

Química-Física I

Aula 03

- Teoria Cinética de Gases (Parte 2)



I. Propriedades dos Gases

- **Tópico 1: Gases Perfeitos**
- **Tópico 2: Teoria Cinética de Gases (Parte 2)**
- **Tópico 3: Gás Real**

5. Interpretação Microscópica de Temperatura: Energia Cinética e Temperatura

A energia cinética média de N partículas de um gás com massa m é dada por:

$$E_c = \frac{1}{2} Nm \overline{v^2} = \frac{1}{2} Nm v_{\text{rms}}^2 \quad (2.19)$$

ou, em termos de quantidade de substância, n (convém lembrar que $Nm = nM$):

$$E_c = \frac{1}{2} nM v_{\text{rms}}^2 \quad (2.20)$$

Tínhamos visto na aula passada (equação 2.18) que:

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

Combinando esta última equação com a equação (2.20), conclui-se que:

$$E_c = \frac{1}{2} n \cancel{M} \frac{3RT}{\cancel{M}} \quad (2.21)$$

donde:

$$E_c = \frac{3}{2} nRT \quad (2.22)$$

A equação (2.22) permite concluir que **a temperatura pode ser interpretada como uma medida da energia cinética média das moléculas de um gás**

6. Distribuição de Maxwell

A distribuição de Maxwell surgiu na sequência da seguinte questão:

De acordo com a Teoria Cinética de Gases as moléculas dentro de um reservatório movem-se de forma aleatória:

- Será que todas elas se deslocam com a mesma velocidade?
- Se a velocidade não for a mesma, qual a probabilidade de encontrar uma molécula com velocidade compreendida entre v e $v+dv$?

A resposta à primeira pergunta é não. Esse facto pôde ser confirmado experimentalmente utilizando um dispositivo semelhante ao esquematizado na Figura 3.1. A fonte, consiste num forno contendo a substância em estudo a uma dada temperatura. O forno possui um pequeno orifício que permite a saída das moléculas sob a forma de um feixe gasoso em direção ao seletor. Este possui canais, que apenas permitem a passagem de moléculas que se deslocam com velocidades apropriadas. O número de moléculas com essas velocidades pode ser determinado por contagem num detetor. Moléculas que se deslocam lentamente podem ser detetadas rodando o seletor a velocidades baixas. Aumentando progressivamente a velocidade de rotação podem detetar-se moléculas com velocidades progressivamente mais elevadas e obter a distribuição global de velocidades. Variando a temperatura do forno pode estudar-se o modo como esta influencia a distribuição. O estudo de diferentes substâncias permite analisar a influência da massa das moléculas de gás.

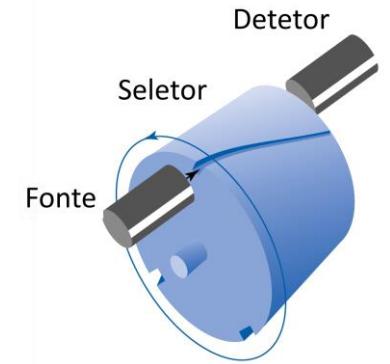


Figura 3.1. Seletor de velocidades.

Conforme mostra a Figura 3.2 o histograma obtido numa experiência deste tipo pode ser traduzido matematicamente pela distribuição de Maxwell proposta em 1859.

De acordo com Maxwell a probabilidade $P(v, v+\Delta v)$ de encontrar moléculas no gás com velocidades compreendidas numa gama estreita compreendida entre v e $v+\Delta v$ (por exemplo entre $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $310 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, correspondendo a $v = 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\Delta v = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, é:

$$P(v, v + \Delta v) = \rho(v) \cdot \Delta v \quad (2.23)$$

com:

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-Mv^2/2RT} \quad (2.24)$$

A função $\rho(v)$ é uma densidade de probabilidade, no sentido em que a probabilidade de encontrar moléculas no gás com velocidades no intervalo v a $v+\Delta v$ é dada pelo produto de $\rho(v)$ pela largura do intervalo Δv . Convém notar que a relação (2.23) só é estritamente válida para um intervalo infinitesimal dv , pois só nestas condições é que $\rho(v)$ pode ser considerada constante em todo o intervalo de velocidades. Por outras palavras a relação (2.23) é uma forma aproximada da distribuição de Maxwell sendo a forma estrita:

$$P(v, v + \Delta v) = \rho(v) \cdot dv \quad (2.25)$$

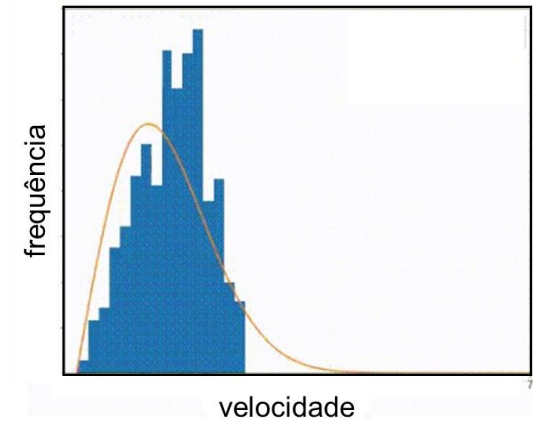


Figura 3.2. Histograma de velocidades das moléculas de um gás obtido experimentalmente e distribuição de Maxwell correspondente.

Uma leitura atenta da equação

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-Mv^2/2RT} \quad (2.24)$$

permite concluir que:

- Uma vez que $P(v, v+\Delta v)$ é proporcional ao intervalo Δv , quanto maior esse intervalo maior a fração de moléculas a considerar. Por exemplo, a probabilidade de encontrar moléculas com velocidades numa dada gama duplica se a gama duplicar.
- A equação (2.24) tem dois termos que produzem efeitos opostos:
 - A curva é parabólica junto à origem pois para velocidades baixas o fator v^2 é dominante sendo o valor da exponencial ~ 1
 - Para valores elevados de v a exponencial torna-se dominante, provocando um decaimento rápido da curva.

Como resultado destas tendências opostas a curva passa por um máximo.

- A presença de um termo correspondente a um decaimento exponencial implica que o número de moléculas com velocidades elevadas é muito pequeno porque o fator $\exp(-v^2)$ torna-se muito pequeno quando v^2 é muito grande.
- O termo exponencial decresce tanto mais rapidamente:
 - Quanto maior a massa molar M
 - Quanto menor a temperatura T

Os efeitos das variações dessas duas grandezas estão ilustrados na Figura 3.3.

- O fator v^2 no primeiro termo garante que o número de moléculas com velocidades muito baixas é, também, muito pequeno.

- O fator $4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2}$ surge apenas para garantir que a probabilidade total é unitária: $\int_0^{\infty} \rho(v) dv = 1$

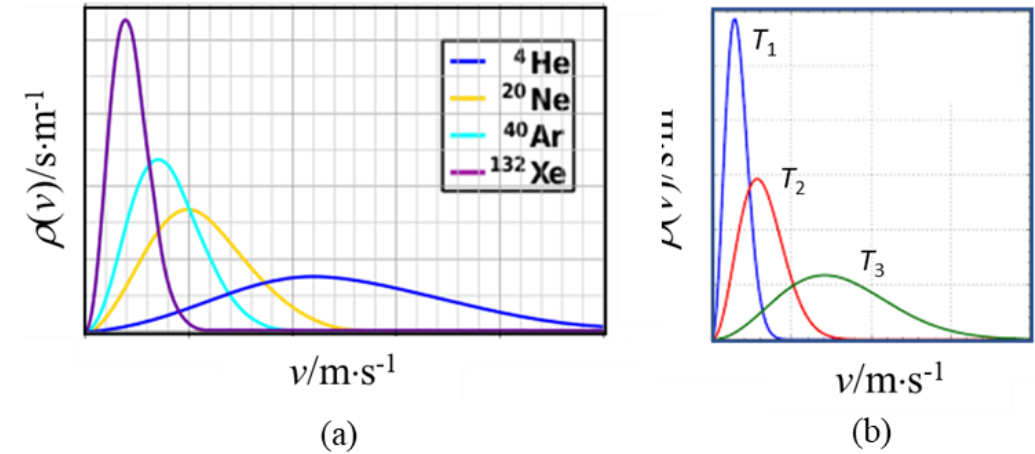


Figura 3.3. Efeito de (a) massa molar e (b) temperatura na forma da distribuição de Maxwell