

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DO AMBIENTE

***INTRODUÇÃO À TEORIA CINÉTICA
DE GASES***

Valentim M B Nunes

Tomar(2003)

“It seems probable to me that God in the beginning formed matter in solid, massy, hard, impenetrable, moveable particles....., and these primary particles, being solids, are incomparably harder than any porous bodies compounded of them; even so hard as never to wear or break in pieces”

Isaac Newton, Optics, 1718

“I am conscious of being only an individual struggling weakly against the stream of time. But it still remains in my power to contribute in such a way that when the theory of gases is again revived, not too much will have to be rediscovered”

Ludwig Boltzmann, Lectures on Gas Theory, 1898

1. Introdução

A teoria cinética dos gases procura descrever o comportamento deste estado de agregação através de um modelo conceptual simples. Constitui todavia este modelo um dos mais belos exemplos da relação entre o comportamento microscópico da matéria, e as propriedades que apresenta à escala macroscópica.

A teoria cinética tem na sua origem um carácter mecanicista. Bernoulli, em 1738, afirma que a pressão de um gás se deve ao impacto das partículas que o compõem nas paredes do recipiente onde está contido. Contudo, a teoria tal como hoje é compreendida teve a sua origem em 1859 quando James Clerck Maxwell introduz o conceito de caos molecular, reflectindo o carácter aleatório do movimento molecular. Logo a seguir publica trabalhos sobre a lei de distribuição de velocidades para um gás em equilíbrio.

2. O Modelo da Teoria Cinética dos Gases

As propriedades macroscópicas de um gás junto a temperatura ambiente e pressão atmosférica podem ser descritas, como todos sabemos, pelas leis elementares dos gases (Boyle-Mariotte, Charles e Gay Lussac e Avogadro) dando origem à equação dos gases perfeitos. Vamos verificar como a teoria cinética dos gases pode descrever este comportamento com base num conjunto de hipóteses básicas:

1.- Todos os gases são constituídos por grande número de moléculas, esféricas, pequenas quando comparadas com as dimensões do recipiente de volume V onde estão contidas e com grandes distâncias percorridas entre colisões sucessivas, isto é,

$$d \ll \sqrt[3]{V} \quad e \quad d \ll \Lambda$$

em que d é o diâmetro molecular e Λ é o livre percurso médio.

2.- As moléculas estão em movimento contínuo e aleatório, deslocando-se em todas as direcções em trajectórias rectilíneas.

3.- As moléculas são independentes umas das outras e só interactivam durante colisões elásticas de curta duração. Por outras palavras, existe interacção entre as moléculas durante um intervalo de tempo Δt tal que:

$$\Delta t \ll \frac{\Lambda}{\bar{C}}$$

em que \bar{C} é a velocidade média das moléculas.

4.- A mecânica de Newton, em particular a relação:

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} \quad \text{ou} \quad \vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

em que \vec{a} é a aceleração e \vec{p} o momento linear, pode ser utilizada para descrever o movimento das moléculas.

5.- A energia cinética devida ao movimento translacional de um mole de gás é dado por $3/2 RT$.

3. Comportamento molecular dos gases – pressão de um gás.

A origem da pressão de um gás pode entender-se com base na teoria cinética de gases. Considere-se a seguinte figura:

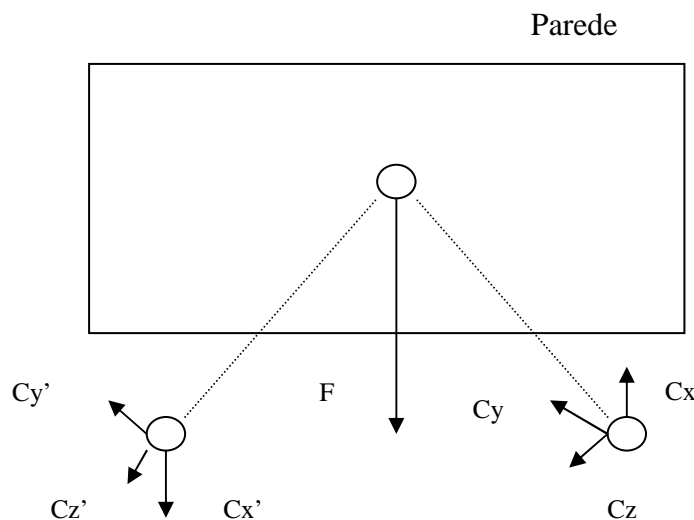


Figura 1. A origem da pressão de um gás.

A força exercida por unidade de área exercida por N moléculas, cada uma com massa m , contidas num recipiente cúbico é dada por:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = m \frac{d\vec{C}}{dt}$$

O momento linear com que a molécula se aproxima de uma face é mC_x . Após a colisão, C_y e C_z não se alteram, mas C_x muda para $-C_x$. A variação de momento é dada por:

$$\Delta p = mC_x - (-mC_x) = 2mC_x$$

O número de variações de momento por segundo na parede é o número de colisões por segundo. Considerando que uma molécula percorre a distância C_x durante um segundo na direcção x e que a distância entre colisões com a mesma parede é da ordem de 2ℓ , o número de colisões por unidade de tempo é $C_x/2\ell$. A força exercida é o produto da variação do momento pela frequência de colisão:

$$F_1 = \Delta p \times \frac{C_x}{2\ell} = \frac{mC_x^2}{\ell}$$

A pressão por sua vez vem dada por:

$$P_1 = \frac{mC_x^2}{\ell} \times \frac{1}{\ell^2} = \frac{mC_x^2}{V}$$

Por N moléculas obtemos:

$$P = \sum_{i=1}^N \left(\frac{mC_x^2}{V} \right)_i$$

As moléculas movem-se em várias direcções, com velocidades diferentes. Em média temos:

$$P = \frac{m}{V} N \overline{C_x^2} = \frac{Nm \overline{C_x^2}}{V}$$

Considerando ainda que o quadrado do módulo de um vector é a soma dos quadrados dos componentes:

$$C^2 = C_x^2 + C_y^2 + C_z^2$$

e que

$$\overline{C_x^2} = \overline{C_y^2} = \overline{C_z^2}$$

obtemos

$$\overline{C^2} = 3 \overline{C_x^2}$$

em que $\overline{C^2}$ é o valor quadrático médio das velocidades moleculares. Finalmente obtemos:

$$pV = \frac{1}{3} Nm \overline{C^2}$$

que representa a expressão molecular da Lei de Boyle!

4. Energia cinética e temperatura

A energia cinética está relacionada com a temperatura através da relação elementar:

$$\overline{\mathcal{E}_c} = \frac{1}{2} m \overline{C^2}$$

Substituindo na equação acima obtemos:

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}_c$$

Se o movimento é linear, então a energia cinética é a energia translacional, e podemos igualmente escrever:

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}_{tr}$$

Como o número de moles $n = N/N_A$ vem:

$$pV = \frac{2}{3} n \bar{E}_{tr}$$

em que \bar{E}_{tr} é a energia translacional média de um mole de gás. Sendo \bar{E}_{tr} dado por $3/2 RT$, obtemos finalmente:

$$pV = nRT$$

que é a equação dos gases perfeitos! Acabamos aqui de estabelecer uma relação importante entre o comportamento dos gases à escala microscópica (velocidades moleculares) e o comportamento à escala macroscópica (isotérmica pV de um gás perfeito).

Podemos desde já obter outra grandeza importante. Como vimos atrás,

$$\bar{E}_{tr} = \frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} N_A m \bar{C}^2$$

pelo que se obtém facilmente:

$$\sqrt{\bar{C}^2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

onde M é a massa molar do gás. Esta grandeza designa-se por *raíz quadrada do valor quadrático médio das velocidades moleculares*. Como exemplo, a 298 K a raíz quadrada do valor quadrático médio da velocidade do oxigénio é aproximadamente 482 ms⁻¹!!

Retomemos a relação entre C^2 , C_x^2 , C_y^2 e C_z^2 . Multiplicando por $\frac{1}{2} m$ dá:

$$\frac{1}{2} m \bar{C}^2 = \frac{1}{2} m \bar{C}_x^2 = \frac{1}{2} m \bar{C}_y^2 = \frac{1}{2} m \bar{C}_z^2$$

ou

$$\bar{\varepsilon}_C = (\bar{\varepsilon}_C)_x = (\bar{\varepsilon}_C)_y = (\bar{\varepsilon}_C)_z = \frac{3}{2} kT$$

Como não há preferência direccional então:

$$(\bar{\varepsilon}_C)_x = (\bar{\varepsilon}_C)_y = (\bar{\varepsilon}_C)_z = \frac{1}{2} kT$$

Este resultado traduz o *princípio da equipartição da energia*. Cada forma de armazenar energia tem em média $\frac{1}{2} kT$. Esta é mais uma consequência da teoria cinética de gases e muito importante no estudo das energias moleculares.

5. Lei de distribuição das velocidades moleculares

Podemos agora avançar um pouco mais e colocar a seguinte questão: Como as moléculas não se deslocam todas com a mesma velocidade, como podemos calcular a fracção de moléculas com velocidades compreendidas entre C e $C+dC$? Para isso partimos da distribuição de Boltzmann que permite calcular a fracção de moléculas num dado nível de energia, ε_i :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-(\epsilon_i/kT)}}{\sum_i e^{-(\epsilon_i/kT)}}$$

onde k é a constante de Boltzmann. Considerando a energia cinética segundo o eixo dos x isto equivale a escrever:

$$\frac{dN}{N} = A e^{(-\frac{1}{2}mC_x^2/kT)} dC_x$$

em que A é uma constante de proporcionalidade. Podemos calcular A sabendo que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A e^{(-\frac{1}{2}mC_x^2/kT)} dC_x = 1$$

e

$$A = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{(-mC_x^2/2kT)} dC_x}$$

O integral anterior é do tipo:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Como se pode verificar, neste caso $a = m/2kT$ pelo que se obtém facilmente:

$$A = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

Substituindo:

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dC_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mC_x^2/2kT}$$

Considerando o espaço a três dimensões obtemos

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dC_x dC_y dC_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-(C_x^2+C_y^2+C_z^2)/2kT}$$

ou

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dC} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} C^2 e^{-mC^2/2kT}$$

A expressão anterior é a lei de distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, e representa a probabilidade de encontrar moléculas com velocidades compreendidas entre C e $C+dC$. O gráfico seguinte mostra a distribuição de velocidades para um gás em equilíbrio, bem como o efeito da temperatura:

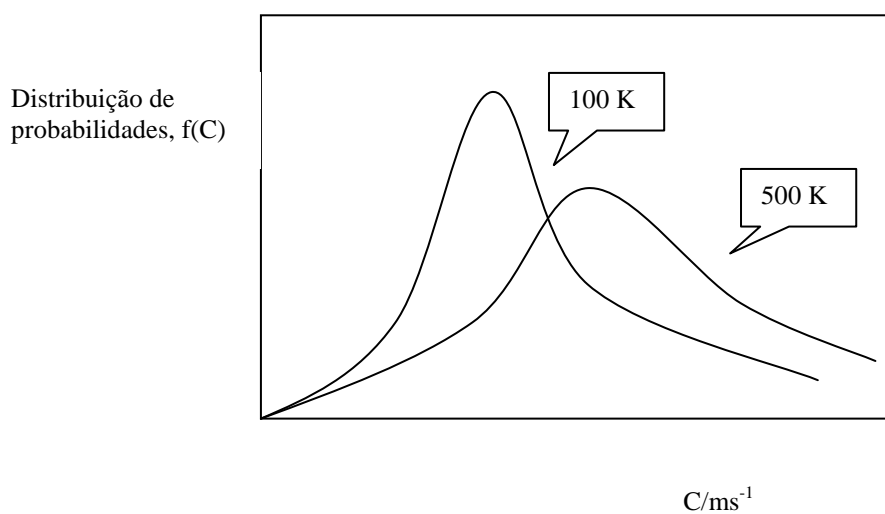


Figura 2. Distribuição de velocidades de Maxwell – Boltzmann para um gás em equilíbrio a duas temperaturas.

A partir da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, que é uma função contínua de C , podemos obter qualquer velocidade média. Assim a raiz quadrada do valor quadrático médio das velocidades moleculares é, como vimos atrás:

$$\sqrt{\overline{C^2}} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$$

A velocidade translacional média é dada por:

$$\overline{C} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

e a velocidade mais provável é:

$$C_{mp} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2}$$

Como podemos verificar, a relação entre estas velocidades é fixa, independentemente da temperatura e da massa molar do gás. Esta relação encontra-se ilustrada na figura seguinte:

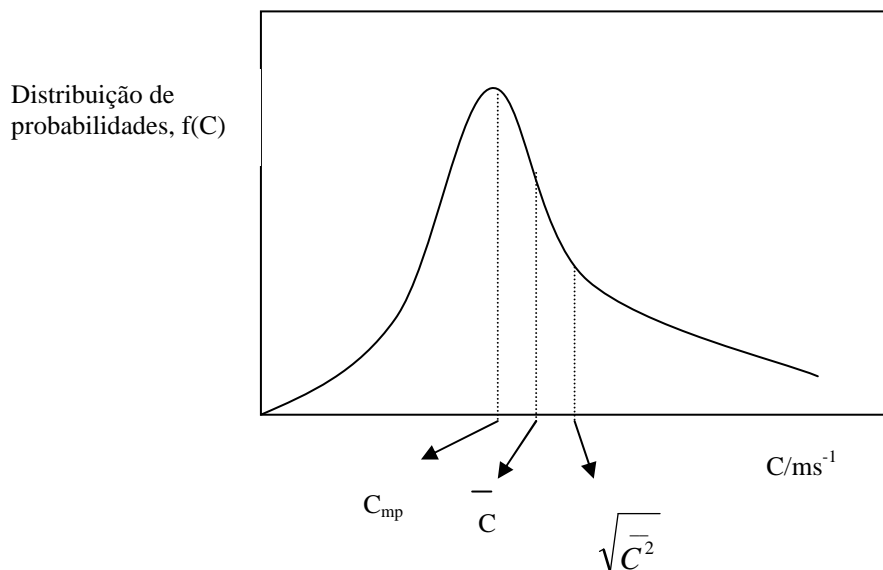


Figura 3. Relação entre as várias velocidades para um gás em equilíbrio

6. A efusão

A efusão de um gás consiste na passagem de moléculas através de um orifício estreito – feixe molecular. Para isso temos de abordar a questão da direcção do movimento. Para isso vamos calcular o número de moléculas, dN_p , que batem numa dada parede no intervalo de tempo dt . O número de moléculas com componente C_y entre C_y e $C_y + dC_y$ é dado pela distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mC_y^2/2kT} dC_y = Ng(y)dC_y$$

utilizando

$$g(y) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mC_y^2/2kT}$$

A fracção de moléculas à distância $C_y dt$ da parede é, considerando as moléculas aleatoriamente distribuídas na distância ℓ , dado por $C_y dt/\ell$.

O produto dN por $C_y dt/\ell$, dá-nos o número de moléculas que têm velocidades entre C_y e $C_y + dC_y$ e que estão simultaneamente à distância $C_y dt$ da parede. Este número é:

$$\frac{N}{\ell} g(y) C_y dt dC_y$$

Dividindo pela área da parede, ℓ^2 , obtemos o número de colisões por unidade de área:

$$\frac{N}{V} g(y) C_y dt dC_y$$

Para obter o número total de colisões dN_p com a parede no intervalo de tempo dt , integramos C_y entre 0 e ∞ e multiplicamos pela área da parede S , obtendo então:

$$dN_p = S \frac{N}{V} \left[\int_0^\infty g(y) C_y dC_y \right] dt$$

O integral anterior é do tipo:

$$\int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

Obtemos assim:

$$\int_0^\infty g(y) C_y dC_y = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-mC_y^2/2kT} C_y dC_y = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} \bar{C}$$

logo,

$$dN_p = S \frac{N}{V} \times \frac{1}{4} \bar{C} dt$$

Utilizando a equação dos gases perfeitos, obtemos finalmente o número de colisões na parede por unidade de área e unidade de tempo, para um gás perfeito:

$$\frac{1}{S} \frac{dN_p}{dt} = \frac{1}{4} \bar{C} \frac{p}{kT} = \frac{1}{4} \frac{p N_A}{RT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

Esta equação pode ser rescrita numa forma comum na literatura:

$$z_w = \frac{p}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

Se considerarmos agora um pequeno orifício de área S , tal que $S \ll \ell^2$, obtemos agora a taxa de efusão:

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{pN_A S}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

Esta expressão é obviamente válida se admitirmos que a distribuição de equilíbrio das moléculas do gás não é perturbada!

Para dois gases com massa molar diferente à mesma temperatura a razão entre a taxa de efusão de dois gases é dada pela Lei de Graham:

$$e_1/e_2 = \sqrt{M_2/M_1}$$

7. As colisões moleculares

Consideremos uma molécula de diâmetro d , em trajetória rectilínea, varrendo um tubo cilíndrico de diâmetro $2 \times d$, secção recta πd^2 , geratriz Ct , no tempo t :

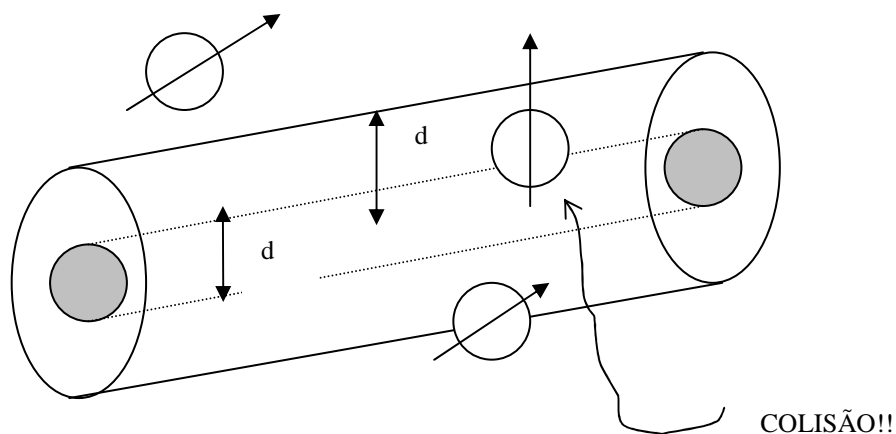


Figura 4. Secção recta (ou eficaz) de colisão para esferas rígidas

A secção recta é designada por secção recta de colisão, $\sigma = \pi d^2$. Se entrarem moléculas no interior deste cilindro ocorrem colisões. O número de colisões médio para um gás cuja densidade numérica é n será dado por:

$$n^\circ \text{ de colisões} = n \pi d^2 \bar{C} t$$

O livre percurso médio é então dado por:

$$\Lambda = \frac{\bar{C} t}{n \pi d^2 \bar{C} t} = \frac{1}{n \pi d^2}$$

Maxwell introduziu uma correcção a esta expressão, obtendo-se assim:

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} = \frac{kT}{p \sqrt{2} \sigma}$$

Esta expressão é válida quando $\Lambda/d > 100$. O tempo médio entre colisões será dado por $\tau = \Lambda/\bar{C}$, logo a frequência de colisão vem dada por:

$$\nu = \frac{\bar{C}}{\Lambda} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{C} n$$

O número total de colisões num gás é $N \times \nu / 2$ e por unidade de volume entre duas moléculas do mesmo tipo é:

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \nu \frac{N}{V} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \pi d^2 \bar{C}$$

ou

$$Z_{AA} = \pi d^2 \left(\frac{4kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

Da análise da equação anterior podemos concluir que Z_{AA} é directamente proporcional à secção recta de colisão, é directamente proporcional a $T^{1/2}$ e ao quadrado da densidade numérica (origem do parâmetro a da equação de van der Waals).

8. As propriedades de transporte

Um dos grandes sucessos da teoria cinética de gases foi a explicação da variação da viscosidade de um gás diluído com a temperatura. Este é apenas um exemplo de uma das propriedades de transporte que podem ser calculadas por esta teoria (as outras são a condutividade térmica e a difusão). Uma propriedade de transporte de uma substância é a sua capacidade para transferir matéria, energia ou qualquer outra propriedade de um local para outro (não equilíbrio!).

Associado a cada processo de transporte está o fluxo de uma variável macroscópica do sistema, energia para a condução térmica, momento linear para a viscosidade e massa para a difusão. O fluxo de cada uma destas variáveis, J , relaciona-se de uma forma linear com o gradiente da correspondente propriedade macroscópica.

A difusão é a transferência de matéria provocada por um gradiente de concentrações. Segundo um dado eixo (eixo dos z , por exemplo) temos:

$$J(\text{matéria}) = -D \frac{dn}{dz}$$

D é o coeficiente de difusão. As unidades de D no SI são m^2s^{-1} .

A condutividade térmica é a transferência de energia através de um gradiente de temperaturas:

$$J(\text{energia}) = -\lambda \frac{dT}{dz}$$

onde λ é o coeficiente de condutividade térmica. Em unidades SI a condutividade térmica exprime-se em $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Por fim, a viscosidade é a transferência de momento linear através de um gradiente de velocidades,

$$J(\text{componente } -x \text{ - momento}) = -\eta \frac{dv_x}{dz}$$

onde η é a viscosidade, cujas unidades no SI são Pa.s

Vejamos como podemos obter a viscosidade de um gás a partir da teoria cinética de gases. Para isso consideremos um gás entre dois pratos, tal como na figura seguinte:

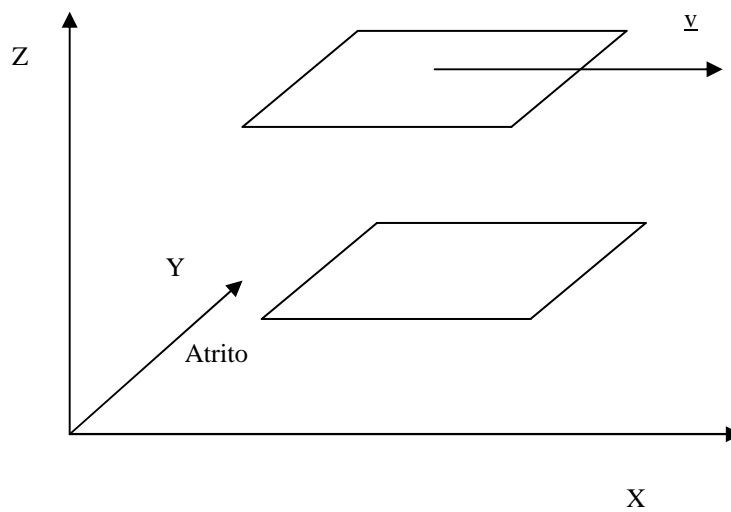


Figura 5. Atrito entre duas camadas paralelas de gás

O prato superior move-se com uma velocidade v , na direcção do eixo dos xx . O gás junto ao prato inferior não se move, pelo que se cria um gradiente de velocidades. O gás exerce atrito no prato superior de tal forma que para se manter o movimento é necessário aplicar uma força no prato superior. Newton estabeleceu assim a lei da viscosidade, que define o coeficiente η em termos da força viscosa F exercida no prato de área A através da equação:

$$F = -\eta A \frac{dv}{dz}$$

A origem das forças viscosas pode entender-se através de uma analogia simples. Consideremos dois comboios em linhas diferentes, com velocidades diferentes e que trocam entre si sacos pesados. O resultado desta troca é a aceleração do comboio que se move mais devagar pois os sacos chegam com maior velocidade. O comboio mais rápido ao invés tem tendência a abrandar. O efeito global é a diminuição da diferença de velocidades (equivalente ao atrito!). No caso dos gases as camadas adjacentes são os comboios e as moléculas os sacos pesados. Consideremos então a figura seguinte:

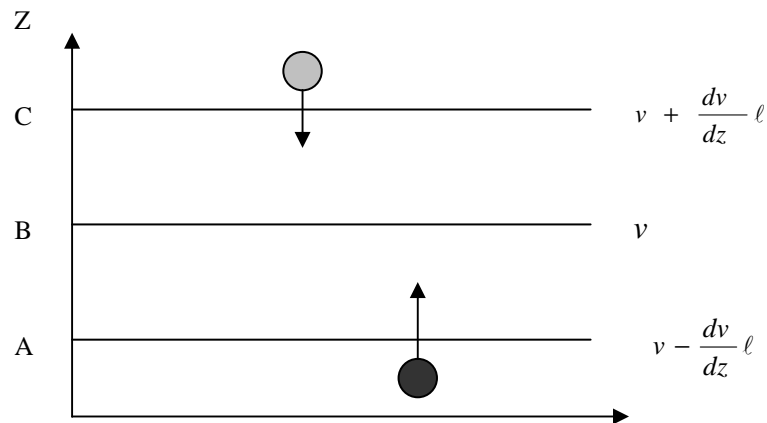


Figura 6. Transferência de momento entre camadas consecutivas de gás

Consideremos um plano de referência xy no qual o gás se move com uma velocidade v (plano B). Podemos calcular as forças viscosas considerando as moléculas que atingem o plano B, vindas de C à distância l e vindas de A também à distância l . Esta distância é uma medida do percurso da molécula desde a última colisão e é aproximadamente igual a $2/3$ de Λ . As moléculas vindas de C têm uma velocidade dada por:

$$v + \left(\frac{dv}{dz}\right)\frac{2}{3}\Lambda$$

e um fluxo de momento linear na direcção negativa do eixo dos zz dado por:

$$m \left[v + \left(\frac{dv}{dz}\right)\frac{2}{3}\Lambda \right]$$

sendo m a massa da molécula. Analogamente as moléculas vindas de A transportam um momento na direcção positiva do eixo dos zz :

$$m \left[v - \left(\frac{dv}{dz}\right)\frac{2}{3}\Lambda \right]$$

O número de moléculas que cruzam o plano de referência por unidade de área e por unidade de tempo equivale ao cálculo do número de colisões com uma parede e é, tal como vimos atrás:

$$\frac{1}{A} \frac{dN_p}{dt} = \frac{N}{V} \frac{1}{4} \bar{C}$$

O momento linear transportado por todas as moléculas provenientes de A e C por unidade de área e de tempo é respectivamente.

$$\frac{N}{V} \frac{1}{4} \bar{C} m \left[v - \left(\frac{dv}{dz}\right)\frac{2}{3}\Lambda \right] \quad e \quad \frac{N}{V} \frac{1}{4} \bar{C} m \left[v + \left(\frac{dv}{dz}\right)\frac{2}{3}\Lambda \right]$$

Atendendo à lei de Newton, $F = dp/dt$, a força de atrito que actua na direcção x por unidade de área é:

$$\frac{F}{A} = -\frac{N}{V} \frac{1}{4} \bar{C} m \left[v + \left(\frac{dv}{dz} \right) \frac{2}{3} \Lambda \right] + \frac{N}{V} \frac{1}{4} \bar{C} m \left[v - \left(\frac{dv}{dz} \right) \frac{2}{3} \Lambda \right]$$

ou

$$\frac{F}{A} = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} m \bar{C} \left(\frac{dv}{dz} \right) \Lambda$$

Comparando com a Lei de Newton da viscosidade, o coeficiente de viscosidade ou viscosidade é dada por:

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \bar{C} \Lambda$$

Usando as expressões para o livre percurso médio e velocidade translacional média, derivadas anteriormente, obtemos:

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

ou

$$\eta = \frac{2}{3\pi d^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2}$$

Esta equação mostra que a viscosidade de um gás diluído de esferas rígidas é independente da pressão (comprovado por Maxwell!) e que é proporcional a $T^{1/2}$. Este foi um dos resultados mais importantes para comprovar a teoria cinética de gases!

Para a condutividade térmica e coeficiente de difusão é possível também utilizar a teoria cinética de gases para prever o seu valor para um gás de esferas rígidas. Os resultados obtidos são:

$$\lambda = \frac{4}{3} \frac{C_V}{\pi d^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

Repare-se que tal como para a viscosidade a condutividade de um gás de esferas rígidas não depende da pressão, ou densidade numérica, do gás.

Para o coeficiente de difusão a expressão obtida é:

$$D = \frac{2}{3n} \frac{1}{\pi d^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

Aqui, contrariamente às outras propriedades, verifica-se que o coeficiente de difusão depende da densidade numérica, n .

9. Conclusão

A teoria cinética de gases permite, a partir de um modelo simples de esferas rígidas, obter valores quantitativos para as propriedades termodinâmicas e de transporte dos gases. Veremos mais tarde que pode ser igualmente aplicada ao estudo da cinética de reacções químicas simples. O assunto foi apresentado de forma elementar, pelo que se recomenda a leitura de outros textos, mas é suficiente para dar uma visão molecular do comportamento dos gases. O seu principal interesse reside no facto de esta teoria constituir um belo exemplo de como se constrói um modelo em Ciência: o modelo é proposto, expresso quantitativamente e finalmente comparado com a experiência. Um dos grandes sucessos foi, como vimos, permitir descrever o comportamento de gases diluídos.

10. Problemas

1. Calcular o valor da velocidade média das moléculas de H_2 , He, H_2O , N_2 , O_2 , CO_2 , Cl_2 , HI e Hg, a 298 K e a 1000 K. Comentar.
2. Calcular o número de colisões de uma molécula de árgon ($d = 3.64 \times 10^{-10}$ m) a 500 K e 0.1 MPa, e o número total de colisões no gás, por unidade de tempo.
3. Calcular a pressão para a qual o livre percurso médio do árgon, a 25 °C é comparável ao diâmetro de um recipiente esférico com volume de 1 litro. Considerar $\sigma = 0.36 \text{ nm}^2$.
4. No estudo de processos fotoquímicos que ocorrem na atmosfera a grandes altitudes, precisamos de conhecer a frequência de colisão das moléculas. A uma altitude de 20 km a temperatura é de 217 K e a pressão é 0.05 atm. Qual é o livre percurso médio das moléculas de N_2 ? Tomar $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2$.
5. Calcular o número de colisões por segundo de moléculas de N_2 à altitude de 20 km.
6. A evolução de poluentes na atmosfera é provocada pela tendência natural das moléculas a espalharem-se. Este processo depende da distância que podem percorrer sem colisões. Calcular o livre percurso médio de moléculas diatómicas no ar, usando $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2$, a 25 °C e (i) 10 bar, (ii) 103 kPa e (iii) 1 Pa.
7. Usar a distribuição de velocidades de Maxwell para estimar a fracção de moléculas de azoto a 500 K que têm velocidades compreendidas entre 290 e 300 ms^{-1} .
8. Calcular o diâmetro molecular do N_2 sabendo que a sua viscosidade a 298 K e a 0.1 MPa é 19 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$.
9. Calcular
 - (a) A velocidade média dos átomos de césio originados por aquecimento de uma amostra de césio a 500 °C num forno, e colimados por um orifício estreito- feixe molecular

- (b) O livre percurso médio dos átomos de césio, sabendo que a 500 °C a pressão de vapor é 80 mmHg e que $\pi d^2 = 9.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2$.
- (c) O número de colisões por segundo entre todos os átomos de césio dentro de um forno de volume $V = 50 \text{ cm}^3$.

10. Calcular a velocidade média, a velocidade mais provável e a raiz quadrada do valor quadrático médio da velocidade das moléculas de O_2 e benzeno a 60 °C e 300 °C. Comentar os resultados obtidos.

11. A viscosidade do CO_2 a 1 atm varia com a temperatura de acordo com a seguinte tabela:

T/°C	0	490	850
$\eta/\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	13.9	33.0	43.6

- (a) Verificar se a lei de variação da viscosidade com a temperatura, dada pela teoria cinética dos gases elementar se verifica.
- (b) Calcular o diâmetro molecular do CO_2

12. Explicar como varia o livre percurso médio de uma amostra de um gás, com a temperatura, num recipiente a volume constante.

13. O conhecimento da função de distribuição de velocidades permite calcular qualquer tipo de velocidade média. Obter a expressão que permite calcular a raiz quadrada da velocidade quadrática média, sabendo que:

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} = \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$$

14. Um meteoro atinge um veículo espacial de 3 m^3 de volume e causa-lhe um orifício de 1 mm de raio. Se a pressão interior de O_2 no momento do choque for 0.8 atm, calcular o tempo que leva para a pressão reduzir para 0.7 atm.

11. Bibliografia

Este pequeno texto foi fundamentalmente baseado nas seguintes referências:

Azevedo, E.G., *Termodinâmica Aplicada*, 2ª ed., Escolar Editora, Lisboa, 2000

Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, 4th ed., Oxford University Press, Oxford, 1990

Levine, I.N., *Physical Chemistry*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1995

Nieto de Castro, C.A., *Introdução à Teoria Cinética de Gases*, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1997

Wedler, G., *Manual de Química Física*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2001

12. Índice

1. Introdução	3
2. O Modelo da Teoria Cinética dos Gases	3
3. O Comportamento Molecular dos Gases – Pressão de um Gás	4
4. Energia Cinética e Temperatura	6
5. Lei de Distribuição das Velocidades Moleculares	8
6. A efusão	12
7. As colisões moleculares	14
8. As propriedades de Transporte	16
9. Conclusão	21
10. Problemas	22
11. Bibliografia	24