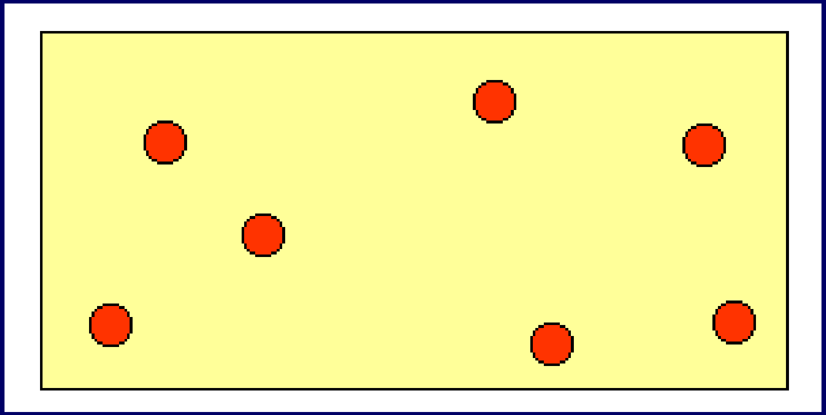
Aula-10

Teoria Cinética dos Gases - 1



Física Geral II - F 228

1º semestre, 2021

Estado de um Sistema

- Sistema Macroscópico: Fluido Homogêneo
- Em equilíbrio Termodinâmico
- Variáveis Macroscópicas de Estado: p, V, T,...

$$\boxed{f(p,V,T,\ldots)=0}$$

O mol e o Número de Avogadro

1 mol =

Número de átomos em uma amostra de 12 g de carbono 12

Número de Avogadro:

$N_A = 6{,}02\times10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ (moléculas por mol)

Número de mols num gás de N moléculas: $n = N / N_A$

Número de mols num gás de massa m : $n = m / M$

M : Massa molar = Massa de 1 mol

ou: $n = m / (m_o N_A)$

m_o : Massa de 1 molécula do gás

Gases Ideais

- Interação entre as partículas é desprezível $\leftrightarrow$ Gases reais no limite de baixas densidade.

Lei dos gases ideais:

$$pV = N\,kT = (nN_A)kT = n\,RT$$

k (ou k_B) $=1{,}38\times10^{-23}$ J/K $\rightarrow$ Constante de Boltzmann

n $\rightarrow$ Número de mols

$N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1} $\rightarrow$ Número de Avogrado

$R = N_A\,k = 8{,}31$ J mol^{-1}K^{-1} $\rightarrow$ Constante dos Gases Ideais

Ex.: Para 1 mol de qualquer gás ideal

$$\frac{pV}{T} = R \quad \rightarrow \quad V = R\frac{T}{p}$$

Para *CNTP* :

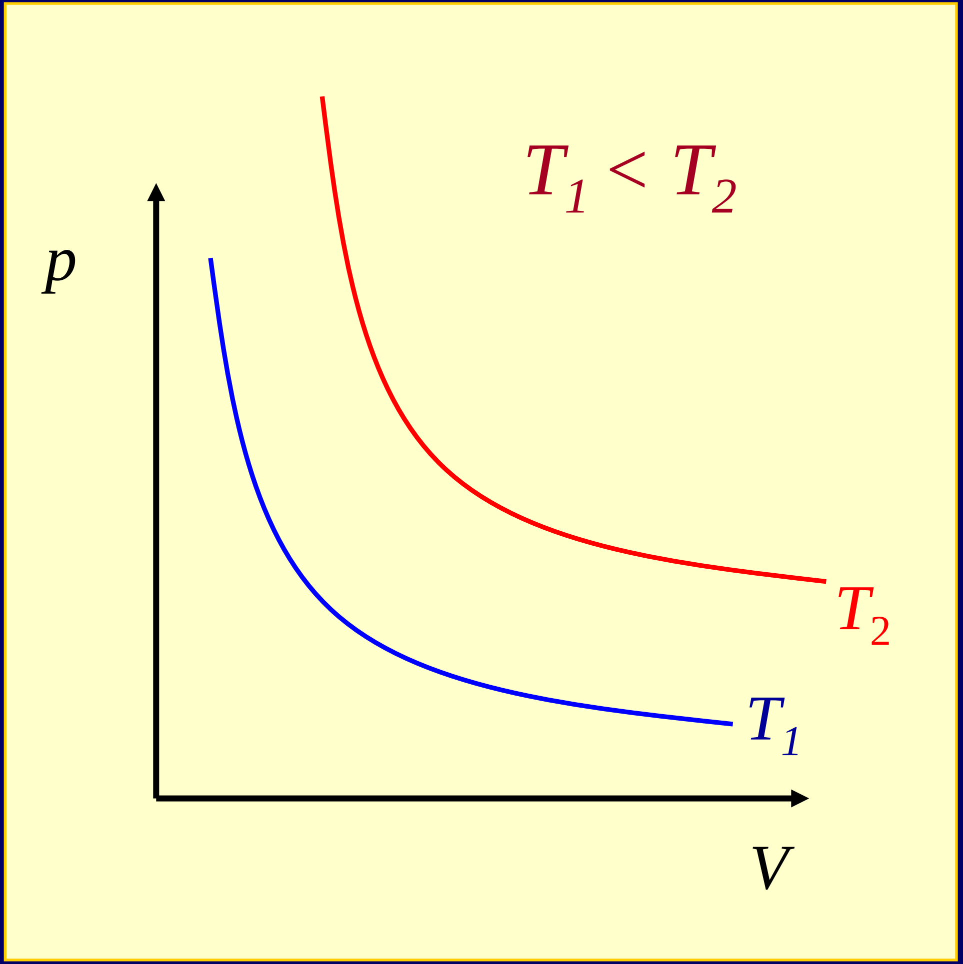
p = 101300 Pa ; T = 273,15 K

$V_{1mol} = 0{,}0224\ \text{m}^3 = 22{,}4\ l$

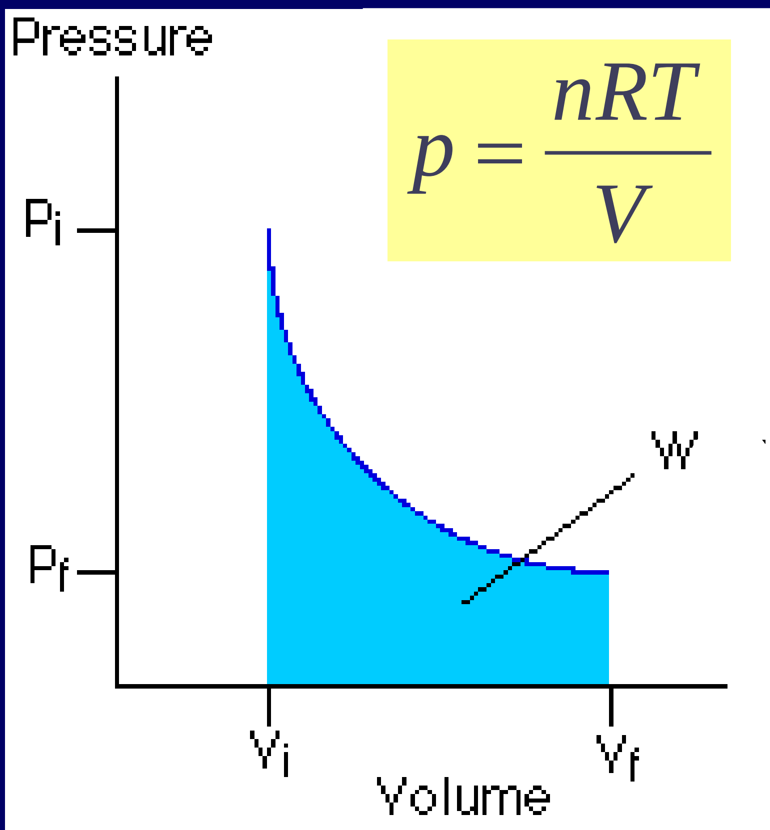
Processos Isotérmicos

- T constante

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{cte}{V}$$



Processos Isotérmicos



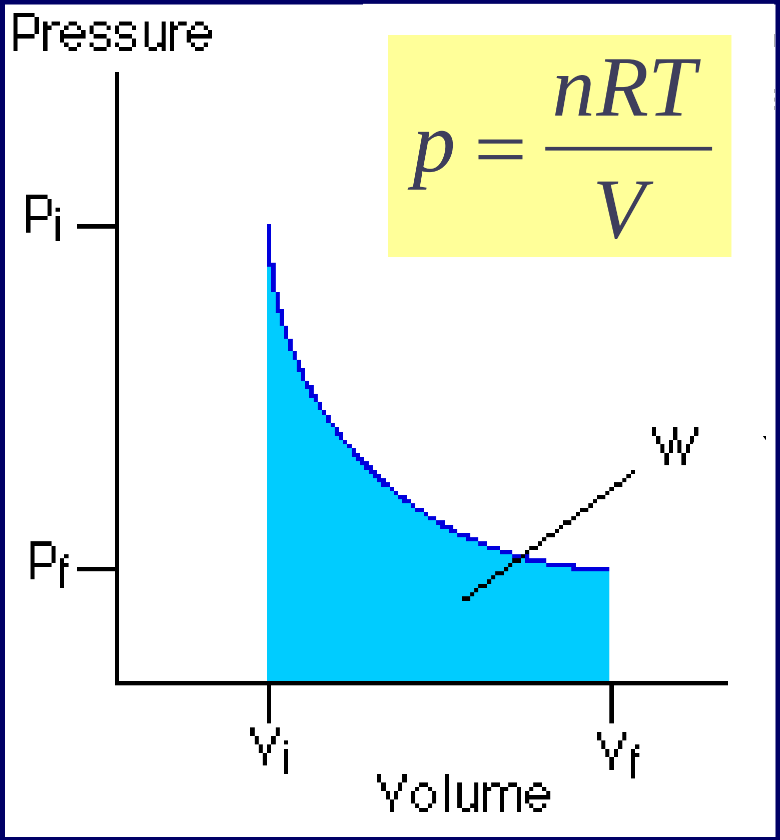
$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{i \to f} = \int_{V_i}^{V_f} p\, dV$$

$$W_{i \to f} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V}\, dV$$

$$\boxed{W_{i \to f} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}$$

Processos Isotérmicos



$$W_{i \to f} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Se:

V cte: $V_f = V_i$; $W_{if} = nRT \ln(1) = 0$

Expansão: $V_f > V_i$; $W_{if} > 0$

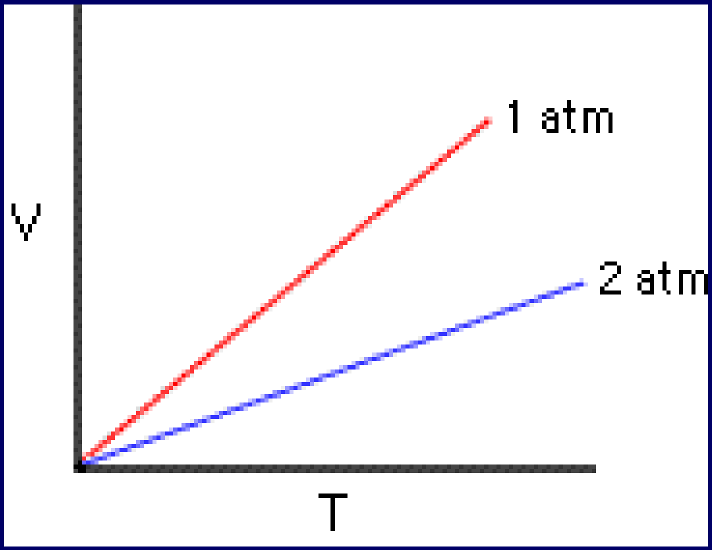
Compressão: $V_f < V_i$; $W_{if} < 0$

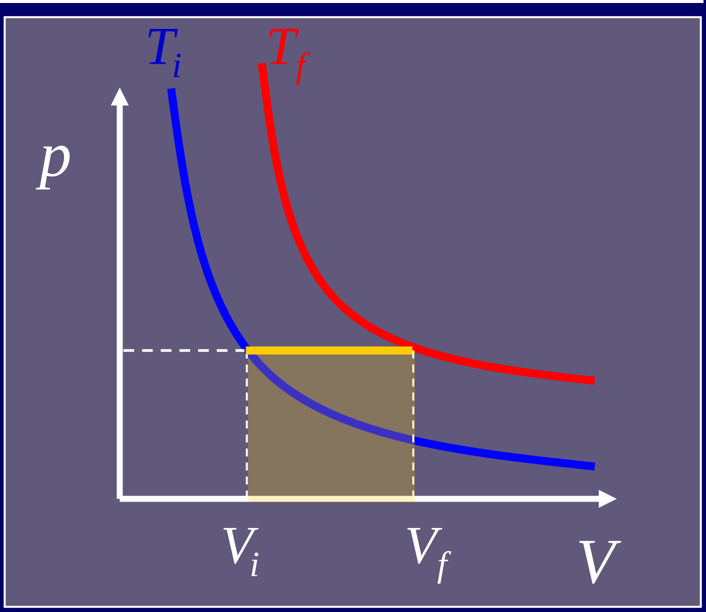
Processos Isobáricos

- p constante

$$V = \frac{nRT}{p} = cte \times T$$

$$W_{i \to f} = \int_{V_i}^{V_f} p\, dV = p\, \Delta V$$



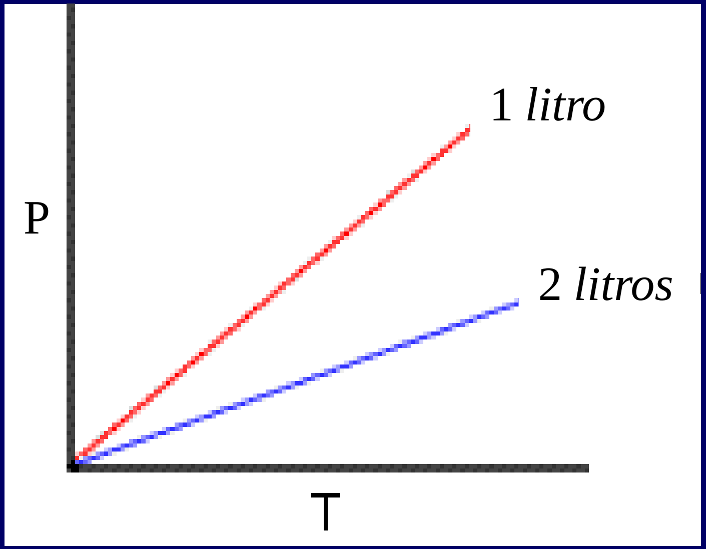


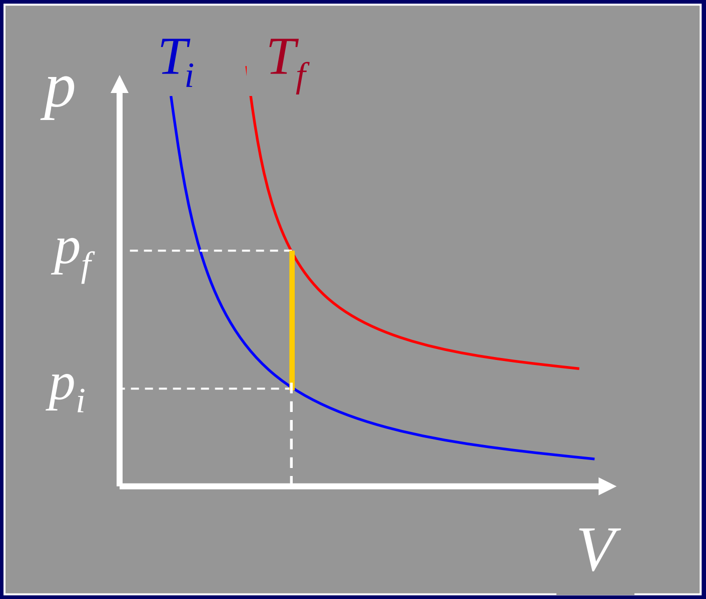
Processos Isocóricos

- V constante

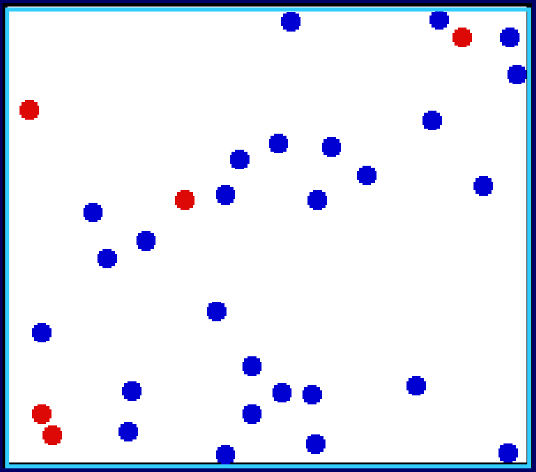
$$p = \frac{nRT}{V} = cte\,T$$

$$W_{i \to f} = \int_{V_i}^{V_f} p\, dV = 0$$





Visão microscópica



- Temperatura:

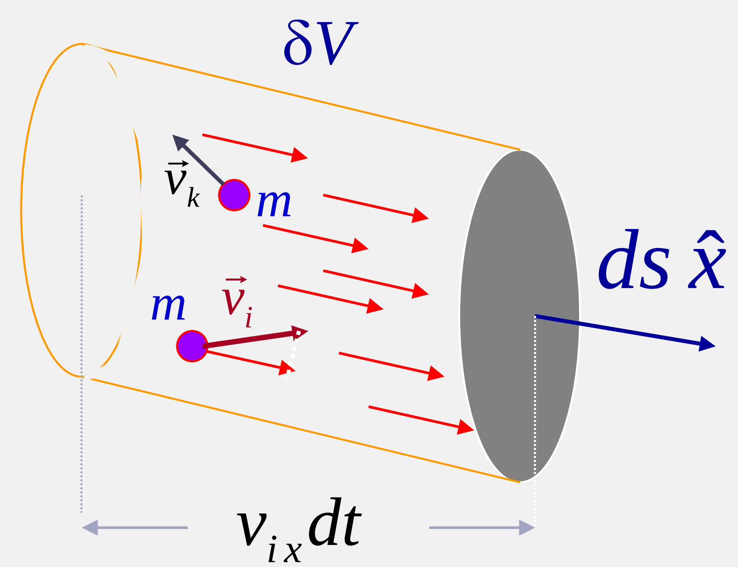
É diretamente proporcional à energia cinética média das partículas do gás.

- Pressão:

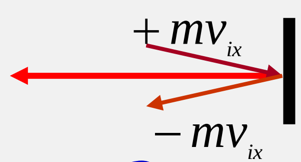
É a taxa média de variação do momento linear das partículas que colidem nas paredes do recipiente de gás, por unidade de área.

Teoria cinética da pressão

n_i partículas por unidade de volume ($n_\mathrm{i} = N_\mathrm{i}/\delta V$) com componente x da velocidade dada por v_{ix} atingem a área sombreada (ds), num tempo dt.



Cada partícula ao colidir com a parede sombreada sofre uma mudança de momento linear Δp_{ix}:



$$\Delta p_{ix} = -2mv_{ix}$$

Transfere: $+2mv_{ix}$

N_i partículas:

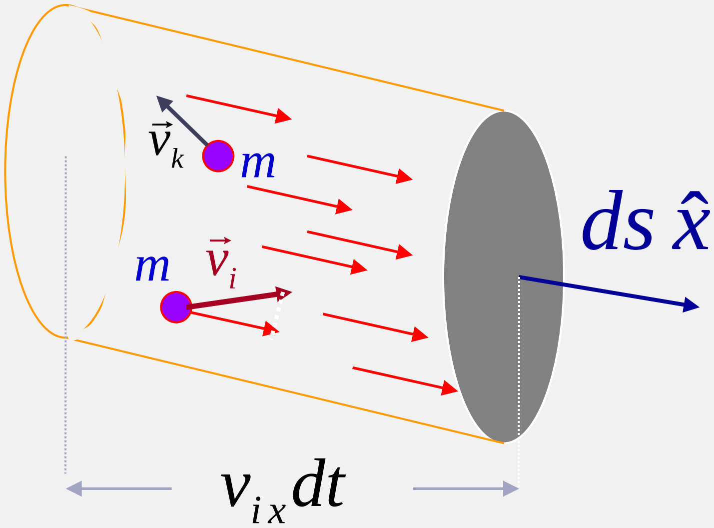
$$dp_{ix} = (2mv_{ix})\,n_i\,\delta V$$

$$dp_{ix} = (2mv_{ix})\,n_i\,(v_{ix}\,dt\,ds)$$

$$dp_{ix} = 2n_i m v_{ix}^2\,dt\,ds$$

Teoria cinética da pressão

$$dp_{ix} = 2n_i m v_{ix}^2 \, dt\, ds$$



Momento linear total (considerando todas v_i possíveis) transferido para a área ds no intervalo de tempo dt :

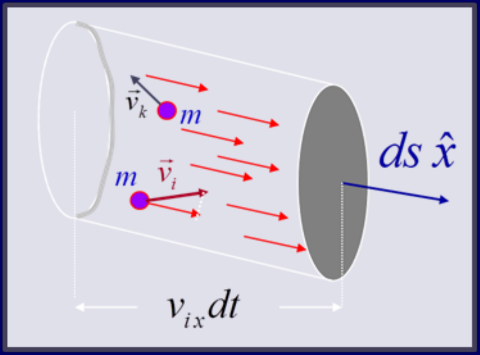
$$dp_x = \sum_{i|v_{ix}>0} 2n_i m v_{ix}^2 \, ds\, dt$$

$$\frac{dp_x}{dt} = \sum_{i|v_{ix}>0} 2n_i m v_{ix}^2 \, ds$$

Pressão:

$$P = \frac{dF_x}{ds} = \frac{d}{ds}\left(\frac{dp_x}{dt}\right) = \sum_{v_{ix}>0} 2n_i m v_{ix}^2$$

Teoria cinética da pressão



$$P = \sum_{i|v_{ix}>0} 2n_i m v_{ix}^2$$

Isotropia do espaço: $v_{i(+x)}^2 = v_{i(-x)}^2$ ⟹ $\boxed{P = \sum_i n_i m v_{ix}^2}$

mas: $\langle v_x^2 \rangle = \dfrac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i}$ ⟹ Velocidade quadrática média

Isotropia do espaço ⟹ $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \dfrac{\langle v^2 \rangle}{3}$

$$\boxed{P = m\sum_i n_i v_{ix}^2 = m\langle v_x^2 \rangle \sum_i n_i = m\langle v_x^2 \rangle \frac{N}{V} = \frac{1}{3}\frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle}$$

Teoria cinética da pressão

$$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\langle v^2\rangle = \frac{1}{3}\frac{nN_A}{V}m\langle v^2\rangle = \frac{nM_{mol}}{3V}\langle v^2\rangle \quad ; \quad n \rightarrow mols$$

Energia cinética de translação média $\Rightarrow \langle K\rangle = \frac{1}{2}Nm\langle v^2\rangle \Rightarrow 2\langle K\rangle = Nm\langle v^2\rangle$

Daí: $\boxed{P = \frac{2}{3}\frac{\langle K\rangle}{V}} \Rightarrow \boxed{\langle K\rangle = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}NkT}$

$$\boxed{T = \frac{2\langle K\rangle}{3Nk}}$$

$$\boxed{R = N_A k}$$

Para 1 partícula (N = 1): $\langle K\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}kT$

Para 1 mol (n = 1): $\langle K\rangle = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}N_A kT = \frac{1}{2}N_A m\langle v^2\rangle$

Independem da massa !

Velocidade média quadrática

$$\boxed{\frac{1}{2}(N_A m)\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}RT}$$

$$\langle v^2\rangle = \frac{3RT}{mN_A} = \frac{3RT}{M_{mol}}$$

$$v_{rms} \equiv \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

GÁS (T = 300 K)	Massa Molar (10^{-3} kg/mol)	v_{rms} (m/s)
H_2	2.02	1920
He	4.0	1370
H_2O (vapor)	18.0	645
N_2	28.0	517
O_2	32.0	438
CO_2	44.0	412
SO_2	64.1	342

$$k = \frac{R}{N_A}$$

$$R = 8{,}31\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol.K}}$$

Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

• Para um gás ideal, o número médio de partículas com energia $E(\mathbf{r},\mathbf{v})$, numa posição entre $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}$ + d$\mathbf{r}$ e velocidade entre $\mathbf{v}$ e $\mathbf{v}$ + d$\mathbf{v}$ é dada por:

$$f(\mathbf{r},\mathbf{v})d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{v} = Ce^{-\frac{E(\mathbf{r},\mathbf{v})}{kT}}d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{v} \quad ; \quad E(\mathbf{r},\mathbf{v}) = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$$

• O termo exponencial é o fator de Boltzmann da distribuição canônica e C é uma constante a ser determinada pela condição de normalização:

$$\left\{ C\int_{(\mathbf{r})}\int_{(\mathbf{v})} e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}}d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{v} = N \right.$$

onde N é o número total de partículas, com energia apenas cinética (translação), no volume:

$$V = \int_{(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}$$

• Mas:

$$\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad \rightarrow \quad CV\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}dv_x\right)^3 = CV\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} = N \quad \Rightarrow$$

$$C = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \; ; \quad \boxed{f(\mathbf{v})d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{v} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{v}} \; ; \quad n = \frac{N}{V}$$

Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

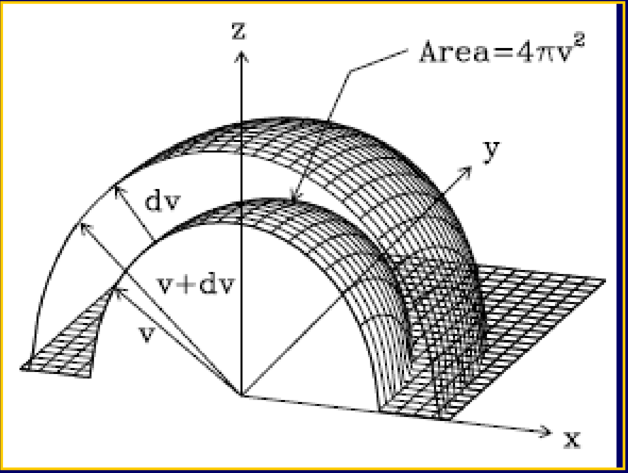
• Notar que a função distribuição $f(\mathbf{v})$ não depende de $\mathbf{r}$; depende somente do módulo de $\mathbf{v}$, ou seja, $f(\mathbf{v}) = f(v)$.

Expressando por unidade de volume:
(Distribuição de velocidades)

$$f(\mathbf{v})\,d^3\mathbf{v} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,d^3\mathbf{v}$$

• O Nº médio de partículas por unidade de volume cujo módulo da velocidade, ou rapidez (*speed*), está entre v e $v + dv$ será:

$$F(v)dv = \int_v^{v+dv} f(v)\,d^3v = f(v)\,4\pi v^2 dv$$



$$F(v)\,dv = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,4\pi v^2 dv$$

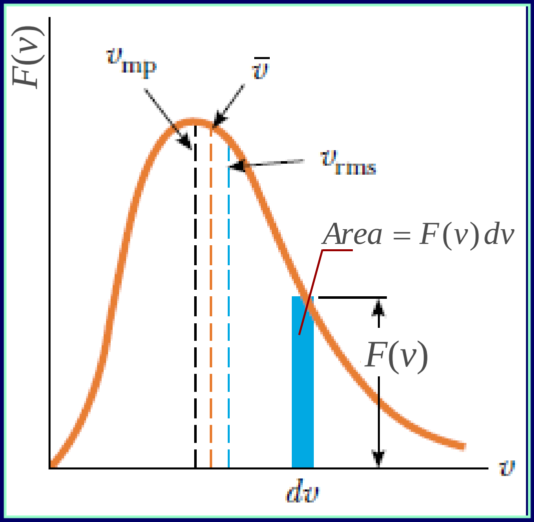
Probabilidade: $P_r(v) = F(v)/n$

$$P_r(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,v^2 dv$$

Normalização: $\int_0^{\infty} F(v)\,dv = n = \dfrac{N}{V}$

Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

- Velocidade mais provável (*máximo!*):



$$\frac{dF(v)}{dv} = \frac{d}{dv}\left[4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2\right] = 0$$

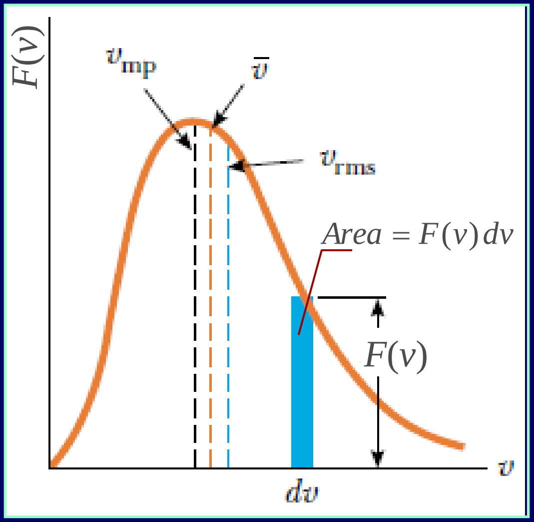
$$2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} - v^2\left(\frac{m}{kT}v\right)e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0 \quad \rightarrow \quad v_{mp}^2 = \frac{2kT}{m} \quad \rightarrow \quad \boxed{v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

- Velocidade média: $$\bar{v} = \int_0^\infty vP_r(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv$$

$$\bar{v} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{-2}\right] = \boxed{\sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}}}$$

$$P_r(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann



• Velocidade mais provável (*máximo!*):

$$\boxed{v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

• Velocidade média: $\bar{v} = \int_0^\infty v P_r(v)\,dv = \boxed{\sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}}}$

• Velocidade média quadrática:

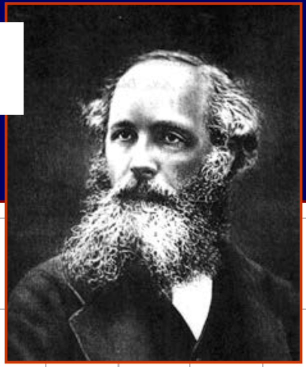
$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 P_r(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv$$

$$\overline{v^2} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\frac{3}{8}\sqrt{\pi}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{-\frac{5}{2}}\right] = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M_{mol}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}}}$$

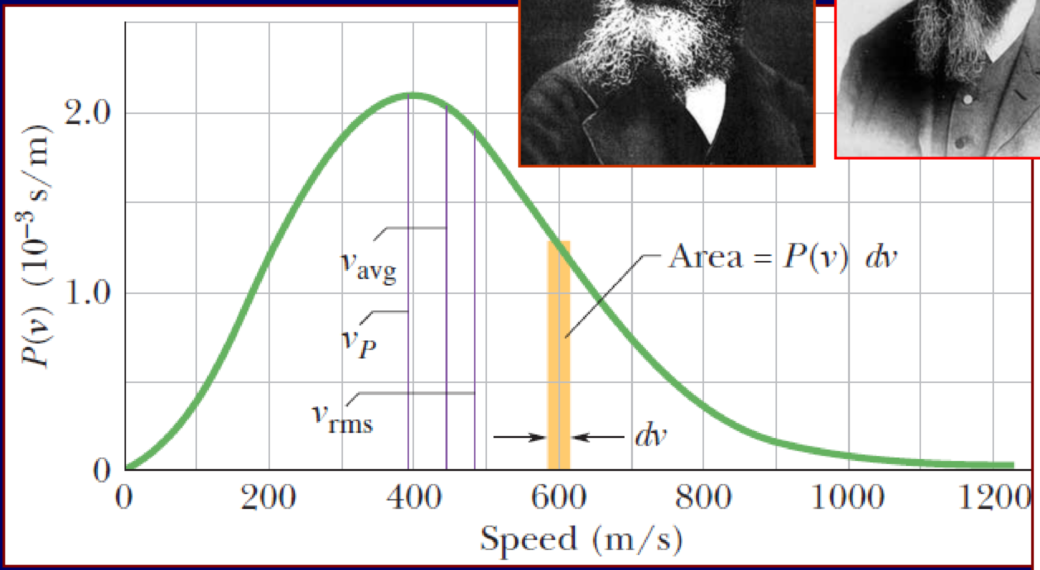
$$\boxed{R = N_A k}$$

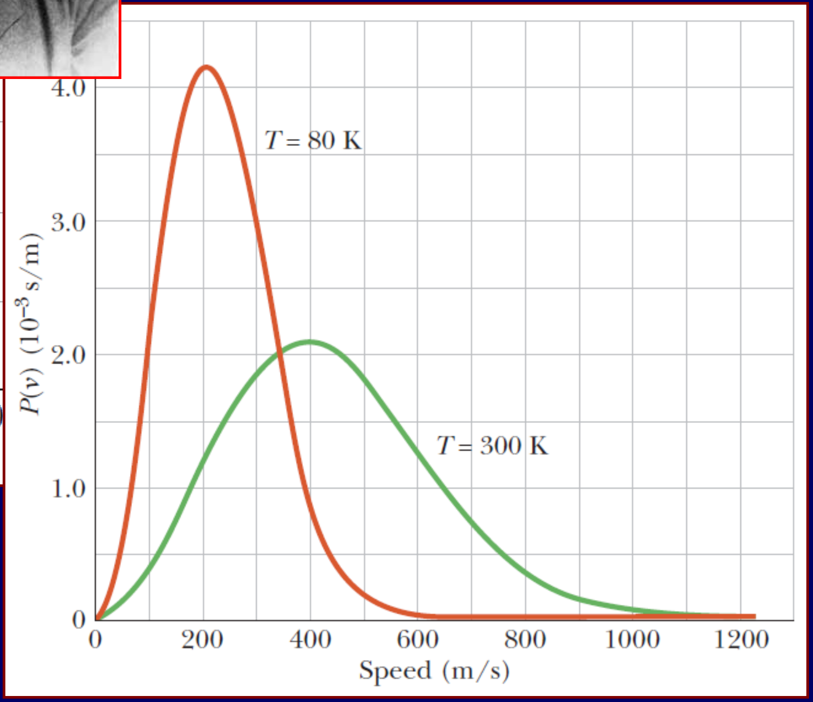
Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

James C. Maxwell
1831 - 1879



Ludwig E. Boltzmann
1844 - 1906





$P_r(v)\,dv$: Probabilidade de que uma partícula do gás tenha o módulo da sua velocidade (*speed*) entre v e $v+dv$

$$P_r(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} P_r(v)\,dv$$

$$\int_0^{\infty} P_r(v)\,dv = 1$$