Resumo

de

TEORIA CINÉTICA

As moléculas, constituintes elementares da matéria, não estão em repouso no interior da matéria. Em um sólido elas vibram em torno de uma posição de equilíbrio, enquanto em um gás, elas se movem quase livremente. É importante salientar que este movimento das moléculas, ao qual se está referindo, é em relação ao centro de massa do corpo ou sistema. Em virtude de seu movimento, cada molécula tem uma determinada quantidade de energia cinética. A energia cinética de cada molécula pode variar muito de molécula para molécula, contudo devido ao enorme número delas (cerca de 10^{23} por mol), o valor médio da energia cinética das moléculas fornece uma informação de muito valiosa.

1. TEMPERATURA

Em uma descrição microscópica, a *temperatura* de um corpo está relacionada à energia cinética média das moléculas que constituem o corpo. Sendo dependente da energia cinética média das moléculas, a temperatura não depende do número de moléculas que constitui o corpo. Assim, um corpo constituído de n moléculas, cuja energia cinética média por molécula é $\overline{E_c}$, terá a mesma temperatura de outro corpo de $2n$ moléculas, cuja energia cinética média por molécula seja a mesma, $\overline{E_c}$.

2. DILATAÇÃO TÉRMICA

Microscopicamente, é tentador explicar a dilatação térmica como devido a um aumento na amplitude de vibração das moléculas. Entretanto, o aumento da amplitude não é capaz de explicar a dilatação térmica, pois o que tem efeito macroscópico nas dimensões de um material são as distâncias médias entre as moléculas. Um aumento na amplitude de vibração não necessariamente significa um aumento na distância média. Um potencial de interação intermolecular simétrico não conduziria a um aumento na distância média entre as moléculas. É devido aos potenciais de interação intermoleculares serem não simétricos que um aumento na temperatura leva a um aumento na distância média entre as moléculas e, por conseguinte, às dimensões do material.

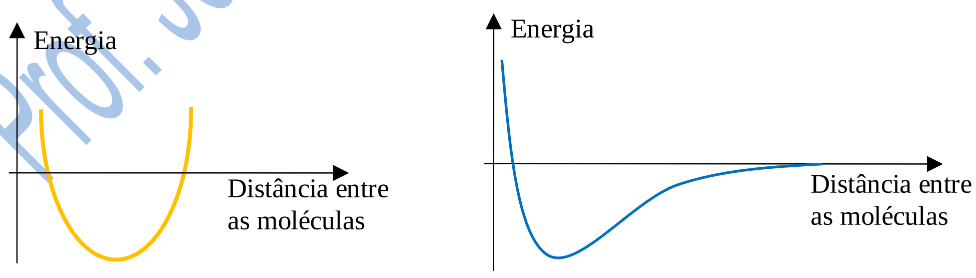

Figura 68

3. CONDUÇÃO TÉRMICA

A propagação de calor por condução é a transmissão de calor molécula a molécula. O aumento da temperatura aumenta a energia cinética média e o momento linear na molécula que os transfere para as moléculas vizinhas.

4. PRESSÃO

A *pressão* exercida por um gás sobre as paredes de seu recipiente é descrita microscopicamente como a transferência de momento linear das moléculas para as paredes do recipiente ao se chocarem. É claro que se as paredes do recipiente não forem resistentes o suficiente, elas não serão capazes de manter o gás no interior do recipiente. A existência de um agente externo, como a pressão atmosférica pode ajudar a equilibrar as forças agindo nas paredes do sistema.

5. GÁS IDEAL

Do ponto de vista microscópico, para que um *gás* possa ser considerado um *gás ideal*, ele deve satisfazer às condições abaixo:

i) Suas moléculas devem se mover desordenadamente e obedecerem às leis de Newton para o movimento.

ii) O volume total ocupado por suas moléculas é desprezível em relação ao volume do recipiente que contém o gás (pontuais).

iii) Exceto durante as colisões, suas moléculas não interagem umas com as outras.

iv) As colisões de suas moléculas são elásticas e de duração desprezível.

Aplicando as leis de Newton às moléculas de um gás ideal, pode-se mostrar que a energia cinética média de cada molécula é diretamente proporcional à temperatura do gás,

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT, \quad (1)$$

onde m é a massa de cada molécula do gás e k é uma constante, conhecida como *constante de Boltzmann*.

Para um gás ideal monoatômico, a única forma de energia é a de translação de suas moléculas, portanto sua energia interna deve ser a soma das energias cinéticas de todas suas moléculas, ou o produto da energia cinética média por molécula pelo número total de moléculas N. Da equação (1) tem-se

$$U = N\frac{3}{2}kT. \quad (2)$$

Sabendo que $k = \frac{R}{N_A}$ onde R é a constante dos gases e N_A é o número de Avogadro, a equação (2) fica

$$U = \frac{3}{2}nRT, \quad (3)$$

onde n é o número de moles do gás. A equação (3) mostra que a energia interna de uma quantidade determinada n de um gás ideal depende somente da temperatura do gás, em conformidade com o teorema de Joule.

Uma partícula livre pode transladar nas três direções espaciais, daí se diz, então, que a partícula tem três graus de liberdade. Sua energia cinética média é dada por

$$\overline{E_C} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}. \quad (4)$$

Se o movimento das moléculas de um gás ideal é aleatório, é razoável supor que cada grau de liberdade da molécula contribui igualmente para sua energia cinética média, pois existe um número muito grande delas. Comparando as equações (1) e (4) pode-se supor que cada grau de liberdade contribui para a energia cinética média por molécula com $\frac{1}{2}kT$. Assim, cada grau de liberdade contribui com $\frac{1}{2}nRT$ para a energia interna de n moles de um gás ideal.

A hipótese apresentada no parágrafo anterior na verdade faz parte de um princípio mais geral deduzido por Maxwell, chamado *princípio da eqüipartição da energia*, que afirma que ***cada grau de liberdade contribui igualmente com*** $\frac{1}{2}nRT$ ***para a energia interna de*** n ***moles de um gás ideal***.

Em um processo qualquer, como já mostrado,

$$\Delta U = nC_V\Delta T = \frac{3}{2}nR\Delta T. \quad (5)$$

Portanto, pode-se concluir que para um gás ideal monoatômico seu calor molar a volume constante é dado por

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad \text{gás monoatômico.} \quad (6)$$

Para o caso de um gás diatômico, pode-se considerar um modelo simplificado de duas partículas pontuais unidas por uma haste de massa nula e rígida.

Figura 69

A haste representa a força que mantém unidos os dois átomos, as partículas pontuais. Nesse caso, além de poder transladar, a molécula do gás diatômico pode girar em torno dos dois eixos perpendiculares à haste. Portanto, existem cinco graus de liberdade, pelo princípio de eqüipartição de energia tem-se

$$\Delta U = nC_V\Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T, \quad (7)$$

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad \text{gás diatômico.} \quad (8)$$

Por fim, lembre que as propriedades microscópicas estão relacionadas às propriedades macroscópicas através de seus valores médios.