

Gases

Variáveis de estado

Variáveis de estado: grandezas termodinâmicas associados a estados de equilíbrio.

Para um gás qualquer, as quatro grandezas abaixo assumem valores bem definidos em seus estados de equilíbrio termodinâmico.

n : quantidade molar do gás (mol)

$N = nN_A$: número de moléculas do gás.

V : volume ocupado pelo gás (m^3)

$v = V/n$: volume molar do gás (m^3/mol)

$\rho_n = n/V$: densidade molar do gás (mol/m^3)

T : temperatura do gás (K)

P : pressão exercida pelo gás ou sobre ele (Pa)

Equações de estado: são relações entre variáveis do sistema termodinâmico em seus estados de equilíbrio.

Gases Ideais

Equação de Estado Mecânica

Leis empíricas para gases: (baixa densidade, longe das temperaturas de liquefação)

Lei de Boyle: $PV \approx \text{constante}$, para T constante.

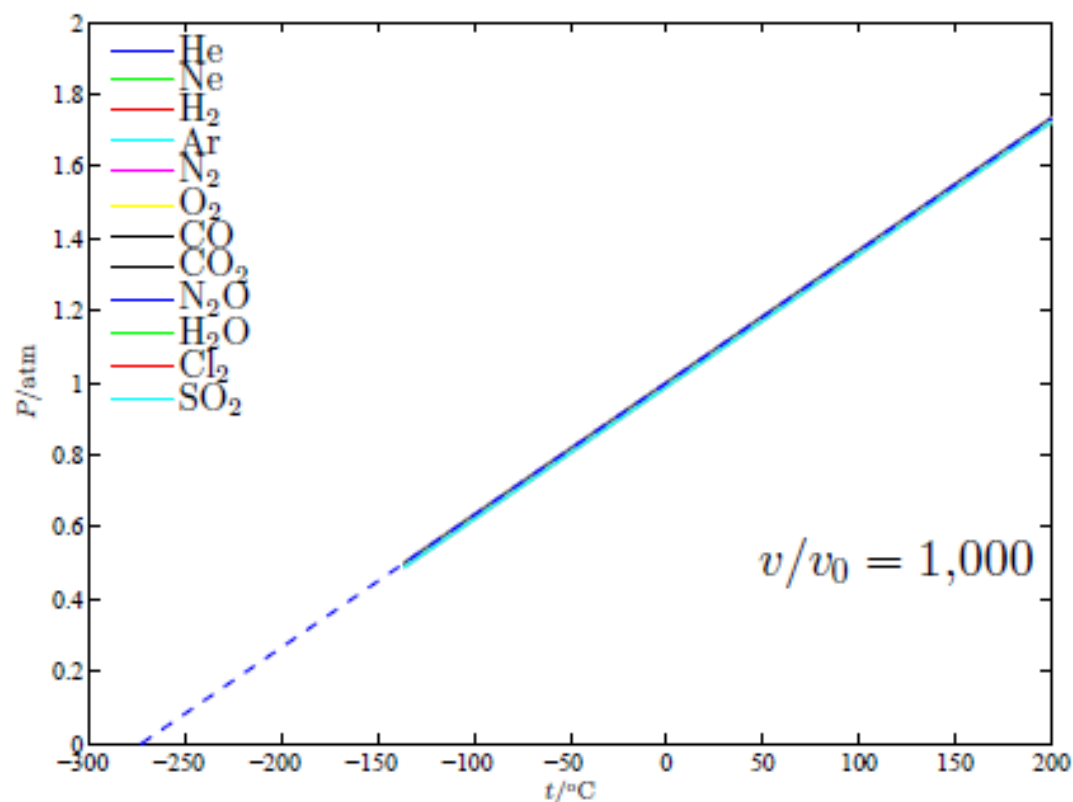
Lei de Charles: $\frac{V}{T} \approx \text{constante}$, para P constante.

Lei de Gay-Lussac: $\frac{P}{T} \approx \text{constante}$, para V constante.

Lei de Avogadro: $\frac{V}{n} \approx \text{constante}$, para P e T constantes.

Gases Ideais

Equação de Estado Mecânica



$P \times t$ para diversos gases para volume molar $v = v_0 = 22,4 \text{ L/mol}$

Gases Ideais

Equação de Estado Mecânica

- **Equação de Estado Mecânica:**

resume as quatro leis e define o gás ideal

$$PV = nRT$$

- O estado de um gás é definido por qualquer três das quatro variáveis P , V , n e T .

- Podemos reescrever a lei dos gases nas formas:

- $Pv = RT$ ($v = V/n$)
- $P = \rho_n RT$ ($\rho_n = n/V$)
- $PV = NkT$ ($N = nN_A$)

- Constantes Físicas:

- Constante molar dos gases:

$$R = 8,314\,472(15) \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

- Constante de Avogadro:

$$N_A = 6,022\,141\,79(30) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- Constante de Boltzmann:

$$k = R/N_A = 1,380\,6504(24) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$



Gases Ideais

CNTP

- Condições normais de pressão e temperatura (CNTP):
 $P_0 = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$)

$$P_0 v_0 = RT_0 \rightarrow$$

- $v_0 = \frac{V}{n} = 22,414 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 22,414 \text{ L/mol}$
- $v_{\text{molécula}} = \frac{v_0}{N_A} = 3,7219 \times 10^{-23} \text{ m}^3 = (33,388 \text{ nm})^3$
- Dimensão atômico-molecular $r \sim 0,1 \text{ nm}$

Misturas de gases ideais

Pressão parcial

Composição de uma mistura de gases:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

n_i : quantidade molar do componente i da mistura.

$x_i = \frac{n_i}{n}$ é a fração molar do gás i na mistura.

Gases ideais, equação de estado:

$$\begin{aligned} P &= \frac{n}{V}RT = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} \\ &= P_1 + P_2 + P_3 + \dots \end{aligned}$$

Pressão parcial: $P_i = n_i \frac{RT}{V} = x_i P$

é a contribuição do componente i do gás para a pressão total.

É a pressão que o componente i exerceria se ocupasse sozinho o volume V à mesma temperatura.

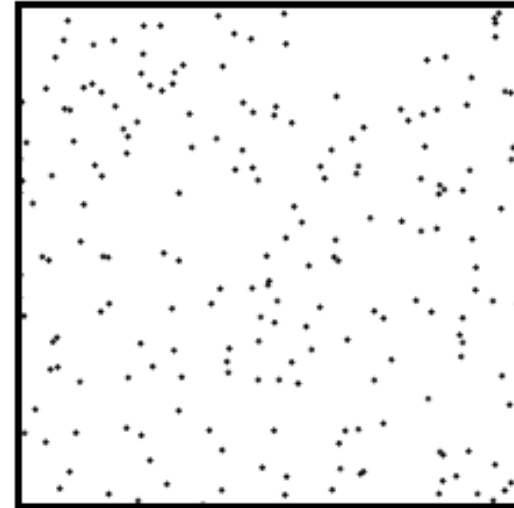
Teoria cinética do gás ideal

Modelo do gás ideal

Modelo: Gás constituído de N moléculas de massa m , que se movem livremente num volume V .

Partículas puntiformes: o volume ocupado pelas partículas é desprezível em comparação com o volume do gás.

Partículas não interagentes: a única interação entre as partículas são colisões elásticas que permitem o equilíbrio térmico.

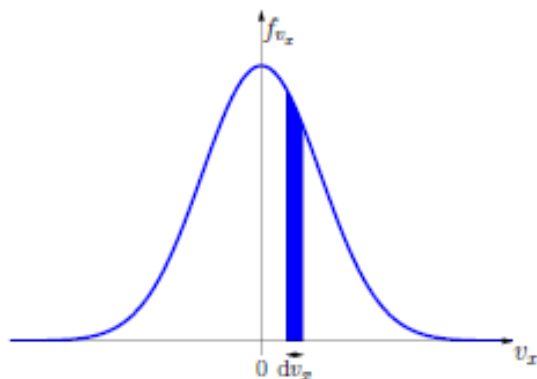
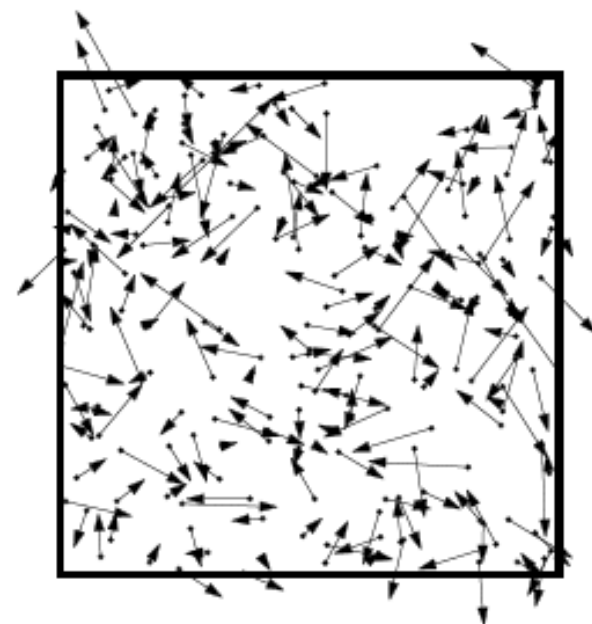


Teoria cinética do gás ideal

Modelo: Distribuição de velocidades

- Velocidades das partículas
- Função distribuição: definição

$$f_{v_x}(v_x)dv_x \equiv \begin{cases} \text{fração das moléculas com} \\ \text{componente } x \text{ da velocidade} \\ \text{num intervalo } dv_x \text{ em torno de } v_x \end{cases}$$



- Condição de normalização: $\int_{-\infty}^{+\infty} f_{v_x}(v)dv = 1.$
- Gás em repouso: $f_{v_x}(-v_x) = f_{v_x}(v_x)$
- Gás isotrópico: $f_{v_x} = f_{v_y} = f_{v_z}$



Teoria cinética do gás ideal

Modelo: Distribuição de velocidades

- Médias de funções da componente x velocidade:

$$\langle g(v_x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} g(v) f_{v_x}(v) dv$$

- Média das componentes da velocidade:

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v f_{v_x}(v) dv = 0$$

- Média quadrática das componentes da velocidade:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 f_{v_x}(v) dv > 0$$

Teoria cinética do gás ideal

Modelo: Distribuição de velocidades

- Médias de funções da componente x velocidade:

$$\langle g(v_x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} g(v) f_{v_x}(v) dv$$

- Média das componentes da velocidade:


$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v f_{v_x}(v) dv = 0$$

- Média quadrática das componentes da velocidade:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 f_{v_x}(v) dv > 0$$

Teoria cinética do gás ideal

Pressão e Temperatura: Colisões moleculares e pressão

- **Pressão cinética:** a pressão do gás provém da transferência de momento linear para as paredes que o confinam por colisões (elásticas) das moléculas. 

- **Momento transferido por colisão de uma molécula:**

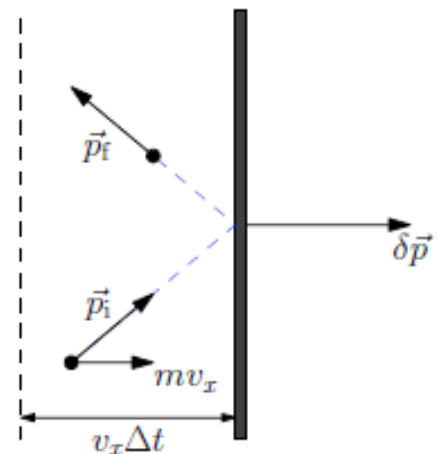
$$\delta p_j = 2mv_x$$

v_x : componente da velocidade da molécula j , de massa m , normal à parede.

- **Momento transferido num intervalo de tempo Δt :**

$$\Delta p = \sum_{j(\Delta t)} \delta p_j = \sum_{j(\Delta t)} 2mv_x$$

- δp_j : contribuição da molécula j , com componente de velocidade $v_x > 0$.
- A soma é sobre as moléculas com v_x que atingem a parede no intervalo de tempo Δt , ou seja, que estão a uma distância $d < v_x \Delta t$.



Teoria cinética do gás ideal

Pressão e Temperatura: Colisões moleculares e pressão

- Gás constituído de N moléculas num volume V
- Seção da parede de área A
- O número de moléculas com velocidade num intervalo dv_x em torno de um valor v_x no volume $Av_x\Delta t$ é:

$$dN(v_x) = N \frac{Av_x\Delta t}{V} f(v_x)dv_x$$

- Assim:

$$\Delta p = \int_{v_x > 0} dN(v_x)\delta p(v_x) = \frac{NA}{V} \int_0^\infty 2mv_x^2 f(v_x)dv_x \Delta t$$

- Como $f(v_x) = f(-v_x)$, a pressão P sobre a parede fica

$$P = \frac{1}{A} \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{N}{V} m \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x)dv_x = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle$$

Teoria cinética do gás ideal

Temperatura e energia cinética média

- Média do quadrado da velocidade:

$$\langle v^2 \rangle = \langle |\mathbf{v}|^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

- Podemos escrever

$$PV = \frac{1}{3}Nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3}N \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{2}{3}N \langle K_{\text{tr}} \rangle$$

- Comparando com a equação de estado

$$PV = nRT = NkT$$

$$\boxed{\langle K_{\text{tr}} \rangle = \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT}$$

- A energia cinética média de translação das moléculas, independente de sua massa, é proporcional à temperatura.

Teoria cinética do gás ideal

Temperatura e energia cinética média

- Numa mistura ideal de gases, a média da energia cinética de translação é a mesma para todas as espécies de moléculas.
- (raiz da) Velocidade quadrática média:

$$v_{\text{rqm}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- Exemplos para $T = 300 \text{ K}$ (27°C):

$$\langle K_{\text{tr}} \rangle = \frac{3}{2}kT = 6,21 \times 10^{-21} \text{ J} = 38,8 \text{ meV}$$

Molécula	M (g/mol)	v_{rqm} (m/s)
H ₂	2,0157	1 927
HD	3,0219	1 574
D ₂	4,0282	1 363
He	4,0026	1 367
NH ₃	17,0305	663
N ₂	28,0135	517
O ₂	31,9998	484
Ar	39,948	433
CO ₂	44,01	412

Teoria cinética do gás ideal

Caminho livre médio

- Objeção à teoria cinética: a dispersão de gases é muito lenta para as velocidades moleculares.
- Solução: (Clausius) a dispersão é lenta por causa das colisões entre moléculas (de tamanho finito) que alteram sua trajetória.
- Caminho livre médio: distância média percorrida por uma molécula entre colisões sucessivas:

σ : seção de choque para colisões entre moléculas

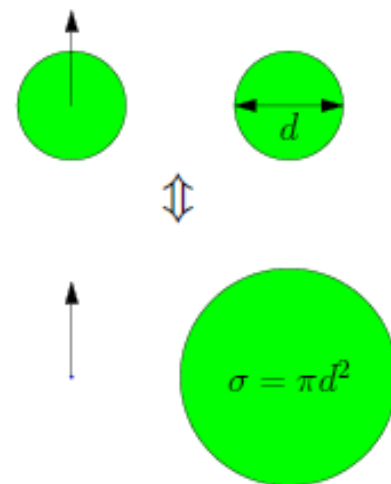
$$\bar{l} = \lambda = \frac{\bar{v}\Delta t}{\frac{N}{V}\bar{v}_{\text{rel}}\Delta t\sigma}$$
$$\lambda = \frac{V}{N} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = \frac{kT}{P} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$$

- CNTP, O_2 :

$$d = 0,29 \text{ nm} \Rightarrow \lambda = 100 \text{ nm} \approx 340d.$$

- Tempo médio entre colisões:

$$\tau = \lambda / \langle v \rangle \approx 0,23 \text{ ns}$$



Teoria cinética do gás ideal

Distribuição de velocidades de Maxwell

Distribuição para o módulo da velocidade

- Usando argumentos de simetria, Maxwell deduziu a função distribuição de velocidades de um gás. volume de uma casca esférica de raio v e espessura dv ($4\pi v^2 dv$) e obter a função distribuição para o módulo da velocidade:

$$f_v(v) dv = 4\pi \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv.$$

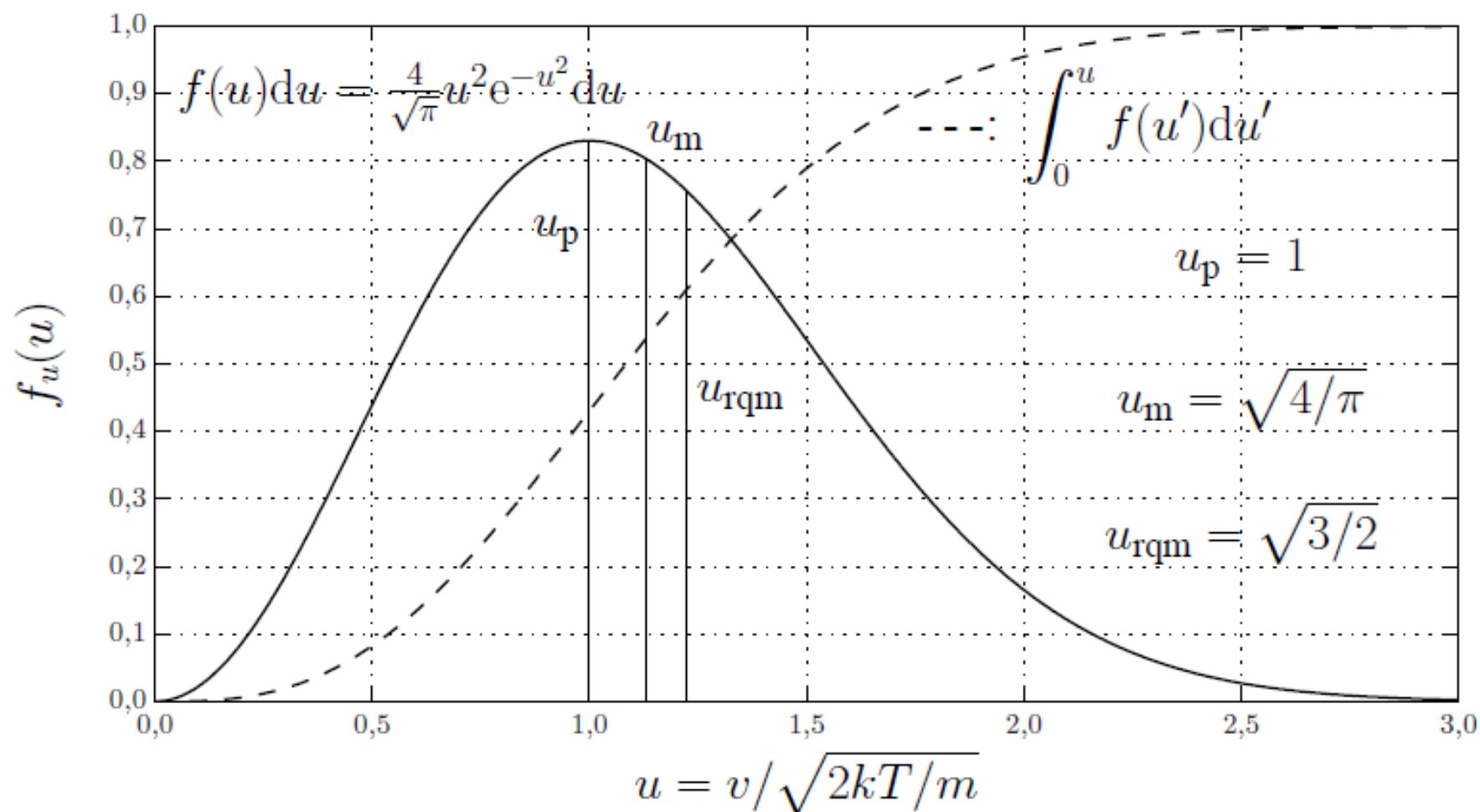
- Em termos da velocidade adimensional $u = v/\sqrt{2kT/m}$:

$$f_u(u) du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du.$$

Teoria cinética do gás ideal

Distribuição de velocidades de Maxwell

Distribuição para o módulo da velocidade



Teoria cinética do gás ideal

Distribuição de velocidades de Maxwell

- Velocidade mais provável:

A distribuição tem o máximo em $u_p=1 \Rightarrow v_p = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$

- Velocidade média:

$u_m = \langle u \rangle = \sqrt{\frac{4}{\pi}} = 1,1284 \Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$

- Velocidade quadrática média:

$u_{rqm} = \sqrt{\langle u^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2}} = 1,2247 \Rightarrow v_{rqm} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}}$

Teoria cinética do gás ideal

Atmosfera Isotérmica

Atmosfera Isotérmica

- Gás ideal de partículas de massa $m = M/N_A$ em equilíbrio a uma temperatura T na presença da gravidade (g).
- Para uma fatia de espessura dh a uma altura h .
Condição de equilíbrio mecânico:

$$dmg = A[P(h) - P(h + dh)]$$

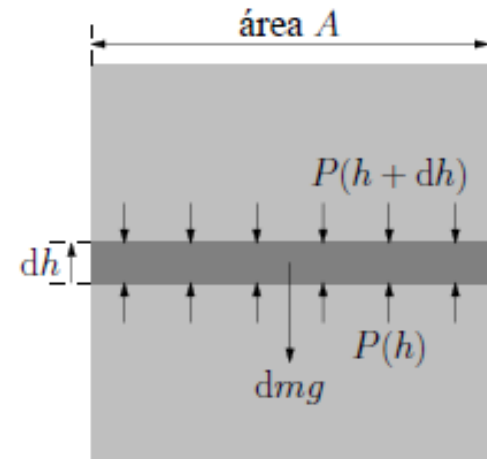
$$dm = \rho Adh \Rightarrow dP = -\rho g dh$$

dP : incremento da pressão em dh

ρ : densidade do gás na altura h .

- Mas:

$$P = \frac{nM}{V} \frac{RT}{M} = \rho \frac{RT}{M} = \rho \frac{kT}{m} \Rightarrow dP = \frac{kT}{m} d\rho$$



Teoria cinética do gás ideal

Atmosfera Isotérmica

Atmosfera Isotérmica

- Assim

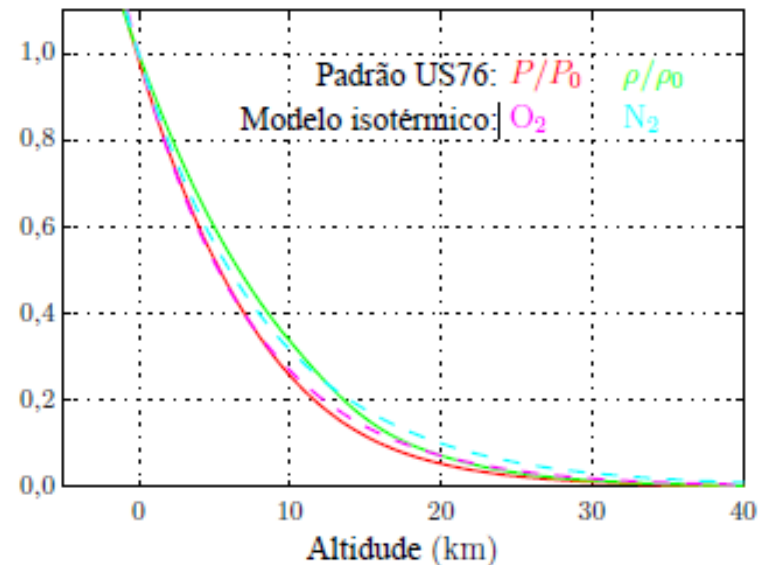
$$\frac{dP}{P} = \frac{d\rho}{\rho} = -(mg/kT)dh$$

$$\boxed{\frac{P(h)}{P(0)} = \frac{\rho(h)}{\rho(0)} = e^{-mgh/kT}}$$

- Observe o fator $e^{-E_{\text{pot}}/kT}$
- Para $M = 29 \text{ g/mol}$ e $T = 288 \text{ K}$ (15°C),

$$\frac{kT}{mg} = \frac{RT}{Mg} = 8,4 \text{ km}$$

equivalente a um fator 0,9 a cada 0,89 km.



Princípio da equipartição da energia

- Para uma coordenada ou momento $-\infty < q < +\infty$ que contribui para a energia do sistema com uma parcela independente do tipo $E_q = \alpha q^2$ a distribuição de equilíbrio é:

$$f(q) dq = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{kT} \right)^{1/2} e^{-\alpha q^2 / kT} dq$$

resultando para a média térmica de E_q :

$$\langle E_q \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} E_q f(q) dq = \frac{1}{2} kT.$$

- Cada termo quadrático independente na expressão da energia de um sistema termodinâmico é denominado **grau de liberdade**.
- Princípio da equipartição da energia:

Cada grau de liberdade contribui com $\frac{1}{2} kT$ para a energia interna.

Princípio da equipartição da energia

Gás monoatômico

- Gás monoatômico: só tem os 3 graus de liberdade de translação por átomo

$$E = K_{\text{tr}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 : f = 3$$
$$\langle E \rangle = \langle K_{\text{tr}} \rangle = \frac{3}{2}kT \text{ (por átomo)}$$

- Energia interna

$$U(T) = N \langle K_{\text{tr}} \rangle = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

- Capacidade térmica molar a volume constante

$$c_V = \left. \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \right|_V \stackrel{dW=0}{=} \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \Rightarrow \boxed{c_V = \frac{3}{2}R}$$

Princípio da equipartição da energia

Sólidos

- Um sólido com N átomos: pode ser descrito como uma coleção de $3N$ osciladores, cada um com 2 graus de liberdade:

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 : f = 2$$
$$\Rightarrow \langle E \rangle = kT \text{ (por oscilador)}$$

- Energia interna

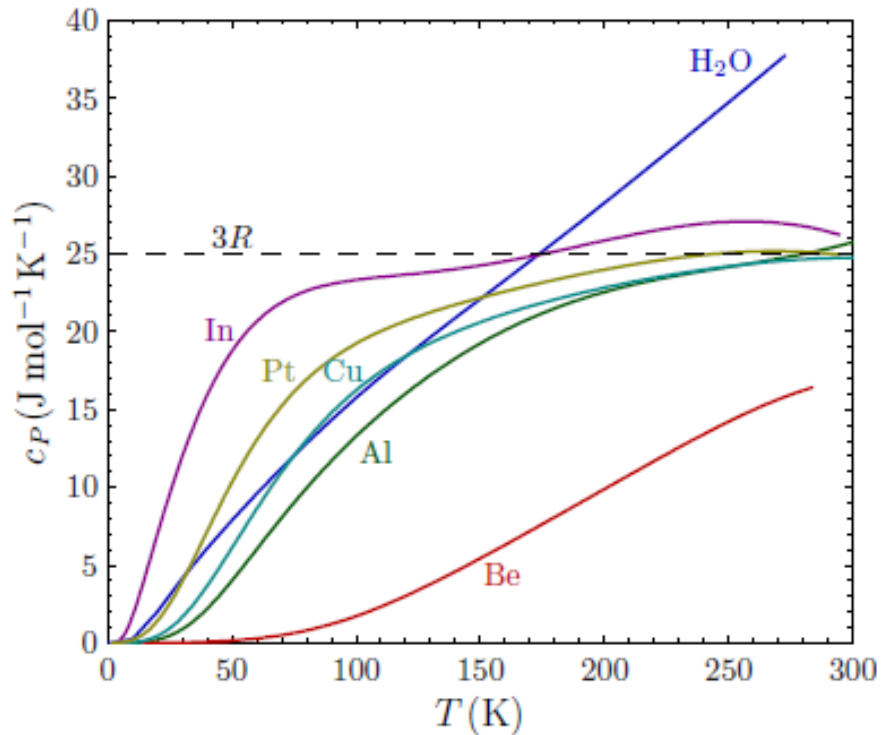
$$U = 3N \langle E_{\text{vib}} \rangle = 3NkT = 3nRT$$

- Capacidade térmica molar

$$c = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = 3R \quad \text{(Lei de Dulong-Petit)}$$

Princípio da equipartição da energia

Congelamento dos graus de liberdade



- A lei de Dulong-Petit não vale em baixas temperaturas.
- Explicação de Einstein: consequência da quantização da energia.
- E os elétrons livres?
- Explicação: princípio de exclusão de Pauli.



Princípio da equipartição da energia

Congelamento dos graus de liberdade

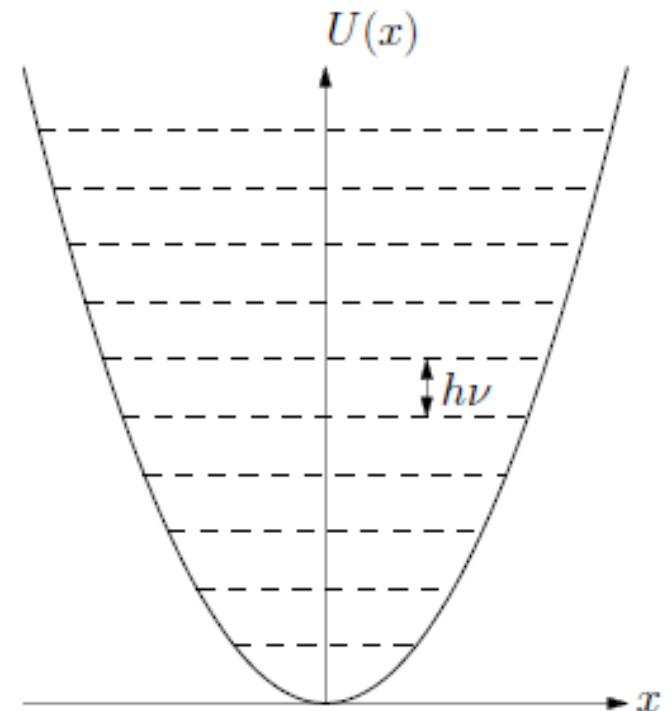
Quantização da energia: osciladores de Planck

$$\varepsilon_n = n h \nu = n \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$h = 6,626\,068\,96(33) \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$k = 1,380\,6504(24) \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$k/h = 2,0924985(36) \times 10^{10} \text{ Hz/K}$$



Princípio da equipartição da energia

Congelamento dos graus de liberdade

- **Termodinâmica dos osciladores de Planck**

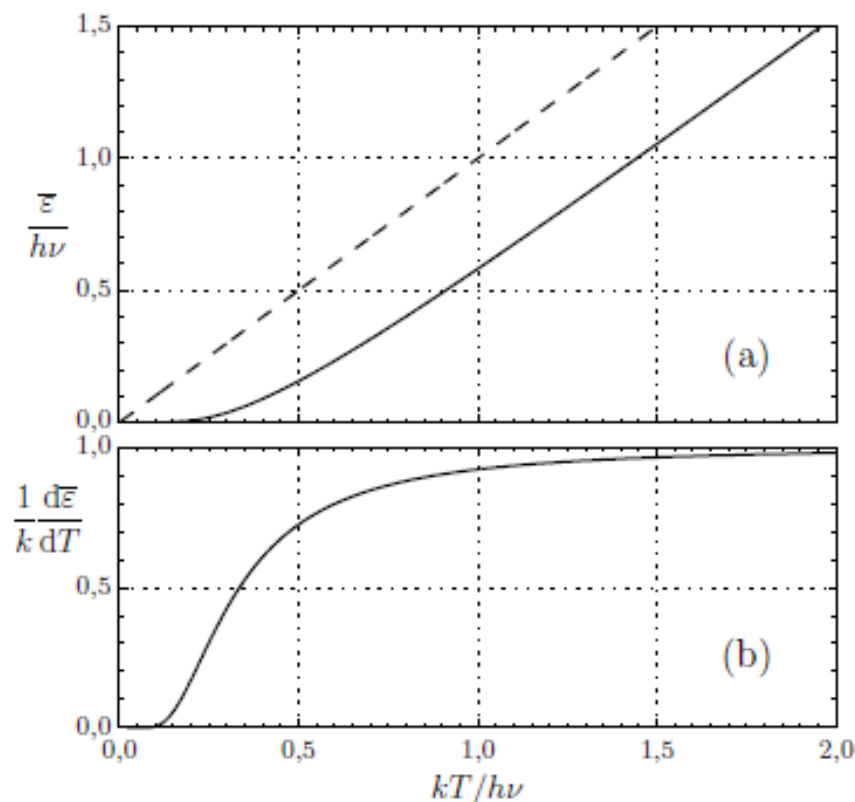
$$p_n \propto e^{-\varepsilon_n/kT} = e^{-n(h\nu/kT)}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = h\nu \langle n \rangle = h\nu \sum_{n=0}^{\infty} n p_n$$

$$\Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$\frac{1}{k} \frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT} = \frac{(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

- Um oscilador só contribui para a capacidade térmica se $h\nu < kT$



Princípio da equipartição da energia

Congelamento dos graus de liberdade

Sólidos condutores a baixas temperaturas

- $$c \approx \underbrace{\frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3}_{\text{Modelo de Debye}} + \underbrace{\frac{\pi^2}{2} R \left(\frac{T}{T_F}\right)}_{\text{Modelo de Sommerfeld}}$$

- Lei T^3 de Debye: $\theta_D \sim 100$ K
 $k\theta_D \sim 1 \times 10^{-21}$ J ≈ 10 meV
- Gás de elétrons livres: $T_F \sim 10^4$ K
 $kT_F \sim 1 \times 10^{-19}$ J ≈ 1 eV

Princípio da equipartição da energia

Congelamento dos graus de liberdade

● Gás diatômico:

$$E = K_{\text{tr}} + K_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

$$K_{\text{rot}} = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_z^2}{2I_{\parallel}}$$

$$f = 3 + 3 + 2 = 8?$$

● H₂

- $T \approx 300 \text{ K} : c_V = \frac{5}{2}R$

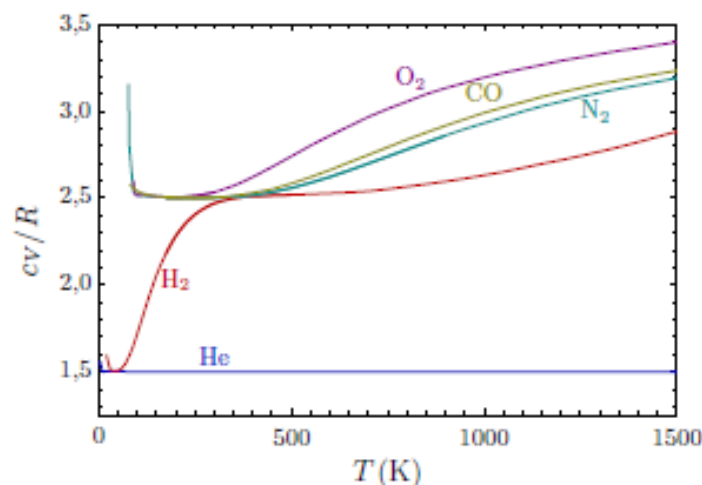
$$f = 3 + 2 + 0 = 5$$

- $T < 100 \text{ K} : c_V \approx \frac{3}{2}R$

$$f = 3 + 0 + 0 = 3$$

- $T > 2000 \text{ K} : c_V \approx \frac{7}{2}R$

$$f = 3 + 2 + 2 = 7$$



Princípio da equipartição da energia

Congelamento dos graus de liberdade

- Quantização do momento angular:

$$L^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad J=0,1,2,\dots$$

$$L_z = M\hbar, \quad M=-J,-J+1,\dots,J-1,+J$$

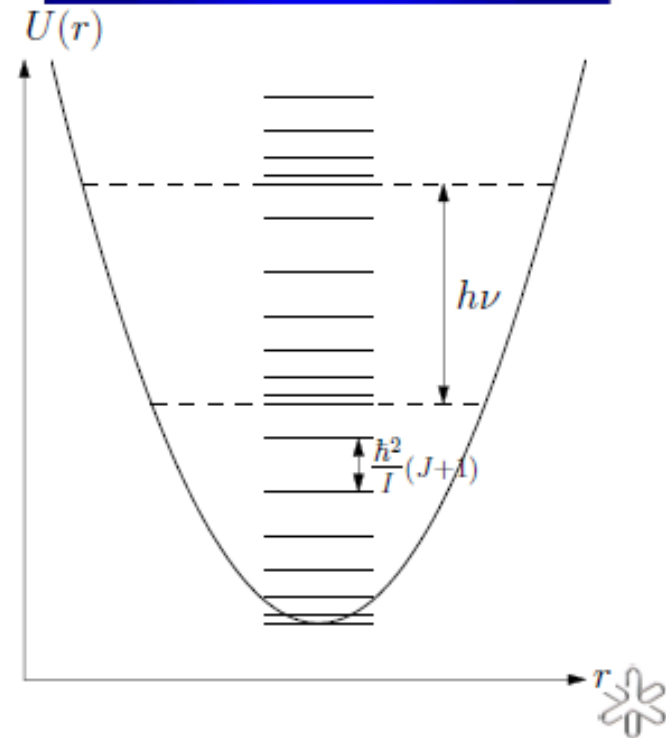
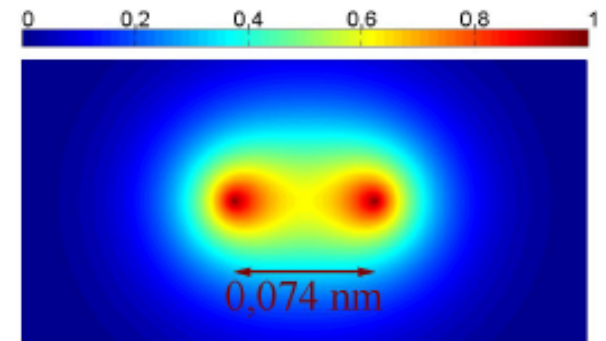
- Quantização da energia de rotação:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) M^2$$

- Para uma molécula diatômica

$I_{\parallel} \sim I_{\perp}/2000$ e só **2** graus de liberdade de rotação podem ser ativados ($M = 0$).

- Eles só contribuem para a capacidade térmica quando $\hbar^2/2I_{\perp} < kT$.



Princípio da equipartição da energia

Equação de Estado Térmica de Gases Ideais

- Resumindo, para gases ideais, podemos expressar a energia interna na forma

$$U(T) = \frac{1}{2} f(T) NkT = \frac{1}{2} f(T) nRT,$$

onde $f(T)$ é função unicamente da temperatura.

- Esta expressão constitui a **Equação de Estado Térmica**, que significa que, para os gases ideais, a energia interna depende **apenas** de T .
- A função $f(T)$ está associada aos “graus de liberdade não congelados” dos constituintes do gás. Como vimos, esta função apresenta patamares em que é praticamente constante, $f(T) = f_p$.
- Nas temperaturas de um patamar, portanto

$$U(T) = \frac{1}{2} f_p NkT = \frac{1}{2} f_p nRT,$$

e a capacidade térmica a volume constante é independente da temperatura

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2} f_p R.$$

Princípio da equipartição da energia

Equação de Estado Térmica de Gases Ideais

- Para **gases monatômicos** $f_p = 3$, correspondendo aos três graus de translação do centro de massa.
- Para **gases diatômicos** devemos levar em conta os 2 graus de liberdade de rotação e os 2 graus de liberdade associados à vibração. Assim f_p pode assumir os valores
 - $f_p = 3$ quando os graus de liberdade de rotação e vibração estão congelados (caso apenas do H_2 em baixas temperaturas)
 - $f_p = 3 + 2 = 5$ quando apenas os graus de liberdade de vibração estão congelados (como no caso do N_2 e do O_2 em torno da temperatura ambiente)
 - $f_p = 3 + 2 + 2$ quando todos os graus de liberdade estão descongelados. Nas temperaturas em que isso ocorre também ocorre uma apreciável dissociação das moléculas e o gás é uma mistura de moléculas e átomos livres.
- Para gases com mais de dois átomos na molécula devem-se considerar os graus de liberdade de rotação (que podem ser 2 ou 3, respectivamente para moléculas lineares e não lineares) e os diversos modos de vibração possíveis da estrutura (cada um associado a dois graus de liberdade).



Referências I

- [1] CALLEN, H. T.
Thermodynamics and an introduction to thermostatistics.
New York: John Wiley & Sons, 1960.

10

- [2] Notas de aula: Prof. Valdir Bindilatiti

