



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Depto. de Química, ICEX, Setor de Físico-Química

# FÍSICO-QUÍMICA I

## Termodinâmica do Equilíbrio

**Prof. Wellington Ferreira de MAGALHÃES,**  
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail: [welmag@ufmg.br](mailto:welmag@ufmg.br)

**Prof. Nelson Gonçalves Fernandes,**  
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail:  
[ngfernandes@ufmg.br](mailto:ngfernandes@ufmg.br)

**Prof. Amary Cesar,**  
Depto. de Química, sala 121 D.Q, tel.: 3409-5718, e-mail:  
[yrra@qui.ufmg.br](mailto:yrra@qui.ufmg.br)

## Aula 9

### Modelo Cinético de Gases

Propósito:

Nessa aula serão apresentadas as bases mecânicas e estatísticas para a construção de um modelo cinético de um gás que descreve corretamente as leis empíricas descobertas para este estado da matéria. .

Objetivo:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

1. Compreender e interpretar os postulados que levam ao modelo microscópico de um gás ideal.
2. Compreender e interpretar os argumentos físicos e as equações básicas da mecânica úteis na formulação do Modelo Cinético dos Gases. Inteirar-se com a distribuição de Boltzmann, compreender o seu significado estatístico e suas aplicações para o tratamento médio de propriedades físicas de um sistema físico contendo um número muito grande de partículas
3. Realizar cálculos simples com a função de distribuição de velocidades deduzidas do modelo cinético dos gases ideais e interpretar os seus conteúdos físicos.
4. Compreender e abstrair, do Modelo Cinético dos Gases, o conceito de um gás ideal e as implicações que levam ao modelo de um gás real.

#### 1. O Modelo Microscópico de um Gás

Através de vários experimentos realizados ao longo dos anos, o estado gasoso da matéria pode ser inteiramente compreendido através de suas variáveis de estado, volume ( $V$ ), temperatura ( $T$ ), pressão ( $p$ ) e quantidade de matéria ( $n$ ), e as equações de estado (equações de vínculo) relacionando duas ou mais dessas variáveis entre si. Por exemplo, como visto na aula 5, a variação da pressão de uma amostra de um gás medida em um manômetro por variação do seu volume, mantidas inalteradas a temperatura e quantidade de matéria, pode ser quantitativamente descrita pela lei de Boyle,  $pV = \text{constante}$ ; já a dependência do volume de um gás mantido em um sistema fechado à pressão constante, escala linearmente com a

temperatura (na escala Celsius), de acordo com a lei de Charles-Gay-Lussac:  $V = a(\theta + 273,15)$ ,  $a$  é uma constante. Mais geral, a relação funcional entre as variáveis  $p$ ,  $V$ ,  $T$  e  $n$  úteis para descrever o estado de equilíbrio termodinâmica de um gás ideal é descrita pela equação de Clapeyron,  $pV=nRT$ .

Os resultados empíricos conseguidos para as relações matemáticas entre grandezas físicas macroscópicas foram obtidos sem que nos preocupássemos com a constituição microscópica da matéria. De fato, todo o estudo da termodinâmica pode ser feito sem essa preocupação. Os resultados da termodinâmica não requerem que um modelo particular da matéria seja previamente definido; esses resultados são o mais geral possível. No entanto, uma interpretação microscópica da estrutura da matéria sempre é útil para a melhor abstração, compreensão e descrição das equações termodinâmicas obtidas. Nesta aula vamos abordar essa possibilidade e examinar todas as vantagens (e também desvantagens) dela decorrente.

Para iniciar, o princípio de Avogadro, enunciado na aula 5, já antevê que gases sejam constituídos de pequenas partículas, quer sejam átomos ou moléculas. Extrapolando um pouco mais, um modelo simples de um gás descreve essas partículas em um contínuo movimento aleatório ou caótico de tal forma que cada partícula desse sistema apresenta um movimento extraordinariamente simples com uma velocidade constante, até que ela se choque contra outras partículas presentes no sistema, ou colida com as paredes do recipiente que contém o gás. Desses dois tipos de colisões, durante os choques contra as paredes do recipiente, as moléculas mudam a direção e o sentido de seu movimento, mas as suas energias são conservadas. Esses choques são chamados de **choques perfeitamente elásticos**, pois a soma da energia cinética das moléculas que se chocam entre si é mantida constante antes e após o choque. Porém uma troca ou rearranjo de energia e/ou momento linear internos à esse sistema de partículas é possível. Durante os múltiplos choques de que essas partículas sofrem, os valores (módulo) de suas velocidades são continuamente alterados, de tal maneira que uma descrição mais conveniente para as suas velocidades é feita na forma de uma velocidade média  $v_m$  observada durante um intervalo de tempo transcorrido, em lugar de suas velocidades instantâneas  $v(t)$ , conceitualmente medidos em algum instante  $t$  prescrito. Estes são os fundamentos básicos da **Teoria Cinética dos Gases** que vamos nos ocupar na presente aula.

## 2. A Mecânica de Newton e a Teoria Cinética dos Gases

O modelo microscópico de gases que queremos explorar faz uso de um sistema de partículas de massa  $m$  cuja posição espacial e velocidade são expressas pelos vetores posição

$\mathbf{r}(t)=x(t)\mathbf{i}+y(t)\mathbf{j}+z(t)\mathbf{k}$  e velocidade  $\mathbf{v}(t)=v_x(t)\mathbf{i}+v_y(t)\mathbf{j}+v_z(t)\mathbf{k}$ , respectivamente, cujos módulos são  $r(t) = [x^2(t)+y^2(t)+z^2(t)]^{1/2}$  e  $v(t) = [v_x^2(t)+v_y^2(t)+v_z^2(t)]^{1/2}$ . Como usual, ( $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$ ) são os vetores unitários para as direções que definem um comprimento, uma largura e uma altura do espaço tridimensional. Os vetores posição  $\mathbf{r}(t)$  e velocidade  $\mathbf{v}(t)$  são quantidade instantâneas (em um instante de tempo  $t$  especificado) e são determinadas pelas relações da mecânica de Newton,  $\mathbf{v}(t) = d\mathbf{r}(t)/dt$  e  $\mathbf{a}(t) = d\mathbf{v}(t)/dt$ . O vetor aceleração  $\mathbf{a}(t)$  dessas partículas de massa  $m$  dependem de um conjunto de forças internas dependentes do tempo  $\mathbf{F}^{int}(t)$ , que atua durante os múltiplos choques que essa partícula sofre com as demais do sistema. Também, há, modificando o vetor aceleração  $\mathbf{a}(t)$ , a ação das forças  $\mathbf{F}^{ext}(t)$  de reação das paredes do sistema que sofrem continuamente as colisões das partículas que formam o sistema gasoso.

Temos, assim, o modelo microscópico de gases perfeitamente descrito em termos dos princípios básicos da mecânica de Newton. Um gás pode, portanto, conceitualmente ser imaginado como um sistema mecânico contendo um número muito grande de partículas, tipicamente em torno de  $6,022 \times 10^{23}$ , o número de Avogadro, cuja dinâmica é integralmente regida pelas equações de Newton do tipo

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i, \quad [9.1]$$

uma para cada partícula  $i=1,2,\dots,N$  do sistema. Para uma dada força  $\mathbf{F}_i(t) = \mathbf{F}_i^{int}(t) + \mathbf{F}_i^{ext}(t)$  dependente do tempo (e também das coordenadas espaciais ( $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$ )), um sistema de equações diferenciais,

$$\begin{cases} \mathbf{F}_i(t) = m(d\mathbf{v}_i(t)/dt) \\ \mathbf{v}_i(t) = d\mathbf{r}_i(t)/dt \end{cases} \quad (i=1,2,3,\dots,N) \quad [9.2]$$

deve ser resolvida. As soluções dessas equações fornecem a trajetória ( $\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t)$ ) de cada partícula do sistema analisado. A Figura 9.1 ilustra três trajetórias possíveis para três partículas desse sistema de  $N$ -partículas ( $N$  é um número muito grande).

Apesar de aparentemente simples, o programa mecânico esboçado acima para um sistema de  $N$ -partículas é extremamente complexo e de utilidade prática bem limitada. A razão é que os  $N$  pares de equações diferenciais representadas pelas equações 9.2 não têm um conjunto bem definido de condições iniciais ( $\mathbf{r}_i(t_0), \mathbf{v}_i(t_0), i=1,2,3,\dots,N$ ) para as posições e velocidades de cada partícula em um tempo inicial  $t_0$  (necessitamos algo em torno de  $10^{23}$  pares dessas informações, um número excessivamente grande de informações), assim como as forças  $\mathbf{F}_i(t)$  são, a rigor, indeterminadas para todo o tempo  $t$  desejado! Portanto não temos como determinar as soluções das equações 9.2 de forma exata e, assim, não podemos

prosseguir no estudo das propriedades micro e macroscópicas desse sistema de  $N$ -partículas que dependam do conjunto das  $N$  trajetórias ( $\mathbf{r}_i(t)$ ,  $\mathbf{v}_i(t)$ ,  $i=1,2,3,\dots,N$ ).

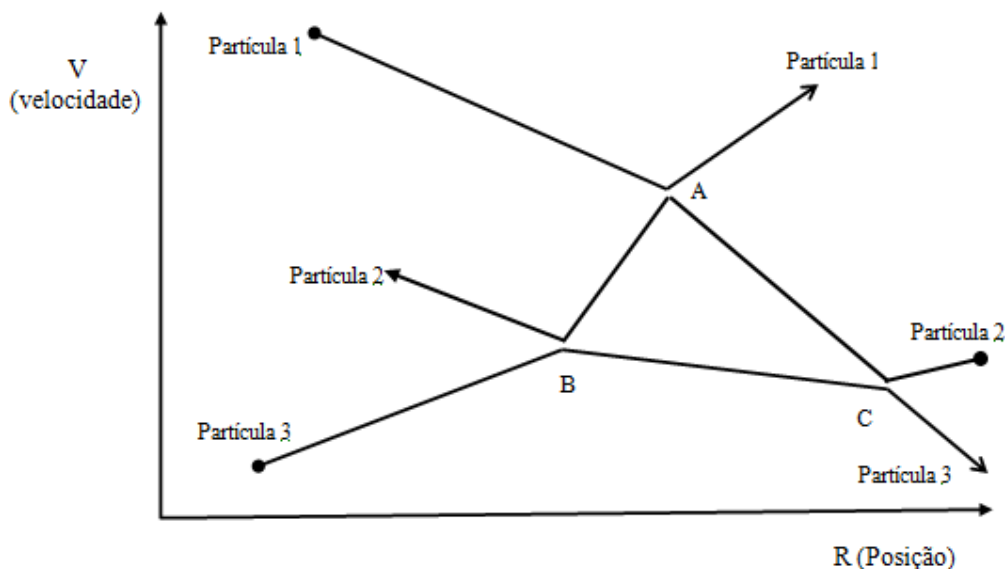


Figura 9.1: Exemplo de trajetórias de três partículas de um sistema de  $N$ -partículas. No ponto A há uma colisão entre as partículas 1 e 2 enquanto que nos pontos B e C as partículas 2 e 3 colidem entre si.

Uma alternativa para superar esse problema é o uso de velocidades médias, em lugar de todas as velocidades individuais e instantâneas das  $N$ -partículas. De fato, os valores (módulo) das velocidades das  $N$ -partículas são continuamente modificadas, de tal maneira que uma descrição mais conveniente para as suas velocidades deva ser feita na forma de uma velocidade média  $v_m$  observada durante um intervalo de tempo transcorrido.

A mecânica estatística, aplicada à **teoria cinética dos gases**, fornece os argumentos e as ferramentas necessárias para o cálculo dessas velocidades médias. Vamos aqui, entretanto, apenas delinear alguns aspectos importantes dessa teoria.

### 3. O Cálculo de Médias de Quantidades Mecânicas

#### 3.1 A Função Distribuição de Velocidades $P(v_x, v_y, v_z)$

Para iniciar, vamos escrever a velocidade instantânea média  $v_m(t)$  de um sistema de  $N$ -partículas como dependente de suas componentes ao longo das três direções espaciais  $x$ ,  $y$  e  $z$ :

$$v_m(t) = [v_{x,m}^2(t) + v_{y,m}^2(t) + v_{z,m}^2(t)]^{1/2}. \quad [9.3]$$

Essa equação é simplesmente aquela resultante da soma dos módulos de três vetores perpendiculares (teorema de Pitágoras em três dimensões). A velocidade instantânea média de uma de suas componentes espaciais, digamos,  $v_{x,m}(t)$  pode ser calculada pela expressão simples,

$$v_{x,m}(t) = (1/N)[ v_{x,1}(t) + v_{x,2}(t) + v_{x,3}(t) + \dots + v_{x,N}(t) ], \quad [9.4]$$

assim, como outras médias também podem ser feitas, como, por exemplo, a para a para a componente  $x$  da velocidade instantânea quadrática média,  $v_{x,m}^2(t)$  :

$$v_{x,m}^2(t) = (1/N)[ v_{x,1}^2(t) + v_{x,2}^2(t) + v_{x,3}^2(t) + \dots + v_{x,N}^2(t) ]. \quad [9.5]$$

Com as velocidades instantâneas médias calculadas, podemos obter as velocidades médias  $v_{x,m}$  sobre um período de tempo  $\Delta t = t_f - t_i$ , pelas integrações na variável tempo:

$$v_{xm} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_i}^{t_f} v_{xm}(\tau) d\tau \quad [9.6]$$

onde  $\tau$  é apenas uma variável auxiliar de integração. Essa é a equação do teorema do valor médio da integração. A velocidade quadrática média, como um segundo exemplo, pode ser calculada como:

$$v_{xm}^2 = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_i}^{t_f} v_{xm}^2(\tau) d\tau \quad [9.7]$$

Naturalmente, pelo argumentado na seção anterior, as expressões 9.3–9.7 são de pouco uso para os nossos cálculos, uma vez que as velocidades instantâneas  $v_{xi}(t)$  de cada partícula  $i$  de um sistema de  $N$ -partículas são desconhecidas.

Uma forma de se prosseguir nessa direção, é através de uma hipótese fundamental:

**As partículas que formam um sistema de muitas partículas (da ordem de  $10^{23}$ , a constante de Avogadro) que se movem aleatoriamente, executam sua dinâmica de acordo com uma distribuição de velocidade  $P(v_x, v_y, v_z)$  que não se altera com o tempo.**

Com essa hipótese e conhecida a função de distribuição  $P(v_x, v_y, v_z)$  podemos calcular médias de qualquer grandeza física  $f(v_x, v_y, v_z)$  que depende da velocidade através de uma

expressões que envolve integrações nas componentes cartesianas  $v_x$ ,  $v_y$  e  $v_z$  do vetor velocidade:

$$f_{\text{médio}} = \frac{\iiint f(v_x, v_y, v_z) P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z}{\iiint P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z} \quad [9.8]$$

Os limites inferior e superior dessas integrais são de  $-\infty$  a  $+\infty$  em cada direção, eles não foram mostrados para simplificar a notação. Por exemplo, as velocidades médias  $v_{x,m}$ ,  $v_{y,m}$  e  $v_{z,m}$  podem ser obtidas como:

$$v_{x,m} = \frac{\iiint v_x P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z}{\iiint P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z} \quad [9.9a]$$

$$v_{y,m} = \frac{\iiint v_y P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z}{\iiint P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z} \quad [9.9b]$$

$$v_{z,m} = \frac{\iiint v_z P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z}{\iiint P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z} \quad [9.9c]$$

enquanto que as velocidades quadráticas médias  $v_{x,m}^2$ ,  $v_{y,m}^2$  e  $v_{z,m}^2$  como:

$$v_{x,m}^2 = \frac{\iiint v_x^2 P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z}{\iiint P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z} \quad [9.10a]$$

$$v_{y,m}^2 = \frac{\iiint v_y^2 P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z}{\iiint P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z} \quad [9.10b]$$

$$v_{z,m}^2 = \frac{\iiint v_z^2 P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z}{\iiint P(v_x, v_y, v_z) dv_x, dv_y, dv_z} \quad [9.10c]$$

Nas expressões para os cálculos de médias de quantidades físicas de interesse utilizando a distribuição de velocidades, há uma integração tripla para as componentes  $v_x$ ,  $v_y$  e  $v_z$  do vetor velocidade. Para os casos que nos interessa nesta disciplina, a integral tripla poderá ser sempre reduzida ao produto de três integrais simples, uma para cada componente do vetor velocidade:

$$\iiint (\dots) dv_x, dv_y, dv_z = \int (\dots) dv_x \times \int (\dots) dv_y \times \int (\dots) dv_z$$

Observe, entretanto, que esse resultado não é geral. Na disciplina Cálculo Diferencial e Integral III, um pouco mais sobre integrais múltiplas é estudado.

A forma exata para a função de distribuição de velocidade  $P(v_x, v_y, v_z)$  será fornecida na próxima seção. Entretanto, para o momento, é suficiente reconhecer algumas de suas propriedades. Duas dessas propriedades serão estabelecidas abaixo, todas elas baseadas na hipótese básica que estamos tratando de um sistema de muitas partículas que se movem aleatoriamente no espaço. Por aleatório queremos que seja entendido que:

- 1) cada partícula do sistema pode movimentar-se com igual probabilidade *a priori* ao longo de qualquer direção espacial, ao longo de um comprimento  $x$ , de uma largura  $y$  ou de uma profundidade  $z$ . Isto significa que,

$$v_{x,m} = v_{y,m} = v_{z,m} . \quad [9.11]$$

Também, de acordo com essa interpretação, os movimentos ao longo das direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  são independentes uns dos outros. Assim, as distribuições de velocidade ao longo de  $v_x$ ,  $v_y$  e  $v_z$ , são independentes e, conseqüentemente, a distribuição de velocidade total  $P(v_x, v_y, v_z)$  pode ser escrita na forma fatorizada:

$$P(v_x, v_y, v_z) = P(v_x)P(v_y)P(v_z) \quad [9.12]$$

$P(v_x)$ ,  $P(v_y)$  e  $P(v_z)$  representam as funções de distribuição de velocidades individuais para as componentes  $v_x$ ,  $v_y$ , e  $v_z$  do sistema de  $N$ -partículas. Também,

- 2) essas partículas podem movimentar-se com igual probabilidade *a priori* em qualquer sentido, esquerda ou direita (coordenada  $x$  assumindo valores negativos ou positivos), para cima ou para baixo (coordenada  $y$  assumindo valores negativos ou positivos) e para frente ou para trás (coordenada  $z$  assumindo valores negativos ou positivos). A função distribuição de velocidades não depende, portanto, da direção e sentido do movimento de cada uma das partículas que compõe o sistema. A função distribuição de velocidades não depende do sinal relativo das componentes  $v_x$ ,  $v_y$  e  $v_z$  das velocidades de cada partícula do sistema: depende apenas do módulo (do tamanho) dessas velocidades individuais. Desta forma, devemos exigir que,

$$P(v_x, v_y, v_z) \equiv P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = P(v^2). \quad [9.13]$$

Combinando as condições 9.11 e 9.13, podemos concluir que:



$$P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = P(v_x^2) P(v_y^2) P(v_z^2) \quad [9.14]$$

Neste momento, uma breve reflexão, mostra que se escolhermos,

$$P(v_x^2) = A \exp(-\kappa v_x^2); \quad P(v_y^2) = A \exp(-\kappa v_y^2); \quad P(v_z^2) = A \exp(-\kappa v_z^2); \quad [9.15]$$

( $\exp(x)$  é a função exponencial com o argumento  $x$ ), então, pelas propriedades da função exponencial,

$$\begin{aligned} P(v_x^2)P(v_y^2)P(v_z^2) &= A \exp(-\kappa v_x^2) A \exp(-\kappa v_y^2) A \exp(-\kappa v_z^2) \\ &= A^3 \exp(-\kappa v_x^2) \exp(-\kappa v_y^2) \exp(-\kappa v_z^2) \\ &= A^3 \exp[-\kappa(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] \\ &= P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \end{aligned}$$

que coincide com a equação 9.14. Dessa forma, podemos esperar que a função distribuição de velocidade tenha a forma geral

$$P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = A^3 \exp[-\kappa(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)]. \quad [9.16]$$

A constante  $A$ , que aparece na eq. 9.15 é escolhidas de tal forma a tornar unitário as integrais (os limites de integração, como estabelecido anteriormente, corresponde às coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , variando no intervalo aberto de  $(-\infty, +\infty)$ ),

$$\int P(v_x^2) dv_x = 1; \quad \int P(v_y^2) dv_y = 1; \quad \int P(v_z^2) dv_z = 1$$

e, portanto,

$$\iiint P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x dv_y dv_z = 1. \quad [9.17]$$

Essas são as chamadas condições de normalização para a função distribuição de velocidade.

A determinação da constante  $\kappa$ , por outro lado, merece uma análise mais detalhada. Como pode ser observado, no esforço para se descrever um gás de acordo com uma teoria cinética de partículas movimentando-se no espaço tridimensional, no programa da mecânica não há qualquer informação sobre a temperatura. Desta maneira, queremos aproveitar a liberdade da escolha da constante  $\kappa$  para introduzirmos o conceito de temperatura nos argumentos mecânicos e estatísticos até agora elaborados e aplicados a um sistema contendo um número muito grande de partículas cuja dinâmica é governada pelas leis de Newton da mecânica. O celebrado resultado da combinação da mecânica com uma estatística como a descrita pela função distribuição de velocidades da equação 9.16 é a fundamentação da termodinâmica estatística que é capaz de descrever e prover uma interpretação microscópica

para os fenômenos gerais de interesse da termodinâmica. Um exemplo desta capacidade é que a velocidade quadrática média de um sistema de partículas que forma um gás é proporcional à sua temperatura absoluta. Invertendo esse argumento, pode-se interpretar a temperatura de um gás como sendo a propriedade termodinâmica que tem como causa a velocidade quadrática média das muitas partículas que formam este sistema físico. Por esse motivo o movimento aleatório das moléculas do gás é também chamado de **movimento térmico**. Na próxima seção, iremos calcular a pressão exercida por um mol de um gás contido em um recipiente de volume  $V$ , utilizando os argumentos desenvolvidos nesta seção. Da comparação com a equação de Clapeyron, teremos condições de fornecer uma forma correta para a constante  $\kappa$  da eq. 9.16 e, assim, fazer a conexão da mecânica e estatística com a termodinâmica.

### 3.2 Cálculo de Algumas Médias de Quantidades Físicas de um Sistema de Muitas Partículas

As integrais para os cálculos de médias definidas pela equação 9.8, têm, em geral, uma das formas apresentadas na Tabela 9.1, sempre que as funções de distribuição de velocidades da eq. 9.16 são utilizadas.

Tabela 9.1: Valores para integrais do tipo $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2}$ com $n=0,1,2,3,\dots$ , e $a$ um número real positivo diferente de zero.	
$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$	$\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} = \frac{1}{2a}$
$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$	$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} = \frac{1}{2a^2}$
$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$	$\int_0^{\infty} x^5 e^{-ax^2} = \frac{1}{a^3}$
$\int_0^{\infty} x^6 e^{-ax^2} = \frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{a^7}}$	$\int_0^{\infty} x^7 e^{-ax^2} = \frac{3}{a^4}$
$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} = 2 \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2}$ $n=0,1,2,3,4, \dots$ ( $2n$ é um número par)	$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} = 0$ $n=1,2,3,4, \dots$ ( $2n+1$ é um número ímpar)

### 3.2.1 Cálculo da constante de normalização $A$ da função distribuição de velocidades da equação 6.14

Vamos, como um primeiro exemplo, calcular a constante de normalização  $A$  da função distribuição de velocidades,

$$P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = A^3 \exp[-\kappa(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)]. \quad [9.16]$$

De acordo com a equação 9.17, queremos que a integral tripla  $\iiint P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x dv_y dv_z$  seja igual a unidade. Utilizando a forma da função de distribuição de velocidade  $P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$  da equação 9.16, podemos escrever a integral tripla como um produto de três integrais independentes, uma ao longo de  $v_x$ , outra ao longo de  $v_y$  e a última ao longo de  $v_z$ :

$$\begin{aligned} \iiint P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x dv_y dv_z &= 1 \\ \iiint A^3 \exp[-\kappa(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] dv_x dv_y dv_z &= 1 \\ [A^3 \int \exp(-\kappa v_x^2) dv] [\int \exp(-\kappa v_y^2) dv] [\int \exp(-\kappa v_z^2) dv]_z &= 1 \end{aligned}$$

Utilizando dados da Tabela 9.1, encontramos:

$$\begin{aligned} A^3 (\sqrt{\pi/\kappa})(\sqrt{\pi/\kappa})(\sqrt{\pi/\kappa}) &= A^3 (\sqrt{\pi/\kappa})^3 = 1 \\ A &= \sqrt{(\kappa/\pi)} \end{aligned}$$

Desta forma, a função distribuição de velocidade normalizada tem a forma:

$$P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = (\kappa/\pi)^{3/2} \exp[-\kappa(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)], \quad [9.18]$$

um resultado que usaremos no que se segue. Observe que com a introdução da constante de normalização  $(\kappa/\pi)^{3/2}$  na função distribuição de velocidades da eq. 9.18, o denominador que aparece na fórmula dos cálculos de médias estatísticas dada pela equação 9.8 será sempre igual a 1 (um) e, assim, este denominador não precisa, neste caso, de ser escrito explicitamente.

### 3.2.2 Cálculo das velocidades médias para as componentes $v_x$ , $v_y$ e $v_z$ do vetor velocidade de uma partícula.

De acordo com a definição da eq. 9.9a, escrevemos que a componente ao longo da direção  $x$  da velocidade média  $v_{x,m}$  é determinada pela integral tripla,

$$\begin{aligned}
 v_{x,m} &= \iiint v_x P(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\
 &= \iiint v_x (\kappa/\pi)^{3/2} \exp[-\kappa(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] dv_x dv_y dv_z \\
 &= (\kappa/\pi)^{3/2} \left[ \int v_x \exp(-\kappa v_x^2) dv_x \right] \left[ \int \exp[-\kappa(v_y^2)] dv_y \right] \left[ \int \exp[-\kappa(v_z^2)] dv_z \right],
 \end{aligned}$$

utilizando a função distribuição normalizada da eq. 9.18. Pela Tabela 9.1, temos as integrais necessárias e, assim,

$$v_{x,m} = (\kappa/\pi)^{3/2} (0)(\sqrt{\pi/\kappa})(\sqrt{\pi/\kappa}) = 0 \quad [9.19]$$

A velocidade média ao longo da direção  $x$  é nula! Esse é o resultado encontrado. Está certo esse resultado? A componente da velocidade média de uma partícula movimentando-se ao longo da direção  $x$  é nula? Sim, está correto. Do ponto de vista físico, a função distribuição de velocidade da eq. 9.18 que utilizamos representa uma probabilidade cujo movimento de uma partícula é igualmente provável para ambos os sentidos, da direita para a esquerda e da esquerda para a direita. Assim, para um dado intervalo de tempo  $\Delta t$ , podemos imaginar que uma partícula dispense metade deste tempo movimentando-se ao longo do sentido positivo do eixo  $x$  (esquerda para direita, digamos) e metade do tempo no sentido oposto. Dessa forma, a velocidade medida da partícula é, naturalmente, nula. Pelas mesmas razões apresentada, esse mesmo resultado é conseguido para as velocidades médias ao longo dos eixos  $y$  e  $z$ , isto é:  $v_{y,m} = v_{z,m} = 0$ .

### 3.2.3 Cálculo das velocidades quadrática média para as componentes $v_x$ , $v_y$ e $v_z$ do vetor velocidade de uma partícula.

Diferente das componentes cartesianas das velocidades médias de uma partícula, as componentes cartesianas da velocidade quadrática média de uma partícula devem ser diferentes de zero. Esta expectativa se deve ao fato que as médias se farão para quantidades positivas,  $v_x^2$ ,  $v_y^2$  e  $v_z^2$  utilizando-se uma função de distribuição de velocidades, eq. 9.18, igualmente positiva. O Cálculo é simples. Para a componente  $v_x^2$ , utilizamos as equações 9.10a e 9.18:

$$\begin{aligned}
 (v_x^2)_m &= \iiint v_x^2 dv_x dv_y dv_z \\
 &= \iiint v_x^2 (\kappa/\pi)^{3/2} \exp[-\kappa(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] dv_x dv_y dv_z \\
 &= (\kappa/\pi)^{3/2} \left[ \int v_x^2 \exp(-\kappa v_x^2) dv_x \right] \left[ \int \exp[-\kappa(v_y^2)] dv_y \right] \left[ \int \exp[-\kappa(v_z^2)] dv_z \right].
 \end{aligned}$$

Pela Tabela 9.1, temos as integrais necessárias e, assim,

$$(v_x^2)_m = (\kappa/\pi)^{3/2} [(1/2)(\sqrt{\pi/\kappa^3})] (\sqrt{\pi/\kappa}) (\sqrt{\pi/\kappa})$$

ou

$$(v_x^2)_m = 1/(2\kappa) \quad [9.20]$$

Para as velocidades quadráticas médias ao longo das direções  $y$  e  $z$ , obtemos os mesmos resultados. Afinal, temos, para o nosso sistema de muitas partículas, igual probabilidade *a priori* para os movimentos de uma partícula qualquer ao longo das direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Desta forma temos:

$$(v_x^2)_m = (v_y^2)_m = (v_z^2)_m = 1/(2\kappa) \quad [9.20a]$$

e, também,

$$(v^2)_m = (v_x^2)_m + (v_y^2)_m + (v_z^2)_m = 3/(2\kappa) \quad [9.20b]$$

Pelo resultado acima, pode-se avaliar a velocidade quadrática média de qualquer partícula de um sistema de  $N$ -partículas pelo conhecimento apenas do único parâmetro ainda desconhecido  $\kappa$ .

Estamos, agora, em condições para introduzir a temperatura como uma quantidade termodinâmica proporcional à velocidade quadrática média de um sistema de um número muito grande de partículas. Para isto, vamos calcular, utilizando argumentos da mecânica de Newton, a pressão exercida por um gás que ocupa um recipiente de volume  $V$ . Três hipóteses de trabalho básicas serão feitas. Com estas hipóteses, identificaremos os aspectos microscópicos que fazem um gás ter um comportamento de um gás ideal e, daí, comparando a expressão da pressão calculada por métodos da mecânica de Newton com a oferecida pela lei dos gases ideais, a equação de Clapeyron, poderemos identificar o papel da temperatura com as variáveis próprias da mecânica de Newton.

#### **4. Cálculo da pressão exercida por um Gás Ideal nas paredes de um recipiente de volume $V$ .**

Conforme anunciado na primeira seção desta aula, o modelo bem sucedido para um gás considera-o como um sistema constituído de muitas partículas (algo em torno de  $10^{23}$  partículas) que se encontram em um contínuo movimento aleatório ou caótico no espaço e no tempo. Essas partículas estão permanentemente colidindo entre si, quando trocam energia

cinética e quantidade de movimento linear, assim como elas também colidem com as paredes do recipiente que as contém. Dos choques contra as paredes do recipiente, as moléculas mudam a direção e sentido de seus movimentos, mas as suas energias cinéticas são conservadas. A mudança no sentido da quantidade de movimento de cada partícula, nesses choques, implica numa força individual sobre as paredes do recipiente que contém o gás. Através de médias adequadas para essas forças, podemos calcular a pressão exercida pelo gás, formando a razão da força média (calculada em um intervalo prescrito de tempo) pelo intervalo de tempo, força essa realizada por todas as partículas que colidem sobre uma área especificada da parede do recipiente que contém o gás.

Antes de deduzirmos a expressão para a pressão de um gás, é necessário que três condições sejam fixadas, para que uma formulação mecânica do problema seja bem estabelecida. Estas condições definirão o modelo de um GÁS IDEAL para a matéria. Se as condições que queremos estabelecer forem válidas ou adequadas, então, das novas condições, resultarão modelos mais acurados e robustos para a descrição de gases ideais. Vamos às três condições:

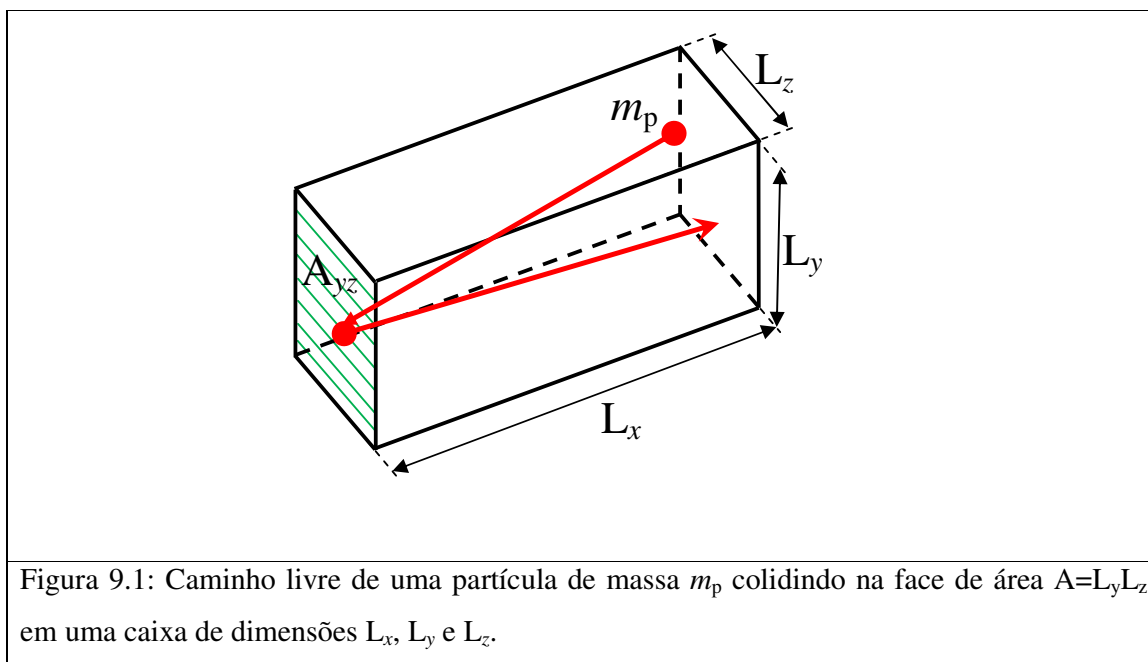
Condição 1: a primeira dessas condições é a idéia de um movimento aleatório ou caótico para as partículas que formam um gás ideal. Estes aspectos foram considerados na seção 3.1 e levam à função de distribuição de velocidades normalizada da eq. 9.18.

Condição 2: as partículas que constituem um gás ideal não tem dimensão e são, portanto, desprovidas de qualquer volume e forma geométrica. Essas partículas são denominadas de pontos materiais, *i.e.*, possuem massa mas não ocupam um lugar no espaço. São pontos, na acepção geométrica da palavra. Esta condição é uma boa aproximação para um modelo simples que queremos fazer para um gás, tendo em vista que as dimensões verdadeiras das partículas que formam um gás real (algo em torno de  $10^{-25} \text{ cm}^3$ ) são muito menores que o volume típico de um recipiente de dimensões macroscópicas,  $10^3 \text{ cm}^3$  ( $\equiv 1 \text{ L}$ ). Esta condição implica, também, que as partículas que formam um gás ideal não têm uma estrutura interna como moléculas em geral. Um gás monoatômico é uma melhor descrição aproximada para este sistema.

Condição 3: Exceto pelas forças repulsivas e impulsivas (instantâneas) que ocorrem durante as várias colisões frontais, nenhuma outra força, qualquer que seja a sua natureza física, ocorre entre as partículas que modelam uma gás ideal. Mais uma vez, esta aproximação é válida para gases reais apresentando uma baixa

densidade. Esse caso implica que as distâncias médias entre duas partículas do sistema são relativamente muito grandes, várias vezes os seus diâmetros. As forças mais comuns (elétrica, magnética, gravitacional) que poderiam reger a dinâmica dessas partículas são desprezivelmente pequenas, visto que elas dependem pelo menos do inverso do quadrado da distância entre as partículas. Portanto, não há qualquer tipo de força interatômica ou intermolecular, quer sejam atrativas ou repulsivas, entre as partículas do gás. Como é fácil perceber essas três condições constituem o modelo microscópico de um gás ideal brevemente discutido na Seção 6 Aula 5.

Considere uma caixa retangular de lados  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$ , contendo uma quantidade de gás de massa molar  $M=m_p N_A$ ;  $m_p$  é a massa de cada uma dessas partículas do gás e  $N_A$  é a constante de Avogadro, ver Figura 9.1. A área transversal ao lado de comprimento  $L_x$  é dada pelo produto dos outros lados,  $A_{yz}=L_y L_z$ .



Um cálculo simples mostra que existem  $\mathcal{N} = m/m_p = nN_A$  partículas desse gás na caixa retangular;  $n$  é a quantidade de matéria, em mols, do gás contido na caixa. Como visto na seção 3.2.2, as componentes cartesianas da velocidade média de cada uma das partículas é nula, *i.e.*,  $v_{x,m} = v_{y,m} = v_{z,m} = 0$ . Porém, de acordo com o resultado final da seção 3.2.3, utilizando a função distribuição de velocidades da eq. 9.18, as médias para as componentes

quadrática da velocidade de cada partícula são diferentes de zero. A soma dessas componentes médias fornece o módulo da velocidade quadrática média  $(v^2)_m$ :

$$(v^2)_m := (v_x^2)_m + (v_y^2)_m + (v_z^2)_m$$

Se definirmos  $u$  como a raiz quadrada da velocidade quadrática média,

$$u = [(v^2)_m]^{1/2} = [(v_x^2)_m + (v_y^2)_m + (v_z^2)_m]^{1/2},$$

temos uma velocidade média útil para os cálculos envolvendo problemas mecânicos.

Com a velocidade média  $u_x$ , uma partícula de massa  $m_p$ , movimentando-se na direção  $x$ , desloca-se num movimento de ida e volta entre duas faces opostas em um intervalo de tempo  $\Delta t$  igual a:

$$\Delta t = 2L_x/u_x \quad [9.21]$$

Nesse tempo, essa única partícula colide uma vez com a face área  $A_{yz}$  da caixa. A cada colisão com a face de área  $A$ , a partícula muda sua velocidade média de  $u_x$  para  $-u_x$ . Isto significa uma mudança de  $\Delta u_x = 2u_x$  na velocidade por colisão. Multiplicando esta variação de velocidade pela massa da partícula, determinamos a força  $f_x$  que a partícula exerce na parede transversal da caixa por colisão:

$$f_x = m_p a_x = m_p \Delta v_x / \Delta t = 2m_p u_x / \Delta t \quad [9.22]$$

Multiplicando a eq. 9.22 pelo número total de partículas  $\mathcal{N}$  presente na caixa, e utilizando a eq. 9.21 para  $\Delta t$ , obtemos a força total média  $(F_x)_m$  realizada por todas as colisões sofridas pela área  $A_{yz}$  nesse intervalo de tempo:

$$(F_x)_m = \mathcal{N} \times f_x = (nN_A) \times (2m_p u_x / \Delta t) = (2n m_p N_A u_x) \times (u_x / 2L_x)$$

ou

$$(F_x)_m = nN_A m_p u_x^2 / L_x. \quad [9.23]$$

Dividindo os dois lados da igualdade 9.23 pela área  $A_{yz}$ , transversal ao movimento ao longo da direção  $x$ , teremos a pressão  $p$  do gás sobre a parede da caixa:

$$p = (F_x)_m / A_{yz} = (nN_A / V) \times (m_p u_x^2) \quad [9.24]$$

Expressões análogas para a pressão podem ser obtidas para as forças médias para as componentes  $(F_y)_m$  e  $(F_z)_m$  divididas pelas áreas  $A_{xz}$  e  $A_{xy}$  transversais aos movimentos ao longo das direções  $y$  e  $z$ , respectivamente. Devido à aleatoriedade do movimento das partículas que compõe o gás, as expressões  $(F_x)_m / A_{yz}$ ,  $(F_y)_m / A_{xz}$  ou  $(F_z)_m / A_{xy}$  fornecem, todas, o mesmo valor para a pressão  $p$  do gás.

A equação 9.24 pode ser reescrita como

$$pV = 2nN_A(m_p u_x^2 / 2). \quad [9.25]$$



A energia cinética média  $E_{cin,m}$  de cada partícula do gás é dada por

$$E_{cin,m} = (m_p/2)[(u_x^2)_m + (u_y^2)_m + (u_z^2)_m]$$

ou,

$$E_{cin,m} = m_p u^2 / 2 .$$

A energia cinética média por mol dessas partículas  $U_m$  é calculada como

$$U_m = N_A E_{cin,m} = N_A m_p [(u_x^2)_m + (u_y^2)_m + (u_z^2)_m] / 2$$

ou,

$$U_m = 3 N_A m_p [(u_x^2)_m] / 2 \quad [9.26]$$

Acima, usamos o fato de  $u_x = u_y = u_z$ . Desta forma, obtemos, da eq. 9.27, na qual o produto pressão-volume de um gás ideal pode ser interpretado como equivalente a dois terços da energia cinética média por mol do gás multiplicada pela quantidade de matéria do gás presente no volume  $V$ :

$$pV = (2/3)nU_m \quad [9.27]$$

As equações 9.25 e 9.27 correspondem aos resultados finais procurados pela análise à luz da mecânica de Newton para o problema de muitas partículas sujeitas às condições acima introduzidas. Esses resultados são corretos para o modelo de um gás ideal e serão utilizados no que se segue.

## 5. Conexão dos resultados (médios) da Mecânica de Newton para um gás ideal com a equação de Clapeyron

Os valores para a velocidade quadrática média  $(u_x^2)_m$  presente na equação 9.25 e 9.26 da seção anterior, podem ser tratados utilizando a função distribuição de velocidade da eq. 9.18. De acordo com o resultado da eq. 9.20b da seção 9.2.3 podemos reescrever a eq. 9.25 como:

$$pV = 2nN_A(3m_p/2\kappa) = nN_A m_p / \kappa.$$

ou

$$pV = nN_A \beta,$$

fazendo  $\kappa = m_p \beta$ ,

Para prosseguir, se o novo parâmetro  $\beta$  for igualado à  $N_A/RT$ ,

$$\kappa/m_p = \beta = N_A/RT \quad [7.28]$$

$R$  a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura absoluta do gás, chegamos a:

$$pV = nRT$$

uma equação que é idêntica à equação de Clapeyron.

## 6. Conseqüências dos resultados do Modelo Cinético dos gases

Três grandes resultados podem ser agora introduzidos a partir dos resultados do Modelo Cinético dos gases tratados nas seções anteriores.

O primeiro resultado nos diz que o comportamento de um gás, descrito através de uma equação de estado relacionando sua pressão  $p$ , volume  $V$ , quantidade de matéria  $n$  e temperatura  $T$  só aproximadamente deve satisfazer a equação de Clapeyron. Isto porque, a dedução feita acima se sustenta apenas se as condições 1, 2 e 3 da seção 4 são rigorosamente seguidas; as condições que levam ao modelo de um *gás ideal*. Essas condições, não são podem ser satisfeitas para todos os *gases reais* existentes na natureza em condições de pressão, volume e temperaturas arbitrários. Apenas para regime de baixas pressões, e/ou grandes volumes e/ou altas temperaturas é que podemos, como uma boa aproximação, tomar como razoáveis as condições 2 e 3 da seção 4. De fato, para grandes volumes  $V$ , por exemplo, a distância média entre as partículas que formam um gás é esperada ser muito maior que seus diâmetros característicos e que essas partículas só raramente se aproximam entre si, em média. Do primeiro resultado, pode-se desconsiderar integralmente a contribuição do volume total (o covolume)  $b$ , próprio das partículas que compõe o gás, na medida do volume total da amostra  $V$ ; do segundo resultado, como (em média) as partículas pouco aproximam entre si, qualquer interação potencial interpartículas será pouco efetiva em média e, assim, se justifica a aproximação de partículas independentes e não interagentes para o gás ideal. Para as situações mais realísticas para a descrição de um *gás real*, um tratamento teórico como delineado acima é efetuado corrigindo-se as aproximações contidas nas condições 2 e 3 da seção 4, pela inclusão de forças adequadas de interação interpartículas e o reconhecimento do tamanho e forma das partículas que formam um gás. Desses procedimentos, novas equações de estado de *gases reais*, equações que corrigem a equação de Clapeyron, são obtidas. Algumas dessas novas equações de estado, a equação de Van der Waals, a equação do Virial, por exemplo, suas interpretação e conseqüências físicas foram estudadas na aula 6.

O segundo resultado importante, das igualdades 9.20b e 9.28 podemos escrever que a energia cinética média  $E_{cin,m}$  (que, neste caso, coincide com a energia interna  $U_m$ , ver eq. 9.26) de um sistema contendo um mol ( $N_A$ ) de partículas pode ser descrita utilizando apenas um parâmetro, a temperatura absoluta  $T$  do sistema de partículas:

$$E_{cin,m} = (1/2)m_p u^2 N_A = (3/2)RT. \quad [9.29]$$

Este é um resultado celebrado, pois reduz à informação de um único parâmetro toda uma complexidade de cálculos de trajetórias (posição e velocidade em função do tempo) de um número muito grande de partículas, como discutido na seção 2. Vice-versa, em situações ordinárias onde as informações detalhadas das trajetórias das várias partículas que formam o sistema não são requeridas, um único valor de temperatura é suficiente para descrever a energia cinética média de um sistema de muitas partículas.

O terceiro resultado, observando as equações 9.26 e 9.29, podemos interpretar que  $(1/2)RT$  é a contribuição para a energia cinética média total  $U_m$ , por grau de liberdade (direção de movimento) de um mol de partículas:

$$E_{cin,x} = E_{cin,y} = E_{cin,z} = (1/2)RT \quad [9.30]$$

O resultado da equação 9.30 é denominado de *teorema da equipartição da energia*.

**Teorema da Equipartição da Energia:** Para cada grau de liberdade de movimento de um sistema de muitas partículas, uma energia média de  $(1/2)RT$  é adicionada para a energia total do sistema.  $T$  é a temperatura absoluta do sistema e  $R$  a constante universal dos gases ideais.

Utilizando o Teorema da equipartição da energia, a energia total  $U_m$  para um sistema de partículas possuindo energia cinética de movimento ao longo das direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  é:

$$U_m = E_{cin,x} + E_{cin,y} + E_{cin,z} = (3/2)RT ,$$

que coincide com a eq. 9.29.

O resultado da equação 9.29 pode ser verificado experimentalmente? Sim, basta que medidas das capacidades térmicas molares sejam comparadas para um sistema que possa ser descrito de acordo com o modelo de sistemas de partículas acima desenvolvido.

## 6.1 Capacidade térmica específica molar de um gás monoatômico ideal

A capacidade térmica molar  $c_m$  de um corpo é definido como a quantidade de energia necessária para se elevar de um grau (centígrado ou Kelvin) a temperatura de 1 mol de matéria desse corpo. A energia fornecida ao corpo é, para a definição da capacidade térmica molar, integralmente utilizada para modificar a energia interna  $U$  do corpo. De forma mais correta, temos capacidade térmica molar a volume constante  $c_{v,m}$  ou o calor específico molar a pressão constantes  $C_{p,m}$ , definidos como:

$$c_{v,m} = (\partial U_m / \partial T)_v \quad [9.31a]$$

$$c_{p,m} = (\partial U_m / \partial T)_p \quad [9.31b]$$

De acordo com o modelo de gás ideal que trabalhado nesta aula, a energia interna desse sistema é dado pela eq. 9.29:

$$U_m = (3/2)RT. \quad [9.29]$$

Utilizando a definição 9.31a (pois temos um sistema cujo volume  $V$  é fixo e constante) e a eq. 9.29, obtemos,

$$C_{v,m} = (3/2)R \quad [9.32]$$

para a capacidade térmica molar (a volume constante) de um gás ideal. Utilizando o valor de  $R=8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ver tabela 5.1 da aula 5, as capacidades térmicas molares de gases monoatômicos são previstos ter os valores numéricos de  $12,47175 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Na tabela 9.2 são apresentados alguns valores de capacidades térmicas molares para diferentes gases.

Pela Tabela 9.2, Pode ser visto que, em geral, o acordo entre o valor previsto e os resultados obtidos experimentalmente é excelente, o que corrobora a correção do modelo de gases e a teoria desenvolvidas. Em especial, os resultados experimentais das capacidades térmicas molares para os gases nobres, He, Ne, Ar, Xe, concordam perfeitamente com o valor previsto pela teoria cinética dos gases. Os gases nobres são substâncias químicas extremamente não reativas e encontradas na natureza na forma de gases monoatômicos; essas características fazem dessas substâncias exemplos perfeitos para o modelo de gases nobres, como estabelecidos nas condições 1 a 3 da seção 4 desta aula. Os gases nobres são encontrados como constituintes minoritários do ar atmosférico na proporção de  $5,24 \times 10^{-4} \%$  (He),  $1,82 \times 10^{-3} \%$  (Ne),  $0,934 \%$  (Ar) e  $8,7 \times 10^{-6} \%$  (Xe) em porcentagem volumétrica.

Em alguns casos, há um pequeno desvio entre o valor previsto teoricamente o os valores obtidos experimentais, enquanto que alguns exemplos, como os casos do carbono (gás), silício (gás) e ferro (gás), há um desvio relativamente grande. Esses desvios são

imediatamente reconhecidos como causados pelo comportamento não ideal dos gases formados por esses elementos.

Tabela 9.2: Capacidades térmicas molares a volume constante de alguns gases monoatômicos.

Gás	$c_{V,m}(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	Gás	$c_{V,m}(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
Gases nobres			
Hélio, He	12,47	Neônio, Ne	12,47
Argônio, Ar	12,47	Xenônio, Xe	12,47
Não metais			
Carbono, C(g)	12,50	Enxofre, S(g)	14,21
Iodo, I(g)	12,53	Fósforo, P(g)	12,47
Metais			
Cádmio, Cd(g)	12,47	Zinco, Zn(g)	12,50
Alumínio, Al(g)	12,83	Ferro, Fe(g)	15,41
Cobre, Cu(g)	12,56	Ouro, Au(g)	12,50
Estanho, Sn(g)	12,16	Prata, Ag(g)	12,50

Carbono, silício e Ferro são usualmente encontrados na natureza (nas condições de temperatura e pressão ordinárias) na forma de sólido. Os gases dessas substâncias podem ser obtidas em fornos adequados, aquecidos e mantidos à temperaturas entre 500-1500 K onde metais e substâncias simples não metálicas são vaporizadas e atomizadas. No interior do forno, uma atmosfera de gases monoatômicos pode ser criada ajustando corretamente a temperatura de operação. A extração de uma amostra deste gás interno pode ser feita através de um pequeno orifício feito em uma das paredes do forno, ver Figura 9.2.

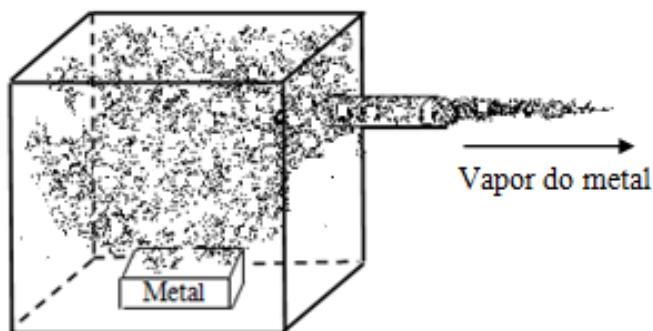
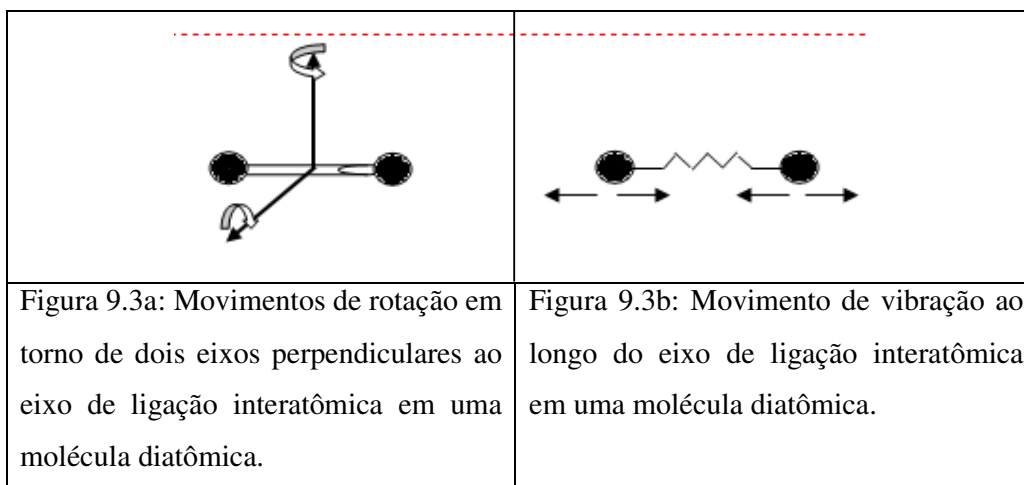


Figura 9.2: Esquema de um forno de vaporização e atomização de um metal, aquecido à uma temperatura  $T$ .

Encorajados por esses resultados, podemos comparar capacidades térmicas molares de gases diatômicos, triatômicos, tetratômicos e poliatômicos em geral com o valor de  $12,47175 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  dado pela eq. 9.32? A resposta é não. A razão é que essas moléculas possuem outros graus de liberdade além dos graus de liberdade de translação rígida, que são os únicos presentes para os sistemas monoatômicos gasosos. Podemos, entretanto, utilizar o teorema da equi-partição da energia e computar as respectivas capacidades térmicas molares de cada uma dessas classes de gases moleculares.

Por exemplo, moléculas diatômicas possuem os movimentos de translação ao longo das três direções perpendiculares  $x$ ,  $y$  e  $z$ , além dos movimentos de rotação em torno dos dois eixos perpendiculares entre si e perpendiculares ao eixo que une os dois átomos dessa molécula, ver Figura 9.3a. Temos assim, 5 graus de liberdade disponíveis para uma molécula diatômica na fase gasosa acumular energia. Essa molécula pode, adicionalmente, ter um movimento de translação relativa entre os dois átomos, com a distância entre os dois átomos aumentando e diminuindo no tempo com um padrão periódico regular de um movimento de vibração simples. Para que os dois átomos não se afastem à uma distância interatômica muito grande (que levaria a ruptura da ligação química) ou que se aproximem à uma distância tão pequena que leve à fusão dos dois átomos em um átomo composto, uma função de energia potencial é adicionada ao problema. Essa energia potencial impede a fusão ou a dissociação da diatômica. Desta forma, dois novos graus de liberdade que permite acumular energia pela molécula diatômica deve ser incluída aos 5 graus de liberdade acima elucidados. Resumindo, temos 7 graus de liberdade que podem ser em uma molécula diatômica na fase gasosa.



Utilizando o *Teorema da Equi-partição de Energia* estabelecido na seção anterior, podemos computar a energia interna média  $U_m$  por mol de moléculas diatômica na fase gasosa como:

$$U_m = 7 \times (1/2)RT. \quad [9.33]$$

Com essa energia interna podemos, finalmente, determinar a capacidade térmica molar de moléculas diatômica,

$$C_v = (\partial U_m / \partial T)_v = 3,5R \quad [9.34]$$

Utilizando o valor numérico da constante dos gases ideais ( $R=8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) a capacidade térmica molar de gases diatômicos são previstos ter o valor de  $29,10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Na Tabela 9.3 são apresentados alguns valores de capacidades térmicas molares para diferentes gases diatômicos.

Pela Tabela 9.3, podemos ver que, exceto para as moléculas mais pesadas,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{IBr}$  e  $\text{ICl}$ , o acordo entre o valor previsto e os resultados experimentais são bem aquém do que poderíamos esperar de uma teoria bem estabelecida, como a apresentada nessa aula. A razão desse aparente fracasso tem uma explicação espetacular tão logo os conceitos e resultados da mecânica quântica sejam entendidos e aplicados a esse tipo de problema. Esses tratamentos mais avançados fogem, porém, do escopo deste livro e, assim, não serão analisados aqui.

Tabela 9.3: Capacidades térmicas molares a volume constante de alguns gases diatômicos.

Gás	$c_{v,m}(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	Gás	$C_{v,m}(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
Hidrogênio, $\text{H}_2(\text{g})$	20,51	Nitrogênio, $\text{N}_2(\text{g})$	20,79
Flúor, $\text{F}_2(\text{g})$	22,99	Ac. Fluorídrico, $\text{HF}(\text{g})$	20,81
Cloro, $\text{Cl}_2(\text{g})$	25,60	Ac. Clordrico, $\text{HCl}(\text{g})$	20,81
Bromo, $\text{Br}_2(\text{g})$	27,71	Ac. Bromídrico, $\text{HBr}(\text{g})$	20,82
Iodo, $\text{I}_2(\text{g})$	28,59	Ac. Iodídrico, $\text{HI}(\text{g})$	20,84
Derivados interalogenicos			
$\text{ICl}(\text{g})$	27,11	$\text{IBr}(\text{g})$	28,02

## 7. A função distribuição de Boltzmann

Os resultados práticos obtidos na última seção, a dedução da equação de Clapeyron para os gases ideais e a capacidade térmica molar de gases monoatômicos ideais, foram conseguidos a partir de um modelo corpuscular da matéria cujas unidades movimentam-se de acordo com mecânica de Newton e, fundamentalmente, o uso da função estatística de distribuição de velocidades  $P(\mathbf{v})$  eq. 9.18,

$$P(\mathbf{v}) = (\kappa/\pi)^{3/2} \exp[-\kappa(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)],$$

que, substituindo o parâmetro  $\kappa$  pela expressão dada pela eq. 9.28, torna-se,

$$P(\mathbf{v}) = \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} e^{-\frac{M}{2RT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad [9.35]$$

Acima,  $M$  é a massa molar (em  $\text{g mol}^{-1}$ ) do gás estudado. Podemos reconhecer, na função probabilidade da eq. 9.35, a energia cinética  $E_{cin} = M(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$  de um mol de partículas no argumento da função exponencial. Vimos, entretanto, no exemplo do cálculo da capacidade térmica molar de molécula diatômica que, em situações gerais, necessitamos de incluir uma energia potencial. Assim, a função probabilidade da eq. 9.35, pode ser re-escrita em uma forma mais geral, se, em lugar da energia cinética, considerarmos a energia total  $E_{Total} = E_{cin} + E_{pot}$  na função exponencial. Desta forma, escrevemos,

$$P(E_{Total}) = C \exp(-E_{Total}/RT). \quad [9.36]$$

Esta função é chamada de função de distribuição de Boltzmann. A distribuição de Boltzmann fornece uma informação estatística da probabilidade de se encontrar uma fração  $n(E)$  de partículas com energia total  $E$ , entre um conjunto contendo um número  $N$  muito grande (da ordem do número de Avogadro) de partículas e submetido à uma temperatura (absoluta)  $T$ , *i.e.*,

$$P(E) = n(E)/N. \quad [9.37]$$

Este sistema de muitas partículas é dito estar em equilíbrio térmico a uma temperatura  $T$ . O gráfico da Figura 9.4 mostra o comportamento da função de Boltzmann  $P(E)$  com a energia  $E$  total do sistema. Note o comportamento típico de uma função que apresenta um decaimento exponencial e que, para maiores temperaturas, esse decaimento ocorre de forma mais lento e



suave proporcionando, assim, uma maior fração de partículas do sistema com energias mais altas. Na função de distribuição de Boltzmann da eq. 9.34, o fator  $C$  é uma constante a ser determinada exigindo que a probabilidade total (soma – ou integral – sobre todas as energias possíveis) seja igual a 1 (um).

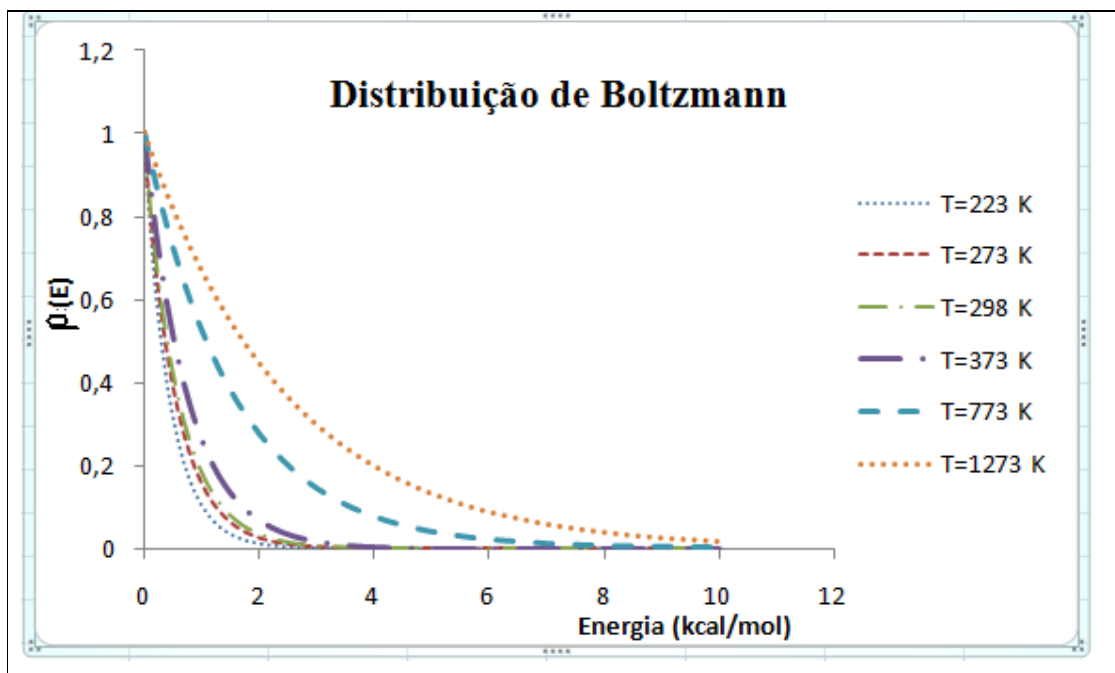


Figura 9.4: Função distribuição de Boltzmann  $P(E)$  da eq. 7.37, para um sistema contendo um número  $N$  muito grande de partículas em equilíbrio térmico à diferentes temperaturas  $T$ :  $-50^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ . À temperatura ambiente,  $298\text{ K}$ , o fator térmico  $RT$  corresponde a  $0,6\text{ kcal mol}^{-1}$  de energia.

Utilizando a distribuição de Boltzmann, podemos escrever com auxílio da eq. 9.37 que a razão  $n_i/n_j$  do número de partículas com energia total  $E_i$  e  $E_j$ , respectivamente é dado por:

$$\frac{n_i}{n_j} = e^{-\frac{(E_i - E_j)}{RT}} = e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{RT}} \quad [9.38]$$

Essa forma da distribuição de energia entre as partículas de um sistema de um número  $N$  muito grande de partículas permite a dedução de resultados muito importantes das ciências Físicas e Químicas. Por exemplo, podemos obter a partir dela a equação da distribuição barométrica (ver exercício 7 da auto-avaliação da Aula 3) para a distribuição vertical de uma massa de gás sujeito à ação da gravidade da terra; a forma da equação da lei de Arrhenius para

a velocidade de uma reação química (ver Livro de Química Geral Experimental) e a lei de difusão de Graham para a difusão de gases.

## 7. Considerações finais

Nessa aula foram apresentadas as bases mecânicas e estatísticas para a construção de um Modelo Cinético de um gás. Deste modelo cinético, leis empíricas que corretamente descreve este estado da matéria são recuperadas. Os resultados centrais para o desenvolvimento matemático do Modelo Cinético proposto é a função de distribuição de probabilidade dada pela eq. 9.35 e a expressão da eq. 9.8 que permite o cálculo de médias de funções gerais  $f(v_x, v_y, v_z)$  dependente da velocidade de um sistema contendo um número muito grande de partículas.

Um resultado importante para a ciência física, derivado da forma da função de distribuição de velocidade da eq. 9.35, é o princípio da equi-partição de energia. Este princípio estabelece que um sistema físico tem, em média,  $(1/2)RT$  de energia por mol para cada modo pelo qual a energia (cinética e energia potencial de um oscilador harmônico) pode ser acumulada em um sistema contendo um número muito grande de partículas. Este resultado proporciona uma conexão entre os resultados da mecânica de Newton para um sistema de partículas e a temperatura absoluta  $T$  tratada no reino da termodinâmica.

Duas aplicações práticas para o modelo desenvolvido foram apresentadas. A primeira aplicação para a dedução da equação de Clapeyron,  $pV = nRT$ , satisfeita para gases ideais. Como uma segunda aplicação, tratamos da dedução da capacidade térmica molar para um sistema consistindo de gases monoatômicos e, também, gases diatômicos.

Do ponto de vista conceitual, nesta aula, pavimentamos o caminho para possíveis interpretações moleculares (microscópicas) das quantidades trabalho e calor, tratados nas aulas 7 e 8. Também, introduzimos nesta aula o conceito de energia interna molar  $U_m$  de um sistema de muitas partículas e a forma operacional como essa energia pode ser calculada. Na próxima aula iremos tratar da conexão entre a troca de energia de um sistema termodinâmica na forma de trabalho, calor e a sua energia interna. Com esse procedimento o primeiro princípio da termodinâmica será estabelecido e suas conseqüências serão exploradas em aplicações químicas na forma de um ramo da ciência da Termodinâmica denominado de Termoquímica.

## **Bibliografia**

1. Atkins, P. W., de Paula, J., (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro.
2. Castellan, G., “Fundamentos de Físico-Química”, 1<sup>a</sup> ed., Livros Técnicos e Científicos, 1986, 5<sup>a</sup> reimpressão 1995.