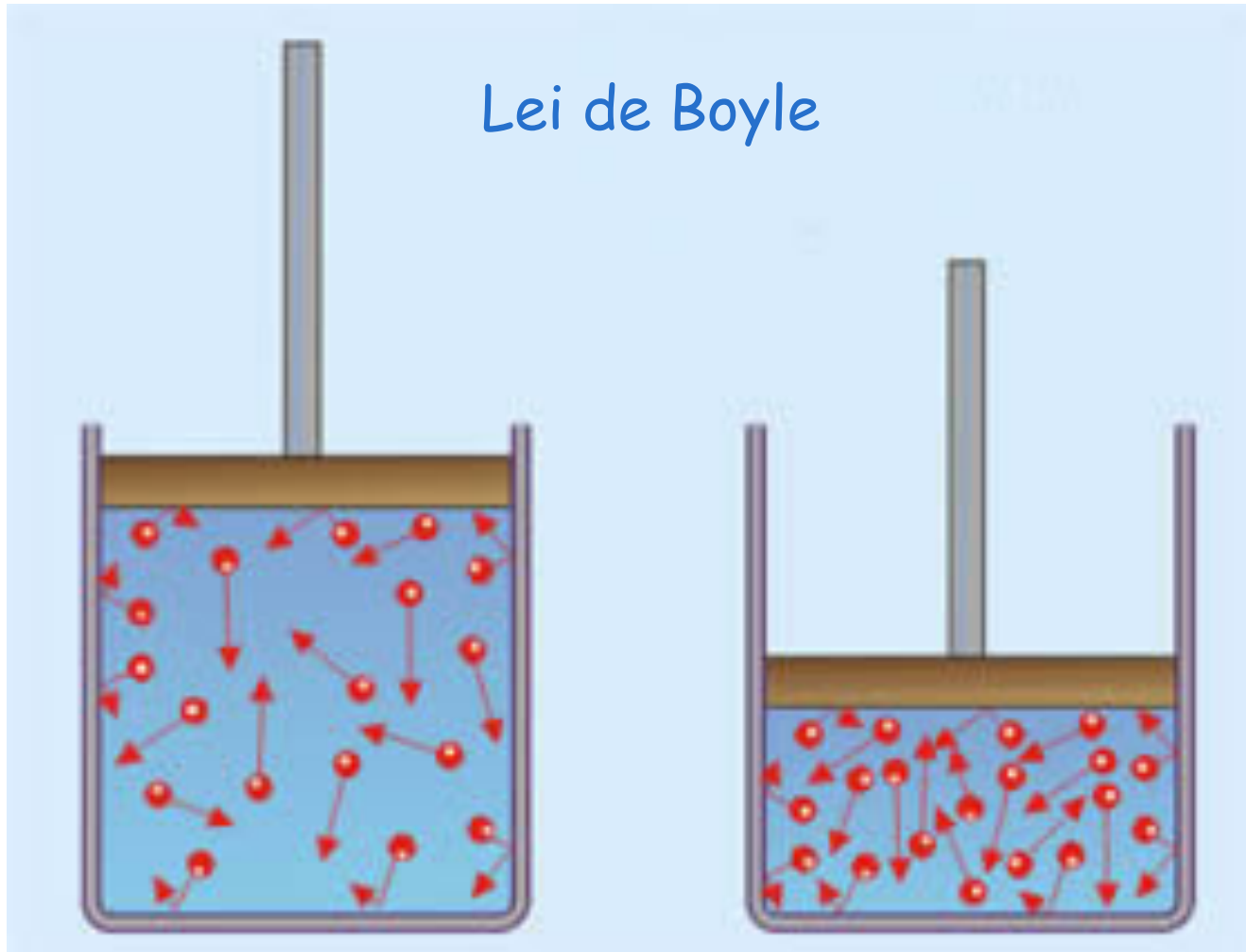
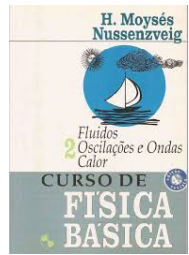


Figura 11.1 — Modelo de Bernoulli

# Gás = "bilhar" microscópico

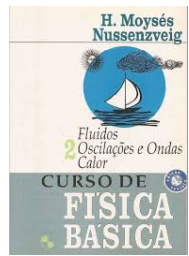


# Gás = "bilhar" microscópico

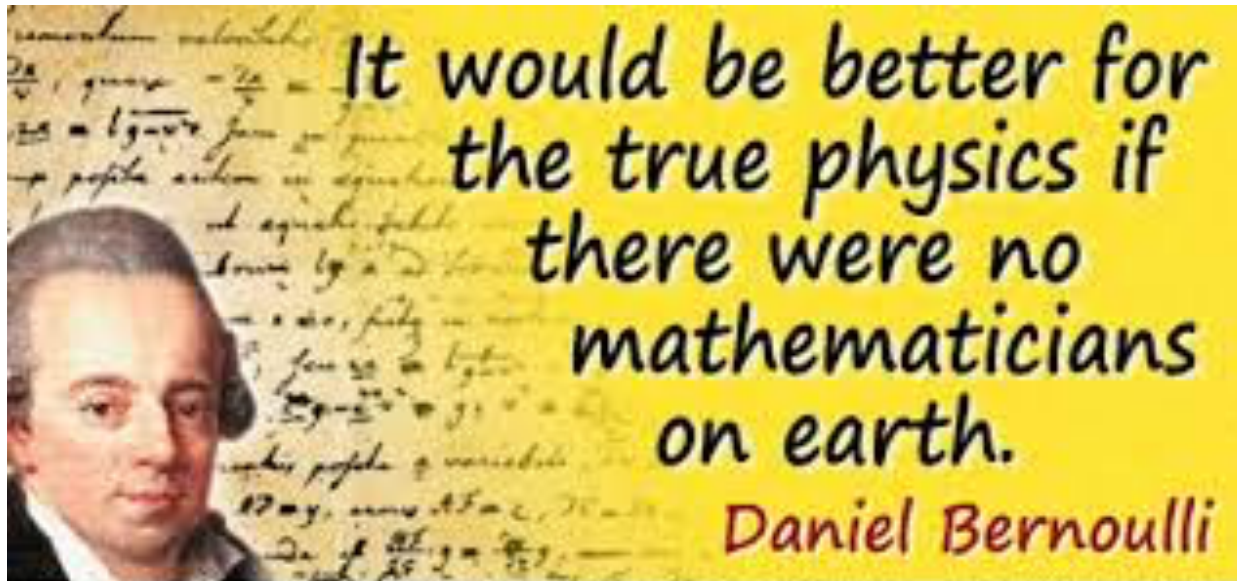


Se diminuirmos o volume, aumenta o número de colisões por segundo com o pistão, o que leva a um aumento da pressão: Bernoulli utilizou este argumento para deduzir a lei de Boyle (9.1.3). Deduziu também de seu modelo que, a pressão constante, o volume deveria crescer com a temperatura, antecipando em meio século a lei de Charles. Nesta dedução, escreveu: "... admite-se que o calor possa ser considerado como um crescente movimento interno das partículas", o que antecipa em um século o reconhecimento do calor como forma de energia.

# Gás = "bilhar" microscópico



Se diminuirmos o volume, aumenta o número de colisões por segundo com o pistão, o que leva a um aumento da pressão: Bernoulli utilizou este argumento para deduzir a lei de Boyle (9.1.3). Deduziu também de seu modelo que, a pressão constante, o volume deveria crescer com a temperatura, antecipando em meio século a lei de Charles. Nesta dedução, escreveu: "... admite-se que o calor possa ser considerado como um crescente movimento interno das partículas", o que antecipa em um século o reconhecimento do calor como forma de energia.



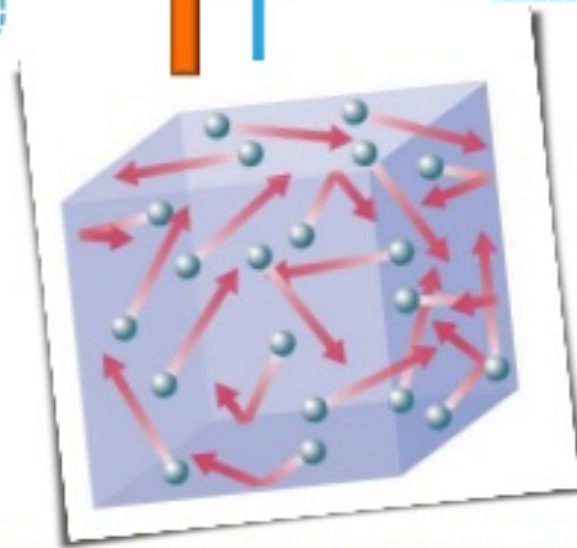
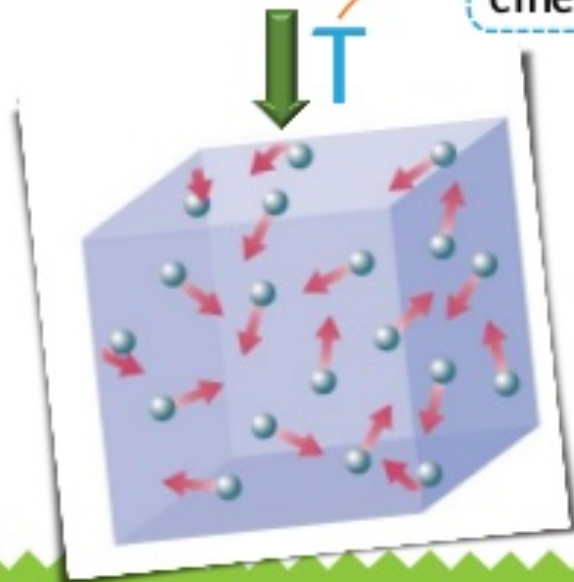
# Gás = "bilhar" microscópico

## Teoria Cinética dos Gases

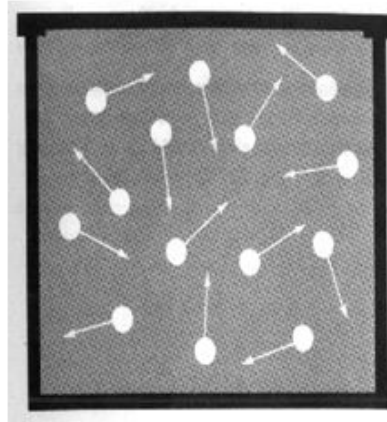
IV – A energia cinética das moléculas é proporcional à temperatura à qual está submetido o gás.

Menor energia cinética

Maior energia cinética



# TEORIA CINÉTICA DOS GASES



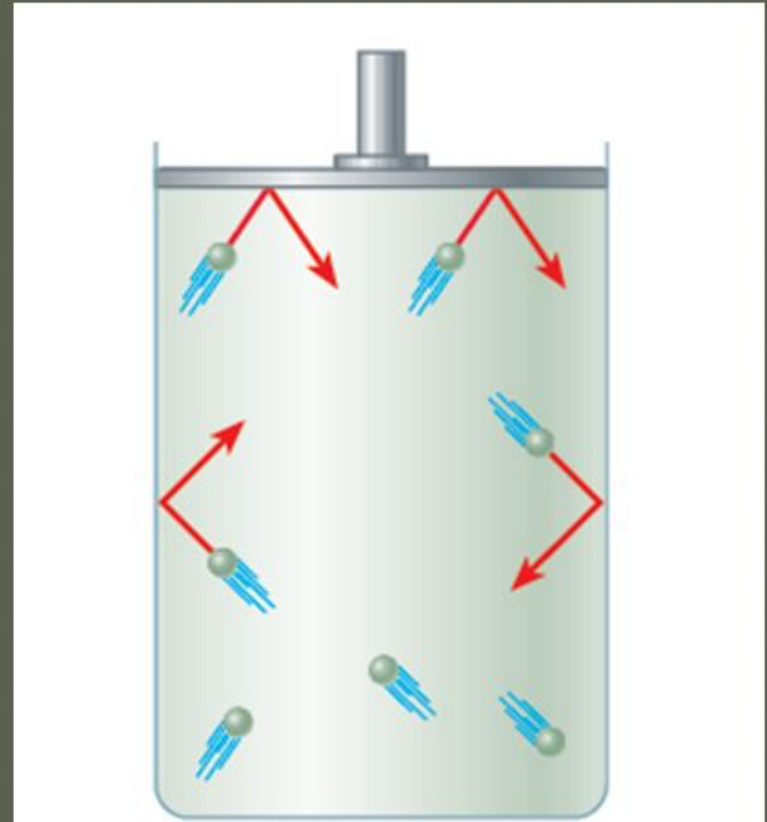
- I As moléculas de um gás estão em **contínuo movimento** e separadas por grandes espaços vazios.
- II O **movimento** das moléculas ocorre ao acaso e em **todas as direções e sentidos**.



# Teoria Cinética dos Gases

III As moléculas não exercem força umas sobre as outras, exceto quando colidem (elas realizam movimento retilíneo e uniforme).

IV As colisões das moléculas entre si e contra as paredes do recipiente que as contém são perfeitamente elásticas e de duração desprezível (conservação da energia cinética e da quantidade de movimento).



# Teoria Cinética da Pressão

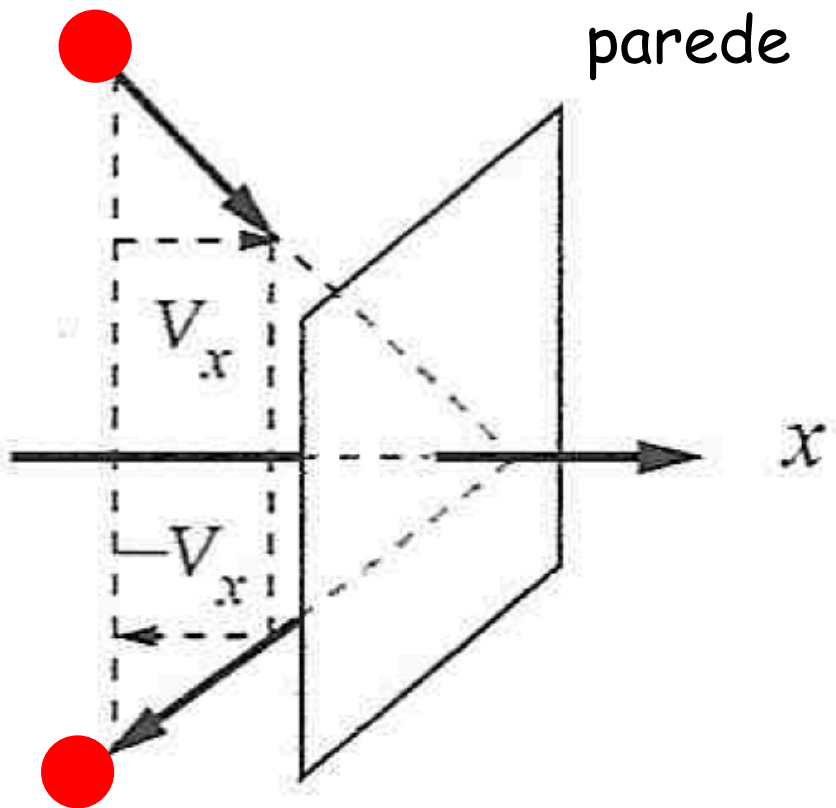
## Hipóteses básicas

Vamos considerar um gás homogêneo, de uma substância pura (por exemplo, hidrogênio ou vapor de água), contido num recipiente. As hipóteses básicas da teoria cinética dos gases são as seguintes:

- (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.*
- (3) *As moléculas estão em movimento constante em todas as direções.*
- (4) *As forças de interação entre as moléculas são de curto alcance, atuando somente durante as colisões.*
- (5) *Tanto as colisões entre as moléculas como as colisões entre elas e as paredes do recipiente são perfeitamente elásticas, ou seja, a energia cinética total se conserva*



molécula  
chegando

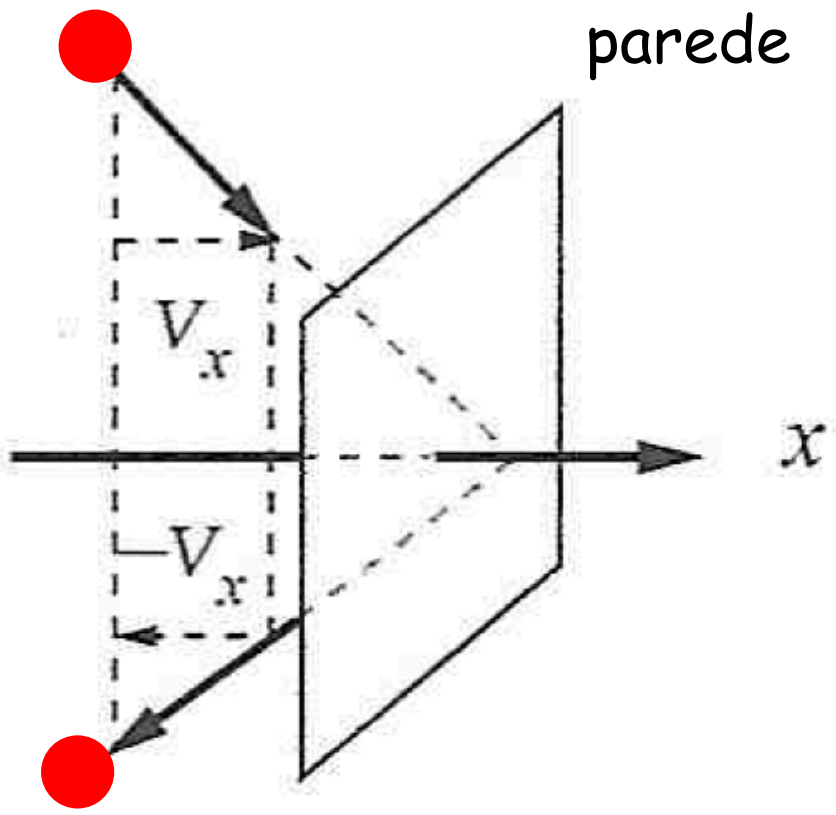


antes:

$$p_x = mv_x$$

molécula  
saindo

molécula  
chegando



parede

$x$

antes:

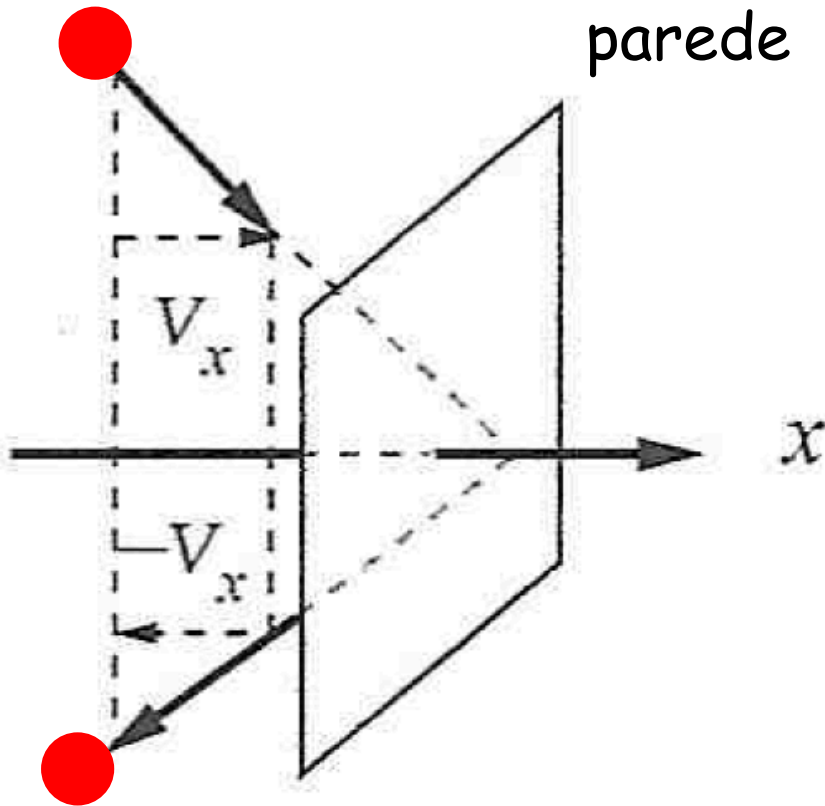
$$p_x = mv_x$$

depois:

$$p_x = -mv_x$$

molécula  
saindo

molécula  
chegando



molécula  
saindo

antes:

$$p_x = mv_x$$

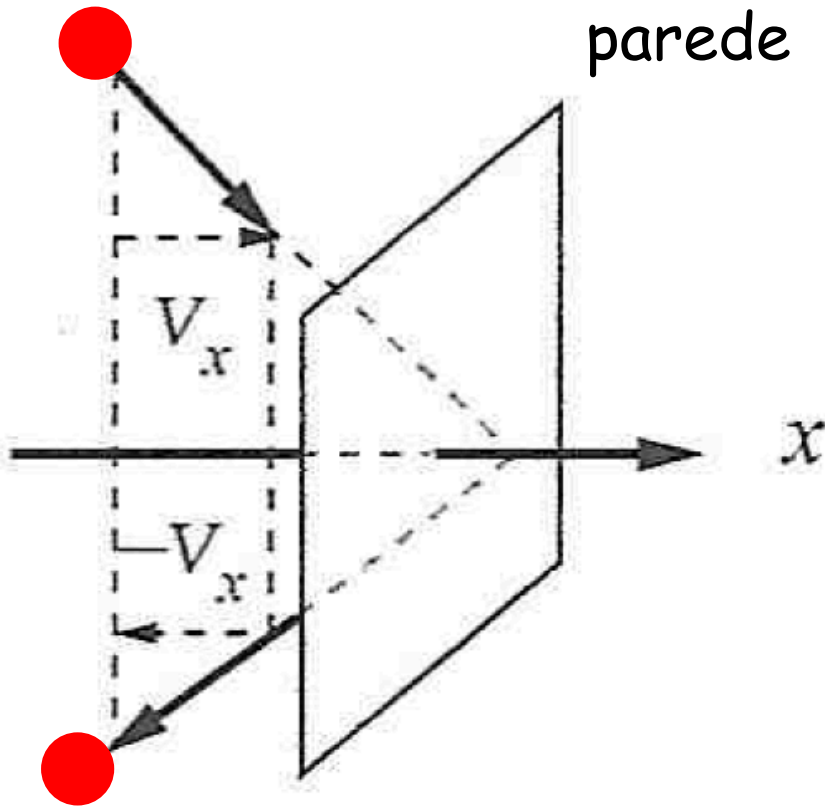
depois:

$$p_x = -mv_x$$

variação de momento:

$$\Delta p_x = -2mv_x$$

molécula  
chegando



molécula  
saindo

antes:

$$p_x = mv_x$$

depois:

$$p_x = -mv_x$$

variação de momento:

$$\Delta p_x = -2mv_x$$

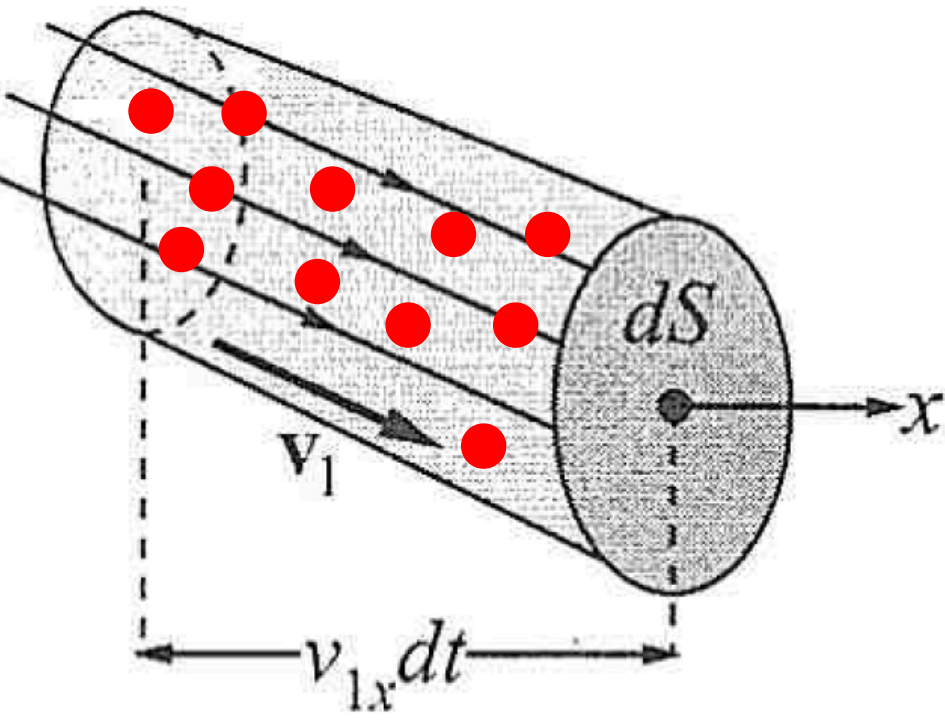
momento transferido:

$$\Delta p_x = 2mv_x$$

$v_1, v_2, v_3, \dots$  velocidades

$n_1, n_2, n_3, \dots$  número de partículas por unid. volume  
com velocidade  $v_1, v_2, v_3 \dots$

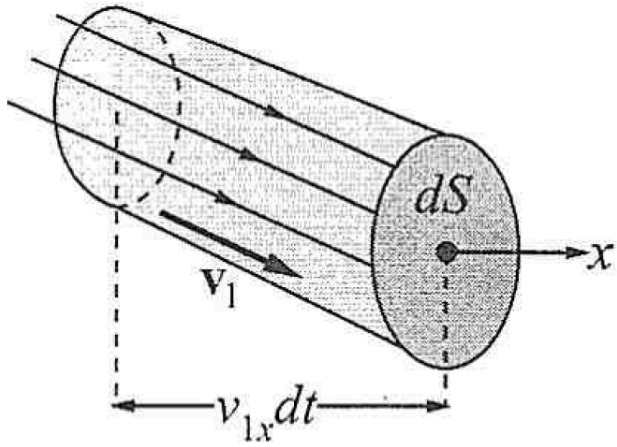
$\Delta n_1$  número total de partículas com velocidade  $v_1$   
que colide com a área delta  $S$



$$\Delta n_1 = n_1 v_{1x} \Delta t \Delta S$$

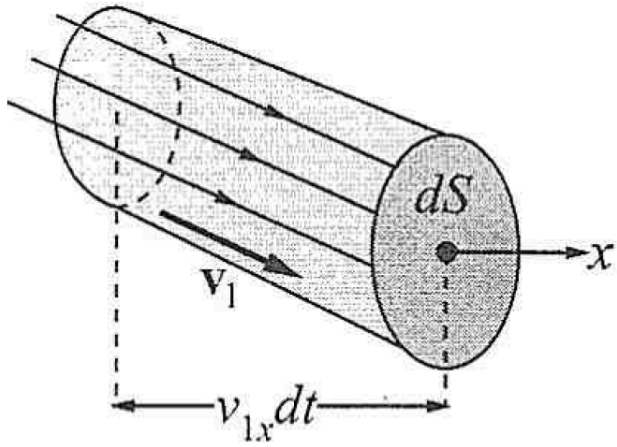
Momento total transferido por todas as partículas com  $v_1$

$$\Delta p_{1x} = \Delta n_1 2 m v_{1x}$$





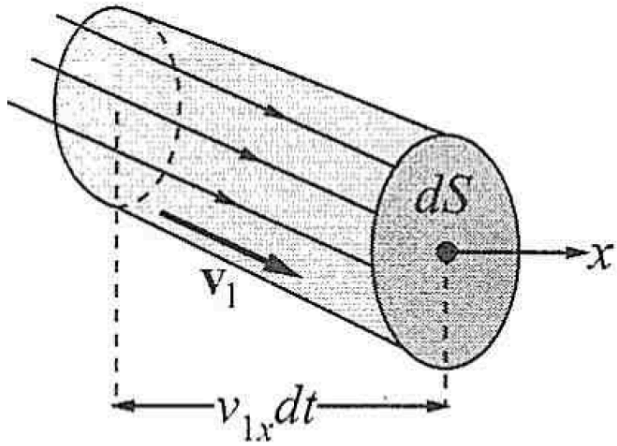
Momento total transferido por todas as partículas com  $v_1$



$$\Delta p_{1x} = \Delta n_1 2 m v_{1x}$$

$$\Delta n_1 = n_1 v_{1x} \Delta t \Delta S$$

Momento total transferido por todas as partículas com  $v_1$

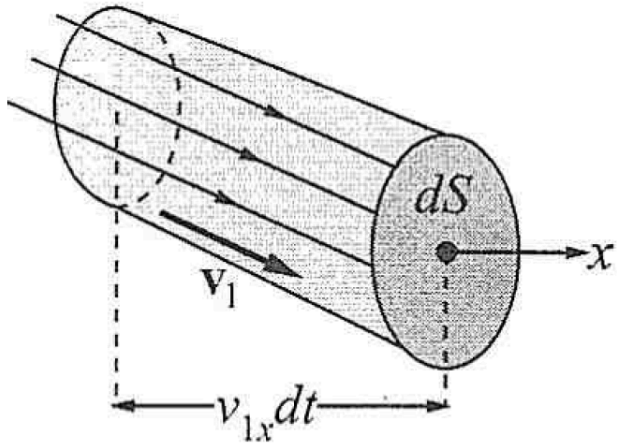


$$\Delta p_{1x} = \Delta n_1 2 m v_{1x}$$

$$\Delta n_1 = n_1 v_{1x} \Delta t \Delta S$$

$$\Delta p_{1x} = 2 m n_1 v_{1x}^2 \Delta t \Delta S$$

Momento total transferido por todas as partículas com  $v_1$



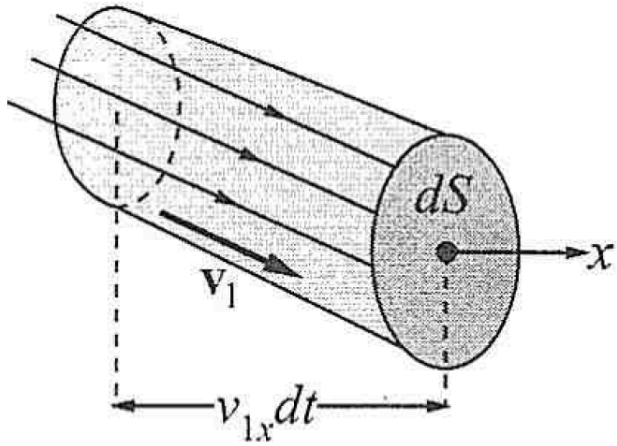
$$\Delta p_{1x} = \Delta n_1 2 m v_{1x}$$

$$\Delta n_1 = n_1 v_{1x} \Delta t \Delta S$$

$$\Delta p_{1x} = 2 m n_1 v_{1x}^2 \Delta t \Delta S$$

Força feita por todas as partículas com  $v_1$  :  $\Delta F_{1x} = \frac{\Delta p_{1x}}{\Delta t}$

Momento total transferido por todas as partículas com  $v_1$



$$\Delta p_{1x} = \Delta n_1 2 m v_{1x}$$

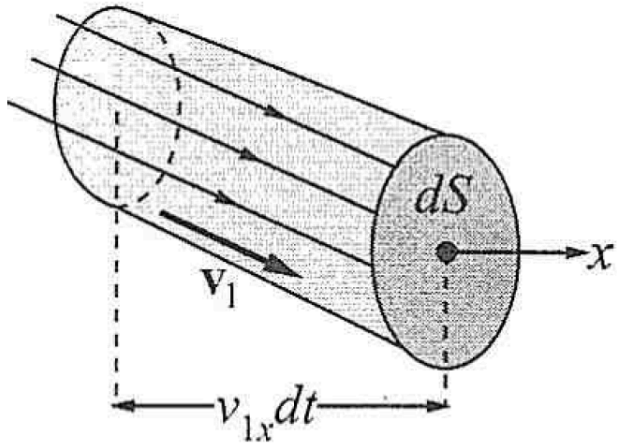
$$\Delta n_1 = n_1 v_{1x} \Delta t \Delta S$$

$$\Delta p_{1x} = 2 m n_1 v_{1x}^2 \Delta t \Delta S$$

Força feita por todas as partículas com  $v_1$  :  $\Delta F_{1x} = \frac{\Delta p_{1x}}{\Delta t}$

Pressão feita por todas as partículas c  $v_1$  :  $P_1 = \frac{\Delta F_{1x}}{\Delta S}$

Momento total transferido por todas as partículas com  $v_1$



$$\Delta p_{1x} = \Delta n_1 2 m v_{1x}$$

$$\Delta n_1 = n_1 v_{1x} \Delta t \Delta S$$

$$\Delta p_{1x} = 2 m n_1 v_{1x}^2 \Delta t \Delta S$$

Força feita por todas as partículas com  $v_1$  :  $\Delta F_{1x} = \frac{\Delta p_{1x}}{\Delta t}$

Pressão feita por todas as partículas c  $v_1$  :  $P_1 = \frac{\Delta F_{1x}}{\Delta S}$

$$P_1 = 2 m n_1 v_{1X}^2$$

Pressão total feita por todas as partículas com  $v_1, v_2, v_3, \dots$

$$P = 2m \sum_{i, v_i > 0} n_i v_{ix}^2 \quad \longrightarrow \quad P = m \sum_i n_i v_{ix}^2$$

Pressão total feita por todas as partículas com  $v_1, v_2, v_3, \dots$

$$P = 2m \sum_{i, v_i > 0} n_i v_{ix}^2 \quad \longrightarrow \quad P = m \sum_i n_i v_{ix}^2$$

Velocidade quadrática média na direção x:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{n_1 v_{1x}^2 + n_2 v_{2x}^2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i}$$

Pressão total feita por todas as partículas com  $v_1, v_2, v_3, \dots$

$$P = 2m \sum_{i, v_i > 0} n_i v_{ix}^2 \quad \longrightarrow \quad P = m \sum_i n_i v_{ix}^2$$

Velocidade quadrática média na direção x:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{n_1 v_{1x}^2 + n_2 v_{2x}^2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i}$$

$$P = n m \langle v_x^2 \rangle \quad \sum_i n_i = n$$



o gás é isotrópico :  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

o gás é isotrópico :  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

$$\frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

o gás é isotrópico :  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

$$\frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

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

o gás é isotrópico :  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

$$\frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

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

$$P = n m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle$$

o gás é isotrópico :  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

$$\frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

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

$$P = n m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} n m \langle v^2 \rangle = \frac{\langle K \rangle}{V}$$

o gás é isotrópico :  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

$$\frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

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

$$P = n m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} n m \langle v^2 \rangle = \frac{\langle K \rangle}{V}$$

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

# Teoria Cinética da Pressão

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

# Teoria Cinética da Pressão

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

$$\rho = n m \quad \text{densidade} = \text{massa por volume}$$



# Teoria Cinética da Pressão

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

$$\rho = n m \quad \text{densidade} = \text{massa por volume}$$

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

# Teoria Cinética da Pressão

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

$$\rho = n m \quad \text{densidade} = \text{massa por volume}$$

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

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

# Teoria Cinética da Pressão

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

$$\rho = n m \quad \text{densidade} = \text{massa por volume}$$

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

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$



Como  $P$  e  $\rho$  são grandezas macroscópicas, podemos utilizar esta relação para calcular a velocidade. Por exemplo: nas condições NTP ( $T = 273\text{K}$ ,  $P = 1 \text{ atm} = 1,01 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ), a densidade do oxigênio é  $\rho \approx 1,43 \text{ kg/m}^3$ , de modo que a (11.3.16) dá

$$v_{\text{qm}}(\text{O}_2, \text{NTP}) \approx 461 \text{ m/s}$$

Mais rápido  
do que o som ?



# Equação de estado

Gás de moléculas monoatômicas

$$U = \langle K \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$$

Um mol:  $N = N_0$  (Avogadro)

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

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

## Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

## Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \longrightarrow \quad dQ = T dS$$

## Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \longrightarrow \quad dQ = T dS$$

$$dQ = dU + p dV$$



## Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \longrightarrow \quad dQ = T dS$$

$$dQ = dU + p dV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

## Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \longrightarrow \quad dQ = T dS$$

$$dQ = dU + p dV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = C_V dT \quad (1 \text{ mol}) \\ P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \end{array} \right.$$

## Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \longrightarrow \quad dQ = T dS$$

$$dQ = dU + p dV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = C_V dT \quad (1 \text{ mol}) \\ P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \end{array} \right. \quad \longrightarrow \quad dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{2}{3} \frac{U}{V} \frac{dV}{T}$$

$$\left\{ dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{2U}{3V} \frac{dV}{T} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{2U}{3V} \frac{dV}{T} \\ dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{2U}{3V} \frac{dV}{T} \\ dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \end{array} \right. \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_V}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U}{VT} \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{2U}{3V} \frac{dV}{T} \\ dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \end{array} \right. \longrightarrow \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_V}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U}{VT} \end{array}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{C_V(T)}{T} \right) = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{2U}{3V} \frac{dV}{T} \\ dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \end{array} \right. \longrightarrow \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_V}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U}{VT} \end{array}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{C_V(T)}{T} \right) = 0$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{2}{3} \frac{U(T)}{T} \right)$$



$$\left\{ \begin{array}{l} dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{2U}{3V} \frac{dV}{T} \\ dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \end{array} \right. \longrightarrow \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_V}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U}{VT} \end{array}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{C_V(T)}{T} \right) = 0$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{2}{3} \frac{U(T)}{T} \right)$$

$$\frac{2}{3} \frac{U}{T} = R$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{2U}{3V} \frac{dV}{T} \\ dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \end{array} \right. \longrightarrow \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_V}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{2U}{3VT} \end{array}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{C_V(T)}{T} \right) = 0$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{2U(T)}{3T} \right)$$

$$\frac{2U}{3T} = R$$



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

R é constante

$$U = \langle K \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$$

$$U = \langle K \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$$

$$\langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

$$U = \langle K \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$$

$$\langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

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

$$U = \langle K \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$$

$$\langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

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

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle K \rangle_{mol}}{V} = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \frac{3}{2} RT$$

$$U = \langle K \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$$

$$\langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

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

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle K \rangle_{mol}}{V} = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \frac{3}{2} RT$$

$$PV = RT$$

$$U = \langle K \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$$

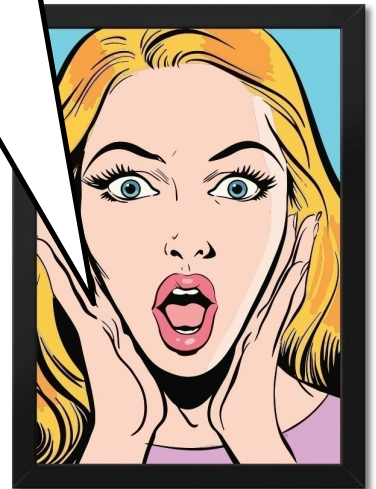
$$\langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

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

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle K \rangle_{mol}}{V} = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \frac{3}{2} RT$$

A equação de estado  
pode ser deduzida !

$$PV = RT$$





# Temperatura e energia cinética

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle \\ U = \frac{3}{2} RT \end{array} \right.$$

# Temperatura e energia cinética

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle \\ U = \frac{3}{2} RT \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T$$

# Temperatura e energia cinética

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle \\ U = \frac{3}{2} RT \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T$$

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

# Temperatura e energia cinética

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle \\ U = \frac{3}{2} RT \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T$$

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

$$k = \frac{R}{N_0} \quad \text{constante de Boltzmann}$$

# Temperatura e energia cinética

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \langle K \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 m \langle v^2 \rangle \\ U = \frac{3}{2} RT \end{array} \right.$$

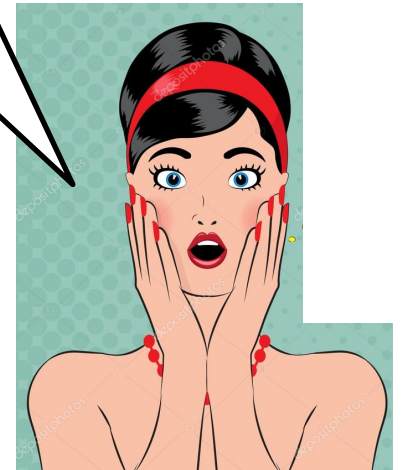
$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T$$

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

$$k = \frac{R}{N_0}$$

constante de Boltzmann

temperatura é  
energia cinética!



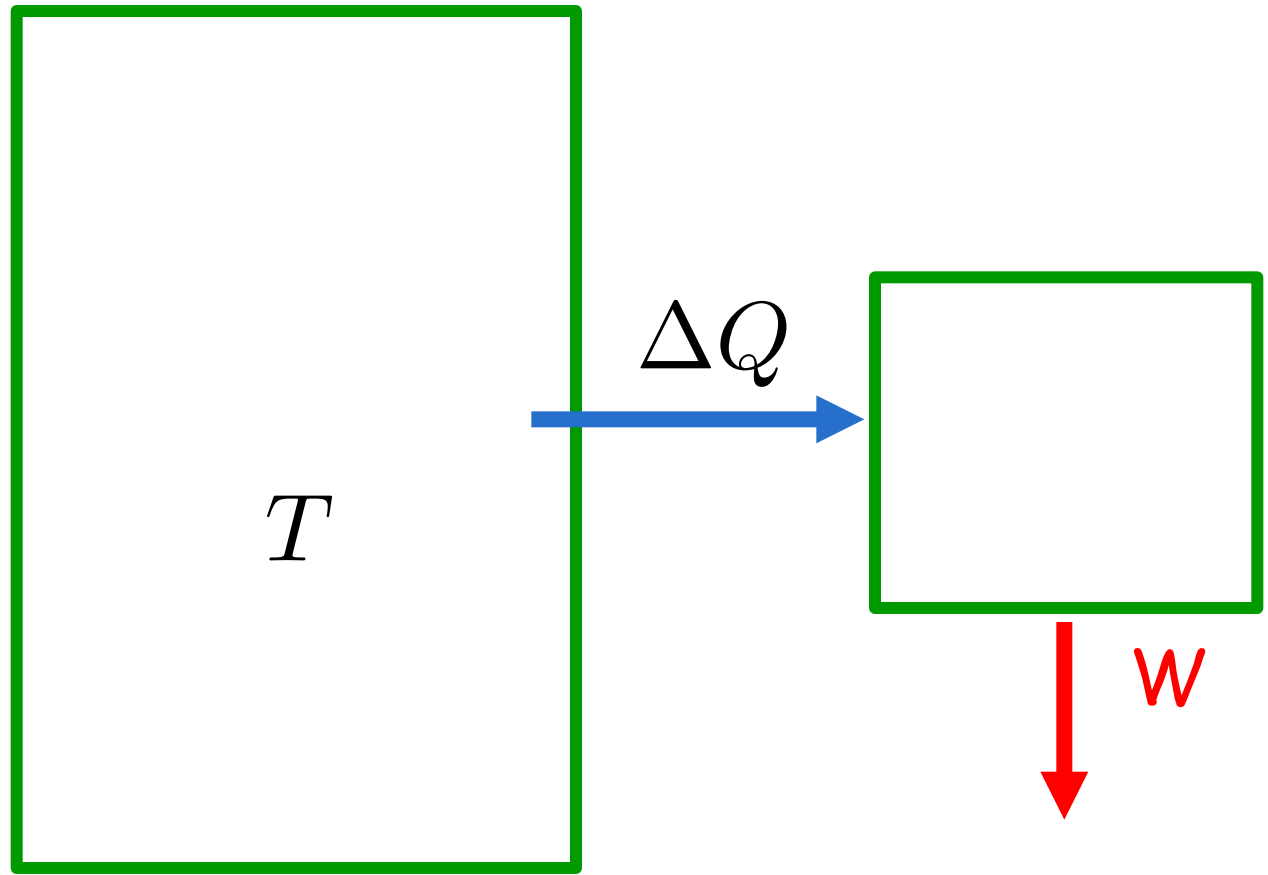
## Constante de Boltzmann

$$k = \frac{8,314 \text{ J / mol K}}{6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas / mol}}$$

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J / molécula K}$$

# Fim





$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T} < 0$$









