

Física II

4302112

Lucy V. C. Assali

Escritório: Edifício Alessandro Volta, Bloco C, sala 210.

Fone: 3091-7041

e-mail: lassali@if.usp.br

Teoria Cinética dos Gases

Teoria Atômica da Matéria

1. **Hipótese atômica na antiguidade:** ideia de “elementos primordiais” que comporiam a matéria $\Rightarrow$ matéria constituída de minúsculas partículas, indestrutíveis $\Rightarrow$ ÁTOMOS.
2. **Conceito dos quatro elementos primordiais:** Água, Terra, Fogo, Ar (até séc. 17)
3. **Conceito de elemento químico:** é caracterizado pelo número atômico.
4. **As leis das proporções definidas (Proust) e das proporções múltiplas (Dalton):**
 $\Rightarrow$ Dois ou mais elementos se combinam para formar um composto, essa combinação sempre se dá em proporções bem definidas de peso.
 $\Rightarrow$ Quando o mesmo par de elementos pode dar origem a mais de um composto, os pesos de um deles que se combinam com um peso fixo do outro para formar compostos diferentes estão entre si em razões dadas por números inteiros pequenos
5. **A lei das proporções volumétricas (Gay-Lussac):** Os volumes de gases que se combinam em igualdade de condições de temperatura e pressão guardam entre si proporções simples, dadas por números inteiros pequenos.
6. **A hipótese de Avogadro:** (i) As partículas constituintes de um gás simples não são necessariamente formadas por um único átomo, mas podem conter um certo número de átomos ligados entre si; (ii) Nas mesmas condições de temperatura e pressão, volumes iguais de todos os gases contém o mesmo número de partículas.

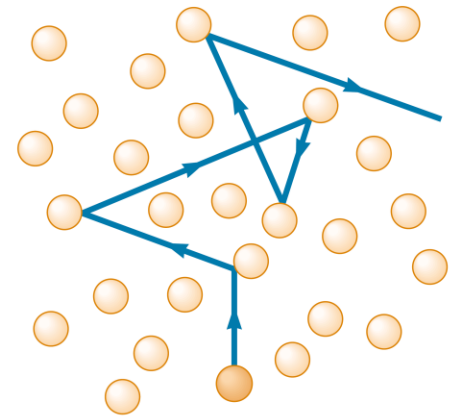
Teoria Cinética dos Gases: Modelo Molecular de um Gás Ideal

Para desenvolver um modelo molecular microscópico para descrever um gás ideal, contido em um recipiente, faremos as seguintes hipóteses, as quais são a base da teoria cinética dos gases:

1. O gás é considerado uma substância pura, ou seja, todas as moléculas de um gás são idênticas.
2. O gás é constituído por um número extremamente grande de moléculas idênticas (número de Avogadro: $N_0 = 6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol).
3. O tamanho de uma molécula de gás é desprezível comparada com a distância média entre as moléculas $\Rightarrow$ as moléculas ocupam uma fração pequena do volume ocupado pelo gás.
4. As moléculas do gás obedecem as leis de movimento de Newton, estão em movimento constante em todas as direções (capacidade ilimitada de expansão), ocorrendo colisões entre elas e com as paredes do recipiente.
5. As colisões entre as moléculas são perfeitamente elásticas, assim como entre as moléculas e a parede do recipiente que as contém, ou seja, tanto a energia cinética quanto o momento linear são constantes (se conservam).

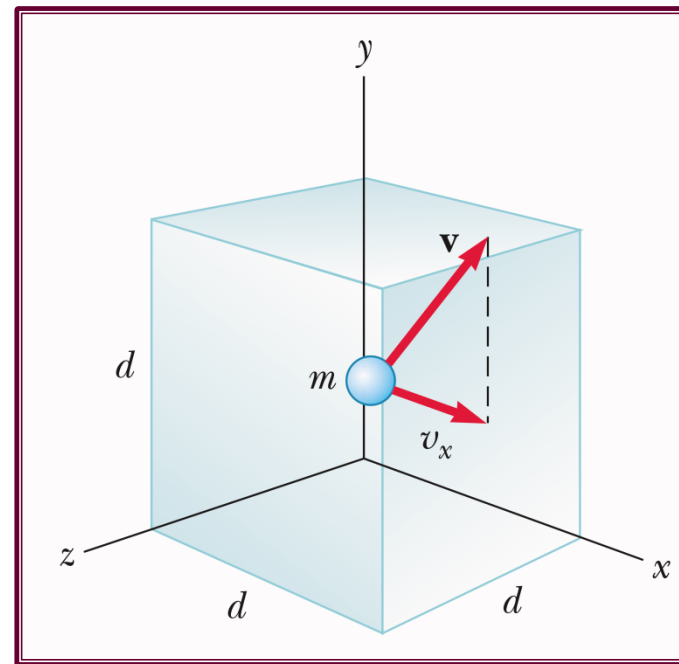
Teoria Cinética dos Gases: Modelo Molecular de um Gás Ideal

6. As forças entre as moléculas são desprezíveis, exceto durante as colisões, pois as forças entre as moléculas são de curto alcance (muito menor que o espaçamento médio entre elas).
7. Devido às colisões as direções das velocidades se distribuem ao acaso, ou seja, uniformemente (qualquer molécula pode se mover em qualquer direção com igual probabilidade: isotropia da distribuição de velocidades). Podemos imaginar as moléculas como esferas rígidas, impenetráveis (bolas de bilhar) e, como a duração de cada processo de colisão é desprezível, comparado com o intervalo de tempo médio entre duas colisões consecutivas, uma molécula se move como uma partícula livre, em movimento retilíneo e uniforme, descrevendo uma trajetória em ziguezague.



Teoria Cinética da Pressão: pressão exercida por um gás nas paredes do recipiente

Vamos derivar uma expressão para a pressão de um gás ideal consistindo de N moléculas em um recipiente de volume V . Para isso vamos considerar uma caixa cúbica de aresta d contendo este gás ideal, onde a molécula mostrada na figura tem massa m , move-se com velocidade $\mathbf{v}$ e colide com a parede direita da caixa. As componentes da velocidade são v_x, v_y, v_z . Como as colisões são elásticas, depois de a molécula colidir com a parede, a componente x da velocidade muda de sentido, enquanto que as componentes y e z permanecem inalteradas.



Teoria Cinética da Pressão

O efeito da colisão de uma molécula com a parede é inverter o sentido da componente da velocidade perpendicular à parede. A variação do momento de uma molécula, na direção x , é $\Delta p_x = p_f - p_i = -mv_x - mv_x = -2mv_x$. Pela lei de conservação do momento, o momento transferido à parede pela colisão é

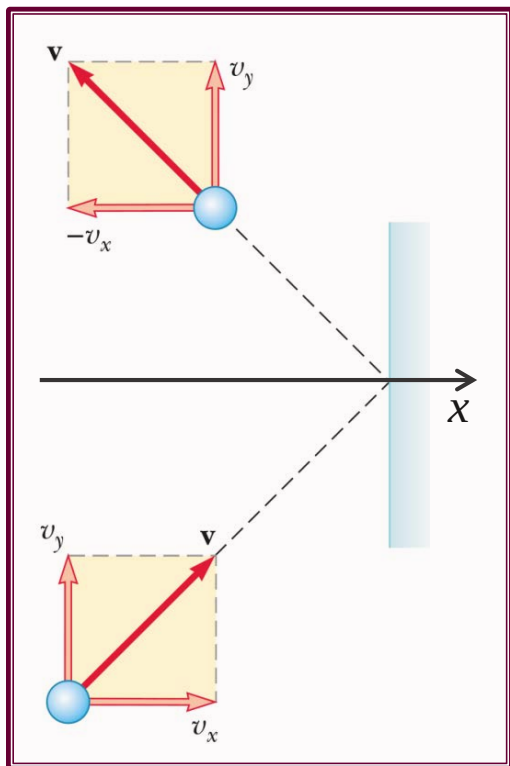
$$\Delta p_x = 2mv_x$$

se F_1 é a magnitude da força média exercida sobre a parede, pela molécula, no intervalo de tempo Δt , então

$$F_1 \Delta t = \Delta p_x = 2mv_x$$

Para que uma mesma molécula colida duas vezes com a mesma parede, é necessário que ela se desloque, no intervalo de tempo Δt , uma distância $2d$, e temos que

$$\Delta t = \frac{2d}{v_x} \Rightarrow F_1 = \frac{2mv_x}{2d/v_x} = \frac{mv_x^2}{d}$$



Teoria Cinética da Pressão

A força total exercida sobre a parede, por todas as moléculas do gás, é encontrada somando-se as contribuições das forças individuais das N moléculas:

$$F = \frac{m}{d} \left[v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + v_{x_3}^2 + \dots + v_{x_N}^2 \right] = \frac{N m}{d} \langle v_x^2 \rangle$$

valor médio da velocidade ao quadrado,
na direção x , para N moléculas

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + v_{x_3}^2 + \dots + v_{x_N}^2}{N}$$

Escrevendo a velocidade das moléculas do gás em termos de suas componentes cartesianas e levando em consideração a isotropia da distribuição de velocidades, temos que

$$\begin{cases} v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \longrightarrow \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \\ \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \longrightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \end{cases}$$

Teoria Cinética da Pressão

A força total exercida sobre a parede, por todas as moléculas do gás, é

$$F = \frac{N}{3} \left[\frac{m \langle v^2 \rangle}{d} \right]$$

Essa expressão nos permite encontrar a pressão total exercida sobre a parede do recipiente:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{F}{d^2} = \frac{1}{3} \left[\frac{N}{V} \right] m \langle v^2 \rangle$$

número de moléculas
por unidade de volume

$$P = \frac{2}{3} \left[\frac{N}{V} \right] \left[\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right]$$

energia cinética translacio-
nal média da molécula

Este resultado relaciona a pressão, que é uma quantidade em escala macroscópica, com o valor médio da velocidade das moléculas, que é uma quantidade em escala microscópica, estabelecendo uma ligação entre o mundo atômico e o mundo macroscópico.

Interpretação Molecular da Temperatura

$$P = \frac{2}{3} \left[\frac{N}{V} \right] \left[\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right] \implies PV = \frac{2}{3} N \left[\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right] \overset{\text{Gás ideal}}{=} nRT$$

$n \downarrow = \frac{m}{M}$

onde M é a massa molar da substância expressa em unidades de g/mol. Por exemplo, a massa molar do gás oxigênio é $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$ e a massa de um mol de oxigênio é 32 g. O número total N de moléculas pode ser escrito em função de n e do número de Avogadro N_0 ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol) de modo que $n = N/N_0$. Definindo

$$k \equiv k_B = \frac{R}{N_0} = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{molécula K}} \implies \text{constante de Boltzmann}$$

$$\boxed{\frac{2}{3} N \left[\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right] = NkT \implies \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT}$$

Interpretação Molecular da Temperatura

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



Esta equação fornece uma interpretação microscópica da temperatura absoluta: a energia cinética média de translação das moléculas é $3/2 kT$ e, por isso, é também chamada de energia de agitação térmica. Podemos, ainda, concluir que a energia cinética média de translação das moléculas de um gás é função apenas da temperatura.

Como temos que $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \longrightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ então

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k T, \quad \text{assim como} \quad \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} k T \quad \text{e} \quad \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} k T$$

Este resultado demonstra a equipartição da energia cinética de translação das moléculas à mesma temperatura: cada grau de liberdade translacional contribui com a mesma quantidade de energia para o gás $\Rightarrow 1/2 kT$

A Lei dos Gases Perfeitos:

Temperatura e Energia Cinética Média

Exemplo: Qual é a energia cinética média, por molécula, à temperatura ambiente?

Tomando $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C} = 295\text{ K}$, temos que a energia de agitação térmica é

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T = \frac{3}{2} (1,38 \times 10^{-23})(295) = 6,11 \times 10^{-21} \text{ J} = 0,04 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ eV} = 1,612 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Rightarrow k T = \frac{1}{40} = 0,025 \text{ eV} \text{ para } T = 295\text{K}$$

Teorema da Equipartição da Energia

A energia cinética translacional total de um gás contendo N moléculas é simplesmente a energia cinética média, por molécula, multiplicada por N

$$E_{\text{trans}} = N \left[\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right] = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} N R T \longrightarrow \text{energia interna } U(T)$$

Teorema da Equipartição da Energia: *cada grau de liberdade contribui com $1/2 kT$ para a energia do gás*

A magnitude média da velocidade das moléculas, dada pela velocidade quadrática média, pode ser obtida de

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3 k T}{m}}$$

Este resultado demonstra que, à mesma temperatura, moléculas mais pesadas se movem, em média, mais lentamente do que moléculas mais leves.

Calores Específicos e Equipartição de Energia

1. Gás Ideal Monoatômico

A capacidade molar a volume constante (calor específico por mol) de um gás ideal é

$$C_V = \frac{dU_{\text{mol}}}{dT} \text{ e como } U(T) = \frac{3}{2} RT, \text{ então}$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (\text{gás monoatômico})$$

$$\text{Como } C_P = C_V + R \text{ e } \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$C_P = \frac{5}{2} R \text{ e } \gamma = \frac{5}{3} \quad (\text{gás monoatômico})$$

Utilizando $R = 8,33 \text{ J/(mol K)} \Rightarrow C_V = 12,5 \text{ J/(mol K)}$ e $C_P = 20,8 \text{ J/(mol K)}$, enquanto $\gamma = 1,67$

Calores Específicos e Equipartição de Energia

Capacidade molar ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$) para $T = 300\text{K}$, exceto para a água

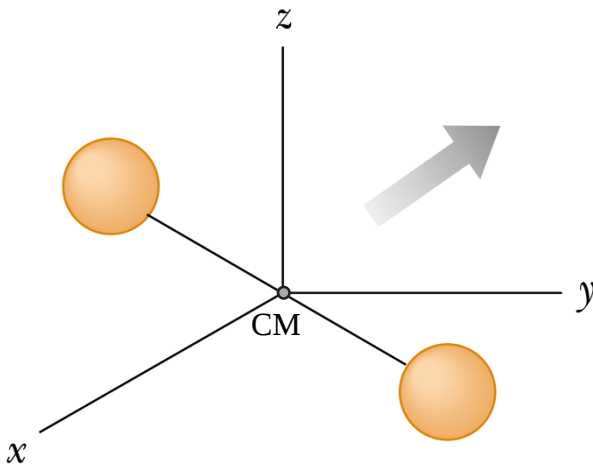
Substância	C_P	C_V	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$	
Gases Monoatômicos					
He	20,8	12,5	8,33	1,67	teoria em excelente acordo com valores experimentais $\Rightarrow$ <u>só</u> <u>energia cinética de</u> <u>translação</u>
Ar	20,8	12,5	8,33	1,67	
Ne	20,8	12,7	8,12	1,64	
Kr	20,8	12,3	8,49	1,69	
Gases Diatômicos					
H ₂	28,8	20,4	8,33	1,41	?
N ₂	29,1	20,8	8,33	1,40	
O ₂	29,4	21,1	8,33	1,40	
CO	29,3	21,0	8,33	1,40	
Cl ₂	34,7	25,7	8,96	1,35	
Gases Poliatômicos					
CO ₂	37,0	28,5	8,50	1,30	?
SO ₂	40,4	31,4	9,00	1,29	
H ₂ O	35,4	27,0	8,37	1,30	
CH ₄	35,5	27,1	8,41	1,31	

Calores Específicos e Equipartição de Energia

2. Teorema da Equipartição de Energia

Como observado, para gases poliatômicos $C_V > 3R/2$ e $\gamma < 1,67$, indicando que a estrutura interna das moléculas deve contribuir para o calor específico molar, ou seja, além da energia cinética de translação devemos considerar as energias de rotação e vibração das moléculas, pois os movimentos (internos) de rotação e vibração das moléculas podem ser ativados pelas colisões.

Moléculas diatômicas:

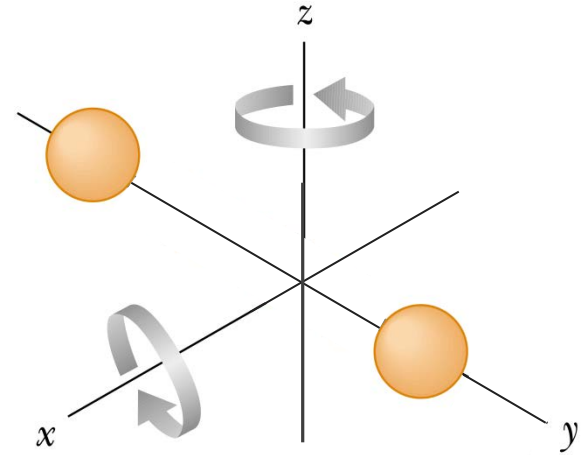


Movimento de translação: O centro de massa da molécula pode transladar nas três direções: x , y e z (três graus de liberdade) $\Rightarrow$ energia cinética de translação da molécula

$$\tau_{\text{trans}} = \frac{1}{2} M \vec{v}_{\text{CM}}^2 = \frac{1}{2} M \left(\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2 \right)$$

Calores Específicos e Equipartição de Energia

Movimento de rotação: Se a distância entre os átomos da molécula permanece fixa, a molécula se comporta como um haltere e ela pode ter movimento de rotação em torno dos dois eixos perpendiculares, pois podemos desprezar a rotação em torno do seu próprio eixo, uma vez que o momento de inércia I_y e a energia rotacional em torno desse eixo são desprezíveis quando comparados com aqueles em torno dos eixos x e z (se os átomos forem tratados como partículas puntiformes então temos que I_y é nulo). Estes dois graus de liberdade internos devem ser associados a energia cinética de rotação da molécula:



$$\tau_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$$

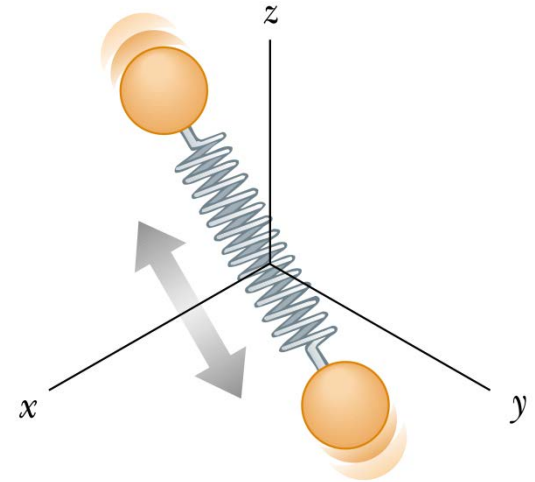
Calores Específicos e Equipartição de Energia

Movimento de vibração: Em geral, a distância interatômica pode variar e um modelo bastante bom para descrever os movimentos vibratórios da molécula é supor que os átomos estão conectados por molas, descrevendo o sistema como um OHS, para pequenos deslocamentos em torno da distância de equilíbrio r . Desse modo, existem dois graus de liberdade internos que estão associados a energia cinética e a energia potencial de vibração da molécula:

$$E_{\text{vib}} = \tau_{\text{vib}} + U_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} K r^2$$

$\mu \Rightarrow$ massa reduzida

$K \Rightarrow$ constante de força associada à vibração



Obs.: Todas as contribuições à energia das moléculas são funções quadráticas de velocidades e coordenadas (lineares ou angulares).

Calores Específicos e Equipartição de Energia

Teorema da Equipartição de Energia: É um teorema fundamental da mecânica estatística clássica e mostra que em uma situação de equilíbrio térmico a temperatura T , a energia média, do sistema, associada à cada termo quadrático na expressão da energia total (cada grau de liberdade) é igual à $\frac{1}{2}kT$ por molécula. Assim, para um gás composto por moléculas diatômicas temos

$$\langle \tau_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} M \langle \dot{X}^2 \rangle + \frac{1}{2} M \langle \dot{Y}^2 \rangle + \frac{1}{2} M \langle \dot{Z}^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

$$\langle \tau_{\text{rot}} \rangle = \frac{1}{2} I_x \langle \omega_x^2 \rangle + \frac{1}{2} I_z \langle \omega_z^2 \rangle = k T$$

$$\langle E_{\text{vib}} \rangle = \langle \tau_{\text{vib}} \rangle + \langle U_{\text{vib}} \rangle = \frac{1}{2} \mu \langle \dot{r}^2 \rangle + \frac{1}{2} K \langle r^2 \rangle = k T$$

Calores Específicos e Equipartição de Energia

⇒ Utilizando o modelo do haltere rígido para descrever um gás composto por moléculas diatômicas (sem vibrações) temos

$$C_V = \frac{5}{2} R = 20,8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$C_P = \frac{7}{2} R = 29,1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

⇒ Levando em consideração a possibilidade de vibração, temos para um gás composto por moléculas diatômicas

$$C_V = \frac{7}{2} R = 29,1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$C_P = \frac{9}{2} R = 37,4 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\gamma = \frac{9}{7} = 1,29$$

⇒ Para um gás composto por moléculas poliatômicas, tratando-as como um corpo rígido, existem 6 graus de liberdade (3 translacionais e 3 rotacionais), levando à

$$C_V \geq 3 R \quad C_P \geq 4 R \quad \gamma \leq \frac{4}{3}$$

Neste caso existem diversos modos normais de vibração que devem ser levados em conta

Calores Específicos e Equipartição de Energia

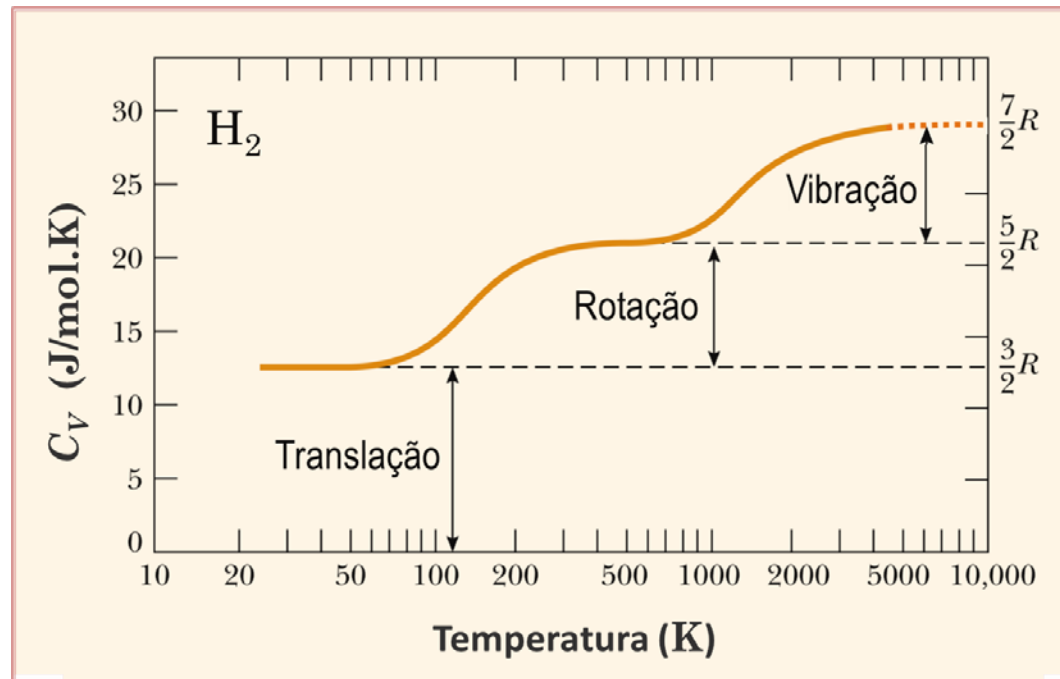
Capacidade molar ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$) para $T = 300\text{K}$

Gases Diatômicos	C_P	C_V	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$	$(C_P - C_V)/R$
H ₂	28,8	20,4	8,33	1,41	1,00
N ₂	29,1	20,8	8,33	1,40	1,01
O ₂	29,4	21,1	8,33	1,40	1,00
CO	29,3	21,0	8,33	1,40	1,00
Cl ₂	34,7	25,7	8,96	1,35	1,08

Podemos perceber que para os gases H₂, N₂, O₂ e CO os valores experimentais estão de acordo com o modelo do haltere rígido (sem vibrações). Já para o Cl₂ os valores experimentais são intermediários, indicando que, além da rotação, a molécula do gás também deve vibrar, mas sem atingir mais um grau de liberdade. Os valores da tabela são todos à temperatura ambiente e, enquanto o gás se comportar como ideal, deveriam ser independentes da temperatura. A experiência mostra que isto não acontece. Vamos analisar o gráfico de C_V em função da temperatura para o H₂ sabendo que ele se liquefaz a $T = 20\text{ K}$.

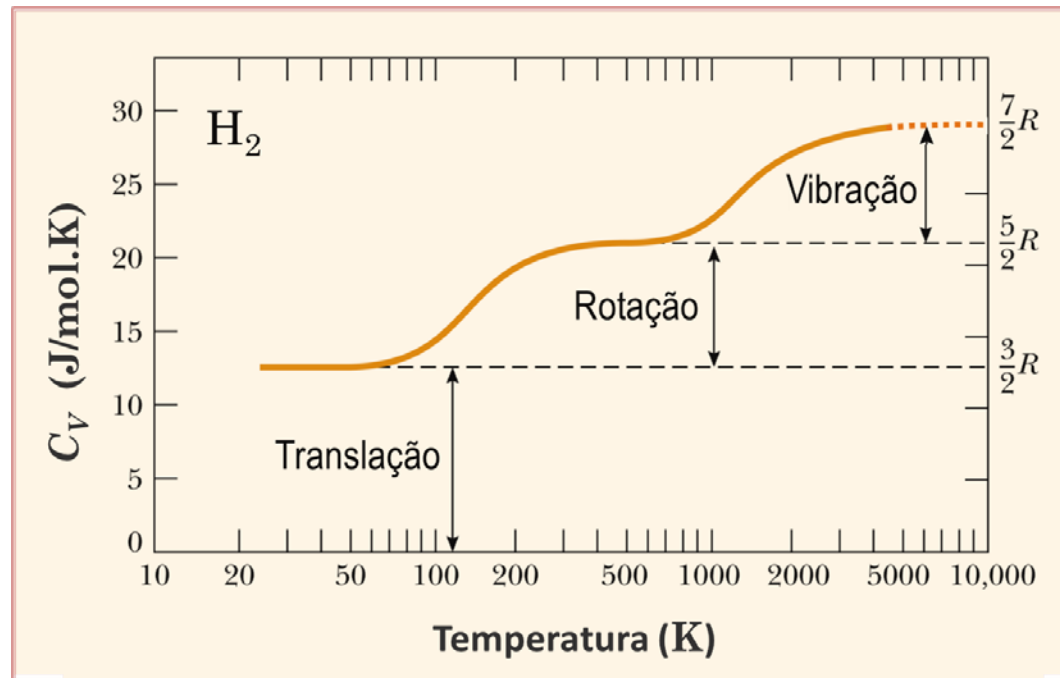
Calores Específicos e Equipartição de Energia

Para $T \lesssim 100\text{K}$, $C_V/R = 3/2$, à temperatura ambiente $C_V/R = 5/2$ e acima de 3200K (quando o hidrogênio se dissocia) $C_V/R \rightarrow 7/2$. É como se as moléculas de H_2 pudessem girar e vibrar a temperaturas elevadas e as vibrações passassem a ficar “congeladas” para temperaturas abaixo de $\approx 900\text{K}$. Abaixo de $\approx 100\text{K}$ as rotações também se “congelam” e as moléculas se comportam como um ponto material. Este comportamento, inteiramente incompreensível pelas leis da mecânica clássica, é chamado de congelamento dos graus de liberdade e é observado para outros gases.



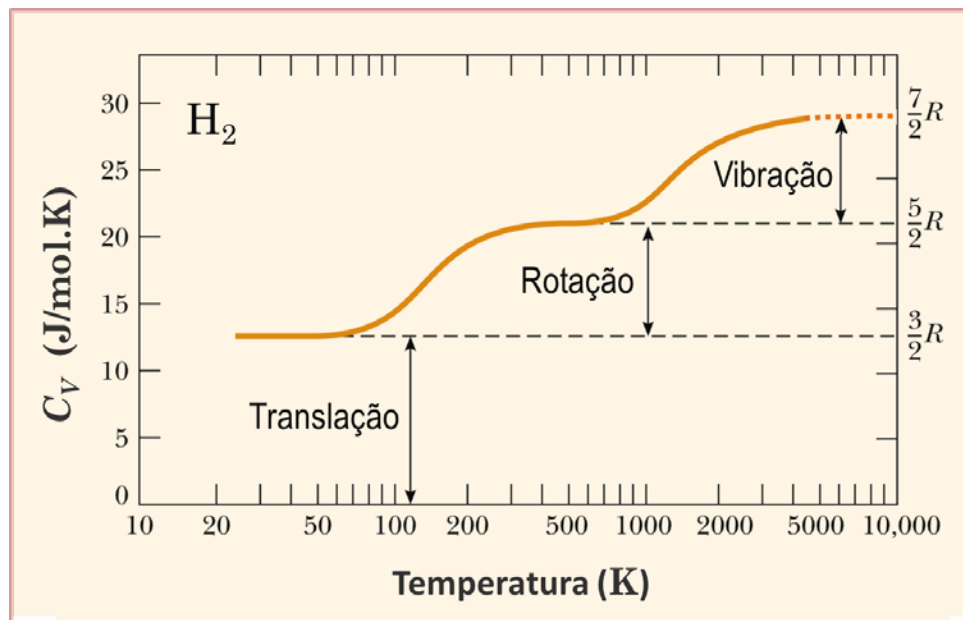
Calores Específicos e Equipartição de Energia

A explicação destes resultados só veio a ser fornecida pela mecânica quântica, com a quantização da energia. A energia de translação das moléculas pode variar continuamente, mas a energia associada aos graus de liberdade internos só assume valores discretos, o que se aplica às energias rotacionais, vibracionais e eletrônicas $\Rightarrow$ os átomos que constituem as moléculas não são pontos materiais, mas têm eles próprios uma estrutura interna, formada pelos núcleos e os elétrons e, estes últimos deveriam, também, contribuir para a energia interna das moléculas.



Calores Específicos e Equipartição de Energia

À medida que se eleva a temperatura, a energia cinética das moléculas aumenta. Entretanto, para que essa energia possa ser transferida como energia interna, numa colisão, é necessário que haja uma transição *quântica* entre níveis discretos de energia interna. Para isso, é preciso fornecer uma energia mínima. Enquanto a energia cinética média (temperatura) não atinge esse valor, o grau de liberdade correspondente permanece “congelado”. Isso explica os degraus observados no gráfico: a temperaturas suficientemente baixas, só se observa a energia cinética de translação. Graus de liberdade rotacionais começam a ser excitados, para o gás de moléculas de H_2 , a temperaturas $T \geq 60K$. Os graus de liberdade vibracionais, neste caso, só começam a ser excitados para $T \geq 700K$.



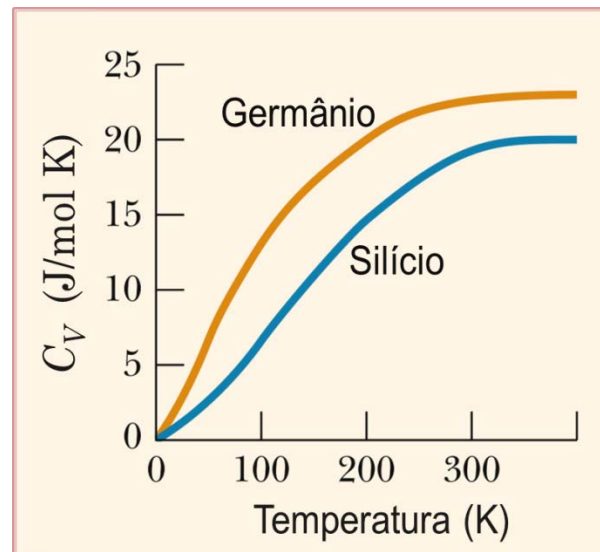
Calores Específicos e Equipartição de Energia

Para excitar graus de liberdade eletrônicos seria preciso atingir temperaturas bem mais elevadas do que as temperaturas de liquefação dos gases. Entretanto, estes graus de liberdade eletrônicos são observados em sólidos. Por exemplo, nos sólidos metálicos os elétrons são praticamente livres e se comportam como se constituíssem um gás e, experimentalmente, contribuem para o calor específico. Quando utilizamos o teorema de equipartição de energia, esta contribuição nunca é levada em consideração, pois classicamente os átomos são considerados como esferas rígidas.

O calor específico de sólidos mostra uma dependência marcante com a temperatura, e decresce não linearmente com o decréscimo da temperatura e tende a zero quando a temperatura tende para o zero absoluto. A altas temperaturas (acima de $\approx 300\text{K}$), o calor específico molar vale $3R$ ($\approx 25 \text{ J}/(\text{mol K})$), resultado este conhecido como lei de Dulong-Petit.

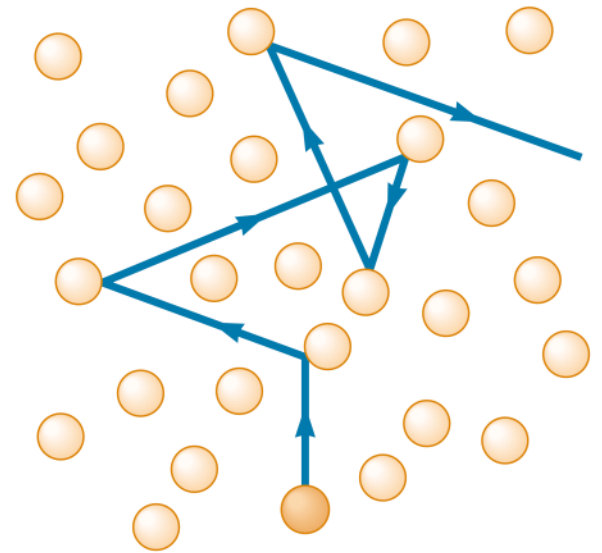
Calores Específicos e Equipartição de Energia: Sólidos

A figura mostra a dependência de C_V com a temperatura para dois materiais semicondutores. Podemos explicar o valor de C_V dos sólidos para temperaturas altas usando o teorema de equipartição de energia. Para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio, cada átomo executa um MHS em torno das direções x , y e z . Associando dois graus de liberdade de vibração para cada direção, temos 6 graus de liberdade, cada um contribuindo com $\frac{1}{2}kT$, levando à $C_V = 3R$, de acordo com a lei de Dulong-Petit. Uma explicação para as discrepâncias, para baixas temperaturas, só veio a ser fornecida pela mecânica quântica, com a quantização da energia dos OH (fônons).



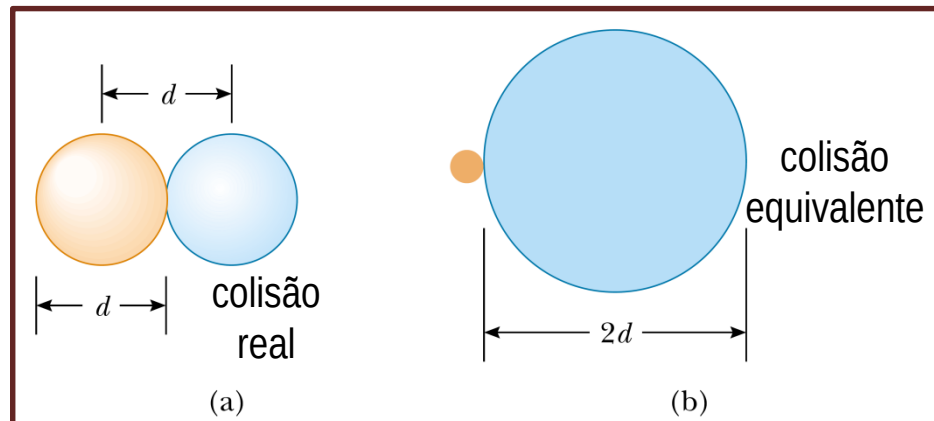
Livre Caminho Médio

Apesar da v_{qm} das moléculas de um gás ser da ordem de centenas de m/s, devido às colisões entre as moléculas, a trajetória típica de uma molécula no gás é um caminho tortuoso, em zigue-zague, onde as moléculas se movem em MRU entre duas colisões consecutivas, fazendo com que suas velocidades médias efetivas sejam muito menores. A distância percorrida pelas moléculas, entre suas colisões, flutua ao longo de suas trajetórias, e o que nos interessa é o valor médio dessas distâncias chamado livre caminho médio (ℓ). Se tratarmos as moléculas como esferas rígidas de diâmetro d , é de se esperar que ℓ seja tanto maior quanto menor for d (se partículas puntiformes $d = 0$ e $\ell \rightarrow \infty$). Assim, nesta descrição, o ℓ está relacionado com d e com a densidade n_V do gás (quanto mais rarefeito, menor a frequência de colisões).



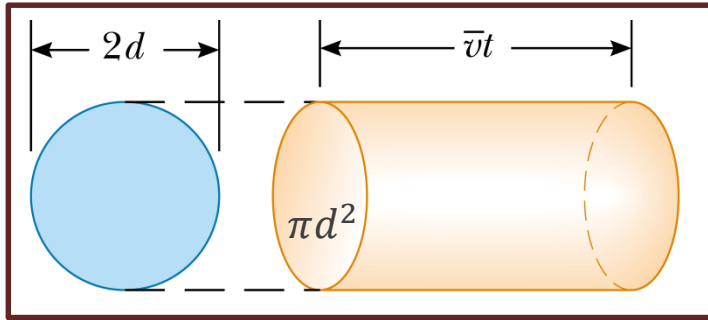
Livre Caminho Médio

Assumindo que as moléculas sejam esferas rígidas de diâmetro d , não existe colisão entre duas moléculas a não ser que seus centros distam de d quando elas se aproximam, como mostra a figura (a). Uma descrição equivalente das colisões é imaginar que uma molécula tem diâmetro $2d$ e todas as outras são pontos geométricos, como na figura (b).



Livre Caminho Médio

No tempo t , uma molécula com velocidade média $\bar{v}$, percorre uma distância $\bar{v}t$. Nesse mesmo intervalo de tempo, a molécula equivalente de diâmetro $2d$, varre o volume de um cilindro de área transversal πd^2 e comprimento $\bar{v}t$.



$\sigma = \pi d^2 \rightarrow$ seção de choque

Se o número de moléculas por unidade de volume for n_V , então o número de moléculas no cilindro é $(\pi d^2 \bar{v}t) n_V$ e a molécula equivalente de diâmetro $2d$ colide com todas as moléculas contidas no cilindro no intervalo de tempo $t \Rightarrow$ número de colisões no tempo t é $(\pi d^2 \bar{v}t) n_V$.

Livre Caminho Médio

O livre caminho médio ℓ , que é a distância média entre duas colisões, é a distância média percorrida $\bar{v}t$, no intervalo de tempo t , dividida pelo número de colisões que ocorrem nesse mesmo intervalo de tempo:

$$\ell = \frac{\bar{v}t}{(\pi d^2 \bar{v}t) n_V} = \frac{1}{\pi d^2 n_V}$$

e o número de colisões por unidade de tempo f , ou frequência média de colisão, é:

$$f = \pi d^2 \bar{v} n_V$$

Na análise feita assumimos que todas as moléculas dentro do cilindro eram estacionárias em relação ao movimento da molécula equivalente. Se levarmos em conta o movimento das outras moléculas, as expressões corretas para a frequência média de colisão e o caminho livre médio são:

$$f = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n_V = \frac{\bar{v}}{\ell} \quad \text{e} \quad \boxed{\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_V}}$$



inversamente proporcional a n_V e aumenta à medida que d diminui

Livre Caminho Médio

Exemplo: O diâmetro molecular efetivo de uma molécula típica de ar (N_2 ou O_2) é da ordem de $3,7 \times 10^{-10} \text{ m}$, de modo que

$$\sigma = \pi d^2 = 4,2 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

Nas CNTP, um mol de qualquer gás ocupa um volume $V = 22,4 \text{ l}$ e contém $N_0 = 6 \times 10^{23}$ moléculas, de modo que o número médio de moléculas por unidade de volume é

$$n_v = \frac{6 \times 10^{23}}{2,24 \times 10^{-2}} = 2,68 \times 10^{25} \text{ moléculas/m}^3$$

e o livre caminho médio é

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} n_v \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2} (2,68 \times 10^{25}) (4,2 \times 10^{-19})} = 6 \times 10^{-8} \text{ m}$$

O volume médio ocupado por uma molécula é

$$\frac{1}{n_v} = 37 \times 10^{-27} \text{ m}^3 \approx \bar{\delta}^3$$

onde $\bar{\delta}$ é o espaçamento médio entre as moléculas. Assim, $\bar{\delta} \approx 3 \times 10^{-9} \text{ m}$

$$\therefore \bar{\ell} \gg \bar{\delta} \gg d$$

$$\begin{aligned} \bar{\delta} &\approx 120 d \\ \bar{\ell} &\approx 20 \bar{\delta} \end{aligned}$$

Livre Caminho Médio

O valor $\ell \approx 6 \times 10^{-8}$ m, representa uma distância microscópica, e a trajetória de uma molécula passa por um número imenso de colisões antes de cobrir uma distância macroscópica. Tomando $\bar{v} = v_{qm} = 485$ m/s para o ar nas CNTP, a frequência média de colisão é

$$f = \frac{\bar{v}}{\ell} \approx \frac{485}{6} \times 10^9 \text{ s}^{-1} \sim 8 \times 10^9 \text{ colisões/s}$$

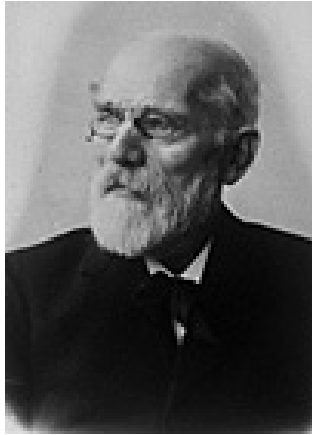
e o intervalo de tempo médio entre duas colisões sucessivas é

$$\frac{1}{f} \approx 1,2 \times 10^{-10} \text{ s}$$

Para um dado gás (σ dado), ℓ só depende (inversamente) da densidade n_V das moléculas e, portanto, é inversamente proporcional à pressão. Então se a pressão passar de 1 atm (760 mm de Hg) para 1 mm de Hg $\Rightarrow \bar{\ell} \approx 4,6 \times 10^{-5} \text{ m} \sim 0,05 \text{ mm}$.

Em um recipiente em alto vácuo, onde $P \sim 10^{-6} \text{ mm de Hg} \Rightarrow \ell \approx 50 \text{ m}$, o que, usualmente, é maior do que as dimensões do recipiente, e o livre caminho médio é determinado somente pelas colisões com as paredes do recipiente (acelerador de partículas, para evitar colisões entre as partículas do feixe e as moléculas do gás residual).

Gases Reais: A equação de van der Waals



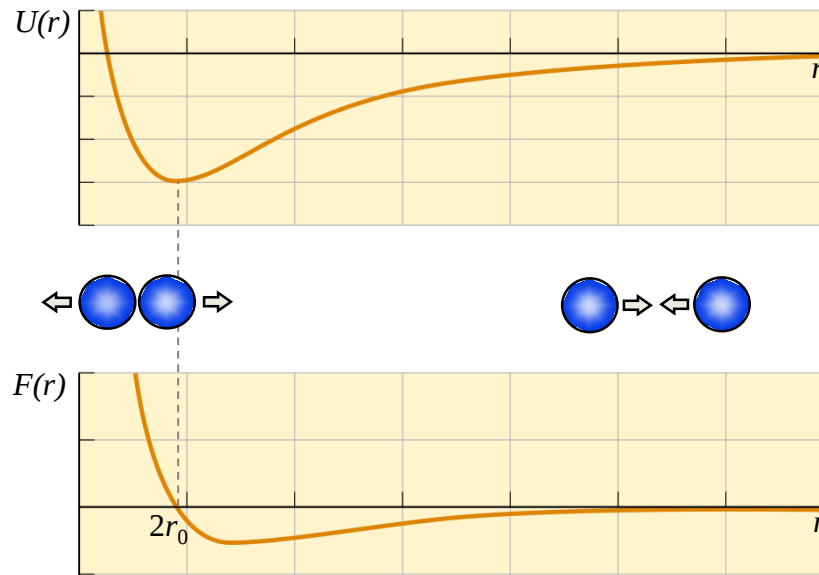
Em 1910, J. D. van der Waals ganhou o prêmio Nobel por seus estudos sobre a equação de estado dos gases. Em seu discurso, ele chamou a atenção para o fato de que a concordância qualitativa de sua teoria com dados experimentais foi uma vitória para a teoria atomística da matéria. O modelo de van der Waals, para um gás real, foi capaz de explicar, de modo simplificado, as transições gás-líquido, que não eram contempladas pela teoria dos gases ideais.

Ele mostrou que a principal razão da transformação do gás em um líquido, com o decréscimo da temperatura e (ou) o acréscimo da pressão, está em considerar **as interações entre as moléculas**. Neste modelo, ele acrescentou dois ingredientes:

- 1) A atração fraca de longo alcance entre as moléculas: as forças atrativas, de longo alcance, entre as moléculas tendem a mantê-las juntas e têm um efeito equivalente a adição de uma compressão do gás
- 2) A repulsão forte de curto alcance entre as moléculas: As moléculas podem ser representadas como esferas rígidas, mas tem-se que $P \rightarrow \infty$ quando as moléculas tocam uma na outra

Gases Reais: A equação de van der Waals

Num gás real devemos levar em conta as interações entre as moléculas. A força típica de interação entre duas moléculas, cujos centros estão separados por uma distância r , é chamada de força de vdW e comporta-se como mostra a figura. Para distâncias menores que $2r_0$ a força é de curto alcance e fortemente repulsiva, e poderia ser imaginada como uma parede impenetrável, sendo praticamente nula para outras distâncias (como se fossem esferas rígidas de raio r_0). Para $r > 2r_0$ a força é atrativa e de longo alcance, tendendo a zero para grandes valores de r . Em 1873, vdW formulou uma equação de estado para descrever um gás real, levando em conta o tamanho finito das moléculas (repulsão) e o efeito da interação atrativa entre elas.



Gases Reais: A equação de van der Waals

Acrescentando esses dois ingredientes na equação dos gases ideais ($PV = Nk_B T$) encontramos a equação de van der Waals:

$$\left[P + \frac{N^2 a}{V^2} \right] [V - Nb] = Nk_B T$$

atração fraca de longo alcance repulsão forte de curto alcance

onde a e b são chamadas constantes de van der Waals (vdW) e dependem da substância. A constante b depende do volume ocupado pelas moléculas e seu valor varia no intervalo $3,5 \times 10^{-29} - 1,7 \times 10^{-28} \text{ m}^3$. A constante a depende da interação intermolecular e seu valor varia no intervalo $8 \times 10^{-51} - 3 \times 10^{-48} \text{ Jm}^3$, bastante grande pois depende fortemente do tipo de moléculas do gás: polares (mais forte) ou inertes (mais fraca).

Gases Reais: A equação de van der Waals

Unindo as duas correções (atração e repulsão), a equação de estado de vdW, para 1 mol de gás pode ser escrita, também, como:

$$\left[P + \frac{a}{v^2} \right] [V - b] = RT$$

onde a (copressão) e b (covolume) são as constantes de vdW da substância.

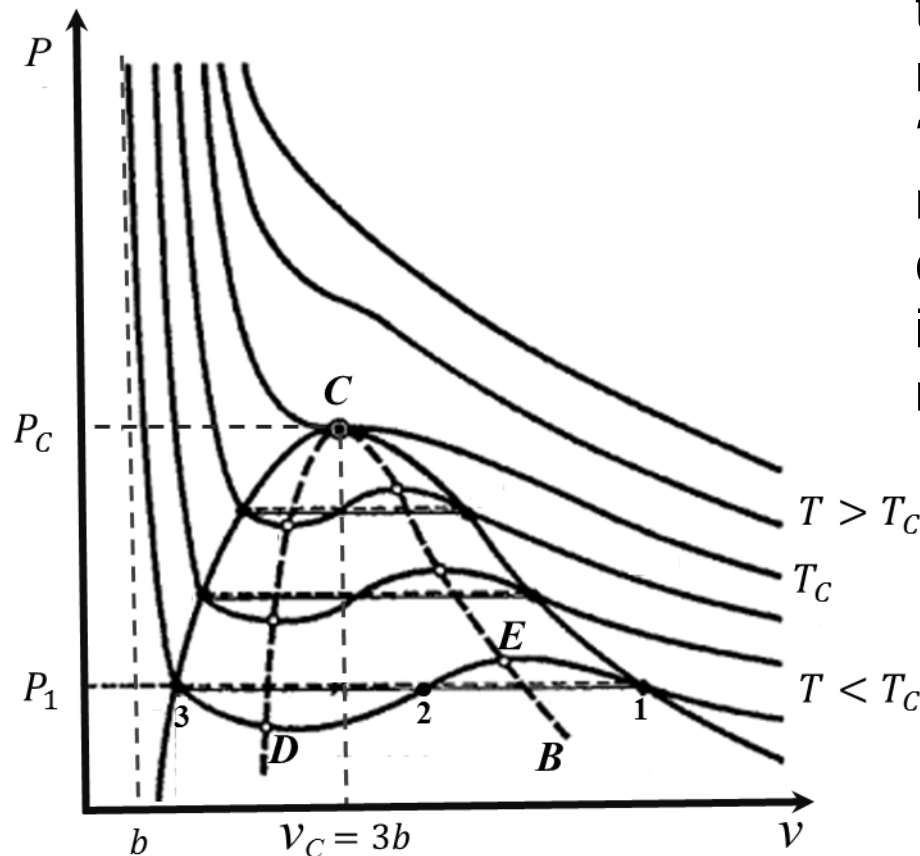
Isotermas de Van der Waals

Para construirmos as isotermas de vdW, devemos utilizar a equação de estado de vdW. O termo que corrige o volume só desloca as assíntotas das isotermas. A correção no termo da pressão significa que para cada ponto das hipérboles, devemos acrescentar a correção $\Delta P = a/v^2$. Para temperaturas altas, a correção é praticamente desprezível e as curvas continuam sendo aproximadamente hipérboles. Os desvios em relação ao comportamento de um gás ideal ocorrem, principalmente, a temperaturas mais baixas ou volumes molares menores (gases mais condensados). Para v suficientemente pequeno a subtração do termo a/v^2 faz baixar as isotermas em relação às hipérboles.

Gases Reais: Isotermas de van der Waals

Para dados T e P , a equação de estado de vdW é uma equação de terceiro grau no volume molar. Se T é suficientemente baixo, a equação tem 3 raízes reais (1, 2 e 3), ou seja, uma horizontal $P = P_1 = \text{constante}$ corta a isoterma em três pontos. À medida que T sobe, esses três pontos de intersecção vão se aproximando, até que, para a temperatura

T_C , chamada temperatura crítica, as três raízes se fundem em um único ponto. Para $T < T_C$, cada isoterma passa por um mínimo D e um máximo E , que para $T = T_C$ eles se fundem em C , que é um ponto de inflexão. O lugar geométrico dos máximos e mínimos (curva BCD) é:



$$0 = \frac{dP}{dv} = \frac{d}{dv} \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right]$$

Gases Reais: Isotermas de van der Waals

$$0 = \frac{dP}{dV} = \frac{d}{dV} \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right] = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \stackrel{\uparrow}{=} -\frac{\left[P + \frac{a}{V^2} \right]}{V-b} + \frac{2a}{V^3}$$
$$\left[P + \frac{a}{V^2} \right] [V-b] = RT$$

Resolvendo, para $P = P_0$, obtemos:

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{2aV - 2ab}{V^3} \longrightarrow P_0 = \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3}$$

As coordenadas do ponto C, que é um máximo desta curva, obtém-se de:

$$0 = \frac{dP_0}{dV} = -\frac{2a}{V^3} - \frac{6ab}{V^4} = \frac{2a}{V^4} (3b - V) \longrightarrow V_c = 3b$$

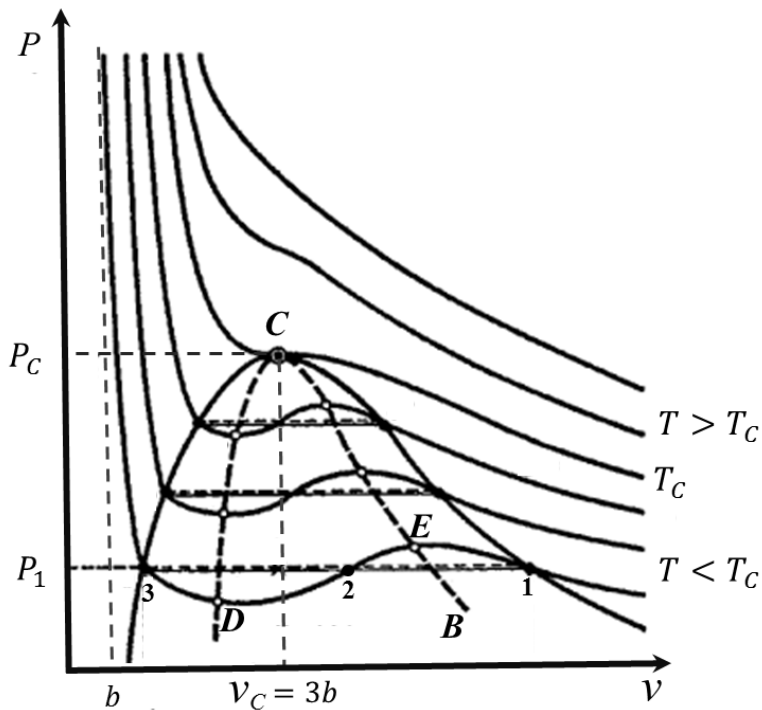
Substituindo este resultado na expressão para P_0 , encontramos que

$$P_c = \frac{a}{9b^2} - \frac{2ab}{27b^3} \longrightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Gases Reais: Isotermas de van der Waals

Utilizando estes resultados, podemos obter a temperatura T_c , que define a isoterma que passa pelo ponto C , substituindo P_c e V_c na equação de estado de vdW, obtendo a chamada **isoterma crítica**:

$$T_c = \frac{1}{R} \left[\frac{8a}{27b} \right]$$

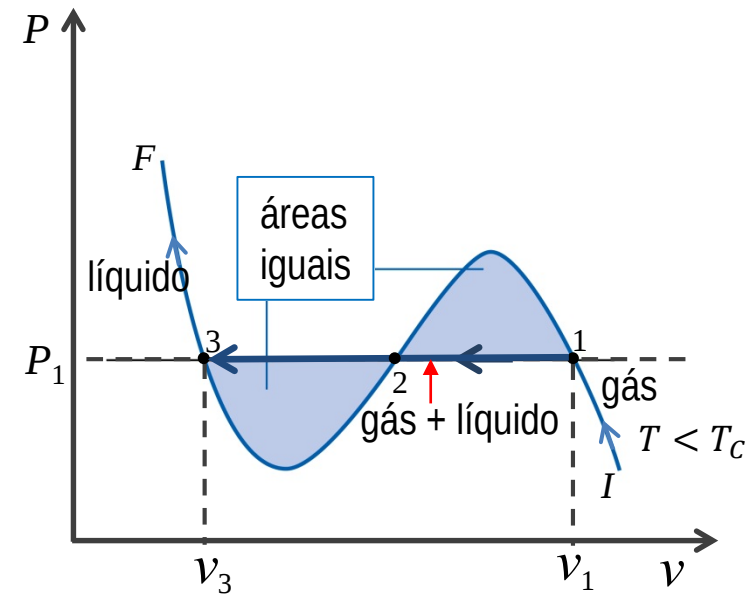


Ao longo da porção **DE** de uma isoterma de vdW, com $T < T_c$, V cresce quando P aumenta. Usando a definição do módulo de compressibilidade isotérmica K_T :

$$K_T = - \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_T$$

vemos que $K_T < 0$ para a porção **DE**. Um sistema em que $K_T < 0$ não pode existir em equilíbrio térmico, pois é instável, entrando em colapso, pois quanto menor o volume, menor seria a pressão necessária para mantê-lo em equilíbrio. Isto indica que as porções de isotermas em que P cresce com V não podem existir.

Gases Reais: Isotermas de van der Waals



Partindo do ponto I , o gás segue a isoterma de vdW e, atingindo o ponto 1, se o volume continua a diminuir, a pressão deixa de aumentar e permanece constante (P_1). A diminuição do volume, a partir de 1, é acompanhada de uma transição de fase, em que há condensação, ou seja, o sistema passa da fase gasosa para a fase líquida, à pressão constante P_1 . A proporção líquido/gás vai aumentando à medida que o volume vai diminuindo, até que o sistema tenha passado, inteiramente, ao estado líquido (ponto 3). A partir deste ponto, a isoterma de vdW é retomada, onde, a partir deste ponto existe uma forte variação da pressão para uma pequena variação do volume,

correspondendo ao forte caráter incompressível de um líquido. Assim, a porção $I \rightarrow 1$ da isoterma representa a fase gasosa, a porção $3 \rightarrow F$ a fase líquida e a porção horizontal $1 \rightarrow 3$ corresponde a coexistência das fases líquida e gasosa. A pressão $P = P_1$, em que as fases coexistem, à temperatura T , chama-se *pressão de vapor à temperatura T* . Como determinar o ponto 1 da isoterma de vdW? Regra proposta por Maxwell: segmento horizontal $1 \rightarrow 3$ deve ser traçado de modo que as áreas em azul sejam iguais ($W = 0$ em um ciclo termodinâmico reversível).