

Teoria Cinética dos Gases

Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 A energia cinética média de moléculas em um gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta.

Nós falamos bastante sobre gases ideais até agora, mas não estudamos a fundo as origens do modelo. Precisamos reconhecer que a pressão exercida nas paredes de um recipiente que contém um gás se deve à colisão das partículas do gás com as paredes. Considere uma partícula se movendo com velocidade \mathbf{u}_1 em direção à parede. Para simplificar, trataremos apenas o movimento ao longo do eixo x . Assumiremos que a eventual colisão da partícula com a parede é perfeitamente elástica,

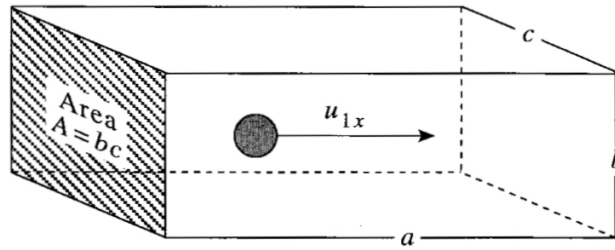


Figura 1: Molécula com sua componente da velocidade ao longo de x , u_{1x} , se movendo perpendicularmente à face de um paralelepípedo retangular de lados a , b , c .

ou seja, que não haverá perda de energia no processo de colisão. A variação em *momentum*, nessa situação, é igual a $\Delta(mu_{1x}) = mu_{1x} - (-mu_{1x}) = 2mu_{1x}$ (a velocidade é uma quantidade vetorial). Para calcularmos a pressão, precisamos saber da força exercida na parede. A segunda lei de Newton diz que $F = d\mathbf{p}/dt = m(d\mathbf{u}/dt)$, portanto:

$$F_1 = \frac{\Delta(mu_{1x})}{\Delta t} \quad (1)$$

Se a distância entre as duas paredes do paralelepípedo for a , então o tempo entre duas colisões é $\Delta t = 2a/u_{1x}$:

$$F_1 = \frac{2mu_{1x}}{2a/u_{1x}} = \frac{mu_{1x}^2}{a}. \quad (2)$$

Sabemos que $p = F/A$ e que a área da parede onde ocorre a colisão é $A = bc$, portanto

$$p_1 = \frac{F_1}{bc} = \frac{mu_{1x}^2}{abc} = \frac{mu_{1x}^2}{V}, \quad (3)$$

onde $V = abc$ é o volume do recipiente. Um gás não contém apenas uma molécula entretanto, mas várias. Supondo que há N partículas no recipiente, a pressão sobre a parede é:

$$p = \sum_i p_i = \frac{m}{V} \sum_i u_{ix}^2 \iff pV = m \sum_i u_{ix}^2. \quad (4)$$

Multiplicando e dividindo o lado direito de (4) por N , temos que:

$$pV = Nm\langle u_x^2 \rangle, \quad (5)$$

onde $\langle u_x^2 \rangle = (1/N) \sum_i u_{ix}^2$. Apesar de termos escolhido trabalhar com a componente x , poderíamos ter escolhido a y ou a z . Como as direções são equivalentes, $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$. Além disso, a soma dessas componentes dá a velocidade quadrática da partícula, $\langle u^2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle$, o que nos permite inferir que $\langle u_x^2 \rangle = (1/3)\langle u^2 \rangle$ e que:

$$pV = \frac{1}{3}Nm\langle u^2 \rangle. \quad (6)$$

Observe que a equação (6) associa quantidades macroscópicas, p e V , com uma quantidade molecular, a velocidade quadrática média. Considere a energia cinética de uma molécula qualquer, $\varepsilon_i = mu_i^2/2$. Se tomarmos a média com relação a todas as partículas do gás, teremos que $\langle \varepsilon \rangle = m\langle u^2 \rangle/2$. Isolando $\langle u^2 \rangle$ e substituindo na Eq. (6), temos que:

$$pV = \frac{2}{3}N\langle \varepsilon \rangle, \quad (7)$$

que é muito semelhante à equação dos gases ideais, $pV = N'RT$, onde $N' = N/N_A$ é a quantidade de matéria em mol e $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é a constante de Avogadro. Assim:

$$N'RT = \frac{2}{3}N\langle \varepsilon \rangle \iff RT = \frac{2}{3}N_A\langle \varepsilon \rangle. \quad (8)$$

Sabemos que, por definição, **gases ideais** são compostos por moléculas que não interagem entre si, logo a sua energia é de origem completamente cinética, logo $U = N'N_A\langle \varepsilon \rangle$ e:

$$U = \frac{3}{2}N'RT. \quad (9)$$

Observe que não há nada que caracterize um gás em particular nas equações do gás ideal, o que significa que para dado T , todos os gases têm a mesma energia cinética média.

2 A distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Conforme vimos na seção anterior, cada partícula componente de um gás tem energia cinética igual a:

$$\varepsilon(u) = \frac{1}{2}mu^2 \quad (10)$$

De acordo com a lei de distribuição de Boltzmann que vimos na última aula, a probabilidade $P(u_x)$ que uma partícula em um recipiente de volume e temperaturas constantes tenha velocidade u_x na direção x é:

$$P(u_x) = \frac{e^{-\varepsilon(u_x)/kT}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon(u_x)/kT} du_x} = \frac{e^{-mu_x^2/2kT}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mu_x^2/2kT} du_x}. \quad (11)$$

Sabemos que $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$, logo:

$$P(u_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mu_x^2/2kT}. \quad (12)$$

A equação (12) é chamada distribuição de velocidades Maxwell-Boltzmann. Generalizando para as três coordenadas:

$$P(u)du = P(u_x)du_x P(u_y)du_y P(u_z)du_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(u_x^2+u_y^2+u_z^2)/2kT} du_x du_y du_z. \quad (13)$$

Sabemos que u_x , u_y e u_z são as componentes de u , logo $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$. Também podemos perceber que esse problema passa a exigir uma mudança no sistema de coordenadas no espaço das velocidades: de coordenadas cartesianas para coordenadas polares esféricas (Fig. (2)):

$$du_x du_y du_z = u^2 \sin \theta d\theta d\phi du \quad (14)$$

Substituindo Eq. (14) na Eq. (13):

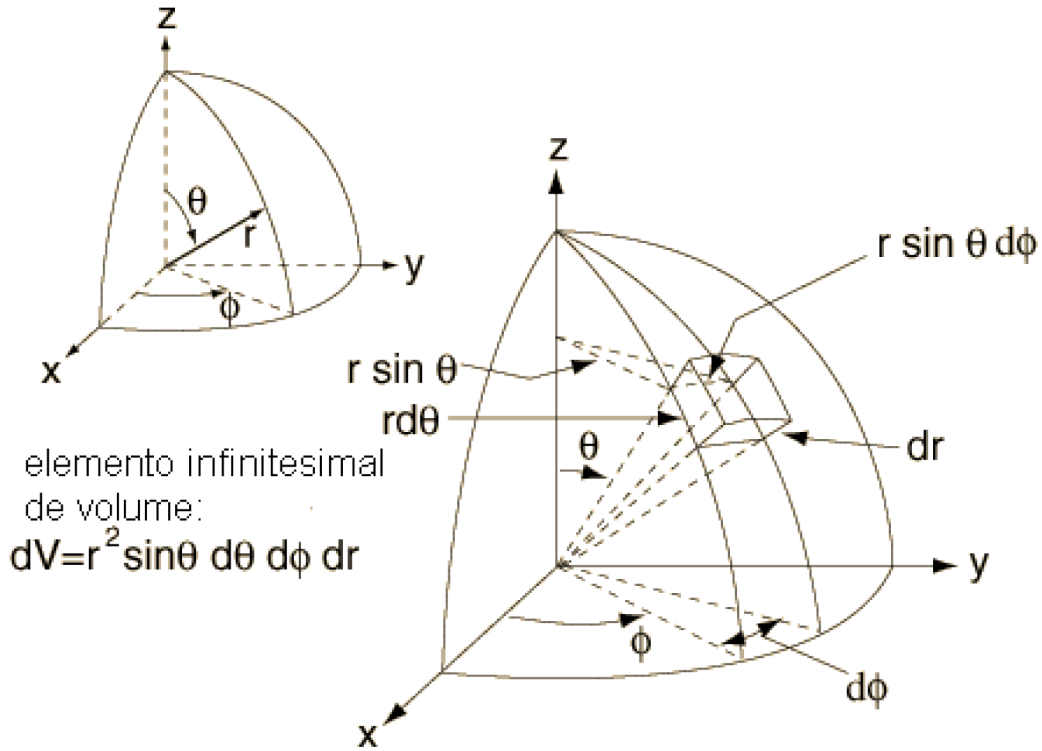


Figura 2: Lógica por trás da transformação de coordenadas cartesianas para coordenadas polares esféricas. Os limites de integração são $0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta < \pi$, $0 \leq \phi < 2\pi$.

$$P(u)du = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mu^2/2kT} u^2 \sin \theta d\theta d\phi du. \quad (15)$$

Como a energia não depende das variáveis angulares, elas podem ser integradas imediatamente:

$$P(u)du = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} u^2 e^{-mu^2/2kT} du. \quad (16)$$

Observe que neste caso a distribuição é mais conveniente, pois é radial, sendo possível determinar uma velocidade mais provável (u_{mp}):

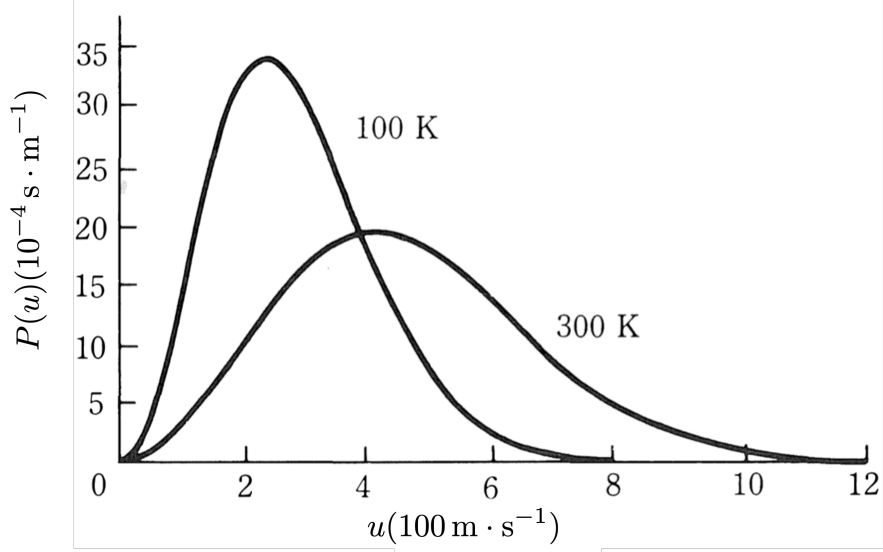


Figura 3: Distribuição de velocidades do gás nitrogênio em duas temperaturas, 100 K e 300 K. Note que, nesta distribuição, as intensidades das velocidades são bem representadas. A direção e o sentido são determinadas pelas coordenadas angulares θ e ϕ que foram integradas e não importam nesta representação.

$$\frac{dP(u_{mp})}{du} = 0 \implies u_{mp}$$

e uma velocidade média, $\langle u \rangle$:

$$\langle u \rangle = \int_0^{\infty} uP(u)du$$

3 O princípio da equipartição da energia e o gás ideal molecular

Um exercício bastante informativo é o cálculo da energia cinética média de uma partícula de gás ideal. Nós sabemos das seções anteriores que a energia interna de um gás ideal é exclusivamente definida pela energia cinética das N partículas que o compõem. Assim:

$$U = N\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}N'RT \implies \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} \frac{N'}{N} RT = \frac{3}{2} \frac{N_A}{N_A} kT = \frac{3}{2} kT, \quad (17)$$

onde N_A é a constante de Avogadro, que está relacionada à constante dos gases R e à constante de Boltzmann. Como a velocidade é um vetor com três componentes u_x , u_y , u_z (ou suas correspondentes versões em coordenadas polares esféricas):

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m}{2} (\langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle) = \langle \varepsilon_x \rangle + \langle \varepsilon_y \rangle + \langle \varepsilon_z \rangle \quad (18)$$

Como as três componentes são idênticas em um gás isotrópico, temos que cada grau de liberdade translacional tem uma energia de $kT/2$:

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \langle \varepsilon_y \rangle = \langle \varepsilon_z \rangle = \frac{1}{2} kT \quad (19)$$

Sistemas de interesse químico têm outros graus de liberdade não-translacionais: moléculas contêm modos vibracionais e rotacionais que também armazenam energia. Como a solução exata da equação de Schrödinger para moléculas é um problema impossível, alguns modelos são empregados: translações de moléculas são aproximadas pela partícula na caixa, definida pelos seguintes níveis de energia:

$$\varepsilon_n = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right) n^2, \quad (20)$$

onde E_n é a energia da partícula, L é o comprimento da caixa que confina a partícula, m é a sua massa, h é a constante de Planck e n é o número quântico. E_n representa a energia de uma partícula confinada a uma “caixa unidimensional” e, se quisermos representar uma partícula em um recipiente tridimensional, encontramos uma expressão com três números quânticos:

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (21)$$

A contribuição de cada dimensão pode ser calculada de uma maneira simples:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_n \varepsilon(n) e^{-\varepsilon(n)/kT}}{\sum_n e^{-\varepsilon(n)/kT}}. \quad (22)$$

Observe que a dimensão de um objeto macroscópico costuma ser diversas ordens de magnitude maior que as dimensões de uma molécula. Como podemos ver na Eq. (20) quanto maior for L , mais próximos serão os níveis de energia, logo a Eq. (22) pode ser representada por integrais:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty \varepsilon(n) e^{-\varepsilon(n)/kT} dn}{\int_0^\infty e^{-\varepsilon(n)/kT} dn}. \quad (23)$$

Aproximando a Eq. (20) como $\varepsilon = cn^2$, $c > 0$, encontramos:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty cn^2 e^{-cn^2/kT} dn}{\int_0^\infty e^{-cn^2/kT} dn} = \frac{1}{2} kT, \quad (24)$$

o mesmo resultado encontrado na Eq. (19), significando que cada grau de liberdade translacional adiciona contribui em $kT/2$ para a energia média de uma partícula. Rotações, de forma semelhante, também têm energia que depende de forma quadrática com o número quântico associado. A energia de um rotor rígido, o modelo usado para rotações moleculares, é:

$$\varepsilon_\ell = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I} \right) \ell(\ell + 1), \quad (25)$$

onde ℓ é o número quântico rotacional. De forma similar, resulta em uma contribuição de $kT/2$ por modo rotacional. Moléculas lineares têm dois modos rotacionais e moléculas não-lineares possuem três, contabilizando, respectivamente kT e $3kT/2$ para a energia média de uma molécula.

A energia de vibrações, modeladas por um oscilador harmônico, entretanto, não depende do quadrado de um número quântico. A energia de uma vibração é expressa por:

$$\varepsilon_v = h\nu \left(\frac{1}{2} + v \right), \quad (26)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da vibração e v é o número quântico vibracional, o que resulta em uma integral do tipo:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty cv e^{-cv/kT} dv}{\int_0^\infty e^{-cv/kT} dv} = kT. \quad (27)$$

O significado disso é simples: cada modo vibracional contribui com kT para a energia média de uma molécula. Assim, o gás ideal composto de moléculas de N átomos terá uma energia total média por molécula de

$$\begin{aligned}\langle \varepsilon_t \rangle &= \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT + (3N - 5)kT && \text{moléculas lineares} \\ \langle \varepsilon_t \rangle &= \frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT + (3N - 6)kT && \text{moléculas não-lineares,}\end{aligned}$$

Indicando que as energias internas são:

$$\begin{aligned}U &= \frac{3}{2}N'RT + \frac{2}{2}RT + (3N - 5)N'RT && \text{moléculas lineares} \\ U &= \frac{3}{2}N'RT + \frac{3}{2}RT + (3N - 6)N'RT && \text{moléculas não-lineares.}\end{aligned}$$

Apesar de relativamente precisa, esses valores de energia dados pelo teorema da equipartição não refletem os resultados experimentais mesmo de moléculas diatômicas simples e a razão disso se encontra nas limitações do oscilador harmônico como um modelo para descrever ligações químicas. Além disso, o teorema da equipartição

Vimos na última aula que a função de partição nos oferece meios de calcular propriedades termodinâmicas de quaisquer sistemas e gases ideais moleculares não são uma exceção. A função de partição do gás ideal de N moléculas é descrita por:

$$Q = \frac{1}{N!}q^N, \quad (28)$$

onde q é a função de partição da molécula. Se conhecermos os componentes da energia molecular, podemos achar a função de partição molecular com facilidade:

$$q = q_{\text{trans}}q_{\text{vib}}q_{\text{rot}}q_{\text{elec}} \quad (29)$$

onde q_{trans} é a função de partição translacional, q_{vib} é a função de partição vibracional, q_{rot} é a função de partição rotacional e q_{elec} é a função de partição eletrônica.