

Capítulo 19

A teoria cinética dos gases

Neste capítulo, vai introduzir a teoria cinética dos gases que relaciona o movimento dos átomos e moléculas com volume, pressão e temperatura do gás. Os seguintes tópicos serão abordados:

Lei dos gases ideais

Energia interna de um gás ideal

Distribuição de velocidades entre os átomos de um gás

Calor específico a volume constante

Calor específico a pressão constante

(19 - 1)

Expansão adiabática de um gás ideal

$$n = \frac{M_{amostra}}{M} = \frac{M_{amostra}}{mN_A} = \frac{N}{N_A}$$

Número de Avocado

Um "mole" de qualquer substância é definida como a quantidade contida em uma massa igual a massa molar desta substância. O mole de qualquer substância contém o mesmo número de átomos (ou moléculas). Isto é conhecido como o Número de Avocado $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ átomos / mol.

O número n de moles é igual a massa $M_{amostra}$ de um substância dividido por M é a massa molar da substância, que por sua vez M é definido como sendo mN_A onde m é a massa de um átomo ou molécula. Assim, $n = N/N_A$.

(19 - 2)

$$pV = nRT$$

$$pV = NkT$$

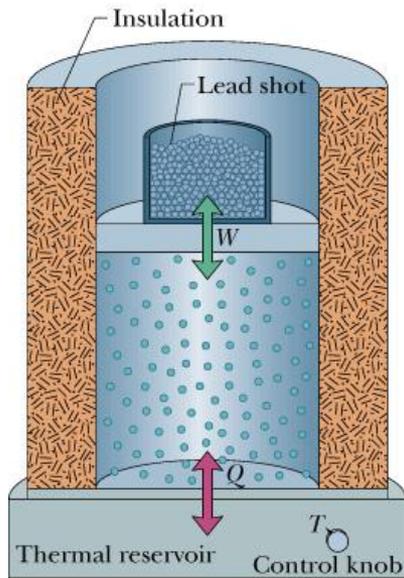
Gases ideais

Verificou-se experimentalmente que se 1 mole de qualquer gás for colocado num recipiente com o mesmo volume V e se mantida à mesma temperatura T , eles apresentarão aproximadamente a mesma pressão p . As diferenças na pressão irão desaparecer se quanto menor for a densidade do gás que for utilizado. Outras experiências mostraram que todos os gases a baixa densidade obedecer à equação: $pV = nRT$ Aqui $R = 8,31 \text{ K} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ é conhecida como o "constante dos gases".

A equação é conhecida como o "lei do gás ideal". A constante R pode ser expressa como: $R = kN_A$ Aqui k é chamado a constante de Boltzmann e é igual a $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Se substituirmos R como como n na lei do gás ideal temos a forma equivalente: $pV = NkT$ Aqui N é o número de moléculas ou átomo de um gás. O comportamento real de todos os gases que se aproxima ao de um gás ideal desde que a densidades seja suficientes baixa. Baixas densidades significa que as moléculas de gás estão suficientemente afastadas que eles não interajam umas com as outras, mas apenas com as paredes do recipiente de gás.

(19-3)



Trabalho realizado por um gás ideal a temperatura constante

Considere o gás mostrado na figura ao lado. Ele é realizada em um temperatura constante T e sob um vai por uma expansão isotérmica a partir do volume V_i a um volume V_f . O processo segue para baixo sobre a linha vermelha. O trabalho W feito pelo gás ideal é dada pela equação:

(19 - 4)

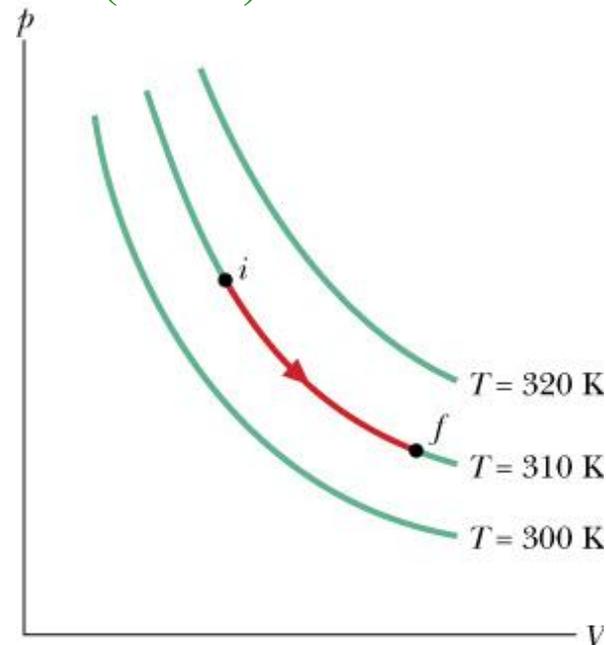
$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad \text{A partir da lei dos gases ideais, temos que}$$

$$p = \frac{nRT}{V} \rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT [\ln V]_{V_i}^{V_f}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\text{Para expansão temos : } V_f > V_i \rightarrow \ln \frac{V_f}{V_i} > 0 \rightarrow W > 0$$

$$\text{Para compressão temos : } V_f < V_i \rightarrow \ln \frac{V_f}{V_i} < 0 \rightarrow W < 0$$



Trabalho realizado por um gás ideal a volume constante

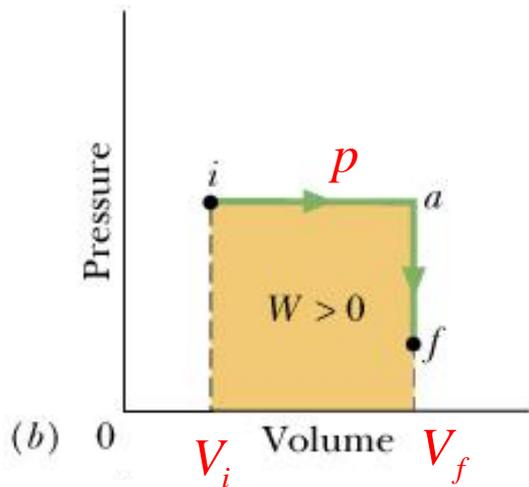
Considere processo de $a \rightarrow f$. Durante este processo o volume do gás ideal é mantida constante. Assim, o W trabalho feito pelo gás é:

$$W = \int p dV = 0$$

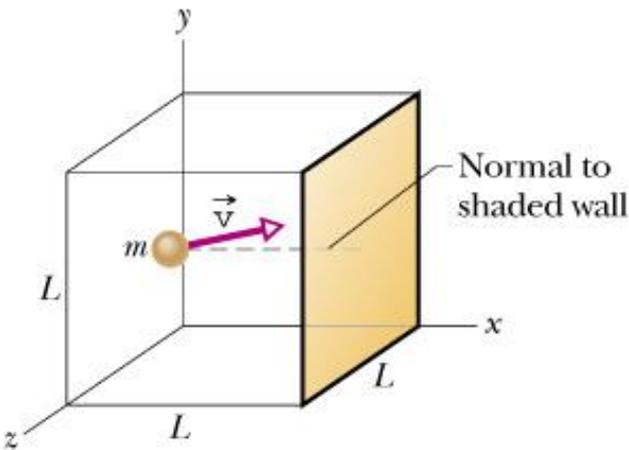
Agora considere processo de $i \rightarrow a$. Durante este processo o volume do gás ideal é mantida constante.

Assim, o W trabalho feito pelo gás é:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i)$$



(19 -5)



Ideal gás, temperatura, pressão e velocidade *quadrática* média
 Considere a molécula de massa m movendo no interior de um recipiente de dimensões $L \times L \times L$ como mostrado na descobrir. Iremos seguir o movimento da molécula ao longo do eixo x . A molécula atravessa as paredes

com intervalo de tempo $\Delta t = \frac{2L}{v_x}$ entre colisões

A razão $\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_x - (-mv_x)}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L} = F_x$. Aqui Δp_x é o momento

transferido para a parede. A força exercida por uma molécula $F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t}$ Assim, a pressão

p exerted by all the molecules on the wall is given by:

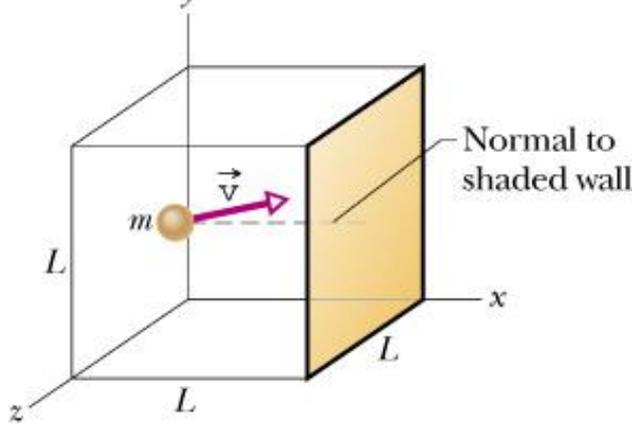
$$p = \frac{F_x}{L^2} = \frac{mv_{x1}^2 / L + mv_{x2}^2 / L + \dots + mv_{xN}^2 / L}{L^2} = \left(\frac{m}{L^3} \right) (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)$$

A **raiz quadrática média (RMS)** para v_x é definido como:

$$\left(v_x^2 \right)_{avg} = \frac{(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)}{N} \rightarrow (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2) = N \left(v_x^2 \right)_{avg} \quad (19-6)$$

$$p = \frac{nMv_{rms}^2}{3V}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$



Assim, a pressão do gás $p = \frac{Nm}{L^3} (v_x^2)_{avg}$

Para cada molécula a velocidade é $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

O valor médio das três componentes é igual

$$\text{Assim: } v_x^2 = \frac{v^2}{3}$$

Assim $p = \frac{nMv_{rms}^2}{3V}$ Esta equação diz-nos como a pressão do gás depende da velocidade

das moléculas de gás. Se resolver esta equação para v_{rms} nos obtemos que: $v_{rms} = \sqrt{\frac{3Vp}{nM}}$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3nRT}{nM}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

(19-7)

$$K_{avg} = \frac{3kT}{2}$$

Energia cinética de translação

A energia cinética de uma molécula de gás $K = \frac{mv^2}{2}$

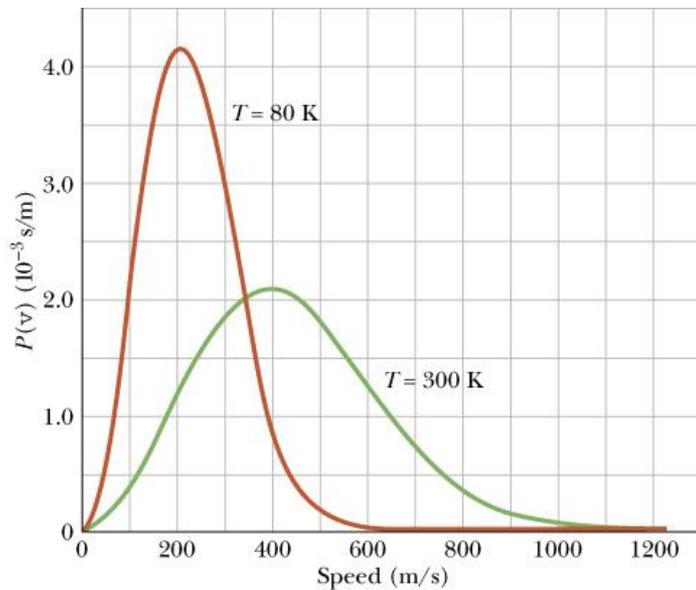
Sua energia cinética média $K_{avg} = \left(\frac{mv^2}{2} \right)_{avg} = \frac{mv_{rms}^2}{2}$

Assim $K_{avg} = \frac{m}{2} \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{2N_A}$

Nos finalmente temos que: $K_{avg} = \frac{3kT}{2}$

Em uma temperatura T todas as moléculas de gás ideais, não importa qual a sua massa, terão a mesma energia cinética média de translação. Se medimos a temperatura de um gás, saberemos quais são também a sua energia cinética media das suas moléculas.

(19-8)



$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

A distribuição das velocidades moleculares
 A raiz quadrada velocidade média v_{rms} dá uma ideia
 geral das velocidades moleculares, a uma
 temperatura T. Informação mais completas é dada
 pela lei de distribuição da velocidade de Maxwell

(b)

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

Nesta equacao M é a massa molar e v

é a velocidade molecular. O produto $P(v)dv$ á a fracção das moléculas

com uma velocidade entre $(v - dv)$ e $(v + dv)$. A integral $\int_0^{\infty} P(v)dv$

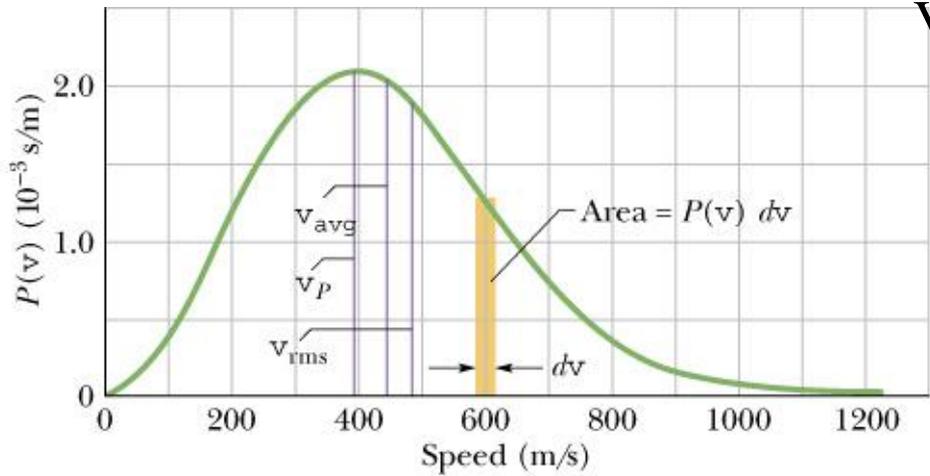
dá a fracção de moléculas com velocidades entre 0 e ∞ . Assim, a

integral deve ser igual a 1. A integral $\int_{v_1}^{v_2} P(v)dv$ dá a fracção de

moléculas com velocidades entre v_1 e v_2

(19 - 9)

(19-10)



(a)

Velocidades média, RMS e mais prováveis

$$v_{avg} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

A velocidade média das moléculas é dada pela integral: $v_{avg} = \int_0^{\infty} vP(v)dv$

$v_{avg} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$. A média do quadrado da velocidade, é dado pela integral:

$(v^2)_{avg} = v_{avg} = \int_0^{\infty} v^2 P(v)dv = \frac{3RT}{M}$. A velocidade de raiz quadrada média $v_{rms} = \sqrt{(v^2)_{avg}}$

Assim $v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ de acordo com os resultados a que chegamos antes. A velocidade

provável v_P a velocidade na qual $P(v)$ tem um máximo. Assim $\frac{dP}{dv} = 0$

(19 - 11)

$$E_{\text{int}} = \frac{3nRT}{2}$$

Energia interna de um gás ideal

Considere um gás monoatômico, tais como He, Ar, ou Kr. Neste caso, a energia interna E_{int} do gás é a soma das energias cinéticas de translação dos átomos contituente. A energia cinética média de translação de um único átomo é dado pela equação

$K_{\text{avg}} = \frac{3kT}{2}$ Uma amostra do gás de n moles contém $N = nN_A$ átomos. A energia

interna de um gás $E_{\text{int}} = NK_{\text{avg}} = \frac{nN_A 3kT}{2} = \frac{3nRT}{2}$

A equação acima dela expressando o seguinte resultado importante

O E_{int} energia interna de um gás ideal é uma função da temperatura do gás apenas, que não depende de qualquer outro parâmetro.

$$C_V = \frac{3R}{2}$$

$$E_{\text{int}} = nC_V T$$

Calor específico molar C_V a volume constante
 Considerar n moles de um gás ideal, a pressão p e temperatura T . O volume de gás é fixado em V .
 Estes parâmetros definem o estado inicial do gás.
 Uma pequena quantidade de calor Q é adicionado a partir do reservatório

que muda a temperatura para $T + \Delta T$ e a pressão de $p + \Delta p$ leva o sistema à sua estado final.. O calor $Q = nC_V \Delta T$ TTA constante C_V é chamado o calor específico molar em constante volume. A partir da primeira lei da termodinâmica temos:: $Q = \Delta E_{\text{int}} - W$. $W = p\Delta V = 0$

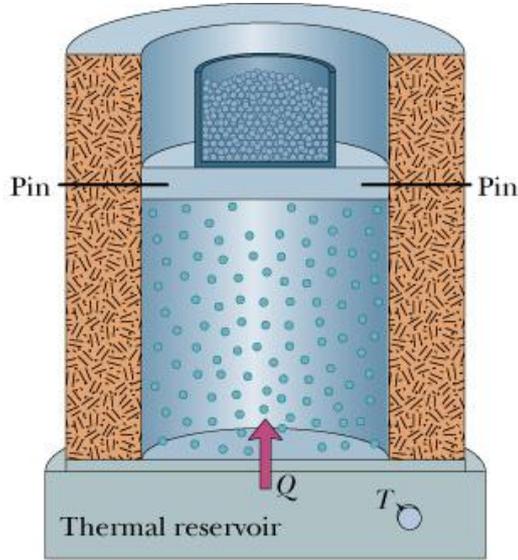
Assim $Q = \Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T \rightarrow C_V = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{n\Delta T}$

$$E_{\text{int}} = \frac{3nRT}{2} \rightarrow \Delta E_{\text{int}} = \frac{3nR\Delta T}{2} \rightarrow C_V = \frac{3R}{2}$$

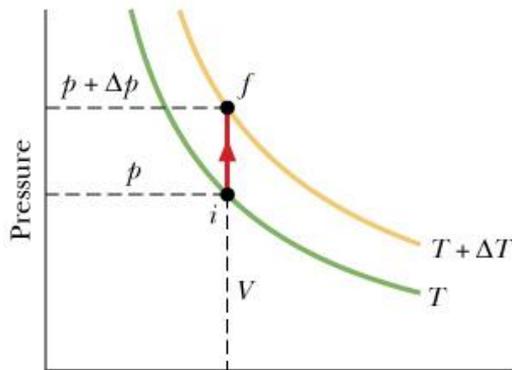
Podemos escrever a energia interna do gás na forma a seguir: $E_{\text{int}} = nC_V T$

$$\rightarrow \Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T$$

(19-12)



(a)



(b)

$$C_p = C_v + R$$

Calor específico molar C_p a pressão constante

Supomos que nós adicionamos uma quantidade de calor Q

para $T + \Delta T$ e seu volume de V para $V + \Delta V$

mantendo a pressão constante a p

O calor $Q = nC_p \Delta T$ A constante C_p é chamado

calor específico molar a pressão constante. Pela

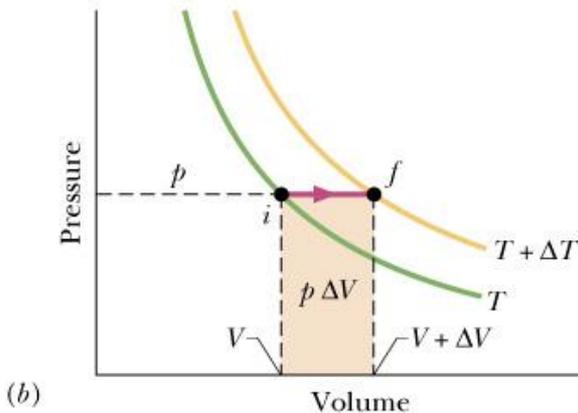
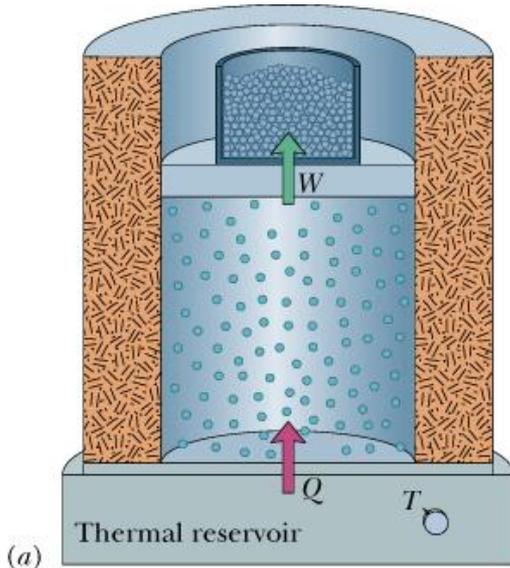
primeira lei da termodinâmica, temos: $Q = W + \Delta E_{\text{int}}$

$$\rightarrow nC_p \Delta T = p\Delta V + nC_v \Delta T$$

Usando a lei dos gases ideais $pV = nRT$ nos temos:

$$p\Delta V = nR\Delta T \rightarrow nC_p \Delta T = nR\Delta T + nC_v \Delta T$$

$$\text{Assim: } C_p = C_v + R$$



$$C_v = \frac{fR}{2}$$

Graus de liberdade e calor específico molar

A equação $C_v = \frac{3R}{2}$ concorda com dados experimentais

de gases monoatomicos, mas falha em gases diatomico e poliatomicos.

A razao e que, para diatomico e moleculas poliatomicas

tem movimentos mais complexos que o simples movimento de translacao por nós assumido para gases monoatomicos.

A energia pode ser movimento rotacional

em 2 eixos ortogonais e tambem sobre o movimento oscilatorio

a posicao de equilibrio. Para explicar esses efeitos Maxwell

introduziu o teorema de equipartição de energia que afirma:

Cada tipo de molecula tem f graus de liberdade que são definidos como formas independentes em que a molecula pode armazenar energia.

Cada grau de liberdade tem uma energia media $kT / 2$ por molecula ou $RT / 2$ por mole..

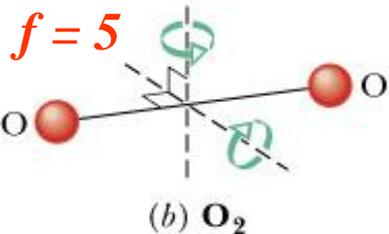
O calor molar especifica correspondente é: $C_v = \frac{fR}{2}$

f é igual a 3 para gases monatomicos, $f = 5$ para gases diatomicos, e $f = 6$ é igual a para gases poliatomicos.

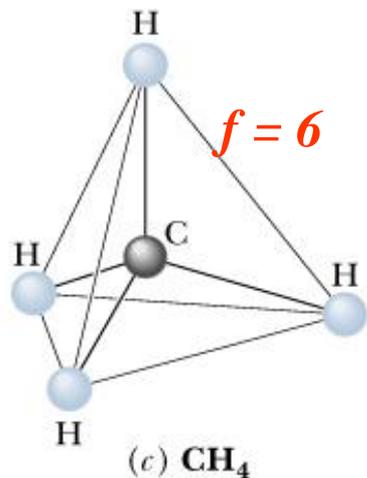


He

(a) He



(b) O₂



(c) CH₄

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

Expansão adiabática de um gás ideal

Considere o gás ideal em fig.a. O recipiente é bem isolado. Quando o gás expande nenhum calor é transferido para ou a partir do gás. Este processo é chamado adiabático. Um tal processo é indicado no p-Vdiagrama de fig.b. pela linha vermelha. O gás é iniciado a uma pressão inicial p_i volume inicial V_i . Os parâmetros correspondentes finais são p_f e V_f . O processo é descrito pela equação:

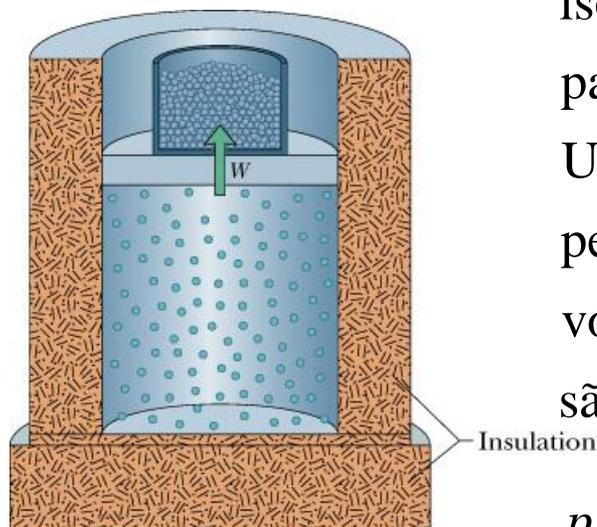
$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \quad \text{Aqui a constante } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Usando a lei do gás ideal, podemos obter a equação:

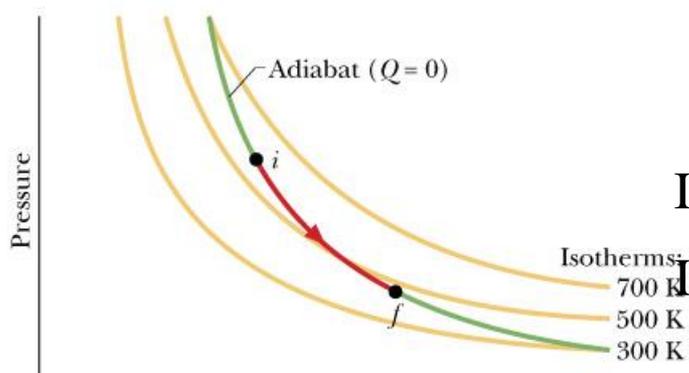
$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1} \quad \rightarrow \quad T_f = T_i \frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}}$$

If $V_f > V_i$ temos expansão adiabática e $T_f < T_i$

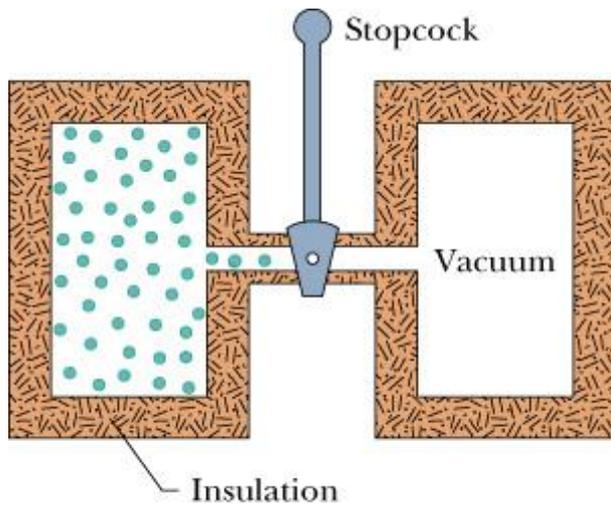
If $V_f < V_i$ temos compressão adiabática e $T_f > T_i$



(a)



(b)



$$T_i = T_f$$

$$p_i V_i = p_f V_f$$

Expansão livre

Em uma expansão livre de um gás de volume inicial V_i e inicial a pressão p_i é permitido expandir em um recipiente vazio de modo que o volume final é V_f e a pressão final p_f

Em uma expansão livre $Q = 0$ porque o recipiente de gas e isolado. Além disso uma vez que a expansão tem lugar no vacuo o trabalho liquido $W=0$

A primeira lei da termodinamica prediz que $\Delta E_{\text{int}} = 0$

Uma vez que o gás é assumido ser ideal não há alteração na temperatura

$T_i = T_f$ Usando a lei dos gases ideais obtemos a seguinte equação

que liga o inicial com o estado final do gás:

$$p_i V_i = p_f V_f$$