Teoria Cinética dos Gases:

Hipótese Atômica: V - III A.C. Leucipo / Demócrito

Epicuro

Cosmos (C. Sagan)

átomo → água, ferro, ar, ouro, ⋮ → discreta

características dos materiais

≠ materiais ; ≠ átomos

ar, água, fogo, terra — elementos fundamentais

contínuos

Lucrécio - Roma I A.D. - Sobre a natureza das coisas

Dança das partículas,

→ visíveis quando iluminados

→ impactos sofridos, por partículas minúsculas

Boyle (1661) → Skeptical Chymist → definição de substâncias

↳ $p \propto \frac{1}{V}$

estrutura da matéria

Séc XVIII → XIX → Fundamentos da Química

Joseph Louis Proust - 1799 → 2 elementos → 3º composto

Proporção definida de massa

1g Hidrogênio + 8g oxigênio → 9g água
2g " + 16g " → 18g "
2g Hidrogênio + 8g oxigênio → 9g água + 1g Hidrogênio

Proporções de números discretos → massa de substâncias

John Dalton (1808-1810) → Um novo sistema de Filosofia Química

- Átomos → unidades indivisíveis e imutáveis
- Para um elemento → todos os átomos são idênticos
- Compostos químicos → átomo composto (molécula)

$$C + O \rightarrow CO$$

- Diferença de peso entre os reagentes ⇒ distintas massas atômicas

$$12g\,C + 16g\,O \rightarrow 28g\,CO$$

$$\rightarrow m_C = \frac{12}{16} m_O$$

<u>Consequência</u>: Razão entre os menores inteiros

1g Hidrogênio + 8g Oxigênio → 9g Água

$H + O \rightarrow HO$

$m_H = \frac{1}{8} m_O$

Joseph Louis Gay-Lussac - 1808 → combinações volumétricas de gases

2 vol. H + 1 vol O → 2 vol H_2O (gas)

1 vol N + 3 vol H → 2 vol. Amônio

1 vol H + 1 vol Cl → 2 vol Ácido Clorídrico

Dalton → mesmo número de partículas

Amedeo Avogadro - 1811 → partículas do gás → Átomos ligados

- Gases → P, T, V → mesmo nº de partículas

$n(P, T, V)$

Dalton 1g H + 8g O → 9g Água → Dalton

2 vol H + 1 vol O → 2 vol. Água → Gay-Lussac

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Massa molecular → Dalton $m_H = 1g \rightarrow m_{H_2} = 2g$

Avogadro → volumes iguais, P, T iguais

mesmo número de moléculas

$4g (H_2) + 32g (O_2) \rightarrow 36g (H_2O)$

$m_{O_2} = 32g$, $m_O = 16g$, $m_{H_2O} = 18g$

→ molécula-grama

→ número de átomos da substância (mol) - Wilhelm Ostwald (1894)

unidade → H → O → C (1960)

12g C → 1mol

1 mol ≡ N_A átomos/moléculas de uma substância

Quando foi medido N_A?

a) 1800-1850

b) 1850-1900 → Mov. Browniano

$\boxed{\text{c) 1900-1950}}$

Ver átomo/molécula

→ Lucrécio / Brown → pólen "dançando" na água

↳ biólogo ↳ vivo?

1905 → Modelo estatístico → choques aleatórios

N_A → Einstein → Modelo do Movimento Browniano

D

$\langle D \rangle \leftrightarrow N_A$

$N_A \to 2019 \Rightarrow N_A \equiv 6{,}022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ unidades

Convenção Int. Pesos e Medidas $\to$ C, N_A, k_B, h $\Big\}$ m, s, g

N_A moléculas $\to$ 1 mol

1 mol. gás, $T = 273\,K$, $p = 1\,atm$ $\to$ $V \cong 22{,}415\,l$

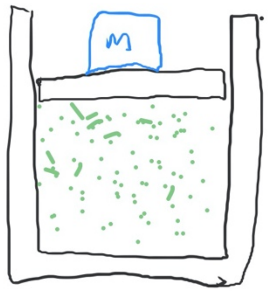
1 mol (H_2O) $\to$ 18g $\Rightarrow \rho = 1 g/cm^3 \Rightarrow 18 cm^3 \to N_A$ (densamente empacotada)

V. 1 molécula $\simeq \dfrac{18 cm^3}{N_A} \simeq 3 \cdot 10^{-23} cm^3 \sim d^3$

$d \sim 3 \cdot 10^{-8} m \sim 3 \mathring{A}$

Teoria Cinética dos Gases : P, V, T

Daniel Bernoulli (1738) - Hydrodynamica



Colisões $\to$ troca de momento

$\to$ equilíbrio com o peso

Lei de Boyle $P \propto \dfrac{1}{V}$

Charles $\to T$

Clausius, Maxwell

Hipóteses

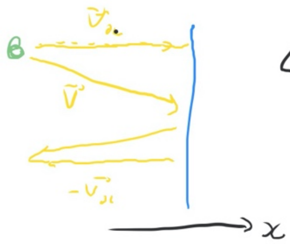
- Moléculas idênticas
- Volume moléculas << Vol. do Frasco

  18g H_2O → 1 cm^3 → 22 400 cm^3 gas

  $$\frac{V_{mol}}{V} \sim 10^{-4}$$

- Moléculas movimento constante
- Interação entre moléculas / molécula-parede → curto alcance
- Colisões elásticas

Pressão



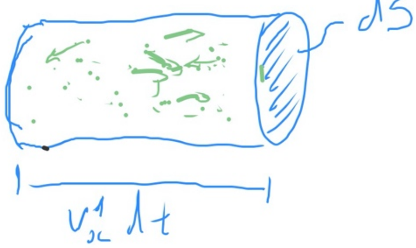
$$\Delta p_x = 2m\, v_x$$

Distribuição de velocidade
↓
quantidade $n_i \Rightarrow v_x^i, v_x^i + \Delta v_x$
↓
densidade $n_i \to v_x^i, v_x^i + dv_x$
→ distribuição

n moléculas por unid. volume

$$n = \sum n_i$$

↳ "classes" de velocidade



Quantas moléculas colidem?

$dn_i = n_i\, v_x^i \cdot dt \cdot dS$

moléculas / unid de volume

→ Contribuição de transferência de momento

$dp_i = dn_i \cdot \Delta p_{ix} = 2 m v_x^i \cdot n_i\, v_x^i\, dt\, dS$

uma molécula

$= 2 m n_i v_x^{i\,2}\, dt \cdot dS$

$$dF_{ix} = \frac{dp_{ix}}{dt} = 2 m\, n_i\, v_x^{i\,2}\, dS$$

Pressão → Força/unid. de área → $P_i = \frac{dF_i}{dS} = 2m\, n_i\, v_x^{i\,2}$

↳ contribuição de uma classe de velocidade

Pressão Total: $P = \sum P_i = \sum 2m\, n_i\, v_x^{i\,2}$

$$= 2m \sum_{v_x^i > 0} n_i\, v_x^{i\,2}$$

somente as moléculas indo para a parede

Para lidar com <u>todas</u> as classes de velocidade

$$\sum_{v_x^i>0} n_i v_x^{i\,2} = \sum_{v_x^i<0} n_i v_x^{i\,2} \Rightarrow \sum_{\forall v_x^i} n_i v_x^{i\,2} = \sum_{v_x>0} n_i v_x^{i\,2} + \sum_{v_x<0} n_i v_x^{i\,2}$$

$$\sum_{\forall v_x} n_i v_x^{i\,2} = 2 \sum_{v_x>0} n_i v_x^{i\,2}$$

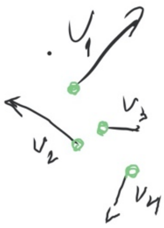
$$P = m \sum_{\forall v_x} n_i v_x^{i\,2} \cdot \frac{n}{n} = n \cdot m \cdot \langle v_x^2 \rangle$$

nº total de moléculas/volume

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{n_1 v_x^{1\,2} + n_2 v_x^{2\,2} + n_3 (v_x^3)^2 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{\sum n_i v_x^{i\,2}}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i v_x^{i\,2}}{n}$$

$$P = n\, m \langle v_x^2 \rangle = \rho \langle v_x^2 \rangle$$

Isotropia na distribuição de velocidade



$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

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

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

$$\rho = \frac{M}{V}$$

Moléculas → energia cinética $K_i = \frac{m v_i^2}{2}$

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} \underset{\downarrow \frac{N}{V}}{n} \langle K_i \rangle = \frac{2}{3} \frac{\overline{K_T}}{V}$$

→ lei de Boyle $P \propto \frac{1}{V}$

$\overline{K_T}$ = energia cinética total do gás

Moléculas de um único gás

Misturar componentes

$$P = P_A + P_B + P_C + \dots = \frac{2}{3} \frac{(\overline{K_T^A} + \overline{K_T^B} + \overline{K_T^C})}{V}$$

Energia Total ⇒ soma das energias cinéticas de cada espécie

Lei de Dalton → pressões parciais

Velocidade quadrática média

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

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

$v_{qm}(O_2, NTP) \simeq 461\,\frac{m}{s}$

$v_{qm}(ar, NTP) \simeq 483\,\frac{m}{s}$

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

$v_{som} \lesssim v_{qm}$

Teoria Cinética dos Gases: $P.V = N.\frac{mv_{qm}^2}{2}.\frac{2}{3}$

$\overline{K_T}$ = energia cinética total média

$= \frac{2}{3}\overline{K_T}$

$\overline{K_T} = N\langle K_m\rangle$

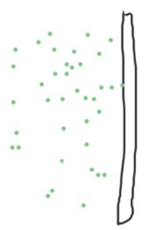
N → nº de moléculas do gás

$\langle K_m\rangle$ → en. cinética por molécula

Energia no gás

Energia acumulada em diferentes formas

Energia Cinética de Translação

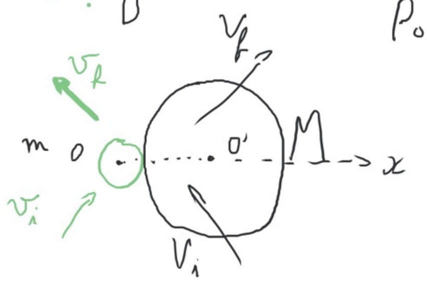


Colisão elástica $\Rightarrow K_I = K_F$

$$\frac{m}{2}v_i^2 + \frac{M}{2}V_i^2 = \frac{m}{2}v_f^2 + \frac{M}{2}V_f^2$$

Por conservação de momento:

$$\vec{p}_I = \vec{p}_f \Rightarrow m\vec{v}_i + M\vec{V}_i = m\vec{v}_f + M\vec{V}_f$$



$$V_i^2 = v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2$$

$$\vec{p}_i = m v_{x_i} \hat{x} + m v_{y_i} \hat{y} + m v_{z_i} \hat{z}$$

$$v_{y_i} = v_{yf}$$

$$V_{y_i} = V_{yf}$$

$$m(v_{xf}^2 - v_{x_i}^2) = -M(V_{xf}^2 - V_{x_i}^2) \Rightarrow m(v_{xf} - v_{x_i})(v_{xf} + v_{x_i}) = -M(V_{xf} - V_{x_i})(V_{xf} + V_{x_i})$$

$$\begin{cases} \mathrm{I} & m(v_{xf} - v_{x_i}) = -M(V_{xf} - V_{x_i}) \quad \times 1/m \\ \mathrm{II} & v_{xf} + v_{x_i} = V_{xf} + V_{x_i} \end{cases}$$

$$\mathrm{II} - \mathrm{I} \Rightarrow 2v_{x_i} = V_{xf}\left(1 + \frac{M}{m}\right) + V_{x_i}\left(1 - \frac{M}{m}\right)$$

$$\boxed{V_{xf} = \frac{2m}{M+m} v_{x_i} + \frac{M-m}{M+m} \cdot V_{x_i}}$$

Variação da energia cinética da molécula da parede

$$\Delta K = K_f - K_i = \frac{M}{2}(V_f^2 - V_i^2) \Rightarrow K_f = \frac{M}{2}(V_{fx}^2 + \underbrace{V_{fy}^2}_{V_{iy}^2} + \underbrace{V_{fz}^2}_{V_{iz}^2})$$

$$\Delta K = \frac{M}{2}(V_{fx}^2 - V_{ix}^2) = \frac{M}{2} \cdot \frac{4}{(M+m)^2}\left[m^2 v_{ix}^2 + \frac{1}{4}(M-m)^2 V_{ix}^2 + m(M-m)V_{ix}v_{ix}\right] - \frac{M}{2}V_{ix}^2$$

$$= \frac{M}{2} \cdot \frac{4}{(M+m)^2}\left[m^2 v_{ix}^2 + \frac{(M-m)^2 - (M+m)^2}{4} V_{ix}^2 + m(M-m)V_{ix}v_{ix}\right]$$

$$= \frac{M}{2} \frac{4}{(M+m)^2} \left[m^2 v_{ix}^2 - M m V_{ix}^2 + m (M-m) V_{ix} v_{ix} \right]$$

$$\Delta K = \frac{4Mm}{(M+m)^2} \left[\frac{1}{2} m v_{ix}^2 - \frac{1}{2} M V_{ix}^2 + \frac{1}{2} (M-m) V_{ix} v_{ix} \right]$$

Variação média da energia

$$\langle K_f - K_i \rangle = \frac{4Mm}{(M+m)^2} \left[\frac{1}{2} m \langle v_{ix}^2 \rangle - \frac{1}{2} M \langle V_{ix}^2 \rangle + \frac{1}{2} (M-m) \langle V_{ix} v_{ix} \rangle \right]$$

$V_{ix}, v_{ix} \rightarrow$ termos aleatórios independentes $\rightarrow$ correlação nula $\langle V_{ix} v_{ix} \rangle = 0$

$$\frac{1}{2} M \langle V_f \rangle^2 - \frac{1}{2} M \langle V_i^2 \rangle = \frac{4mM}{(m+M)^2} \left[\frac{1}{2} m \langle v_{ix}^2 \rangle - \frac{1}{2} M \langle V_{ix}^2 \rangle \right]$$

Parede em repouso $\rightarrow$ aumento de $\langle K \rangle \rightarrow$ aumento da parte quadrática da velocidade $\rightarrow$ aumento da flutuação $\rightarrow$ acoplado à energia interna do gás

$\langle \Delta K \rangle = 0$ $\qquad \frac{1}{2} m \langle v_{ix}^2 \rangle = \frac{1}{2} M \langle V_{ix}^2 \rangle$

equilíbrio térmico $\rightarrow$ balanço da energia cinética

No gás $\bar{K} = K(T)$

$$\underbrace{V \cdot n}_{N} \cdot \frac{1}{2} m\langle v^2\rangle = \langle K_T\rangle$$ → energia cinética total do gás (em média)

N moléculas do gás → $n = \frac{N}{V}$ → volume

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

Lei de Boyle: $PV = \frac{2}{3}\langle K_T\rangle$

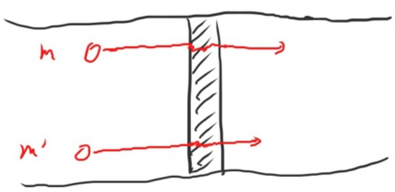
Lei de Avogadro: $\dfrac{P}{\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle} = \frac{2}{3} n$ → P, T, V iguais → mesmo nº de moléculas do gás ∀ gás!

Velocidade Quadrática Média

$$P = \frac{1}{3} \underset{\downarrow\, N/V}{n} m \langle v^2\rangle = \frac{1}{3}\rho\, v_{qm}^2$$

Espécies distintas → atómos / moléculas distintos

$$\frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{1}{2} m' v_{qm}'^2 \qquad \frac{v'_{qm}}{v_{qm}} = \sqrt{\frac{m}{m'}}$$



Difusão maior (pela parede porosa) das moléculas mais leves.

UF_6 $\quad U^{238}$ → natural

U^{235} → 0,7% → físsil

$\underline{UF_6}$ $(U^{235}) = 349$ uma.

$(U^{238}) = 352$ uma

$\frac{v_{qm}}{v_{qm}} \approx 1{,}0043$

Múltiplos estágios p/ enriquecer o urânio

Energia em moléculas monoatômicas

$$\begin{cases} U = \overline{K_T} = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle \\ P = \frac{2}{3} \frac{U(T)}{V} \end{cases}$$

$U(T)$?

Entropia: $dS = \frac{d'Q_R}{T}$ Energia Interna: $dU = d'Q_R - P.dV$

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{P}{T} dV = \frac{dU}{T} + \frac{2}{3} \frac{U(T)}{V.T} . dV$$

$$dU = C_V(T) . dT$$

$$\boxed{dS = \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{2}{3} \frac{U(T)}{V.T} dV}$$

$$S = S(V,T) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) dT$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_V(T)}{T} \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U(T)}{V.T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{c_v(T)}{T}\right) = 0 \quad \therefore \quad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{2}{3}\frac{U(T)}{VT}\right) = 0$$

$$\frac{1}{V}\cdot\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{2}{3}\frac{U(T)}{T}\right) = 0 \quad \therefore \quad \frac{2}{3}\frac{U(T)}{T} = \underline{cte} = R$$

$R \rightarrow$ cte. universal dos gases

$$\boxed{U(T) = \frac{3}{2} R \cdot T}$$

→ independe do gás !

1 mol

$$U(T) = \langle K_T \rangle_{mol} = \frac{1}{2} N_0 \, m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

$N_0 \rightarrow$ nº de Avogadro

$$\boxed{PV = \frac{2}{3}\langle K_T \rangle = RT}$$

→ determinado empiricamente

Energia cinética molecular: $\boxed{\frac{1}{2} m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}\left(\frac{R}{N_0}\right) T = \frac{3}{2} k_B T}$

$k_B \rightarrow$ cte. de Boltzmann

$$k_B = \frac{8{,}314 \cdot J/mol\,K}{6{,}023 \cdot 10^{23}\ moléc/mol} = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{molécula\,K}$$

Colocando números: $T_{amb} \approx 293\,K = 20°C$

$$\frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{3}{2} kT \approx 0{,}04\,eV$$

$1\,eV = 1{,}612 \cdot 10^{-19}\,J$

(erro na pg 299)

$$k_B T \approx \underline{25\,meV} = \frac{1}{40}\,eV$$

Para além do gás monoatômico

Gás Monoatômico: $C_V = \frac{d}{dT} U_{mol}(T)$ $\qquad U_{mol} = \frac{3}{2} RT$

$$C_V = \frac{3}{2} R \;;\; C_p = C_V + R = \frac{5}{2} R \;;\; \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$$

$$R = 8{,}314 \frac{J}{mol\cdot K} \simeq 2 \frac{cal}{mol\cdot K}$$

$C_V \simeq 3 \frac{cal}{mol\,K}$ $\qquad C_p \approx 5 \frac{cal}{mol\,K}$ $\rightarrow$ observado He, Argônio

Energia Cinética x graus de liberdade

$$K = \frac{1}{2} M v_{cm}^2 = \frac{1}{2} M \dot{x}^2 + \frac{1}{2} M \dot{y}^2 + \frac{1}{2} M \dot{z}^2$$

equipartição de energia $\leftarrow$ balanceada nos três termos

$$= \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T$$

$k_B T \sim 25 \, meV$

Excitação $\sim eV \gg k_B T$

↳ T amb

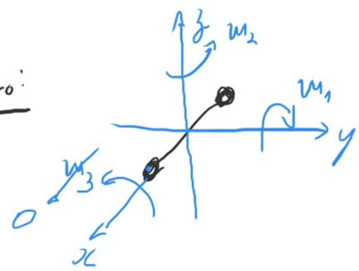
Energia cinética de Translação $\rightarrow \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$

$$K_T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \dot{y}^2 + \frac{1}{2} m \dot{z}$$

Energia cinética de rotação: ausente em gás monoatômico

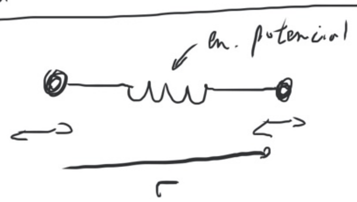
@ 25 meV, o átomo não mostra sua estrutura

Diatômico:



$$K_{rot} = \frac{I_1 \cdot \omega_1^2}{2} + \frac{I_2 \, \omega_2^2}{2}$$

Energia Interna da molécula:



$$K_{vibr} = \frac{1}{2}\mu \cdot \dot{r}^2$$

massa reduzida

$$U_{vibr} = \frac{1}{2} k \cdot r^2$$

Cada elemento quadrático contribuindo para a energia

$\rightarrow \frac{1}{2} k_B T$

Moléculas monoatômicas: 3 graus de liberdade

$$U_{mol}(T) = \frac{1}{2} q \cdot R \cdot T \qquad R = N_0 \cdot k_B$$

$C_V = \frac{q}{2} R$; $C_p = \frac{q+2}{2} R$, $\gamma = \frac{q+2}{q}$

↳ 3 graus de liberdade

$C_V \sim 3\ cal/_{mol\,K}$ $\quad C_p \sim 5\ cal/_{mol \cdot K}$ $\quad \gamma \approx \frac{5}{3}$

Molécula diatômica rígida: +2 termos na energia cinética rotacional

$$U_{mol}(T) = \frac{5}{2} RT \qquad q = 5$$

$C_V = 5 \frac{cal}{mol\,K}$; $C_p \sim 7 \frac{cal}{mol\,K}$; $\gamma \sim 1{,}4$ $\begin{cases} N_2 \\ O_2 \\ Ar \end{cases}$

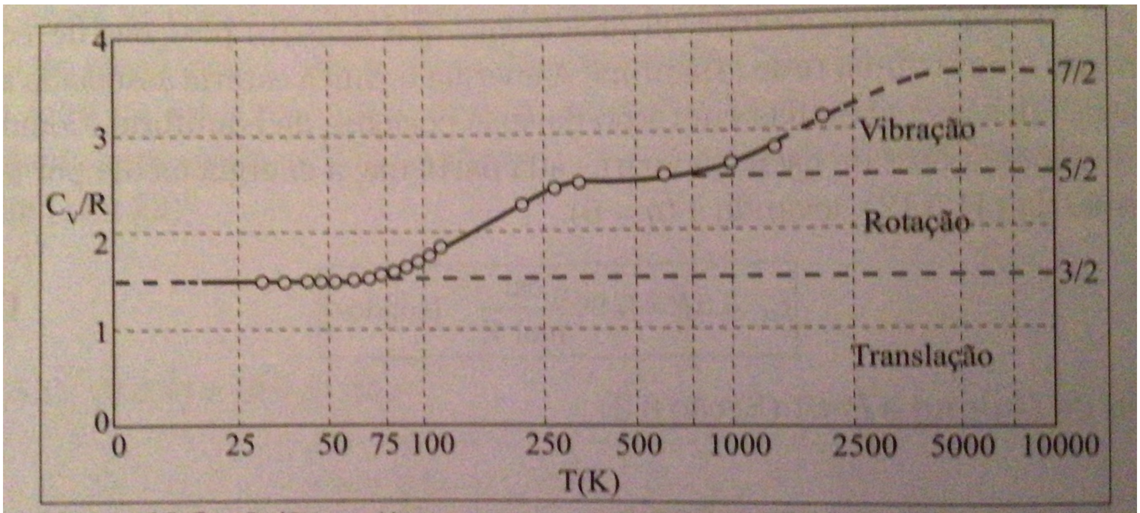
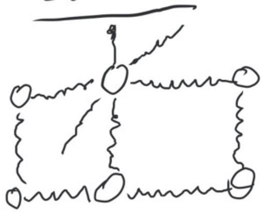


Figura 11.6 C_V/R para H_2.

Molécula Poliatômica: 6 graus de liberdade { 3 translação / 3 rotação

Diatômica Vibrante: 7 termos (+2 vibracionais)

Sólido



x, y, z

$$U(T) = 3\underbrace{\frac{kT}{2}}_{\text{cinética}} + 3\underbrace{\frac{kT}{2}}_{\text{potencial}}$$

$$C_V = 3R \sim 6 \frac{cal}{mol\,K} \rightarrow \text{Lei Dulong \& Petit}$$

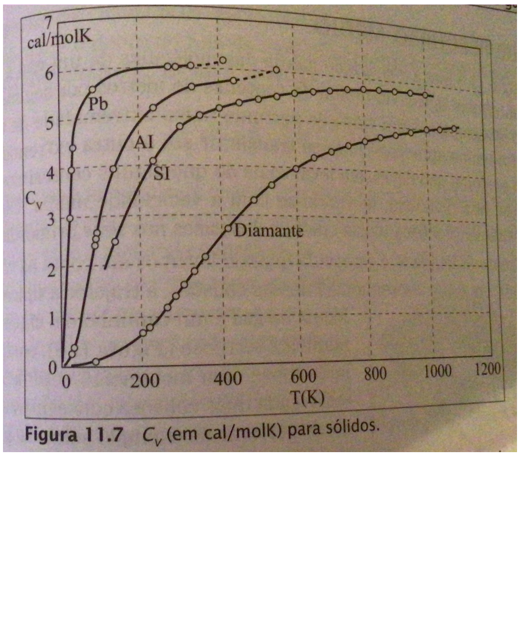


Figura 11.7 C_v (em cal/molK) para sólidos.