

Movimentos de moléculas nos gases

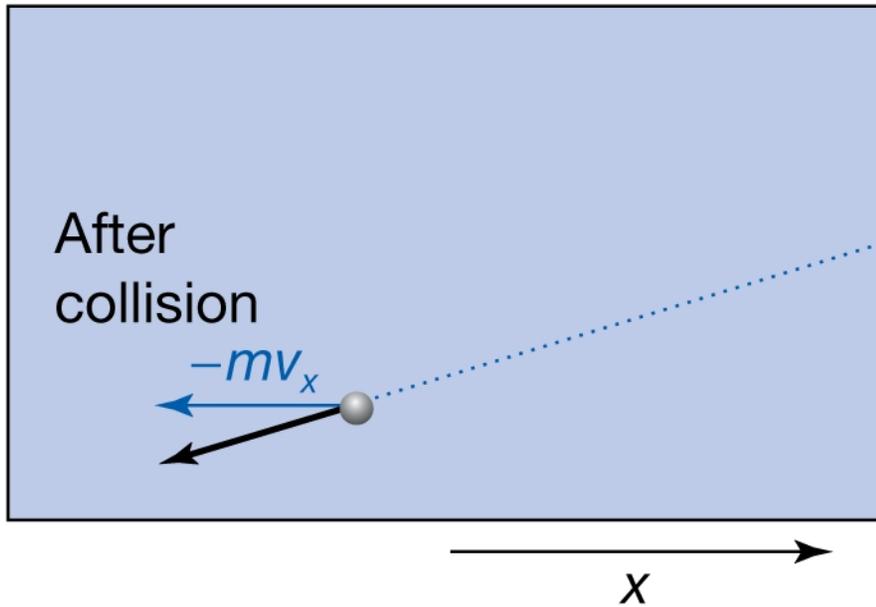
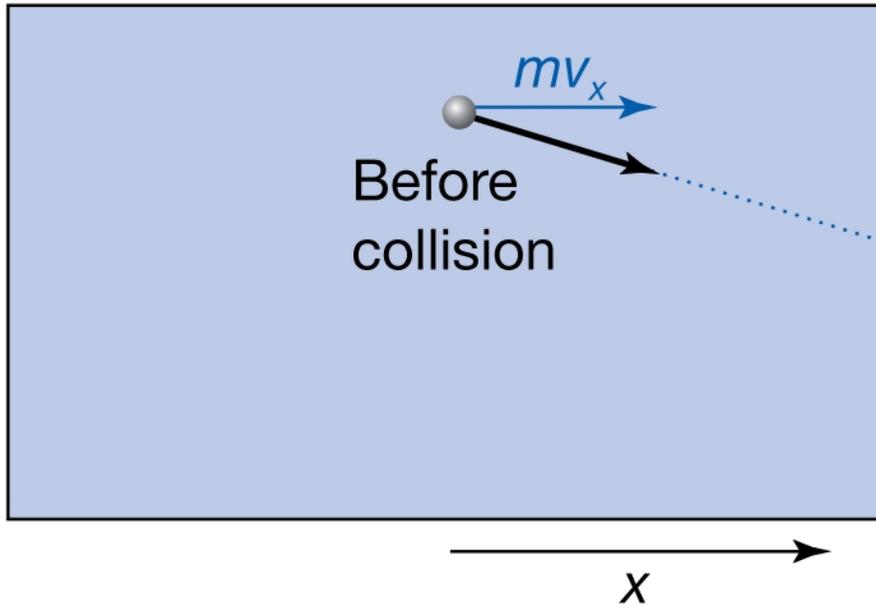
- O modelo cinético dos gases
 - Baseado na mecânica newtoniana
- Colisões com paredes e superfícies
 - Colisões elásticas, não-dissipativas
- A velocidade de efusão
- Propriedades de transporte em um gás perfeito.

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 distâncias médias percorridas 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

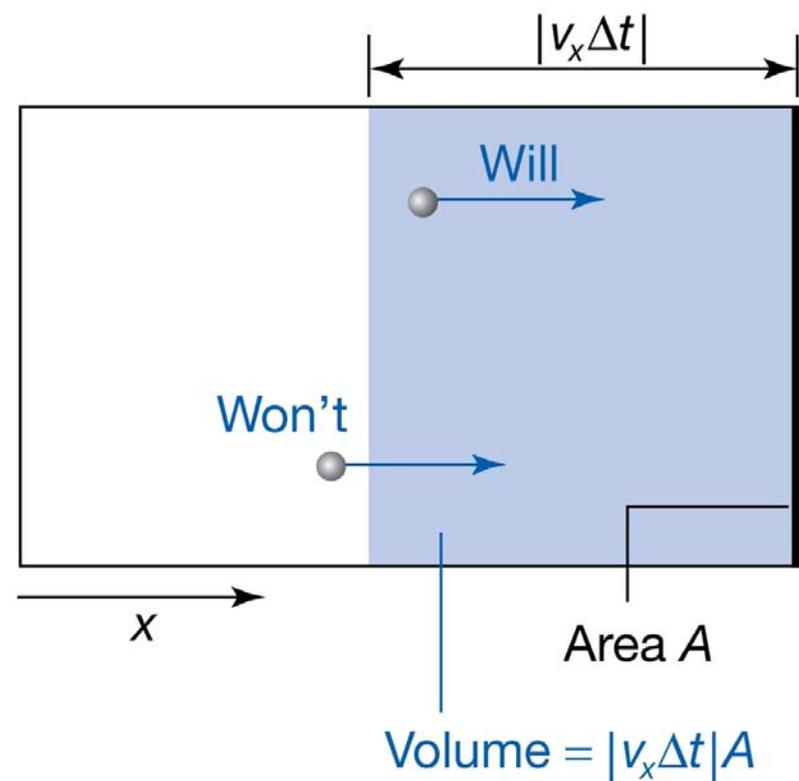
- $pV = \frac{1}{3} nMc^2$ onde $c^2 = \langle v^2 \rangle$
 - (justificativa 24.1), $c^2 = 3RT/M$
 - c é de ordem de grandeza da velocidade do som no ar (340 m s^{-1})
- A pressão de um gás contido em um volume constante depende do número de moles, da massa molar e da velocidade das moléculas



O que é pressão?

Resultado da transferência de momento em uma colisão elástica

- Com outras moléculas
- Com as paredes



Varição de momento =
 $(nN_A A v_x \Delta t) / 2V \times 2 m v_x =$
 $n M A v_x^2 \Delta t / V$

Força sobre a parede =
 variação do momento / Δt

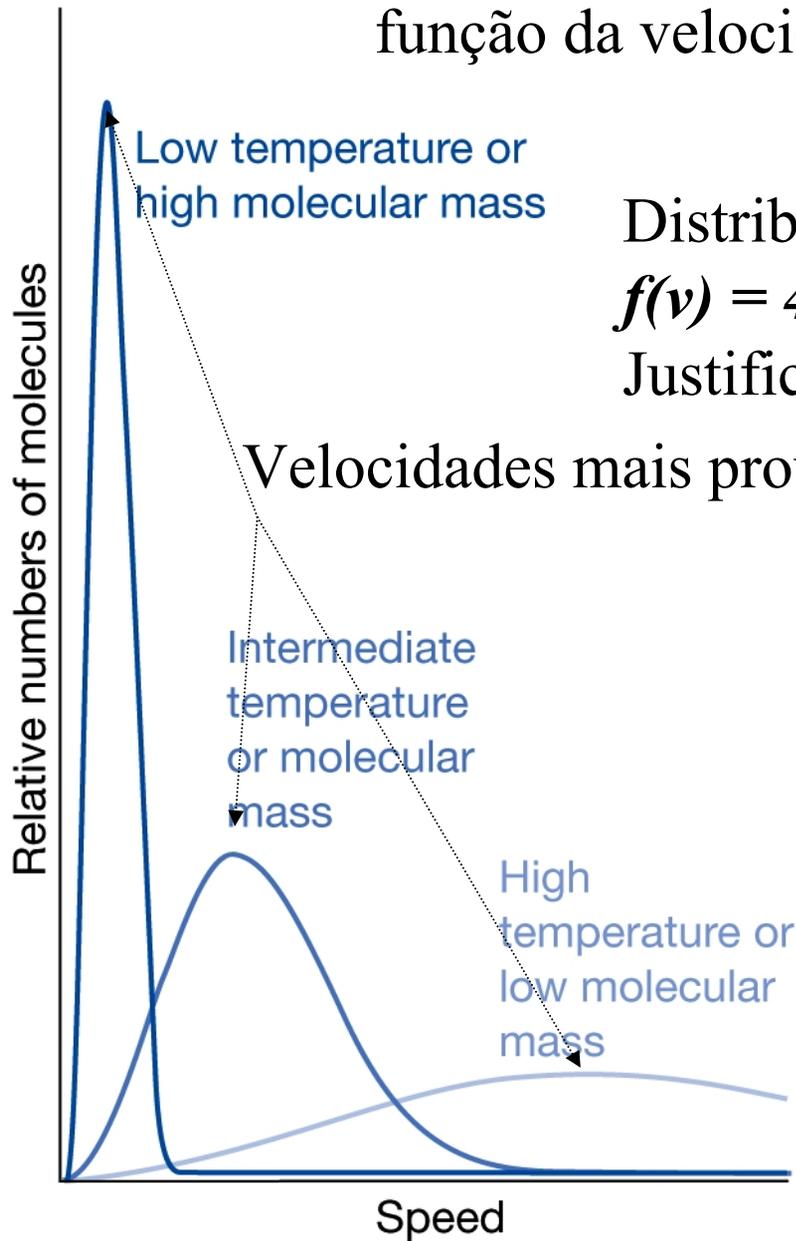
Pressão sobre a parede:
 $p = n M v_x^2 / V$

Moléculas se movem ao acaso:
 $c^2 = 3 \langle v_x^2 \rangle$

Resulta

$pV = 1/3 n M c^2$

Distribuição de velocidades de moléculas em função da velocidade média



Distribuição de Maxwell:

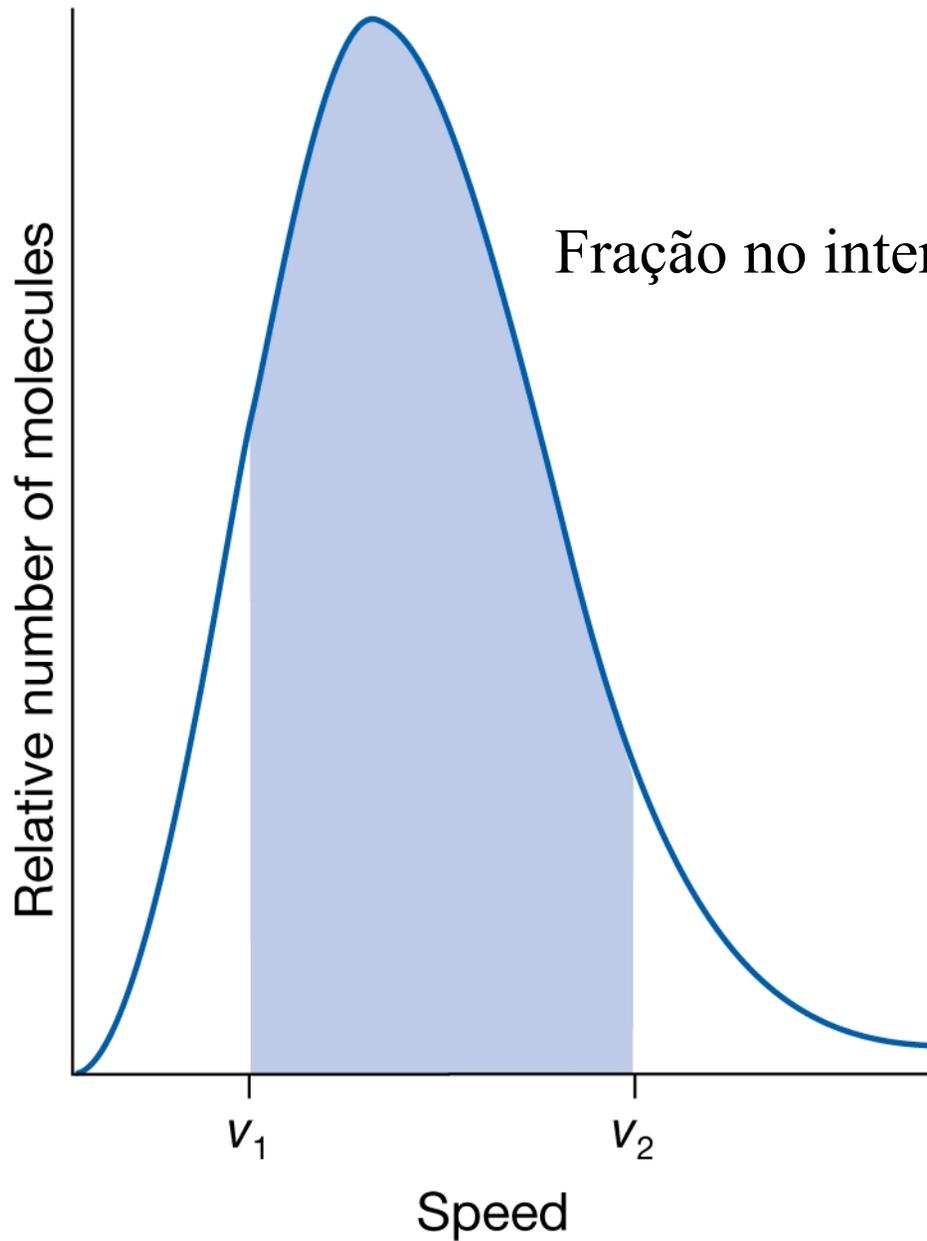
$$f(v) = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2} \cdot (v^2 \exp(-Mv^2/2RT))$$

Justificativa 24.2

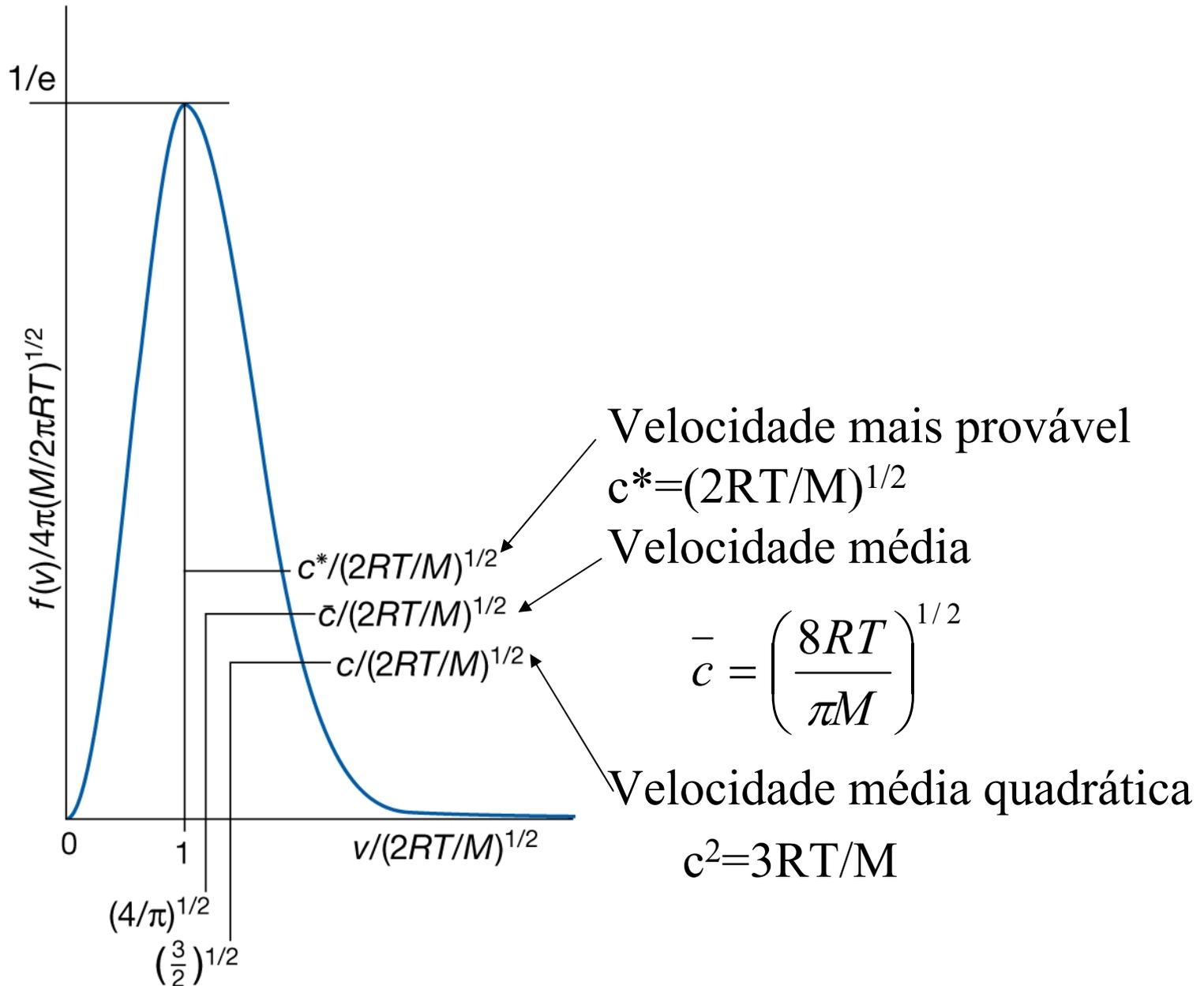
Velocidades mais prováveis

Intermediate
temperature
or molecular
mass

High
temperature or
low molecular
mass



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



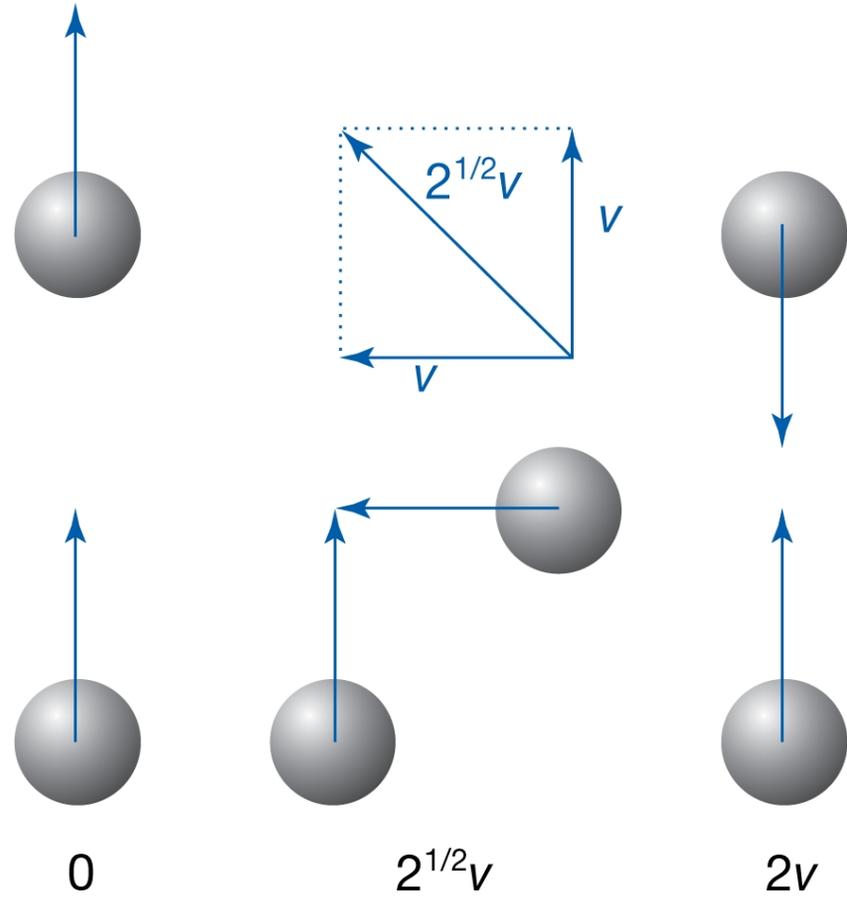
- Velocidade relativa média:

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

- É a grandeza mais importante para a ocorrência (ou não) de reações

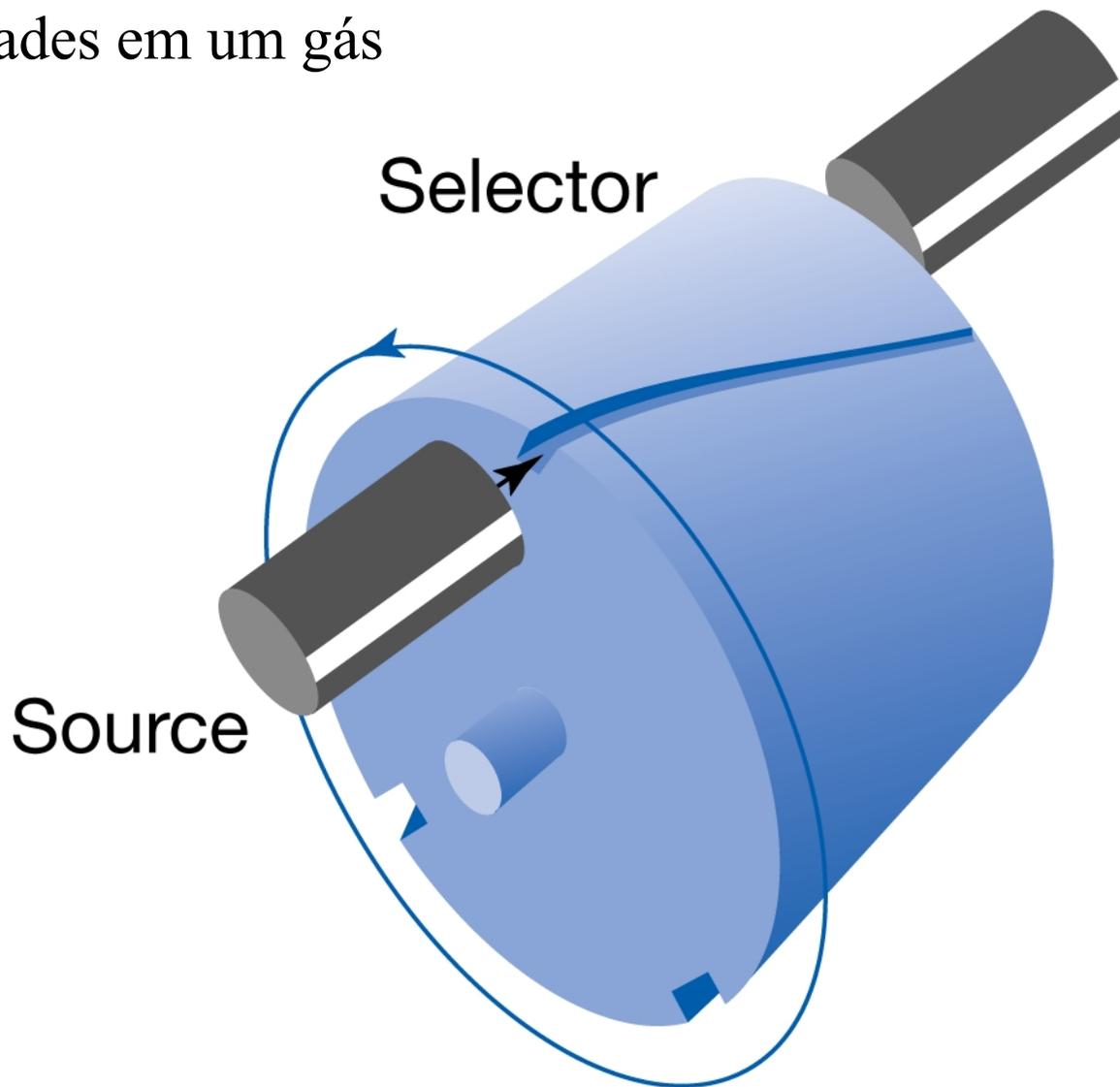
- Quando se trata de colisão entre duas moléculas de massas diferentes, usa-se

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



Verificação experimental da distribuição
de velocidades em um gás

Detector



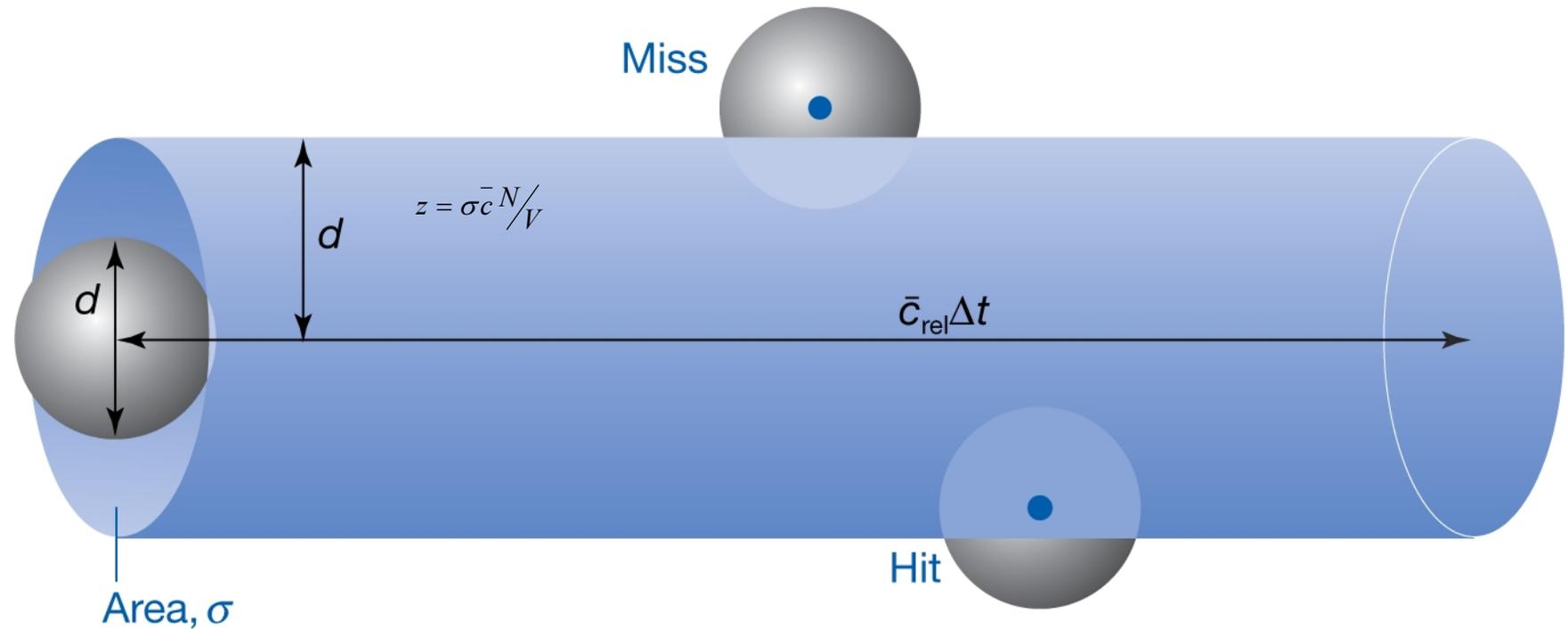
Selector

Source

Frequência de colisões

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

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



Livre percurso 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.
 - Por exemplo, em um catalisador automobilístico, alguns dos gases da corrente de escape do motor devem ser eliminados: CO, NO, NO₂, 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 (Atkins, pg. 12):
- $$Z_w = p / (2\pi mkT)^{1/2}$$
- Ocorrem cerca de 3×10^{23} colisões de moléculas de um gás (a 1 atm, 300 K) com cada cm² 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 (Atkins, pg. 13).

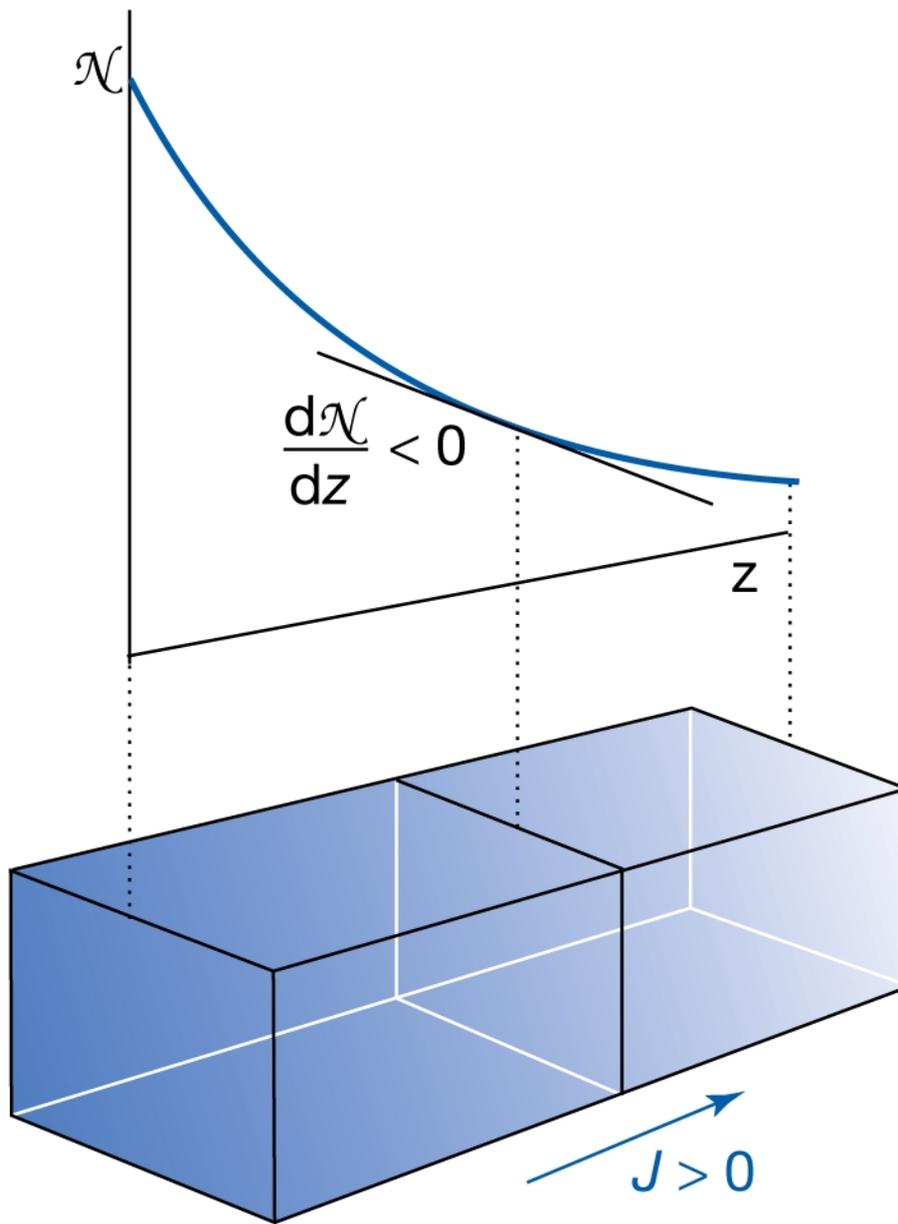
Propriedades de transporte: fluxo, difusão, condutividade térmica, viscosidade

- 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.

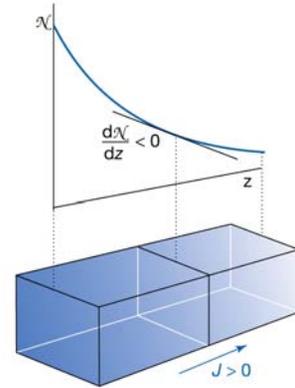
Fluxo

- 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 m² por segundo. Por exemplo, kg m⁻²s⁻¹.
- 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):

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



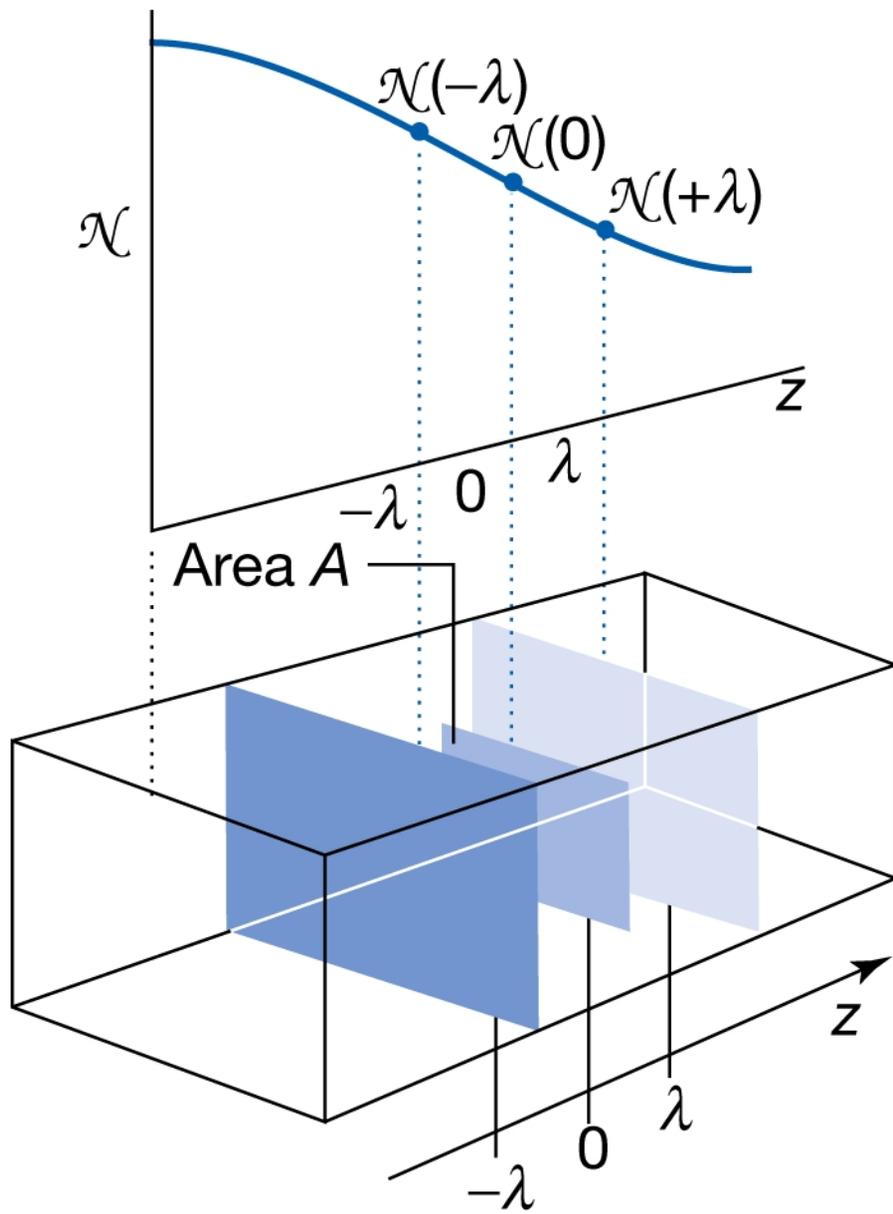
Fluxo de massa: difusão



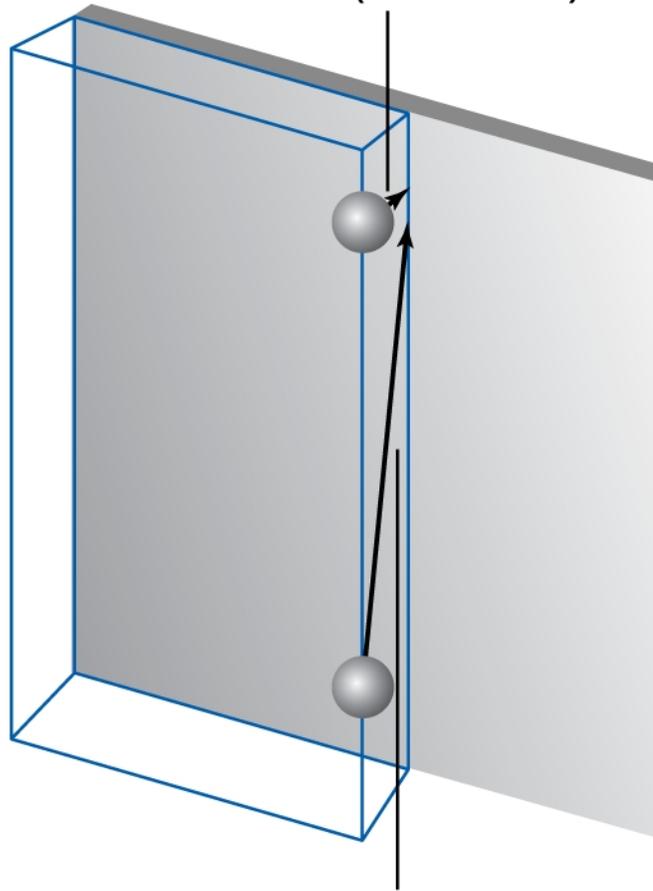
- Um fluxo de massa é um vetor cujo sentido é o da região de menor concentração. Este sentido é oposto ao do vetor gradiente. Por esta razão, o coeficiente de proporcionalidade entre os dois é negativo, chamado de $-D$, onde D é o coeficiente de difusão. Portanto, a primeira lei de Fick é:

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

- *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 λ ;
 - 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



Short flight
(survives)



Long flight
(collides
in flight)

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.

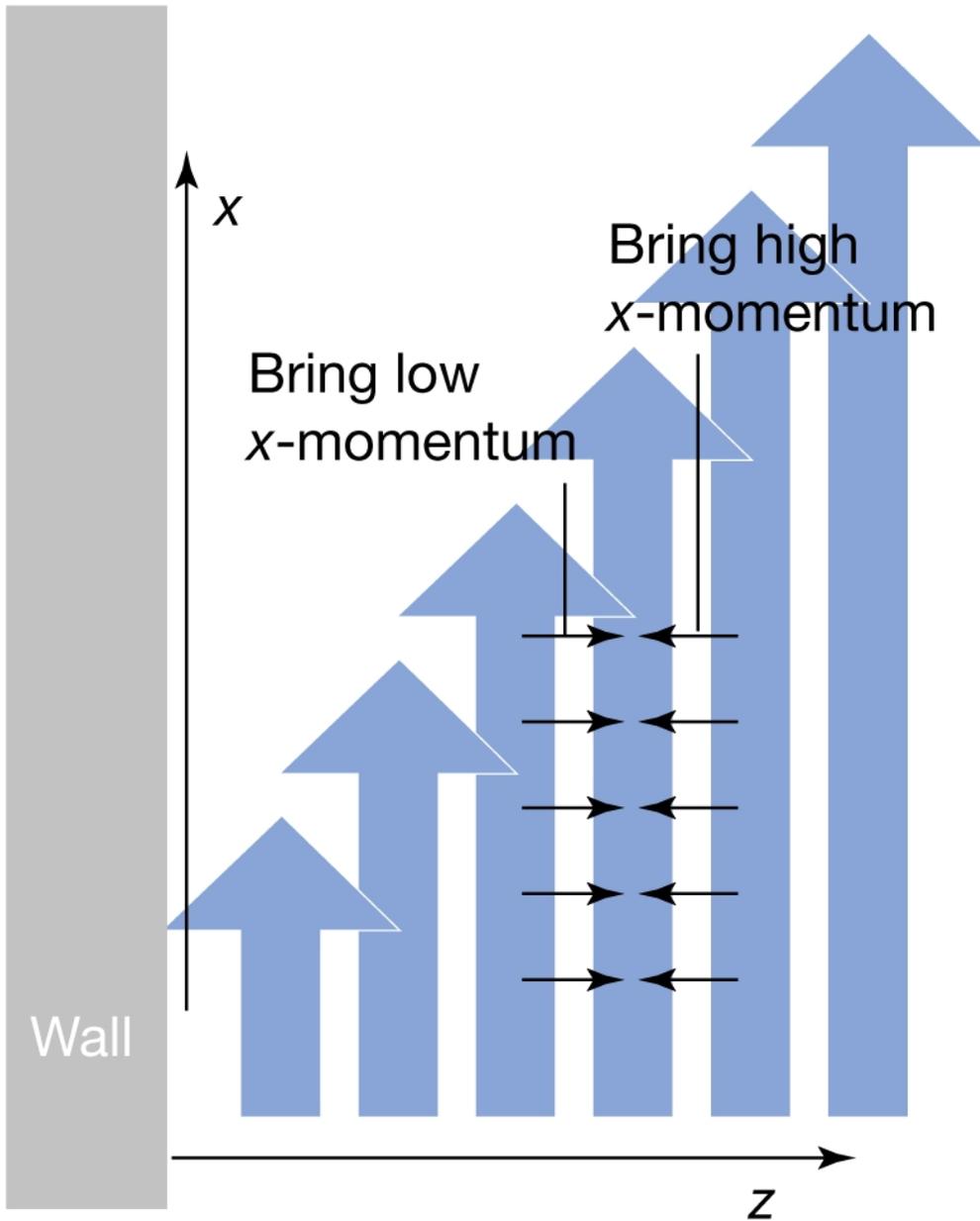
Viscosidade

- 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 escoia 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:

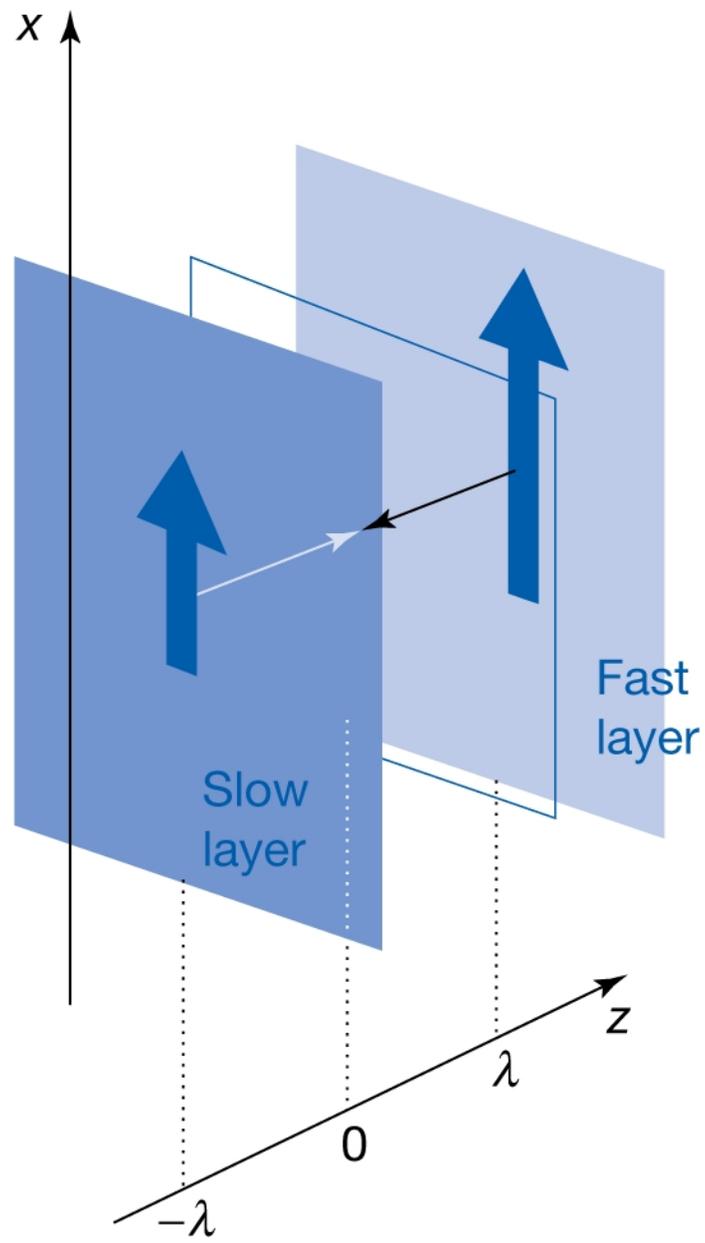
$$J_z \text{ (quant. de movimento ao longo de } x) = - \eta (dv_x/dz)$$

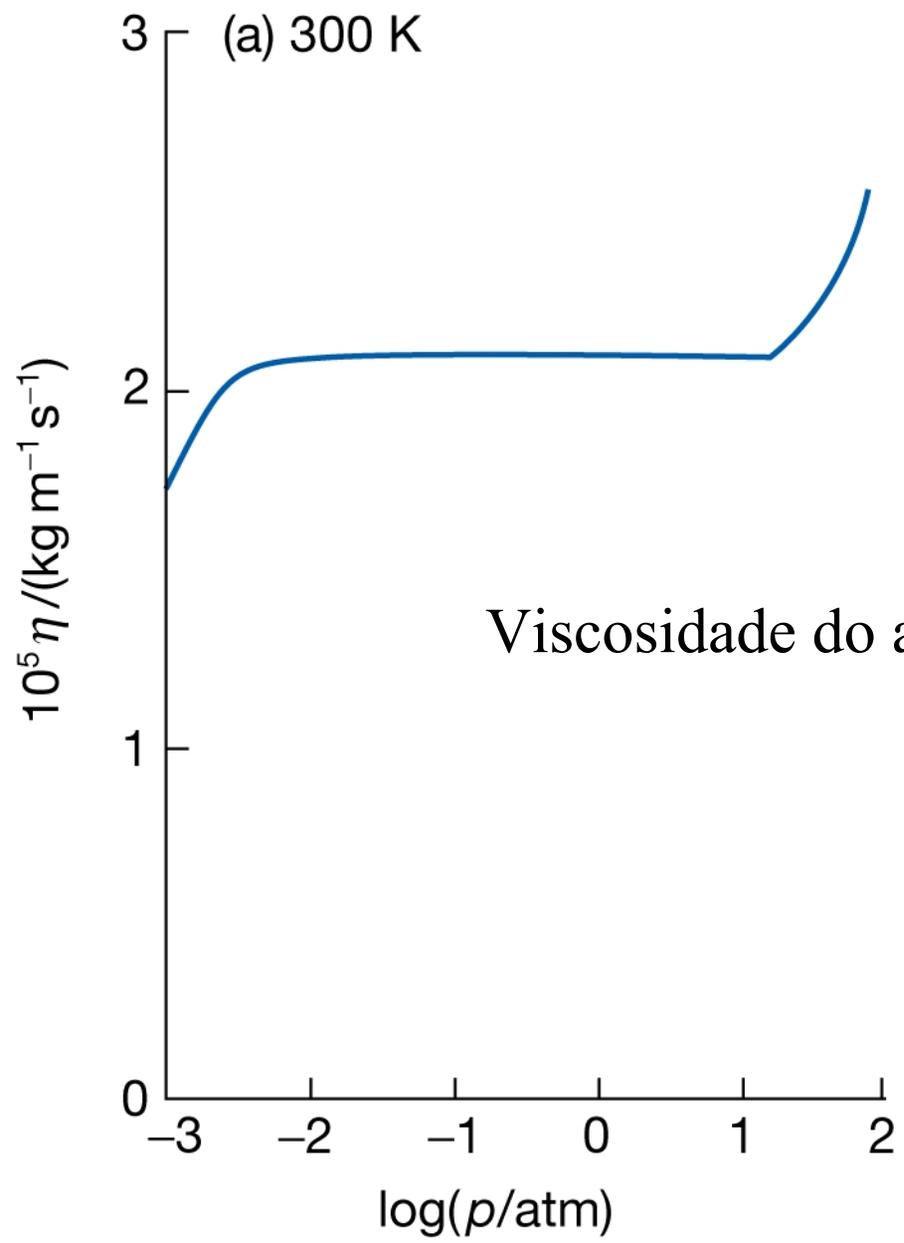
em que η é a viscosidade do fluido.

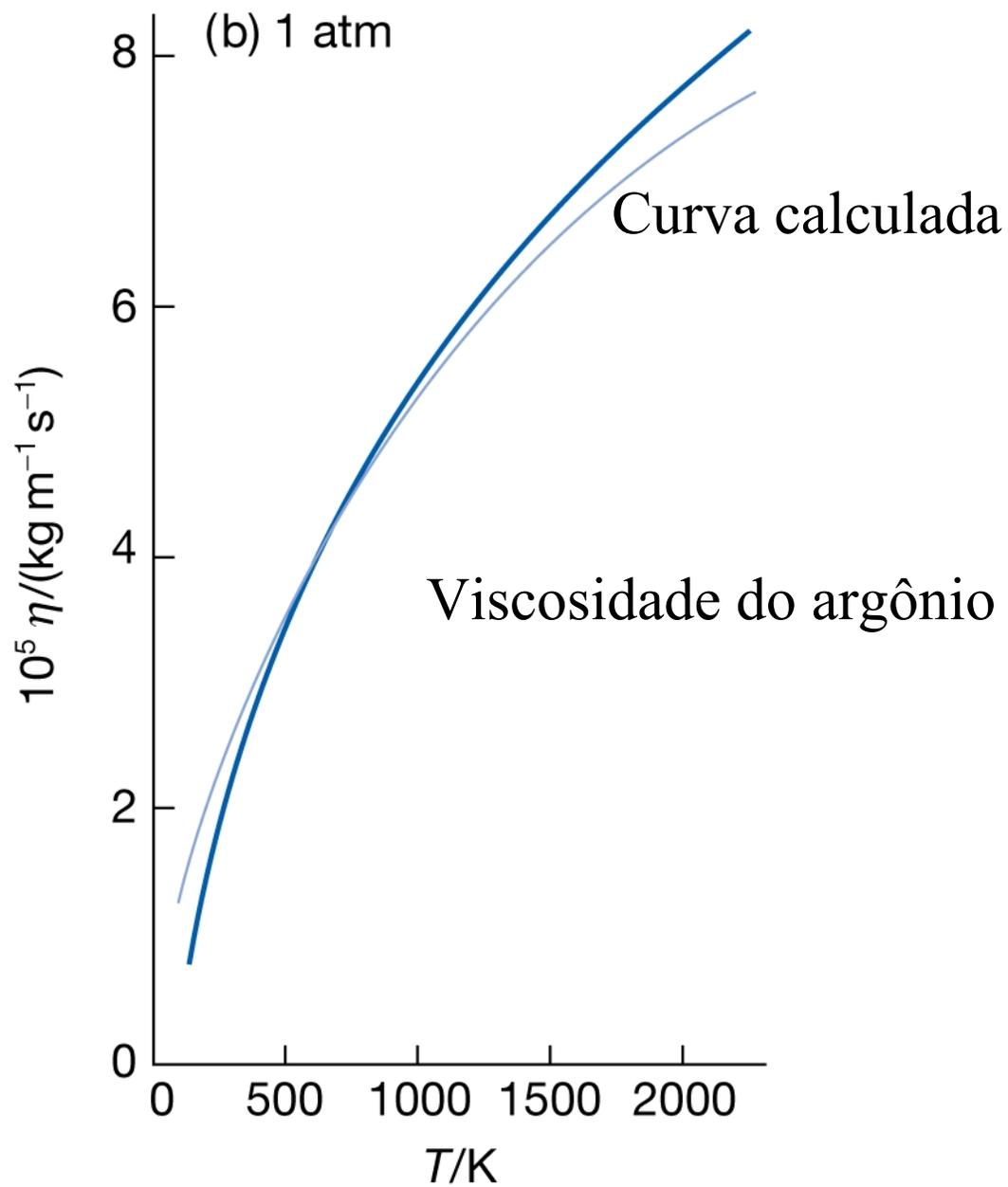
- Relação com o modelo cinético: $\eta = (1/3)\lambda m \langle c \rangle \mathcal{N}$
- Usando esta equação, podemos concluir que **a viscosidade de um gás independe da sua pressão, e é proporcional a $T^{1/2}$** . O aumento da viscosidade com a temperatura é intrigante, porque é o contrário do que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



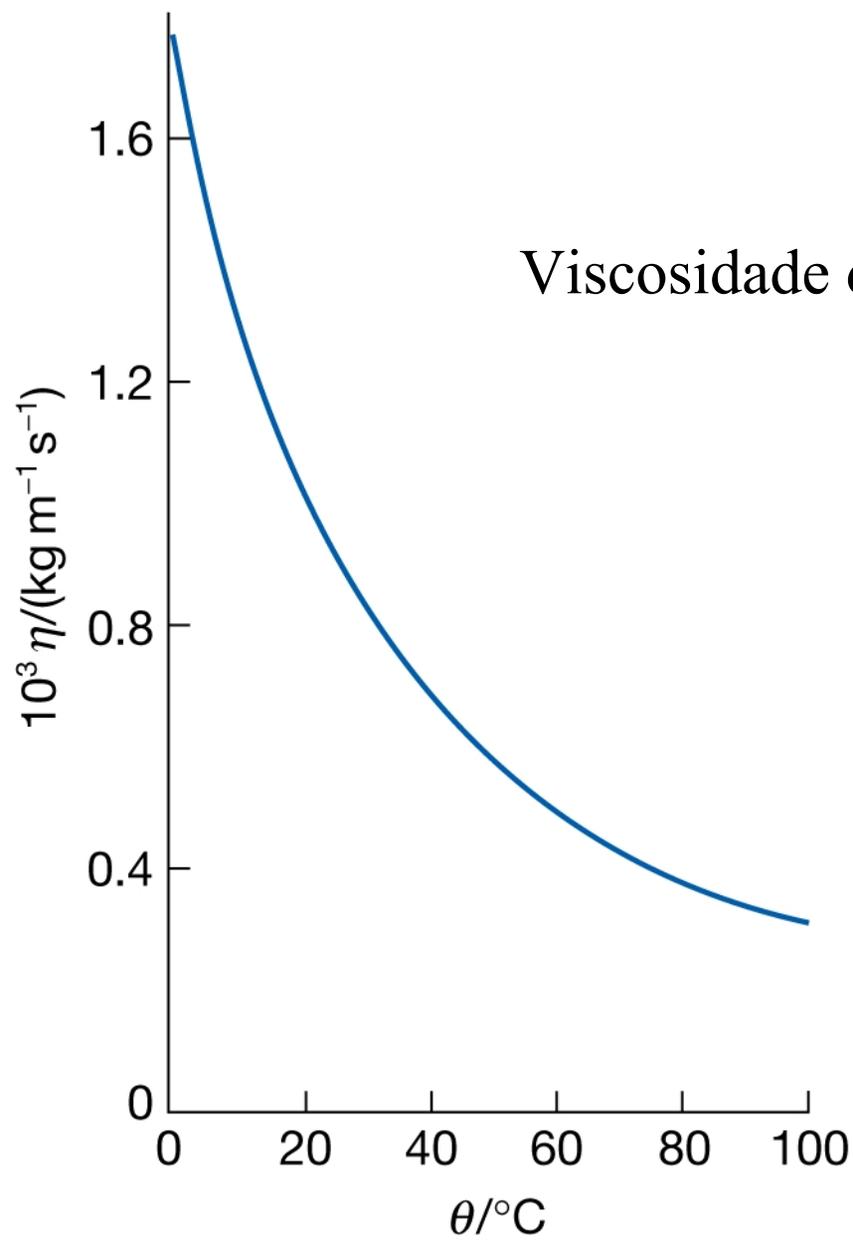
Escoamento lamelar





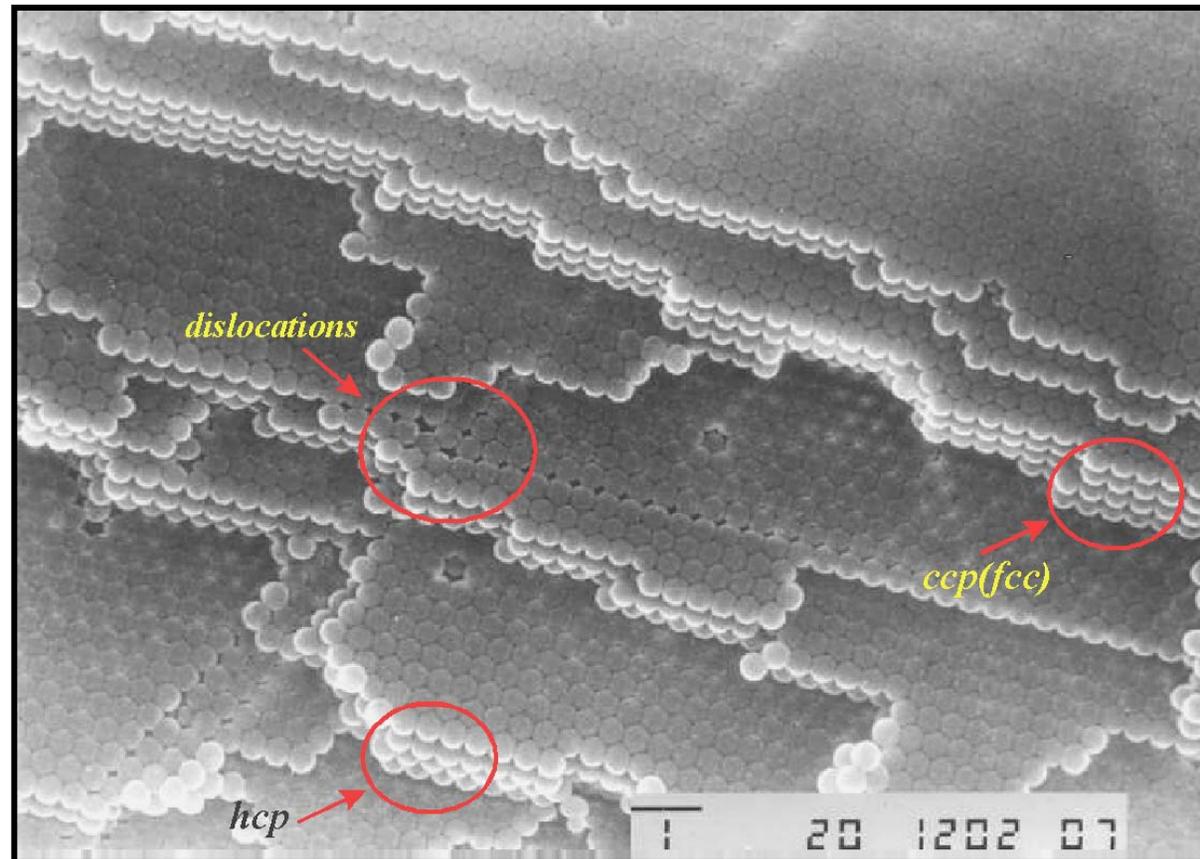


Viscosidade da água líquida



Movimentos em sólidos

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

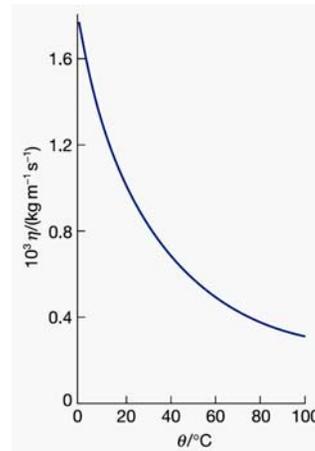


Em sólidos não cristalinos

- 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.

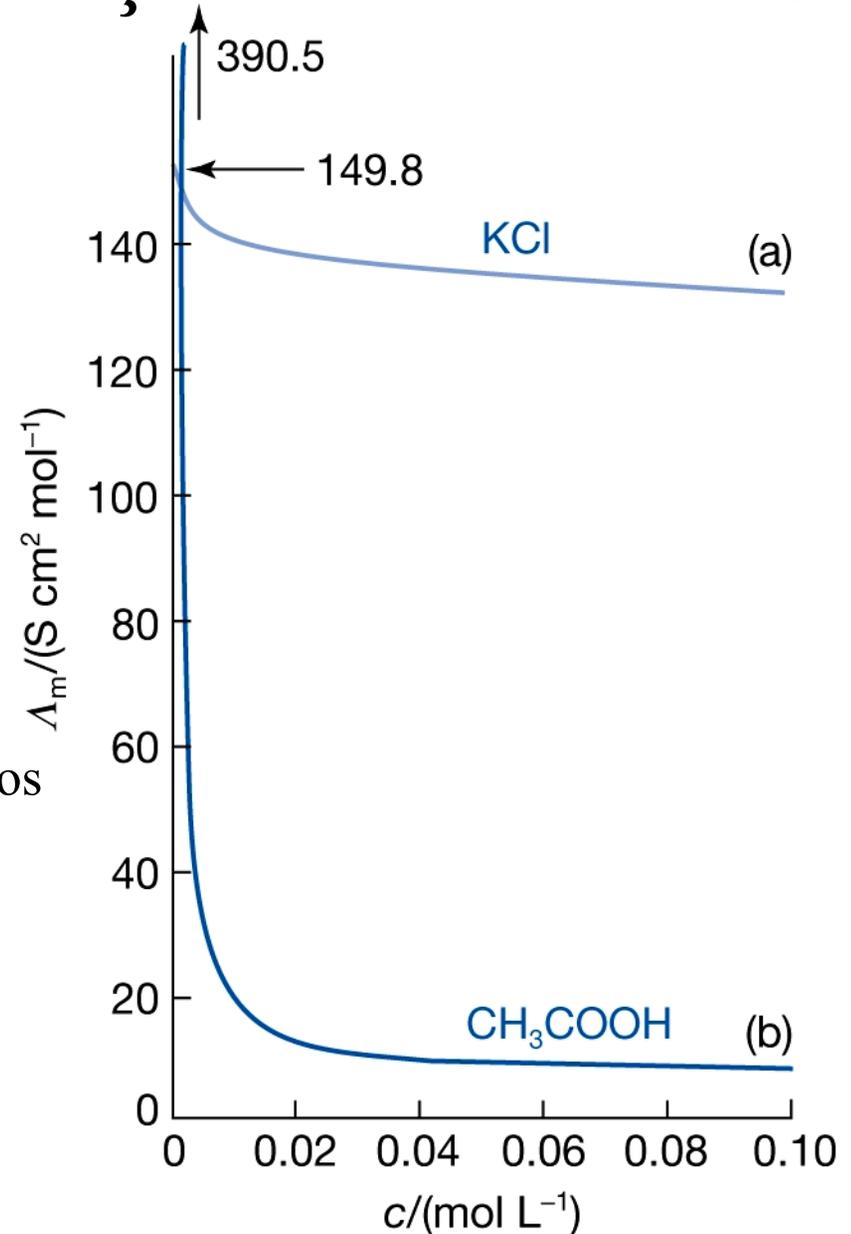
Movimentos em líquidos

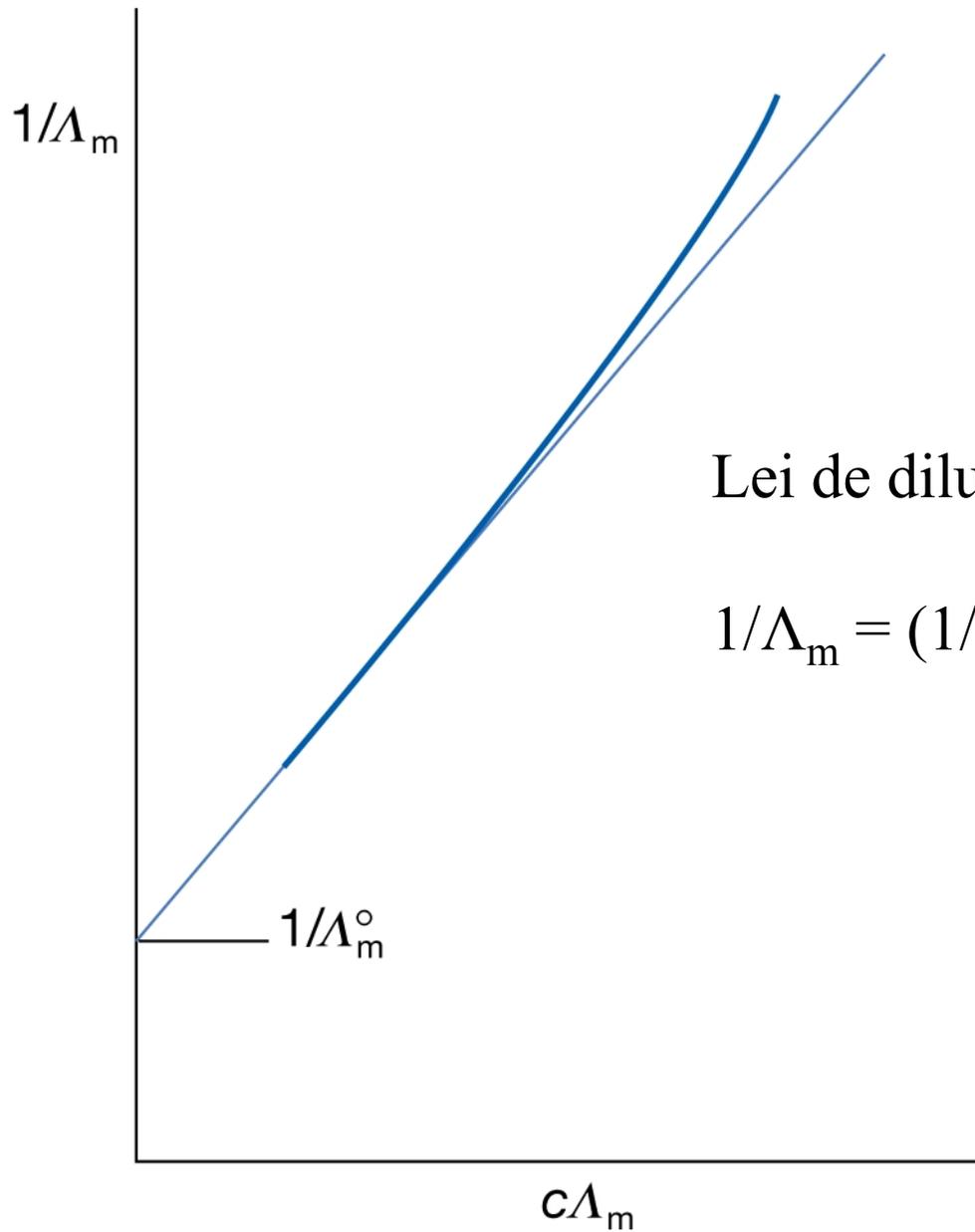
- Exame microscópico: tempos de relaxação em NMR e ESR, espalhamento de nêutrons
- escoamento viscoso requer *energia de ativação*: $\eta \propto \exp(E_a/RT)$
 - Em temperaturas baixas, a viscosidade da água diminui com o aumento na pressão.



Condutividade das soluções eletrolíticas

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





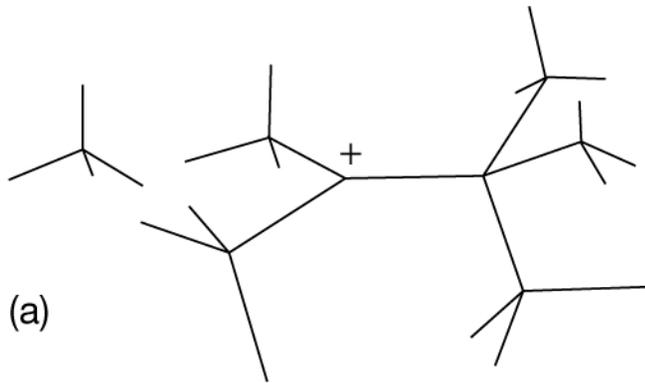
Lei de diluição de Ostwald:

$$1/\Lambda_m = (1/\Lambda_m^\circ) + \Lambda_m c / K_a (\Lambda_m^\circ)^2$$

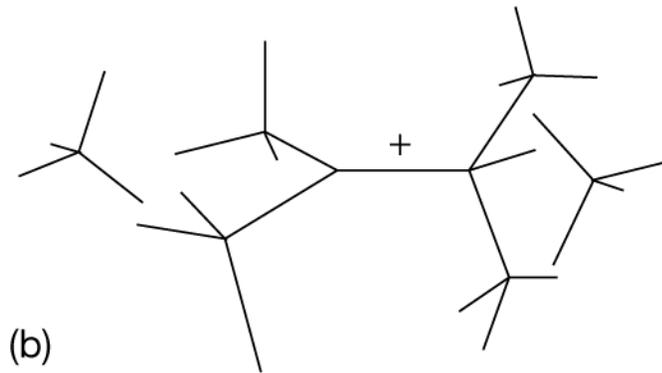
Mobilidade dos íons

- 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 λ são portanto muito instrutivas, porque nos permitem avaliar a rapidez com que íons se movem, em um solvente. Por exemplo:

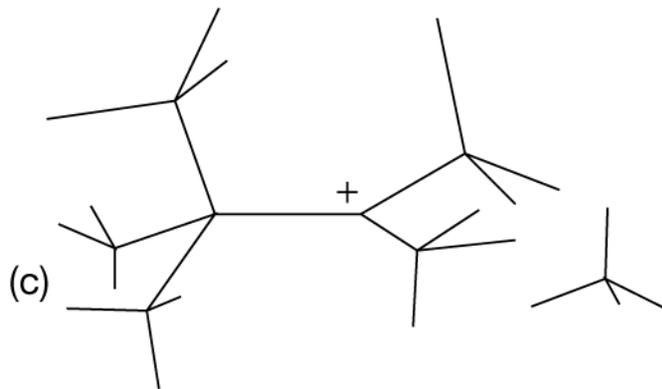
íon	H ⁺	K ⁺	Li ⁺	OH ⁻	Cl ⁻
λ/S cm ² /mol	349,6	73,5	38,7	199,1	76,35



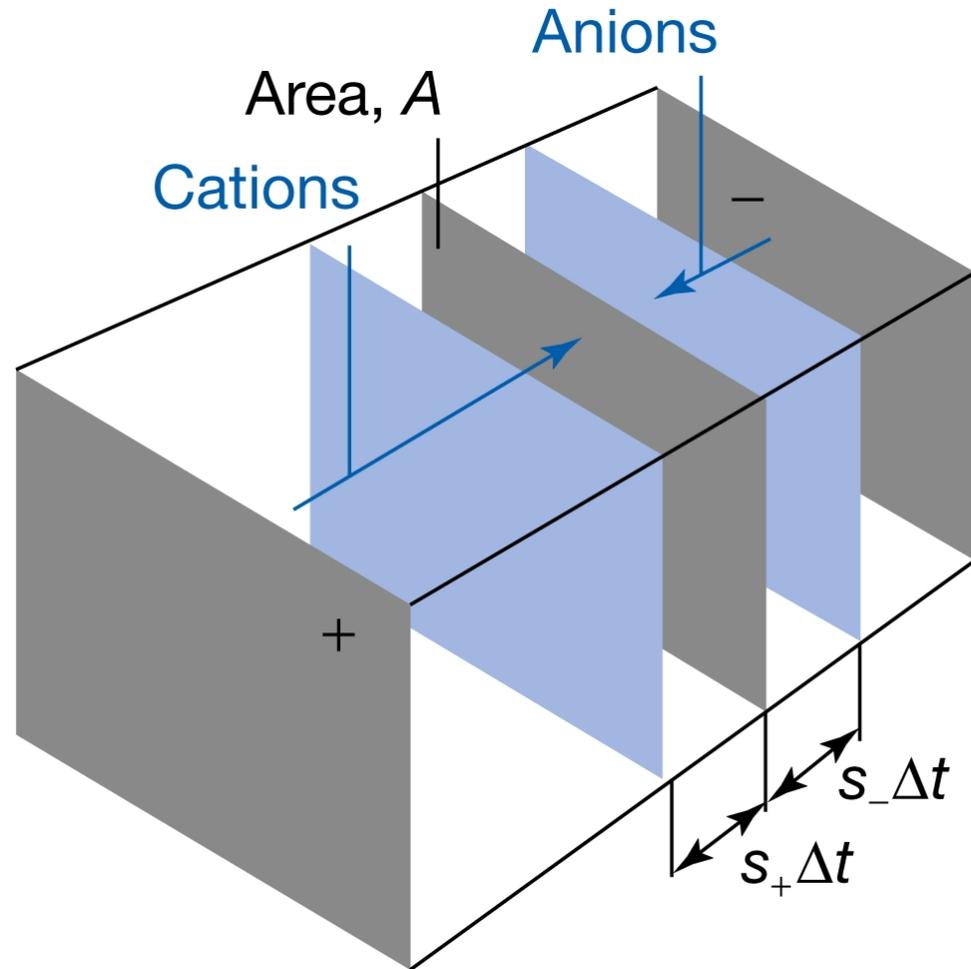
Por que as condutividades iônicas de H^+ e OH^- são muito maiores que as de outros íons?



Mecanismo de Grotthuss:
reorganização da água



Justificativa: $\lambda = zuF$



- Eletrólito forte, v_+ cátions com carga z_+e e v_- ânions com carga z_-e
- Molaridade de cada íon é vc e a densidade numérica é vcN_A
- Número de íons que atravessam A no intervalo Δt é o número de íons que estão à distância $s\Delta t$, portanto é o número no volume $s\Delta tA$
- Número de íons de cada espécie neste volume = $s\Delta tAvcN_A$
- Fluxo através da área considerada:

$$J_{(ions)} = s\Delta tAvcN_A/A\Delta t = svcN_A$$

Justificativa: $\lambda = zuF$

- Eletrólito forte, v_+ cátions com carga z_+e e v_- ânions com carga z_-e
- Molaridade de cada íon é vc e a densidade numérica é vcN_A
- Número de íons que atravessa A no intervalo Δt é o número de íons que estão à distância $s\Delta t$, portanto é o número no volume $s\Delta tA$
- Número de íons de cada espécie neste volume = $s\Delta tA vcN_A$
- Fluxo através da área considerada:

$$J_{(ions)} = s\Delta tAvcN_A/A\Delta t = svcN_A$$

- Cada íon porta carga ze , portanto o fluxo de carga é
 $J(\text{carga}) = zsvceN_A = zsvcF$
- Como $s = uE$, o fluxo é
 $J(\text{carga}) = zuvcFE$
- A corrente elétrica I é igual ao fluxo multiplicado pela área
 $I = JA = zuvcFEA$
- Como o campo é o gradiente de potencial,
 $I = zuvcFA\Delta\phi/l$
- Segundo a lei de Ohm,
 $I = \Delta\phi/R = G\Delta\phi = \kappa A\Delta\phi/l$
- Portanto, $\kappa = zuvcF$
- Finalmente, $\lambda = zuF$

Números de transporte

- Em qualquer solução iônica, tanto os cátions quanto os ânions são responsáveis pelo transporte de carga elétrica.
- A contribuição de cada tipo de íon para o transporte de carga pode ser maior ou menor. Esta contribuição é medida pelo **número de transporte**, definido pelas seguintes relações (para uma solução de um sal binário):

$$t_+ = \frac{I^+}{I}; t_+ + t_- = 1$$

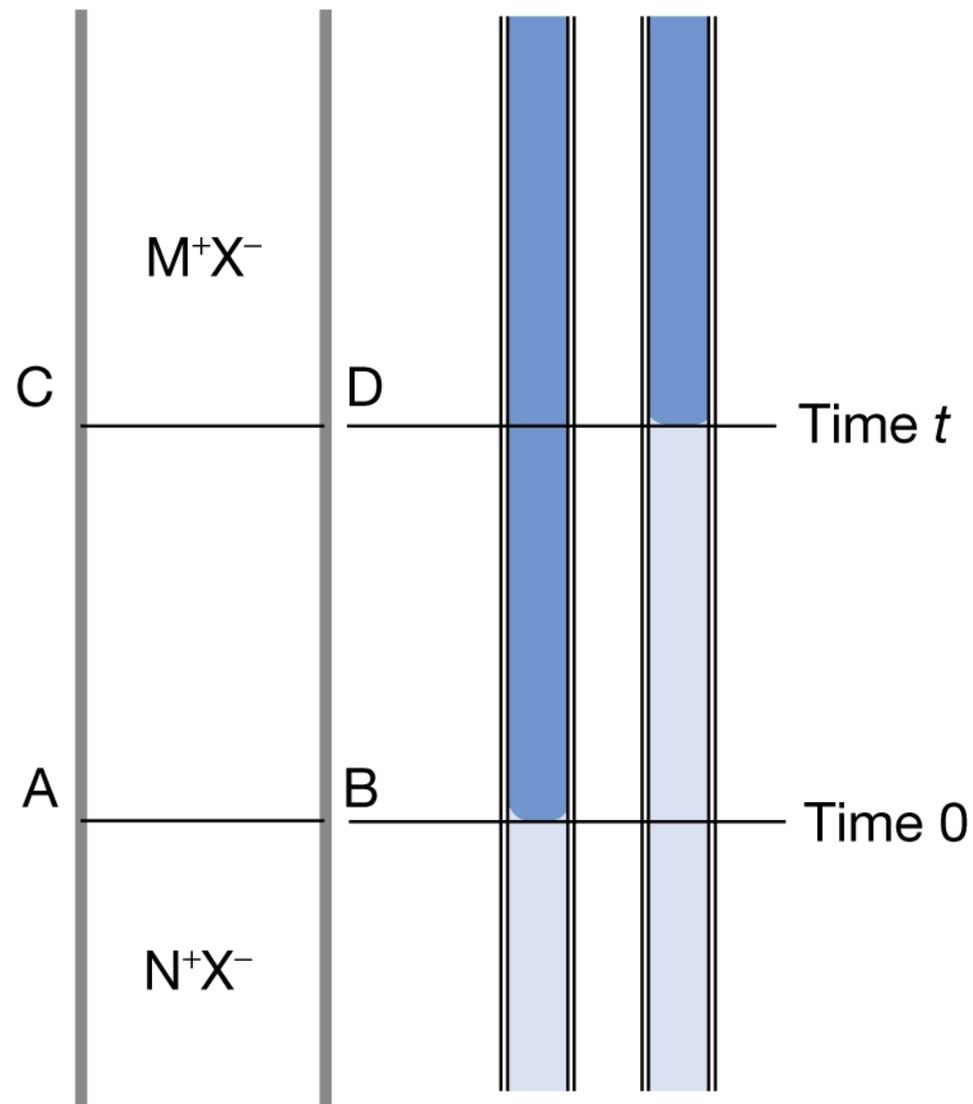
- O número de transporte do cátion é a relação entre a corrente elétrica dos cátions e a corrente total. Em geral, e em condições de diluição infinita:

$$t^0 = \frac{v\lambda}{\Lambda_m^0}$$

- t^0 de um íon i é a sua mobilidade dividida pela soma das mobilidades de todos os íons formadores da solução.

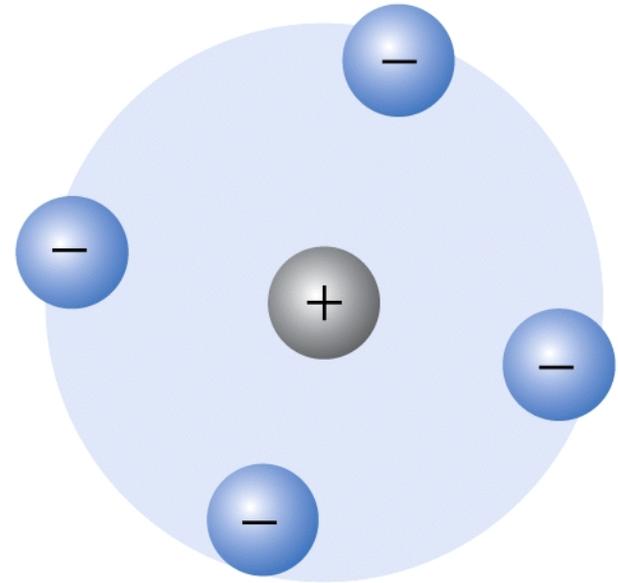
Método da fronteira móvel:
 aplica-se um campo elétrico a um tubo vertical, no qual estão superpostas duas colunas de soluções iônicas (de sais MX e NX , em que o cátion M tenha mobilidade maior que N). Mede-se a corrente que passa durante um Δt , bem como o correspondente deslocamento da fronteira entre as duas soluções. A quantidade de carga contida nos íons M transferidos do volume V nas vizinhanças da fronteira é dada por $zcVN_A$; a carga total é $I \Delta t$; portanto, o número de transporte é dado por:

$$t_+ = \frac{zcVF}{I\Delta t}$$

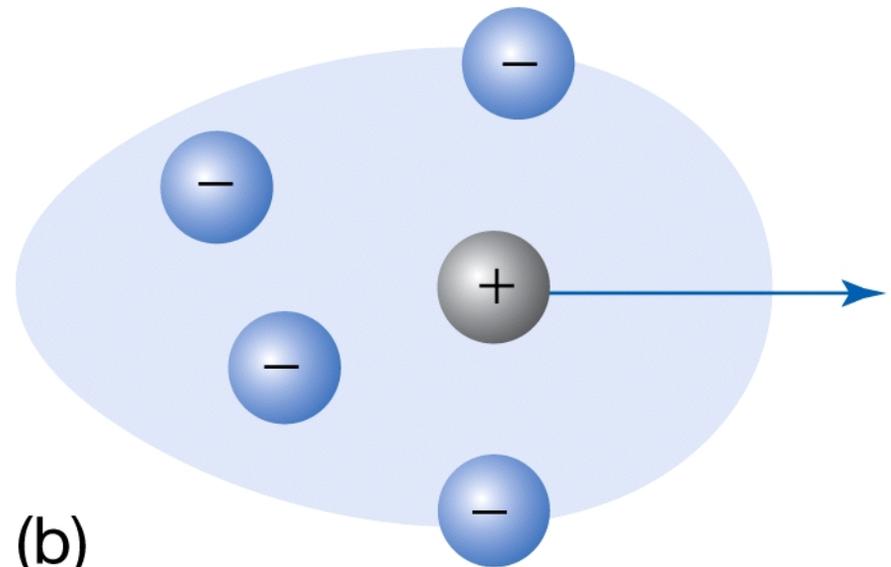


Condutividade e interações íon-íon

- i) efeito de relaxação: quando um íon começa a se deslocar em um campo elétrico, a sua atmosfera iônica (formada pelos contra-íons que o rodeiam) demora um pouco a ajustar-se ao movimento do íon; isto retarda o movimento do íon;
- ii) efeito eletroforético: íons de cargas opostas deslocam-se em sentidos opostos; portanto uns retardam o movimento dos outros (efeito eletroforético).



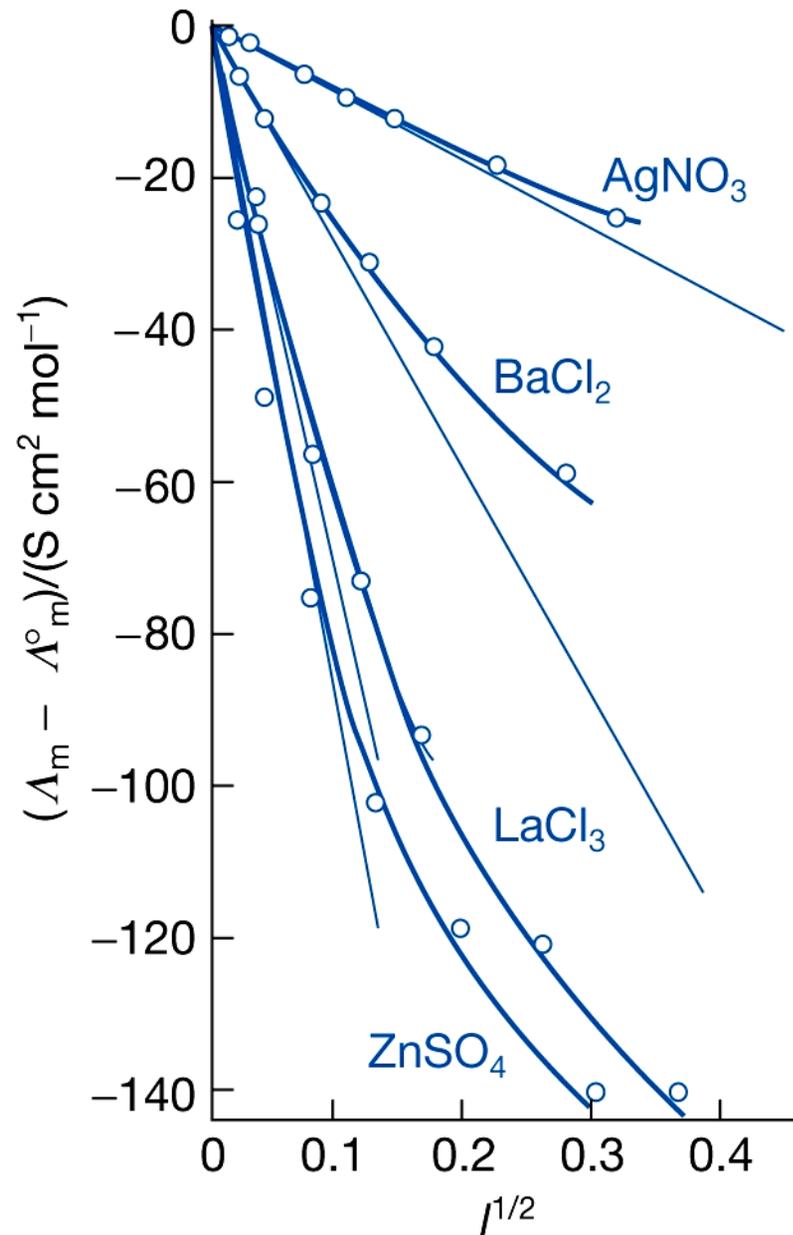
(a)



(b)

Efeito sobre a
condutividade molar

(teoria de Debye-Huckel-
Onsager)



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 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 $F = 17 \text{ kN mol}^{-1}$ (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

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \qquad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

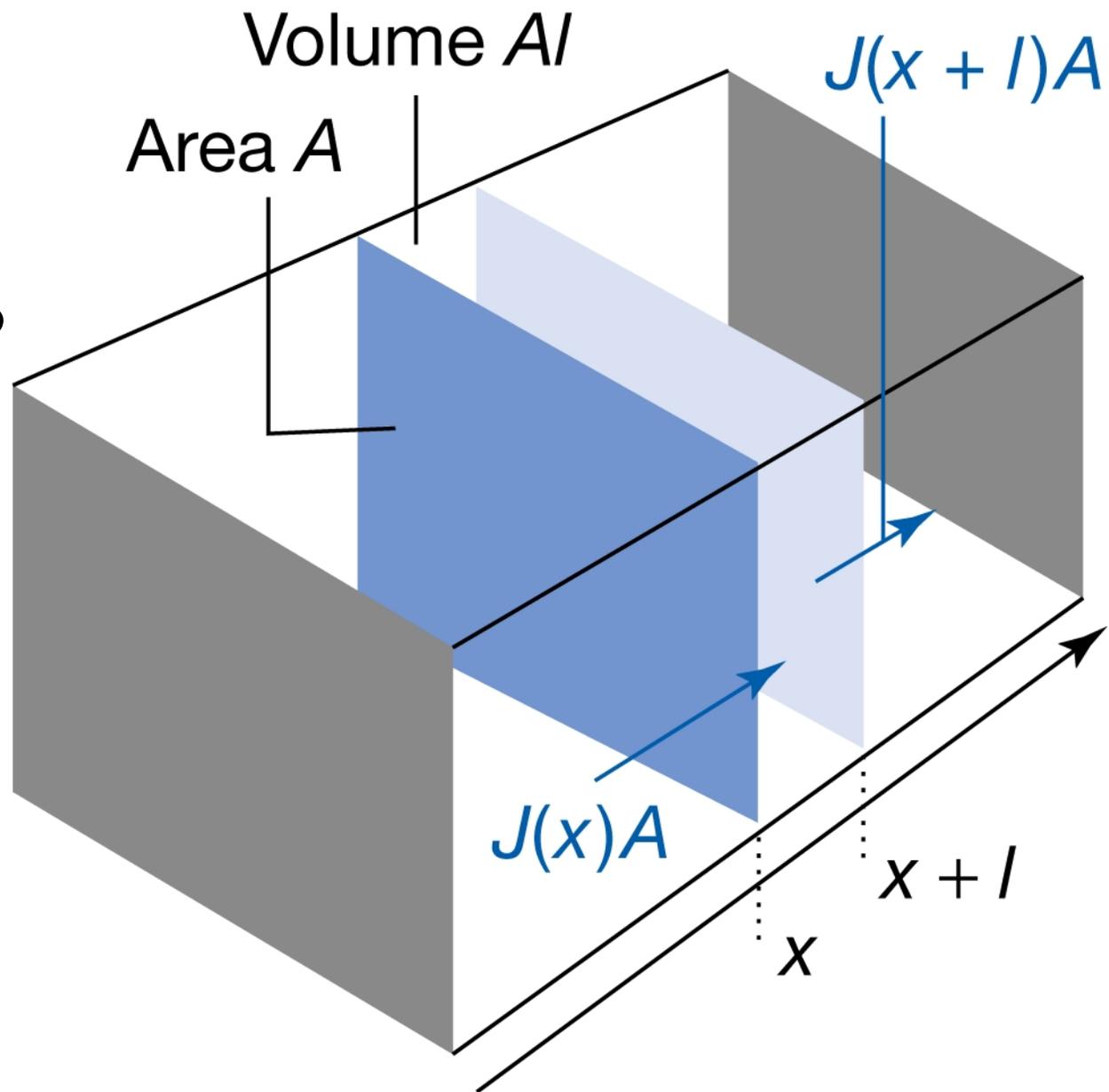
J é o fluxo, ou densidade de corrente de massa, com dimensões de kg/m²s.

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

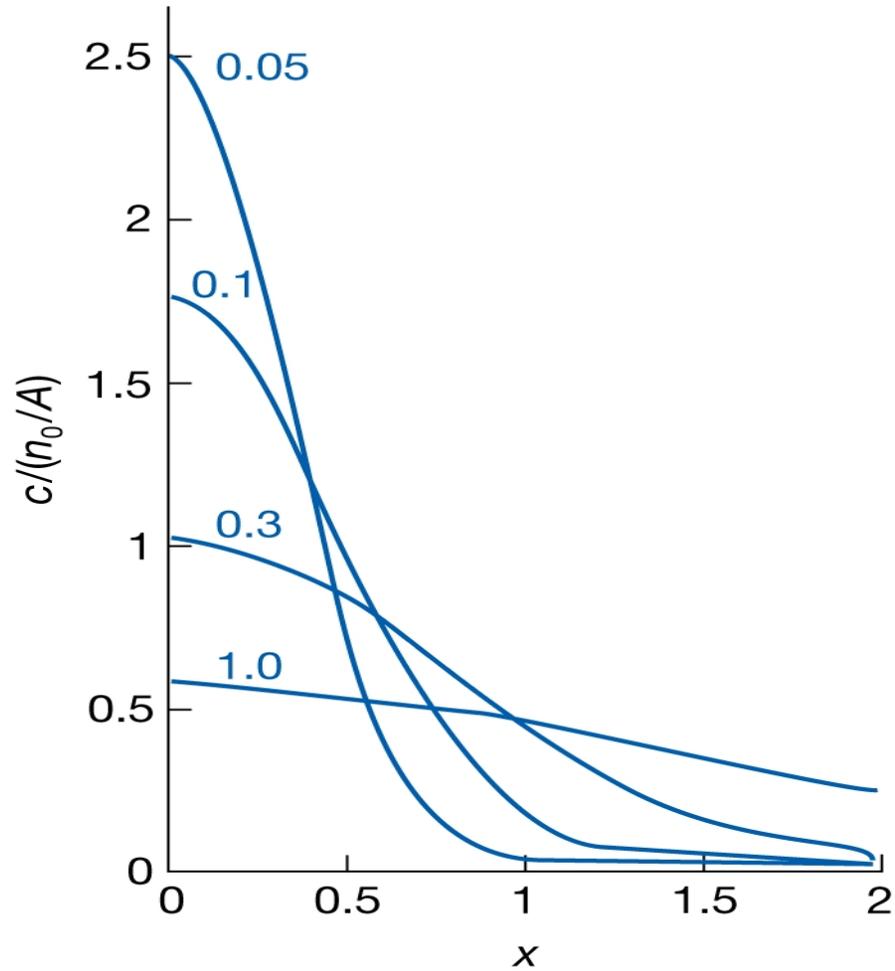
O coeficiente de difusão é D.

Stokes-Einstein= D= kT/6πηa

Variação da
concentração
devida à difusão

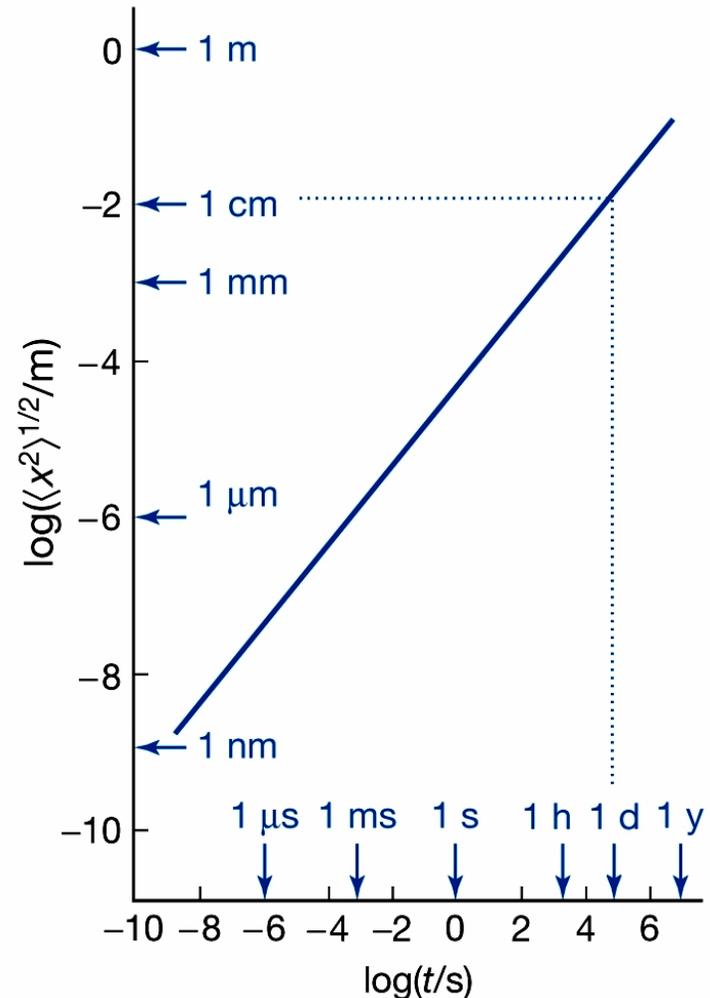


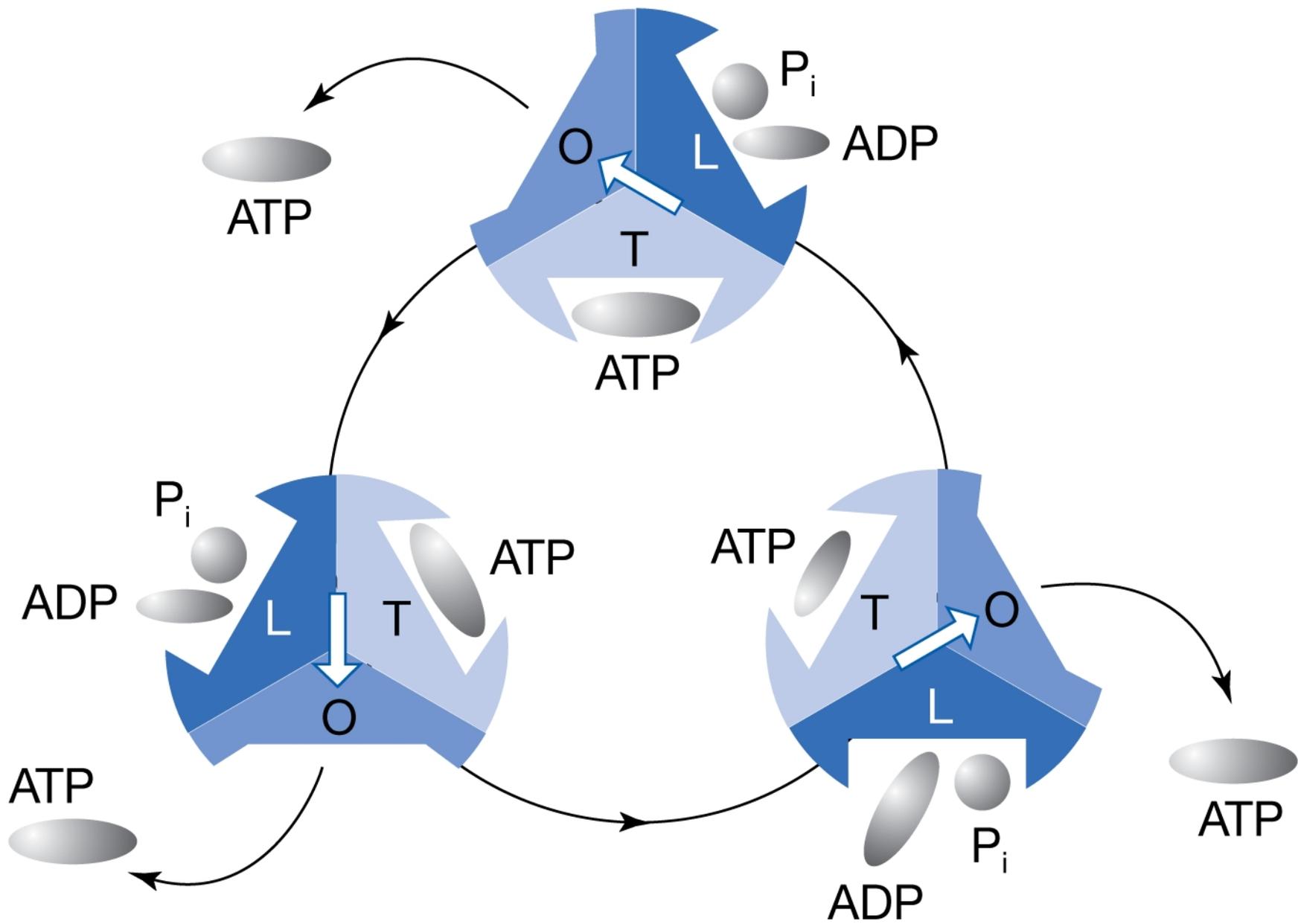
$$c(x,t) = [n_0 / (A(\pi Dt)^{1/2})] \exp(-x^2/4Dt)$$



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.

