

TEORIA CINÉTICA DOS GASES

META

Introduzir os conceitos relativos à Teoria Cinética dos Gases.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
descrever o modelo molecular do gás ideal;
enunciar a lei da equipartição da energia; e
utilizar a lei de distribuição de Boltzmann para calcular velocidades médias e livre caminho médio.

PRÉ-REQUISITOS

Álgebra, vetores, leis de Newton, conservação da energia.



Teoria cinética dos gases (Fonte: www.if.ufrj.br).

INTRODUÇÃO

Nos capítulos anteriores nós discutimos as propriedades de um gás ideal utilizando variáveis macroscópicas, tais como a pressão, o volume e a temperatura. A este estudo demos o nome de Termodinâmica. Nesta última aula teremos um vislumbre de um ramo de extrema importância na física: a mecânica estatística. Veremos que estas propriedades macroscópicas podem ser relacionadas com uma descrição microscópica, onde a matéria é tratada como uma coleção de moléculas. Aplicaremos as leis de Newton de uma maneira estatística para uma coleção de moléculas e veremos como é possível obter uma boa descrição das grandezas termodinâmicas a partir das grandezas estatísticas. Limitar-nos-emos ao estudo dos gases, onde as interações entre as moléculas são basicamente desprezíveis. O modelo que descreve o nosso gás ideal recebe o nome de teoria cinética e assume que as moléculas do gás se movem de maneira aleatória, colidindo entre si e com as paredes do seu invólucro. Finalmente, seremos capazes de compreender o conceito de temperatura a partir de uma base física.



Balões de ar (Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

Estamos chegando ao final de nosso curso. Tenho certeza que alguns de vocês tiveram um pouco de dificuldade, mas isso já é esperado, pois a Física não é simples. Espero que tenham podido apreciar até agora o que há de interessante e que os conceitos tenham servido para uma maior abrangência de suas idéias. Hoje veremos um capítulo da física que é muito bonito, mas também complexo. Como nas outras aulas, discutiremos os conceitos pausadamente e não ultrapassaremos o nível de complexidade exigido para um curso de formação de biólogos.

MODELO MOLECULAR DO GÁS IDEAL

Imagine uma garrafa de refrigerante vazia. Coloquemos uma tampa para vedá-la. A pressão interna na garrafa é igual à pressão atmosférica, a temperatura é igual à ambiente; trata-se de um sistema em equilíbrio termodinâmico. Agora nos perguntamos:

- O que há dentro da garrafa?
- O que é a pressão?
- O que é a temperatura?

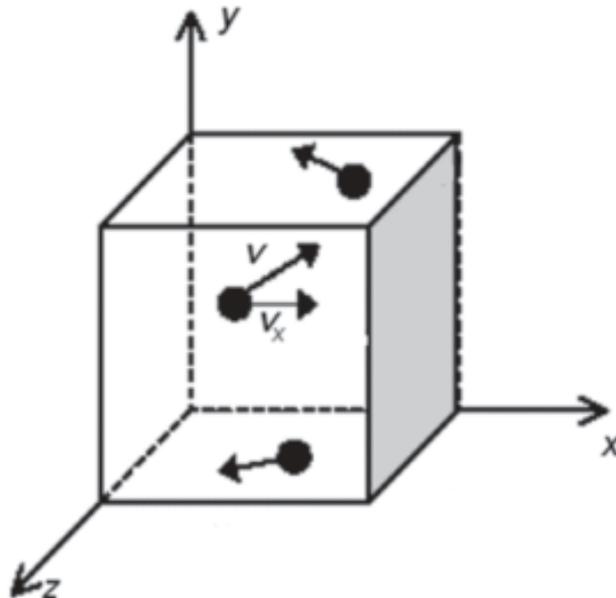
Para responder a estas indagações vamos propor um modelo. Proporemos que dentro desta garrafa existe uma quantidade de moléculas fixo. Sabemos que na atmosfera existe uma mistura de gases, sendo a maior parte composta de nitrogênio e oxigênio. Para tornar o modelo mais simples vamos impor algumas restrições, assim como foi feito para o gás ideal:

- i. O gás é composto de um número N muito grande de moléculas, todas elas iguais com uma massa molecular m e um tamanho desprezível quando comparado com a distância média entre elas (condição do gás ideal);
- ii. As moléculas se movem de acordo com as leis de Newton;
- iii. As moléculas só interagem quando colidem umas com as outras ou contra as paredes do invólucro. Todas as colisões são perfeitamente elásticas;
- iv. Cada molécula pode ser descrita em um dado instante pela sua posição e pela sua velocidade (vetores). Estas posições e velocidades são distribuídas aleatoriamente, o que permite o uso dos métodos elementares de probabilidade;
- v. Assumiremos por fim que o invólucro tem um formato cúbico com sua aresta medindo L metros.

Vamos começar obtendo uma visualização do que é pressão. Veja este balão abaixo:



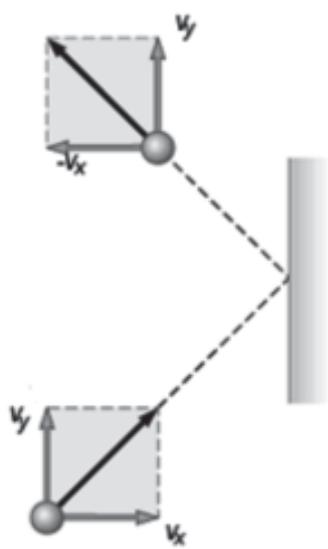
Não se trata de um balão de gás, mas de um balão daquelas festas de aniversário que você mesmo encheu com o ar dos seus pulmões. Encheu de ar! (uma mistura deles) Você forçou o ar a entrar no balão e como consequência as paredes se esticaram e ele aumentou de volume. Depois de muito pouco tempo a temperatura interna se iguala à externa e o sistema entra em equilíbrio, mas agora as paredes estão esticadas. Por quê? Pegue um balão vazio e estique com suas mãos. É necessário algum esforço, o que significa que algum trabalho tem que ser realizado. E como explicamos este balão esticado? Quem está realizando trabalho? Se você entendeu a pergunta então provavelmente já imaginou a resposta: as colisões das moléculas contra as paredes do balão. Quando elas colidem elasticamente com a parede elas mudam a sua trajetória. Esta mudança de trajetória (que é uma quantidade vetorial) é causada por uma força e a terceira lei de Newton nos diz que outra força de mesmo módulo, mas em sentido oposto é aplicada sobre a parede. Então cada vez que uma molécula bate na parede do balão uma força é aplicada sobre a parede no sentido de esticar o balão. Quando aumentamos o número de moléculas aumentamos o número de colisões com as paredes, aumentando assim a força sobre as paredes que se esticam. Podemos concluir então que a grandeza macroscópica pressão é causada pelas colisões moleculares com as paredes. Vamos colocar um pouco de matemática para ficar mais interessante. Veja abaixo a nossa caixinha colocada sobre um sistema cartesiano de coordenadas:



Neste desenho apresentamos apenas três moléculas com os respectivos vetores velocidade. A molécula central mostra também a componente x da velocidade, pois em três dimensões temos:

$$\vec{v} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}$$

Mostramos apenas a componente x porque é a perpendicular à parede onde ela vai colidir em pouco tempo. Para facilitar a visualização mostramos abaixo a molécula antes e depois da colisão em duas dimensões (assumindo que a componente z seja nula):



Agora vemos que o vetor velocidade não teve alteração no seu módulo. A componente vertical da velocidade inicial também não se alterou, mas a componente horizontal teve seu sentido invertido. Podemos agora, utilizando a segunda lei de Newton calcular a força que foi necessária para inverter esta componente e que, pela terceira lei de Newton, corresponde à força sentida pela parede. Como apenas a componente x da velocidade é modificada podemos escrever:

$$\bar{F} = ma = m \frac{\Delta v_x}{\Delta t_{\text{colisão}}} = m(-v_x - (v_x))/\Delta t_{\text{colisão}} = -2mv_x/\Delta t_{\text{colisão}}$$

Podemos imediatamente notar que a força que a parede sofre (e a pressão) depende da velocidade e massa molecular. Para que esta molécula sofra a colisão nesta parede, colida contra a parede oposta e colida novamente com esta parede é necessário um tempo dado por

$$\Delta t_{\text{viagem}} = 2L/v_x$$

Vamos agora fazer uma pequena ginástica. $\Delta t_{\text{colisão}}$ é o tempo gasto durante a colisão. A força que mencionamos não tem um valor fixo: no início da colisão ela tem um valor mínimo que aumenta até a metade do

tempo e depois diminui até zero quando a molécula perde contato com a parede. Este tempo é diferente de zero e a força que mencionamos é a força média neste intervalo de tempo. Como esta molécula não sofre outras colisões com esta parede antes da viagem de ida e volta, então podemos estender o tempo de colisão até o tempo de viagem (muito maior) porque a força neste tempo em que a molécula não interage com a parede é nula. Assim podemos escrever:

$$\bar{F} = \frac{-2mv_x}{\Delta t_{viagem}} = \frac{-2mv_x}{2L/v_x} = \frac{-mv_x^2}{L}$$

Note que esta é a força que atua sobre a molécula. Seu sinal negativo indica que ela aponta para a esquerda (da figura do cubo). Pela terceira lei de Newton, a força que atua sobre a parede é:

$$\bar{F} = \frac{mv_x^2}{L}$$

Esta força é muito pequena, pois a massa molecular é muito pequena. Se a área do cubo é macroscópica, como explicar a pressão? Simples: não temos apenas uma molécula, temos N moléculas, cada uma com sua velocidade e que em algum instante colidirá com esta parede. Podemos então medir a força macroscópica e daí a pressão macroscópica em termos das grandezas microscópicas:

$$\bar{F} = \sum_{i=1}^N \bar{F}_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{mv_x^2}{L}\right)_i = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

Como temos um número assombroso (10^{23}) moléculas de gás, a todo instante existe algumas moléculas atingindo as paredes, o que torna a nossa força média apenas a própria força, $\bar{F} = F$.

Para obter um entendimento mais refinado desta relação entre grandezas macro e microscópicas, vamos utilizar algumas ferramentas da estatística básica. Começamos calculando a média das velocidades ao quadrado (que é diferente do quadrado das velocidades médias!):

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

Podemos então escrever a força sobre aquela parede:

$$F = \frac{m}{L} N \overline{v_x^2}$$

Até aqui nós só levamos em consideração a componente x da força, mas cada uma das moléculas tem componentes nas três direções. Podemos utilizar o teorema de Pitágoras para relacionar os vetores velocidade de cada uma das moléculas com seus componentes:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Utilizando novamente a definição estatística de média, podemos escrever:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

Está muito bonito e arrumado, mas devemos lembrar que a escolha dos eixos foi arbitrária e as velocidades estão distribuídas aleatoriamente. Não deve haver portanto qualquer diferença entre as médias das componentes levando então a:

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

E, como consequência:

$$F = \frac{m}{3L} N \overline{v^2}$$

Finalmente chegamos à expressão da Pressão:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mN\overline{v^2}}{3L^3} = \frac{2N}{3V} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

Concluimos então que a pressão depende do número total de moléculas, do volume do invólucro e da energia cinética média das moléculas. Este resultado pode ser utilizado para se obter um melhor entendimento sobre o que é a temperatura. Utilizaremos agora a equação de estado do gás ideal de uma forma ligeiramente modificada:

$$PV = nRT = NkT$$

Onde n é o número de moles de gás, R é a constante dos gases, N é o número de moléculas e k é a constante de Boltzmann, que vale $1,3806 \times 10^{-23}$ J/K. Substituindo então a equação de estado na definição da pressão, obtemos:

$$T = \frac{2}{3k} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

Este resultado nos dá a relação direta que existe entre temperatura e velocidade das moléculas: um aumento de temperatura equivale a um aumento da velocidade média o que leva a um aumento da pressão. Reescrevendo esta equação obtemos:

$$\left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{3k}{2T}$$

Isto nos indica que a energia cinética média de cada molécula é dada por $3/2$ de k/T . Lembrando agora que esta velocidade média pode ser dividida entre suas componentes, obtemos:

$$\frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{3k}{2T}$$

Pela mesma argumentação que usamos sobre a aleatoriedade das velocidades, podemos escrever:

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

E o mesmo é válido para as componentes y e z . Isto nos diz que cada grau de liberdade contribui com uma quantidade de energia igual a $kT/2$. Este resultado é conhecido como o teorema da equipartição da energia:

Cada grau de liberdade translacional contribui para a energia do sistema. Este número aumenta quando a molécula pode vibrar ou girar.

Estes resultados nos permitem calcular a energia interna de um gás composto de N moléculas monoatômicas:

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

Este resultado importantíssimo para a física nos mostra que a energia interna de um gás depende apenas da sua temperatura!

Até agora nós só consideramos valores médios para a energia das moléculas em um gás, mas ainda não verificamos como é a distribuição desta energia entre as moléculas. O movimento real das moléculas é muito caótico e as moléculas colidem umas com as outras a uma taxa quase inacreditável de 1.000.000.000 colisões/segundo! Cada colisão resulta em mudança de velocidade e direção e tudo o que temos até agora é a média das velocidades ao quadrado. Podemos, no entanto obter uma medida da média das velocidades que é dada pela v_{rms} :

$$v_{rms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Onde rms significa raiz quadrática média. A pergunta que fica no ar é a seguinte: quantas moléculas possuem alguma característica (energia, velocidade, etc.) dentro de certos limites em relação ao número total de moléculas? Esta pergunta corresponde a uma pergunta do tipo: quantos alunos desta turma (de 50 alunos) têm uma massa corporal entre 55 e 56 kg? A resposta é um tanto espinhosa e recebe o nome de função de distribuição $n_V(E)dE$. Esta função de distribuição é definida como sendo o número de moléculas por unidade de volume que tem energia entre E e $E+dE$. É importante notar que o quociente entre o número de moléculas neste intervalo de energia e o número total de moléculas é exatamente a probabilidade de que uma molécula em particular tenha tal energia.

No caso mais geral possível, esta função de distribuição é dada pela função de Boltzmann:

$$n_V(E) = n_0 e^{-E/kT}$$

Onde n_0 é o número de moléculas cuja energia varia entre 0 e dE . Parece horrível? Pode e vai piorar, mas no final terá valido a pena. Tenha paciência! Do caso mais geral passamos para o nosso sistema em particu-

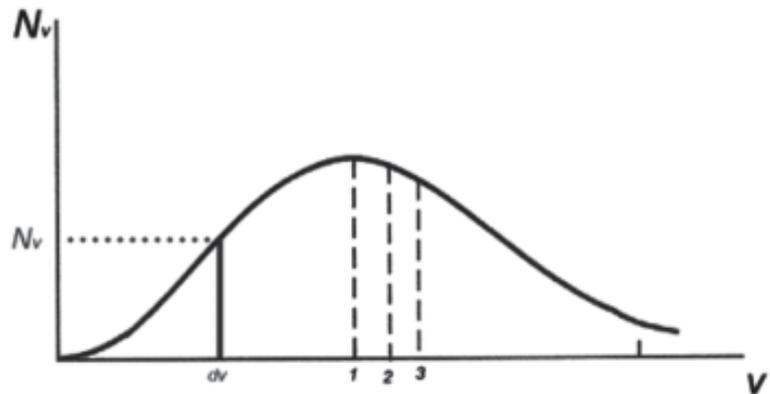
lar onde estamos interessados na distribuição de velocidades moleculares. Esta função de distribuição foi obtida teoricamente por James Clerk Maxwell no século dezenove. Esta função de distribuição foi posteriormente refinada por Ludwig Eduard Boltzmann:



Não vamos tentar deduzi-la aqui, pois a matemática necessária é muito sofisticada, mas seu resultado precisa pelo menos ser citado:

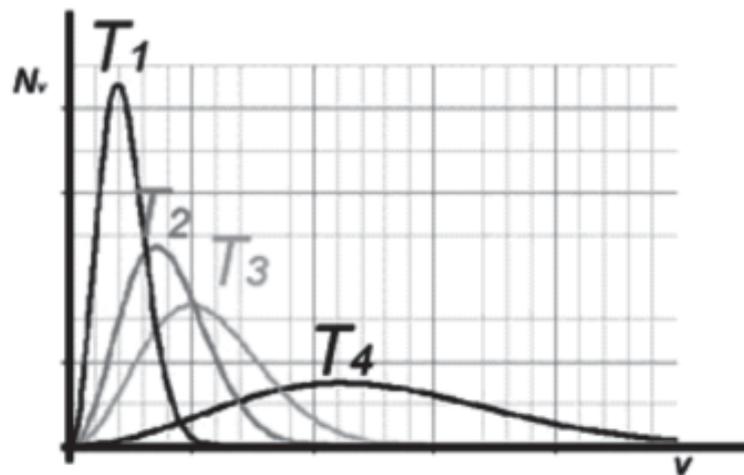
$$N_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

Esta expressão, apesar de horrível, é fantasticamente útil para a física de muitos corpos. Vamos tentar entender o que ela nos diz. Há poucos minutos discutimos como contar o número de moléculas que se encontram com a energia entre dois valores: E e $E+dE$, onde dE é um intervalo de energias muito pequeno. De maneira análoga, o número $dN = N_v dv$ nos diz quantas moléculas se encontram (a uma dada temperatura T) com sua velocidade entre v e $v+dv$. Pense em um balão novamente, este número pode nos dar, por exemplo, o número de moléculas cujo módulo da velocidade se encontra entre 250 e 260 m/s. Trata-se então de uma multiplicação desta função de distribuição pelo intervalo. Como tratamos de grandezas infinitesimais, para obter um número real precisamos de uma integral, que corresponde à área sobre uma curva que é dada por N_v



Neste gráfico é mostrada a curva descrita pela distribuição de Maxwell-Boltzmann e, em azul, podemos ver o produto $N_v dv$. Podemos ver também três pontos marcados como 1, 2 e 3. Eles estão relacionados a grandezas médias. A única delas que vimos até agora foi a $v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1,73 \sqrt{\frac{kT}{m}}$. Precisamos agora definir quem são as outras. Não vamos nem tentar obter os valores, mas, através da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann podemos obter o valor da velocidade média: $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m}} = 1,60 \sqrt{\frac{kT}{m}}$ e finalmente a velocidade mais provável: $v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1,41 \sqrt{\frac{kT}{m}}$. Com estes valores podemos identificar os três pontos do gráfico com estes três valores da velocidade e estabelecer que $v_{rms} > \bar{v} > v_{mp}$.

Sabendo agora como a velocidade molecular se distribui a uma dada temperatura, só nos resta observar como esta distribuição se comportará com uma variação na temperatura. Na figura abaixo ilustramos esta dependência para quatro valores de temperatura onde $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$:



Como era de se esperar, o aumento da temperatura produz um aumento das velocidades médias das moléculas, onde a maior parte delas se concentra em torno da velocidade média. Note que esta concentração diminui com o aumento de velocidade, ou seja, aumenta a dispersão das velocidades.

CONCLUSÃO

Com esta aula terminamos nosso curso de Física Básica. Nenhum exercício foi proposto porque o objetivo da aula é dar ao aluno um vislumbre de um mundo diferente, onde a matemática e o poder da abstração são fundamentais para a compreensão. São centenas de anos e milhares de pesquisadores envolvidos neste ramo da física estatística, trabalhando para melhorar nossa compreensão sobre o mundo em que vivemos. Até breve.

RESUMO

Nesta aula são abordados os seguintes tópicos:

- Função de distribuição de Boltzmann e de Maxwell-Boltzmann;
 - Correlação entre grandezas termodinâmicas (macroscópicas) e estatísticas (microscópicas);
 - Teorema da equipartição da energia;
- Distribuição de velocidades de Maxwell



REFERÊNCIAS

- GIANCOLI, Douglas C. **Physics for Scientists and Engineers**, 3 ed. Editora Prentice Hall, New Jersey, 2000.
- YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A. **Física I – Mecânica**, 10 ed. Tradução de Adir Moysés Luiz. Editora Addison Wesley, São Paulo, 2003.
- FREDERICK, J. Keller; GETTYS, W. Edward; SKOVE, Malcolm J. **Física**, v. 1, 1 ed. Tradução de Alfredo Alves de Farias. Editora Makron Books, São Paulo, 1997.
- RESNICK, Robert; HALLIDAY, David; KRANE, Kenneth S. **Física 1**, 5 ed. Tradução de Pedro M. C. L. Pacheco, Marcelo A. Savi, Leydervan S. Xavier, Fernando R. Silva. LTC Editora, Rio de Janeiro, 2003.