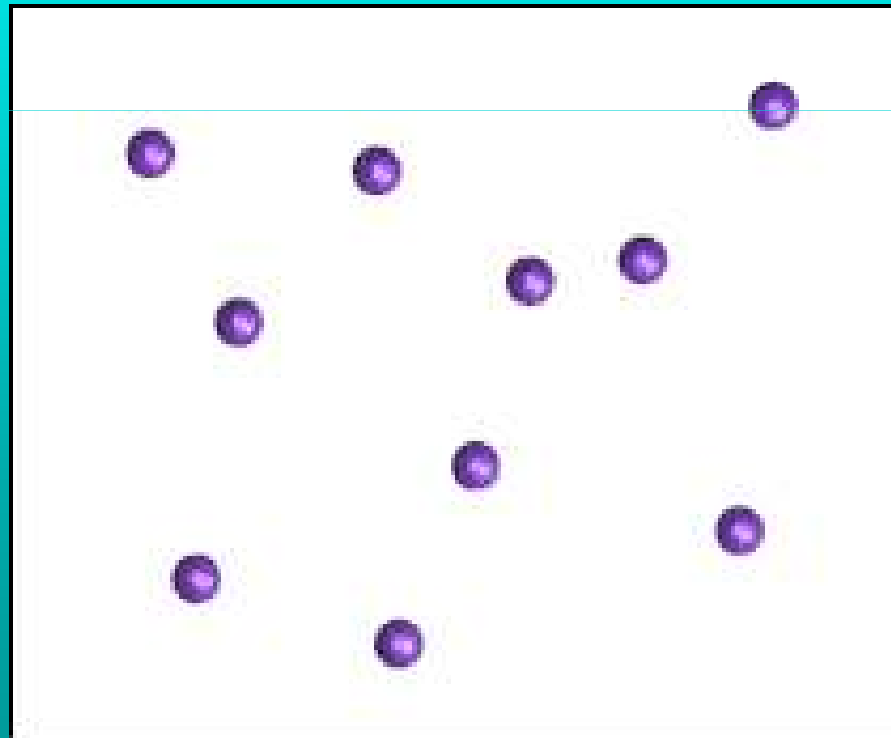


# TEORIA CINÉTICA

Neste modelo o gás é estudado de uma forma microscópica, onde a temperatura, a pressão e a energia interna são interpretadas como o resultado do movimento dos átomos e moléculas.

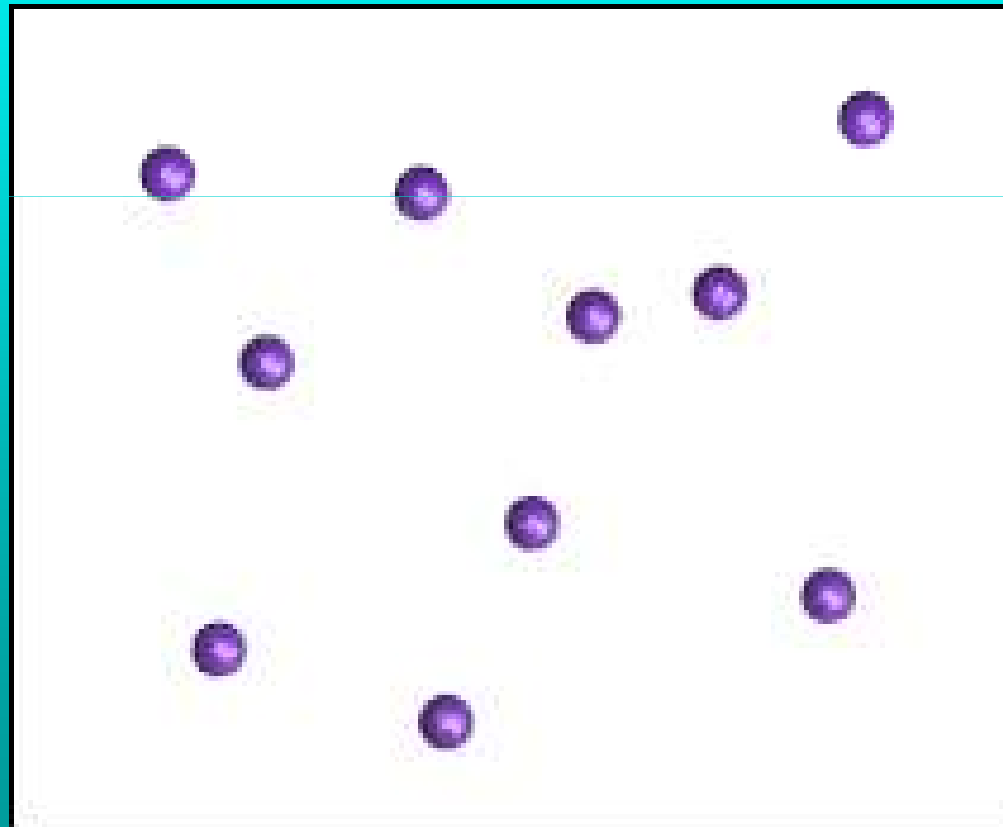
## Pressão

é interpretada como o resultado das constantes colisões das moléculas do gás com o corpo.

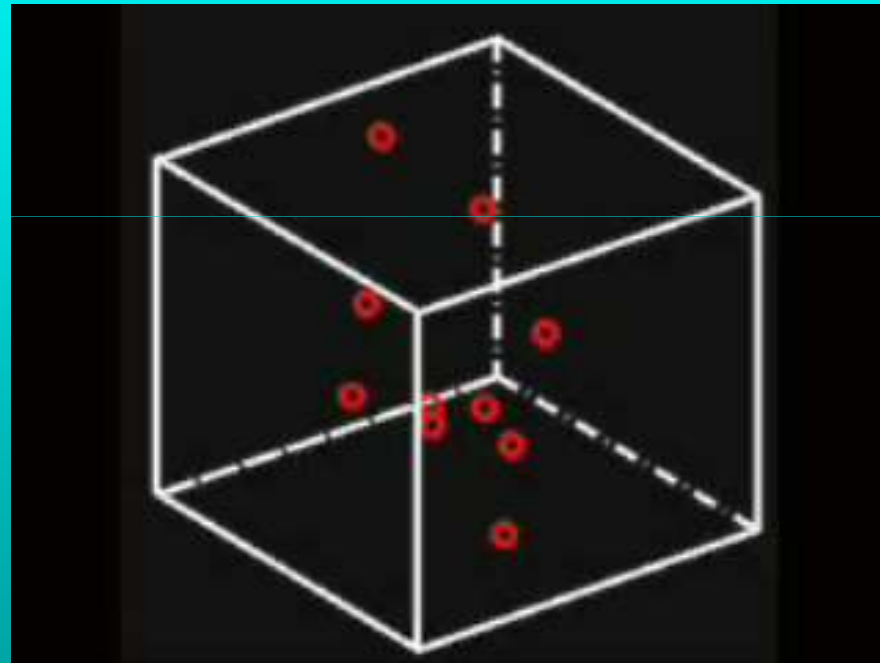


# Temperatura

é a medida da energia cinética média das moléculas



**Energia Interna** é a energia total das moléculas



## 19.2 Número de Avogadro $N_A$ ,

é o número de átomos ou moléculas em um mol do material.

( $N_A$  é o número de átomos em 12g de carbono-12)

$$N_A = 6,02 \times 10^{23}$$

**Número de mols  $n$**  é a razão entre o número de átomos e/ou moléculas e o número de Avogadro.

$$n = N / N_A$$

$$n = M_{\text{amostra}} / M_{\text{molar}}$$

$$n = M_{\text{amostra}} / M_{\text{molar}}$$

$M_{\text{molar}}$  é a massa de um mol da substância.  
(1 mol de água = 18 g)

$$M_{\text{molar}} = N_A m_{\text{molécula}}$$



18 cm<sup>3</sup> de água =  
6 x 10<sup>23</sup> moléculas

## 19.3 Gás ideal

é aquele que satisfaz a equação de estado

$$pV = nRT$$

onde  $n$  é o número de moles, e  $R$  a constante dos gases

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**Constante de Boltzmann,  $k$**

$$k = \frac{R}{N_A} \quad (\text{equivalente molecular do } R)$$

$$pV = N kT$$

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

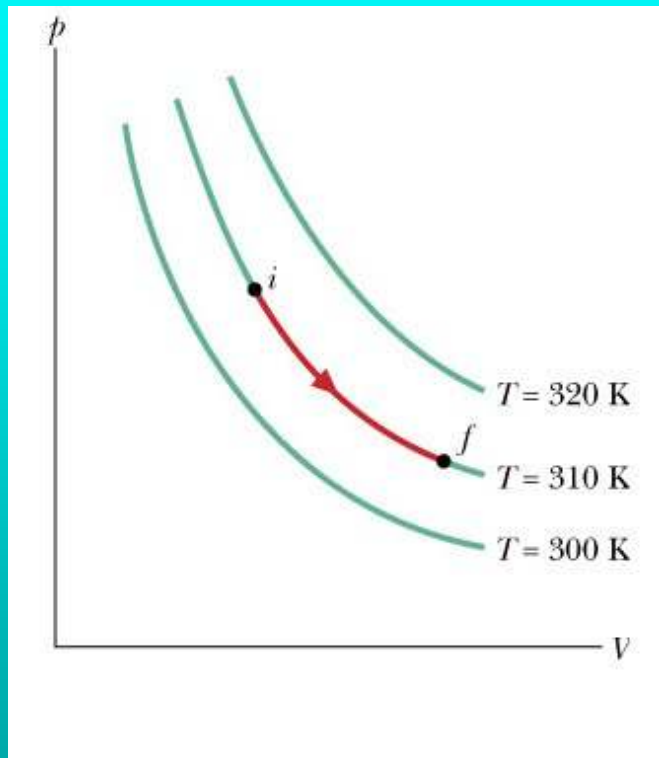


O filme ilustra o comportamento de um gás.

A colisão das partículas com a parede ilustra a pressão exercida pelo gás.



# Trabalho realizado por um Gás Ideal à temperatura constante



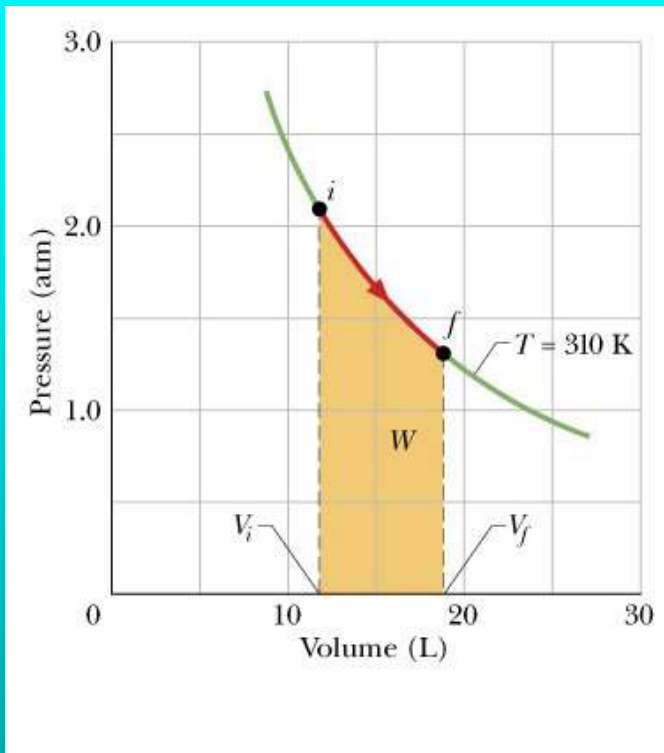
$$W = \int p dV$$

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$W = nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

**Exemplo: 1 mol de O<sub>2</sub> expandindo-se de 12 L para 19 L à temperatura de 310 K**



$$W = nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

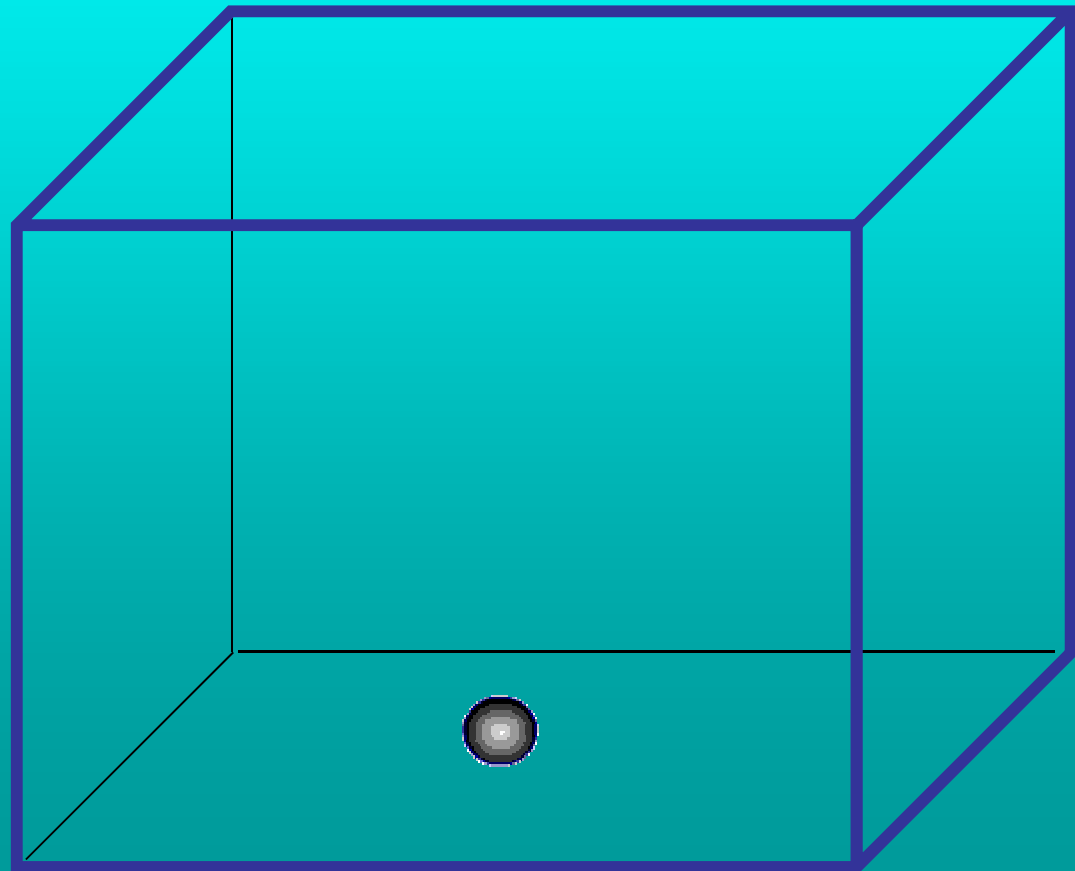
$$W = 1 \times 8.31 \times 310 \times \ln \frac{19}{12} \text{ (J)}$$

$$W = 1.18 \times 10^3 \text{ J}$$

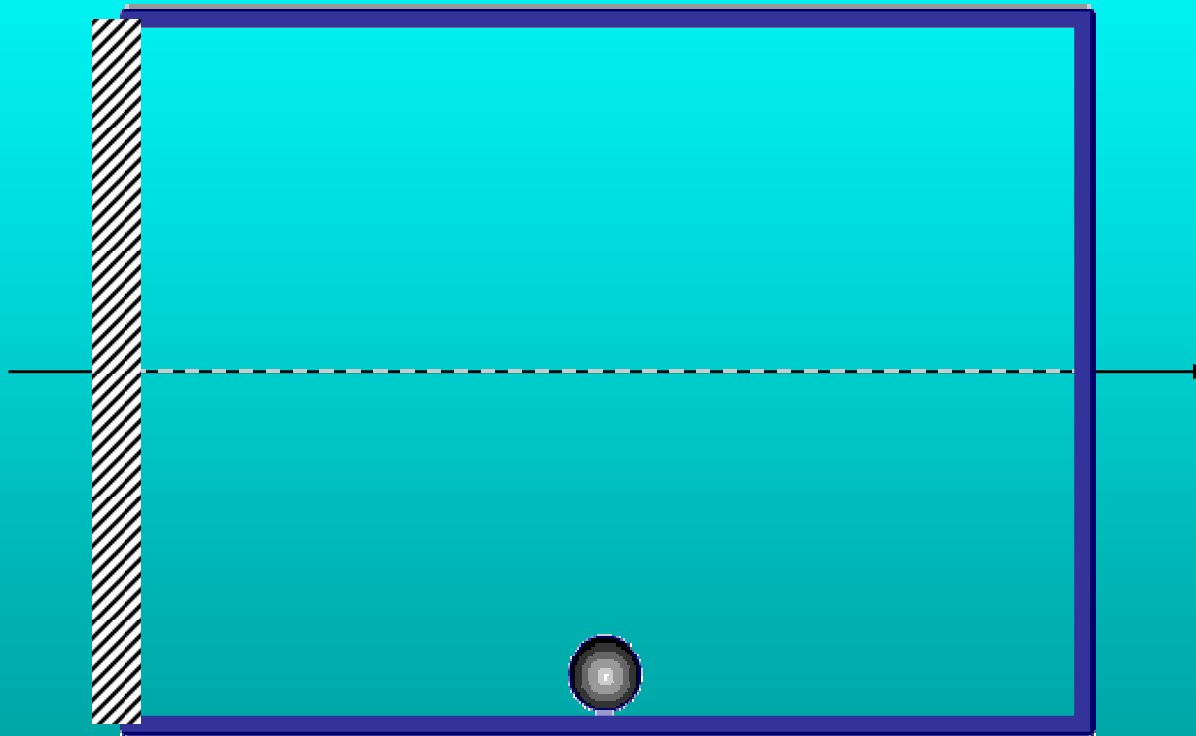
## 19.4 Pressão, temperatura e velocidade média quadrática

Considere um gás formado de uma única molécula em uma caixa cúbica de lado  $L$  e volume  $V = L^3$ .

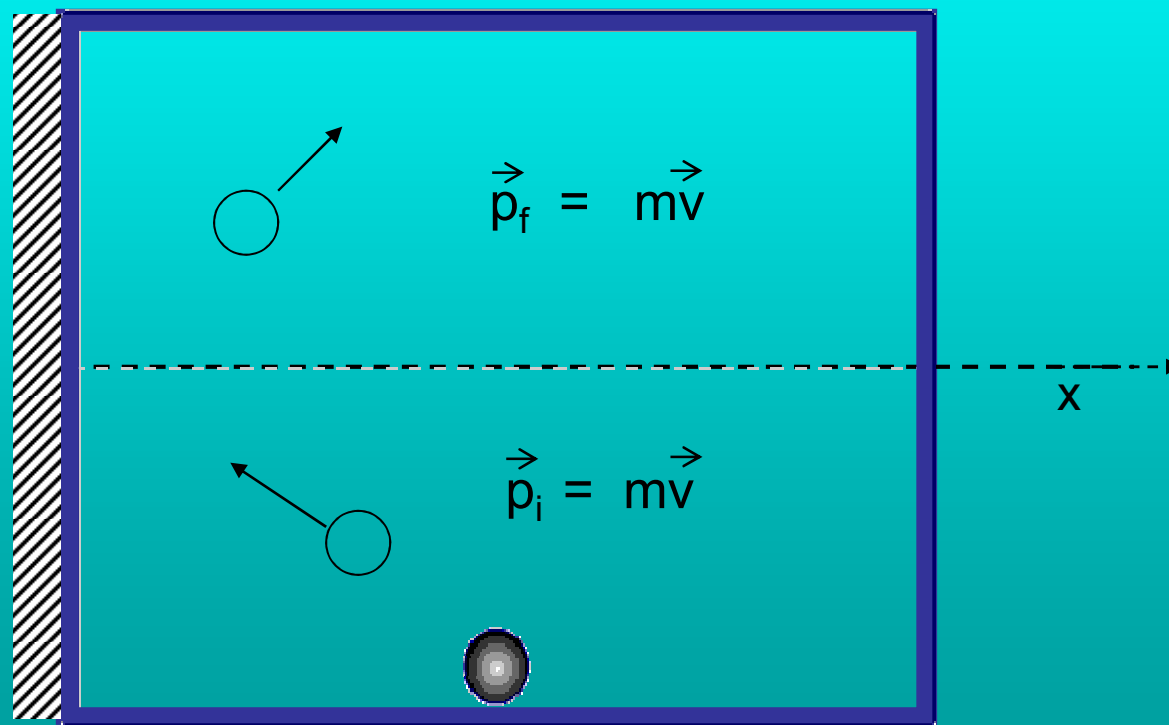
A molécula colide com as paredes do recipiente em uma **colisão perfeitamente elástica**.



Considere a projeção do movimento em um plano perpendicular a uma das face do cubo.

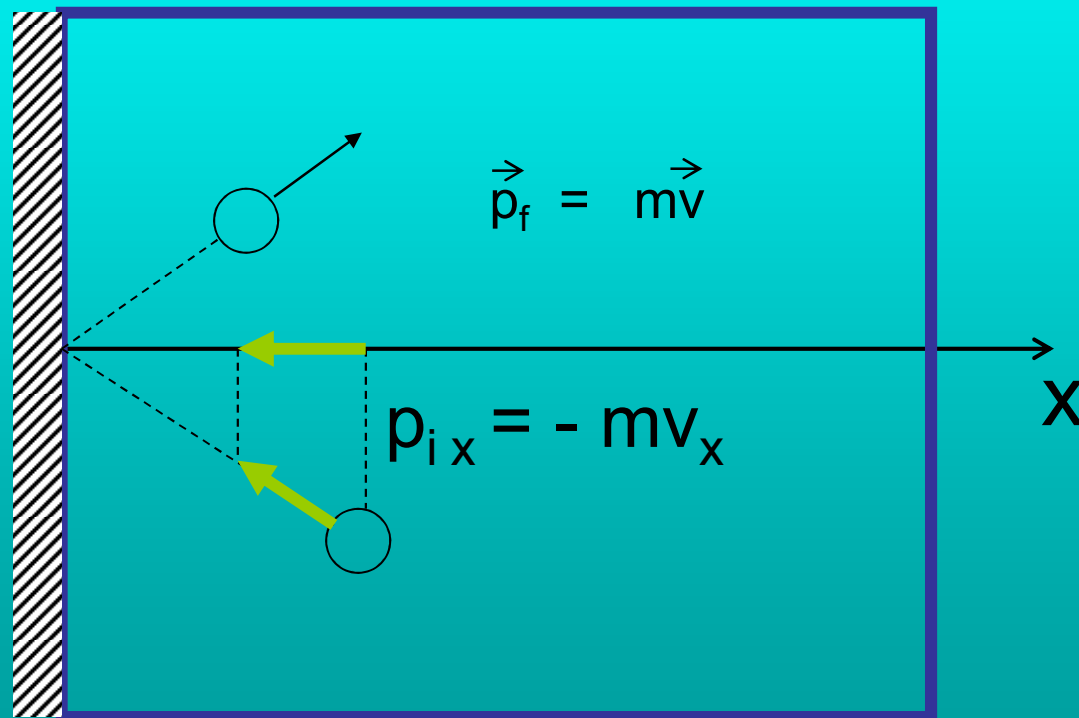


A **variação do momento linear total por unidade de tempo**, é a **força** que a parede exerce sobre a esfera na colisão.



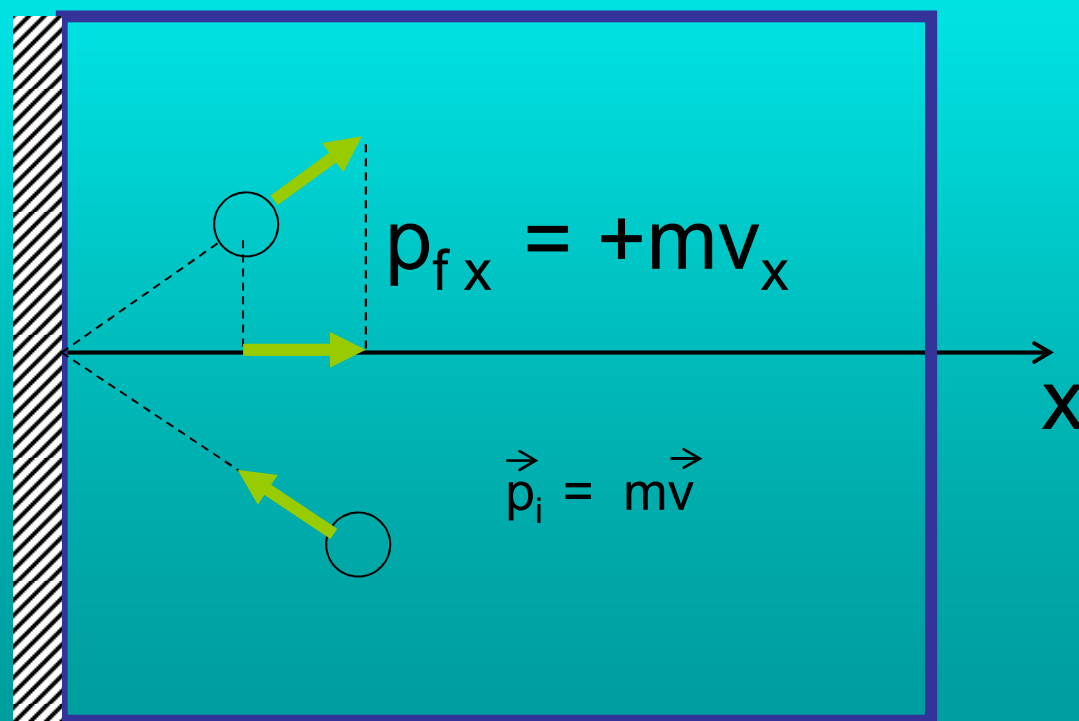
A componente x do momento linear antes da colisão é

$$p_{ix} = -mv_x$$



Depois de a esfera colidir com a parede, o momento linear é

$$p_{fx} = +mv_x$$





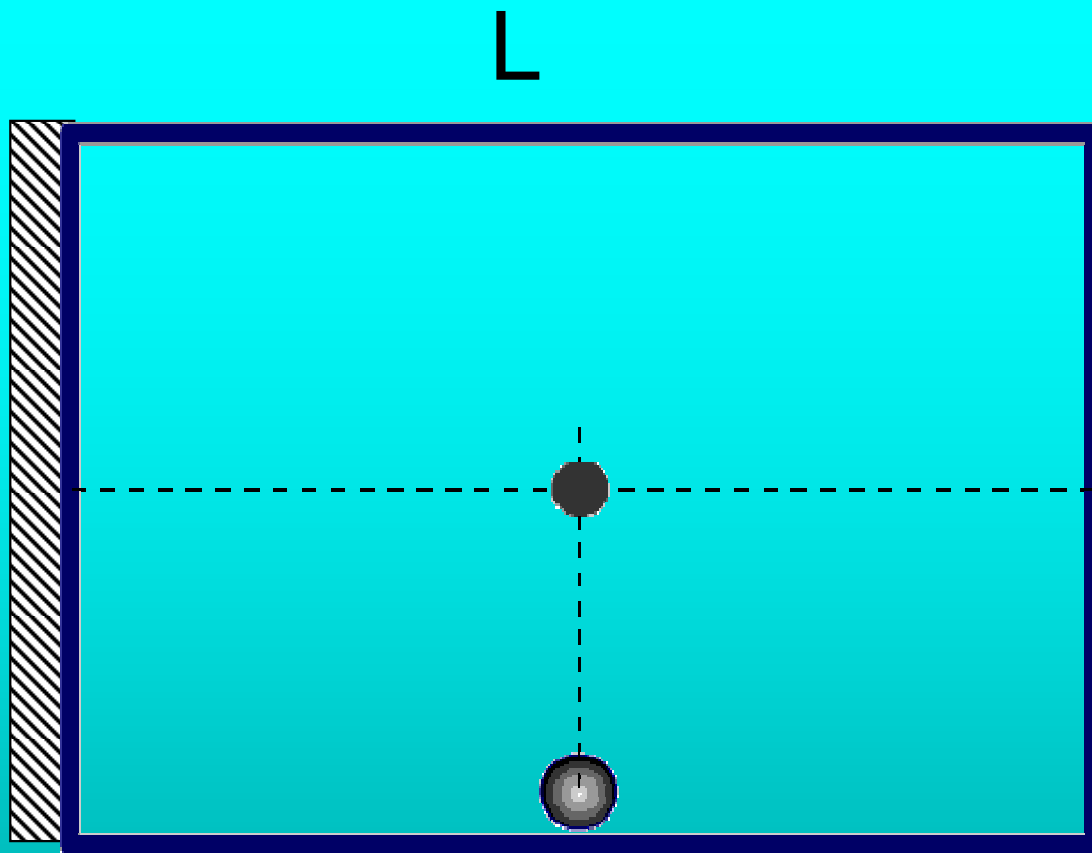
A variação do momento linear é

$$\Delta p_x = p_{fx} - p_{ix} = +mv_x - (-mv_x)$$

$$\Delta p_x = 2mv_x$$

A **força média** exercida pela parede sobre a molécula é  $\Delta p_x / \Delta t$ , sendo  $\Delta t$  o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas.

$$\langle F \rangle = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\Delta t}$$



$$\Delta t = 2L / v_x$$

**Força média**

$$\langle F \rangle = \frac{2mv_x}{2L / v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

A **pressão**  $p = \text{Força} / \text{área}(\text{L}^2)$

(de uma só molécula)  $p = mv_x^2 / L^3$

A **pressão total** exercida por todas as moléculas será a soma das pressões parciais.

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

$$p = 1/L^3 (mv_{1x}^2 + mv_{2x}^2 + \dots)$$

$$p = \frac{Nm}{L^3} \frac{(v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots)}{N}$$

Média dos quadrados da componente x das velocidades:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{(v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots)}{N}$$

Desta forma, a **pressão total** pode ser escrita como:

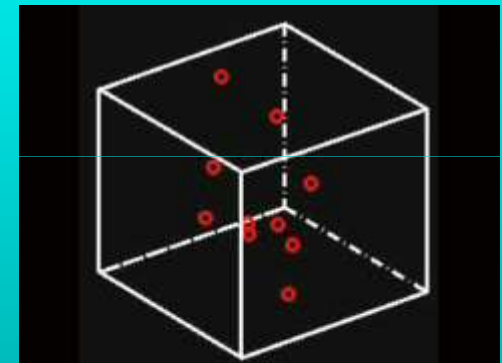
$$p = \frac{1}{V} N m \langle v_x^2 \rangle$$

**N** é o número total de moléculas do gás, **V** é o volume e **m** é a massa de cada molécula.

como  $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$

e  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

$$p = \frac{1}{V} N m \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$



$$pV = \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) \rightarrow pV = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

$\langle E_c \rangle$  é a energia de cada molécula e  $N$  é o número total de moléculas, logo  $N \langle E_c \rangle$  é a energia total ou **energia interna do gás**.

$$pV = \frac{2}{3} E_{int}$$

A equação do gás perfeito:

$$pV = nRT$$

como

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

$$\Rightarrow nRT = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

mas  $n = \frac{N}{N_A}$

Energia cinética média de translação por molécula

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT$$

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} kT$$

A **Temperatura** é uma medida da **energia cinética média** da molécula do gás.

A partir da temperatura absoluta  $T$ , pode-se determinar a velocidade quadrática média da molécula.

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

A energia interna será o número total de moléculas multiplicado pela energia de cada molécula.

$$E_{int} = N \langle E_c \rangle = N \frac{3}{2} kT$$

**A energia interna de um gás ideal é função exclusiva da temperatura.**

$$E_{int} = n \frac{3}{2} RT$$

(Gás monoatômico)

## 19.8 Calores específicos molares de um gás ideal

No processo de troca de calor, a quantidade de calor trocada é

$$dQ = m c dT ,$$

onde  $c$  é o calor específico da substância.

Define-se **calor específico molar** ( $C$ ) como sendo o calor específico por mol (não confundir com capacidade térmica):

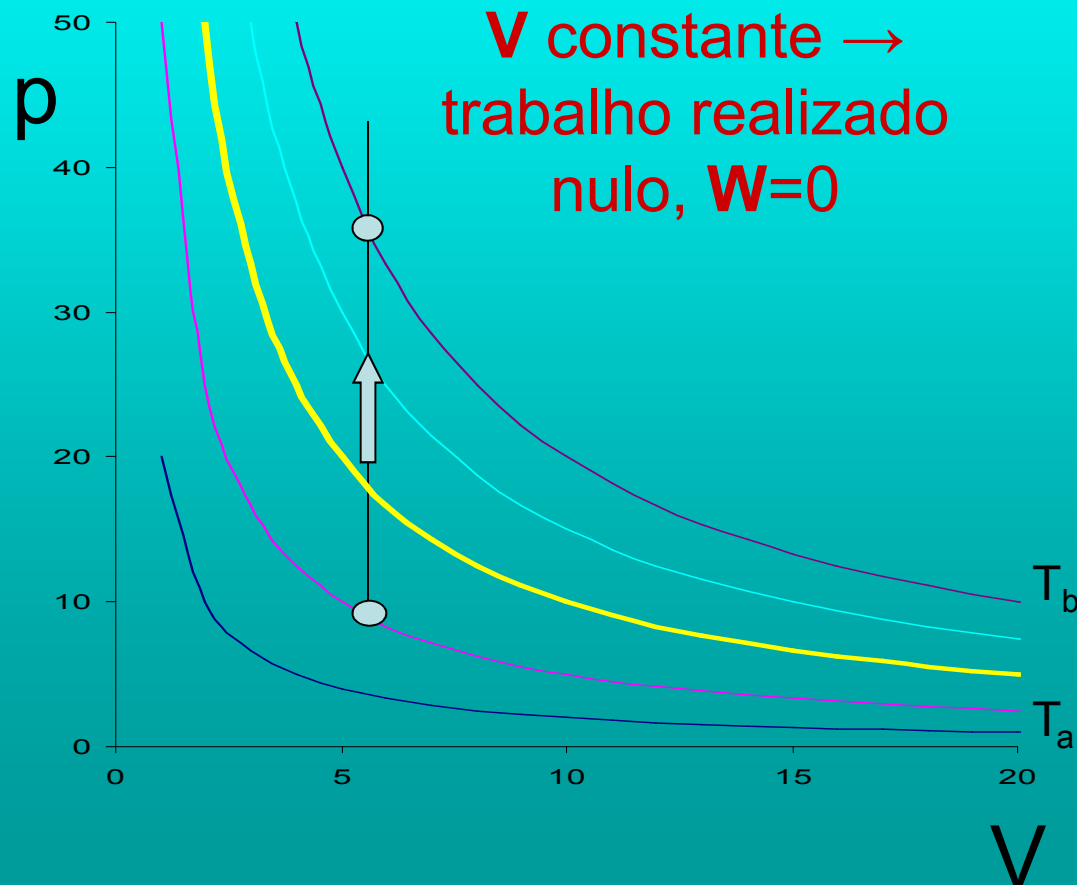
$$dQ = n C dT$$

Como o calor trocado **depende da trajetória**, o calor específico também vai depender.



# Calor específico a volume constante $C_v$

$C_v$  é o calor específico medido com uma transformação a volume constante.



$$dQ = nC_v dT$$

$$Q = nC_v \Delta T$$

Primeira Lei da Termodinâmica:

$$\Delta E_{int} = Q - W$$

$$\Delta E_{int} = nC_v \Delta T$$

Sempre pois  $\Delta E_{int}$  independe da trajetória

A **Energia Interna** de 1 mol do gás ideal é função apenas da temperatura.

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nRT \quad \text{Como} \quad E_{\text{int}} = nC_v T$$

Logo,  $C_v = \frac{3}{2} R$

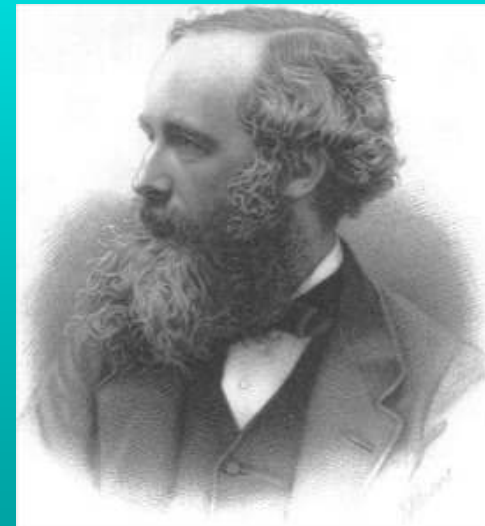
A tabela mostra os valores do calor específico  $C_v$  para diversos gases.

Notar que gases diatômicos não têm  $C_v$  previsto pela teoria.

	$C_v$ ( J/molK)	
He	12,5	$3/2 R$
Ar	12,6	$3/2 R$
$N_2$	20,7	$5/2 R$
$O_2$	20,8	$5/2 R$

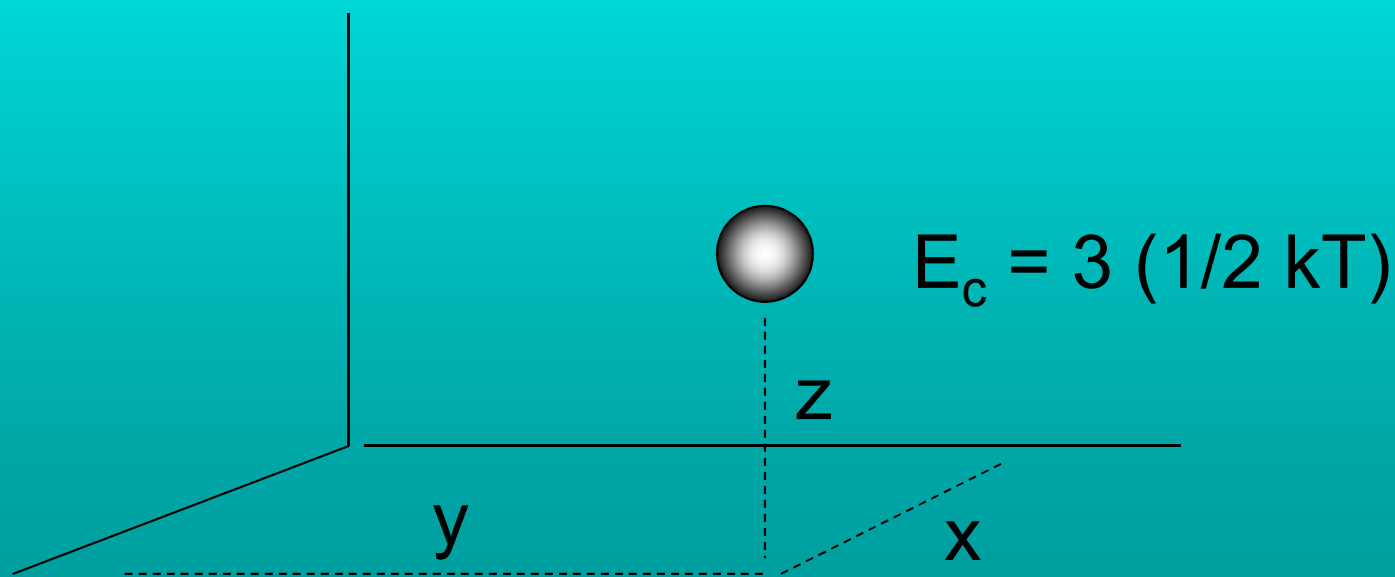
Os valores medidos do calor específico levaram James Clerk Maxwell a postular o **Teorema da Equipartição da energia**.

A energia associada a cada grau de liberdade é  $\frac{1}{2} kT$ .



(1831-1879)

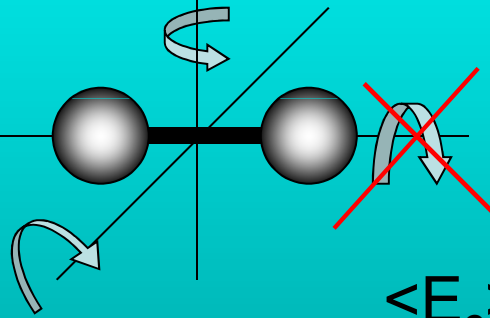
Desta forma, uma molécula monoatômica que tem somente movimento de translação possui três graus de liberdade.



Numa **molécula diatômica**, o número de graus de liberdade ( $f$ ) é 5.

Rotação

$$f = 3 + 2$$



$$\langle E_c \rangle = 5 \left( \frac{1}{2} kT \right)$$

$$E_{\text{int}} = n c_v T \quad ; \quad c_v = \frac{5}{2} R$$

## Moléculas poliatômicas

$$f = 3(\text{translação}) + 3(\text{rotação}) = 6$$

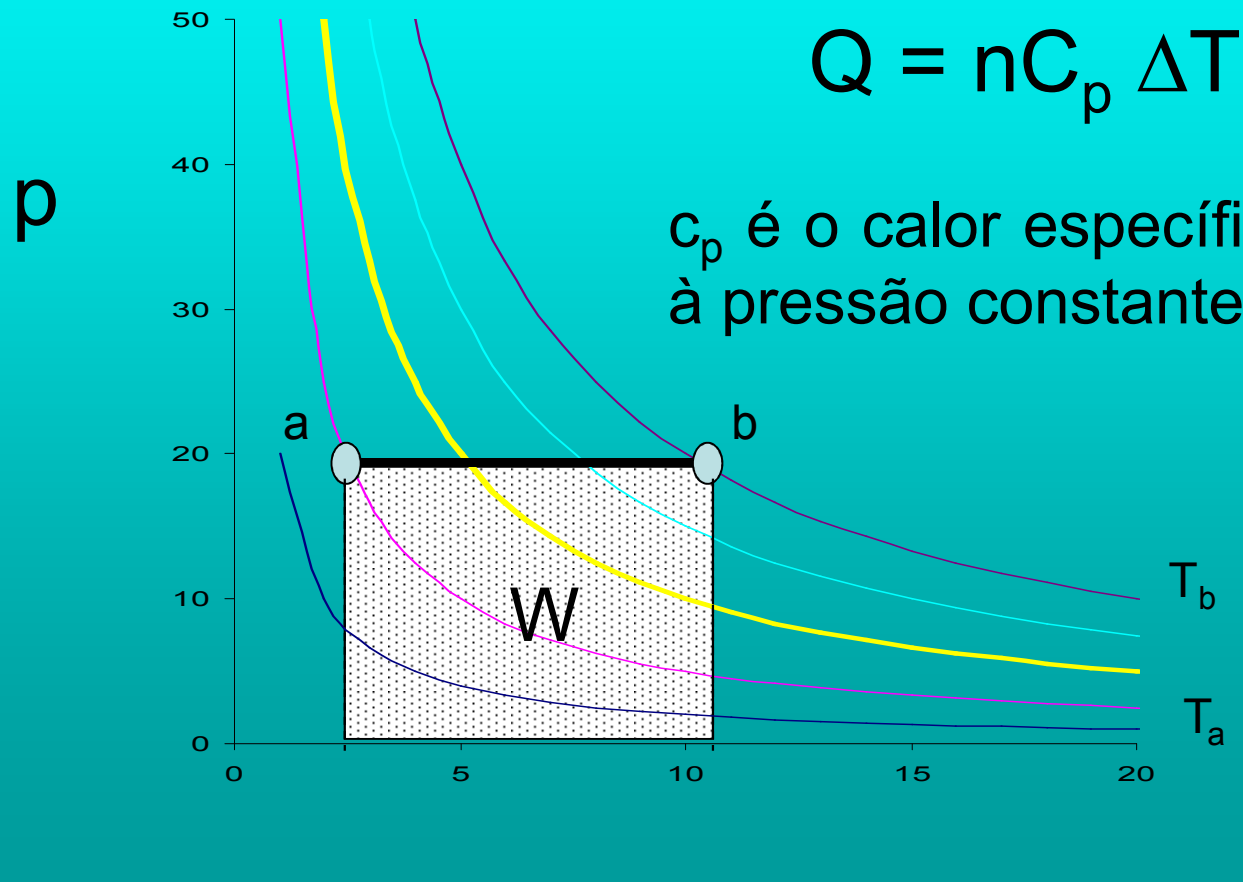
e o calor específico molar a volume constante  $C_v$

$$C_v = 6/2 R = 3R$$

$$E_{\text{int}} = n 3RT$$

# Calor específico a pressão constante $C_p$

Seja uma transformação à pressão constante.



Pela Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta E_{int} = Q - W = nC_p\Delta T - p\Delta V$$

Pressão  
constante

Mas vimos que a variação da energia interna é

$$\Delta E_{int} = nC_v\Delta T$$

Então:

$$nC_v\Delta T = nC_p\Delta T - p\Delta V$$

Usando  $pV = nRT$

$$nC_v\Delta T = nC_p\Delta T - nR\Delta T$$

$$C_p = C_v + R$$



# TRANSFORMAÇÃO ADIABÁTICA

Nesta transformação não há troca de calor:  $Q = 0$

Primeira Lei da Termodinâmica

Equação do gás ideal:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$$

$$n C_v \Delta T = -W$$

$$1 \quad n C_v dT = -p dV$$

$$pV = n RT$$

$$2 \quad p dV + V dp = n R dT$$

$$-\frac{p dV}{C_v} = \frac{p dV + V dp}{R}$$

$$(R = C_p - C_v)$$

Separando as variáveis:

$$\frac{dp}{p} + \frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} = 0 \qquad \ln \frac{p}{p_0} = -\ln \frac{V^{C_p/C_v}}{V_0^{C_p/C_v}}$$

$$pV^\gamma = \text{cte} \qquad \text{onde } \gamma = C_p/C_v$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

para transformações **adiabáticas** do gás ideal.

