

# Movimentos de moléculas nos gases

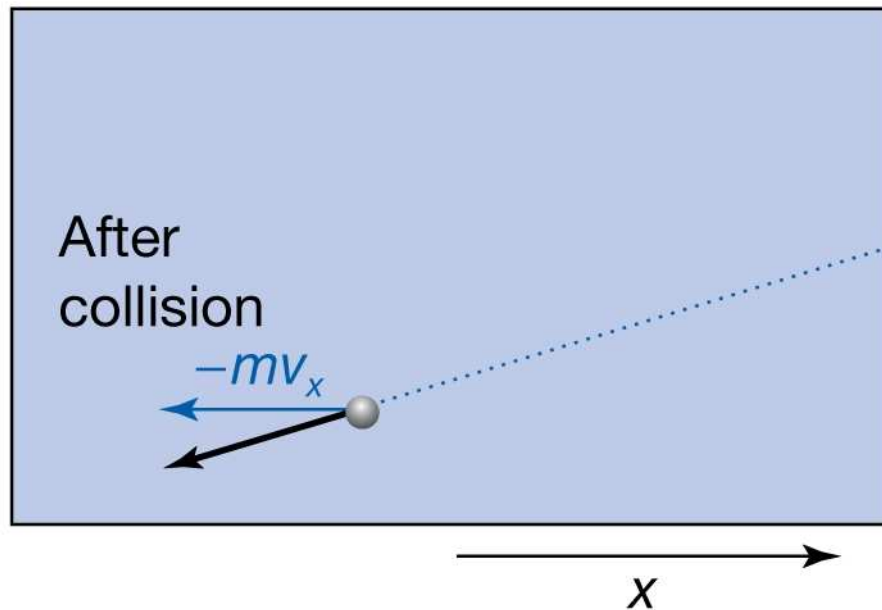
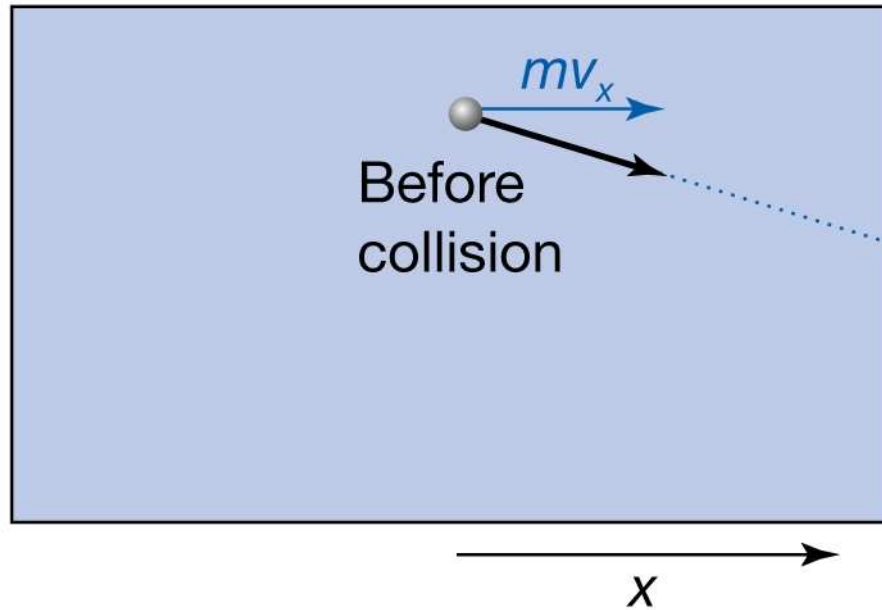
- O modelo cinético dos gases
- Colisões com paredes e superfícies
- A velocidade de efusão
- Propriedades de transporte em um gás perfeito.

# Modelo cinético dos gases

- A energia do gás é a energia cinética das suas moléculas
- Hipóteses:
  - O gás é constituído por moléculas de massa  $m$  em movimento aleatório incessante
  - O tamanho das moléculas é desprezível: diâmetros moleculares  $\ll$  distância média percorrida pelas moléculas entre duas colisões sucessivas
  - Moléculas só interagem quando se contactam, isto é, quando colidem
    - Colisão elástica: a energia total se conserva

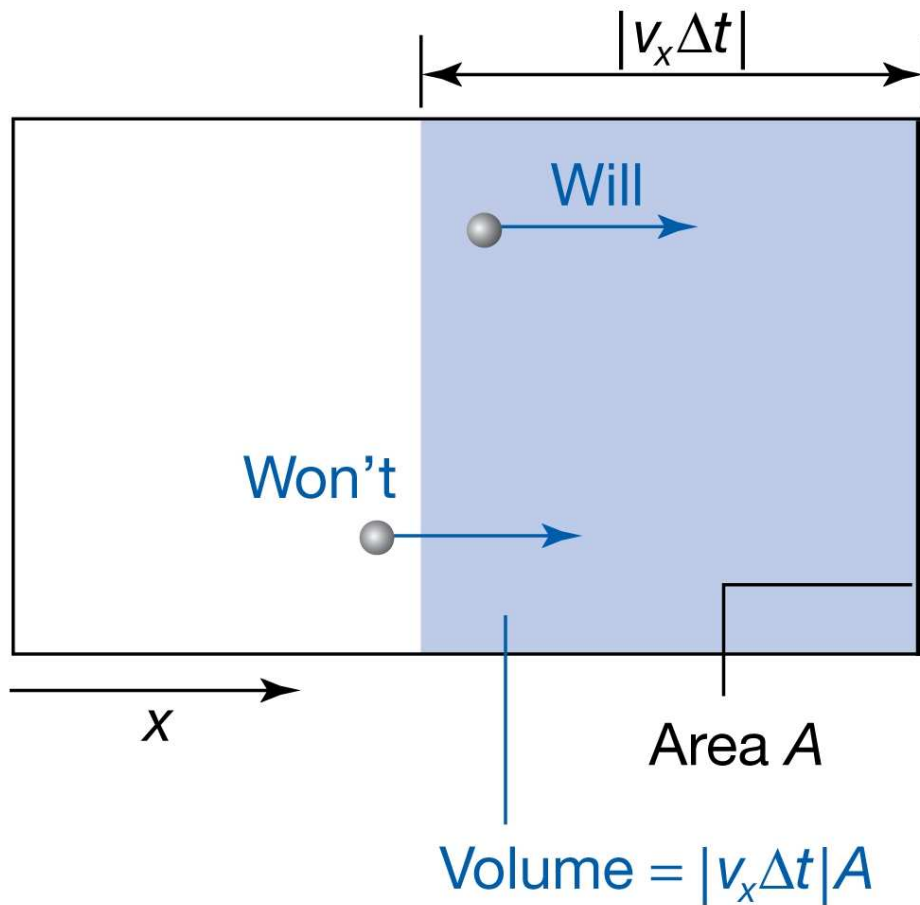
# Pressão e velocidade das moléculas

- $pV = \frac{1}{3} nMc^2$  onde  $c^2 = \langle v^2 \rangle$ 
  - $c^2 = 3RT/M$
  - $c$  é de ordem de grandeza da velocidade do som no ar ( $340 \text{ m s}^{-1}$ )
- A pressão de um gás contido em um volume constante depende do número de moles, da massa molar e da velocidade das moléculas



Transferência de momento  
em uma colisão elástica

- Com outras moléculas
- Com as paredes =  $2mv_x$

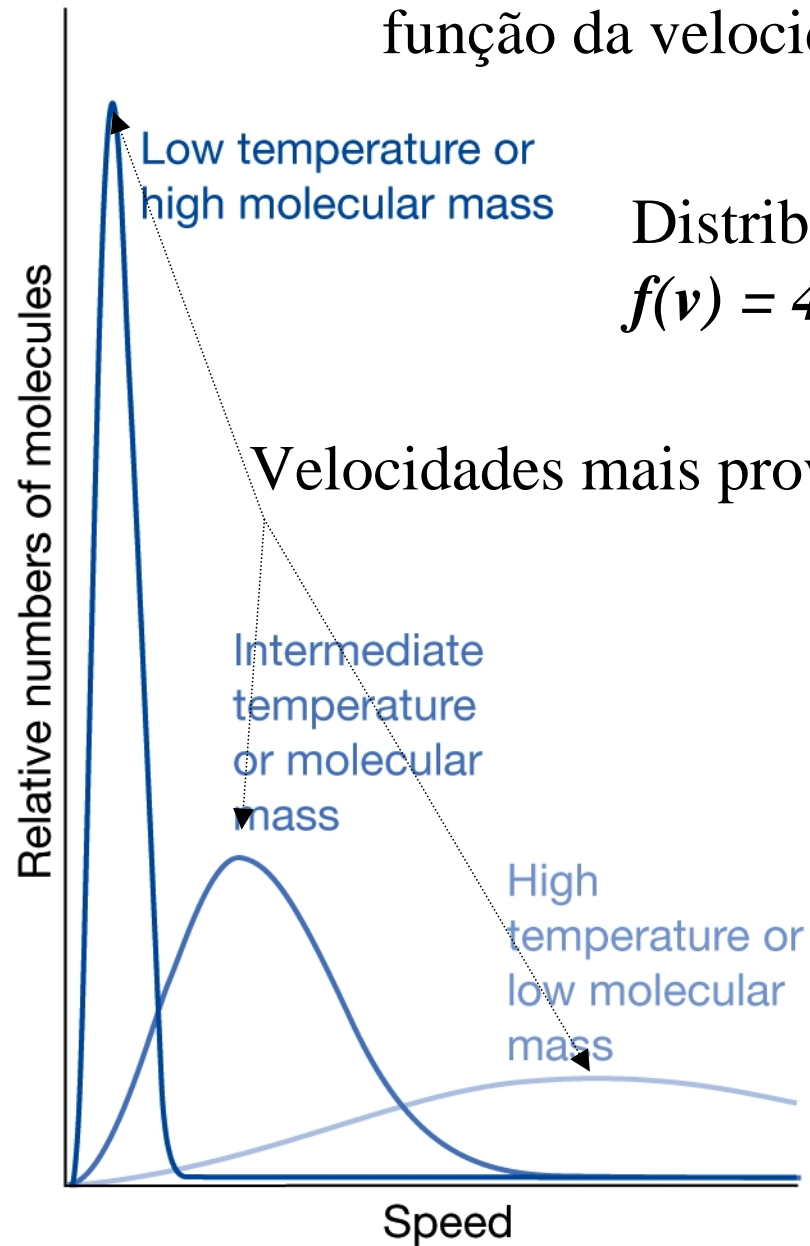


As moléculas no volume  $v_x A \Delta t$  poderão colidir, em um  $\Delta t$ . Sendo  $n$  mols por unidade de volume, o número de moléculas colidindo é:

$$\frac{1}{2} n N_A A v_x \Delta t / V$$

- Variação total na quantidade de movimento =  $(\frac{1}{2} n N_A A v_x \Delta t / V) 2 m v_x = n M v_x^2 A \Delta t / V$
- Força é a taxa de variação na quantidade de movimento =  $n M v_x^2 A / V$
- Pressão é força por unidade de área =  $n M v_x^2 / V$  ; como  $v_x$  varia, usa-se a média  $\langle v_x^2 \rangle$
- $pV = n M \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} n M c^2$  onde  $c$  é a raiz quadrada da velocidade média quadrática

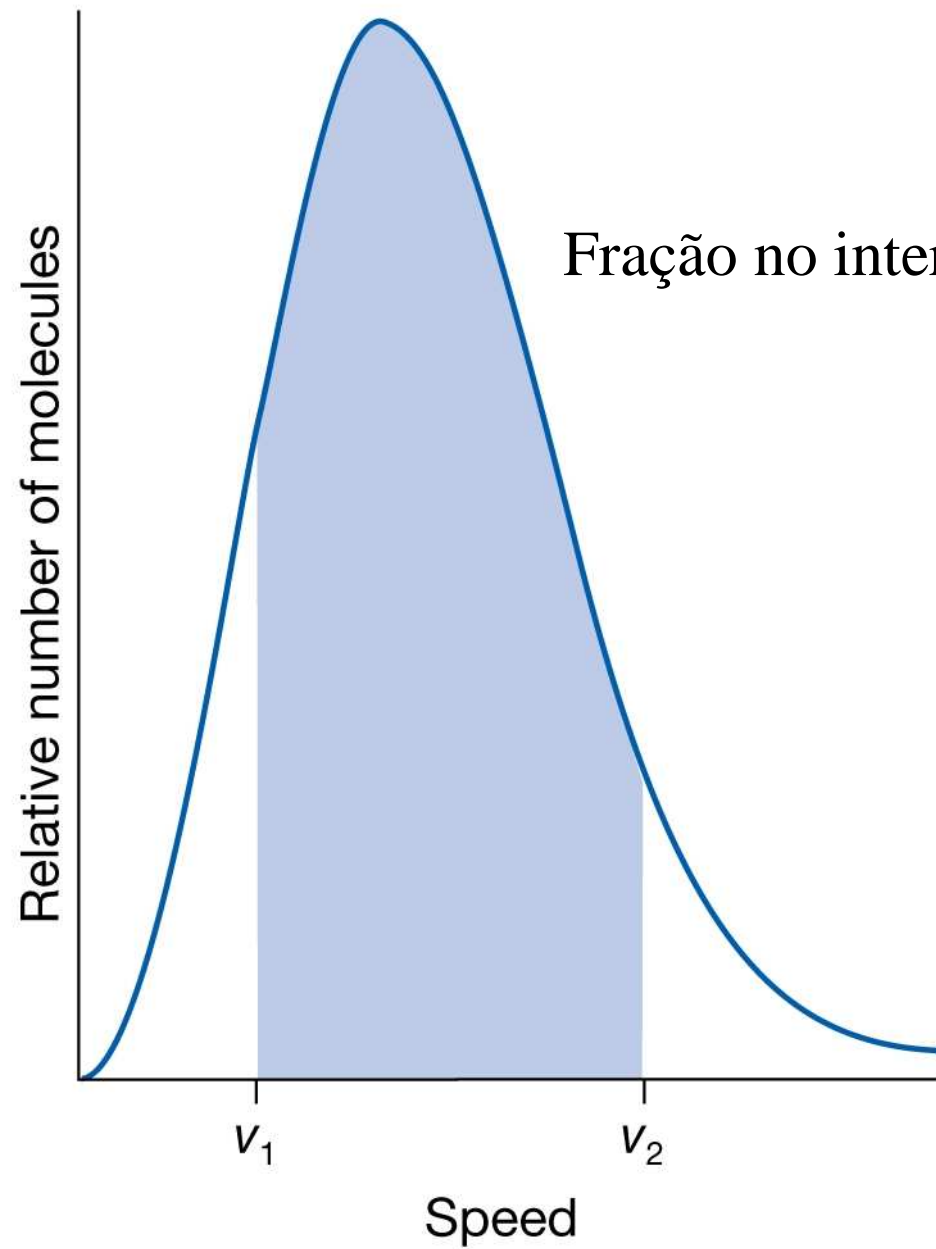
# Distribuição de velocidades de moléculas em função da velocidade média



Distribuição de Maxwell:

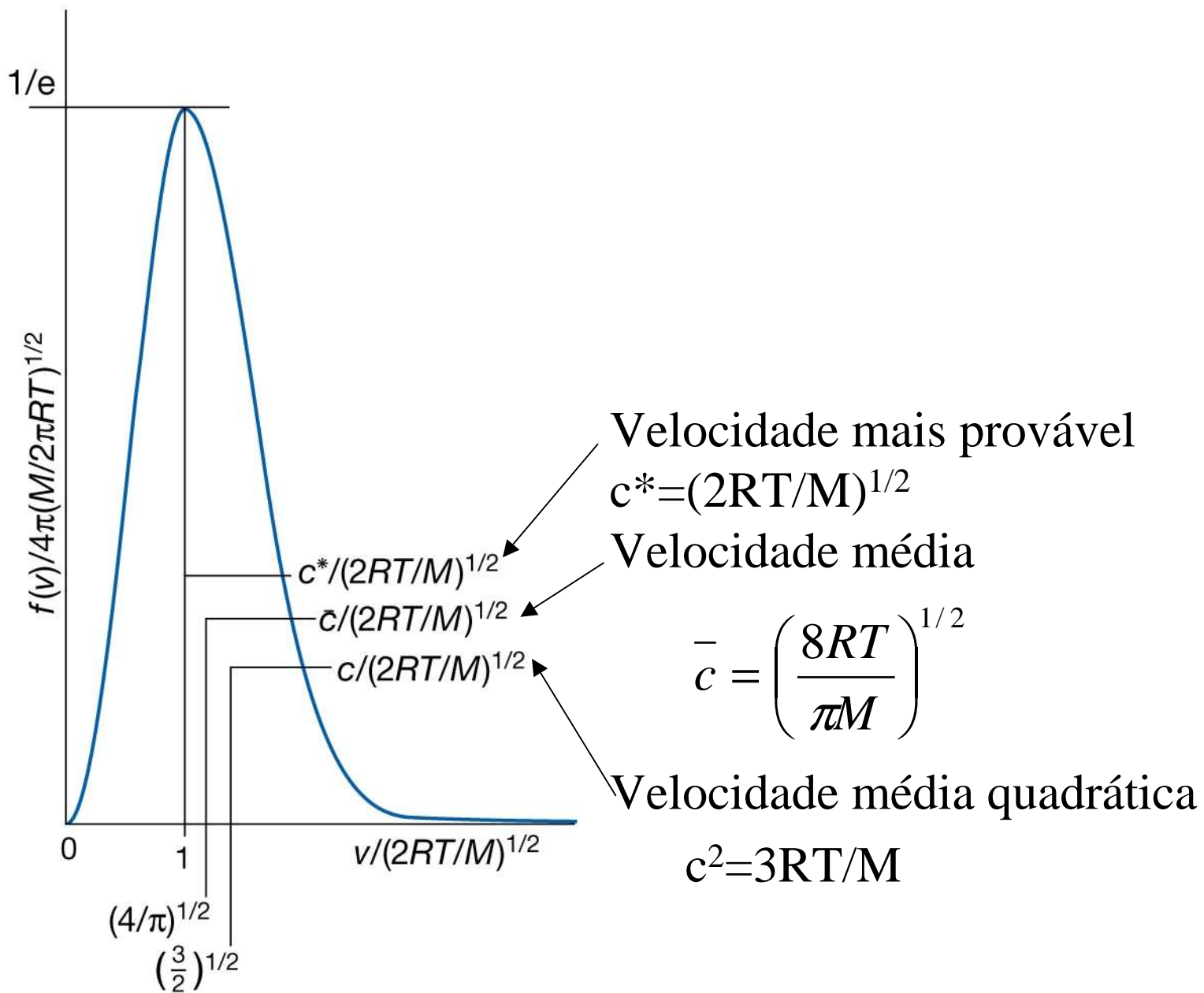
$$f(v) = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}/(v^2 \exp(-Mv^2/2RT))$$

Velocidades mais prováveis



Fração no intervalo de  $v_1$  a  $v_2 = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$



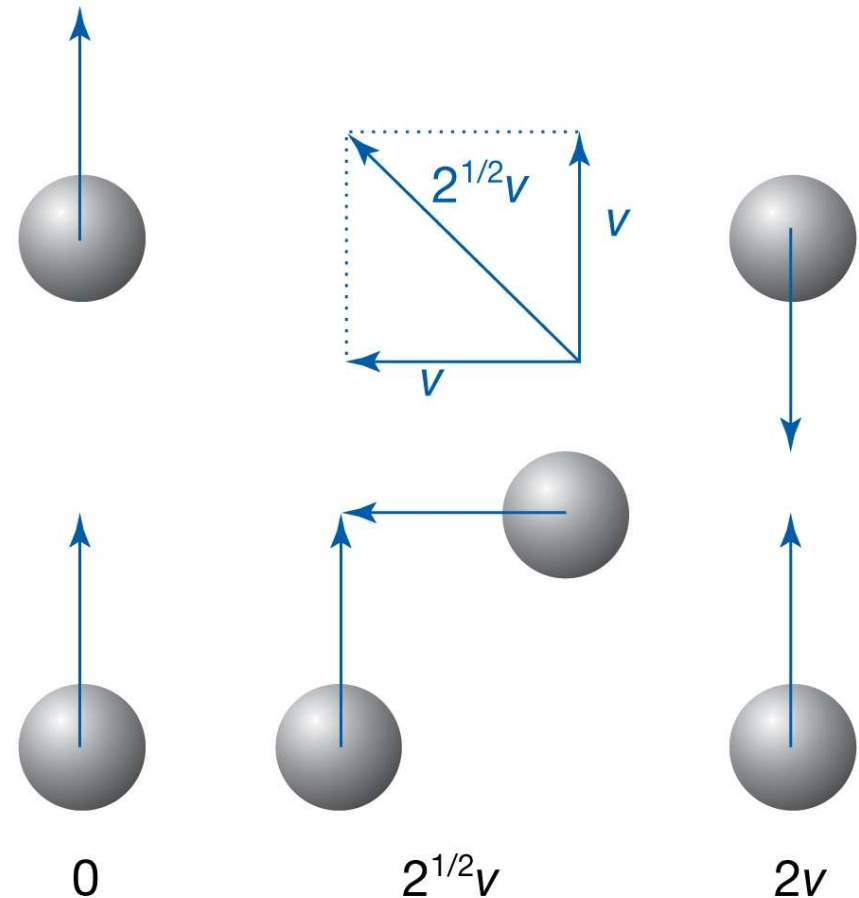


- Velocidade relativa média:

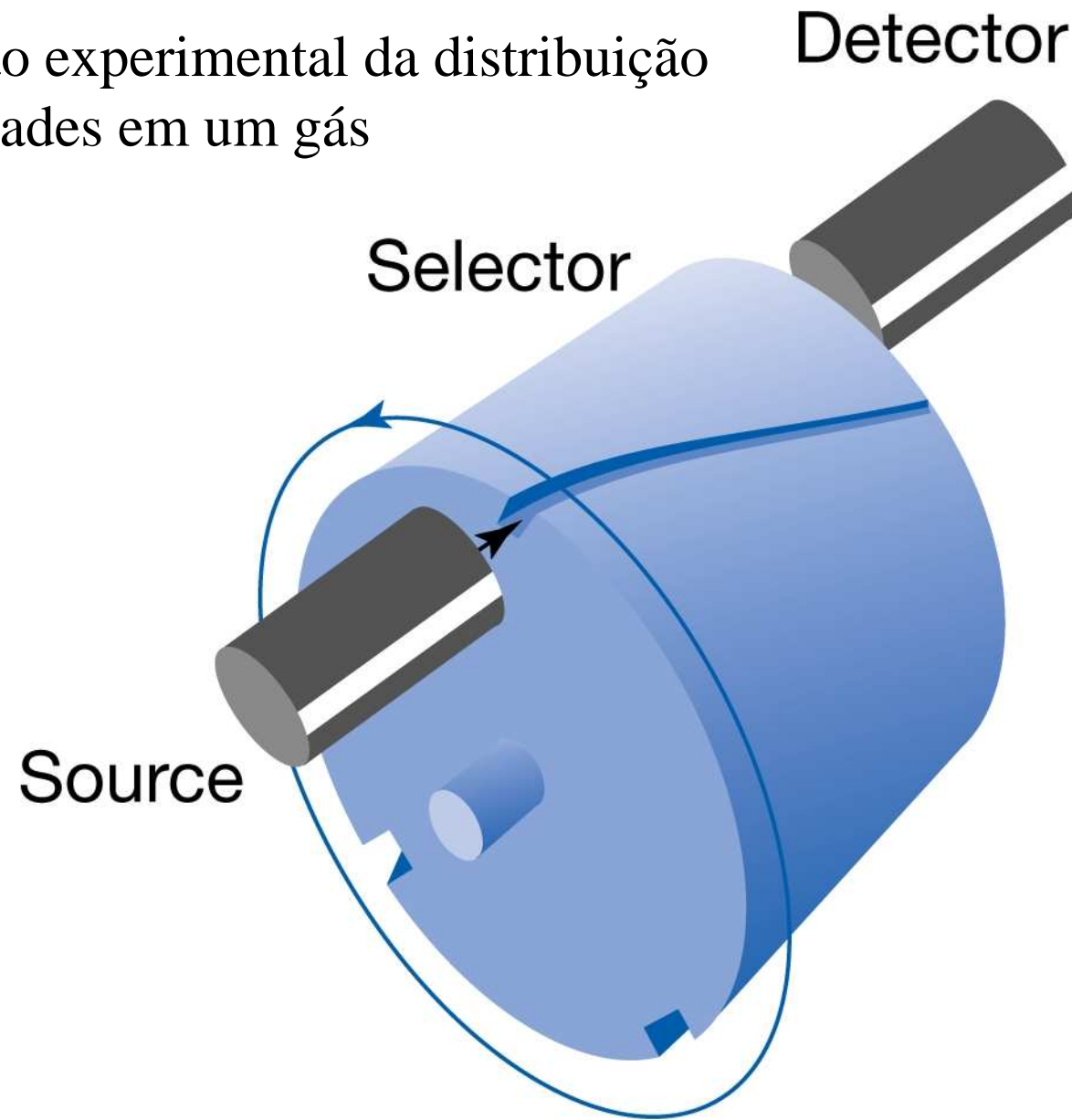
$$\overline{c_{rel}} = 2^{1/2} \overline{c}$$

- É a grandeza mais importante para a ocorrência (ou não) de reações
- Quando se trata de colisão entre duas moléculas de massas diferentes, usa-se

$\mu = (m_A m_B) / (m_A + m_B)$  que é chamada de *massa reduzida*



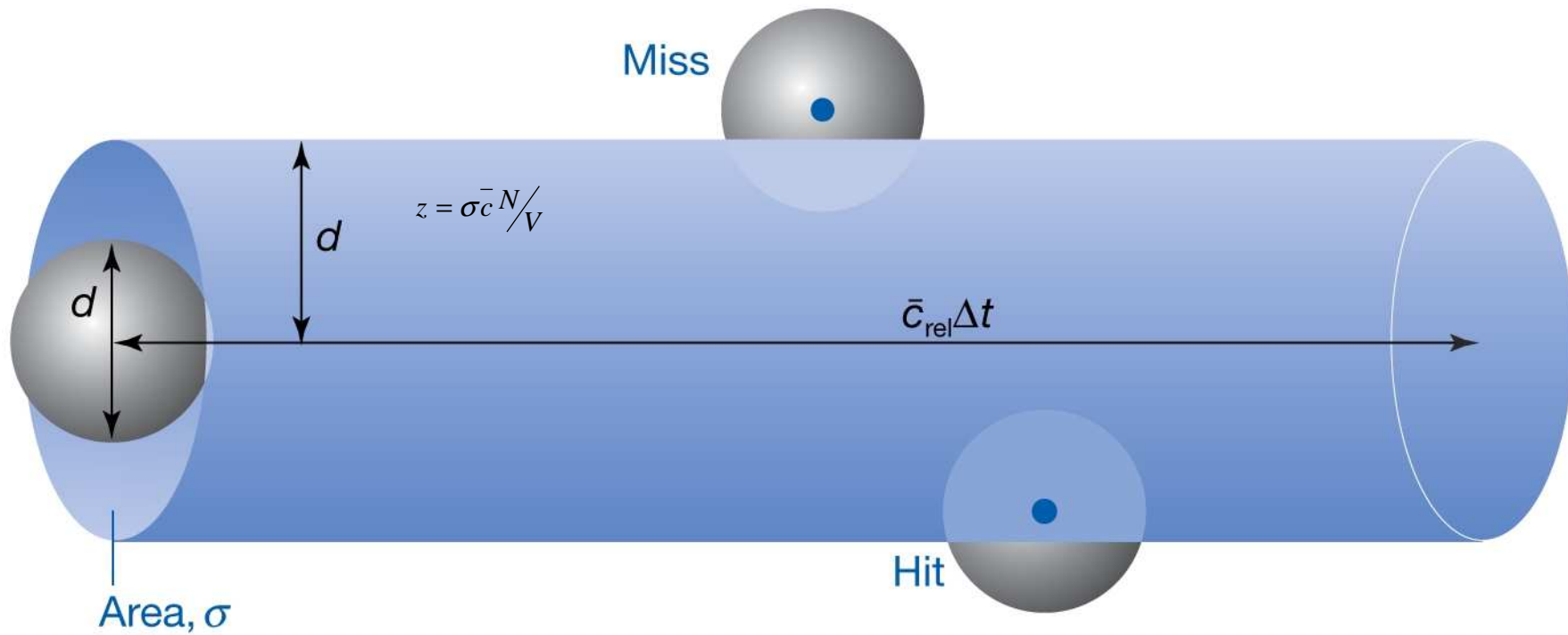
Verificação experimental da distribuição  
de velocidades em um gás



# Frequência de colisões

$$z = \sigma \bar{c}^{N/V}$$

$$z = \sigma \bar{c}_{rel} p / kT$$



# Caminho livre médio

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z} = \frac{kT}{2^{1/2} \sigma p}$$

É a distância percorrida por uma molécula entre duas colisões  
No nitrogênio gasoso a 1 atm e 300K, vale 70 nm ou 1000  
diâmetros moleculares

# Colisões com as paredes e com superfícies

- Velocidade de contaminação de uma superfície metálica com vapores atmosféricos
- Velocidade de reações catalíticas heterogêneas
- Velocidade de absorção de um gás em um líquido.

# Colisões com a parede

- Em um catalisador automobilístico, alguns dos gases da corrente de escape do motor devem ser eliminados: CO, NO, NO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos. Para isto, esta corrente passa sobre um catalisador ("conversor"). Entretanto, este só poderá atuar sobre as moléculas que colidam com a sua superfície.

- Número de colisões com uma superfície, por unidade de área e de tempo):

$$Z_w = p / (2\pi mkT)^{1/2}$$

- Ocorrem cerca de  $3 \times 10^{23}$  colisões de moléculas de um gás (a 1 atm, 300 K) com cada  $\text{cm}^2$  das paredes de um recipiente, por segundo.



# A velocidade de efusão

- $Z_w = p / (2\pi mkT)^{1/2}$  pode ser aplicada à solução do seguinte problema:
  - qual é a quantidade de gás que escapa de um recipiente, separado de um vácuo por uma parede que contém um furo?
  - Em um segundo, é  $Z_w$  multiplicado pela área do furo. Isto é o que se chama de *velocidade de efusão*.
  - Lei de difusão de Graham: a velocidade de efusão de um gás é proporcional ao inverso da raiz quadrada da sua massa molar.
- *Método de Knudsen* para a determinação de pressões de vapor, através da perda de massa de um recipiente contendo uma substância volátil.

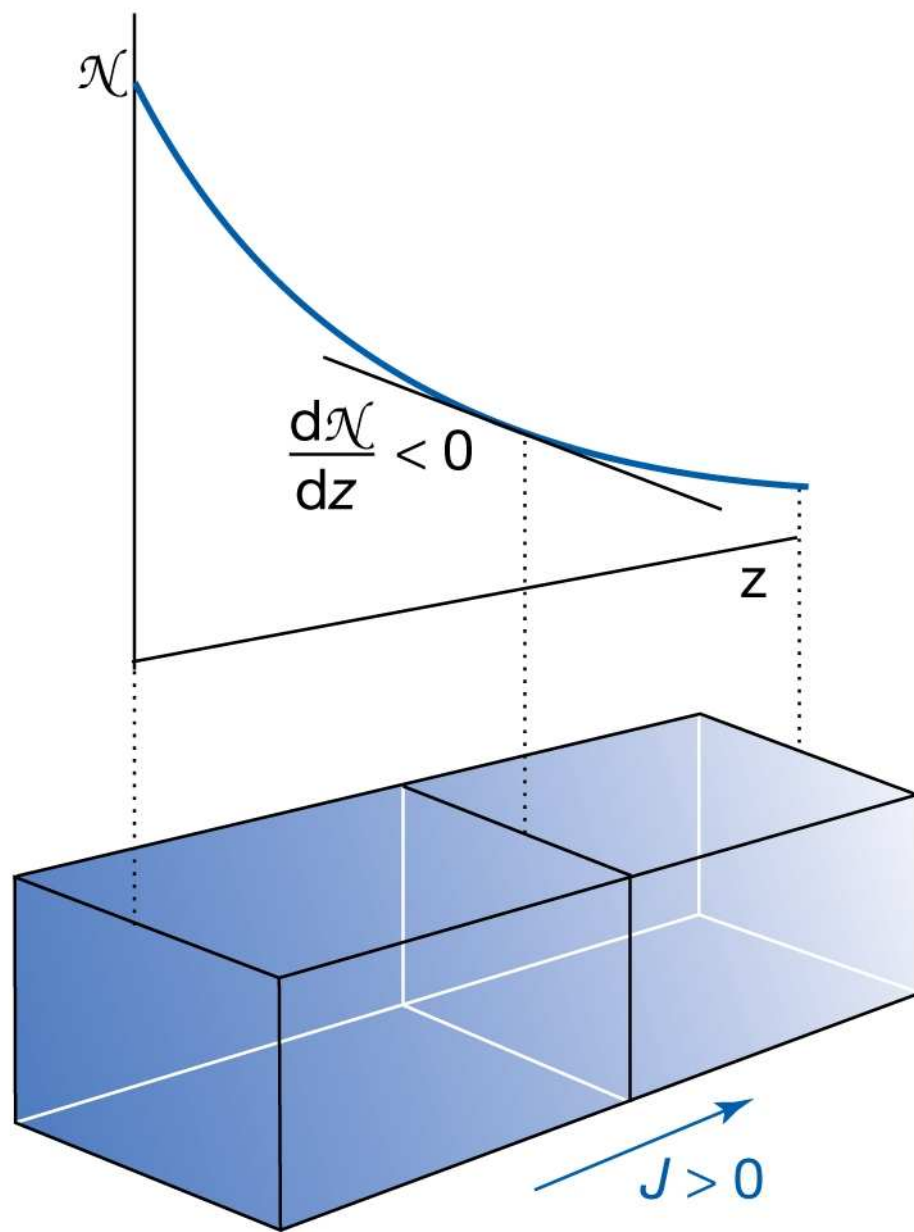
# **Propriedades de transporte: fluxo, difusão, condutividade térmica, viscosidade**

- O movimento das moléculas de um gás determina as suas propriedades de transporte, de *massa* (difusão), de *calor* (condutividade térmica) e de *quantidade de movimento* (viscosidade). Estas propriedades manifestam-se quando um sistema está fora do seu estado de equilíbrio, e caminha para ele.

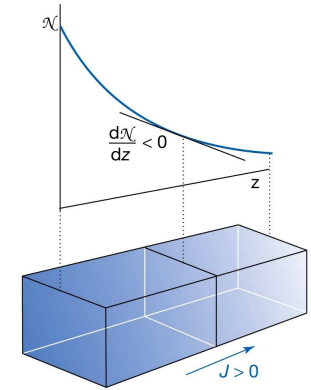
# *Fluxo*

- é a quantidade de alguma coisa, que atravessa uma unidade de área na unidade de tempo.
- Pode ser um fluxo de massa, de volume, de energia, de elétrons, etc. É medido nas unidades correspondentes por m<sup>2</sup> por segundo. Por exemplo, kg m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>.
- Leis empíricas, estabelecidas já há cerca de dois séculos, mostram que fluxos são proporcionais a gradientes de alguma grandeza.
- Fluxos de massa através de uma superfície são proporcionais aos gradientes de concentração perpendiculares àquela superfície (primeira lei de Fick):

$$J_z (\text{massa}) \propto dc/dz$$



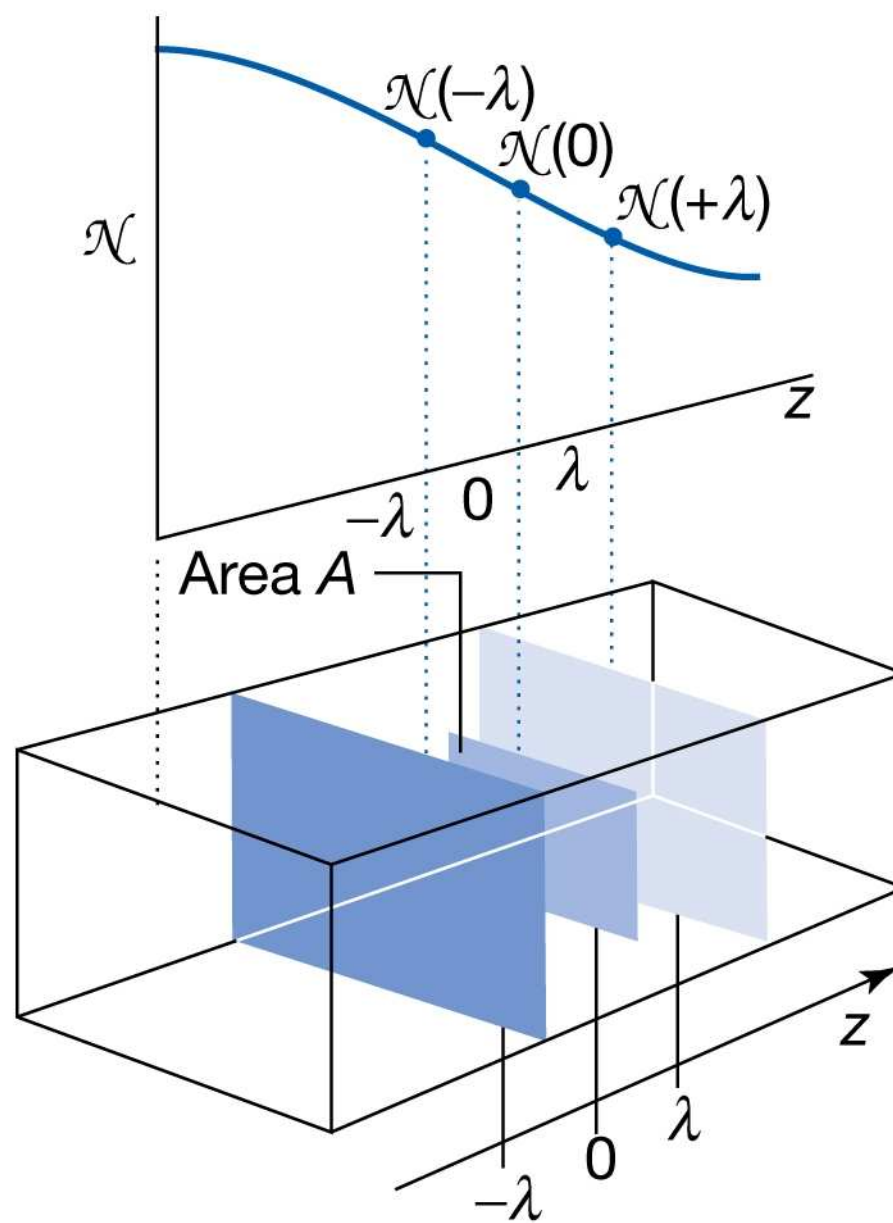
# Fluxo de massa: difusão

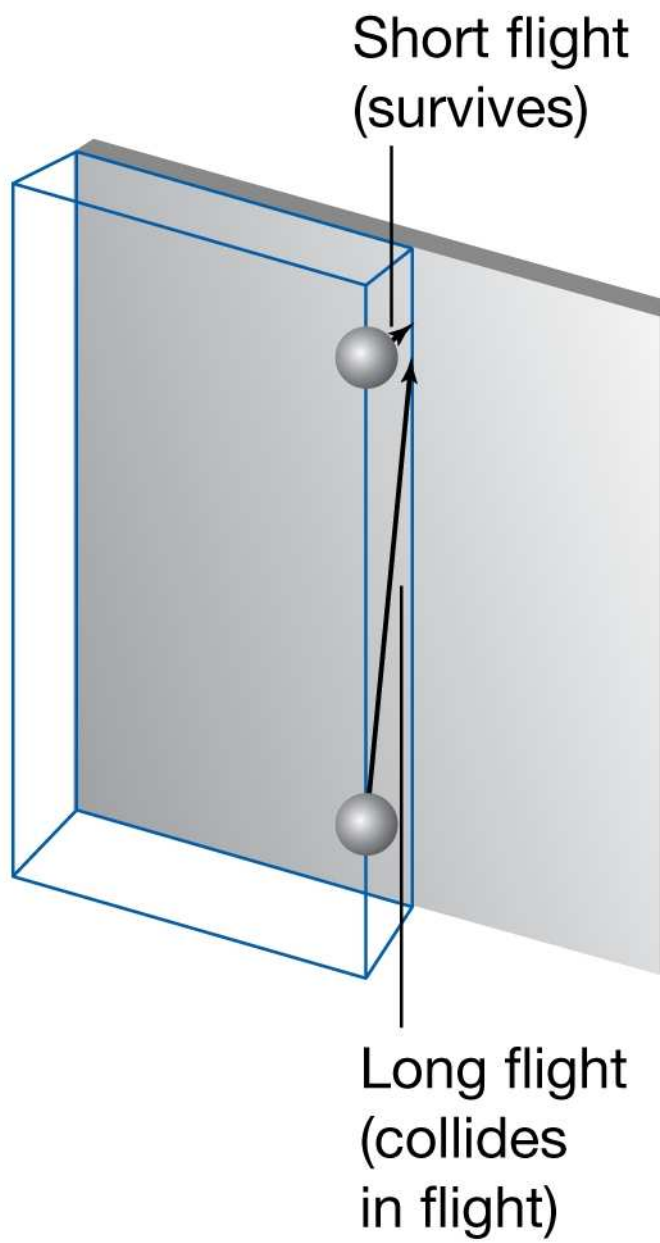


- Um fluxo de massa é um vetor cujo sentido é o da região de menor concentração. Este sentido é oposto ao do vetor gradiente. Por esta razão, o coeficiente de proporcionalidade entre os dois é negativo, chamado de  $-D$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão. Portanto, a primeira lei de Fick é:

$$J_z (\text{massa}) = -D \, dN/dz$$

- *Modelo cinético:*  $J_z = - (1/2) \lambda c (dN/dz)_o$
- *Mais rigoroso:*  $D = (1/3) \lambda c$
- Portanto,  $D$ 
  - i) diminui com o aumento de pressão do gás, porque o aumento de pressão diminui  $\lambda$ ;
  - ii) aumenta com a temperatura, porque a velocidade média aumenta com a temperatura; de fato,  $D \propto T^{1/2}$ ;
  - iii) é menor em moléculas grandes que em moléculas pequenas, porque o diâmetro de colisão das grandes é maior, e o caminho livre médio é menor





# Condução térmica

- Gradiente de temperatura, em um gás: de um lado moléculas mais lentas (o lado frio) e do outro moléculas mais rápidas (o lado quente).
- As moléculas estão em contínuo movimento e, ao passarem de um para o outro lado, contribuem com as suas próprias velocidades para mudar a velocidade média na região para a qual migram.
- Moléculas rápidas contribuem para um aumento da velocidade média da região em que se acham, contribuindo portanto para o aumento da temperatura nesta região. Moléculas lentas, ao ingressarem em uma região na qual a velocidade média das moléculas é maior que a sua, esfriam-na.
- Da teoria cinética:  **$J_z$  (*energia térmica*) = -  $\kappa dT/dz$**

$$\kappa = (1/3) \lambda c C_v [A]$$

$C_v$  é o calor (ou capacidade calorífica) molar a volume constante

$[A]$  é a concentração molar do gás.

- Aplicações:
  - válvulas ou detectores *Pirani* (que medem a pressão de um gás através da medida de temperatura de um fio aquecido)
  - catarômetros, usados para detectar a presença de gases e vapores eluídos em uma coluna de um cromatógrafo a gás.



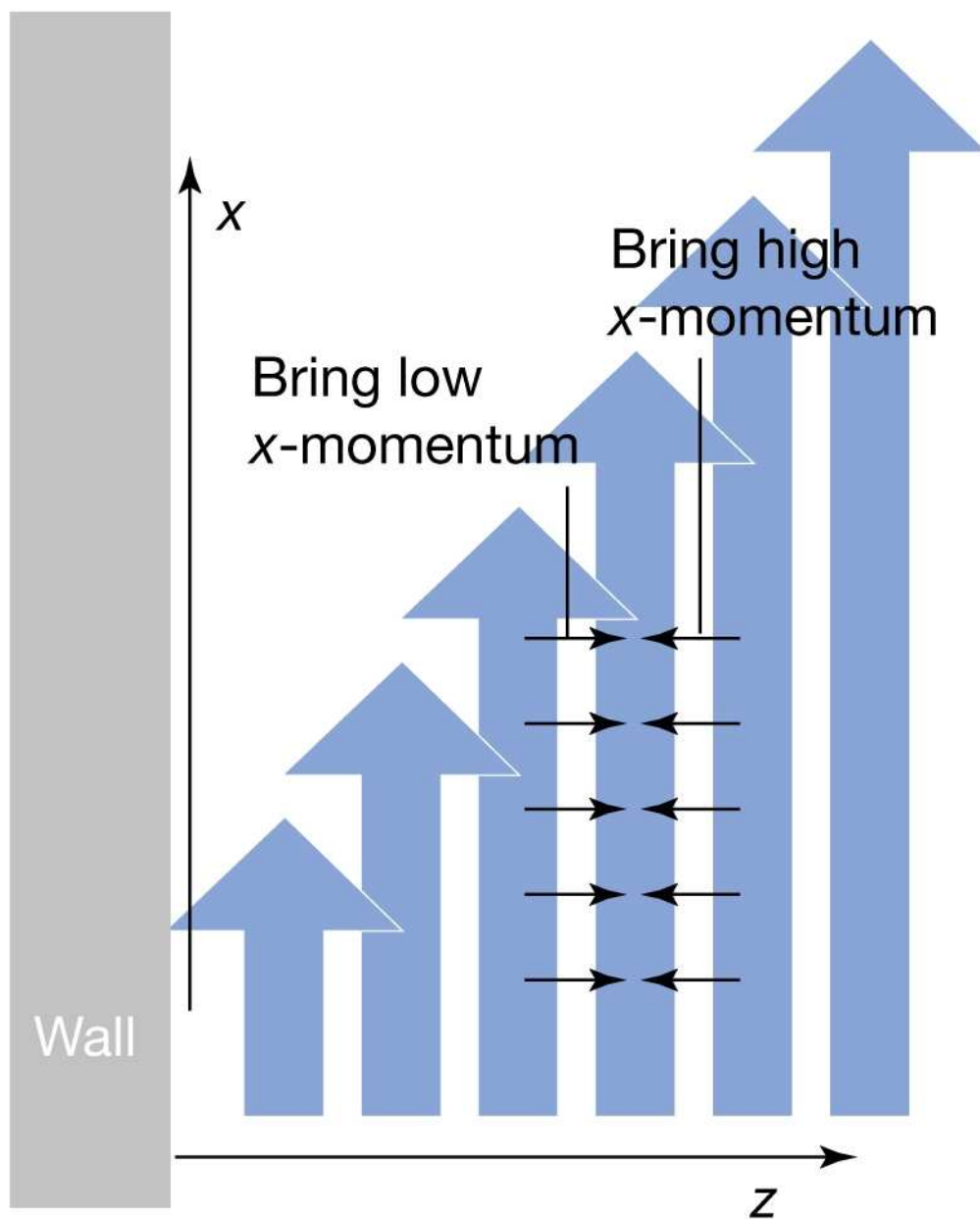
# Viscosidade

- Existe um *gradiente de velocidade*,  $dv_x/dz$ .
- Moléculas de uma camada podem saltar para camadas vizinhas, se o seu movimento tiver uma componente no eixo  $z$ .
  - Se saltarem para uma camada que escoa mais rápido do que a camada de onde vêm, irão retardar o movimento desta, e vice-versa. Há portanto um fluxo da *quantidade de movimento segundo o eixo  $x$* , que é proporcional ao gradiente de velocidade:

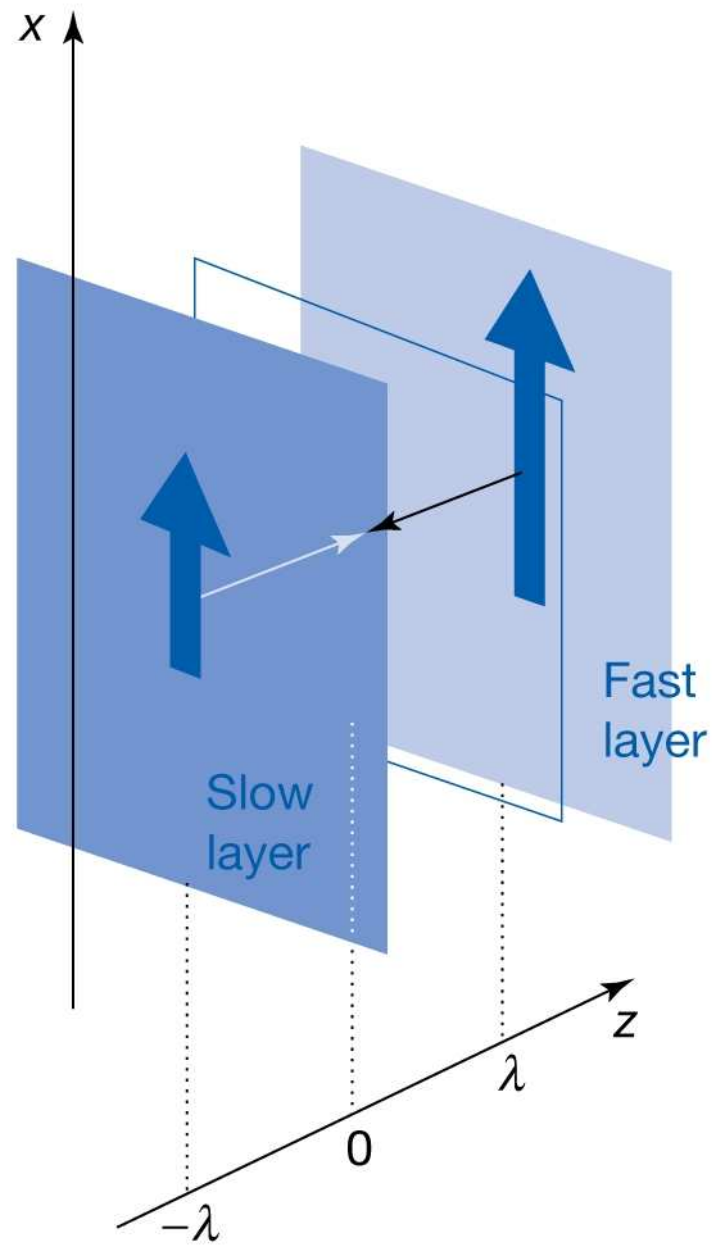
$$J_z (\text{quant. de movimento ao longo de } x) = - \eta (dv_x/dz)$$

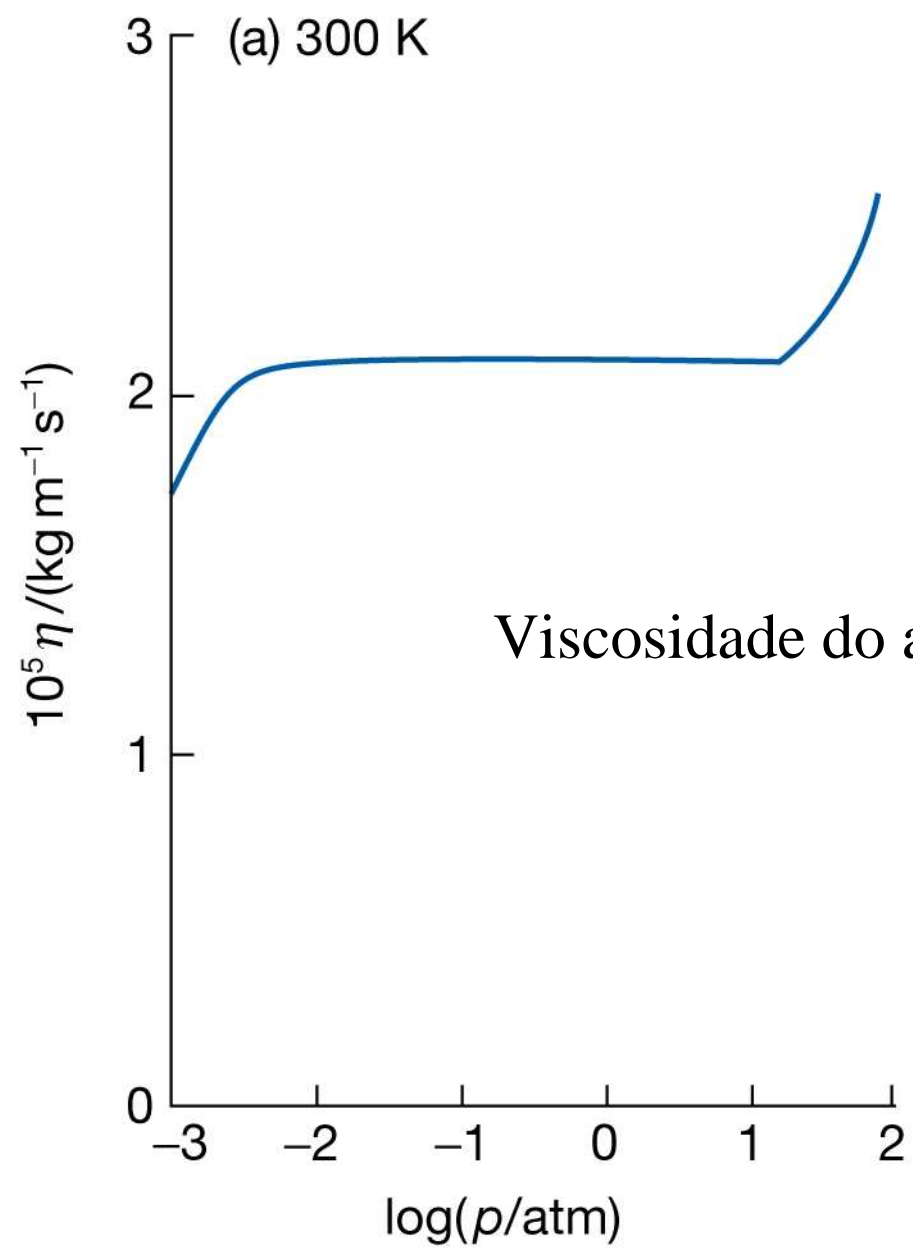
em que  $\eta$  é a viscosidade do fluido.

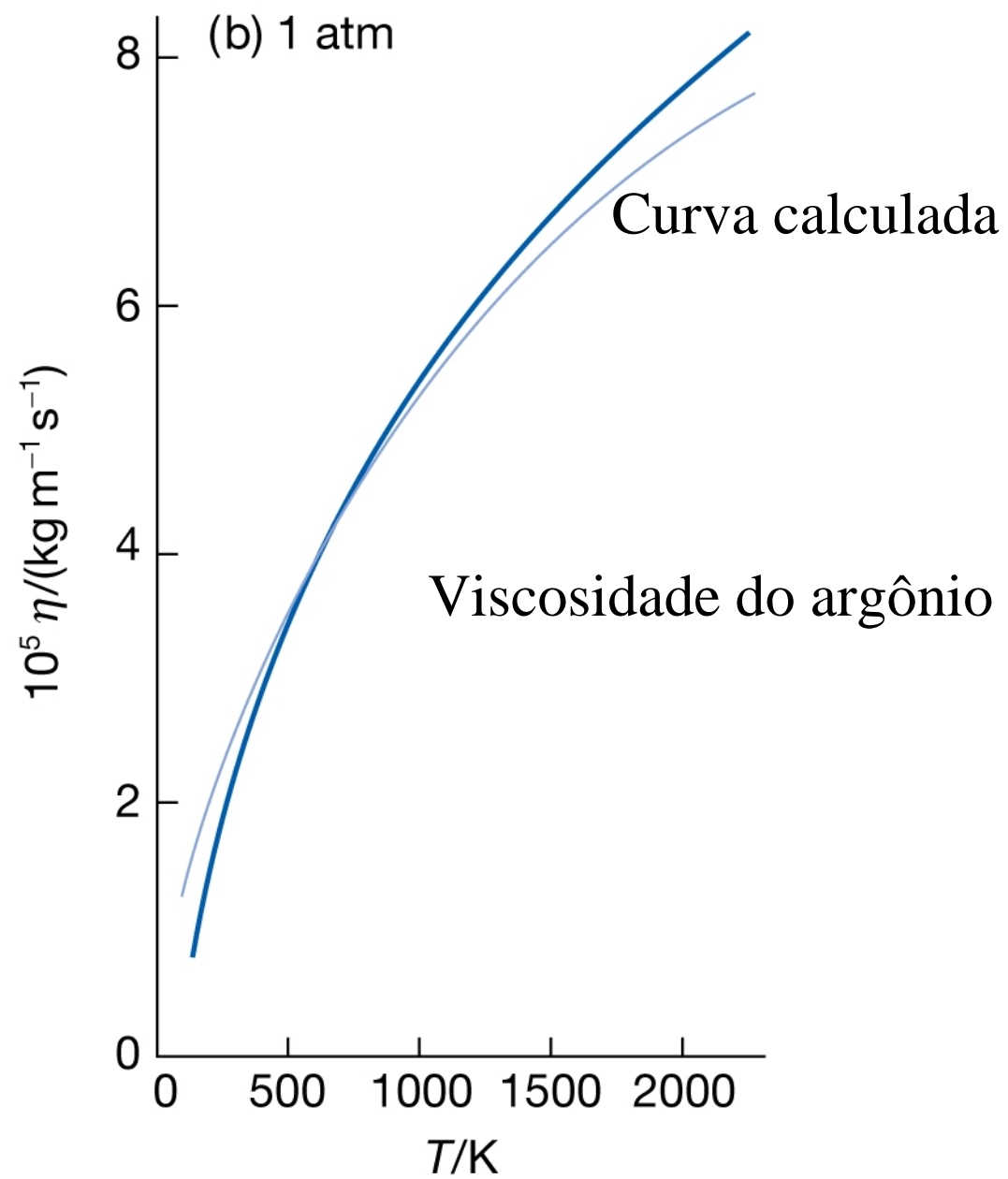
- Relação com o modelo cinético:  $\eta = (1/3) \lambda m \langle c \rangle \mathcal{N}$
- Usando esta equação, podemos concluir que **a viscosidade de um gás *independe da sua pressão, e é proporcional a  $T^{1/2}$*** . O aumento da viscosidade com a temperatura é intrigante, porque é o contrário do que se observa na maioria dos líquidos e sólidos.

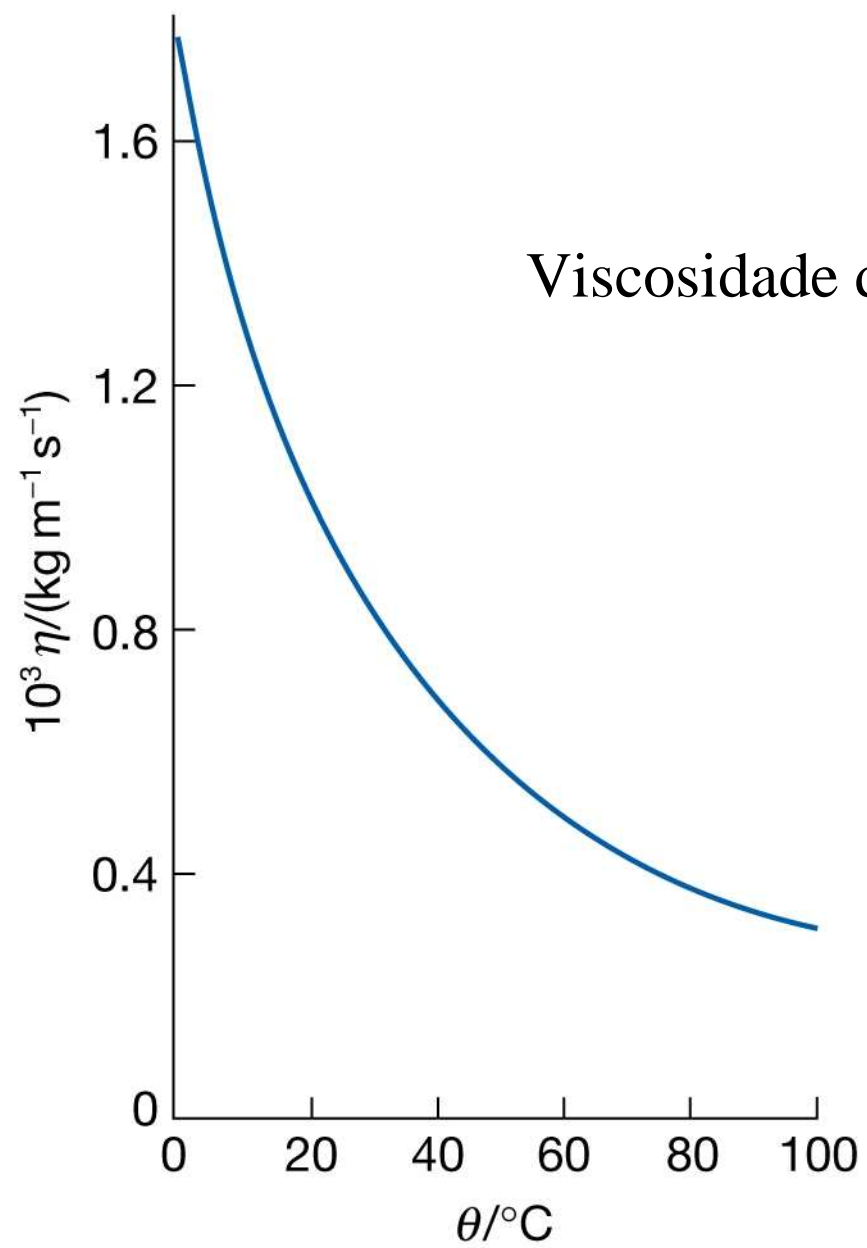


Escoamento lamelar



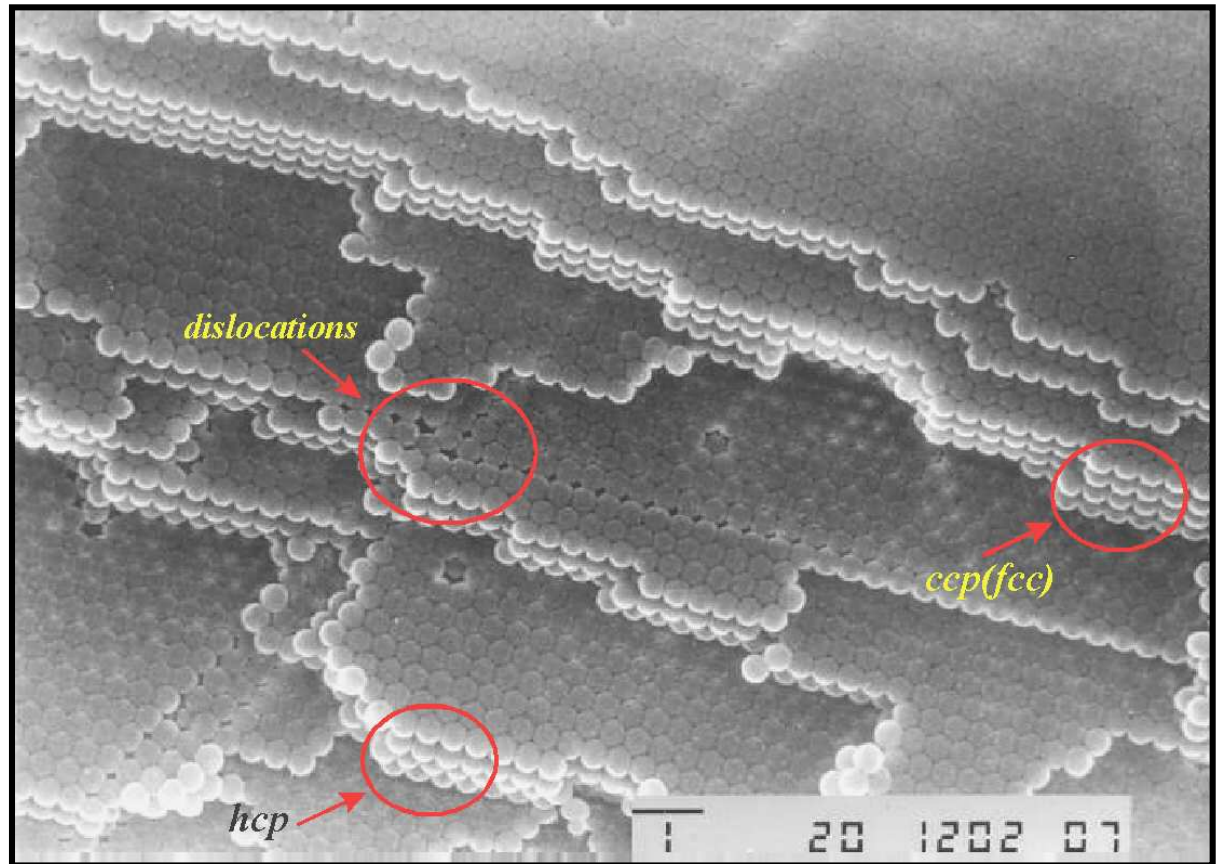






# Movimentos em sólidos

- Em sólidos cristalinos bem formados, não há difusão, praticamente.
- Difusão ocorre na presença de defeitos ou em superfícies.



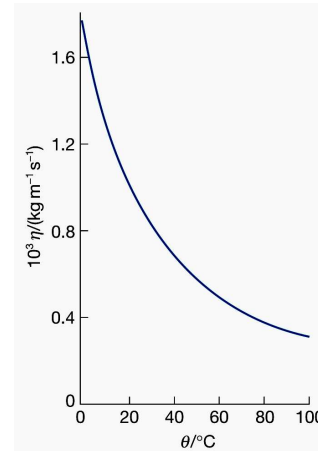
# Em sólidos não cristalinos

- Os vidros são amorfos em que o volume livre, isto é, o espaço intersticial entre as partículas constituintes, é muito pequeno. Neste caso, os coeficientes de difusão são também muito pequenos.
  - Vidros são resistentes à contaminação por outras substâncias e pouco reativos. As reações só ocorrem, via de regra, na sua superfície.
- Sólidos viscoelásticos são também amorfos, mas o seu volume livre é maior do que nos vidros. Um vidro pode tornar-se viscoelástico por simples aquecimento.
- A temperatura em que um vidro transforma-se em viscoelástico é chamada de *temperatura de transição vítrea* ( $T_g$ ), e é facilmente percebida como a temperatura em que um vidro *amolece*.
- Borrachas são muito mais reativas do que os vidros correspondentes, simplesmente porque os reagentes (por exemplo, oxigênio) podem penetrar fundo no seu interior.



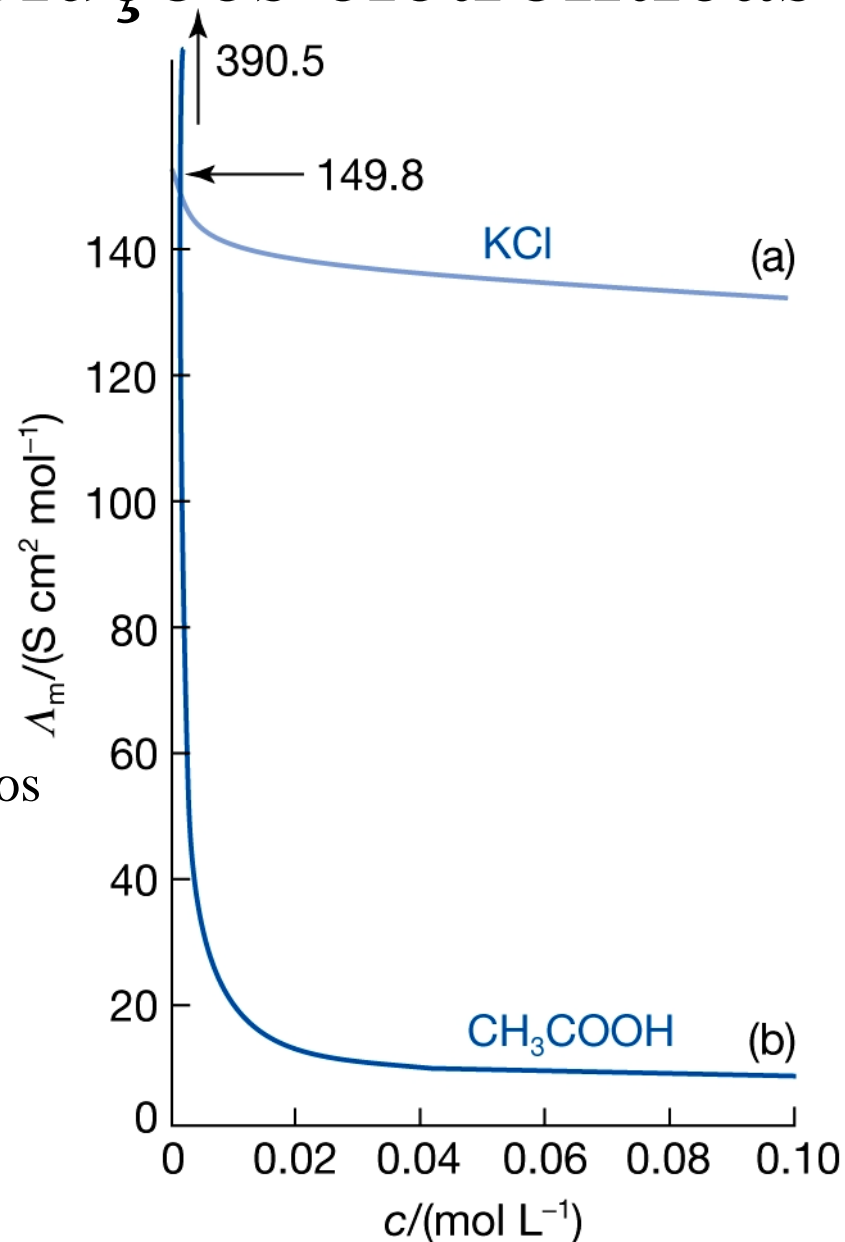
# Movimentos em líquidos

- Exame microscópico: tempos de relaxação em NMR e ESR, espalhamento de nêutrons
- Escoamento viscoso requer *energia de ativação*:  $\eta \propto \exp(E_a/RT)$ 
  - Em temperaturas baixas, a viscosidade da água diminui com o aumento na pressão.



# Condutividade das soluções eletrolíticas

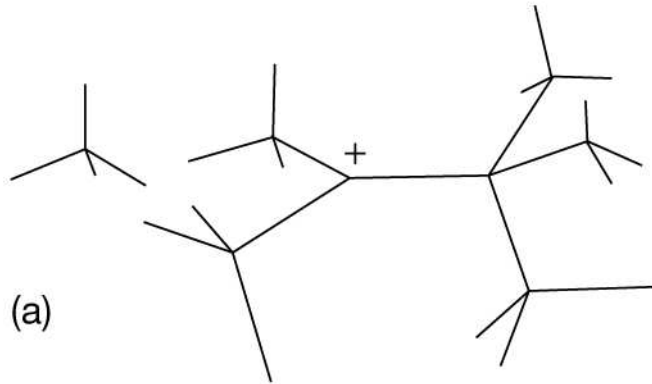
- Condutância:  $G=1/R$   
( $\Omega^{-1}$ , siemens)
- $G=\kappa A/l$  ( $\kappa$  em  $S\ m^{-1}$ )
- $\Lambda_m = \kappa/c$  (em  $S\ m^2\ mol^{-1}$ )
- Eletrólitos fortes:
  - o (Kohlrausch)  $\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - Kc^{1/2}$
  - o  $K$  depende da estequiometria,
  - o mais que da natureza dos eletrólitos
  - o  $\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$
- Eletrólitos fracos:
  - o  $\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^\circ$



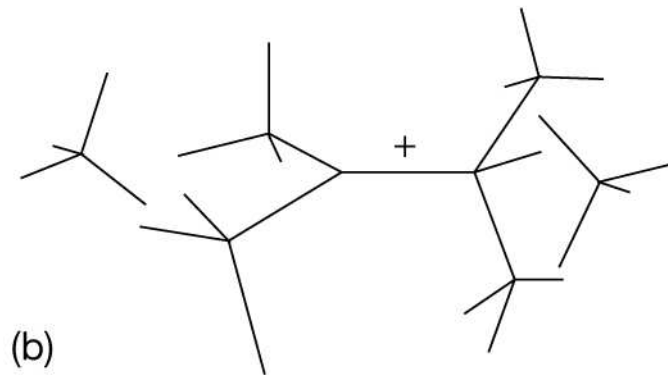
# Mobilidade dos íons

- Um íon com a carga  $ze$  sujeito a um campo  $E$  sofre uma força  $F = zeE = ze\Delta\phi/l$
- A esta força, opõe-se o atrito  $F_{atr} = fs = 6\pi\eta as$   
– *Lei de Stokes*
- Quando as duas forças se igualam,  $s = zeE/f$  e a mobilidade iônica  $u = s/E = ze/6\pi\eta a$
- $\lambda = zuF$  e  $\Lambda_m^0 = z(u_+ + u_-)F$
- As tabelas de valores de  $\lambda$  são portanto muito instrutivas, porque nos permitem avaliar a rapidez com que íons se movem, em um solvente. Por exemplo:

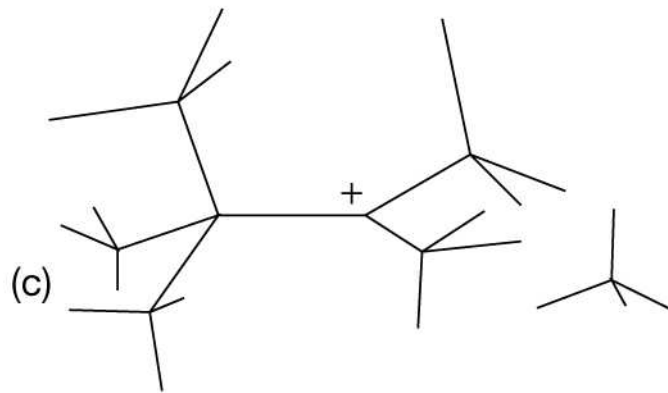
íon	H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
$\lambda/S \text{ cm}^2/\text{mol}$	349,6	73,5	38,7	199,1	76,35



Por que as condutividades iônicas de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  são muito maiores que as de outros íons?



Mecanismo de Grotthuss:  
reorganização da água



# Difusão e potencial químico

- Em um sistema em que há um gradiente de concentração, há também um gradiente de potencial químico.
- Uma substância  $i$  tende a transferir-se de uma região de potencial químico alto para outra, de potencial químico mais baixo.
- Como uma força é uma derivada de um potencial, podemos escrever a seguinte *força termodinâmica*:

$$F = - \partial \mu / \partial x$$

- Esta equação pode ser utilizada para calcular a força que atua sobre as moléculas de soluto em uma solução tal que a sua concentração aumente do topo para o fundo, caindo à metade a cada 10 cm (Atkins, ex. 24.6).
  - O resultado é  $F = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$  (para cima). Se um mol destas moléculas tiver a massa de 100 g, a força gravitacional sobre elas será de 0,98N (para baixo). Em consequência, as moléculas serão movidas para cima (Qual será a posição de equilíbrio, em que este movimento cessará?).

# A lei de Fick e a equação da difusão

$\underline{J}$  é o fluxo, ou densidade de corrente de massa, com dimensões de  $\text{kg/m}^2\text{s}$

$$\underline{J} = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$D$  é o coeficiente de difusão, com dimensões de  $\text{m}^2/\text{s}$

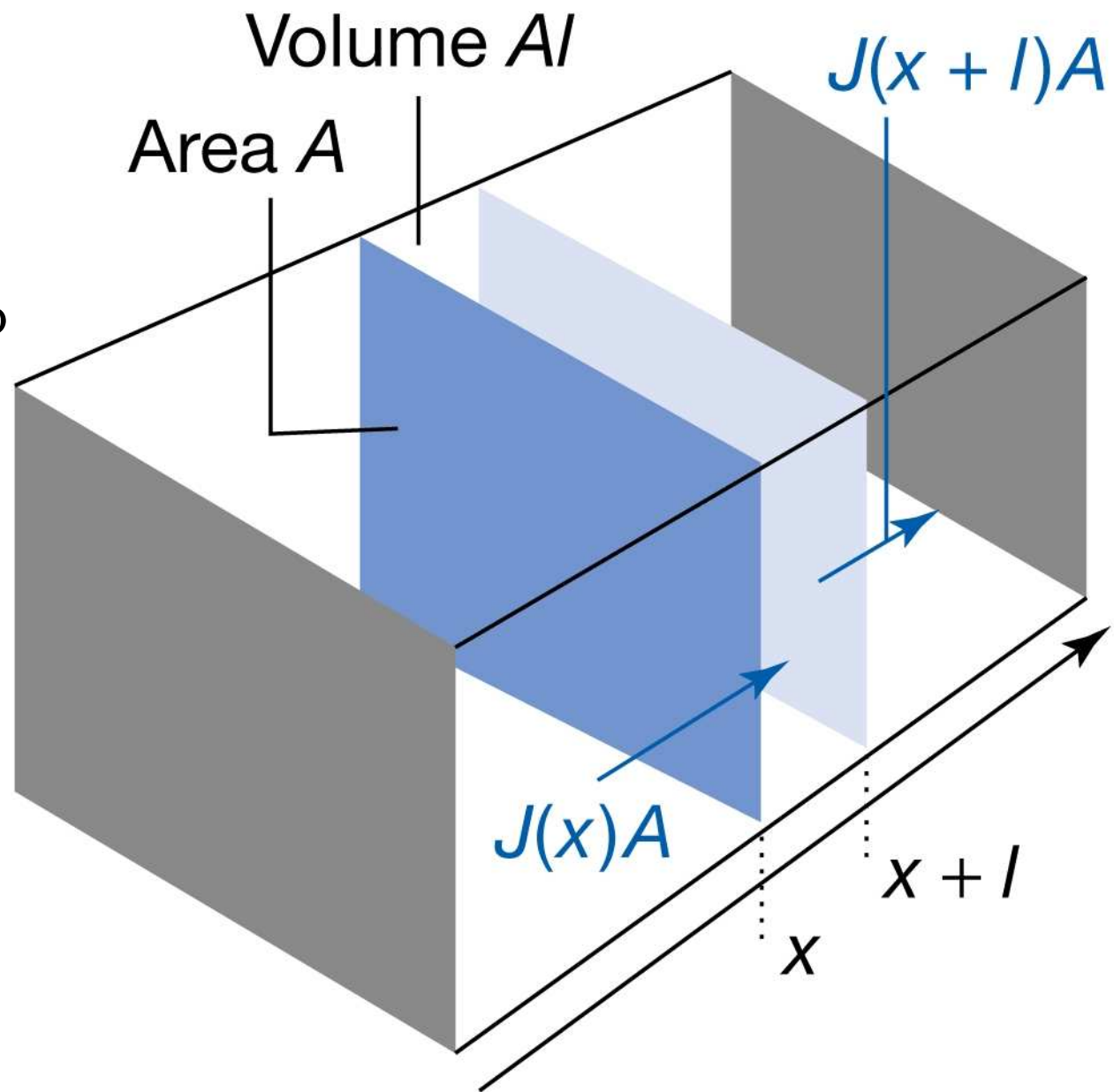
$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$x$  é a coordenada espacial normal à superfície atravessada pelas moléculas ou partículas que difundem.

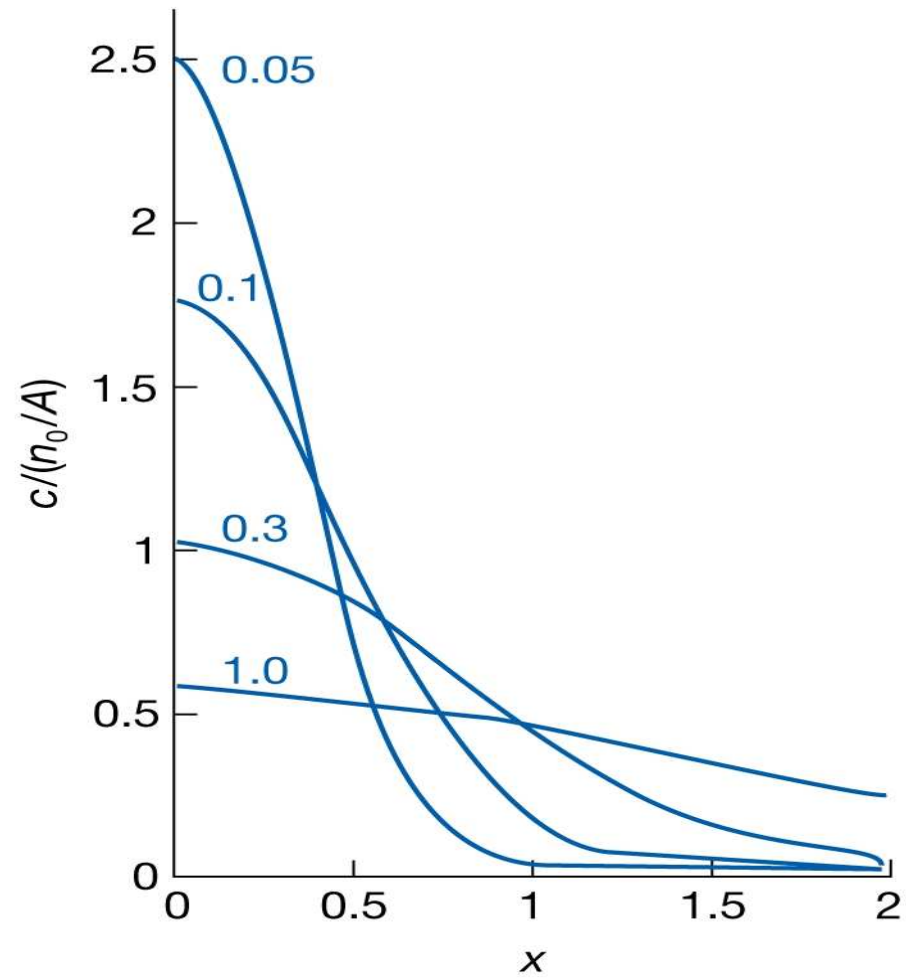
*O coeficiente de difusão é  $D$ .*

*Stokes-Einstein =  $D = kT/6\pi\eta a$*

Variação da  
concentração  
devida à difusão



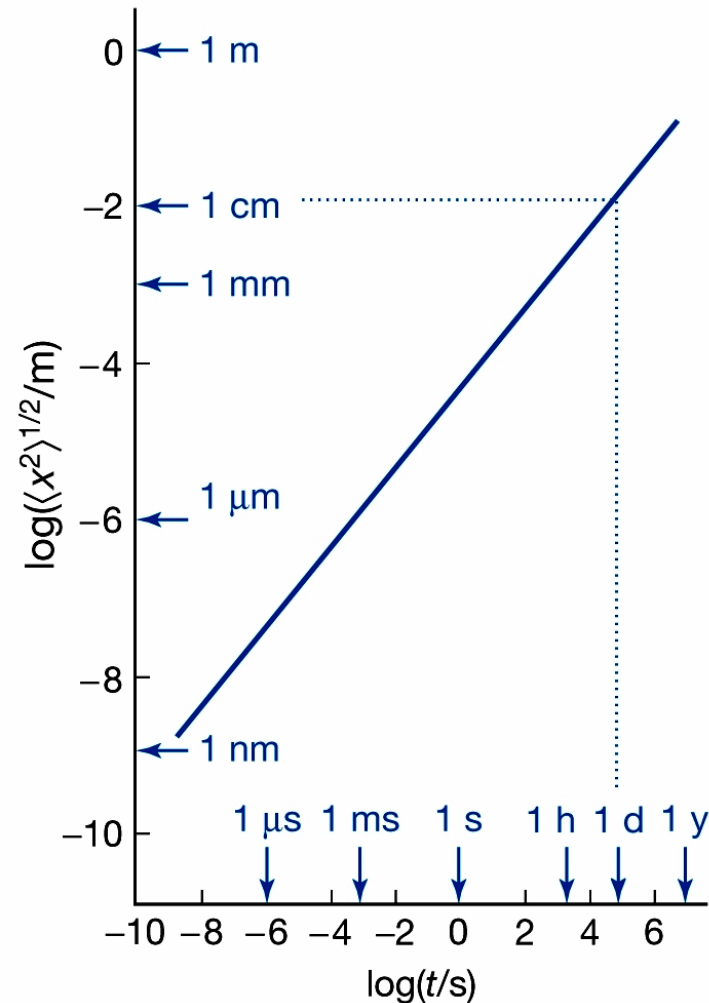
$$c(x,t)=[n_0/(A(\pi Dt)^{1/2})] \exp(-x^2/4Dt)$$





# Distância média percorrida em difusão

- $\langle x \rangle = 2 (Dt/\pi)^{1/2}$
- valor típico:  $D=5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , para um soluto de baixa massa molar em água.



# Não-linearidade

- Linearidade não é universal.
- Muitas equações diferenciais que relacionam fluxos com gradientes são não-lineares
  - Isto dá ao sistema propriedades muito interessantes.
- Sistemas não-lineares são sistemas em que se ocorre a formação de estruturas, a organização de partes do sistema ao mesmo tempo em que há produção de entropia.