

# Introdução à atomística e a teoria cinética dos gases.

## 1. Introdução

No capítulo anterior nós mergulhamos no interior mais profundo da matéria, até as partículas elementares que formam os átomos e as partículas subatômicas. Neste capítulo retornaremos ao átomo que é a unidade fundamental de todas as substâncias ao nosso redor.

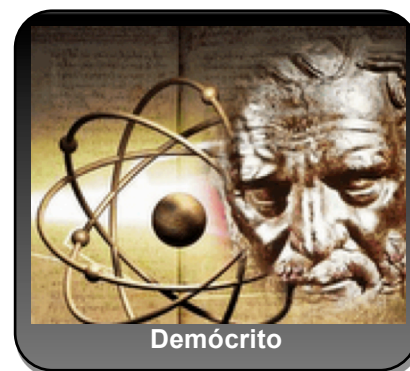
Começaremos com uma breve revisão histórica para entender melhor a evolução das ideias e conceitos atomísticos, desde as primeiras propostas filosóficas até o período onde esses conceitos começaram a se consolidar de forma definitiva, com os experimentos de Dalton, Thompson e Rutherford. Discutiremos então o estudo dos gases e a conexão entre pressão, volume e temperatura. Finalmente, veremos como a teoria cinética dos gases fornece uma explicação mecânica, usando partículas microscópicas (átomos e moléculas), para as observações macroscópicas feitas nos experimentos com gases.

A teoria cinética dos gases foi uma das primeiras vitórias da teoria atômica da matéria, devido ao seu grande sucesso em proporcionar uma conexão útil e quantitativa entre os mundos microscópico e macroscópico. Isso irá, por exemplo, nos permitir entender o verdadeiro significado físico dos conceitos de pressão e temperatura.

## 2. Evolução dos conceitos atomísticos

A ideia de átomo é bastante antiga, tendo sua origem na Grécia, com os filósofos pré-socráticos. Naquela época esse conceito era puramente filosófico e, na prática, tem pouca semelhança com o entendimento moderno do átomo. A grande contribuição dos gregos foi promover o pensamento crítico, baseado na razão e na lógica, ao invés de atribuir aos deuses os

fenômenos observados na natureza. Esse modo de pensar deu origem ao chamado **Método Científico**, onde a observação cuidadosa leva a formação de hipóteses que devem ser testadas e comparadas com experimentos. A concordância com os experimentos é fundamental! Essa maneira sistemática e racional de entender a natureza é a base da ciência moderna.

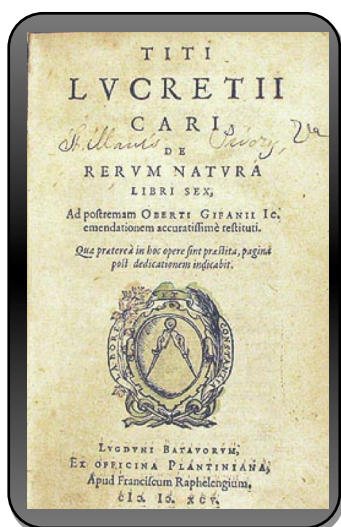


Demócrito

### 2.1 O átomo filosófico dos gregos

Os gregos foram os primeiros a propor a ideia de que deveria haver nas substâncias uma essência fundamental, indivisível, que seria a menor unidade dotada das propriedades fundamentais daquela substância. Basicamente a ideia seguia o princípio de que se começássemos a dividir um pedaço qualquer de matéria haveria um momento em que se chegaria a uma unidade infinitesimal (“infinitamente” pequena) e indivisível, mas que ainda preservaria todas as características (essência, do grego: *physis*) da substância original.

Deram a essa unidade fundamental o nome de **átomo**, que significa indivisível. Esse é o ponto até onde muitos concordavam, pois refletia o pensamento dos filósofos daquela época, mas os gregos estavam longe de concordar sobre o que seria exatamente essa essência fundamental da matéria.



Não convém discutir aqui o pensamento filosófico<sup>1</sup> daquela época. Ao invés disso, seguiremos com a história da evolução dos conceitos sobre o átomo. Basta dizer que o conceito grego de átomo,

embora historicamente importante, era, sobretudo, uma ideia filosófica muito difícil de ser testada cientificamente com os recursos da época. Por isso, não era possível chegar a um consenso sobre o que seriam os átomos e, conseqüentemente, essa ideia acabou um pouco esquecida (adormecida por falta de evidências mais concretas que a permitissem evoluir) por vários séculos. Essas ideias foram “redescobertas” no período do Renascimento europeu, quando influenciaram cientistas importantes como Isaac Newton. Ideias atomísticas foram defendidas por Newton, que acreditava que até mesmo a luz seria composta de partículas microscópicas. O prestígio de Newton ajudou muito a difundir essas ideias, mas a principal contribuição para a atomística daquela época veio mesmo da química, graças aos estudos empíricos dos gases e das reações químicas. Sobretudo, ao trabalho de John Dalton.

<sup>1</sup> O desenvolvimento dessas ideias se deu ao longo dos séculos V a I a.C. e é bastante rico, com contribuições importantes dos filósofos gregos Leucipo, Demócrito e Epicuro, e do poeta romano Lucrecio, cuja obra “De Rerum Natura”, muito divulgada na Renascença, expressava e defendia as ideias atomistas dos gregos.

## 2.2 O átomo químico de Dalton

As ideias atomísticas dos gregos, e até mesmo de Newton, foram historicamente importantes, mas tinham um problema fundamental: a ausência de evidências experimentais concretas para suportá-las. Isso fazia com que pertencessem mais ao domínio da filosofia do que da ciência. Isso começou a mudar com o desenvolvimento das técnicas de investigação química, que passaram a dar cada vez mais suporte às ideias atomísticas. A principal contribuição dessa época coube a John Dalton, por volta de 1805-1807, que combinou um conjunto de observações empíricas da química para propor o primeiro modelo científico do átomo.

Dalton e os químicos da época observaram que em qualquer reação química os elementos combinam-se sempre em proporções bem definidas, o que sustenta muito bem a hipótese de que a matéria é constituída por quantidades discretas, ou seja: átomos. A proposta de Dalton era, portanto, de que nas reações químicas era necessário misturar proporções inteiras de diferentes átomos para formar as moléculas das diferentes substâncias. Assim, para formar uma molécula de água, por exemplo, é necessário misturar dois átomos de oxigênio e um átomo de hidrogênio. Isso levou às leis das proporções definidas e proporção múltipla, que formam a base da estequiometria química (que lida com a relação entre as quantidades de reagentes e produtos numa reação).

Ainda sob alguma influência da visão filosófica dos átomos, e também por falta de evidências melhores, Dalton propôs que os átomos seriam esferas duras e indivisíveis, cada tipo (elemento químico) com a massa característica de cada substância. Posteriormente, os experimentos de eletrólise (separação química mediada por correntes elétricas) de Michael Faraday também forneceriam mais evidência em favor da hipótese atômica. Curiosamente, os experimentos de Faraday foram também uma das primeiras evidências de que os átomos continham cargas elétricas e, portanto, deveriam ter constituintes internos (neste caso os elétrons, que participam da corrente elétrica), e não seriam portanto exatamente esferas duras indivisíveis, como proposto por Dalton.

## 2.3 O átomo físico de Thomson e Rutherford

A química foi a primeira ciência a definir claramente, de forma funcional e empírica, o conceito e a diferenciação entre elementos químicos (átomos) e moléculas. Por sua vez, essa

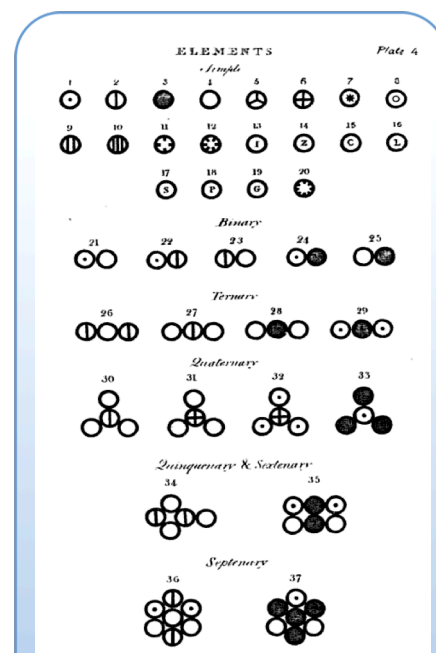


Figura do livro "A New System of Chemical Philosophy", de John Dalton (1808), mostrando uma representação pictórica de alguns átomos e moléculas.

compreensão da estrutura molecular, permitiu à química fazer grandes progressos, mesmo sem entender a estrutura interna dos átomos, ainda inacessível com as técnicas experimentais da época. A compreensão da estrutura interna do átomo só viria a ocorrer a partir do final do século XIX, com os experimentos de Joseph J. Thomson (descoberta do elétron, em 1887) e Ernest Rutherford (descoberta do núcleo atômico, em 1911), nos domínios da física. Nos próximos capítulos nós voltaremos a discutir em maior detalhe a evolução dos vários modelos atômicos e os experimentos que levaram ao desenvolvimento desses modelos. Vamos agora, porém, nos concentrar no estudo dos gases para determinar o tamanho dos átomos e fazer a conexão entre os fenômenos observados nos mundos microscópico e macroscópico.

### 3. O estudo dos gases

A matéria pode existir em várias formas físicas, chamadas fases ou estados da matéria. Os três tipos com os quais estamos mais familiarizados são: os gases, os líquidos e os sólidos. Na verdade, existem outros estados da matéria, que ocorrem em condições especiais, mas por ora vamos nos concentrar nos gases, por ser o melhor sistema para introduzir os conceitos necessários aqui. Outra razão para nos concentrarmos no estudo dos gases é que esse sistema físico foi estudado em grande detalhe, mesmo antes de se saber ao certo de que o gás é composto por átomos e moléculas. Veremos a seguir que, inclusive, os estudos empíricos dos gases foram importantes para dar pistas sobre a constituição da matéria. O próprio Dalton iniciou seus estudos atomísticos através de experimentos com misturas de gases, enquanto Thomson descobriu o elétron também realizando experimentos em descargas gasosas rarefeitas. Antes, porém, iremos primeiro voltar nossa atenção à questão de qual o tamanho do átomo.

#### 3.1. O tamanho do átomo e a hipótese de Avogadro



A hipótese de Amadeo Avogadro, de que um determinado volume de gás (seja qual for o gás), nas mesmas condições de temperatura e pressão, sempre contém o mesmo número de moléculas, forneceu pela primeira vez uma forma de medir a massa das moléculas do gás, sem que fosse necessário isolá-las. Avogadro introduziu o conceito de que, em uma massa específica de certa substância (chamada massa molar), existe um número fixo de constituintes:  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ . Este número é de extrema importância em atomística, pois determina a "escala" que conecta o mundo atômico ao mundo macroscópico. A determinação do número, ou constante, de Avogadro, feita por Jean Perrin, foi fundamental para o início da



atomística, pois fornece uma forma prática de determinar o número de partículas microscópicas a partir de medidas da massa de uma quantidade macroscópica de qualquer substância.

Podemos usar a constante de Avogadro para calcular a massa e estimar a ordem de grandeza do volume (tamanho) molecular, usando o conceito de mol. Aliás, é importante dizer que o mol é uma das sete unidades fundamentais definidas no SI (Sistema Internacional de unidades)<sup>2</sup>, e representa o número de partículas (átomos, moléculas, íons, etc.) correspondente à constante  $N_A$ , de Avogadro. O exemplo a seguir ilustra como usar esse importante conceito.

### **Definição:**

O **mol** é definido como o número de átomos em uma amostra de 12 g de carbono 12.

### **EXEMPLOS: usando o conceito de mol e número de Avogadro para cálculos moleculares**

#### **Qual é a massa de uma molécula de água?**

A massa atômica de um átomo é definida de modo que um mol daquele elemento corresponda ao valor da massa atômica em gramas. Assim, como o valor da massa do hidrogênio é 1, isso significa que nós teremos 1 g de H em um mol desse átomo. Da mesma forma, teremos 16 g num mol de oxigênio. Assim, em cada 18 gramas de água há exatamente um mol ( $6,02 \times 10^{23}$ ) de moléculas de  $H_2O$ . Para obter a massa de cada uma dessas moléculas, basta dividir a massa da amostra pelo número de moléculas. Isto é:

$$m_{\text{molécula}} = \frac{18 \text{ g}}{6,02 \times 10^{23}} \approx 3 \times 10^{-23} \text{ g}$$

#### **Como estimar o tamanho da molécula de água, sabendo que a densidade da água é 1 g/cm<sup>3</sup>?**

A densidade nos permite calcular o volume ocupado por uma certa quantidade de massa de qualquer substância. Neste caso, como a densidade é 1 g/cm<sup>3</sup>, sabemos que 18 g de água irá ocupar exatamente um volume de 18 cm<sup>3</sup>. Do exemplo anterior, concluímos que esse volume corresponde a um mol de moléculas de água. Assim, para estimar o volume de cada molécula basta dividir pelo número de Avogadro.

Dessa forma, se  $N_A$  (um mol de) moléculas ocupam 18 cm<sup>3</sup>, uma única molécula ocupará um volume:

$$V_{\text{molécula}} = \frac{18 \text{ cm}^3}{6,02 \times 10^{23}} \approx 3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Esse é o volume de uma única molécula de água. Podemos ainda estimar o tamanho do raio molecular, imaginando, numa primeira aproximação, que a molécula tenha uma distribuição esférica. A partir da relação matemática do volume de uma esfera, podemos calcular o tamanho do raio da esfera:

$$V_{\text{molécula}} = \frac{4}{3} \pi R^3 \rightarrow R \approx 2 \text{ \AA}$$

<sup>2</sup> Ver material complementar (no AVA), com resumo do SI, para saber mais.

### 3.2. Parâmetros físicos de um gás

No estado gasoso, um determinado sistema físico se caracteriza por ter pouca interação entre as moléculas (partículas) que o compõe. Uma das consequências disso é que as moléculas

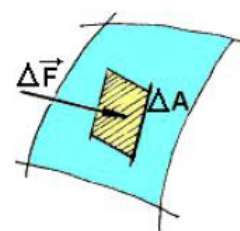


são "quase" independentes e o gás ocupa todo o volume do recipiente que o contém. Isso determina um importante parâmetro físico do sistema: o volume do gás. Ao mesmo tempo, o gás dentro do recipiente faz pressão (força) sobre as paredes do mesmo. É isso, por exemplo, que mantém uma bexiga de ar inflada. Outro importante parâmetro físico usado para caracterizar o sistema é a temperatura. Observa-se, por exemplo, que para uma mesma quantidade de ar (gás), à medida que a temperatura aumenta (ou diminui), o mesmo ocorre com a pressão dentro do recipiente, que irá aumentar (ou diminuir). No caso da bexiga inflável, isso se manifesta pelo aumento ou diminuição do tamanho (volume) de bexiga, de acordo com a temperatura do gás.

Assim, as três grandezas físicas que determinam o chamado estado termodinâmico de um gás são: volume (V), pressão (P) e temperatura (T). Por conta disso, esses parâmetros físicos também são chamados de variáveis de estado, ou variáveis termodinâmicas, e a relação entre elas nos dá uma completa descrição do estado macroscópico do sistema. A compreensão dessas relações entre volume, pressão e temperatura tem um grande número de aplicações práticas e tecnológicas importantes. Um exemplo histórico disso é a máquina a vapor, cujo desenvolvimento deu origem à revolução industrial, nos séculos XVIII e XIX.

#### Conceito de pressão

A pressão sobre uma superfície é definida como a força aplicada por unidade de área da superfície. Isto é, para fixar ideias, considere uma parede de área  $\Delta A$ , sobre a qual é aplicada uma força  $\Delta F$ . Neste caso, diz-se



que a pressão sobre a parede é simplesmente  $P = \frac{\Delta F}{\Delta A}$ . No caso do gás, que não tem uma forma própria definida (ocupa o volume do recipiente), podemos pensar na pressão sentida pelas paredes do recipiente. A pressão é um conceito mecânico e pode ser medida com um instrumento chamado manômetro. A unidade de medida da pressão no sistema SI (sistema internacional de unidades) é o pascal (Pa), que é definida como a pressão de uma força de um newton (N) sobre uma área de um metro quadrado:  $1 \text{ Pa} = \frac{1\text{N}}{1\text{m}^2}$ . Outra unidade comum de medir pressão é o atm, que corresponde à pressão atmosférica ao nível do mar. A conversão entre atm e pascal é dada a seguir:

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa}$$

## Conceito de temperatura

O conceito de temperatura é algo com o qual estamos bastante familiarizados. Intuitivamente sabemos que ele está ligado à sensação de quente e frio. Mais adiante, veremos que a teoria cinética dá um significado físico melhor (mais objetivo) para temperatura. Por ora basta lembrar que, em geral, a temperatura pode ser medida diretamente, com um termômetro, e que existem várias escalas (unidades) que são usadas para medir temperatura. Não iremos entrar nos detalhes de como essas escalas são construídas, exceto pela escala Celsius, que é a mais utilizada no nosso país. A escala Celsius é definida de forma que a temperatura de fusão do gelo (temperatura onde o gelo derrete) é dado o valor zero grau ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), e ao ponto de ebulição da água (onde ela ferve) é dado o valor de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (graus Celsius), sob pressão de 1 atm, ou ao nível do mar. Em condições diferentes, esses valores mudam.

Na física, a unidade mais utilizada de temperatura é o kelvin (K), do sistema internacional (SI), também chamada temperatura absoluta. Isto porque ela não é definida apenas em termos de pontos de referência arbitrários, como na escala Celsius. A razão ficará clara quando entendermos o significado físico da temperatura, no final deste capítulo. Por ora basta saber que o valor zero kelvin (0 K) representa a temperatura do chamado Zero Absoluto<sup>3</sup>.

Para converter os valores de temperatura entre as escalas Celsius e Kelvin, basta adicionar o valor constante 273,15. Assim, o ponto de fusão do gelo em kelvin é 273,15 K. Desse modo, a menor temperatura possível (o Zero Absoluto) corresponde à temperatura de  $-273,15$  graus Celsius. Note que, ao contrário do grau Celsius, não é correto usar o termo “grau kelvin”. Diga apenas a temperatura (número) com a palavra kelvin (use o “k” minúsculo, para diferenciar do nome Kelvin, da pessoa homenageada por esta unidade de medida). Observe que o símbolo da unidade, porém, é sempre com a letra maiúscula!

$$T\text{ (K)} = 273,15 + T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$$

## Conceito de gás ideal

Uma observação empírica importante é a de que o comportamento geral do gás (relação entre os seus parâmetros físicos, discutidos acima) parece não depender muito do tipo de gás utilizado. Isto é, o comportamento é muito parecido, independente do gás. Especialmente a baixas pressões, onde ele é praticamente idêntico para todos os gases. Esse é o limite em que se define o conceito de gás ideal: aquele onde não existe interação (atração ou repulsão) entre as moléculas do gás. No gás ideal as colisões são ditas elásticas (como bolas de bilhar), o que significa que nenhuma energia é perdida durante a colisão. Isso faz com que a temperatura se equilibre igualmente em todo o gás, que irá preencher todo o volume disponível.

<sup>3</sup> O Zero Absoluto é a temperatura mais baixa que um gás pode ter, em qualquer lugar do Universo!

### 3.3. Lei dos gases ideais

O estudo das propriedades dos gases começou ainda no século XVII, abrindo o caminho para a grande Revolução Industrial em meados do século seguinte. As principais leis empíricas observadas nos gases (para efeitos práticos aqui considerados ideais) receberam o nome de seus descobridores. Assim surgiram as leis de Boyle, Charles e Gay-Lussac. No início do século XIX, o conjunto dessas leis empíricas foi resumido numa única expressão matemática, que recebe o nome de equação de Clapeyron, ou simplesmente **lei dos gases ideais**:

$$P V = n R T . \quad (1a)$$

Nesta equação temos representado a pressão ( $P$ ), o volume ( $V$ ), a temperatura absoluta ( $T$ ), expressa em kelvins, e o número de partículas (moléculas) do gás, expresso em moles:  $n = \frac{N}{N_A}$ .

A constante  $R$  é a constante universal dos gases e seu valor é dado por  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Outra forma bastante conveniente de escrever a equação (1a) é diretamente em termos do número de partículas  $N$ , ao invés do número de moles  $n$ . Para isso utiliza-se uma outra constante importante da natureza: a **constante de Boltzmann**,  $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ .

$$P V = N k_B T \quad (\text{lei do gás ideal}). \quad (1b)$$

Essa simples relação matemática sintetiza todo o comportamento de um gás ideal em termos dos parâmetros físicos, e permite fazer uma série de determinações práticas a respeito do estado macroscópico do gás. Porém, do ponto de vista fundamental, a Lei dos gases ideais não oferece explicações sobre o porquê ela funciona. Será que é possível construirmos uma teoria que explique essa lei empírica a partir de uma visão microscópica da matéria?

#### **EXEMPLO: número de moléculas numa caixa**

**Qual é a quantidade de moléculas de nitrogênio numa caixa de volume 24 L (litros), mantida à pressão atmosférica (1 atm), numa temperatura de 20 °C?**

*Basta aplicar a equação de Clapeyron. É muito importante usar as unidades corretas!*

*Para não cometer erros devido às unidades, use sempre as unidades oficiais do SI. Assim, vamos iniciar convertendo os dados do problema nas unidades do Sistema Internacional.*

$$\begin{aligned} V &= 22,4 \text{ litros} \rightarrow V = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ P &= 1 \text{ atm} \quad \rightarrow P = 101\,325 \text{ Pa} \quad (\approx 1 \times 10^5 \text{ Pa}) \\ T &= 20 \text{ °C} \quad \rightarrow T = 293,15 \text{ K} \quad (\approx 293 \text{ K}) \end{aligned}$$

$$n = \frac{101\,325 \text{ Pa} \cdot 24 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} \approx 1 \text{ mol} \rightarrow N = n \cdot N_A \approx 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

*Observação: note que em nenhum momento neste cálculo usamos o fato do gás ser nitrogênio. Na verdade, na aproximação de gás ideal, teríamos o mesmo resultado para qualquer gás utilizado.*

**EXEMPLO:** aplicando a lei dos gases em transformações isotérmicas

**Um mol de oxigênio se expande a uma temperatura constante de 300 K de um volume inicial de 12 L para um volume final de 24 L. Qual a variação de pressão sofrida pelo gás?**

Novamente, vamos tratar o problema como um gás ideal e usar a equação de Clapeyron. Neste caso, o ponto chave é perceber que se o número de partículas é constante, a lei dos gases ideais basicamente diz que a relação  $\frac{PV}{T} = nR = \text{constante}$  (equação 1a). Portanto, se  $P_i, V_i$  e  $T_i$  são os parâmetros iniciais e  $P_f, V_f$  e  $T_f$  os finais, teremos:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \rightarrow \text{Neste caso: } P_i V_i = P_f V_f \text{ (processo isotérmico: } T_f = T_i)$$

Desse modo, para ter a variação de pressão basta fazer a razão entre as pressões finais e iniciais:  $\frac{P_f}{P_i} = \frac{V_i}{V_f}$ .

$$\frac{P_f}{P_i} = \frac{12 \text{ L}}{24 \text{ L}} = \frac{1}{2} \rightarrow \text{portanto, } P_f = P_i/2$$

Portanto, o volume inicial ficou reduzido à metade. Para praticar, você pode calcular a pressão inicial diretamente da lei dos gases. Faça as contas e verifique que o valor corresponde a cerca de 2 atm.

## 4. Teoria cinética dos gases

Em ciência, não basta apenas imaginar que a matéria é feita de átomos. Provas ou, pelo menos, evidências experimentais são necessárias. No século XIX a tecnologia ainda não permitia ver diretamente os átomos, como é possível fazer hoje com os poderosos microscópios eletrônicos, de tunelamento ou de força atômica. Naquela época era preciso inferir a existência dos átomos através de observações indiretas.

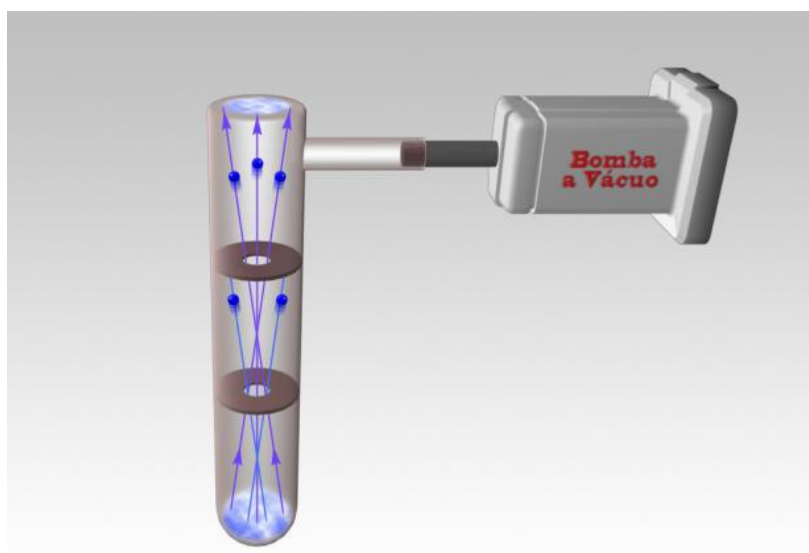
A teoria cinética dos gases basicamente assume que um gás é composto de pequenas partículas, parecidas com esferas duras, que se movem aleatoriamente, seguindo uma trajetória balística (retilínea) até colidir com outra partícula ou com as paredes do recipiente que as contém. Usando apenas esse modelo simples e as leis da mecânica de Newton, é possível desenvolver uma teoria microscópica do gás que é capaz de explicar todo o comportamento observado na lei dos gases ideais. Em outras palavras, é possível deduzir a equação de Clapeyron diretamente da teoria. Um resultado impressionante!

Não convém fazer isso em detalhes aqui, pois primeiro você terá que aprender bem os conceitos mecânicos envolvidos (no curso de Dinâmica), além de algumas ferramentas matemáticas de cálculo e estatística, mas vale a pena apontar alguns dos principais resultados dessa teoria. Os dois principais, como veremos, são a interpretação mecânica (cinética) da pressão e da temperatura.



### 4.1. Movimento balístico: gás de partículas

Uma das primeiras confirmações de que os gases eram constituídos de partículas microscópicas que seguiam as leis da mecânica, como propunha a teoria cinética, foi feita por Louis Dunoyer, em 1911. Em seu experimento, ilustrado abaixo, foi colocar sódio metálico no fundo de um tubo fechado e evacuado, contendo repartições com pequenos orifícios.



*Esquema do experimento de L. Dunoyer, mostrando que os átomos (moléculas) de um gás seguem trajetórias balísticas, bloqueadas pelos orifícios e produzindo um depósito característico após os anteparos.*

Após certo intervalo de tempo do início do aquecimento do metal (no fundo do tubo), observa-se no outro extremo do tubo uma deposição metálica que forma uma imagem do segundo orifício. Esse experimento indicou que os constituintes do vapor metálico (gás de sódio) eram partículas que se moviam seguindo trajetórias balísticas do fundo até a o topo do tubo. Conclui-se então que o gás é constituído de partículas que se comportam exatamente como é descrito na teoria cinética dos gases.

### 4.2. Distribuição de velocidades moleculares

É importante notar que o número de partículas (átomos ou moléculas) envolvidas na dinâmica de qualquer sistema macroscópico é sempre muito grande. Basta lembrar-se do número de Avogadro. Portanto, uma teoria microscópica necessariamente deverá fazer uso de métodos estatísticos para extrair números que representem valores médios das grandezas físicas de cada partícula, pois seria impossível descrever o movimento detalhado de todas as partículas do sistema. São esses valores médios, na verdade, que são comparados com os valores das

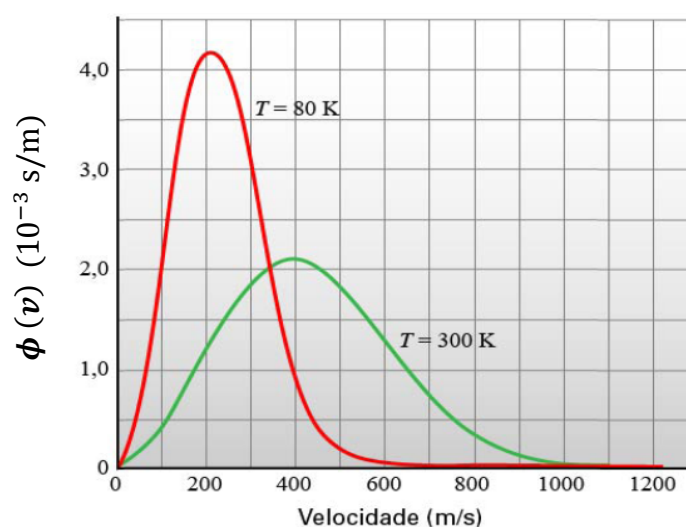
grandezas macroscópicas, como pressão, volume e temperatura. Assim, no problema de um gás numa caixa, por exemplo, há uma infinidade de partículas se movendo aleatoriamente em todas as direções, com um número muito grande de velocidades diferentes. Para calcular os parâmetros físicos, como a pressão nas paredes, é necessário usar métodos estatísticos para determinar a velocidade média dessas partículas.

O tratamento estatístico detalhado desse problema, feito pela chamada mecânica estatística, está além do escopo deste curso<sup>4</sup>, mas é importante apresentar os resultados e conclusões finais desse tratamento. O resultado final é uma função de distribuição de probabilidades que permite calcular a fração  $\phi(v)$  de moléculas movendo-se com velocidade  $v$ . Isso nos leva à chamada **distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann**, em homenagem aos seus desenvolvedores: James Clerk Maxwell e Ludwig Boltzmann. A expressão matemática dessa distribuição de velocidade é a seguinte:

$$\phi(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (\text{distribuição de Maxwell-Boltzmann}). \quad (2)$$

Nesta expressão,  $m$  é a massa e  $v$  é a velocidade das partículas,  $T$  é a temperatura absoluta do gás e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Para obter o número de partículas com certa velocidade, basta multiplicar a função de distribuição  $\phi(v)$  pelo número total de partículas  $N$ .

Abaixo vemos uma representação gráfica da equação (2), mostrando como a distribuição de velocidades depende da temperatura. Note que à medida que a temperatura aumenta (curva verde) a velocidade das partículas também aumenta. Isto é, aumenta a probabilidade de encontrarmos partículas com velocidades maiores. Note também que a curva se alarga ao mesmo tempo em que diminui em tamanho, pois o número total de partículas, dado pela área embaixo da curva, deve ser o mesmo nos dois casos.



Exemplo da dependência da distribuição de Maxwell-Boltzmann com a temperatura.

<sup>4</sup> O leitor interessado poderá achar os detalhes nas referências bibliográficas deste capítulo.

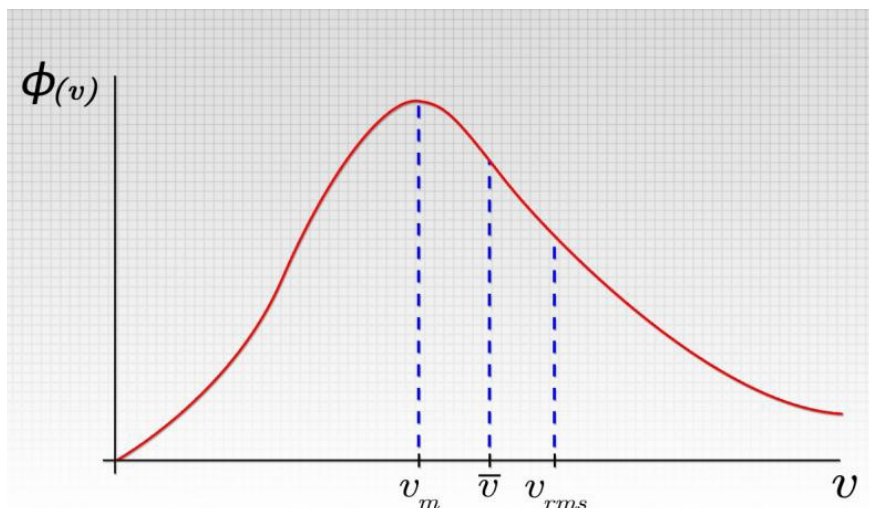
A partir da distribuição de velocidades é possível calcular diversos valores de interesse, inclusive o valor mais provável e os valores médios da velocidade, indicados abaixo:

$$v_m = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}} \quad (\text{velocidade mais provável}). \quad (3a)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \quad (\text{velocidade média}). \quad (3b)$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} \quad (\text{velocidade quadrática média}). \quad (3c)$$

A figura abaixo mostra uma representação geral de uma distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, indicando as posições relativas de cada uma dessas velocidades.



Distribuição de Maxwell-Boltzmann indicando esquematicamente três medidas importantes de velocidades: a velocidade mais provável ( $v_m$ ), a velocidade média ( $\bar{v}$ ) e a velocidade quadrática média ( $v_{rms}$ ).

Nas próximas seções nós veremos como esses resultados nos permitem extrair um significado físico (mecânico) dos parâmetros macroscópicos a partir dessa teoria microscópica do gás.

**EXEMPLO: cálculo das velocidades das moléculas de um gás**

Sabendo que a massa molar  $M$  do oxigênio é 32 g/mol, calcule a velocidade mais provável ( $v_m$ ), e as velocidades média ( $\bar{v}$ ) e quadrática média ( $v_{rms}$ ) e de uma molécula de  $O_2$  na temperatura ambiente.

$M$  representa a massa de um mol de moléculas, portanto, a massa molecular é  $m = \frac{M}{N_A} = 5,3 \times 10^{-26}$  kg

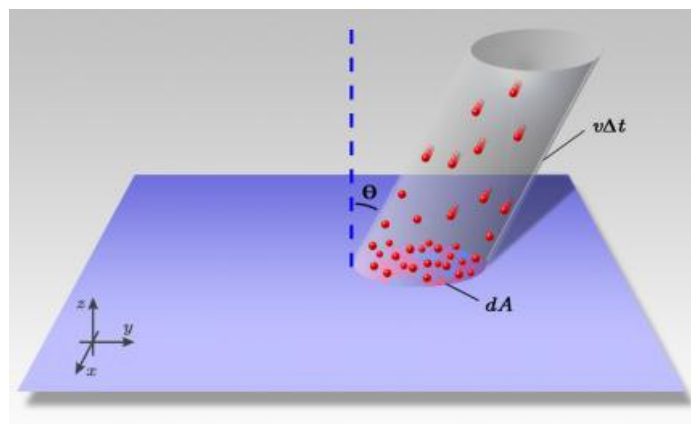
$$v_m = \sqrt{\frac{2 \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 300 \text{ K}}{5,3 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 395 \text{ m/s}; \quad \bar{v} \approx 1,128 \times v_m = 445 \text{ m/s}; \quad v_{rms} \approx 1,225 \times v_m = 483 \text{ m/s}$$

### 4.3. Interpretação molecular da pressão

Imaginemos um recipiente preenchido por um gás e fixemos nossa atenção nas colisões que as moléculas desse gás realizam com uma porção da parede do recipiente. Ao colidir com as paredes, as moléculas fazem uma pequena força sobre elas. Em termos técnicos, se diz que há transferência de *momentum*<sup>5</sup> (momento, ou quantidade de movimento  $q = mv$ ) das partículas para a superfície. É isso que dá origem à pressão sentida pelas paredes.

Novamente, para fazer uma conexão entre o mundo microscópico e os parâmetros físicos externos, é necessário fazer uma análise estatística dessas colisões, levando em conta a direção e a distribuição de velocidades das partículas, conforme é indicado na figura abaixo. O resultado final dessa análise permite-nos escrever a pressão do gás em termos da massa molecular, da densidade ( $\rho = \frac{N}{V}$ ) e da velocidade quadrática média das partículas (que depende da temperatura, como vimos na distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, eq. (3c)).

$$P = \frac{1}{3} m \rho v_{rms}^2 \quad (\text{pressão, dada pela teoria cinética}). \quad (4a)$$



*Ilustração destacando um grupo de partículas que colide com uma pequena área da parede, num certo ângulo e velocidade. A análise estatística dessas colisões leva à equação (4a), que fornece a interpretação da pressão em termos da força média, por unidade de área, feita pelas partículas ao colidirem com a parede do recipiente.*

Podemos agora comparar o resultado da teoria cinética com a lei empírica dos gases ideais. Para isso, basta substituir a expressão da densidade,  $\rho = \frac{N}{V}$ , na equação (4a), e isolar o produto ( $P \cdot V$ ). Isso resulta em:

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_{rms}^2$$

$$P V = \frac{1}{3} N m v_{rms}^2 \quad (\text{lei dos gases dada pela teoria cinética}). \quad (4b)$$

<sup>5</sup> O conceito mecânico de momento (quantidade de movimento) será discutido, em detalhe, no curso de Mecânica (Dinâmica). Aqui basta saber que na mecânica a força é sempre igual à taxa de variação do momento ( $\Delta q$ ), durante um intervalo de tempo ( $\Delta t$ ), ou seja:  $F = \frac{\Delta q}{\Delta t}$ .

#### 4.4. O significado da temperatura absoluta

Ao compararmos o resultado dado pela teoria cinética (Eq. 4b) com a lei dos gases ideais, dada pela Eq. (1b), vemos que o resultado final é:

$$Nk_B T = \frac{1}{3} N m v_{rms}^2 \rightarrow v_{rms}^2 = \frac{3k_B T}{m}$$

Isso, novamente, expressa o fato de que as velocidades dependem da temperatura absoluta do gás. Esse resultado é ainda mais significativo se lembrarmos do conceito mecânico de energia cinética<sup>6</sup>, onde uma partícula de massa  $m$  e velocidade  $v$  tem energia cinética expressa por  $E_{cinética} = \frac{1}{2}mv^2$ . Dessa forma, podemos observar que:

$$\frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\langle E_c \rangle_{molécula} = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{Energia cinética molecular média}). \quad (5)$$

Esta relação mostra que a temperatura de um gás nada mais é do que uma medida direta da energia cinética média das partículas, e estabelece o verdadeiro sentido físico da temperatura absoluta de um gás. Por isso, esta definição é conhecida como a definição cinética, ou molecular, da temperatura. Observe que este é um resultado muito impressionante (e um grande sucesso da teoria cinética), que permite determinar a velocidade média das moléculas (partículas) do gás, mesmo sem ver as partículas que o constituem.

#### **EXEMPLO: Gases ultrafrios e o Zero Absoluto**

**Qual a temperatura de um gás de sódio (massa molar  $M_{Na} = 23$  g/mol), onde a distribuição de velocidades é tal que os átomos se movem com uma velocidade quadrática média de 3 cm/s?**

$$m_{Na} = \frac{M_{Na}}{N_A} = \frac{0,023 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,8 \times 10^{-26} \text{ kg}; \quad v_{rms}^2 = \frac{3k_B T}{m_{Na}} \rightarrow T = \frac{m_{Na} \cdot v_{rms}^2}{3 k_B}$$

$$T = \frac{3,8 \times 10^{-26} \text{ kg} \cdot (0,03 \text{ m/s})^2}{3 \cdot 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}} = 8,26 \times 10^{-7} \text{ K} \approx 1 \mu\text{K}$$

Portanto, velocidades pequenas correspondem a temperaturas baixas. Com base nessa resposta, o que você espera no Zero Absoluto? Use a equação (5) para calcular qual a energia cinética média dos átomos.

Para finalizar essa discussão, vale mencionar que o fator numérico 3, do lado direito da equação (5), advém do fato de estarmos tratando de um gás em três dimensões. Se tivéssemos que repartir as contribuições das velocidades médias para a energia cinética, veríamos que cada direção do espaço contribui com um fator de  $(\frac{1}{2}k_B T)$ . Este é o princípio geral do chamado **teorema da equipartição de energia**, que é um conceito muito importante na Física Estatística.

<sup>6</sup> Esse conceito também será revisto, em detalhes, na disciplina de Dinâmica dos Movimentos, ainda neste semestre.



### **Referências bibliográficas:**

Paul A. Tipler e Gene Mosca, Vol. 4, Física, 5ª Edição (2006), Editora LTC.

D. Halliday, R. Resnick e J. Walker, Fundamentos de Física, vol. 2, 8ª. Edição (2011), Editora LTC.

Paul A. Tipler e Ralph A. Llewellyn, Física Moderna, 3ª Edição (2009), Editora LTC.

### **Sugestão de leitura:**

MARQUES. Gil da Costa. Física: tendências e perspectivas. São Paulo. Livraria da física, 2005.

### **Atividades interativas (online):**

Simulação [Propriedades dos Gases](#) ([projeto PhET](#): Universidade do Colorado)