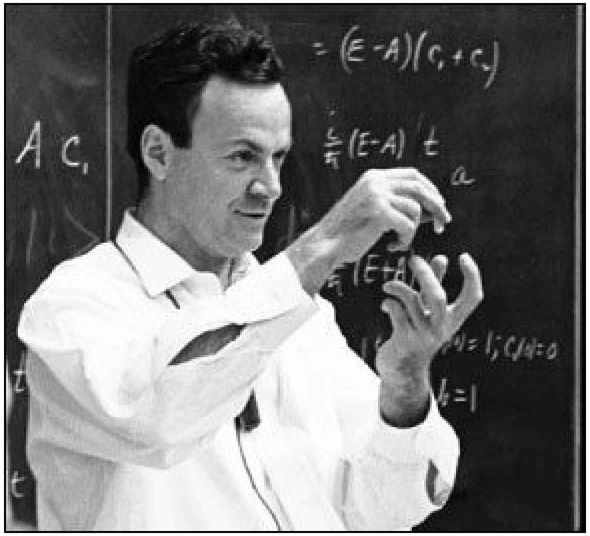
Capítulo 22 – Propriedades Moleculares dos Gases (Teoria Cinética dos Gases)

22.1 – A natureza atômica da matéria



Richard Feynman
(1918-1988)

If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generation of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis that

All things are made of atoms-little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another.

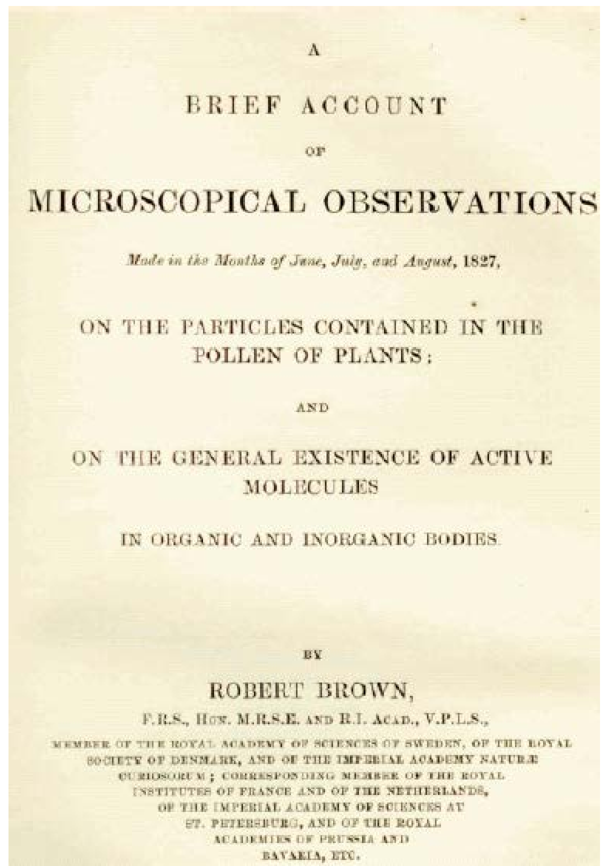
In that one sentence, you will see, there is an enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied.

Nem sempre foi assim...

A hipótese atômica

- Demócrito (Grécia antiga) – átomo como conceito filosófico
- Apesar do trabalho de Dalton e Avogadro, entre outros, a hipótese atômica permaneceu controversa durante todo o Século XIX

Movimento Browniano (1828)



A

BRIEF ACCOUNT

OF

MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

Made in the Months of June, July, and August, 1827,

ON THE PARTICLES CONTAINED IN THE POLLEN OF PLANTS;

AND

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

BY

ROBERT BROWN,

F.R.S., HON. M.R.S.E. AND R.I. ACAD., V.P.L.S.,

MEMBER OF THE ROYAL ACADEMY OF SCIENCES OF SWEDEN, OF THE ROYAL SOCIETY OF DENMARK, AND OF THE IMPERIAL ACADEMY NATURÆ CURIOSORUM; CORRESPONDING MEMBER OF THE ROYAL INSTITUTES OF FRANCE AND OF THE NETHERLANDS, OF THE IMPERIAL ACADEMY OF SCIENCES AT ST. PETERSBURG, AND OF THE ROYAL ACADEMIES OF PRUSSIA AND BAVARIA, ETC.

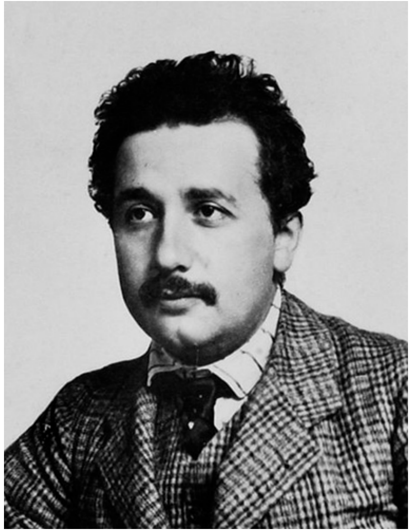
Robert Brown
(1773-1858)

Vídeos:

http://www.youtube.com/watch?v=cDcprgWiQEY
http://www.youtube.com/watch?v=6VdMp46ZIL8

Teoria de Einstein (no ano milagroso de 1905):

supõe que os fluidos são formados por moléculas



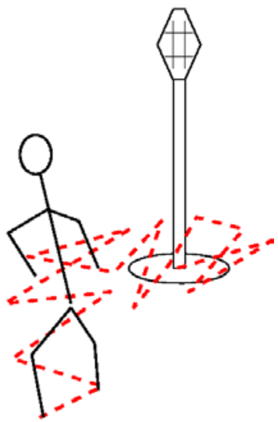
Albert Einstein
(1879-1955)

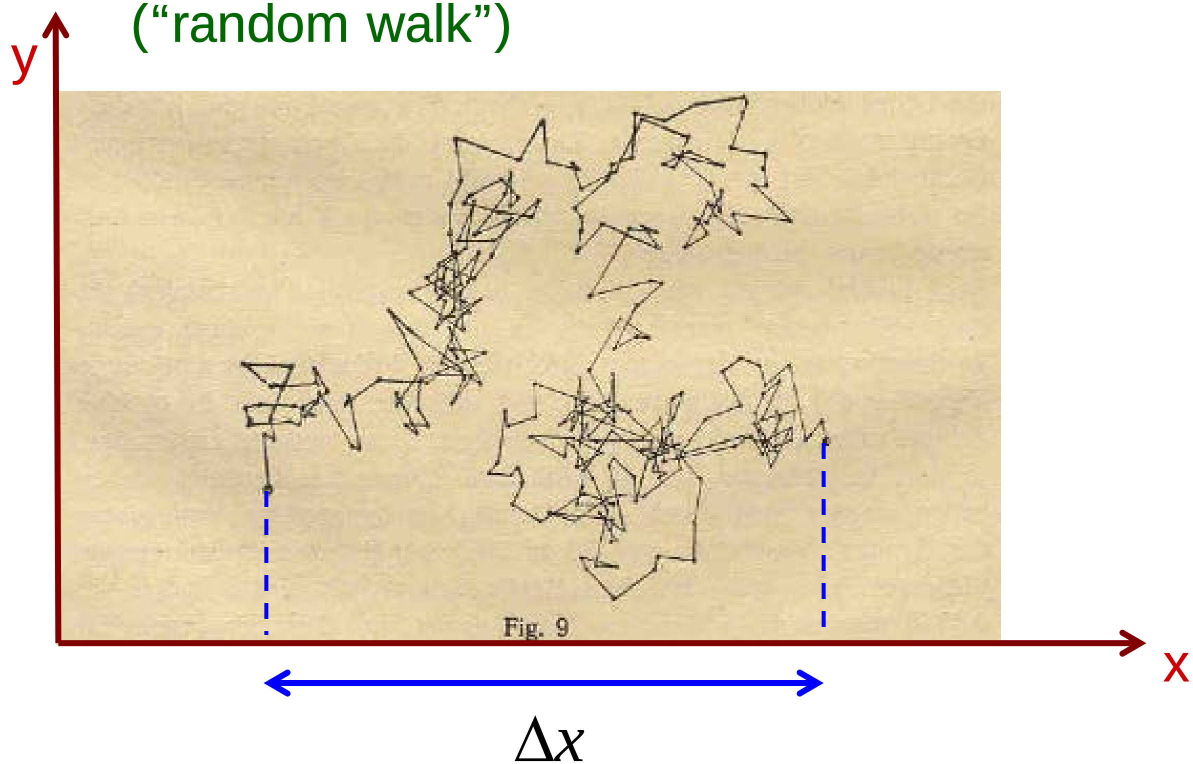
5. ***Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;***
von A. Einstein.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten

Caminhada aleatória
(“random walk”)

Passeio do bêbado:
cada passo é dado em uma direção aleatória, sem nenhuma correlação com o passo anterior





Valores médios depois de muitas “realizações”:

$$\langle \Delta x \rangle = 0$$

$$\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A}\Delta t$$

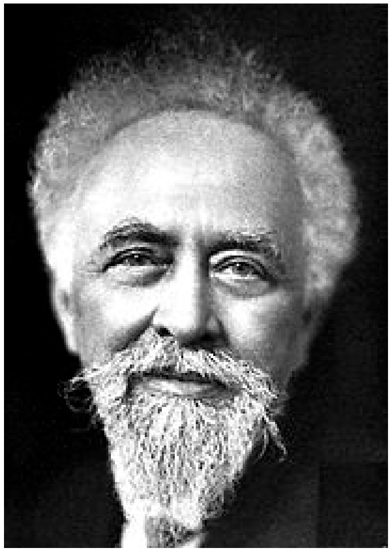
η : viscosidade

a : raio da particula

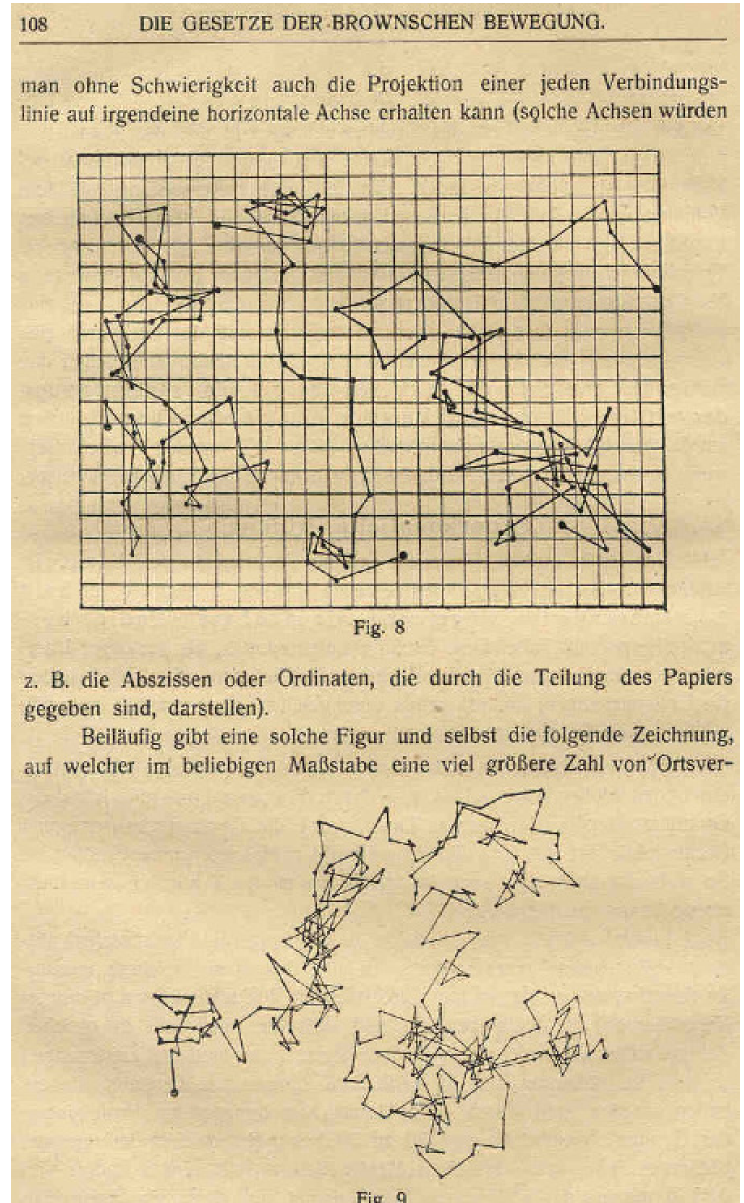
Esse resultado pode ser usado para medir o número de Avogadro!

Isso foi feito por Perrin:

Prêmio Nobel em 1926



Jean-Baptiste Perrin
(1870-1942)



108 DIE GESETZE DER BROWNSCHEN BEWEGUNG.

man ohne Schwierigkeit auch die Projektion einer jeden Verbindungslinie auf irgendeine horizontale Achse erhalten kann (solche Achsen würden

Fig. 8

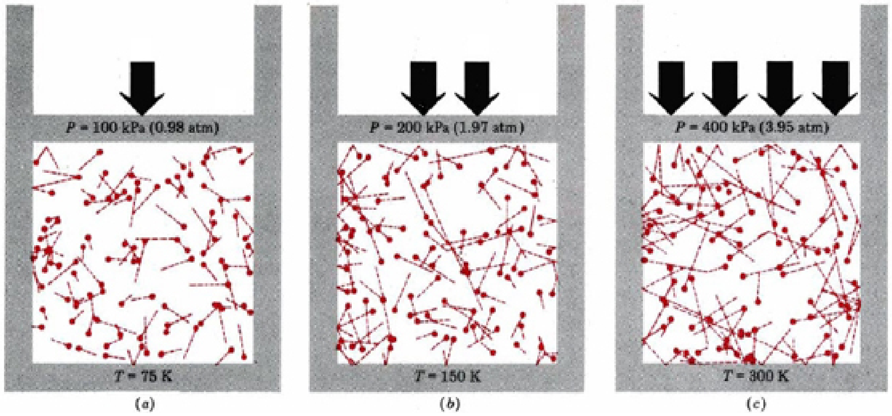
z. B. die Abszissen oder Ordinaten, die durch die Teilung des Papiers gegeben sind, darstellen).

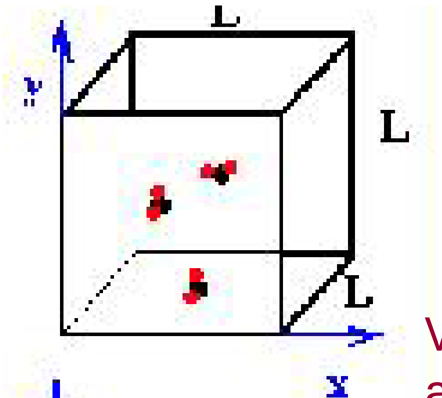
Beiläufig gibt eine solche Figur und selbst die folgende Zeichnung, auf welcher im beliebigen Maßstabe eine viel größere Zahl von Ortsver-

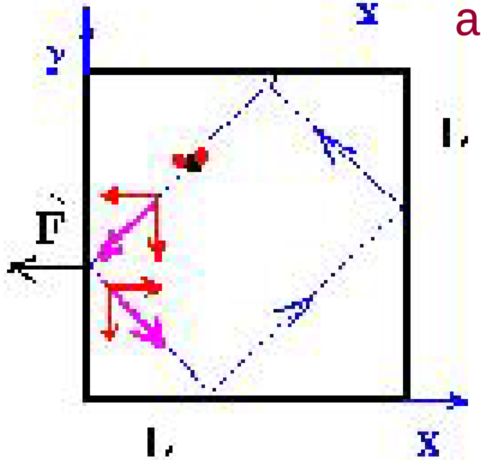
Fig. 9

22.2 – Uma visão molecular da pressão

Kit LADIF: bolinhas no cilindro







Vamos calcular a contribuição de uma única molécula para a pressão, supondo que ela não colide com as demais:

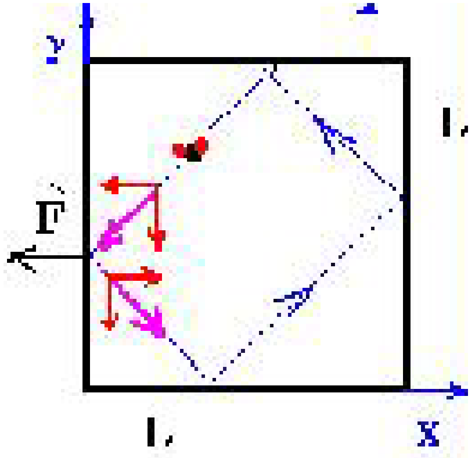
Variação do momento linear da molécula, supondo colisão elástica:

$$\Delta p = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

Pela 3a. Lei de Newton, este é o momento transmitido à parede (em módulo)

Molécula irá colidir de novo depois de um intervalo de tempo:

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$



Assim, a contribuição desta molécula para a força sobre a parede será:

$$f = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

Supondo um total de N moléculas, a pressão sobre a parede será:

$$p = \frac{\sum f}{L^2} = \frac{mv_{x1}^2/L + mv_{x2}^2/L + \ldots + mv_{xN}^2/L}{L^2} = \frac{m}{L^3}\sum_{i=1}^{N} v_{xi}^2$$

$$= \frac{mN}{L^3}\left(\frac{\sum_{i=1}^{N} v_{xi}^2}{N}\right) = \rho\left\langle v_x^2 \right\rangle$$

Para qualquer molécula: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

Assim, tomando a média: $\left\langle v^2 \right\rangle = \left\langle v_x^2 \right\rangle + \left\langle v_y^2 \right\rangle + \left\langle v_z^2 \right\rangle$

Como o movimento é aleatório: $\left\langle v_x^2 \right\rangle = \left\langle v_y^2 \right\rangle = \left\langle v_z^2 \right\rangle \quad \Rightarrow \left\langle v^2 \right\rangle = 3\left\langle v_x^2 \right\rangle$

$$\Rightarrow \left\langle v_x^2 \right\rangle = \frac{\left\langle v^2 \right\rangle}{3}$$

Assim, temos finalmente: $\boxed{p = \frac{1}{3}\rho\left\langle v^2 \right\rangle}$

Definimos a velocidade média quadrática: $v_{rms} = \sqrt{\left\langle v^2 \right\rangle}$

Estimativa das velocidades típicas das moléculas do gás

Então: $\boxed{p = \frac{1}{3}\rho v_{rms}^2}$ ou, $\boxed{v_{rms} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}}$

Conexão entre o macro e o micro!

Problema Resolvido 22-1.

Calcule a velocidade média quadrática das moléculas de hidrogênio na temperatura de 0,00°C e a uma pressão de 1,00 atm, admitindo que o hidrogênio seja um gás ideal. Nessas condições, o hidrogênio possui uma massa específica ρ de $8,99 \times 10^{-2}$ kg/m³.

Tabela 22-1 Algumas Velocidades Moleculares à Temperatura Ambiente (300 K)

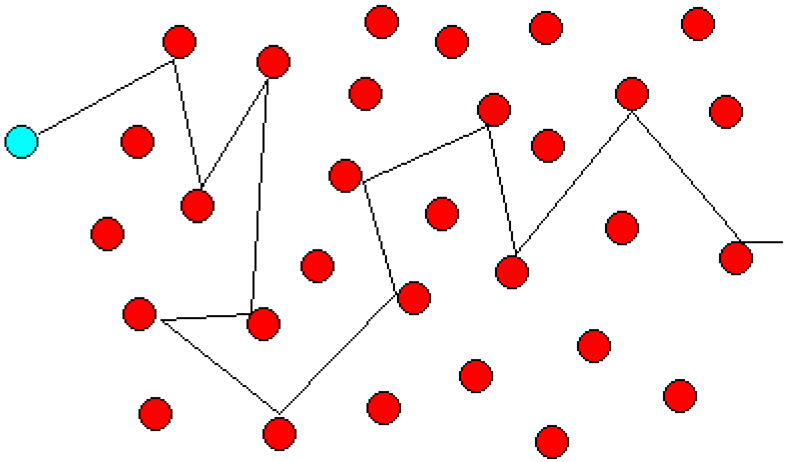
Gás	*Massa Molecular m* (u)	v_{ms} (m/s)
Hidrogênio	2,0	1.920
Hélio	4,0	1.370
Vapor d'água	18,0	645
Nitrogênio	28,0	517
Oxigênio	32,0	483
Dióxido de carbono	44,0	412
Dióxido de enxofre	64,1	342

Problema Resolvido 22-2.

O recipiente cúbico mostrado na Fig. 22-2 possui 10 cm de lado e contém oxigênio a uma pressão de 1,0 atm e a uma temperatura $T = 300$ K. (*a*) Quantos moles de oxigênio estão presentes no interior do recipiente? (*b*) Quantas moléculas? (*c*) A que taxa aproximada as moléculas de oxigênio atingem as superfícies do recipiente? (Sugestão: Por simplicidade, admita que todas as moléculas se movem com a mesma velocidade v_{rms}, que elas não colidem entre si e que um terço delas se move para frente e para trás entre cada par de superfícies opostas do cubo.)

5. Considere uma amostra de gás argônio a 35,0°C e sob pressão de 1,22 atm. Suponha que o raio de um átomo (esférico) de argônio seja de $0{,}710 \times 10^{-10}$ m. Calcule a fração do volume do recipiente que é realmente ocupada pelos átomos.

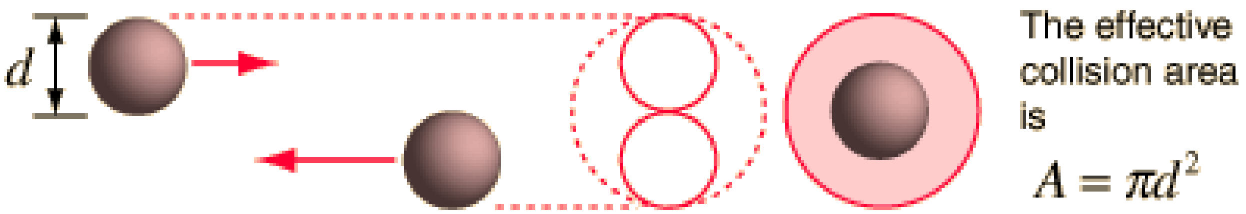
22.3 – A trajetória livre média (livre caminho médio)



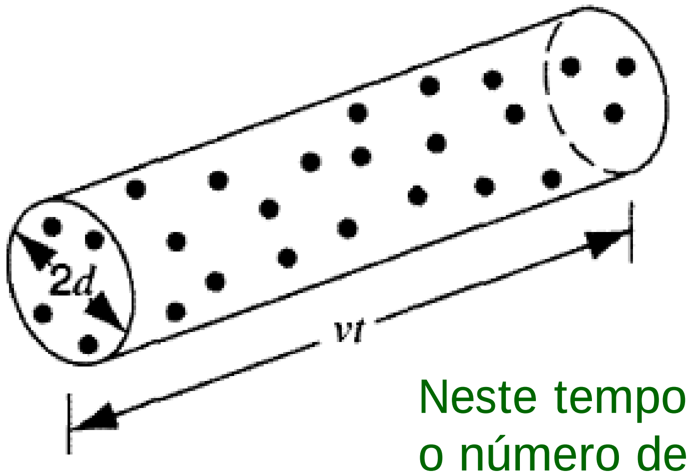
Moléculas se movem em linha reta entre colisões com outra moléculas

Livre caminho médio: distância média percorrida entre duas colisões sucessivas

Consideremos moléculas de diâmetro d:



Descrição equivalente: uma molécula com diâmetro 2d e as demais moléculas pontuais



Vamos supor que apenas a molécula "grande" está em movimento e as moléculas pontuais estão paradas

Em um tempo t, a molécula percorre uma distância vt=L

Neste tempo, a molécula realiza N_{cil} colisões, onde N_{cil} é o número de moléculas contidas no cilindro

Assim, o livre caminho médio é: $$\lambda = \frac{L}{N_{cil}} = \frac{L}{\rho V_{cil}} = \frac{L}{\rho \pi d^2 L} = \frac{1}{\rho \pi d^2}$$

Este resultado é aproximado, pois supusemos que apenas uma molécula se move enquanto as demais ficam paradas. Se levarmos em conta o movimento relativo entre as moléculas, o resultado exato é:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\rho \pi d^2}$$

$$\text{Ar (nivel do mar)}: \lambda = 0{,}1\ \mu\text{m}$$

$$\text{Ar (altitude} = 100\text{km)}: \lambda = 16\ \text{cm}$$

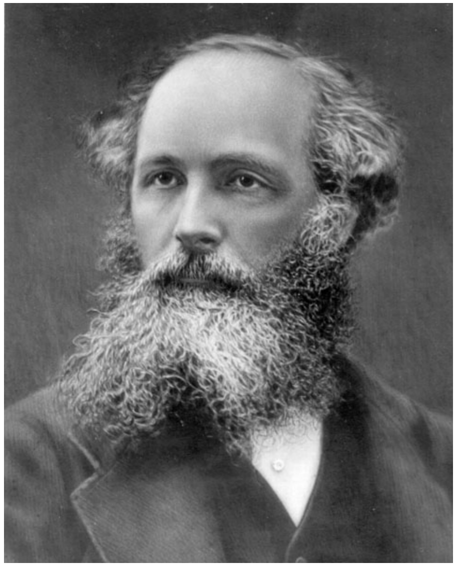
22.4 – A distribuição das velocidades moleculares

Nem todas as moléculas têm a mesma velocidade

Distribuição de velocidades de Maxwell: $N(v)$

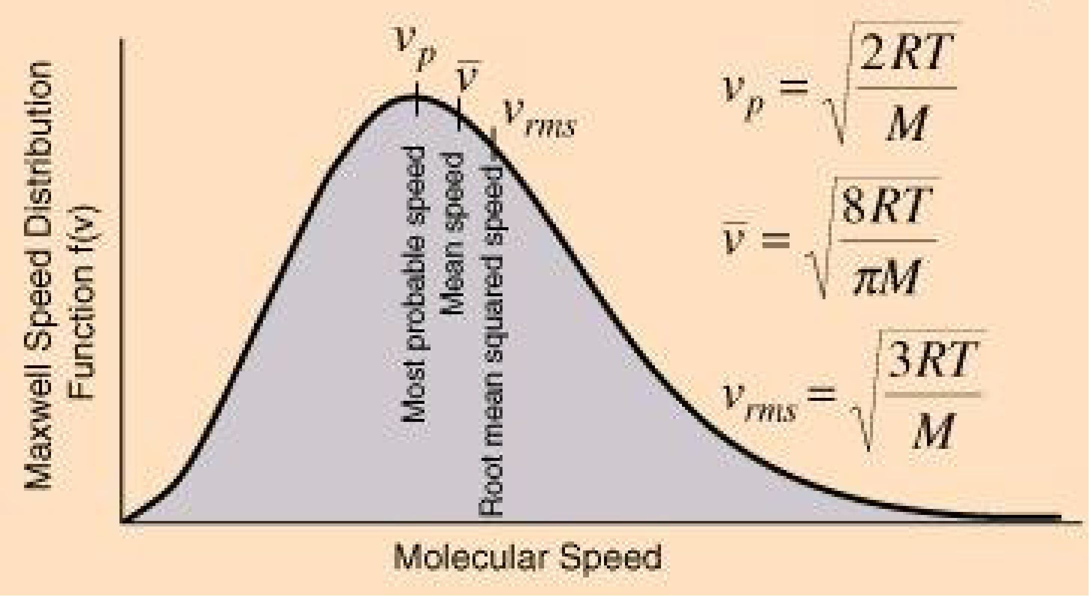
$N(v)dv =$ Número de moléculas do gás com velocidade (em módulo) entre v e v+dv

$$\boxed{N(v) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}}$$



James Clerk Maxwell
(1831-1879)

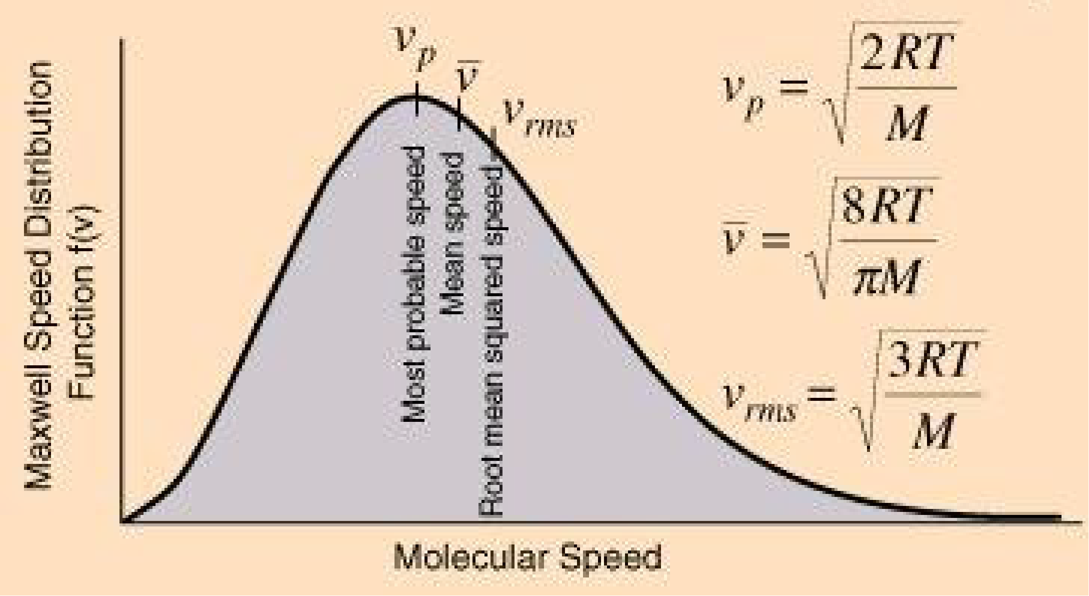
$$N(v) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$



Velocidade mais provável: onde N(v) é máxima

$$\frac{dN}{dv} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \qquad M: \text{massa molar}$$

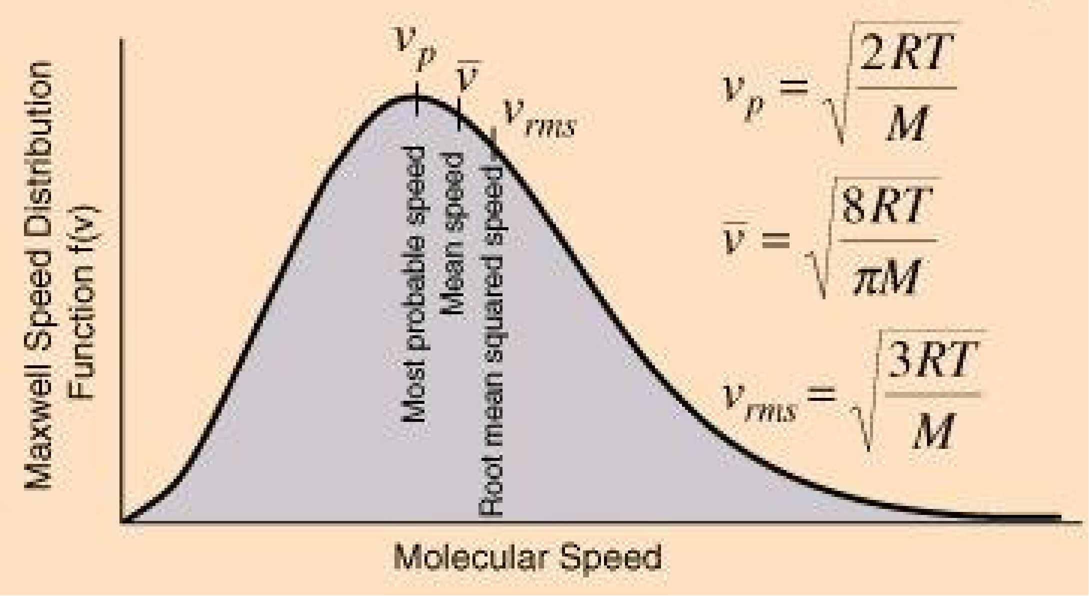
$$N(v) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$



Velocidade média:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i = \frac{1}{N}\int_0^{\infty} vN(v)dv \Rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

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



Velocidade média quadrática: $v_{rms}^2 = \frac{1}{N}\int_0^\infty v^2 N(v)dv$

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

Note que: $v_p < \langle v \rangle < v_{rms}$

Energia cinética média de translação:

$$\langle K_{trans} \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{m}{2}\left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}v_i^2\right) = \frac{m}{2}v_{rms}^2 = \frac{m}{2}\frac{3kT}{m}$$

$$\boxed{\langle K_{trans} \rangle = \frac{3}{2}kT}$$

Energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura!

Note ainda que, como tínhamos visto anteriormente: $v_{rms} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$

Assim: $\frac{3p}{\rho} = \frac{3kT}{m} \Rightarrow \frac{p}{(mN/V)} = \frac{kT}{m} \Rightarrow \boxed{pV = NkT}$

Lei do Gás Ideal!

PROBLEMA RESOLVIDO 22-5.

As velocidades de dez partículas em m/s são 0, 1,0, 2,0, 3,0, 3,0, 3,0, 4,0, 4,0, 5,0 e 6,0. Determine (*a*) a velocidade média, (*b*) a velocidade média quadrática, e (*c*) a velocidade mais provável dessas partículas.

PROBLEMA RESOLVIDO 22-6.

Um recipiente com N moléculas de gás oxigênio é mantido a uma temperatura de 300 K. Que fração dessas moléculas possui velocidades na faixa de 599 a 601 m/s? A massa molar M do oxigênio é de 0,032 kg/mol.