

Termodinâmica e propriedades termofísicas

VOLUME 2

LÉLIO QUARESMA LOBO

ABEL GOMES MARTINS FERREIRA



Coimbra • Imprensa da Universidade

(Página deixada propositadamente em branco)

Termodinâmica e propriedades termofísicas

VOLUME 2

LÉLIO QUARESMA LOBO

ABEL GOMES MARTINS FERREIRA



Coimbra • Imprensa da Universidade

COORDENAÇÃO EDITORIAL
Imprensa da Universidade de Coimbra

CONCEPÇÃO GRÁFICA
António Barros

PAGINAÇÃO
António Resende
[Universidade de Coimbra]

EXECUÇÃO GRÁFICA
G. C. – Gráfica de Coimbra, Lda.
Palheira • Assafarge – Apart. 3068
3001-453 Coimbra Codex

CRÉDITOS FOTOGRÁFICOS
© Wikipedia (<http://en.wikipedia.org>)
p. 12 • Robert Boyle, Isaac Newton e Daniel Bernoulli;
p. 26 • Rudolf Clausius, James Clerk Maxwell e Ludwig Boltzmann;
p. 61 • Thomas Graham; p. 64 • Jean-Joseph Fourier e George G. Stokes;
p. 75 • Sidney Chapman
© Clinical Cardiology (<http://www.clinicalcardiology.org>) - p. 64 • Adolph Fick
© The Nobel Foundation - p. 75 • David Enskog; p. 128 • Johannes van der Waals
e Peter Debye; p. 162 • Linus Pauling
© Duke University Archives (<http://lib.duke.edu/archives>) - p. 128 • Fritz London

ISBN
972-8704-39-9

ISBN Digital
978-989-26-0488-6

DOI
<http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0488-6>

DEPÓSITO LEGAL
233023/05

Somos anões que treparam aos ombros de gigantes. Desse modo, vemos mais e mais longe do que eles, não porque a nossa vista seja mais aguda ou maior a nossa estatura, mas porque eles nos erguem no ar e nos elevam com toda a sua altura gigantesca.

(Bernardo de Chartres, sec. XII)

(Página deixada propositadamente em branco)

ÍNDICE

Lista de símbolos	7
Nota introdutória	9
PARTE I. TEORIA CINÉTICA DOS GASES	11
1. Introdução	13
2. O modelo físico. Pressão de um gás	15
3. Distribuição das velocidades moleculares	25
4. Considerações sobre as velocidades moleculares	34
5. Princípio da equipartição da energia	38
6. Lei de distribuição de Maxwell em termos das energias	40
7. Lei de distribuição de Boltzmann	42
8. Colisões entre as moléculas de um gás	44
9. Livre percurso médio	49
10. Efusão	55
PARTE II. PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DOS FLUIDOS	63
11. Propriedades de transporte	65
12. Viscosidade dos gases a baixa pressão	69
13. Viscosidade dos fluidos densos	78
14. Condutibilidade térmica	94
15. Coeficiente de difusão	113
APÊNDICE 1. FORÇAS INTERMOLECULARES	127
16. Forças intermoleculares	129
17. Forças intermoleculares repulsivas	133
18. Forças intermoleculares atractivas	135
18.1. Forças electrostáticas	138
18.2. Forças de indução	144
18.3. Forças de dispersão	147
18.4. Forças intermoleculares atractivas: sumário	149

19. Modelos da função potencial intermolecular	153
20. Ligações de hidrogénio	160
APÊNDICE 2. MÉTODOS DE ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	163
APÊNDICE 3. TABELAS DE PROPRIEDADES DE SUBSTÂNCIAS SIMPLES	173
Bibliografia complementar	177
Índice alfabético	181

LISTA DE SÍMBOLOS

A	parâmetro em diversas equações	F	força
a	parâmetro em diversas equações	f	força
a	aceleração;	$f(X)$	função de distribuição da propriedade X
α	polarizabilidade	Φ	fluxo
B	segundo coeficiente de virial;	$\Phi(Q)$	potencial electrostático
B	parâmetro em diversas equações	φ	ângulo
b	parâmetro em diversas equações	h	constante de Planck
β	ângulo; constante (eq. 13)	η	viscosidade
C	propriedade de transporte genérica (eq. 42)	I	potencial de ionização
C_p	capacidade calorífica molar a pressão constante	j_{ij}	parâmetro empírico na regra de Lorentz
C_v	capacidade calorífica molar a volume constante	K	parâmetro em diversas equações
c	velocidade molecular tridimensional	k	condutibilidade térmica
c_v	capacidade calorífica específica a volume constante	k_B	constante de Boltzmann
γ	razão das capacidades caloríficas C_p/C_v	k_{ij}	parâmetro empírico na regra de Berthelot
D	coeficiente de difusão	ℓ	dimensão linear
d	diâmetro molecular	λ	livre percurso médio;
Δ	diferença entre dois valores		parâmetro de largura da função potencial;
E	energia		parâmetro multiplicador de Lagrange
e	carga do electrão	M	massa molar relativa;
ε	energia molecular;		massa total do sistema (eq. 30);
	mínimo da função potencial		propriedade genérica (eq. 42)
ε_0	permissividade do vácuo		

m	massa molecular	T_r	temperatura reduzida (T/T_c)
μ	momento dipolar; massa reduzida	θ	momento quadrupolar
N	número de partículas	U	energia interna; velocidade global do fluido
N_A	constante de Avogadro	u	componente da velocidade molecular na direcção Ox
$\frac{n}{V_i}$	quantidade de substância (mol) número de ondas	$u(r)$	energia potencial intermolecular
P	pressão	V	volume
$P(X)$	probabilidade referente à variável X	V_c	volume de colisão; volume crítico
P_c	pressão crítica	v	componente da velocidade molecular na direcção Oy
P_r	pressão reduzida	w	componente da velocidade molecular na direcção Oz
p	quantidade de movimento	X	propriedade genérica
Q	carga eléctrica;	$\langle X \rangle$	valor médio (expectável) da variável X
Q	função de partição	Z	frequência das colisões moleculares
q_i	coordenada de posição	Ω_η	integral de colisão
ξ	parâmetro na eq. (51); função definida na eq. (78)	Ω_D	integral de colisão (difusão)
R	constante dos gases	ω	frequência; ângulo genérico
r	distância intermolecular		
r_1	raio molecular do soluto		
r_{\min}	distância no mínimo do potencial		
ρ	densidade molecular numérica		
ρ^*	densidade mássica ($=\rho m$)		
S	área		
σ	área de colisão ($=\pi d^2$); diâmetro de colisão		
T	temperatura		
T^*	temperatura adimensional ($=k_B/\epsilon$)		
T_b	temperatura de ebulição normal		
T_c	temperatura crítica		
T_f	temperatura de fusão		

NOTA INTRODUTÓRIA

As matérias que aqui se apresentam têm feito parte do programa da disciplina de Propriedades Termofísicas, leccionada aos alunos do 3º ano da licenciatura em Engenharia Química da Universidade de Coimbra, desde a reforma curricular concretizada em 1984/85. Parte significativa fora já apresentada aos estudantes quando, em 1981/82, o autor senior organizou o programa do curso, ainda integrado em Química-Física. Quer a forma, quer o conteúdo foram sofrendo aperfeiçoamentos ao longo dos anos. Esta disciplina vem na sequência e em complemento da cadeira de Termodinâmica Química, do 1º semestre, em que se revêm os Princípios da Termodinâmica e as suas aplicações imediatas, onde se estudam as condições de equilíbrio termodinâmico dos sistemas e se estabelecem as relações físico-matemáticas que descrevem as fases que os constituem, o equilíbrio entre elas e as formas concretas de o calcular, com incidência nos sistemas constituídos por substâncias puras. Em Propriedades Termofísicas, leccionada no 2º semestre, complementando e alargando o discurso iniciado em Termodinâmica Química, optámos por organizar as matérias em dois grandes grupos. O primeiro ocupa-se do cálculo das propriedades de equilíbrio dos sistemas que consideramos de maior relevância no contexto da Engenharia Química, nomeadamente os que são constituídos por mais que um componente. São estudados o Princípio dos estados correspondentes e as suas aplicações, o cálculo dos equilíbrios de fases e o problema da solubilidade (*cf.* volume 1). Tudo isto em sequência natural do estudo empreendido no semestre anterior, em que a atenção foi concentrada nos conceitos fundamentais e nas propriedades termodinâmicas das substâncias puras. O segundo grupo de matérias incluído na disciplina de Propriedades Termofísicas, objecto da presente publicação, é constituído pelo conjunto das propriedades de transporte — propriedades de não-equilíbrio, cuja definição envolve o conceito de fluxo: viscosidade, condutibilidade térmica e coeficiente de difusão. Uma melhor compreensão destes assuntos fundamenta-se na teoria cinética dos gases e requer alguma referência, ainda que breve, à teoria das forças intermoleculares, principais responsáveis pelas diferenças no compor-

tamento particular dos fluidos densos, relativamente às previsões da teoria cinética, que apenas permite explicar de forma aproximada as propriedades dos gases a baixa pressão, também chamados gases diluídos. Uma vez que nem a teoria cinética por si só, nem a sua combinação com os resultados da teoria das forças intermoleculares conseguem, ainda, chegar a resultados úteis na previsão rigorosa e expedita das propriedades de transporte da maior parte dos sistemas fluidos, puros ou em mistura, optámos por uma aproximação pragmática ao assunto. Assim, depois de estabelecermos em traços gerais os fundamentos, a metodologia e os resultados essenciais da teoria cinética, por forma a permitir uma interpretação quantitativa aproximada das propriedades de transporte, fazemos referência aos métodos de estimativa, quase todos de raiz empírica, das propriedades que constituem o corpo de informação mais utilizado na prática projectual de Engenharia Química. Para isto os estudantes são orientados para a consulta de artigos científicos e para a utilização sistemática de monografias conceituadas, nomeadamente as sucessivas edições da referência fundamental neste domínio: *The Properties of Gases and Liquids*, sucessivamente editada pela McGraw-Hill^(a) desde 1958. Tentámos conferir ligação às diferentes matérias versadas, objectivo que se justifica com a intenção pedagógica indispensável a qualquer curso universitário, mesmo àqueles que, como este, visam as aplicações a problemas concretos de Engenharia. *Os Elementos de Teoria Cinética e Propriedades de Transporte dos Gases*, que aqui se apresentam têm, precisamente, a intenção de sustentar a ligação entre o que a teoria permite explicar de forma semi-quantitativa — a partir da Teoria Cinética (Parte I) — e aquilo que as estimativas empíricas das Propriedades de Transporte (Parte II) deixam obter no domínio das quantidades úteis em Projecto. Os conceitos de teoria das forças intermoleculares e algumas tabelas de valores, relevantes para os cálculos, mas não essenciais para o desenvolvimento das matérias aqui versadas, são apresentados em apêndice. O mesmo sucede com uma súmula dos métodos de estimativa de propriedades de transporte dos fluidos, que incluímos no Apêndice 2.

10

Coimbra, Setembro de 2003

Lélio Quaresma Lobo

Abel Gomes Martins Ferreira

^(a) Desde a versão inicial, da autoria de R. C. Reid e T. K. Sherwood, até à mais recente, a 5ª edição, publicada em 2001, tendo como co-autores B. E. Poling, J. M. Prausnitz e J. P. O'Connell; Prausnitz é também co-autor das edições de 1977 (3ª) e de 1987, na 4ª versão, que quanto a nós é a mais conseguida (*cf.*, pg. 180).

PARTE I

Teoria cinética dos gases

Robert Boyle (n. 1627, Lismor Castle, Irlanda;
f. 1691, Londres, Inglaterra)



Foi físico e químico. Filho do conde de Cork, foi educado em sua casa por tutores. Viajou pela Europa. Em 1655 fixou-se em Oxford, onde iniciou investigações sobre as propriedades dos gases, que continuou depois de ter passado a viver em Londres. Robert Hooke, que foi seu assistente, construiu uma máquina de vácuo com a qual executaram experiências notáveis. Para além da lei fundamental que tem o seu nome, R. Boyle estudou as propriedades de ácidos, bases e sais. Fundamentou os seus trabalhos no método experimental.

Isaac Newton (n. 1642, Lincolnshire, Inglaterra;
f. 1727, Londres, Inglaterra)



É considerado um dos maiores génios da Ciência de todos os tempos. Dever-se-lhe importantes contribuições científicas, desde as leis da gravitação universal até à natureza corpuscular da luz, passando por intervenções decisivas no domínio do Cálculo Infinitesimal. Publicou os seus trabalhos em livros que muito influenciaram o pensamento científico: *Princípios Matemáticos de Filosofia Natural* (1687) e *Óptica* (1704, 1717). Foi professor em Cambridge e presidente da Royal Society de Londres. Feito cavaleiro em 1705, está sepultado na abadia de Westminster, honra singular para súbditos britânicos.

Daniel Bernoulli (n. 1700, Groningen, Holanda;
f. 1782, Basileia, Suíça)



Membro de uma numerosa família de destacados matemáticos. Estudou Matemática e Filosofia (Natural) em Basileia; Medicina em Heidelberg, Estrasburgo, Veneza e Basileia, onde se doutorou em 1720, com uma dissertação sobre a mecânica da respiração. Ensinou Matemática na Universidade de S. Petersburgo, onde Euler foi seu colaborador directo e onde publicou importantes trabalhos no famoso livro *Hidrodinâmica* (1738), que inclui a apresentação e discussão das bases da teoria cinética dos gases. Ensinou, também, Botânica, Fisiologia e Física. Ganhou por dez vezes o grande prémio da Academia de Paris. Investigou, igualmente, nos domínios da teoria das vibrações, da dinâmica dos fluidos e da teoria das probabilidades aplicada à Economia e aos Seguros.

1. INTRODUÇÃO

A teoria cinética dos gases tem por objectivo a interpretação quantitativa das propriedades macroscópicas dos sistemas gasosos a partir do comportamento dinâmico das moléculas ou dos átomos que os constituem, ou seja, a partir das propriedades microscópicas do sistema⁽¹⁾. Admite-se que as propriedades termofísicas macroscópicas são o resultado estatístico do movimento caótico das moléculas constitutivas do gás e que os movimentos das moléculas individuais se regem pelas leis da Mecânica Clássica.

As **propriedades termofísicas** englobam dois grandes grupos de variáveis: o das propriedades termodinâmicas e o das propriedades de transporte. Enquanto a definição das **propriedades termodinâmicas** pressupõe que o sistema esteja em equilíbrio, internamente e com o exterior, a definição das **propriedades de transporte** tem subjacente a ideia de que existem gradientes nos valores de certas variáveis entre pontos no interior do sistema, ou entre o interior do sistema e o exterior, originando, conseqüentemente, fluxos das propriedades associadas a esses gradientes. Quer dizer, as propriedades de transporte estão intrinsecamente ligadas a estados de não-equilíbrio.

Para algumas propriedades termodinâmicas, como a pressão, por exemplo, é possível chegar, pela teoria cinética dos gases, a resultados que não se afastam significativamente da realidade experimental, ignorando, em primeira aproximação, as colisões entre moléculas. Para as propriedades

⁽¹⁾ Ao longo do texto usaremos o termo *microscópico* para designar os fenómenos que se desenrolam e fazem sentir à escala molecular e sub-molecular. O termo *macroscópico* é usado quando nos referimos às propriedades globais dos sistemas, em que o número de átomos ou moléculas presentes é da ordem de grandeza da constante de Avogadro, N_A .

de transporte, como a viscosidade, é fundamental que se tenha em conta, pelo menos, o efeito das colisões entre pares de moléculas.

A ideia de que a pressão exercida por um gás sobre as paredes do recipiente em que está contido seria devida aos choques das moléculas do gás com as paredes do vaso é devida a Daniel Bernoulli (1738). Bernoulli falava em «partículas» do gás e não em átomos ou moléculas, uma vez que a teoria atómico-molecular só mais tarde viria a ser solidamente estabelecida. Foi necessário aguardar pelos trabalhos de R. Clausius, J. C. Maxwell, L. Boltzmann e J. van der Waals, entre outros, para que, passado mais de um século, a ideia inicial de Bernoulli se desenvolvesse e permitisse obter respostas quantitativamente satisfatórias para muitos aspectos do problema da previsão das propriedades dos sistemas gasosos. A interpretação das propriedades de equilíbrio ficou razoavelmente clarificada em termos da teoria cinética há mais de cem anos. No entanto, só na década de 1910-1920, devido às contribuições de S. Chapman e D. Enskog, foi possível encontrar soluções aproximadas para as questões postas pelas propriedades de transporte dos gases: viscosidade, condutibilidade térmica e coeficiente de difusão, entre as principais. (Não trataremos aqui o fenómeno da difusão térmica). O desenvolvimento importante dos métodos experimentais para determinação destas propriedades, a que se assistiu a partir da década de 1970, permitiu refinar alguns aspectos da teoria conduzindo à melhoria dos métodos de previsão das propriedades de transporte dos gases diluídos (*i.e.*, dos gases a baixa pressão) e suas misturas. O problema dos fluidos densos (fluidos com densidades da ordem da densidade dos líquidos) não está ainda hoje completamente solucionado do ponto de vista teórico. Por isso, na aproximação pragmática que caracteriza a actividade dos engenheiros, recorre-se frequentemente à utilização de correlações empíricas ou semi-teóricas como métodos de estimativa dos valores das propriedades de transporte necessários em cálculos de Engenharia. Em todo o caso, vale a pena examinar a teoria, as hipóteses e os métodos que conduziram aos resultados em que se fundamentam as soluções aproximadas a que foi possível chegar por aplicação da teoria cinética.

2. O MODELO FÍSICO. PRESSÃO DE UM GÁS

Segundo Newton a pressão exercida por um gás sobre as paredes do vaso em que está contido seria devida a forças repulsivas entre as partículas do gás. Esta interpretação foi rejeitada por D. Bernoulli, de acordo com cujas ideias o **modelo físico de um gás perfeito** deve fundamentar-se nas seguintes hipóteses:

- (i) o gás é formado por um grande número de partículas (moléculas ou átomos) que se movem permanentemente no espaço de forma desordenada (caótica);
- (ii) as dimensões das partículas são muito pequenas e desprezáveis quando comparadas com as distâncias entre elas e com o tamanho do recipiente;
- (iii) as partículas não exercem entre si forças apreciáveis (nem repulsivas, nem atractivas);
- (iv) nas colisões entre partículas ou entre as partículas e as paredes do vaso os choques são perfeitamente elásticos, *i.e.*, nos choques intermoleculares ou interatómicos há conservação da energia cinética e do momento linear (ou quantidade de movimento).

Vamos ver como é possível calcular algumas propriedades macroscópicas dos gases a partir das hipóteses acima referidas. Para isso, consideremos N moléculas, cada uma delas de massa m , contidas num recipiente cúbico de aresta ℓ . É claro que a forma do recipiente poderá ser qualquer. Aqui considera-se cúbica apenas para simplificar. Fixemos a nossa atenção sobre uma só dentre as N moléculas do sistema. Admitamos que a molécula em observação (Figura 1) se está a mover no sentido positivo do eixo Oy , paralelamente a este, com velocidade v : **hipótese do gás unidimensional**. O momento linear da molécula considerada é, portanto, mv . Ao fim de um certo tempo (que depende da velocidade, v) a molécula em questão choca com a parede lateral direita (A) do cubo e passará a deslocar-se na mesma

direcção mas em sentido inverso, isto é, com velocidade, $-v$. A variação da quantidade de movimento (Δmv) devida ao choque será, portanto,

$$\Delta (mv) = mv - (-mv) = 2 mv$$

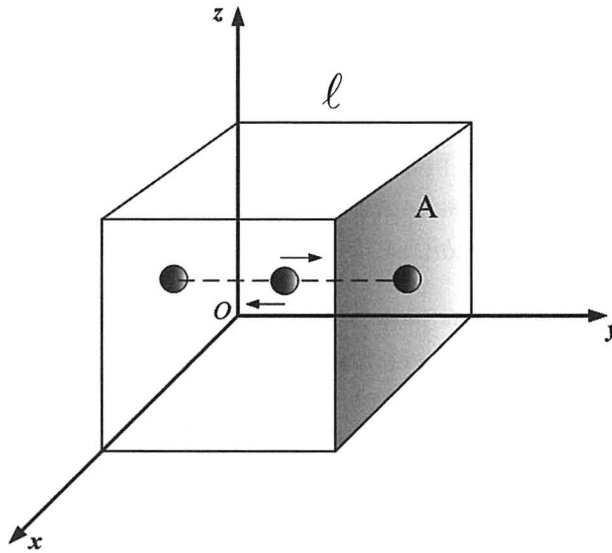


Figura 1 – Modelo do gás unidimensional

Ao colidir com a parede lateral esquerda do cubo ocorrerá nova inversão no sentido do movimento da molécula e, portanto, haverá de novo mudança de sinal da componente v da velocidade segundo o eixo Oy . E assim sucessivamente. Entre dois choques consecutivos na mesma parede a molécula viaja uma distância 2ℓ e, portanto, o intervalo de tempo que medeia entre os dois choques é dado por

$$\Delta t = 2\ell / v .$$

Atendendo a que, de acordo com as leis de Newton, a força, f , que actua sobre uma partícula de massa m que se move com velocidade v

$$f = m a = m \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} (m v) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta(m v)}{\Delta t} ,$$

obtemos

$$f = \frac{2 m v}{(2 \ell / v)} = \frac{m v^2}{\ell}$$

para a força exercida pela molécula considerada sobre uma das faces do cubo quando com ela choca. Então, a força exercida pelas N moléculas de gás, cada uma delas com velocidade individual v_i , sobre a face A , por exemplo, é

$$F = \frac{m}{\ell} \sum_{i=1}^N v_i^2,$$

em que o somatório se estende a todas as N moléculas do sistema. Note-se que v_i é a componente da velocidade da molécula i segundo o eixo Oy . Sendo a pressão definida como a força por unidade de área, a pressão P exercida pelo gás sobre qualquer das faces do cubo, perpendicular a Oy , de área igual a ℓ^2 , é:

$$P = \frac{F}{\ell^2} = \frac{1}{\ell} \times \frac{m}{\ell} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_i^2,$$

em que $V = \ell^2 \times \ell$ é o volume do vaso (cúbico) que contém o gás. Quer dizer,

$$PV = m \sum_{i=1}^N v_i^2.$$

Como os choques entre partículas e os choques com as paredes são perfeitamente elásticos, a soma $\sum v_i^2$ é constante e, por conseguinte, podemos escrever:

$$PV = \text{constante},$$

que é a conhecida **lei de Boyle**.

Há ainda um ponto por esclarecer: as componentes v_i da velocidade são, naturalmente, diferentes de molécula para molécula; em consequência, para

que o resultado a que chegámos fique escrito numa forma mais acessível é necessário utilizar um valor médio da velocidade molecular, já que as velocidades das moléculas individuais, v_i , não se medem na prática. Esse valor médio é

$$\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} .$$

Obtemos, portanto,

$$PV = Nm \langle v^2 \rangle , \quad (1)$$

em que $\langle v^2 \rangle$ é a chamada velocidade quadrática média segundo a direcção Oy . Não deve confundir-se $\langle v^2 \rangle$ com $\langle v \rangle^2$. Como no gás unidimensional, em qualquer instante, metade das moléculas se move em sentido oposto à outra metade, em média $\langle v \rangle = 0$, ou seja, $\langle v \rangle^2 = 0$, ao passo que $\langle v^2 \rangle \neq 0$, uma vez que v^2 é sempre positiva.

Notemos agora que no caso real, *i.e.* no gás tridimensional, as moléculas podem mover-se em qualquer direcção. Consequentemente, não podemos considerar apenas a componente v da velocidade segundo o eixo Oy . Se a velocidade (tridimensional) de uma molécula for \vec{c} (Figura 2), com componentes u , v e w segundo os eixos cartesianos Ox , Oy e Oz , respectivamente, então

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

e, atendendo a que a soma das médias é igual à média da soma,

$$\langle c^2 \rangle = \langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle + \langle w^2 \rangle . \quad (2)$$

Esta grandeza, $\langle c^2 \rangle$, é chamada **velocidade quadrática média** das moléculas no espaço tridimensional. É importante notar que, sendo o movimento das N moléculas perfeitamente desordenado verifica-se que, em média e por razões de simetria,

$$\langle u^2 \rangle = \langle v^2 \rangle = \langle w^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle c^2 \rangle . \quad (3)$$

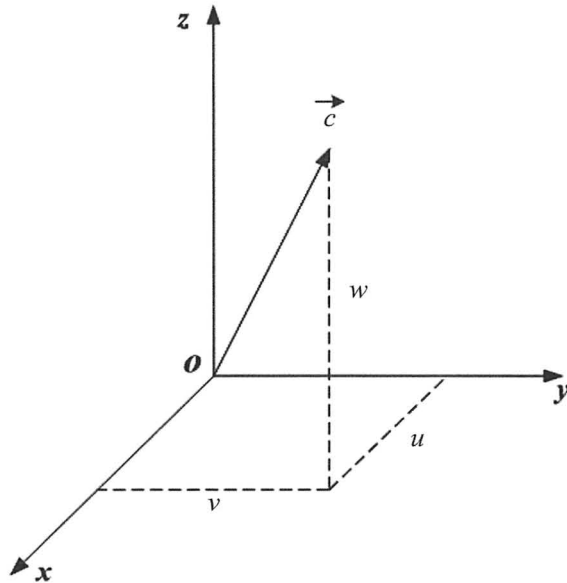


Figura 2 – Velocidade molecular c e suas componentes

A equação (1) escreve-se, então,

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle c^2 \rangle , \quad (4)$$

expressão originalmente devida a R. Clausius. Esta relação pode modificar-se. Atendendo a que

$$N = n N_A ,$$

em que n é a quantidade de substância (que se exprime em mol) e N_A ($= 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) é a **constante de Avogadro**, podemos escrever

$$PV = \frac{1}{3} n N_A m \langle c^2 \rangle . \quad (5)$$

Por outro lado, sabemos que a **equação de estado de um gás perfeito** é

$$PV = n RT \quad . \quad (6)$$

Recordando, ainda, que a **constante de Boltzmann**, k_B , é a constante dos gases por molécula, ou seja

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad ,$$

a expressão (6) toma a forma:

$$\begin{aligned} PV &= n RT \\ &= n (k_B N_A) T = (n N_A) k_B T = N k_B T \quad , \end{aligned} \quad (7)$$

donde:

$$P = \frac{N}{V} k_B T \quad ;$$

isto é, a **equação de estado do gás perfeito** pode escrever-se

$$P = \rho k_B T \quad , \quad (8)$$

onde $\rho = N/V$ é a **densidade molecular numérica** (que é o número de moléculas por unidade de volume).

EXERCÍCIO 1

Calcular a densidade molecular numérica de um gás à temperatura de 25°C e à pressão de: *a)* 10⁻⁵ mm Hg; *b)* 1mm Hg; *c)* 1 atm (=760 mm Hg). Calcular, também, o número de moléculas contidas em 1 cm³ e em 1 μm³ de gás nas mesmas condições.

Resolução:

A temperaturas vizinhas da temperatura ambiente e a pressões baixas é legítimo admitir que, em primeira aproximação, o gás tem comportamento de gás perfeito, *i.e.*, admite-se que o seu comportamento P - V - T segue a eq.(8): $\rho = P/k_B T$.

Como $k_B = 1.380658 \times 10^{-23}$ (J·K⁻¹) e no caso presente é $T = 298.15$ K, teremos:

$$\begin{aligned} a) \quad P &= 10^{-5} \text{ mm Hg} = 10^{-5} \times \frac{1}{760} \times \frac{(\text{mm Hg})}{(\text{mm Hg} \cdot \text{atm}^{-1})} \\ &= 10^{-5} \times \frac{1}{760} \times 101325 \frac{(\text{mm Hg}) \cdot (\text{Pa} \cdot \text{atm}^{-1})}{(\text{mm Hg} \cdot \text{atm}^{-1})} \\ &= 1.45 \times 10^{-2} \text{ Pa} = 1.45 \times 10^{-2} (\text{N} \cdot \text{m}^{-2}) \quad , \end{aligned}$$

donde
$$p = \frac{1.45 \times 10^{-2}}{1.380 \times 10^{-23} \times 298.15} \times \frac{(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})}{(\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (\text{K})}$$

$$= 3.50 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$$

(uma vez que $J=N \times m$);

b) de forma análoga, $P=1 \text{ mm Hg} = 133.3 \text{ Pa} = 133.3 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$, donde

$$\rho = \frac{133.3}{(1.380 \times 10^{-23}) \times 298.15} \times \frac{(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})}{(\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (\text{K})}$$

$$= 3.24 \times 10^{22} \text{ m}^{-3};$$

c) para $P=760 \text{ mm Hg} = 101325 \text{ Pa} = 101325 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$, vem

$$\rho = \frac{101325}{(1.380 \times 10^{-23}) \times 298.15} \times \frac{(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})}{(\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}) \times (\text{K})}$$

$$= 2.46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}.$$

Como o número de moléculas existentes num volume V de gás é $N = \rho \times V$, em 1 cm^3 e nas condições indicadas existirão, então:

a) $N = 3.50 \times 10^{18} \text{ m}^{-3} \times 1 \text{ cm}^3$
 $= 3.50 \times 10^{18} \text{ m}^{-3} \times 10^{-6} \text{ m}^3$
 $= 3.5 \times 10^{12} \text{ moléculas};$

b) $N = 3.24 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} \times 10^{-6} \text{ m}^3$
 $= 3.2 \times 10^{16} \text{ moléculas};$

c) $N = 2.46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \times 10^{-6} \text{ m}^3$
 $= 2.5 \times 10^{19} \text{ moléculas};$

Num volume $V = 1 \mu\text{m}^3 = (10^{-6}\text{m})^3 = 10^{-18} \text{ m}^3$ teríamos:

a) $N = 3.5 \text{ moléculas};$

b) $N = 32 \text{ 000 moléculas};$

c) $N = 25 \text{ 000 000 moléculas};$

EXERCÍCIO 2

Fazer uma estimativa da distância intermolecular nas condições do exercício anterior e comparar essa distância com a dimensão das moléculas, que é da ordem de 3 Å.

Resolução:

O inverso da densidade molecular numérica ($1/\rho$) é o volume disponível para cada molécula de gás. Se admitirmos que cada molécula se move no interior de uma célula cúbica, a distância (r) entre moléculas adjacentes será igual à aresta da célula. Então, $r=(1/\rho)^{1/3}$ e, tendo em conta os resultados do exercício anterior, virá:

$$a) r = [1:(3.5 \times 10^{18})]^{1/3} \text{ m} = 6.6 \times 10^{-7} \text{ m.}$$

Comparando com $d= 3 \text{ \AA} = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, vem

$$r/d \cong 2200;$$

de modo idêntico:

$$b) r/d \cong 100;$$

$$c) r/d \cong 10;$$

Conclui-se que num gás à pressão atmosférica e a cerca de 300 K a distância entre moléculas é cerca de 10 vezes o diâmetro molecular, ao passo que a $P= 1 \text{ mm Hg}$ essa distância já é 100 vezes superior à dimensão das moléculas. Isto significa que a 1 mm Hg os choques entre moléculas serão muito mais improváveis do que a 760 mm Hg. Uma vez que à pressão atmosférica as interações moleculares são mais prováveis é de admitir que a esta pressão se torne necessária alguma correcção ao comportamento P - V - T do gás relativamente ao do gás perfeito, nomeadamente se as forças intermoleculares forem significativas.

Por outro lado, da eq. (5) pode-se escrever

$$PV = \frac{1}{3} n N_A m \langle c^2 \rangle = \frac{1}{3} N m \langle c^2 \rangle ,$$

ou ainda

$$P = \frac{1}{3} m \rho \langle c^2 \rangle . \quad (9)$$

Comparando as equações (8) e (9), concluímos que

$$\rho k_B T = \frac{1}{3} m \rho \langle c^2 \rangle \quad ,$$

e portanto

$$\langle c^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m} \quad , \quad (10)$$

que é a **velocidade quadrática média** das moléculas de um gás tridimensional à temperatura T . Desta expressão se conclui, também, que a **energia cinética translacional média** das moléculas de massa m é

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle c^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad . \quad (11)$$

EXERCÍCIO 3

Calcular a energia cinética translacional média de 1 mol de gás perfeito a 300 K.

Resolução:

Viu-se que a energia cinética translacional média molecular é dada por $\langle \varepsilon \rangle = (3/2) k_B T$. Para 1 mol será $\langle \varepsilon \rangle = (3/2) RT$. Substituindo valores, vem: $\langle \varepsilon \rangle = (3/2) \times 8.31451 \times 300 \times (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \times (\text{K}) = 3.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Da equação (10) pode ainda concluir-se que a velocidade média das moléculas é proporcional a $T^{1/2}$ e que quanto maiores forem as massas das moléculas do gás menor será a sua velocidade, a uma dada temperatura, visto que $\langle c^2 \rangle$ é inversamente proporcional à massa molecular. Trata-se de um resultado intuitivo que a teoria cinética permite justificar com toda a simplicidade. Por outro lado, constata-se que a velocidade molecular nos gases toma valores próximos da velocidade de propagação do som⁽¹⁾.

⁽¹⁾ A velocidade do som nos gases monoatômicos é dada por $u_{\text{som}} = \sqrt{(5/3)(RT/M)}$.

Então, verifica-se a relação $\langle c^2 \rangle^{1/2} \approx 1.34 u_{\text{som}}$. Por exemplo, a 300 K, para o hidrogénio, $u_{\text{som}} = 1330 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\langle c^2 \rangle^{1/2} = 1930 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; para o oxigénio: 330 e 483 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Isto concorda com o facto conhecido de que o som se propaga como uma onda material, por choques moleculares. Portanto, de acordo com as hipóteses formuladas, a pressão que o gás exerce sobre as paredes do vaso que o contém pode interpretar-se como sendo devida aos choques das moléculas com as paredes do recipiente.

EXERCÍCIO 4

Calcular a velocidade quadrática média das moléculas de ozono no limite inferior da estratosfera, onde a temperatura média é de 217 K, e na zona superior, onde a temperatura é de cerca de 271 K.

Comparar com a velocidade do som na mesma substância.

Calcular, também, a energia cinética translacional média dessas moléculas nas mesmas condições.

Resolução:

A massa de uma molécula de O_3 é

$$m = M / N_A = \frac{47.998 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7.97 \times 10^{-26} \text{ Kg} \quad .$$

Aplicando a equação (10) vem de imediato:

a) à temperatura de 217 K: $\langle c^2 \rangle = 1.128 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ e $\langle c^2 \rangle^{1/2} = 335.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, que é da ordem de grandeza do valor tabelado para a velocidade de propagação do som no ozono à mesma temperatura ($u_{\text{som}} = 295.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$);

b) à temperatura de 271 K: $\langle c^2 \rangle = 1.408 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ e $\langle c^2 \rangle^{1/2} = 375.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, que é também da ordem de grandeza do valor tabelado para a velocidade de propagação do som no ozono à temperatura de 271 K ($u_{\text{som}} = 329.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

A energia cinética translacional virá dada por $\langle \varepsilon \rangle = (1/2) m \langle c^2 \rangle$, que a 217 K é igual a $4.49 \times 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{molécula}^{-1}$, ou sejam $2706 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; e a 271 K vale $5.61 \times 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{molécula}^{-1}$, ou $3380 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conclui-se, portanto, que a energia cinética translacional das moléculas cresce com a temperatura; mais precisamente com \sqrt{T} .

3. DISTRIBUIÇÃO DAS VELOCIDADES MOLECULARES

Em qualquer sistema gasoso as velocidades das moléculas não são, certamente, todas iguais. Devido aos choques e à diversidade de direcções e sentidos do movimento as velocidades individuais são diferentes. É de esperar, porém, que durante um período de tempo suficientemente longo para ser estatisticamente significativo, o número e a orientação dos choques se mantenha, originando uma certa distribuição estatística para as velocidades das moléculas. Instantaneamente haverá, é claro, flutuações em torno dessa distribuição mais provável. Isto sugere desde logo que a questão das velocidades das moléculas seja abordada recorrendo a métodos estatísticos, atendendo ao elevado número de moléculas presentes mesmo em pequenas porções macroscópicas de matéria gasosa. De facto, recordando que N_A moléculas (1 mol) nas condições normais de pressão e temperatura ocupam um volume de cerca de 22 dm^3 , em 1 cm^3 de gás nas mesmas condições existe um número de moléculas da ordem de 10^{19} ou 10^{20} . Este número é suficientemente grande para justificar o tratamento estatístico da questão que, aliás, não seria resolúvel pelos processos usuais da Mecânica Clássica.

Seja, então, X uma propriedade das moléculas de um sistema gasoso e $dN_{(X)}$ o número de moléculas com valores de X compreendidos entre X e $X+dX$. Se N for o número total de moléculas no sistema, então o quociente $P(X) = dN_{(X)}/N$ dará a probabilidade de o valor da propriedade X estar compreendido entre X e $X+dX$. Se a propriedade X variar de modo contínuo define-se a probabilidade $P(X)$ através da chamada **função de distribuição**, $f(X)$:

$$P(X) = f(X) dX .$$

Assim, $f(X) dX = dN_{(X)}/N$ é a fracção do número total de moléculas cujos valores da propriedade X estão compreendidos entre X e $X+dX$. A expressão anterior pode ainda escrever-se

$$f(X) = \frac{dN_{(X)}}{N} \times \frac{1}{dX} .$$

Rudolf Clausius (n. 1822, Koslin, Prússia, hoje Polónia; f. 1888, Bona, Alemanha)



Fez estudos universitários em Berlim, doutorando-se em 1848 na Universidade de Halle, com um trabalho de Física-Matemática. Na sequência da publicação do seu livro sobre a *Teoria Mecânica do Calor* (1850) foi nomeado professor da Universidade de Berlim. Ensinou depois, em Zurich, Wurzburg e Bona, onde foi reitor. É considerado o fundador da Física Teórica e da Termodinâmica moderna. O seu nome aparece intimamente ligado ao Segundo Princípio da Termodinâmica, que enunciou, tendo formulado o conceito (e a designação) da função entropia, em 1865. Contribuiu, mais tarde, para a teoria electrodinâmica e para a electroquímica.

James Clerk Maxwell (n. 831, Edimburgo, Escócia; f. 1879, Cambridge, Inglaterra)



Foi um dos mais brilhantes cientistas do séc. XIX. Estudou em Edimburgo e em Cambridge. O seu primeiro trabalho, no domínio da Geometria Analítica, publicou-o aos catorze anos. Formulou a teoria cinética dos gases em 1866. Dedicou-se a uma grande diversidade de assuntos, nomeadamente à formulação matemática da teoria dos campos, que publicou no seu livro *Electricidade e Magnetismo* (1873). Foi referência para os cientistas do séc. XIX.

Ludwig Boltzmann (n. 1844, Viena, Áustria; f. 1906, Trieste, Áustria, hoje Itália)



Doutorou-se em Viena (1866) com uma tese no domínio da teoria cinética dos gases, sobre supervisão de J. Stefan. Ensinou em Graz, Heidelberg e Berlim, onde estudou com Bunsen, Kirchhoff e Helmholtz. Foi professor de Física Teórica em Viena e Leipzig (e novamente em Viena, onde as suas aulas enchiam os maiores anfiteatros). Fundou a Mecânica Estatística, usando a teoria das probabilidades para estabelecer a influência determinante do movimento dos átomos e moléculas nas propriedades macroscópicas da matéria. É de sua autoria o enunciado estatístico do Segundo Princípio da Termodinâmica. Estabeleceu a lei de distribuição (de Maxwell-Boltzmann) em 1874. As suas teorias foram atacadas por muitos dos seus contemporâneos. De temperamento instável, veio a suicidar-se pouco antes da verificação experimental das suas teorias.

Antes de prosseguir convém notar que o **valor médio de X** é dado por⁽²⁾

$$\langle X \rangle = \int X f(X) dX,$$

onde o integral se estende a todo o domínio dos valores de X .

Seja, então, X a coordenada da velocidade molecular segundo o eixo Ox , isto é, seja $X \equiv u$. No caso do gás unidimensional o número de moléculas com velocidades compreendidas entre u e $u+du$ deve ser igual, em média, ao número das que se deslocam com a mesma velocidade mas em sentido contrário. Isto quer dizer que

$$P(u) = P(-u)$$

e, portanto, a função de distribuição $f(u)$ deve ser uma função par na variável u , o que permite escrever

$$P(u) = f(u^2) du.$$

Note-se que, formalmente, é indiferente escrever $f(u^2)$ ou $f(u)$, uma vez que não determinámos ainda a forma da função de distribuição, f . A expressão anterior significa que no conjunto molecular considerado a probabilidade de que as moléculas se desloquem com velocidades compreendidas entre u e $u+du$ (ou entre $-u$ e $-u-du$) deverá ser proporcional à dimensão do intervalo du e deverá depender do próprio valor de u (ou de u^2). Maxwell partiu deste raciocínio e admitiu que no caso do gás

⁽²⁾ Recordemos o que é a média:

(i) se X for uma variável discreta, o seu valor médio será dado por

$$\langle X \rangle = \sum_i X_i P(X_i);$$

(ii) se X for uma variável contínua ter-se-á

$$\langle X \rangle = \int X f(X) dX,$$

pois $P(X) = f(X) dX$.

perfeito tridimensional as funções $f(u^2)$, $f(v^2)$ e $f(w^2)$ eram independentes. Como os eixos cartesianos podem ser orientados, em relação ao sistema gasoso, conforme se queira, as funções $f(u^2)$, $f(v^2)$ e $f(w^2)$ e as respectivas probabilidades não deverão conter nenhuma dependência angular. Portanto, segundo Maxwell, quaisquer que sejam os valores das coordenadas v e w da velocidade, a probabilidade $P(u)$ deverá ser a mesma e independente daqueles valores. Analogamente,

$$P(v) = f(v^2) dv \quad \text{e} \quad P(w) = f(w^2) dw .$$

Parece razoável admitir, portanto, que, sendo Ox , Oy e Oz eixos perpendiculares, as funções $f(u^2)$, $f(v^2)$ e $f(w^2)$ e as respectivas probabilidades $P(u)$, $P(v)$ e $P(w)$ sejam independentes. De acordo com o teorema da probabilidade composta, o produto

$$P(u), P(v) P(w) = f(u^2) f(v^2) f(w^2) du dv dw$$

dá a probabilidade de as três componentes da velocidade \vec{c} terem valores compreendidos nos intervalos correspondentes, em simultâneo.

Para deduzir a forma das funções f vamos considerar variações du , dv e dw tais que o valor de c permaneça constante. Isto equivale a dizer que os acréscimos du , dv e dw fazem variar a direcção de \vec{c} mas não a sua grandeza. Diferenciando a expressão

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 ,$$

obtém-se

$$2 c dc = 2 u du + 2 v dv + 2 w dw ,$$

ou seja

$$u du + v dv + w dw = 0 , \tag{11}$$

visto que, por hipótese, c é constante e, portanto, $dc=0$. Notemos, por outro lado, e por simples considerações geométricas, que os elementos de volume, representados na Figura 3 são equivalentes: $du dv dw = 4\pi c^2 dc$.

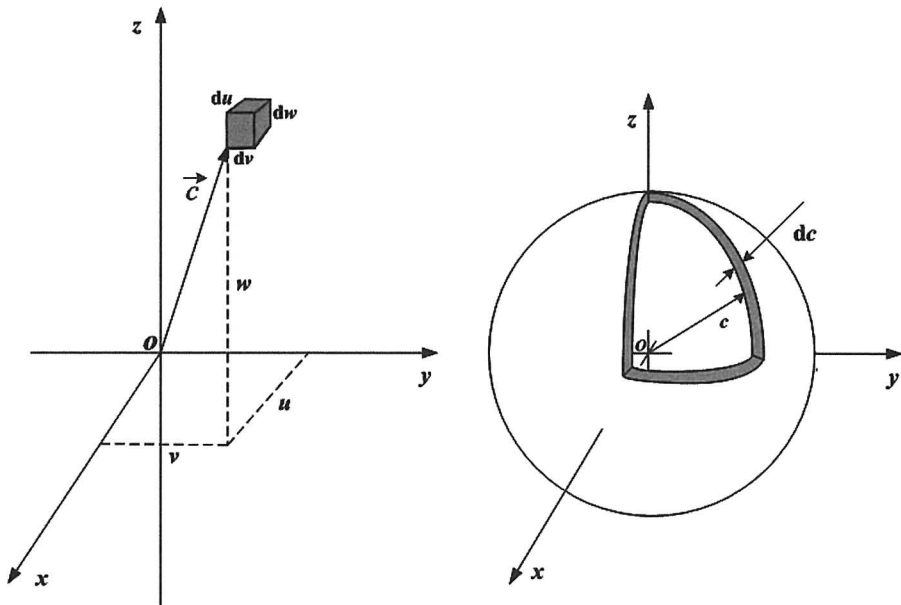


Figura 3 – Elementos de volume equivalentes: $du \, dv \, dw = 4 \pi \, c^2 \, dc$

Atendendo a que

$$f(u^2) \, f(v^2) \, f(w^2) \, du \, dv \, dw = f(c^2) \, dc \quad ,$$

dividindo membro a membro pela expressão anterior resulta

$$\frac{f(u^2) \, f(v^2) \, f(w^2) \, du \, dv \, dw}{du \, dv \, dw} = \frac{f(c^2) \, dc}{4\pi \, c^2 \, dc} \quad ,$$

donde se conclui que

$$f(u^2) \, f(v^2) \, f(w^2) = \frac{f(c^2)}{4\pi \, c^2} \quad .$$

Portanto, o produto das funções f é constante sempre que c o seja, pois aquele produto só depende de c . Recordando que as variações du , dv e dw são tais que $dc = 0$, diferenciando a expressão anterior,

$$f'(u^2) \, du \, f(v^2) \, f(w^2) + f(u^2) \, f'(v^2) \, dv \, f(w^2) + f(u^2) \, f(v^2) \, f'(w^2) \, dw = 0.$$

Pode dar-se outra forma à igualdade que acabámos de obter, dividindo todas as parcelas por $f(u^2) f(v^2) f(w^2)$:

$$\frac{f'(u^2)}{f(u^2)} du + \frac{f'(v^2)}{f(v^2)} dv + \frac{f'(w^2)}{f(w^2)} dw = 0 \quad . \quad (12)$$

São as equações (11) e (12) que nos vão permitir chegar ao resultado procurado. Para isso usamos o **método dos multiplicadores de Lagrange**.

Multiplicando (11) por um factor constante, λ , e subtraindo-a a (12) resulta

$$\left(\frac{f'(u^2)}{f(u^2)} - \lambda u \right) du + \left(\frac{f'(v^2)}{f(v^2)} - \lambda v \right) dv + \left(\frac{f'(w^2)}{f(w^2)} - \lambda w \right) dw = 0 \quad .$$

Uma vez que as variações du , dv e dw são quaisquer, o factor λ deve ser tal que anule simultaneamente as três quantidades entre parêntesis.

Assim, terá que ser

$$\begin{cases} f'(u^2) / f(u^2) = \lambda u \\ f'(v^2) / f(v^2) = \lambda v \\ f'(w^2) / f(w^2) = \lambda w \end{cases} .$$

Por integração de cada uma destas expressões obtém-se:

$$\begin{cases} \ln f(u^2) = (1/2) \lambda u^2 + c^{te} \\ \ln f(v^2) = (1/2) \lambda v^2 + c^{te} \\ \ln f(w^2) = (1/2) \lambda w^2 + c^{te} \end{cases} .$$

Por razões de simetria, a constante que figura nas três equações tem de ser a mesma. Daqui resulta

$$\begin{cases} f(u^2) = a e^{-\beta u^2} \\ f(v^2) = a e^{-\beta v^2} \\ f(w^2) = a e^{-\beta w^2} \end{cases} ,$$

onde $\beta = (1/2) \lambda$.

Portanto, como

$$f(c^2) = 4\pi c^2 \times f(u^2) f(v^2) f(w^2)$$

e,

$$P(c) = \frac{dN(c)}{N} = f(c^2) dc \quad ,$$

vem, finalmente

$$\frac{dN(c)}{N} = 4\pi a^3 e^{-\beta c^2} c^2 dc \quad , \quad (13)$$

que é a **lei de distribuição das velocidades, de Maxwell**.

Para encontrar o significado desta lei temos que determinar os valores das constantes a e β . Atendendo a que todas as moléculas do sistema têm velocidades compreendidas entre zero e infinito, da condição

$$\int \frac{dN(c)}{N} = 1$$

obtemos

$$4\pi a^3 \int_{c=0}^{c=+\infty} e^{-\beta c^2} c^2 dc = 1 \quad .$$

O valor dos integrais do tipo $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} x^n dx$ é bem conhecido⁽³⁾.

⁽³⁾ Recorde-se, da Matemática, que para $n=2k$ (par):

$$\int_0^{\infty} e^{-bx^2} x^{2k} dx = \frac{k-\frac{1}{2}}{b} \int_0^{\infty} e^{-bx^2} x^{2k-2} dx \quad e \quad \int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{b}\right)^{1/2} ;$$

e para $n=2k+1$ (impar):

$$\int_0^{\infty} e^{-bx^2} x^{2k+1} dx = \frac{k}{b} \int_0^{\infty} e^{-bx^2} x^{2k-1} dx \quad e \quad \int_0^{\infty} e^{-bx^2} x dx = \frac{1}{2b}$$

No caso que nos interessa, $n = 2$, vem

$$\int_0^{\infty} e^{-bx^2} x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{b^3}}$$

e, portanto,

$$4 \pi a^3 \times \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}} \right) = 1 ;$$

donde:

$$a^3 = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} . \quad (14)$$

Tendo relacionado a e β só precisamos de determinar o valor de uma destas constantes para encontrar a outra. Para isso comecemos por recordar que, nas condições do problema, as moléculas só possuem energia cinética. Uma vez que $dN_{(c)}/N$ é a fracção de moléculas com velocidade compreendida entre c e $c + dc$ e que a energia cinética duma molécula com velocidade c é

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mc^2 ,$$

o valor médio da energia cinética translacional das moléculas é

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_{c=0}^{c=\infty} \frac{1}{2} mc^2 \frac{dN_{(c)}}{N} ,$$

significando os limites de integração que o integral se estende a toda a gama de velocidades moleculares possíveis. Atendendo às eqs. (13) e (14), podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \int_{c=0}^{c=\infty} \frac{1}{2} mc^2 4\pi \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta c^2} c^2 dc \\ &= 2 \pi m \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} \int_{c=0}^{c=\infty} e^{-\beta c^2} c^4 dc . \end{aligned}$$

O valor deste integral calcula-se como anteriormente, ficando

$$\int_{c=0}^{c=\infty} c^4 e^{-\beta c^2} dc = \frac{3\pi^{1/2}}{8\beta^{5/2}}$$

e, portanto,

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{4} \frac{m}{\beta} \quad , \quad (15)$$

ou ainda

$$\beta = \frac{3}{4} \frac{m}{\langle \varepsilon \rangle} \quad (16)$$

Vimos anteriormente que, para o modelo físico adoptado (gás perfeito), a energia cinética molecular média à temperatura T é

$$\langle \varepsilon \rangle = k_B T \quad . \quad (17)$$

Portanto,

$$\beta = \frac{3}{4} \frac{m}{(3/2)k_B T} = \frac{m}{2 k_B T}$$

e [ver eq. (14)]

$$a^3 = \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \quad .$$

Substituindo na lei de distribuição, equação (13), vem, finalmente,

$$\frac{dN(c)}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mc^2/2k_B T} c^2 dc \quad , \quad (18)$$

que é uma forma mais desenvolvida da **lei de distribuição das velocidades de Maxwell**. Esta expressão mostra que a probabilidade de o valor da velocidade das moléculas do sistema gasoso estar compreendido entre c e $c+dc$ é função duma propriedade do sistema (a temperatura, T) e de uma propriedade das próprias moléculas (a sua massa, m).

4. CONSIDERAÇÕES SOBRE AS VELOCIDADES MOLECULARES

A função de distribuição, $f(c^2)$, relativa à lei de distribuição das velocidades moleculares, equação (18), é

$$f(c^2) = \frac{1}{N} \frac{dN_{(c)}}{dc} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mc^2/2k_B T} c^2 ,$$

cuja representação gráfica em função da velocidade, c , está dada na Figura 4. Cada uma destas curvas é o resultado de duas contribuições (à parte as constantes): uma exponencial do tipo e^{-rc^2} e uma parábola do tipo Ac^2 , como se esquematiza na Figura 5. Da Figura 4 conclui-se que quando a temperatura aumenta a curva fica mais larga: há um maior espectro de velocidades. E que, por outro lado, quando a temperatura cresce o máximo se desloca no sentido das maiores velocidades, como seria de prever. A **velocidade mais provável**, c_{mp} , é a abcissa que corresponde ao máximo da curva. O seu valor encontra-se da condição de extremo da função,

$$\frac{df(c^2)}{dc} = 0 ,$$

donde resulta

$$c_{mp} = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}} . \quad (20)$$

Devido à assimetria da curva, a velocidade molecular média, $\langle c \rangle$, é maior do que a velocidade mais provável. Da definição de valor médio:

$$\langle c \rangle = \int_0^{\infty} c \frac{dN_{(c)}}{N} ,$$

obtém-se

$$\langle c \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} c e^{-mc^2/2k_B T} c^2 dc$$

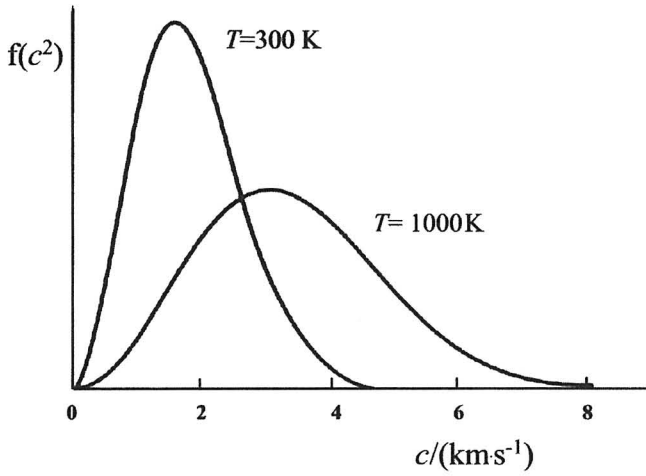


Figura 4 – Função de distribuição das velocidades moleculares e sua dependência da temperatura

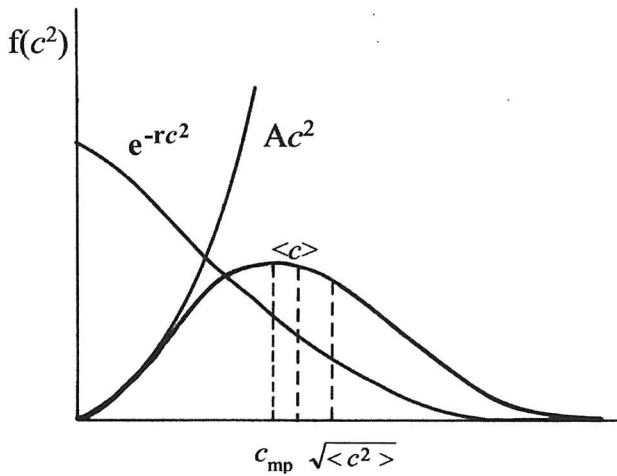


Figura 5 – Distribuição das velocidades moleculares: contribuições exponencial e parabólica

e a seguinte **velocidade molecular média**:

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \quad (21)$$

Ora, anteriormente vimos que

$$\langle c^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m} \quad (10)$$

ou seja,

$$\sqrt{\langle c^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} \quad .$$

Portanto, podemos concluir que a **relação entre as velocidades moleculares** é

$$\langle c^2 \rangle^{1/2} > \langle c \rangle > c_{mp} \quad (22)$$

ou, mais concretamente,

$$c_{mp} : \langle c \rangle : \langle c^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} \quad (23)$$

EXERCÍCIO 5

Calcular a velocidade mais provável, a velocidade média e a velocidade quadrática média das moléculas de oxigénio e de xenon às temperaturas de 300 K e 1000 K.

Resolução:

As massas molares relativas do O₂ e do Xe são, respectivamente (Tabela 8): 31.999 e 131.290 g·mol⁻¹. Daqui resultam os seguintes valores para as massas das moléculas respectivas: 5.314×10⁻²⁶ kg·molécula⁻¹ e 2.180×10⁻²⁵ kg·molécula⁻¹. Das equações (20), (21) e (10) resultam,

- a) para o O₂ a 300 K : $c_{mp} = 394.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\langle c \rangle = 445.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\langle c^2 \rangle^{1/2} = 483.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, que verificam a relação (23);
para a mesma substância a 1000 K os resultados correspondentes são $c_{mp} = 720.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\langle c \rangle = 813.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, e $\langle c^2 \rangle^{1/2} = 882.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$;
- b) para o Xe a 300 K, repetindo o processo, teremos: $c_{mp} = 194.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\langle c \rangle = 220.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\langle c^2 \rangle^{1/2} = 238.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$;

a 1000 K os resultados correspondentes seriam $c_{mp} = 355.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,
 $\langle c \rangle = 401.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\langle c^2 \rangle^{1/2} = 435.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como se observa, o aumento da temperatura provoca um aumento das velocidades moleculares. Por outro lado, como a massa molecular do oxigénio é cerca de $\frac{1}{4}$ da massa molecular do xenon, à mesma temperatura a razão das respectivas velocidades vem afectada de um factor igual a $\sqrt{m(\text{O}_2) / m(\text{Xe})} = \sqrt{31.999 / 131.290} \cong \sqrt{1/4} = 0.5$

A finalizar este assunto, notemos que os resultados anteriormente obtidos mostram que, ao contrário do que acontece com c , para as componentes da velocidade (u , v e w) as curvas são simétricas e com valor médio nulo: $\langle u \rangle = \langle v \rangle = \langle w \rangle = 0$. De facto, embora as componentes do vector velocidade molecular (\vec{c}) possam ter valores negativos, o módulo de c , é sempre positivo. De acordo com a lei de distribuição

$$f(c^2) = 4\pi c^2 \times f(u^2)f(v^2)f(w^2) \quad ,$$

que vimos anteriormente, para a função $f(u^2)$ é

$$f(u^2) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-mu^2/2k_B T} \quad .$$

As expressões para $f(v^2)$ e $f(w^2)$ são idênticas. Agora o valor médio de u é nulo (Figura 6), ao contrário do valor de c que, como vimos, é diferente de zero. De facto⁽⁴⁾,

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} u f(u^2) du = \int_{-\infty}^0 u f(u^2) du + \int_0^{+\infty} u f(u^2) du \\ &= - \int_0^{+\infty} u f(u^2) du + \int_0^{+\infty} u f(u^2) du = 0 \quad . \end{aligned}$$

⁽⁴⁾ Note-se que enquanto as componentes u , v e w podem variar entre $-\infty$ e $+\infty$, o módulo de c é sempre positivo (ou nulo), isto é, c varia entre 0 e $+\infty$.

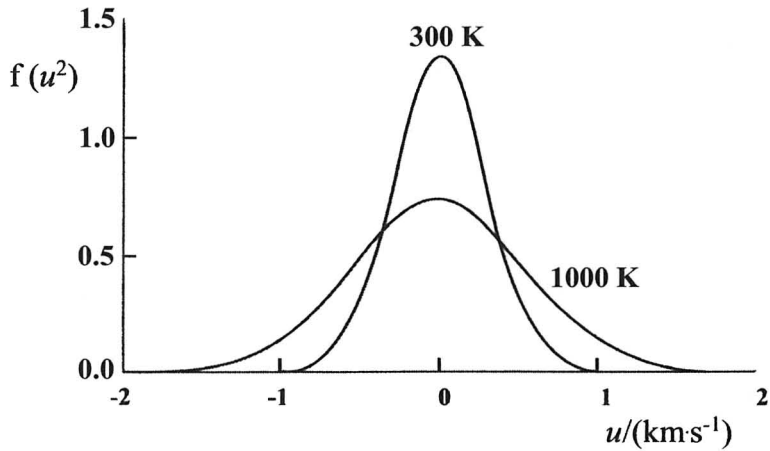


Figura 6 – Distribuição da componente u da velocidade molecular

5. PRINCÍPIO DA EQUIPARTIÇÃO DA ENERGIA

Os resultados anteriores permitem chegar a uma outra conclusão. Para isso, vamos calcular a contribuição de cada uma das componentes da velocidade molecular para o valor médio da energia cinética translacional das moléculas. Seja, então, a componente da velocidade segundo o eixo Ox , que designámos por u . Como sabemos, u , v e w podem variar, cada uma delas, entre $-\infty$ e $+\infty$. Consequentemente, por definição (de valor médio), o valor médio da energia cinética associada à componente u da velocidade, $\langle \varepsilon_{(x)} \rangle$, é:

38

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_{(x)} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{2} m u^2 \right) \frac{dN(c)}{N} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{2} m u^2 \right) (4\pi a^3 e^{-\beta c^2}) c^2 dc . \end{aligned}$$

Mas, como vimos antes

$$4\pi c^2 dc = du dv dw$$

e

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \quad .$$

Logo, substituindo no integral, fica

$$\langle \varepsilon_{(x)} \rangle = \frac{1}{2} m a^3 \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-\beta u^2} du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta w^2} dw \quad .$$

De acordo com aquilo que também já vimos, o primeiro destes integrais é

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-\beta u^2} du = \frac{\pi^{1/2}}{2 \beta^{3/2}} \quad ,$$

e os segundo e terceiro integrais são

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v^2} dv = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta w^2} dw = \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{1/2} \quad .$$

A energia cinética associada à componente x da velocidade é, pois,

$$\langle \varepsilon_{(x)} \rangle = \frac{m a^3 \pi^{3/2}}{4 \beta^{5/2}} \quad .$$

Recordando os valores dos parâmetros a e β calculados atrás, resulta

$$\langle \varepsilon_{(x)} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad , \quad (24)$$

que é a **energia cinética molecular média translacional segundo Ox** .

Analogamente se concluiria que as contribuições das componentes v e w das velocidades moleculares para os **valores médios da energia cinética molecular** são

$$\langle \varepsilon_{(y)} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad \text{e} \quad \langle \varepsilon_{(z)} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad .$$

Ora, como as partículas pontuais de massa m não possuem senão energia cinética translacional, conclui-se que a **energia cinética molecular média** associada a cada partícula é, por contribuição conjugada dos três graus de liberdade translacionais,

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (25)$$

que é um resultado a que já tínhamos chegado. O que há de novo aqui é o facto de este valor resultar da soma de três parcelas iguais entre si, cada uma delas valendo $(1/2)k_B T$. Este resultado corresponde ao chamado **princípio da equipartição da energia** (devido a Clausius, 1857) que se pode enunciar: a energia total de uma partícula pontual distribui-se igualmente pelas três componentes (independentes) do movimento. Recorde-se que uma partícula pontual tem três graus de liberdade, pois são precisas três coordenadas para indicar a sua posição.

6. LEI DE DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL EM TERMOS DAS ENERGIAS

Notando que a energia cinética de uma molécula com velocidade c é

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m c^2 ,$$

podemos escrever

$$c = \left(\frac{2}{m} \right)^{1/2} \varepsilon^{1/2}$$

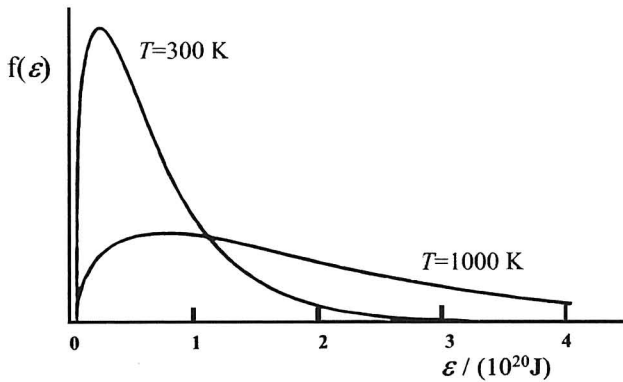
e, diferenciando,

$$d c = \left(\frac{1}{2 m} \right)^{1/2} \varepsilon^{-1/2} d \varepsilon .$$

Substituindo estes valores na expressão da lei de distribuição das velocidades moleculares, equação (18), obtemos a lei de **distribuição das energias cinéticas moleculares**:

$$\frac{dN(\varepsilon)}{N} = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon = f(\varepsilon) d\varepsilon ,$$

onde $dN_{(\varepsilon)}$ é o número de moléculas com energia cinética translacional compreendida entre ε e $\varepsilon+d\varepsilon$. A forma desta curva de distribuição das energias cinéticas translacionais (ver Figura 7) é diferente da da curva de distribuição das velocidades moleculares. Note-se que as curvas representadas nesta figura são idênticas para qualquer gás que satisfaça as hipóteses de partida da teoria cinética, uma vez que a energia cinética só depende da temperatura (*cf.* equação 25).



*Figura 7 – Distribuição da energia cinética molecular.
A cada temperatura $f(\varepsilon)$ representa a fracção
de moléculas com energia entre ε e $\varepsilon+d\varepsilon$*

A curva de distribuição das energias cinéticas translacionais tem tangente vertical na origem, ao passo que a curva de distribuição das velocidades moleculares tem tangente horizontal (*cf.* Figura 5). Assim, a curva de distribuição das energias cresce muito mais rapidamente e decai mais suavemente do que a curva de distribuição das velocidades. Isto quer dizer que há mais moléculas com energias cinéticas translacionais mais baixas do que com energias cinéticas altas. O espectro das energias alarga-se quando a temperatura aumenta.

7. DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

Antes de prosseguir convém fazer uma pausa para analisar os resultados a que chegámos e a forma como foram conseguidos. Como se disse, Maxwell admitiu, à partida, que os valores de u , v e w eram independentes. Atendendo, porém, a que existem colisões entre moléculas a hipótese de Maxwell pode ser posta em causa. De facto, as colisões originarão variações da velocidade molecular — nomeadamente das suas componentes — e na dedução não se teve em conta a influência dos choques moleculares. Seria necessário demonstrar que a distribuição de velocidades a que chegámos não é afectada pelas colisões moleculares, isto é, que a distribuição não muda mesmo quando se têm em conta os choques. É possível, de facto, chegar a esta conclusão, mostrando que os resultados de Maxwell estão correctos. Estatisticamente, as colisões criam e destroem exactamente o mesmo número das componentes homólogas da velocidade molecular. As hipóteses de Maxwell pressupõem que o meio seja isotrópico. Esta condição deixa de se verificar desde que se esteja em presença de um campo de forças, em particular desde que exista um potencial intermolecular que seja função de distância, ou de outra natureza. Boltzmann mostrou que nesta situação é necessário considerar a distribuição da energia total do sistema, E , pelos diversos níveis de energia possíveis, ε_i , a que as moléculas têm acesso. O tratamento de Boltzmann é complexo (o chamado «teorema H») e não vamos abordá-lo aqui. Limitar-nos-emos a aceitar o seu resultado final numa forma adaptada ao caso que estamos a tratar: num sistema constituído por N moléculas e com uma energia total E , se as moléculas se puderem distribuir pelos n níveis de energia $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots, \varepsilon_n$, a distribuição mais provável por esses níveis de energia é a que corresponde a um número de moléculas N_i no nível ε_i tal que

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{\sum_{i=1}^n e^{-\varepsilon_i/k_B T}}, \quad (26)$$

que é a lei de distribuição de Boltzmann.

Note-se que o somatório que figura em denominador se estende a todos os estados de energia possíveis⁽⁵⁾. Esta soma é extremamente importante em Mecânica Estatística, recebendo a designação de **função de partição**, Q :

$$Q = \sum_{i=1}^n e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad . \quad (27)$$

A lei de distribuição pode então escrever-se

$$N_i = \frac{N}{Q} e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad .$$

Se os níveis de energia estiverem muito próximos uns dos outros, o somatório pode transformar-se em integral estendido a todas as energias acessíveis ao sistema. É o que acontece com os níveis de energia cinética translacional dos átomos e moléculas. Nestas condições, os estados de energia poderão ser definidos por um conjunto de coordenadas de posição (q_x, q_y, q_z), de que depende a energia potencial, e um conjunto de coordenadas do momento linear (p_x, p_y, p_z), de que depende a energia cinética.

Assim,

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/k_B T} dq dp}{\int_q \int_p e^{-\varepsilon/k_B T} dq dp} \quad .$$

Esta expressão, é conhecida por **lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann**. A quantidade dN/N é a fracção de moléculas com energia (total) ε que se encontra no elemento de volume ($dq dp$) do chamado **espaço das fases**: espaço das coordenadas, q , e dos momentos, p . Deve sublinhar-se uma diferença importante entre as duas leis de distribuição: enquanto a distribuição de Maxwell só faz intervir a energia cinética translacional, a

⁽⁵⁾ Para não complicar desnecessariamente a exposição não consideramos aqui a possível degenerescência (g_i) dos níveis de energia.

distribuição de Boltzmann envolve a energia total (cinética+potencial); a primeira é, pois, menos geral do que a segunda.

8. COLISÕES ENTRE AS MOLÉCULAS DE UM GÁS

O problema das **colisões entre moléculas** de um gás pode abordar-se sem necessidade de modificar radicalmente o modelo físico que temos vindo a considerar. Vamos admitir, de novo, que as moléculas são esferas rígidas de diâmetro d , por hipótese muito pequeno comparado com as distâncias intermoleculares. Considere-se, então, uma molécula do tipo 1, com diâmetro d_1 , e uma molécula do tipo 2, com diâmetro d_2 . Sempre que os centros das duas moléculas se aproximem um do outro a uma distância $d \leq d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ haverá colisão, como mostra a Figura 8. As colisões dependem das velocidades relativas das duas moléculas e não do valor das velocidades absolutas respectivas. Como se viu, se a molécula 2 for maior (mais pesada) move-se mais lentamente do que a molécula 1.

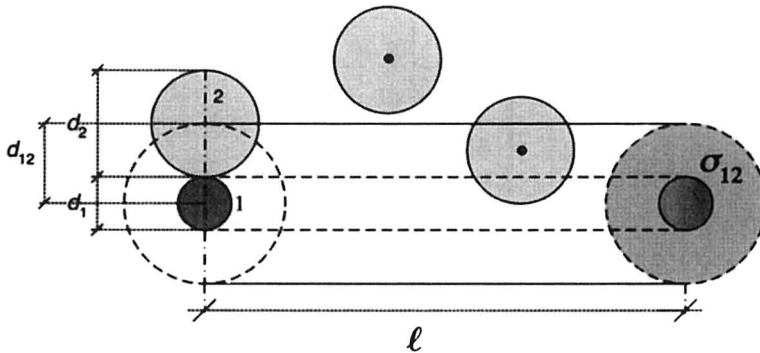


Figura 8 – Colisões moleculares

Podemos então supor que a molécula 2 está parada e que a molécula 1 se move em relação a 2 com velocidade igual à velocidade relativa, c_{12} ,

de 1 em relação a 2. Num sistema constituído por moléculas dos tipos 1 e 2, a molécula 1 arrasta consigo no seu movimento uma área $\sigma_{12} = \pi d_{12}^2$, denominada **área de colisão**. No intervalo de tempo Δt o volume varrido pela área de colisão é

$$V_c = \sigma_{12} \times \ell = \pi d_{12}^2 \times c_{12} \Delta t \quad .$$

Este é o volume do cilindro representado na figura anterior, denominado **volume de colisão**. Sempre que o centro da molécula 2 se encontre no interior do volume V_c ocorrerá uma colisão 1-2 no intervalo de tempo Δt . Se as duas moléculas estiverem confinadas a um volume V (volume do vaso), a probabilidade de ocorrer uma colisão no intervalo de tempo Δt é dada pelo quociente V_c/V . Se no volume V existirem N_1 moléculas do tipo 1 e N_2 moléculas do tipo 2, então o número total de colisões entre pares de moléculas 1-2 (dentro do volume V e no intervalo Δt) é dado por

$$N_1 N_2 \frac{V_c}{V} \quad ,$$

visto que $N_1 \times N_2$ é o número possível de pares 1-2. Consequentemente, o número de colisões, Z_{12} , entre pares de moléculas 1 e 2 por unidade de tempo e por unidade de volume, é

$$Z_{12} = \frac{1}{V \Delta t} N_1 N_2 \frac{V_c}{V} \quad ,$$

que é a **frequência das colisões 1-2 por unidade de volume**. Quer dizer,

$$Z_{12} = \rho_1 \rho_2 \sigma_{12} \langle c_{12} \rangle \quad , \quad (28)$$

onde

ρ_1, ρ_2 – densidades (numéricas) das espécies 1 e 2 no vaso:

$$\rho_1 = N_1/V \quad ; \quad \rho_2 = N_2/V$$

σ_{12} – área de colisão: $\sigma_{12} = \pi d_{12}^2$ (cf. Figura 8)

$\langle c_{12} \rangle$ – velocidade relativa média das moléculas do tipo 1 em relação às do tipo 2. Esta média é calculada para todos os pares 1-2.

Se se tratar de moléculas de uma só espécie (do tipo 1, por exemplo), o número de pares 1-1 será dado pelo número de combinações das N_1 moléculas tomadas duas a duas:

$$\binom{N_1}{2} = \frac{N_1!}{(N_1-2)! 2!} = \frac{N_1 (N_1 - 1)}{2} .$$

Para valores N_1 muito elevados é

$$\frac{N_1 (N_1 - 1)}{2} \cong \frac{N_1^2}{2}$$

e a **frequência de colisões 1-1 por unidade de volume** é

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \rho_1^2 \sigma_{11} \langle c_{11} \rangle \quad (29)$$

em que $\langle c_{11} \rangle$ é a velocidade relativa média entre moléculas do tipo 1, sendo esta média calculada para todos os pares de moléculas 1-1. A área $\sigma_{11} = \pi d_{11}^2$ é a área de colisão das moléculas da espécie 1. Note-se o factor 1/2 na expressão anterior, uma vez que em cada choque estão envolvidas duas moléculas do mesmo tipo. Para prosseguir é preciso calcular agora as velocidades relativas médias, $\langle c_{12} \rangle$ e $\langle c_{11} \rangle$.

Como é sabido da Mecânica, um dos teoremas de Kőenig (adaptando-o ao caso que aqui nos interessa) afirma que a energia cinética, E , de um conjunto de dois corpos de massas m_1 e m_2 se pode decompor numa soma de duas parcelas:

$$E = \frac{1}{2} M c^2 + \frac{1}{2} \mu c_{12}^2 \quad (30)$$

em que

$$M = m_1 + m_2 \quad : \text{ massa do sistema}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} : \text{ massa reduzida do sistema}$$

c : velocidade do centro de massa do sistema

e c_{12} : velocidade relativa das duas partículas.

As componentes de c_{12} são $u_{12} = u_1 - u_2$, $v_{12} = v_1 - v_2$ e $w_{12} = w_1 - w_2$. A primeira parcela do segundo membro da equação (30) representa a energia cinética de translação de um corpo de massa $M (=m_1+m_2)$, movendo-se com velocidade c num referencial fixo. A segunda parcela representa a energia cinética de uma só partícula de massa μ (massa reduzida do sistema) movendo-se com velocidade c_{12} em relação ao centro de massa do sistema. No que respeita às colisões moleculares só importa a parcela que envolve a velocidade relativa. Recordando que a velocidade média de partículas de massa m é dada por

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad ,$$

a velocidade relativa média de um par de partículas de massa reduzida μ será, analogamente,

$$\langle c_{12} \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad , \quad (31)$$

e a **frequência de colisões 1-2 por unidade de volume** vem:

$$\begin{aligned} Z_{12} &= \rho_1 \rho_2 \sigma_{12} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \\ &= \rho_1 \rho_2 \sigma_{12} \langle c_{12} \rangle \end{aligned} \quad . \quad (32)$$

Para um gás puro (*i.e.*, constituído por uma só substância, 1),

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \rho_1^2 \sigma_{11} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi (m_1/2)}} \quad , \quad (33)$$

47

visto que quando só existem moléculas da espécie 1

$$\mu = \frac{m_1 m_1}{m_1 + m_1} = \frac{m_1}{2} \quad .$$

Da eq. (33) pode então escrever-se, para a **frequência das colisões por unidade de volume de um gás puro**:

$$Z_{11} = \frac{\sqrt{2}}{2} \rho_1^2 \sigma_{11} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} \quad (34)$$

Como, porém,

$$\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} = \langle c_{11} \rangle \quad ,$$

usando notação geral podemos escrever a **relação entre** $\langle c_{ii} \rangle$ e $\langle c_i \rangle$

$$\langle c_{ii} \rangle = \sqrt{2} \langle c_i \rangle \quad , \quad (35)$$

em que $\langle c_{ii} \rangle$ é a **velocidade relativa média** entre partículas da mesma espécie, i , e $\langle c_i \rangle$ é a velocidade média das partículas da espécie i . Quer dizer,

$$\begin{aligned} Z_{11} &= \frac{1}{2} \rho_1^2 \sigma_{11} \langle c_{11} \rangle \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \rho_1^2 \rho_{11} \langle c_1 \rangle \quad , \end{aligned} \quad (36)$$

tendo em conta a eq. (35).

Em suma, num conjunto de partículas iguais a velocidade relativa média das partículas (em relação a cada uma das restantes) é $\sqrt{2}$ vezes maior que a velocidade molecular média no conjunto de partículas.

EXERCÍCIO 6

Calcular a frequência das colisões entre moléculas de O_2 na camada limite inferior da estratosfera onde a pressão média é de 5.6 kPa, e na zona superior onde a pressão é cerca de 0.3kPa. As temperaturas nestas zonas limites são as indicadas no Exercício 4.

Resolução:

A frequência de colisões por unidade de volume é dada pela equação (34). Para o oxigénio é $M=31.999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, donde $m=31.999\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}/6.02214\times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 5.314\times 10^{-26} \text{ kg}$. À temperatura de 217 K a velocidade média, dada pela equação (21), é $\langle c \rangle = 378.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. A densidade molecular

numérica retira-se da equação (8), vindo $\rho=5.6\times 10^3 \text{ Pa} / [(1.38066\times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) (217\text{K})] = 1.869\times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Do Apêndice 3 tira-se $d=3.382 \text{ \AA}$. Então, a área de colisão será $\sigma_{11}=(\pi)(3.382\times 10^{-10} \text{ m})^2 = 3.593\times 10^{-19} \text{ m}^2$. Portanto, da equação (36), resulta $Z_{11}=3.357\times 10^{32} \text{ m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Analogamente, a 271K (zona superior da estratosfera) $\langle c \rangle = 423.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\rho=8.018\times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ e $Z_{11}=6.916\times 10^{29} \text{ m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Na camada superior da estratosfera a frequência de colisões é muito inferior devido à grande diminuição da densidade numérica, que não é compensada pelo aumento da velocidade média das partículas.

9. LIVRE PERCURSO MÉDIO

Tem interesse definir uma quantidade que se designa por **livre percurso médio**, λ , igual à distância média percorrida por cada molécula entre dois choques consecutivos. Por definição (devida a Maxwell) é

$$\lambda = \frac{\text{velocidade média de cada molécula}}{\left(\text{número médio de colisões sofridas por cada molécula na unidade de tempo}\right)}$$

ou, o que é o mesmo,

$$\lambda = (\text{velocidade média de cada molécula})\times(\text{tempo médio entre colisões}).$$

Para um gás puro, o numerador da fracção é obviamente $\langle c_1 \rangle$. Atendendo ao que se disse, o denominador é a frequência das colisões entre cada molécula e as restantes (N-1), e será portanto dada por

$$Z_1 = (N_1 - 1) \frac{V_c}{V} \frac{1}{\Delta t} \cong \rho_1 \sigma_{11} \langle c_{11} \rangle \quad (37)$$

visto que, sendo $N_1 \gg 1$, vem $N_1 - 1 \cong N_1$. Nestas condições, conclui-se que

$$\lambda = \frac{\langle c_1 \rangle}{\rho_1 \sigma_{11} \langle c_{11} \rangle}$$

ou, usando a eq. (35),

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \rho_1 \sigma_{11}} \quad (38)$$

O livre percurso médio é inversamente proporcional à densidade numérica do gás.

EXERCÍCIO 7

Considerar um reservatório contendo azoto gasoso a 25 °C e à pressão de 1atm. Calcular:

- a) a frequência das colisões sofridas por cada molécula individual;
- b) a frequência das colisões entre pares de moléculas no reservatório.

Resolução:

Nas condições do problema a densidade numérica molecular é $\rho_1 = P/k_B T = 101325 / [(1.380 \times 10^{-23}) \times 298.15] \times (\text{N} \cdot \text{m}^{-2} / \text{J}) = 2.463 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$. O diâmetro de colisão do azoto é (Tabela 7) $d_{11} = 0.3632 \times 10^{-9} \text{m}$; conseqüentemente a área de colisão vem $\sigma_{11} = \pi d_{11}^2 = 4.144 \times 10^{-19} \text{m}^2$. A velocidade relativa $\langle c_{11} \rangle$ pode calcular-se a partir da eq. (35), que exige a determinação prévia da velocidade média molecular $\langle c_1 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle c_1 \rangle &= (8 k_B T / \pi m)^{1/2} \\ &= [(8 \times 1.380 \times 10^{-23} \times 398.15) / (\pi \times 4.652 \times 10^{-26})]^{1/2} \times [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times \text{K}] / (\text{kg})^{1/2} \\ &= 475 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Teremos então que:

- a) a frequência das colisões sofridas por cada molécula individual será dada pela eq. (37):

$$\begin{aligned} Z_1 &= \rho_1 \sigma_{11} \langle c_{11} \rangle \\ &= (2.463 \times 10^{25}) \times (4.144 \times 10^{-19}) \times (671) \times (\text{m}^{-3} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \\ &= 6.85 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ (colisões);} \end{aligned}$$

- b) a frequência das colisões entre moléculas por unidade de volume é dada pela eq. (34) ou eq. (36):

$$\begin{aligned} Z_{11} &= (1/2) \rho_1^2 \sigma_{11} \langle c_{11} \rangle \\ &= (1/2) \times (2.463 \times 10^{25})^2 \times (4.144 \times 10^{-19}) \times (671) \times (\text{m}^{-6} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \\ &= 2.08 \times 10^{35} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (colisões);} \end{aligned}$$

EXERCÍCIO 8

A densidade molecular numérica no espaço interestelar é da ordem de $\rho \approx 1 \text{cm}^{-3}$. Se esse espaço for essencialmente preenchido por hidrogénio e se a temperatura for de 7 K, qual será a frequência dos choques sofridos por cada molécula de H_2 ?

Resolução:

Da literatura retira-se que o diâmetro da molécula de hidrogénio é

$$d \approx 2 \text{ \AA} = 2 \times 10^{-10} \text{ m.}$$

Teremos, então:

$$\sigma_{11} = \pi d_{11}^2 = 12.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

Como

$$\rho_1 \approx 10^{-6} \text{ m}^{-3} \quad ,$$

virá

$$\begin{aligned} \lambda &= (\sqrt{2} \rho_1 \sigma_{11})^{-1} \\ &= (\sqrt{2} \times 10^{-6} \times 12.6 \times 10^{-20})^{-1} \times (\text{m}^{-3} \times \text{m}^2)^{-1} \\ &= 5.6 \times 10^{24} \text{ m} \end{aligned}$$

Esta distância, entre dois choques consecutivos, é enorme. Para calcular a frequência dos choques de cada molécula vamos ter de conhecer a velocidade molecular média,

$$\langle c_1 \rangle = (8 k_B T / \pi m)^{1/2} \quad .$$

Ora,

$$m = M/N_A = 2.0 \times 10^{-3} / (6.022 \times 10^{23}) \times (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) / \text{mol}^{-1} = 3.3 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad ,$$

e, portanto,

$$\begin{aligned} \langle c_1 \rangle &= [8 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 7 / (\pi \times 3.3 \times 10^{-27})]^{1/2} \times [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times \text{K} / (\text{kg})]^{1/2} = \\ &= 273 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

e

$$\langle c_{11} \rangle = \sqrt{2} \times 273 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}) = 383 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Consequentemente

$$\begin{aligned} Z_1 &= \rho_1 \sigma_{11} \langle c_{11} \rangle \\ &= [10^{-6} \times (12.6 \times 10^{-20}) \times (383)] \times [\text{m}^{-3} \times \text{m}^2 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1})] = 4.8 \times 10^{-23} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Por conseguinte, o tempo que mediará entre dois choques consecutivos da mesma molécula no espaço interestelar será o inverso de Z_1 :

$$\Delta t = Z_1^{-1} = \frac{1}{4.8} \times 10^{23} \text{ s} \approx 2 \times 10^{22} \text{ s} = 6.6 \times 10^{12} \text{ séculos.}$$

EXERCÍCIO 9

Calcular o livre percurso médio das moléculas de O_2 nas condições do Exercício 6.

Resolução:

Tratando-se de um gás puro, o livre percurso médio pode ser calculado pela eq. (38). Teremos:

- a) para a camada inferior da estratosfera, onde $T=217$ K e $P=5.6 \times 10^3$ Pa, a densidade molecular numérica retira-se da equação (8), vindo $\rho = [5.6 \times 10^3 / (1.38 \times 10^{-23} \times 217)] \times [(Pa / (J \cdot K^{-1} \cdot K))] = 1.869 \times 10^{24} [(Pa / (Pa \cdot m^3))] = 1.869 \times 10^{24} m^{-3}$. Como o diâmetro de colisão do oxigénio é 3.382×10^{-10} m, substituindo valores na eq. (38), teremos:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \times \pi \times (3.382 \times 10^{-10})^2 \times (1.869 \times 10^{24}) \times (m^2 \cdot m^{-3})}$$
$$= 1.053 \times 10^{-6} m \approx 1 \mu m;$$

- b) para a camada superior, onde $T= 271$ K e $P = 0.3 \times 10^3$ Pa a densidade numérica é $\rho = 8.018 \times 10^{22} m^{-3}$ e o livre percurso médio virá, calculado como na alínea anterior, $\lambda = 2.454 \times 10^{-5} m \approx 24.5 \mu m$.

Quer dizer, na camada superior o livre percurso médio é cerca de 25 vezes maior do que aquele que se observa na camada inferior. Este efeito deriva da diminuição de pressão e do aumento da temperatura. Isto compreende-se se recordarmos que $P = \rho k_B T$ e

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \rho_1 \sigma_{11}} = \frac{1}{\sqrt{2} \rho_1 \pi d_{11}^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_{11}^2 P}$$

Para uma mistura binária gasosa de componentes 1 e 2 haverá dois livres percursos médios, λ_1 e λ_2 , um por cada espécie:

$$\lambda_1 = \frac{\langle c_1 \rangle}{\sqrt{2} \rho_1 \sigma_{11} \langle c_1 \rangle + \rho_2 \sigma_{12} \langle c_1 \rangle}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2} \rho_1 \sigma_{11} + \rho_2 \sigma_{12} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}}}, \quad (39)$$

visto que

$$\begin{aligned} \langle c_{12} \rangle &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} \sqrt{\frac{m_1}{\mu}} \\ &= \langle c_1 \rangle \sqrt{m_1 \times \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \\ &= \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \langle c_1 \rangle \end{aligned}$$

e analogamente para λ_2 (com as necessárias adaptações na notação dos índices). É possível a generalização para mais que duas espécies moleculares.

EXERCÍCIO 10

Calcular os livres percursos médios das moléculas de oxigénio e das de azoto no ar, nas condições de pressão e temperatura normais.

Resolução:

A composição aproximada do ar (em percentagem molar) é 79 por cento de azoto e 21 por cento de oxigénio. Consequentemente, consideraremos que o ar é uma mistura gasosa binária $O_2(1)+N_2(2)$. Do Apêndice 3 podemos tirar para o O_2 que $M=31.999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $d=3.382 \text{ \AA}$, enquanto que os valores correspondentes para o N_2 são $28.014 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 3.632 \AA . Nas condições de pressão e de temperatura normais ($T=273.15 \text{ K}$ e $P=101325 \text{ Pa}$) os valores da densidade numérica molecular para o O_2 e para o N_2 são, respectivamente,

$$\rho_1=(0.21)(101325\text{Pa})/(1.380\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1})(273.15\text{K})=5.642\times 10^{24}\text{m}^{-3}$$

e

$$\rho_2=(0.79)(101325\text{Pa})/(1.380\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1})(273.15\text{K})=2.123\times 10^{25}\text{m}^{-3}$$

O livre percurso médio de cada uma das espécies calcula-se pela equação (39). Para o oxigénio, $m_1=5.314\times 10^{-26} \text{ kg}$ e para o azoto $m_2=4.652\times 10^{-26} \text{ kg}$; o diâmetro de colisão é $d_{12}=(3.382+3.632)/2=3.507 \text{ \AA}$ e assim:

$$\lambda_1 = 1 / \left[\sqrt{2} (5.642 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}) (\pi) (3.382 \times 10^{-10} \text{ m})^2 + \right. \\ \left. + (2.123 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}) (\pi) (3.507 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times \sqrt{(5.314 + 4.652) / 4.652} \right] \\ = 6.723 \times 10^{-8} \text{ m}.$$

Procedendo analogamente para o N₂, virá $\lambda_2 = 6.482 \times 10^{-8} \text{ m}$. O livre percurso médio das moléculas de O₂ e N₂ no ar é de valor próximo ($6 \times 10^{-8} \text{ m}$) o que pode ser justificado por ambas as espécies possuírem tamanho e massa molecular semelhantes.

Antes de deixar este assunto convém fazer uma observação. Nas duas secções precedentes ignorámos o facto de, em cada choque, haver em geral mudança de direcção da velocidade molecular. Bastaria que se definisse o volume de colisão como a soma dos volumes parcelares varridos entre cada duas colisões, como se esquematiza na Figura 9, e a conclusão não seria alterada. Por outro lado, se se considerarem as forças intermoleculares atractivas o modelo físico terá de ser convenientemente modificado. Passará a considerar-se **choque molecular** qualquer interacção mútua entre moléculas que perturbe as respectivas trajectórias. A área de colisão terá de ser convenientemente alterada: definem-se uma «secção eficaz de colisão» e um «parâmetro de colisão». Mas, para as aplicações que vamos

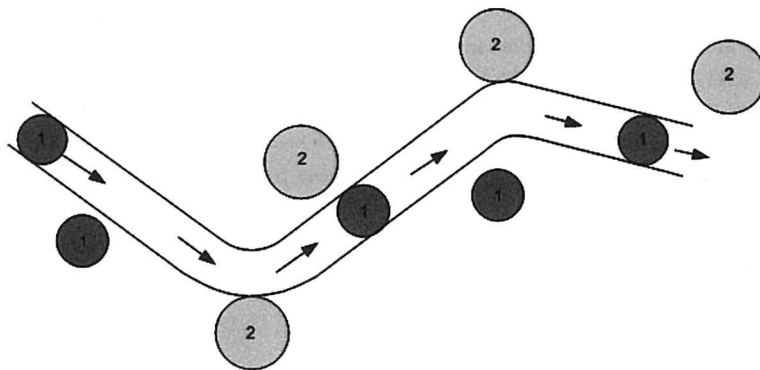


Figura 9 – Volumes de colisão parcelares

fazer a seguir basta que fiquemos por aqui. Para mais detalhes poderá consultar-se com proveito, por exemplo, a excelente monografia de W. Kauzmann, *Kinetic Theory of Gases* (Benjamin, New York, 1966).

10. EFUSÃO

Considere-se agora um sistema de N moléculas no interior de um volume V , cilíndrico, definido pela área S e pela geratriz de dimensão $u \times \Delta t$ em que u é a componente da velocidade molecular segundo o eixo Ox (Figura 10).

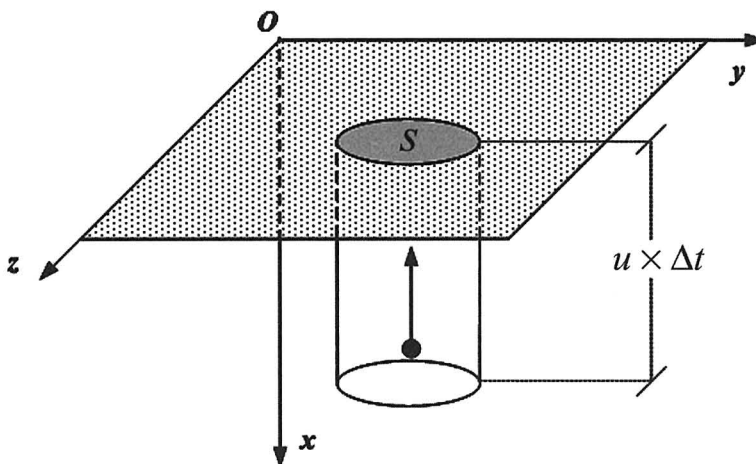


Figura 10 – Ilustração para a efusão molecular

O volume cilíndrico é $V = S \times (u \Delta t)$. As moléculas que no intervalo de tempo Δt se encontram no interior do cilindro e se movem com uma velocidade que tenha componente segundo Ox igual ou superior a u acabarão por colidir com a superfície S , atravessando-a. Estas N moléculas têm, cada uma, velocidade \vec{c} . Como vimos, a probabilidade de as moléculas terem velocidade de módulo c é dada por

$$P(c) = \frac{dN_{(c)}}{N} = f(c^2) dc$$

onde,

$$\begin{aligned} dN_{(c)} &= N \times f(c^2) dc \\ &= (\rho V) \times f(c^2) dc \\ &= \rho \times (S u \Delta t) \times f(c^2) dc, \end{aligned}$$

uma vez que a densidade numérica do sistema é $\rho = N/V$. Como

$$f(c^2)dc = f(u^2) f(v^2) f(w^2) du dv dw ,$$

virá

$$dN_{(c)} = \rho S \Delta t \times u f(u^2)du \times f(v^2)dv \times f(w^2)dw .$$

Integrando para todos os valores de \vec{c} obtém-se o número de moléculas que se movem com velocidade \vec{c} , isto é, todas as moléculas contidas em V . No caso presente só nos interessam as moléculas cuja velocidade \vec{c} tenha componente u compreendida entre 0 e $+\infty$, pois só essas irão atravessar a superfície S . (As componentes v e w podem ser quaisquer, entre $-\infty$ e $+\infty$). Consequentemente, o número de moléculas $N_{(u)}$ contidas em V que se movem com velocidade u é dado por:

$$N_{(u)} = \rho S \Delta t \int_0^{+\infty} u f(u^2) du \int_{-\infty}^{+\infty} f(v^2) dv \int_{-\infty}^{+\infty} f(w^2) dw .$$

Os dois últimos integrais do segundo membro são iguais à unidade, uma vez que a probabilidade de as moléculas terem componentes da velocidade v e w compreendidas entre $-\infty$ e $+\infty$ é unitária em ambos os casos. Deste modo,

$$\begin{aligned} N_{(u)} &= \rho S \Delta t \int_0^{\infty} u f(u^2) du \\ &= \rho S \Delta t \int_0^{\infty} u a e^{-\beta u^2} du , \end{aligned}$$

atendendo a que

$$f(u^2) = a e^{-\beta u^2} .$$

Substituindo a e β pelos valores que anteriormente encontramos (equações 14 e 16), obtém-se:

$$N_{(u)} = \rho S \Delta t \times \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty u e^{-mu^2/2k_B T} du$$

ou seja

$$\begin{aligned} N(u) &= \rho S \Delta t \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{m} \\ &= \rho S \Delta t \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \\ &= \rho S \Delta t \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

em que $M = N_A m$ é a massa molar relativa. Como, por outro lado,

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

obtemos

$$N_{(u)} = \frac{1}{4} \rho S \Delta t \langle c \rangle ,$$

em que $N(u)$ é o número de moléculas que atravessa a superfície S .

Consequentemente,

$$\frac{N_{(u)}}{\Delta t} = \frac{1}{4} \rho S \langle c \rangle$$

é o número de moléculas que atravessa a superfície S na unidade de tempo.

Conclui-se portanto que

$$\frac{N_{(u)}}{\Delta t} = \rho S \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \quad (40)$$

Admitindo que o volume V é o de um reservatório em que o gás se encontra à pressão P e à temperatura T , e que S é a área de um orifício na parede do vaso, no exterior do qual se fez o vazio, as moléculas de gás escaparão do vaso para o exterior a um ritmo dado pela equação anterior. Este fenómeno é designado por **efusão**. Recordando que $P = \rho k_B T$, podemos escrever

$$\frac{N_{(u)}}{\Delta t} = \frac{P S}{k_B T} \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} ,$$

expressão conhecida por **lei de Graham**: a taxa de efusão é directamente proporcional à pressão e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molecular. Se a esta expressão dermos a forma

$$\frac{N_{(u)}}{S \Delta t} = \frac{P}{\sqrt{2 \pi m k_B T}} \quad (41)$$

obtemos o número de moléculas que atravessam a unidade de área na unidade de tempo: é o fluxo molecular através de S . Daqui resultam duas consequências experimentais importantes: por um lado, conhecendo S , P e T , a lei de Graham permite o cálculo da massa molecular das substâncias puras por simples medição da taxa de efusão; e, por outro lado, se se conhecer a massa molecular, a determinação experimental da taxa de efusão permitirá calcular a pressão P no interior do vaso (se a área S e a temperatura T forem conhecidas). Este segundo método é particularmente útil para a determinação da pressão de sublimação de substâncias sólidas. É o chamado método de Knudsen: se uma amostra sólida, cuja pressão de sublimação é P , for encerrada numa **célula (de Knudsen)** com um pequeno orifício de área conhecida, sendo o conjunto submetido ao vácuo (exterior ao recipiente), a taxa de perda de massa é proporcional à pressão de sublimação.

EXERCÍCIO 11

Numa experiência com uma célula de Knudsen calibrada (em que $S=3.14 \text{ mm}^2$), termostatzada a 298.15 K, mediu-se a taxa de diminuição da massa de uma amostra de 3.000 mg de uma substância com massa molecular relativa $M=300$. O valor encontrado foi de $0.100 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$. Fazer uma estimativa da pressão de vapor da substância à temperatura indicada.

Resolução:

A pressão de sublimação pode ser encontrada por aplicação da equação (41). Dado o caudal mássico de efusão ($0.100 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$) podemos calcular a taxa de efusão $N(u)/\Delta t$. Será

$$\frac{N(u)}{\Delta t} = \frac{0.1 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}}{300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2.007 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$$

A massa individual das moléculas é $m=300 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}/6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 4.982 \times 10^{-25} \text{ kg}$. Da equação (41) resulta:

$$P = \left(\frac{2.007 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}}{3.14 \times 10^{-6} \text{ m}^2} \right) \sqrt{2 \pi (4.982 \times 10^{-25} \text{ kg}) (1.380 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) (298.15 \text{ K})}$$

$$= 7.2 \text{ Pa.}$$

O valor encontrado é da ordem de grandeza da pressão de sublimação dos sólidos moleculares de peso molecular elevado (por exemplo, alguns alcanos).

EXERCÍCIO 12

Num processo de efusão, uma amostra de um gás demora 36.1 minutos a escapar-se para o exterior através de um orifício. Nas mesmas condições de pressão e de temperatura, o oxigénio molecular leva 17.8 minutos a escapar-se pelo mesmo orifício. Determinar a massa molecular relativa do gás desconhecido. Tentar identificar esse gás.

Resolução:

Aplicando a equação (41) a cada uma das espécies e dividindo membro a membro obtém-se

$$\sqrt{\frac{m_{\text{amostra}}}{m_{\text{O}_2}}} = \left(\frac{36.1}{17.8} \right),$$

donde $M_{\text{amostra}} = M_{\text{O}_2} \times (36.1/17.8)^2 = 131.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Na resolução parte-se do princípio de que, quer a amostra, quer o gás de referência (O_2) têm comportamento de gás perfeito, pelo que, para a mesma célula, nas mesmas condições de pressão e temperatura, a quantidade $N_{(u)}$ será idêntica. A massa molecular relativa é praticamente a do xenon ($M_{Xe}=131.290$).

EXERCÍCIO 13

As florestas contribuem de modo significativo para a regeneração do oxigénio do ar e para a redução de CO_2 na atmosfera, através do fenómeno da fotossíntese. A percentagem molar de CO_2 no ar é 0.033% à pressão de 1 atm e à temperatura de 25°C. Calcular a massa de CO_2 que em cada segundo colide com uma folha arbórea com 2 dm² de área.

Resolução:

De acordo com a lei de Graham, eq. (41), o número $N_{(u)}$ de moléculas de CO_2 que colidem com a área S na unidade de tempo é dado por:

$$\frac{N_{(u)}}{\Delta t} = \frac{PS}{\sqrt{2\pi m k_B T}} .$$

À pressão de 1 atm (=101325 Pa =101325 N·m⁻²) a pressão parcial do CO_2 na atmosfera é

$$p_{CO_2} = y_{CO_2} P = \frac{0.033}{100} \times 101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 33.44 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} .$$

Atendendo a que:

$$S = 2 \text{ dm}^2 = 2 \times (10^{-1} \text{ m})^2 = 2 \times 10^{-2} \text{ m}^2 ;$$

$$m_{CO_2} = M_{CO_2}/N_A = (44.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) / (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$$= 7.31 \times 10^{-26} \text{ kg} ;$$

e

$$\begin{aligned} \sqrt{2\pi m_{CO_2} k_B T} &= \sqrt{2\pi \times (7.31 \times 10^{-26}) \times (1.380 \times 10^{-23}) \times 298.15} \times \\ &\quad \times [\text{kg} \times (\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \times \text{K}]^{1/2} \\ &= 4.348 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 4.348 \times 10^{-23} \text{ N} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Substituindo valores virá:

$$\frac{N_{(u)}}{\Delta t} = \frac{33.44 \times (\text{N} \cdot \text{m}^{-2}) \times (2 \times 10^{-2}) \text{m}^2}{4.35 \times 10^{-23} (\text{N} \cdot \text{s})}$$
$$= 1.54 \times 10^{22} (\text{molécula}) \text{ s}^{-1} .$$

Para converter em unidades de massa basta multiplicar o número de moléculas pela massa molecular:

$$1.54 \times 10^{22} (\text{molécula}) \text{ s}^{-1} \times 7.31 \times 10^{-26} \text{ kg} (\text{molécula}^{-1}) = 1.1 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$
$$= 1.1 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} .$$

Esta quantidade surpreende pela sua grandeza relativa, que intuitivamente alvitraríamos ser bastante menor.



Thomas Graham (n. 1805, Glasgow, Escócia;
f. 1869, Londres, Inglaterra)

Estudou na Universidade de Glasgow, onde foi professor. A partir de 1837 ensinou em Londres (University College). Investigou as leis da difusão em gases e em líquidos. Foi o primeiro presidente da Chemical Society de Londres. É considerado o fundador da Química-Física dos colóides.

(Página deixada propositadamente em branco)

PARTE II

Propriedades de transporte dos fluidos

Jean-Joseph Fourier (n. 1768, Auxerre, França;
f. 1830, Paris, França)



Esteve destinado a seguir a carreira eclesiástica, mas a sua vocação foi a Matemática. Acompanhou Napoleão na expedição ao Egito. Com Laplace, Lagrange e Monge deu a França grande proeminência no domínio das Ciências Matemáticas no período da Revolução. Publicou a *Teoria Analítica do Calor* (1807,1822), com aplicações extremamente relevantes na Ciência de hoje. Esteve entre os primeiros professores nomeados para a famosa Escola Politécnica de Paris (e Collège de France). Sucedeu a Lagrange como professor de Análise e Mecânica (1797).

Adolph Fick (n. 1829, Cassel, Alemanha;
f. 1901, Wurzburg, Alemanha)



Membro de uma numerosa família de professores, A. Fick licenciou-se em Medicina. Dedicou-se à investigação em Fisiologia, que fundamentou numa singular preparação e conhecimento nos domínios da Física e da Matemática. Em 1855 enunciou as leis que têm o seu nome, como «Princípios» alicerçados, por analogia, nos conceitos matemáticos desenvolvidos por Fourier. Só muito mais tarde essas leis vieram a ter confirmação experimental. O seu livro *Física Médica*, o primeiro na matéria, foi obra de referência durante décadas. Foi reitor da Universidade de Wurzburg.

George G. Stokes (n. 1819, Skreen, Irlanda;
f. 1903, Cambridge, Inglaterra)



Nascido na Irlanda como súbdito britânico, Stokes estudou em Dublin, Bristol e Cambridge. Foi professor de Matemática na Universidade de Cambridge, de Física em Londres e de Óptica em Aberdeen. Na sequência da escola de matemáticos franceses e dos trabalhos de G. Green publicou estudos fundamentais de hidrodinâmica, óptica e física dos fluidos a partir de 1842. Em 1851 deu a conhecer a lei da viscosidade, que governa o movimento de esferas no seio de líquidos viscosos. Foi membro, secretário e presidente da Royal Society de Londres.

11. PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

As propriedades de transporte estão associadas aos estados de não-equilíbrio. Distinguem-se desta forma das propriedades termodinâmicas, características dos estados de equilíbrio de um sistema. Os dois sub-grupos constituem o grupo mais vasto das chamadas propriedades termofísicas. Analisaremos aqui em termos gerais as propriedades de transporte dos gases.

Se os valores das propriedades intensivas (que, recorde-se, definem os estados de equilíbrio termodinâmico) não forem uniformes em todos os pontos de um dado sistema estaremos perante um estado de não-equilíbrio termodinâmico. Os valores dessas propriedades serão, então, maiores em certos pontos do que noutros, *i.e.*, existirão gradientes nos valores das propriedades intensivas no interior do sistema, e esses gradientes darão origem ao fluxo das grandezas físicas associadas às propriedades intensivas em questão entre os pontos em que se verificarem valores desiguais. Por exemplo, se as temperaturas nos pontos A e B, respectivamente T_A e T_B , no interior de um sistema forem diferentes (seja $T_B > T_A$), sabemos que esta diferença de temperatura dará origem a um fluxo de energia sob a forma de calor, no sentido de B para A, *i.e.*, no sentido das temperaturas decrescentes. O mesmo se passa para outras propriedades intensivas (diferentes da temperatura) e respectivas grandezas físicas envolvidas nos fluxos correspondentes. Quer dizer, numa maneira geral, teremos a proporcionalidade (expressa pelo símbolo \propto)

$$\Phi \propto \text{grad } M \quad ,$$

em que M é uma propriedade intensiva genérica e Φ é o fluxo da grandeza física associada a M . Mais precisamente, escrevemos

$$\Phi_x = -C \frac{dM}{dX} \quad , \quad (42)$$

onde dM/dX é o gradiente da propriedade M na direcção X (admitindo, para simplificar a notação, que o gradiente é unidireccional, segundo X) e Φ_x é o fluxo segundo a direcção X da grandeza física associada a M . O sinal

negativo (–) nesta expressão dá conta do facto de o fluxo ser observado no sentido dos gradientes decrescentes: se dM/dX é negativo (*i.e.*, se M diminui quando X aumenta), então o sinal (–) torna o fluxo Φ_X positivo, admitindo que C é positivo. (Recorde-se que o **fluxo** Φ_X é a quantidade da grandeza física, associada à propriedade intensiva M , que atravessa a área unitária, perpendicular à direcção X , por unidade de tempo). O coeficiente C é a **propriedade de transporte** característica do fenómeno de transferência que associa o gradiente de M ao fluxo Φ . Interessa particularizar as seguintes situações:

- (i) se $M \equiv u$ (velocidade)
então Φ é o fluxo do momento linear ($p=mu$), e Lei de Newton
 C é a viscosidade, η ;
- (ii) se $M \equiv T$ (temperatura)
então Φ é o fluxo de energia (sob a forma de calor), Lei de Fourier
e C é a condutibilidade térmica, k ;
- (iii) se $M \equiv x$ (onde x é uma medida da concentração: fracção molar, etc.)
então Φ é o fluxo de matéria, e 1.ª Lei de Fick
 C é o coeficiente de difusão, D .

EXERCÍCIO 14

Mostrar que η , k e D em unidades do Sistema Internacional (SI) podem ser expressos, respectivamente, em (Pa·s), ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) e ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$). Relacionar a unidade SI de viscosidade com o poise (símbolo P), que é a unidade cgs.

66

Resolução:

- (i) Viscosidade, η

Por definição,

$$\Phi_y = -\eta \frac{du}{dy} \quad ;$$

logo, as dimensões da viscosidade serão

$$[\eta] = \frac{[\Phi_y]}{[du/dy]} .$$

Como o fluxo da quantidade de movimento ($p = m u$) é

$$[\Phi_y] = \left[\frac{d(p/A)}{dt} \right] = \left[\frac{d(mu/A)}{dt} \right] =$$

$$\frac{\{ [M][L][T]^{-1} \times [L]^{-2} \}}{[T]} = [M][L]^{-1}[T]^{-2}$$

e o gradiente de velocidade é

$$[du/dy] = \frac{[L][T]^{-1}}{[L]} = [T]^{-1} ,$$

virá:

$$[\eta] = \frac{[M][L]^{-1}[T]^{-2}}{[T]^{-1}} = [M][L]^{-1}[T]^{-1} .$$

Como as unidades no Sistema Internacional são

$$[M] \equiv \text{kg} ; [L] \equiv \text{m} ; [T] \equiv \text{s}$$

teremos

$$[\eta] = [M][L]^{-1}[T]^{-1}$$

$$= \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} = \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \times \frac{(\text{m} \cdot \text{s}^{-2})}{(\text{m} \cdot \text{s}^{-2})} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{s} = \text{Pa} \cdot \text{s} .$$

A unidade cgs é o poise (símbolo P). Então:

67

$$1\text{P} = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}} = \frac{10^{-3} \text{kg}}{10^{-2} \text{m} \times 1 \text{s}} = 10^{-1} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} = 10^{-1} \text{Pa} \cdot \text{s} .$$

Logo

$$1\text{cP} = 10^{-2} \text{P} = 10^{-2} \times [10^{-1}(\text{Pa} \cdot \text{s})] = 1\text{mPa} \cdot \text{s}$$

$$1\mu\text{P} = 10^{-6} \text{P} = 10^{-6} \times [10^{-1}(\text{Pa} \cdot \text{s})] = 10^{-4} \text{mPa} \cdot \text{s}$$

(ii) Condutibilidade térmica, k

$$\Phi_E = k \frac{dT}{dy} \quad ;$$

donde:

$$[k] = \frac{[\Phi_E]}{[dT/dy]} \quad .$$

Portanto,

$$[k] = \frac{[E]/\{[L]^2[T]\}}{[\theta][L]^{-1}} = \frac{\{[M][L]^2[T]^{-2} \times [L]^{-2}[T]^{-1}\}}{[\theta][L]^{-1}} = \frac{[M][L][T]^{-3}}{[\theta]}$$

e virá:

$$[k] = \frac{\text{kg} \times \text{m} \times \text{s}^{-3}}{\text{K}} = \frac{\text{kg} \times \text{m} \times \text{s}^{-3}}{\text{K}} \times \frac{\text{m}}{\text{m}} = \frac{[(\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \times \text{s}^{-1}]}{\text{K} \times \text{m}} = \frac{\text{J} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{K} \cdot \text{m}}$$

$$= \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad .$$

(iii) Coeficiente de difusão, D

$$[D] = \frac{[\Phi_m]}{[d\rho/dz]} \quad .$$

Portanto,

$$[D] = \frac{[L]^{-2}[T]^{-1}}{[L]^{-3}[L]^{-1}} = [L]^2[T]^{-1} \quad .$$

Quer dizer,

$$[D] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad .$$

Vejamos, então, como é que a teoria cinética dos gases pode ser utilizada para interpretar e chegar a valores quantitativos da viscosidade (ou coeficiente de viscosidade) dos gases a baixa pressão, visto que os pressupostos do modelo físico que serve de ponto de partida à teoria implicam que a pressão seja baixa.

12. VISCOSIDADE DOS GASES A BAIXA PRESSÃO

Considere-se o caso de um gás a baixa pressão que se escoa numa corrente (gasosa) com velocidade (global) U na direcção Ox . Seja $\rho = N/V$ a densidade numérica das partículas do gás e U a velocidade do centro de massa do sistema. Cada molécula à temperatura T do sistema tem uma velocidade, c , aleatória em direcção e sentido, cujas componentes continuaremos a designar por u , v e w segundo os eixos cartesianos.

Esquemáticamente, consideremos então a situação seguinte: sejam A , A' e A'' três camadas lamelares de gás afastadas entre si de uma distância λ igual ao livre percurso médio das moléculas do gás nas condições do sistema, como se indica na Figura 11. A nível macroscópico a situação é esta.

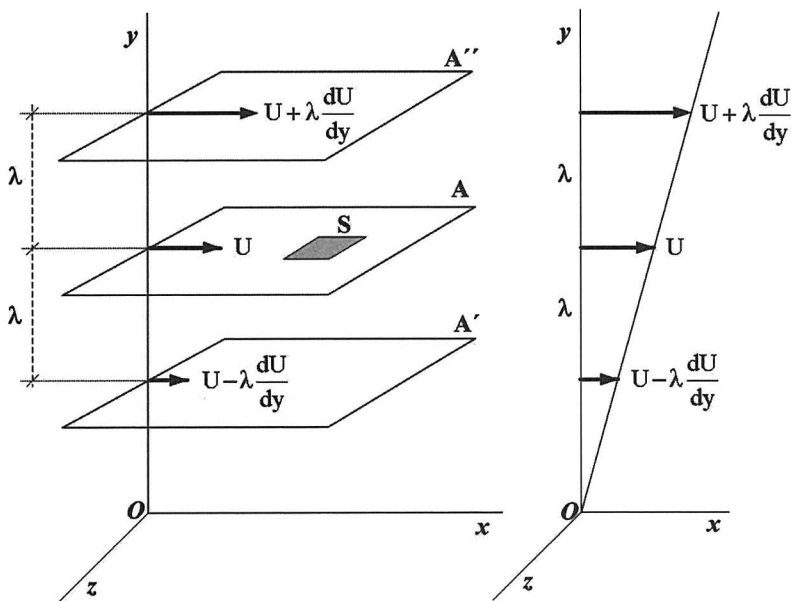


Figura 11 – Esquema para ilustração da viscosidade de um gás

Ao nível microscópico (isto é, ao nível da dimensão molecular) continuaremos a ter as moléculas a movimentarem-se com velocidade c tal que

$$\frac{1}{3} \langle c^2 \rangle = \langle v^2 \rangle \quad (= \langle u^2 \rangle = \langle w^2 \rangle)$$

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$$

e

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho}$$

Nestas condições, se $\langle v \rangle$ for a velocidade média das moléculas segundo a direcção Oy , então $\langle v \rangle \Delta t$ será o espaço percorrido (em média) pelas moléculas no intervalo de tempo Δt na direcção Oy . Deste modo, a área S será a base de um paralelepípedo de volume igual ao volume varrido pelas moléculas que atravessam a área S no tempo Δt (Figura 12). Como $\rho = N/V$ é o número de moléculas por unidade de volume, a quantidade $(1/2) S \langle v \rangle \Delta t \rho$ é o número de moléculas que atravessam a área S no tempo Δt , vindas de baixo (isto é, vindas da camada A' para a camada A). Tenha-se presente que, estatisticamente, o número de moléculas com componente da velocidade $+v$ é igual ao número de moléculas com componente da velocidade igual a $-v$.

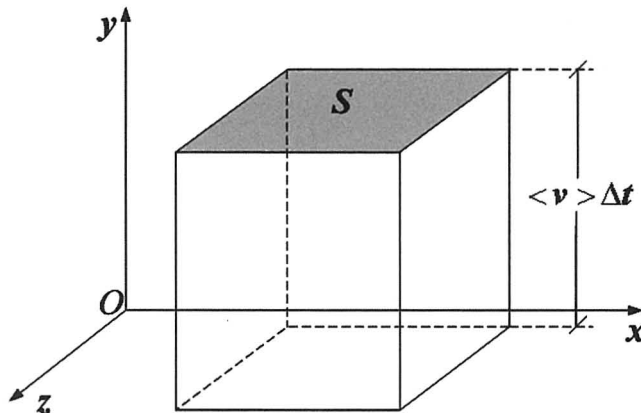


Figura 12 – Volume varrido pelas moléculas na direcção Oy

Ou, por outras palavras, no tempo Δt a área S é atravessada por um certo número de moléculas (com velocidade média segundo Oy igual a $\langle v \rangle$), as quais virão, estatisticamente, metade delas da camada A' (isto é, de baixo) e a outra metade da camada A'' (isto é, de cima). Cada molécula vinda de A' para A transporta um momento linear que é o produto da sua massa (m) pela velocidade respectiva. Ora as moléculas vindas de A' têm velocidade igual a $\left(U - \lambda \frac{dU}{dy}\right)$ ao atravessarem S ; logo, o momento linear transportado para a camada A pelas moléculas vindas da camada A' é:

$$\left(\frac{1}{2} S \langle v \rangle \Delta t \rho\right) \left[m \left(U - \lambda \frac{dU}{dy} \right) \right] .$$

Portanto, o fluxo do momento linear (*i.e.*, o momento linear que atravessa a unidade de área da superfície S por unidade de tempo) obtém-se imediatamente após divisão por $S \Delta t$:

$$\Phi_{y-} = \frac{1}{2} \langle v \rangle \rho m \left(U - \lambda \frac{dU}{dy} \right) .$$

Analogamente, o fluxo resultante das moléculas que atravessam S vindas da camada superior (A'' , onde a velocidade é $U + \lambda \frac{dU}{dy}$), é

$$\Phi_{y+} = -\frac{1}{2} \langle v \rangle \rho m \left(U + \lambda \frac{dU}{dy} \right)$$

onde o sinal ($-$) resulta do facto de o fluxo Φ_{y+} , das moléculas vindas «de cima», ser no sentido dos valores de y decrescentes. Em resumo, o fluxo (total) de momento linear através da camada A é:

$$\begin{aligned} \Phi_y &= \Phi_{y-} + \Phi_{y+} \\ &= -\frac{1}{2} \langle v \rangle \rho m \lambda \frac{dU}{dy} \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle v \rangle \rho m \lambda \frac{dU}{dy} , \end{aligned}$$

ou seja

$$\Phi_y = -\langle v \rangle \rho m \lambda \frac{dU}{dy} .$$

Mas, como vimos (omitindo os índices inferiores identificativos da espécie pura: ρ em vez de ρ_1 , d em vez de d_1 , etc.),

$$\langle v \rangle = \frac{1}{3} \langle c \rangle = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$$

e

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho} ,$$

donde, por substituição, resulta

$$\Phi_y = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \rho m \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho} \frac{dU}{dy} ,$$

que, simplificada, conduz a:

$$\Phi_y = -\frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\pi d^2} \left(\frac{8 k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{dU}{dy} .$$

Recordando que por definição de viscosidade,

$$\Phi_y = -\eta \frac{dU}{dy} ,$$

72

segue-se que

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\pi d^2} \left(\frac{8 k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} ,$$

ou seja, a **viscosidade do gás perfeito** é

$$\eta = \frac{2}{3\pi^{3/2} d^2} \sqrt{m k_B T} . \quad (43)$$

Deste resultado pode concluir-se que:

- (i) a viscosidade dos gases a baixa pressão (e a do gás perfeito, por maioria de razão) é independente da densidade (ρ), o que se pode interpretar fisicamente do seguinte modo: para densidades baixas são relativamente poucas as moléculas que passam de uma camada para outra e quanto mais baixa for a densidade menor será esse número; porém, como o livre percurso médio (λ) é tanto maior quanto menor for a densidade (recorde-se que λ é proporcional ao inverso de ρ), cada molécula, ao passar de uma camada a outra transporta consigo, proporcionalmente, um momento linear maior, em cada passagem, e é daqui que resulta a compensação;
- (ii) a viscosidade dos gases a baixa pressão é proporcional a \sqrt{T} , *i.e.*, se a pressão for baixa, a viscosidade dos gases aumentará quando a temperatura sobe. Na realidade, observa-se que η cresce mais rapidamente do que o previsto (\sqrt{T}), variando aproximadamente com a potência $T^{0.8}$;
- (iii) a viscosidade dos gases diluídos (*i.e.*, gases a baixas pressões) diminui quando o diâmetro molecular (e, portanto, a massa molecular relativa) aumenta.

Estes resultados só são válidos se se verificarem os pressupostos da teoria cinética, *i.e.*, se as pressões forem suficientemente baixas para que seja legítimo continuar a admitir as hipóteses de partida; em particular, é preciso que entre as moléculas do gás não existam (ou sejam desprezáveis as) forças intermoleculares.

Chapman e Enskog desenvolveram (independentemente um do outro) uma teoria que, embora simplificada nos conceitos, tem em conta as forças intermoleculares. Os detalhes do desenvolvimento matemático são complexos, mas os pressupostos são simples:

- a) o gás é diluído (*i.e.*, só há colisões binárias);
- b) o movimento molecular é clássico;
- c) as colisões são elásticas;
- d) o potencial intermolecular é esféricamente simétrico e supõe-se que as moléculas são esferas rígidas.

Isto corresponde a considerar que os gases são monoatômicos, que a pressão é baixa, e que a temperatura é moderada ou alta. Apresenta-se aqui, somente, o resultado da teoria aproximada devida a estes autores, para a **viscosidade de um gás a baixa pressão**:

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{m k_B T}}{\sqrt{\pi} d^2 \Omega_\eta} \quad , \quad (44)$$

onde d é o diâmetro de colisão. A quantidade Ω_η , denominada **integral de colisão**, é função da temperatura e pode ser calculada, rigorosamente, a partir da dinâmica das colisões entre partículas num campo de forças caracterizado por um modelo de potencial intermolecular. Como no cálculo dos integrais de colisão está envolvido o potencial intermolecular são estes integrais que estabelecem a ligação entre a teoria cinética e a teoria aplicável aos gases reais, que considera de forma explícita a existência de forças intermoleculares (*cf.* Apêndice 1). O cálculo dos integrais de colisão não será aqui efectuado dada a sua complexidade, que ultrapassa o âmbito deste texto: seria necessário reformular a noção de colisão molecular de modo a entrar com a acção das forças intermoleculares que, como sabemos, estão ausentes (ou praticamente ausentes) na teoria que temos vindo a analisar. Sobre o cálculo dos integrais de colisão sugere-se como referência a excelente obra de J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss e R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).

Por agora basta saber que há correlações que fornecem de forma expedita o valor de Ω_η , necessário para aplicações a problemas práticos. Por exemplo:

74

$$\Omega_\eta = A \times (T^*)^{-B} + C e^{(-DT^*)} + E e^{(-FT^*)} \quad ,$$

onde os valores dos parâmetros são:

A = 1.16145	B = 0.14874	C = 0.52487
D = 0.77320	E = 2.16178	F = 2.43787

e $T^* = k_B T / \epsilon$ é uma temperatura reduzida (sendo ϵ a profundidade do fosso da função potencial intermolecular). Esta expressão aplica-se para

$0.3 \leq T^* \leq 100$. No intervalo $0.4 < T^* < 1.4$ pode usar-se a expressão simplificada

$$\lg \Omega_\eta = 0.2052 - 0.5 \lg T^* \quad .$$

É costume apresentar o resultado da teoria, equação (44), numa forma acessível a um cálculo mais expedito da **viscosidade de um gás a baixa pressão**:

$$\eta = 26.69 \frac{(MT)^{1/2}}{d^2 \Omega_\eta} \quad , \quad (45)$$

onde η vem dado em μP (micropoise) desde que se use T em Kelvin e d em angström (\AA). M é a massa molecular relativa.



Sidney Chapman (n. 1888, Manchester, UK;
f. 1970, Boulder, USA)

Estudou em Salford, Manchester e Cambridge, onde se dedicou especialmente à Matemática. Investigou nos domínios da teoria cinética dos gases (nomeadamente em difusão térmica) e do geomagnetismo. Foi professor em Manchester, Londres (Imperial College) e Oxford. Os seus trabalhos de teoria cinética foram divulgados no livro *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (que escreveu com T.G. Cowling).



David Enskog (n. 1884, Västra Ämtervik, Suécia;
f. 1947, Estocolmo, Suécia)

Estudou na Universidade de Uppsala, onde se doutorou em 1917, trabalhando no desenvolvimento das equações de Boltzmann. Foi professor no Royal Institute of Technology de Estocolmo. Os seus trabalhos tiveram divulgação limitada, sendo conhecidos, sobretudo, através do livro de Chapman e Cowling.

EXERCÍCIO 15

Estimar a viscosidade dos seguintes gases: N₂; CH₄; e Xe, às temperaturas de 300 e 600K e à pressão de 1 atm. Comparar com os valores experimentais.

Resolução:

Para gases a pressões relativamente baixas, como é o caso, a teoria de Chapman e Enskog fornece aproximações que em muitas situações não se afastam demasiadamente dos valores experimentais. No entanto, os métodos empíricos recomendados em *The Properties of Gases and Liquids* permitem chegar a estimativas mais próximas dos valores reais. Para aplicação destes métodos é necessário o conhecimento de propriedades acessórias que se sumarizam no quadro seguinte, retiradas das Tabelas 7 e 8 do Apêndice 3.

Considere-se a título de exemplo o cálculo da viscosidade do azoto a 300 K recorrendo à teoria de Chapman e Enskog, eq. (44). Teremos: $T^* = T / (\epsilon/k_B)$ ou seja $T^* = 300/104.2 = 2.879$, pelo que o valor do integral de colisão será $\Omega_\eta = 1.051$. Portanto,

	N ₂	Xe	CH ₄
T_c / K	126.2	289.74	190.57
P_c / kPa	3398	5840	4595
$V_c / (cm^3 \cdot mol^{-1})$	90.10	118.00	98.60
ω	0.037	0	0.011
M	28.014	131.290	16.043
$(\epsilon / k_B) / K$	104.2	263.0	161.3
d / nm	0.3632	0.3917	0.3721

$$\eta = (26.69) \times \frac{(28.014 \times 300)^{0.5}}{(3.632)^2 \times 1.051} = 176 \text{ } \mu P$$

76

No método desenvolvido por Chung *et al.*, a razão ϵ/k_B é determinada a partir dos valores de T_c . Teremos: $\epsilon/k_B = T_c/1.2593$; $\epsilon/k_B = 126.2/1.2593 = 100.2$ K, pelo que $T^* = 300/100.2 = 2.99$, vindo $\Omega_\eta = 1.040$.

O método utiliza também um parâmetro:

$$\begin{aligned} F_c &= 1 - 0.2756 \times \omega \\ &= 1 - 0.2756 \times 0.037 = 0.990 \end{aligned}$$

A equação de Chung *et al.* é

$$\eta = 40.785 \times \frac{F_c \sqrt{MT}}{V_c^{2/3} \Omega_\eta}$$

onde η = viscosidade, μP ; M = massa molar, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; T = temperatura, K ; V_c = volume crítico, $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Substituindo valores:

$$\eta = 40.785 \times \frac{0.990 \times \sqrt{28.014 \times 300}}{(90.10)^{2/3} \times 1.040} = 117 \mu\text{P}$$

Em alternativa podem ser utilizados métodos baseados no princípio dos estados correspondentes. Um dos mais utilizados, e dos mais rigorosos, é o método de Lucas. A sua aplicação requer conhecimento de M , T_c , P_c e, para substâncias polares, do momento dipolar, μ . Em primeiro lugar calcula-se o parâmetro ξ , eq. (51.a),

$$\xi = (0.176) \times \left(\frac{T_c}{M^3 P_c^4} \right)^{1/6}$$

Substituindo valores, com P_c em bar,

$$\xi = 0.176 \times \left(\frac{126.20}{28.014^3 \times 34^4} \right)^{1/6} = 0.0071$$

A viscosidade é calculada a partir da seguinte correlação:

$$\eta \xi = \left(0.807 T_r^{0.618} - 0.357 e^{-0.449 T_r} + 0.340 e^{-4.058 T_r} + 0.018 \right) F_p^\circ F_Q^\circ$$

onde F_p° é um factor que dá conta da contribuição das espécies polares e F_Q° a da espécies quânticas. No caso presente (substâncias não polares e não quânticas), $F_p^\circ=1$ e $F_Q^\circ=1$. Efectuando as necessárias substituições obtém-se $T_r=300/126.2=2.377$, $\eta \xi = 1.257$ e portanto $\eta = 1.257 / 0.0071 = 177 \mu\text{P}$.

Na tabela a seguir comparam-se os valores experimentais da viscosidade com os calculados pelos métodos referidos anteriormente.

Substância	T/K	$\eta_{\text{exp}}/\mu\text{P}$	$\eta_{\text{calc}}/\mu\text{P}$ e desvio percentual					
			Chapman e Enskog		Chung <i>et al.</i>		Lucas	
				%		%		%
N ₂	300	179	176	-1.4	177	-1.1	177	-1.1
	600	296	291	-1.7	291	-1.7	292	-1.4
Xe	300	232	232	0	240	3.4	231	-0.4
	600	440	434	-1.4	440	0	429	-2.5
CH ₄	300	112	111	-0.9	112	0	109	-2.7
	600	194	192	-1.0	193	-0.5	189	-2.6

13. VISCOSIDADE DOS FLUIDOS DENSOS

Duma maneira geral, quando $\eta_P/\eta_0 > 1.01$ (em que os índices inferiores se referem à pressão P e à pressão nula) deve ser tido em conta o efeito da pressão sobre a viscosidade dos fluidos. Segundo Childs e Henley, no cálculo da viscosidade deve considerar-se que um gás é um fluido denso se

$$P_r \geq 0.184T_r - 0.104 \quad , \quad (46)$$

e que o gás é diluído se P_r for inferior ao valor dado pelo segundo membro desta correlação. Importa salientar que a pressões moderadas ou altas a variação da viscosidade com a temperatura sofre uma importante alteração qualitativa: enquanto para os gases a baixa pressão η cresce quando T aumenta, como acabamos de ver, para os fluidos densos a viscosidade cresce quando T diminui (e cresce tanto mais quanto menor for a temperatura), como se ilustra na Figura 13. É o que acontece, por exemplo, com os líquidos, paradigma dos fluidos densos, para os quais a variação da viscosidade, η^ℓ , é do tipo exponencial:

$$\eta = A e^{b/T} \quad (47)$$

expressão que é conhecida pela designação de **fórmula de Andrade**. Para cada substância no estado líquido os parâmetros A e b podem ser determinados a partir do conhecimento de dois pontos experimentais.⁽⁵⁾

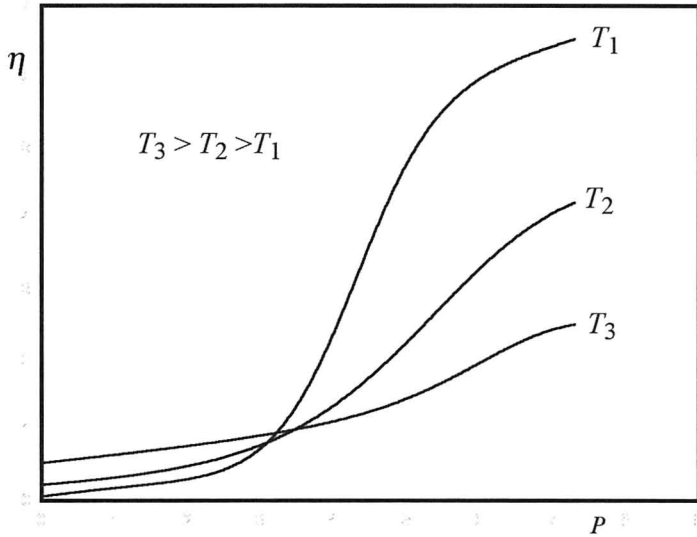


Figura 13 – Variação da viscosidade dos fluidos com a pressão, a diversas temperaturas

Pode sugerir-se uma interpretação para a diferença de comportamento entre gases diluídos e fluidos densos. Para isso suponhamos o fluido decomposto em camadas paralelas entre si e à direcção do movimento, como se esquematiza na Figura 11. A viscosidade é uma medida da resistência

⁽⁵⁾ Se se conhecer apenas um valor da viscosidade do líquido, η_k , a uma dada temperatura, T_k , pode usar-se nas extrapolações o **método empírico**, aproximado, **de Lewis e Squires**:

$$\eta^{-0.2661} = \eta_k^{-0.2661} + (T - T_k)/233 \quad , \quad (48)$$

onde η é a viscosidade do líquido à temperatura T . η e η_k exprimem-se em centipoise, cP.

ao deslramento de umas camadas sobre as outras e, portanto, η resultará, quer das colisões entre moléculas que transitam entre camadas adjacentes de fluido, quer das forças intermoleculares no seio do fluido. Haverá, portanto, duas contribuições para o valor de η :

$$\eta = \left[\begin{array}{c} \text{Contribuição da} \\ \text{energia cinética} \\ \text{molecular} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Contribuição da} \\ \text{energia potencial} \\ \text{intermolecular} \end{array} \right],$$

ou, abreviando,

$$\eta = \eta_K + \eta_U \quad .$$

Como se sabe, o potencial intermolecular varia segundo potências do inverso da distância, r , entre as moléculas (veja-se o Apêndice 1).⁽⁶⁾ Ora, para os gases a baixa pressão as distâncias intermoleculares são muito grandes quando comparadas com as dimensões das moléculas e, conseqüentemente, a viscosidade dependerá essencialmente da contribuição devida à energia cinética molecular, uma vez que a energia potencial intermolecular é desprezável. Atendendo a que a energia cinética das moléculas aumenta com a temperatura, o mesmo sucede à viscosidade dos gases a baixa pressão. Em contrapartida, quando as distâncias intermoleculares no fluido forem diminuindo, isto é, à medida que a densidade do fluido for aumentando (por efeito do aumento da pressão, da diminuição da temperatura, ou de ambos) o livre percurso médio das moléculas diminuirá, observando-se que, para os líquidos, λ toma valores da ordem de grandeza das dimensões moleculares. Nestas condições, a importância relativa da contribuição devida à energia potencial intermolecular tenderá a tornar-se dominante (ou, pelo menos, não desprezável) face à contribuição de origem cinética para o fluxo do momento linear, à medida que r for diminuindo. Embora, de uma forma geral, possa dizer-se que a viscosidade dos líquidos aumenta com a pressão (e tanto mais quanto maior for a

⁽⁶⁾ No Apêndice 1 faz-se uma revisão de aspectos essenciais da teoria das forças intermoleculares.

complexidade molecular da substância), não há ainda teorias satisfatórias que permitam obter a viscosidade dos líquidos a partir de equações simples, pelo que continuam a utilizar-se métodos aproximados de estimativa. O livro, já clássico, de B. E. Poling, J. M. Prausnitz e J. P. O'Connell (*The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001) fornece os elementos necessários à selecção e aplicação dos processos adequados à estimativa da viscosidade dos fluidos, puros ou em mistura, nas mais diversas condições de pressão, temperatura e composição. No Apêndice 2 faz-se uma súmula dos métodos de estimativa e das grandezas associadas a cada um.

Em todo o caso, antes de deixarmos este assunto convém fazer referência aos métodos baseados no princípio dos estados correspondentes, dada a sua simplicidade de aplicação em grandes intervalos de pressão e temperatura, quer para gases, quer para líquidos, puros ou em mistura. Dos trabalhos de Enskog resulta que o quociente η / η_0 , entre a viscosidade η de um fluido à pressão P e à temperatura T e a viscosidade η_0 do mesmo fluido à pressão nula ($P=0$, *i.e.*, como gás perfeito) e à mesma temperatura, deverá ser, aproximadamente, uma função única e universal para todos os fluidos nas mesmas condições de pressão reduzida ($P_r = P/P_c$) e temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$). Por outras palavras, fluidos em **estados correspondentes** (*i.e.* com valores idênticos de P_r e T_r , respectivamente) terão a mesma viscosidade adimensional (reduzida):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = f(P_r, T_r) \quad (49)$$

Tem sido proposta uma multiplicidade de correlações semelhantes, nas quais η_0 é substituída por η_c (viscosidade no ponto crítico), η_1 (viscosidade à pressão atmosférica), etc., em expressões da forma:

$$\frac{\eta}{\eta_c} = f'(P_r, T_r) \quad , \quad (49.a)$$

$$\frac{\eta}{\eta_1} = f''(P_r, T_r), \quad \dots \quad (49.b)$$

As Figuras 14 e 15 ilustram, respectivamente, as correlações (49.a) e (49.b).

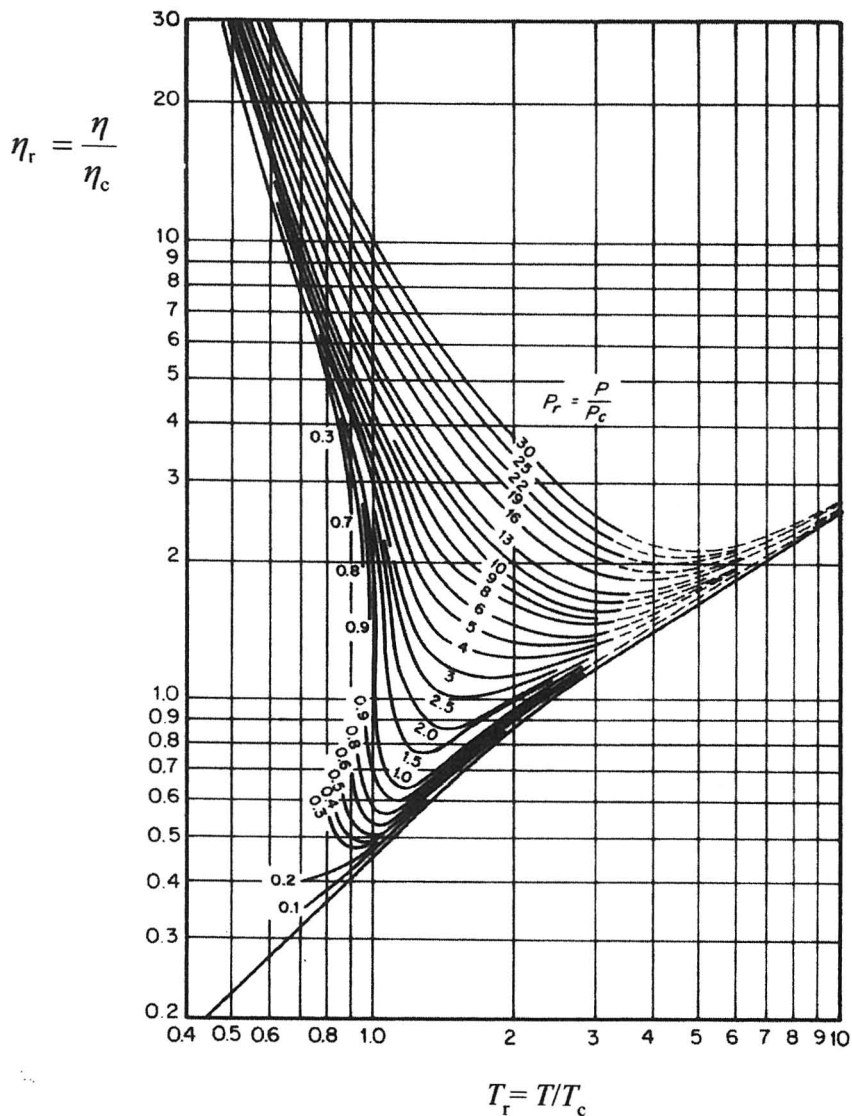


Figura 14 – Viscosidade reduzida dos fluidos $\eta_r = \eta/\eta_c$ em função da temperatura reduzida $T_r = T/T_c$, e da pressão reduzida, $P_r = P/P_c$. (Adaptado do diagrama original de Uyehara e Watson, em R.C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1977)

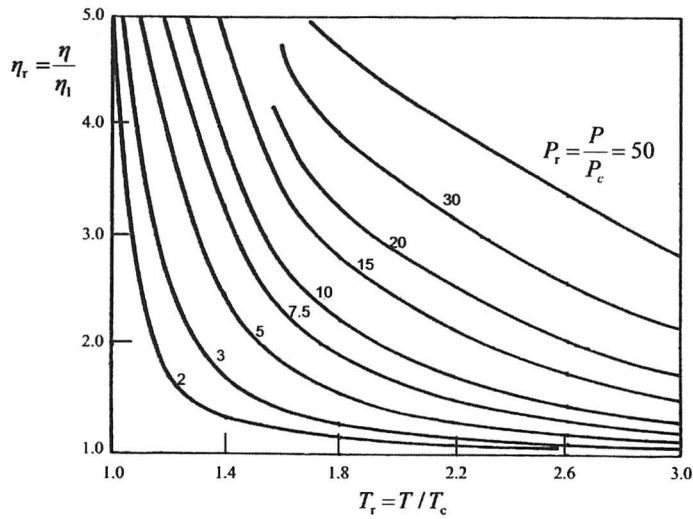


Figura 15 – Viscosidade adimensional dos fluidos, $\eta_r = \eta/\eta_1$, em função da temperatura reduzida $T_r = T/T_c$, e da pressão reduzida, $P_r = P/P_c$. (Adaptado de W. R. Gambill, *Chem. Eng.*, Oct. 20, 1958)

Estes métodos de estimativa da viscosidade têm a desvantagem comum de revestirem a forma gráfica, pouco adaptada aos cálculos computacionais. O método baseado na equação (49.a) e na Figura 14 tem, além disso, o inconveniente de exigir o conhecimento da viscosidade crítica, η_c , que raramente terá sido medida com rigor. As estimativas de η_c recorrendo à fórmula de Uyehara e Watson ou a expressões equivalentes sugerem que

$$\eta_c \xi = 7.7 \quad , \quad (50)$$

onde

$$\xi = \left(\frac{T_c}{M^3 P_c^4} \right)^{1/6} \quad , \quad (51)$$

são pouco fiáveis. Por outro lado os gráficos de η/η_1 , devidos a Carr e colaboradores, como o da Figura 15, cobrem apenas, em geral, valores de T_r e de P_r superiores a 1.0. De mais vasta aplicação que as equações (49) são as correlações do tipo

$$\eta \xi = f(P_r, T_r) \quad , \quad (52)$$

onde

$$\xi = 0.176 \left(\frac{T_c}{M^3 P_c^4} \right)^{1/6}, \quad (51.a)$$

é expressa em unidades do inverso da viscosidade (μP^{-1}); T_c/K e P_c/bar ; M é a massa molar relativa. A variação segundo a equação (52) é representada na Figura 16. Na Tabela 1 mostram-se valores típicos da viscosidade dos fluidos.

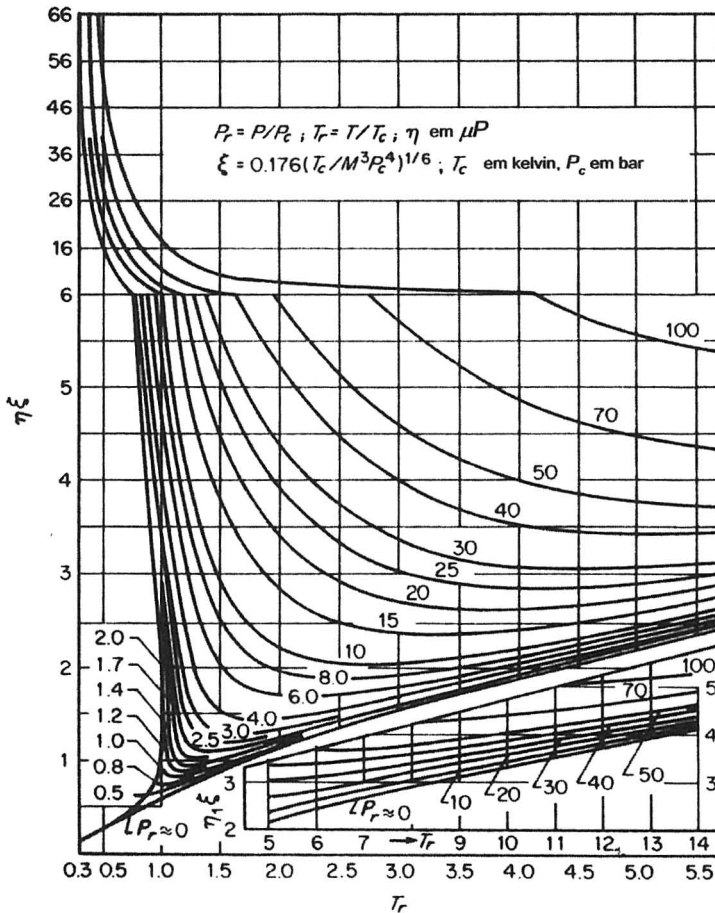


Figura 16 – Diagrama generalizado da viscosidade dos fluidos: o produto adimensional $\eta\xi$ é dado em função da temperatura reduzida, T_r , e da pressão reduzida, P_r . (Adaptado de B. E. Poling, J. M. Prausnitz e J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001)

TABELA 1

Esta tabela é construída de forma a exemplificar valores típicos da viscosidade de gases (a) e líquidos (b). Seleccionaram-se referências que ilustram a variação de η com a temperatura e com a pressão.

(a) Viscosidade de gases (em μP) em função da pressão e da temperatura

Substância	P/bar	T/K ou $t/^\circ\text{C}$						
	ou P/atm	50	100	200	300	500	700	1000
H_2 (a,c)	1	24.9	42.1	68.1	89.6	126.4		201.3
	100	62.5	50.0	70.6	91.0	127.1		201.7
	500	174.1	99.5	91.3	103.0	132.9		203.6
	1000		168.0	118.6	121.0	143.4		207.9
He (a,c)	1	61.8	97.7	153.5				
Ne (a,c)	1	81.5			318	450	558	702
Ar (a,c)	1		83.0	159.9	227.1	341.6	433.1	551.4
	100		2057	239.5	257.3	356.0	442.6	557.7
	500		3619	770.7	486.5	447.6	498.9	592.9
	1000				756.6	582.3	584.2	645.8
Kr (a,c)	1				256	397	512	646
Xe (a,c)	1				233	375	493	646
N_2 (a,c)	1		68.8	129.2	178.2	257.7	321.0	399.9
	100		854.2	175.0	198.4	268.0	328.1	404.7
	500		1826	492.6	342.0	328.6	365.4	428.1
	1000			805.0	533.6	420.9	424.1	464.7
O_2 (a,c)	1		76.4	147.5	207.2	303.3	380.8	477.0
	100		1666	212.8	231.6	315.1	388.6	482.2
	500		2489		393.3	376.9	426.8	519.0
	1000				657.3	494.3	498.5	551.2
Cl_2 (b,d)	1	146	168	209				
F_2 (a,c)	1		86.0	164	240	352	448	
	100			195	281	372	460	
CO (b,d)	1		207	245	279	337	387	453
	100		205	222.5	256			
	500		333	322.5	320			
CO_2 (b,c)	1	159.9	182.3	224.3	262.7			464.3
	100	315.9	224.3	246.2	278.5			469.6
	500	1095.2	784.4	490.7	422.0			504.3
NO (a,c)	1			138	192	280		
N_2O (a,c)	1			100	150	236		

TABELA 1 (continuação)

(a) Viscosidade de gases (em μP) em função da pressão e da temperatura

Substância	P/bar	T/K ou $t/^\circ\text{C}$						
	ou P/atm	50	100	200	300	500	700	1000
SO_2 (b,c)	1	144	163	197	246	315	376	480
H_2O (b,c)	1		121	162	202	284	365	
	100					295	374	
	500	5491	2887	1450	1004	421	422	
CH_4 (a,c)	1			77.5	111.4	167.0		
	100		1750	288.4	135.8	176.7		
	500		3197	566.4	333.6	248.1		
	1000			803.0	478.0	336.0		
C_2H_4 (a,c)	1			70	104	165		
C_2H_6 (a,c)	1			64.2	94.8	149.0		
	100			1490	523.0	194.0		
	500			1980		432.0		
HCl (a,c)	1				146	243		
NH_3 (b,c)	1	113	128	164				
ar (a,c)	1		71.1	132.5	184.6	270.1	338.8	424.4
	100		1019	181.2	205.0	279.9	345.3	428.7
	500		2237	512.3	356.4	342.7	383.5	452.3
	1000				545.5	437.5	442.7	488.7

(b) Viscosidade de líquidos (em cP) em função da pressão e da temperatura

Substância	P/bar	T/K			
	ou P/atm	η/cP			
H_2 (a,c)		15	20	25	30
	1	0.2100	0.1300		
	10	0.2239	0.1381	0.0960	0.0638
	100		0.2200	0.1555	0.1200
	200			0.3240	0.2201
Ar (a,c)		85	100	120	140
	1	0.2798			
	10	0.2840	0.1777		
	100		0.2057	0.1262	0.0790
	500		0.3619	0.2237	0.1576

(b) Viscosidade de líquidos (em cP) em função da pressão e da temperatura
(continuação)

Substância	P/bar	T/K			
	ou P/atm	η/cP			
N_2 (a,c)		65	80	100	120
	1	0.2633			
	10	0.2677	0.1366	0.0713	
	100		0.1682	0.0854	0.0561
	500		0.3376	0.1826	0.1108
O_2 (a,c)		75	100	120	150
	1	0.3038			
	10	0.3081	0.1507		
	100	0.3532	0.1666	0.1123	0.0628
	500		0.2489	0.1666	0.1128
H_2O (a,c)		273.15	373.15	473.15	573.15
	1	1.7525			
	20	1.7514	0.2793	0.1339	
	100	1.7468	0.2809	0.1358	0.0904
	200	1.7411	0.2828	0.1381	0.0929
	500	1.7239	0.2887	0.1450	0.1004
CH_4 (a,c)		100	120	150	180
	1	0.1445			
	10	0.1465	0.0870		
	100	0.1761	0.1010	0.0607	0.0405
	500	0.3197	0.1954	0.0975	0.0676
C_2H_6 (a,d)		258.15	273.15	294.15	304.65
	20	0.0683			
	100	0.0788	0.0668	0.0537	0.0479
	500	0.1200	0.1070	0.0931	0.0872
NH_3 (a,c)		303.15	343.15	383.15	403.15
	20	0.1361			
	100	0.1432	0.0993	0.0603	
	500	0.1696	0.1288	0.0964	0.0826
ar (a,c)		75	100	115	125
	20	0.2310	0.0838		
	100	0.2776	0.1019	0.0703	0.0566
	500		0.2237	0.1468	0.1185

(a) Temperatura em K; (b) temperatura em °C; (c) pressão em bar; (d) pressão em atm

O tratamento do caso da viscosidade das misturas de fluidos é mais complexo, sendo os métodos de estimativa bastante mais incertos. Como tendência geral, pode adiantar-se que a viscosidade das misturas de fluidos é diferente da simples combinação linear das viscosidades dos componentes puros. Em certos casos η apresenta um máximo para composições intermédias. Não se conhecem casos em que o comportamento da mistura mostre um mínimo na viscosidade, como se evidencia na Figura 17. Duma forma geral, os erros espectáveis na estimativa da viscosidade dos fluidos, por utilização dos métodos gráficos, raramente serão inferiores a 5 ou 10 por cento.

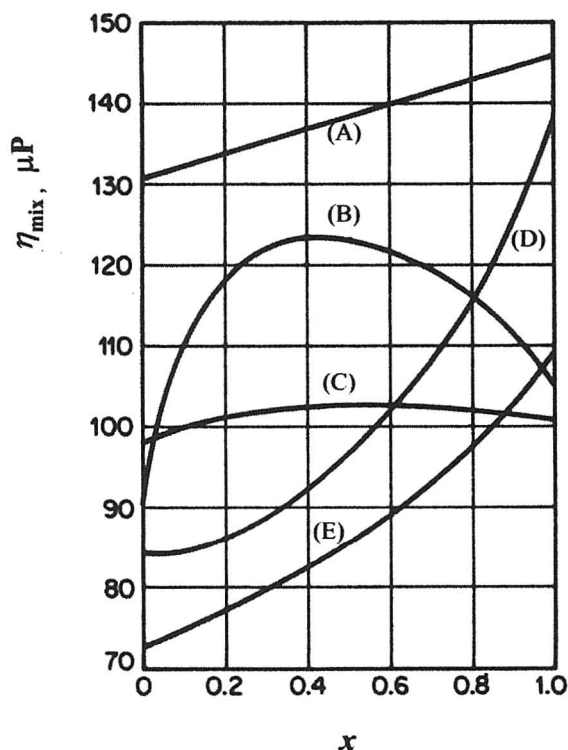


Figura 17 – Viscosidade de misturas de gases, η_{mix} , em função da composição em fracção molar, x : (A) a (D) são os tipos de variação mais frequentes (Adaptado de R. C. Reid J. M. Prausnitz, B. E. Polling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed, McGraw-Hill, New York, 1987).

EXERCÍCIO 16

Determinar a viscosidade de:

- azoto gasoso à temperatura de 298 K e à pressão de 13.9 MPa.
Comparar com o valor experimental (208 μP);
- uma mistura gasosa de azoto (1) + oxigénio (2), 0.79 molar em azoto (*i.e.*, ar), a 300 K e à pressão de 1 atm, tendo em consideração que nestas condições as viscosidades do azoto e do oxigénio puros no estado gasoso são, respectivamente, 179 e 208 μP . Comparar com a viscosidade do ar nas condições especificadas (184.6 μP);
- n-butano líquido (saturado) a 183.15 K, sabendo que a viscosidade do mesmo líquido a 273.15 K é 0.210 cP. Comparar com o valor experimental (0.634 cP);
- uma mistura líquida constituída por ar líquido à temperatura de 75 K. Comparar com o valor experimental (0.227 cP).
(Sugestão: utilizar os métodos recomendados em *The Properties of Gases and Liquids*)

Resolução:

- Para o azoto, $M=28.014$, $T_c = 126.2\text{K}$, $P_c=3400$ kPa (34 bar, 33.56 atm) e $\mu=0$. Assim, as propriedades reduzidas são $P_r=13.9/3.4=4.1$ e $T_r = 298.15/126.2 = 2.36$. Segundo a correlação (46), $P_r > 0.33$. Conclui-se então que o azoto nas condições de pressão e temperatura dadas é um gás denso. No método de Uyehara e Watson começa por ser calculado o parâmetro ξ , (eq. 51). Substituindo, (T_c em K, P_c em atm e M em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) vem $\xi=0.0407 \mu\text{P}^{-1}$. Da relação $\eta_c \xi = 7.7$ tira-se o valor da viscosidade no ponto crítico, $\eta_c = 7.7/0.0407 = 189.7 \mu\text{P}$. Da Figura 14, para $T_r=2.36$ e $P_r=4.1$ obtém-se $\eta/\eta_c=1.27$, donde $\eta = 241 \mu\text{P}$. O desvio é de 16 % relativamente ao valor experimental.

Recomendado, também, para o cálculo da viscosidade de gases densos é o método de Lucas. A sua aplicação a substâncias não polares, como é o caso, exige apenas o conhecimento de M , T_c e P_c . De acordo com o que se viu no Exercício 15, da eq. (51.a) resulta $\xi = 0.0071 \mu\text{P}^{-1}$ (*cf.* Figura 16). O método define $Z_1 = \eta^\circ \xi$ onde η° é a viscosidade a baixa pressão. A temperatura reduzida é $T_r = 298/126.2 = 2.36$ e, portanto (tomando $F_P^\circ=1$ e $F_Q^\circ=1$, dado que o azoto é uma substância não polar e não quântica), obtém-se $Z_1=1.267$. O efeito da pressão é traduzido pelo parâmetro Z_2 ,

$$Z_2 = \eta^\circ \xi \left[1 + \frac{a P_r^e}{b P_r^f + (1 + c P_r^d)^{-1}} \right]$$

onde a, b, c, d, e e f são funções de T_r :

$$a = \frac{a_1}{T_r} \exp(a_2 T_r^\gamma) ; b = a (b_1 T_r b_2) ; c = \frac{c_1}{T_r} \exp(c_2 T_r^\delta) ;$$

$$d = \frac{d_1}{T_r} \exp(d_2 T_r^\varepsilon) ; e = 1.3088 ; f = f_1 \exp(f_2 T_r^\zeta) ,$$

sendo

$a_1 = 1.245 \times 10^{-3}$	$a_2 = 5.1726$	$\gamma = -0.3286$
$b_1 = 1.6553$	$b_2 = 1.2723$	
$c_1 = 0.4489$	$c_2 = 3.0578$	$\delta = -37.7332$
$d_1 = 1.7368$	$d_2 = 2.2310$	$\varepsilon = -7.6351$
$f_1 = 0.9425$	$f_2 = -0.1853$	$\zeta = 0.4489.$

Obtém-se: $a=0.0261$, $b=0.0688$, $c=0.1901$, $d=0.7379$ e $f=0.7177$. Substituindo valores vem $Z_2=1.515$. Como $\eta=Z_2/\xi$ fica $\eta=1.515/0.0071=213 \mu\text{P}$. O erro cometido é de apenas 2.4 %.

- b) Estão disponíveis vários métodos de estimativa da viscosidade de misturas gasosas a baixa pressão (*cf.* Apêndice 2). Um dos métodos mais simples é o método de Wilke. Designando por η_m a viscosidade da mistura gasosa,

$$\eta_m = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^N y_j \phi_{ij}}}{\sum_{j=1}^N y_j \phi_{ij}}$$

onde y_i e η_i são, respectivamente, a fracção molar e a viscosidade de componente puro, i . No cálculo dos parâmetros ϕ_{ij} podem adoptar-se as regras de Hering e Zipperer,

$$\phi_{ij} = (M_j / M_i)^{1/2} = \phi_{ji}^{-1} .$$

Para o ar, que é uma mistura do tipo $\text{N}_2(1)+\text{O}_2(2)$, de composição média 0.79 (molar) de azoto e 0.21 de oxigénio:

$$\phi_{12} = (31.999 / 28.014)^{1/2} = 1.069 \quad \text{e} \quad \phi_{21} = (1 / 1.069) = 0.936$$

90

Substituindo valores na equação de Wilke, vem

$$\eta_m = \frac{(0.79)(179)}{(0.79)(1) + (0.21)(1.069)} + \frac{(0.21)(208)}{(0.79)(0.9357) + (0.21)(1)} = 185 \mu\text{P}$$

valor que difere apenas 0.4 % do valor tabelado.

O método de Lucas pode também ser aqui aplicado. Considera-se que a mistura se comporta como uma substância pura, utilizando-se regras de mistura. Depois recorre-se às equações do gás puro, dadas na alínea a).

Da Tabela 8 retira-se a seguinte informação:

	N ₂	O ₂
T_c / K	126.2	154.60
P_c / bar	34.0	50.4
$V_c / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	89.19	73.37
z_c	0.289	0.288
ω	0.037	0.021
$d / \text{Å}$	3.624	3.387

Aplicando as regras de mistura:

$$T_{\text{cm}} = \sum y_i T_{ci} \quad , \quad \text{vindo} \quad T_{\text{cm}} = 132 \text{ K}$$

$$P_{\text{cm}} = R T_{\text{cm}} \frac{\sum y_i z_{ci}}{\sum y_i V_{ci}} \quad , \quad \text{resultando} \quad P_{\text{cm}} = 36.6 \text{ bar}$$

$$M_{\text{m}} = \sum y_i M_i \quad , \quad \text{donde vem} \quad M_{\text{m}} = 28.85 \text{ g mol}^{-1} \quad .$$

Como o ar é uma mistura de gases não polares e não quânticos, $F_{\text{pm}}^0=1$ e $F_{\text{qm}}^0=1$. Procedendo como no exercício anterior obtém-se $\eta_{\text{m}}=181 \mu\text{P}$, ou seja um desvio de -2% relativamente ao valor tabelado.

O método de Chung *et al.* é também recomendado para este caso. A expressão a usar é

$$\eta_{\text{m}} = 26.69 \frac{F_{\text{cm}} (M_{\text{m}} T)^{1/2}}{d_{\text{m}}^2 \Omega_{\eta}}$$

onde as quantidades envolvidas têm o significado visto anteriormente. À semelhança do método de Lucas têm que ser definidas regras de mistura:

$$(i) \quad d_{\text{m}}^3 = \sum_i \sum_j y_i y_j d_{ij}^3 \quad , \quad \text{onde} \quad d_{ii} = d_i = 0.809 V_{ci}^{1/3} \quad \text{e} \quad d_{ij} = (d_{ii} d_{jj})^{1/2} \quad ;$$

(ii) $T^* = T / (\varepsilon / k_B)_{\text{m}}$, que vai permitir o cálculo do integral de colisão,

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right) = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j (\varepsilon_{ij} / k_B) d_{ij}^3}{d_{\text{m}}^3} \quad ,$$

sendo $(\epsilon_{ii}/k_B) = (\epsilon_i/k_B) = T_{ci}/1.259$ e $(\epsilon_{ij}/k_B) = (\epsilon_i \epsilon_j / k_B^2)^{1/2}$;

$$(iii) \quad M_m = \left[\frac{\sum_i \sum_j y_i y_j (\epsilon_{ij}/k_B) d_{ij}^2 M_{ij}^{1/2}}{(\epsilon/k_B)_m d_m^3} \right]^2$$

sendo $M_{ij} = (2M_i M_j) / (M_i + M_j)$;

$$(iv) \quad \omega_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j \omega_{ij} d_{ij}^3}{d_m^3}, \text{ sendo } \omega_{ii} = \omega_i \text{ e } \omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j)/2$$

Substituindo valores, obtêm-se sucessivamente:

$$(i) \quad d_{12} = 3.503 \text{ \AA}, \quad d_m^3 = 45.681 \text{ \AA}^3, \quad \text{donde } d_m = 3.575 \text{ \AA};$$

$$(ii) \quad (\epsilon_1/k_B) = 100.2 \text{ K}, \quad (\epsilon_2/k_B) = 122.8 \text{ K}, \quad (\epsilon_{12}/k_B) = 110.9 \text{ K} \\ \text{e } (\epsilon/k_B)_m = 104.4 \text{ K};$$

$$(iii) \quad M_{12} = 29.874 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ e } M_m = 28.853 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$(iv) \quad \omega_{12} = 0.029 \text{ e } \omega_m = 0.034;$$

Como $T^* = 300/104.4$, o integral de colisão vem $\Omega_\eta = 1.052$. Por outro lado, $F_{cm} = 1 - (0.2756)(0.034) = 0.991$. Finalmente:

$$\eta_m = 26.69 \frac{0.991 \sqrt{28.85 \times 300}}{(3.575)^2 \times 1.052} = 183 \text{ \mu P},$$

donde decorre um desvio de -0.9% .

- c) Uma vez que é dada a viscosidade do líquido a uma temperatura, a estimativa de η a outra temperatura pode ser efectuada pela expressão devida a Lewis e Squires, eq. (48). Substituindo valores

$$\eta^{-0.2661} = (0.210)^{-0.2661} + (183.15 - 273.15)/233 = 1.129,$$

donde resulta $\eta = 0.634 \text{ cP}$, valor que coincide com o que é observado experimentalmente.

d) Um dos métodos indicados para esta situação é o método de Teja e Rice, baseado no princípio dos estados correspondentes. Utiliza dois fluidos de referência. Os fluidos seleccionados para o efeito são os próprios componentes da mistura, neste caso o azoto e o oxigénio. Para a mistura $N_2(1)+O_2(2)$ teremos, então,

$$\ln (\eta_m \xi_m) = x_1 \ln (\eta_1^{\xi_1}) + x_2 \ln (\eta_2^{\xi_2})$$

onde a viscosidade η_1 é calculada a uma temperatura $T(T_c)^{R1}/T_{cm}$ e η_2 à temperatura $T(T_c)^{R2}/T_{cm}$. T_{cm} é a temperatura de um fluido, calculada com regras de mistura apropriadas:

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad \text{onde} \quad V_{cij} = \frac{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3}{8}$$

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij}}{V_{cm}} \quad \text{onde} \quad T_{cij} V_{cij} = (\psi_{ij}) (T_{ci} T_{cj} V_{ci} V_{cj})^{1/2}$$

sendo, para efeitos práticos, $\psi_{ij}=1$;

$$M_m = \sum_i x_i M_i \quad \text{e} \quad \omega_m = \sum_i x_i \omega_i$$

Obtém-se $V_{c12} = 81.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e daqui $V_{cm} = 86.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

$T_{c12} \times V_{c12} = 11352.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$; $T_{cm} = 131.40 \text{ K}$ e $M_m = 28.851 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

O parâmetro ξ é dado por $\xi = \frac{V_c^{2/3}}{(T_c M)^{1/2}}$,

vindo $\xi_1 = 0.3378$, $\xi_2 = 0.2492$ e $\xi_m = 0.3175$. Efectuando o cálculo da viscosidade do azoto à temperatura $T = 75 \times (126.2/131.4) = 72 \text{ K}$, obtém-se $\eta = 0.192 \text{ cP}$.

Para o oxigénio à temperatura de $T = 75 \times (154.6/131.4) = 88 \text{ K}$, obtemos $\eta = 0.202 \text{ cP}$.

Depois de todas as substituições teremos

$$\begin{aligned} \ln (\eta_m \times 0.3175) &= 0.79 \times \ln (0.192 \times 0.3378) + 0.21 \times \ln (0.202 \times 0.2492) \\ &= -2.789, \end{aligned}$$

e, portanto, $\eta_m = 0.194 \text{ cP}$. Esta estimativa tem um desvio de -14% relativamente ao valor experimental.

14. CONDUTIBILIDADE TÉRMICA

O que se vai dizer aplica-se ao modelo que serve de fundamento à teoria cinética dos gases. Portanto, as moléculas são consideradas pontuais (e, aqui, em particular, supõem-se monoatômicas), não havendo forças intermoleculares. Por outras palavras, os resultados que procuramos aplicam-se ao gás perfeito ou, quando muito, aos gases a pressões muito baixas.

Consideremos, de novo, três camadas lamelares no seio do gás (A, A' e A''), separadas de uma distância λ igual ao livre percurso médio molecular. Admitamos que existe um gradiente de temperatura segundo a direcção Oy e seja E a energia (cinética) de uma molécula (à temperatura T). A situação está esquematizada na Figura 18.

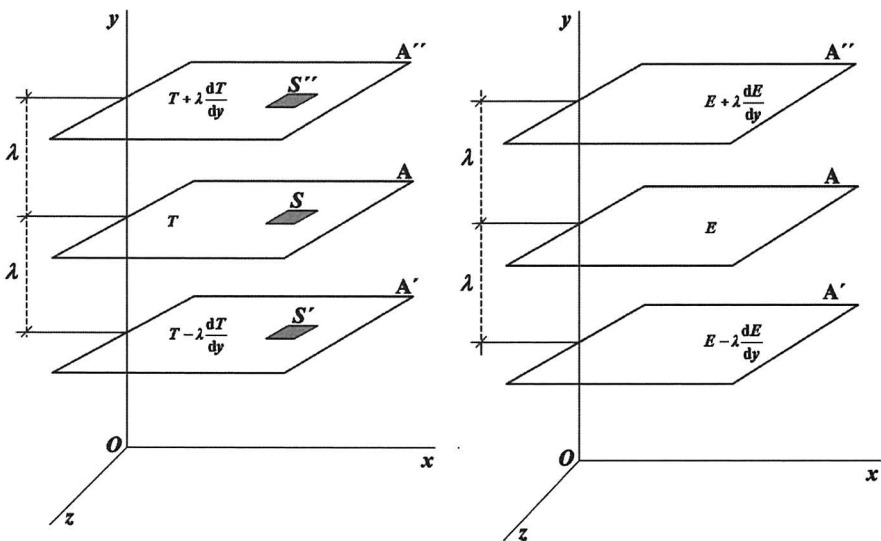


Figura 18 – Esquema para ilustração da condutibilidade térmica de um gás

Se a velocidade média das moléculas segundo a direcção Oy for $\langle v \rangle$, então o produto $\langle v \rangle \Delta t$ será o espaço percorrido, em média, por cada molécula no intervalo de tempo Δt . O volume definido pelas áreas S'' e S , com altura igual a $\langle v \rangle \Delta t$ contém um certo número de moléculas, cuja velocidade, recorde-se, tem, em média, componente igual a $\langle v \rangle$ segundo a direcção Oy . Se todas as moléculas que se encontram dentro desse

volume se deslocassem no mesmo sentido (por exemplo, de cima para baixo, ou seja de S'' para S), todas elas atravessariam a superfície S (vindas de cima) no intervalo de tempo Δt . Essas moléculas iriam transferir energia da camada A'' para a camada A , por choque. Ora, por razões de simetria, metade das moléculas com componente da velocidade (segundo Oy) igual a $\langle v \rangle$ deslocar-se-á de cima para baixo (de A'' para A) enquanto a outra metade se desloca em sentido contrário (de A para A'' ou, o que é o mesmo, de A' para A). Como o volume do paralelepípedo (cf. Figura 12) é $(S \langle v \rangle \Delta t)$ e a densidade numérica é $\rho = N/V$, o número de moléculas que, em média, atravessa a área S no tempo Δt é:

$$\frac{1}{2} (S \langle v \rangle \Delta t) \rho \quad \text{moléculas vindas de cima (de } A'')$$

e

$$\frac{1}{2} (S \langle v \rangle \Delta t) \rho \quad \text{moléculas vindas de baixo (de } A')$$

Assim, a energia transportada da camada A'' para a camada A pelas moléculas (vindas de cima) é

$$\frac{1}{2} (S \langle v \rangle \Delta t) \rho \times \left(E + \lambda \frac{dE}{dy} \right)$$

e, portanto, o fluxo de energia correspondente, que se obtém dividindo esta quantidade por $S \times \Delta t$, é

$$\Phi_{y+} = -\frac{1}{2} \langle v \rangle \rho \left(E + \lambda \frac{dE}{dy} \right),$$

em que o sinal $(-)$ se deve ao facto de o fluxo se observar no sentido dos valores de y decrescentes. Analogamente, o fluxo de energia que atravessa S devido às moléculas que vêm da camada inferior (A') é:

$$\Phi_{y-} = \frac{1}{2} \langle v \rangle \rho \left(E - \lambda \frac{dE}{dy} \right).$$

Por conseguinte, o fluxo total de energia através de S , segundo a direcção Oy , devido ao movimento molecular, é

$$\Phi_y = \Phi_{y+} + \Phi_{y-} \quad ,$$

ou seja:

$$\Phi_y = -\frac{1}{2} \langle v \rangle \rho \left(E + \lambda \frac{dE}{dy} \right) + \frac{1}{2} \langle v \rangle \rho \left(E - \lambda \frac{dE}{dy} \right) \quad ,$$

de que resulta

$$\Phi_y = -\langle v \rangle \rho \lambda \frac{dE}{dy} \quad .$$

Recordando que

$$\frac{dE}{dy} = \frac{dE}{dT} \times \frac{dT}{dy} \quad ,$$

vem

$$\Phi_y = -\langle v \rangle \rho \lambda \frac{dE}{dT} \times \frac{dT}{dy} \quad .$$

Como sabemos da Termodinâmica, para sistemas constituídos por moléculas (monoatómicas) pontuais a energia cinética translacional, E , identifica-se com a própria energia interna do sistema, U . Deste modo,

$$\frac{dE}{dT} \equiv \frac{dU}{dT} = m c_v$$

onde c_v é a capacidade calorífica específica a volume constante e m é a massa de uma molécula. Substituindo na equação do fluxo, obtém-se:

$$\Phi_y = -\langle v \rangle \rho \lambda m c_v \frac{dT}{dy} \quad .$$

96

Comparando esta equação com a equação geral, de definição de condutibilidade térmica (*cf.* secção 11),

$$\Phi_y = -k \frac{dT}{dy} \quad ,$$

conclui-se que

$$k = \langle v \rangle \rho \lambda m c_v$$

Mas, como se viu antes,

$$\langle v \rangle = \frac{1}{3} \langle c \rangle = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

e

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho} \quad .$$

Consequentemente, por substituição, obtemos para a **condutibilidade térmica de um gás a baixa pressão**

$$k = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{8k_B T}}{\sqrt{\pi m}} \rho \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2} m c_v \quad ,$$

ou seja

$$k = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi^{3/2} d^2} \sqrt{m k_B T} c_v \quad . \quad (53)$$

Ora, vimos que para a viscosidade, η , se obteve a equação (43):

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi^{3/2} d^2} \sqrt{m k_B T} \quad , \quad (43)$$

o que permite concluir que

$$k = \eta c_v$$

ou seja

$$\frac{k}{\eta c_v} = 1 \quad , \quad (54)$$

ou ainda

$$\frac{k M}{\eta C_{V,m}} = 1 \quad ,$$

onde M é a massa molecular relativa e $C_{V,m}$ é a capacidade calorífica molar a volume constante. Este quociente, adimensional, é conhecido pela designação de **factor de Eucken**.

Em conclusão: a condutibilidade térmica, k , dos gases monoatômicos não depende da pressão e deve crescer com \sqrt{T} . Na realidade observa-se que:

- (i) k é praticamente independente da pressão, para pressões da ordem de 10^2 ou 10^3 mm Hg (ou seja, da ordem de 10 ou 10^2 kPa);
- (ii) fora deste intervalo, a condutibilidade térmica dos gases monoatômicos varia com a pressão; a pressões muito baixas (da ordem de 10^{-4} a 1 mm Hg ou, o que é o mesmo, de 10^{-2} a 10^2 Pa) k varia linearmente com a pressão;
- (iii) a variação de k com a temperatura, para gases a baixa pressão, monoatômicos, é mais rápida do que a prevista pela teoria cinética ($T^{0.5}$): k é proporcional a potências da temperatura entre $T^{0.6}$ e $T^{0.8}$ para os gases monoatômicos. Para gases poliatômicos a dependência de k em ordem a T acentua-se, em virtude de c_v poder variar, também, com a temperatura.

Na realidade observa-se que o valor do quociente $k/(\eta c_v)$ é muito diferente do valor unitário previsto pela teoria cinética dos gases. Para os gases monoatômicos este quociente toma valores próximos de 2.5. A teoria de Chapman e Enskog (que admite a existência de forças intermoleculares isotrópicas) prevê um **factor de Eucken modificado** dado por:

$$\begin{aligned} \frac{k}{\eta c_v} &= 2.50, \text{ para gases monoatômicos} \\ &= 1.90, \text{ para gases diatômicos} \\ &= 1.72, \text{ para gases triatômicos} \end{aligned} .$$

Constitui, portanto, uma melhoria em relação às previsões da teoria cinética na sua forma mais simples. Para gases poliatômicos, Eucken explicou a variação de $k/(\eta c_v)$ através de um mecanismo de transformação da energia cinética translacional em energia interna (rotacional, vibracional, etc.) das moléculas, em consequência dos choques. Admitindo que k resulta

de uma contribuição translacional e de uma contribuição interna (intrínseca das próprias moléculas), seria:

$$k = k_{\text{transl}} + k_{\text{int}} .$$

Se, adicionalmente, se admitir que

$$k_{\text{transl}} = 2.5 \eta c_{v,\text{transl}}$$

e $k_{\text{int}} = \eta c_{v,\text{int}} ,$

onde $c_{v,\text{transl}}$ e $c_{v,\text{int}}$ são, respectivamente, as contribuições translacional e intrínseca para o valor de c_v , segue-se que

$$\frac{k}{\eta} = \frac{5}{2} c_{v,\text{transl}} + c_{v,\text{int}} .$$

Tendo em conta que

$$c_{v,\text{int}} = c_v - c_{v,\text{transl}}$$

$$c_{v,\text{transl}} = \frac{3}{2} k_B ,$$

obtém-se:

$$\frac{k}{\eta} = \frac{5}{2} \times \frac{3}{2} k_B + \left(c_v - \frac{3}{2} k_B \right) = c_v + \frac{9}{4} k_B .$$

Consequentemente:

$$\frac{k}{\eta c_v} = 1 + \frac{9 k_B}{4 c_v} = 1 + \frac{9 R}{4 C_{V,m}}$$

Como para o gás perfeito é $C_{P,m} - C_{V,m} = R$, teremos

$$\frac{k}{\eta c_v} = 1 + \frac{9 C_{P,m} - C_{V,m}}{4 C_{V,m}}$$

e finalmente, a designada **correlação de Eucken**,

$$\frac{k}{\eta c_v} = \frac{9 \gamma - 5}{4} , \tag{55}$$

onde

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} .$$

Para gases monoatômicos, $\gamma = 5/3$.

Eucken desenvolveu a teoria para gases poliatômicos, tendo chegado a

$$\frac{kM}{\eta C_{V,m}} = 1 + \frac{9/4}{C_{V,m}/R} = 1 + \frac{9/4}{(C_{P,m}/R) - 1} , \quad (56)$$

que é a **correlação de Eucken para moléculas poliatômicas**.

Observa-se que o factor de Eucken cresce ligeiramente com a temperatura. Os resultados (empíricos) mais recentes indicam que a seguinte **correlação (de Eucken, modificada)** é adequada para gases não polares:

$$\frac{kM}{\eta C_{V,m}} = 1.15 + \frac{2.03}{(C_{V,m}/R)} \quad (57)$$

Estas correlações fornecem estimativas de k com incerteza de, pelo menos, 5 a 10 por cento. Para fixar ideias, deve notar-se que a condutibilidade térmica dos gases a baixa pressão é da ordem de $10^{-2} \text{ W.}(m.K)^{-1}$. Para líquidos, à mesma temperatura, k é cerca de 10 a 100 vezes maior (*cf.* Tabela 2). Abaixo de $P=50$ ou 60 atm a pressão tem pouca influência sobre o valor da condutibilidade térmica dos líquidos, que, duma forma geral, é, também, uma função da temperatura, diminuindo quase linearmente com T , segundo:

100

$$k^{\ell} = A - BT , \quad (58)$$

em que A e B são parâmetros.

Também para a condutibilidade térmica dos fluidos densos, das misturas e de outros sistemas em condições próximas da realidade industrial, a obra de referência *The Properties of Gases and Liquids* fornece os métodos adequados a estimativas relativamente seguras.

TABELA 2

(a) Condutibilidade térmica de gases (em $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) em função da pressão e da temperatura

Substância	P/bar	T/K					
		k ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)					
		100	200	300	500	700	1000
H ₂	1	0.0670	0.131	0.183	0.266	0.342	0.448
	100	0.0948	0.143	0.192	0.274	0.345	
	500	0.174	0.192	0.220	0.291	0.354	0.458
He	1	0.072	0.115	0.151	0.218	0.278	0.354
	100			0.158	0.221	0.280	0.356
	300			0.167	0.228	0.285	0.359
Ne	1	0.0223	0.0376	0.0498	0.0699	0.0884	0.133
Ar	1	0.0066	0.0126	0.0177	0.0266	0.0341	0.0436
	100	0.116	0.0233	0.0211	0.0288	0.0358	0.0444
	500	0.136	0.0693	0.0469	0.0407	0.0433	0.0496
Kr	1	0.0033	0.0064	0.0095	0.0148	0.0196	0.0258
Xe	1	0.0020	0.0036	0.0058	0.0090	0.0121	0.0163
N ₂	1	0.0096	0.0183	0.0259	0.0389	0.0499	0.0647
	100	0.107	0.0294	0.0310	0.0412	0.0512	
	500	0.156	0.0765	0.0578	0.0552	0.0599	0.0722
O ₂	1	0.0093	0.0183	0.0268	0.0412	0.0528	0.0710
	100	0.142	0.0334	0.0326	0.0443	0.0548	0.0718
	500	0.161	0.0895	0.0630	0.0602	0.0654	0.0792
F ₂	1	0.0086	0.0182	0.0269	0.0416	0.0559	
CO (a)	1	0.0301	0.0365	0.0426	0.0541	0.0650	0.0806
CO ₂ (a)	1		0.0096	0.0168	0.0325	0.0481	0.0681
	100			0.0900	0.0383	0.0517	0.0702
	500			0.136	0.0718	0.0710	0.0826
NO	1		0.0178	0.0259	0.0396		
N ₂ O	1		0.0098	0.0174	0.0341		
SO ₂	1			0.0096	0.0200		
H ₂ O (a)	1	0.0245	0.0331	0.0433	0.0673	0.0942	
	100				0.0776	0.103	
	500	0.713	0.704	0.622	0.207	0.148	
CH ₄	1		0.0225	0.0341	0.0665		
	100	0.217	0.0965	0.0446	0.0716		
	500		0.145	0.0987	0.0953		
	1000		0.193	0.141	0.123		

TABELA 2 (continuação)

(a) Condutibilidade térmica de gases (em $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) em função da pressão e da temperatura

Substância	P/bar	T/K					
		k ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)					
		100	200	300	500	700	1000
C_2H_4	1		0.0111	0.0205	0.0499		
C_2H_6	1		0.0110	0.0213	0.0522		
	100		0.161	0.0857	0.0604		
	500		0.192		0.102		
HCl	1		0.0092	0.0145	0.0240		
NH_3	1		0.0153	0.0247	0.0525		
	100				0.0633		
	500			0.540	0.240		
	1000			0.587			
ar	1	0.0093	0.0181	0.0263	0.0407	0.0524	0.0667
	100	0.1220	0.0299	0.0320	0.0433	0.0541	
	500	0.1557	0.0783	0.0591	0.0568	0.0631	
	1000			0.0862	0.0718	0.0741	

(a) Temperatura em $^{\circ}\text{C}$ **(b) Condutibilidade térmica de líquidos (em $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) em função da pressão e da temperatura**

Substância	P/bar	T/K						
		k ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)						
		18	20	22	24	26	28	30
H_2	líq. sat.	0.113	0.118	0.123	0.127	0.132	0.137	0.141
		2.3	2.6	2.8	3.0	3.5	4.0	4.2
He	líq. sat.	0.0181	0.0195	0.0205	0.0214	0.0238	0.0262	0.0271
Ar		90	100	110	120	130	140	150
	10	0.121	0.109	0.0962				
	100	0.127	0.116	0.104	0.0944	0.0820	0.0723	
	500		0.136	0.125	0.1170	0.111	0.1100	
	líq. sat.	0.121	0.108	0.097	0.086	0.072	0.058	0.038
Kr		120	140	160	170	180	190	200
	líq. sat.	0.0905	0.0773	0.0642	0.0576	0.0510	0.0444	0.0366
Xe		180	200	220	230	240	250	260
	líq. sat.	0.066	0.058	0.050	0.046	0.042	0.038	0.034

(b) Condutibilidade térmica de líquidos (em $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) em função da pressão e da temperatura (continuação)

Substância	P/bar	T/K						
		$k (\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$						
N ₂		80	90	100	110	120		
	1	0.133		0.0990				
	10	0.138	0.113	0.0952				
	100	0.146	0.123	0.107	0.0932	0.0804		
	500	0.188	0.174	0.156	0.139	0.123		
	líq. sat.		0.112	0.096	0.080	0.063		
O ₂		80	100	110	120	130	140	150
	1	0.161						
	20	0.163	0.135	0.121	0.108	0.0959		
	100	0.167	0.142	0.128	0.113	0.102	0.0956	0.0812
	500	0.185	0.161	0.152	0.137	0.130	0.124	0.117
CO ₂		220	240	250	260	270	280	290
	10	0.177						
	100	0.186	0.158	0.145	0.133	0.123	0.113	0.101
	500	0.215	0.192	0.181	0.170	0.160	0.151	0.142
H ₂ O		273.15	373.15	423.15	473.15	523.15	573.15	623.15
	1	0.569						
	20	0.570	0.682	0.688	0.665			
	100	0.577	0.688	0.693	0.672	0.625	0.545	
	200	0.585	0.694	0.700	0.681	0.639	0.571	0.454
	500	0.606	0.713	0.720	0.704	0.671	0.622	0.552
CH ₄		103.15	123.15	133.15	143.15	153.15	163.15	173.15
	1	0.208						
	10	0.209	0.178	0.162	0.146			
	100	0.218	0.189	0.175	0.160	0.144	0.131	0.117
	500	0.246	0.221	0.212	0.201	0.190	0.181	0.171
NH ₃		300	320	340	360	380	390	400
	20	0.474	0.434					
	100	0.488	0.450	0.404	0.354	0.302	0.273	
	500	0.540	0.505	0.468	0.431	0.395	0.377	0.360
		líq. sat.	0.470	0.424	0.379	0.335	0.289	
ar		75	90	100	110	115	120	125
	1	0.1541						
	10	0.1548	0.1284	0.1109				
	100	0.1618	0.1374	0.1220	0.1074	0.1004	0.0936	0.0870
	500		0.1677	0.1557	0.1449	0.1400	0.1354	0.1310

EXERCÍCIO 17

Dispondo por ordem crescente de valores da condutibilidade térmica as seguintes substâncias gasosas: cloro, oxigênio e argon, a 300 K e a 1 atm. São dadas as frequências dos modos normais de vibração do Cl₂ e do O₂, respectivamente: 565 e 1580 cm⁻¹. Ter em consideração que a função de Einstein é $f_E(x_i) = x_i^2 e^{x_i} / (e^{x_i} - 1)^2$, onde $x_i = 1.4388 (\bar{\nu}_i / T)$

Resolução:

De acordo com a teoria de Chapman e Enskog é:

- para gases monoatômicos: $(k/\eta c_v) = 2.50$
- para gases diatômicos: $(k/\eta c_v) = 1.90$.

No caso em apreço, Cl₂ e O₂ são diatômicos e Ar é monoatômico. Portanto:

$$k_{Cl_2} = 1.90 (\eta_{Cl_2}) \left(\frac{C_{V,m}}{M} \right)_{Cl_2}$$

$$k_{O_2} = 1.90 (\eta_{O_2}) \left(\frac{C_{V,m}}{M} \right)_{O_2}$$

$$k_{Ar} = 2.50 (\eta_{Ar}) \left(\frac{C_{V,m}}{M} \right)_{Ar}$$

De acordo com o que sabemos da Termodinâmica podemos fazer estimativas muito aproximadas da capacidade calorífica molar dos três gases. Recordando que C_V resulta da contribuição de várias parcelas, temos:

$$C_{V,m} = C_V(\text{transl}) + C_V(\text{rot}) + C_V(\text{vibr}),$$

onde, para os gases diatômicos,

$$C_V(\text{transl}) = (3/2) R$$

$$C_V(\text{rot}) = (2/2) R$$

$$C_V(\text{vibr}) = f_E(x_i) R.$$

Consequentemente, para o argon (que é monoatômico) fica

$$C_{V,m}(\text{Ar}) = C_V(\text{transl}) = (3/2) R = 1.50 R,$$

e para os gases diatômicos teremos:

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= C_V(\text{transl}) + C_V(\text{rot}) + C_V(\text{vibr}) \\ &= \frac{3}{2} R + \frac{2}{2} R + f_E(x_i) R \end{aligned}$$

Calculando $f_E(x_i)$, teremos:

$$f_E(x_i) = x_i^2 e^{x_i} / (e^{x_i} - 1)^2$$

de que resulta

- para o Cl_2 (a 300 K): $f_E(x_i) = 0.56$
- para o O_2 (a 300 K): $f_E(x_i) = 0.03$

(como seria expectável atendendo a que tendo os átomos de cloro maior massa que os de hidrogénio, a frequência de vibração e o respectivo número de ondas contribuem mais significativamente para $f_E(x_i)$ no caso do Cl_2 que no do O_2). Teremos, então,

$$C_{V,m}(\text{Cl}_2) = \frac{5}{2}R + 0.56R = 3.06R$$

$$C_{V,m}(\text{O}_2) = \frac{5}{2}R + 0.03R = 2.53R$$

Consequentemente, voltando aos factores de Eucken, resulta:

$$k_{\text{Cl}_2} = 1.90 \times \left(\frac{3.06R}{70.9} \right) \times \eta_{\text{Cl}_2}$$

$$k_{\text{O}_2} = 1.90 \times \left(\frac{2.53R}{32} \right) \times \eta_{\text{O}_2}$$

$$k_{\text{Ar}} = 2.50 \times \left(\frac{1.50R}{40} \right) \times \eta_{\text{Ar}}$$

ou seja:

$$k_{\text{Cl}_2} = 0.082R \eta_{\text{Cl}_2}$$

$$k_{\text{O}_2} = 0.150R \eta_{\text{O}_2}$$

$$k_{\text{Ar}} = 0.094R \eta_{\text{Ar}}$$

Deixando de parte o factor R, que é comum, podemos concluir que a influência da viscosidade, η , será determinante. Para prosseguir precisamos, portanto, de dispor dos valores de η (ou de estimativas fiáveis). Da Tabela 1 podem tirar-se os valores de η :

$$\eta_{\text{Cl}_2} = 136 \mu\text{P}; \quad \eta_{\text{O}_2} = 207 \mu\text{P}; \quad \eta_{\text{Ar}} = 227 \mu\text{P}.$$

Substituindo os valores de η nas expressões encontradas para k , resulta:

$$k(\text{O}_2) : k(\text{Ar}) : k(\text{Cl}_2) = 31:21:11$$

Consequentemente a ordem crescente dos valores da condutibilidade térmica será:

$$k(\text{Cl}_2) < k(\text{Ar}) < k(\text{O}_2) .$$

Isto concorda com a ordem experimentalmente observada (valores em $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$):

$$k(\text{Cl}_2) = 0.0095 < k(\text{Ar}) = 0.0178 < k(\text{O}_2) = 0.0258 .$$

Observação: em vez de usarmos os valores experimentais de η retirados da Tabela 1, poderíamos ter tentado usar valores obtidos de acordo com as estimativas resultantes dos métodos apropriados. Convém ter presente que, por esta via, o resultado poderia ser (qualitativamente) diferente, atendendo às incertezas associadas às estimativas de η . Deixamos ao leitor o cuidado de testar estas considerações.

EXERCÍCIO 18

Estimar a condutibilidade térmica de:

- a) azoto gasoso a 300 K e à pressão de 1 atm, sabendo que o valor experimental da viscosidade do azoto nestas condições é 179 μP . Comparar a estimativa com o valor experimental: $k = 0.026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- b) azoto gasoso a 300 K e à pressão de 15 MPa. Considerar como dado adicional o volume molar nas condições anteriormente referidas, $V_m = 170.5 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Comparar com o valor experimental: $k = 0.0344 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- c) ar à temperatura de 300 K e à pressão de 1 atm, sabendo que nestas condições as viscosidades dos gases componentes puros são, respectivamente, 178 μP , para o azoto, e 207 μP , para o O_2 . Comparar com o valor experimental: $k = 0.0263 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- d) azoto líquido à temperatura de 98 K e à pressão atmosférica. Comparar com o valor experimental: $k = 0.102 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- e) ar líquido à temperatura de 75 K. A esta temperatura a condutibilidade térmica dos componentes líquidos puros é $k = 0.161 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para o azoto, e $k = 0.175 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, para o oxigénio. Comparar com o valor experimental: $0.154 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(Sugestão: utilizar os métodos recomendados em *The Properties of Gases and Liquids*.)

Resolução:

- a) A condutibilidade térmica à pressão de 1 atm pode ser determinada com os métodos disponíveis para baixa pressão. O de aplicação mais imediata é o derivado da teoria de Chapman e Enskog. Como o azoto é uma espécie diatómica

$$(kM)/(\eta C_{V,m})=1.90 \quad .$$

Para a viscosidade deve ser utilizado o valor experimental ou um valor estimado (por um método apropriado): o valor experimental é $\eta=1.79 \times 10^{-5}$ Pa.s.

Como se sabe

$$C_{V,m} = C_V (\text{transl}) + C_V (\text{rot}) + C_V (\text{vibr}) ,$$

sendo $C_V (\text{transl})=(3/2)R$; $C_V (\text{rot})=R$ (molécula diatómica) ; $C_V (\text{vibr}) = R f_E(x)$.

Efectuando os cálculos obtém-se $C_{V,m}=20.79 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Virá, então, após as substituições, $k = 0.0252 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, resultando um desvio de apenas -3%.

Pela correlação de Eucken modificada, eq. (57), teríamos

$$\frac{28.014 \times 10^{-3} k}{1.79 \times 10^{-5} \times 20.79} = 1.15 + \frac{2.03}{(20.79 / 8.31451)}$$

donde resulta $k = 0.0261 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, valor que coincide com o tabelado.

O método de Chung e Lu, que se pode considerar como uma melhoria da teoria de Chapman e Enskog, exige mais alguma informação comparativamente com os métodos anteriores. É dos mais rigorosos. A sua aplicação requer, além de M , η e C_V , o conhecimento da temperatura crítica, T_c , e do factor acêntrico de Pitzer, ω . A expressão a usar é

$$\frac{kM}{\eta C_{V,m}} = \frac{3.75 \Psi}{C_{V,m} / R}$$

107

onde Ψ é um parâmetro definido através de

$$\Psi = 1 + \alpha \left(\frac{0.215 + 0.28288 \alpha - 1.061 \beta + 0.26665 Z}{0.6366 + \beta Z + 1.061 \alpha \beta} \right) ,$$

sendo

$$\alpha=(C_V/R)-3/2 \quad ; \quad \beta=0.7862-0.7109 \omega +1.3168 \omega^2 \quad ; \quad e \quad Z= 2.0+10.5 T_r^{-2}.$$

Ao introduzir o factor acêntrico de Pitzer, este método tem em conta as interacções e a forma das moléculas. Baseia-se no princípio dos estados correspondentes. Da Tabela 8 tiram-se $T_c=126.2$ K e $\omega=0.039$.

Efectuando as necessárias substituições,

$$\alpha=1.000 \quad ; \quad \beta = 0.7617 \quad ; \quad Z= 61.476 \quad ; \quad e \quad \psi=1.333 \quad ,$$

após o que se obtém $k=0.0266$ W·m⁻¹·K⁻¹, com um desvio de apenas 2%.

- b) Consultando o Apêndice 2, os métodos indicados para o cálculo da condutibilidade térmica de gases a alta pressão exigem geralmente o conhecimento do volume molar do gás (ou da sua densidade) nas condições (P, T) prevalentes. Alguns dos métodos mais rigorosos sugeridos utilizam a relação $k - k^0 = f(\rho)$, onde ρ designa a densidade. Passemos à utilização de alguns dos métodos recomendados na referência que estamos a usar:

Pelo método de Stiel e Thodos é necessário conhecer a densidade reduzida, $\rho_r (= \rho/\rho_c = V_c/V)$, onde o índice c serve, como habitualmente, para designar condições críticas.

A equação é

$$(k - k^0) \Gamma Z_c^5 = 1.14 \times 10^{-2} (e^{0.67 P_r} - 1.069)$$

onde

$$\Gamma = 210 \left(\frac{T_c M^3}{P_c^4} \right)^{1/6}, \text{ com } T_c \text{ (em K), } M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}) \text{ e } P_c \text{ (em bar).}$$

Para o azoto $T_c = 126.2$ K, $P_c = 34.0$ bar e $M = 28.014$ g·mol⁻¹. Substituindo temos $\Gamma = 237.2$.

Das tabelas da IUPAC para o azoto (*International Thermodynamic Tables of the Fluid State – 6, Nitrogen*, Pergamon Press, Oxford, 1979), tira-se: $V_m(300$ K, 15 MPa)=170.5 cm³·mol⁻¹ e $V_c=89.19$ cm³·mol⁻¹, de que resulta $\rho_r=V_c/V=0.523$. Como $z_c (=P_c V_c / R T_c)=0.289$, obtém-se, após substituição, $k-k^0 = 83.59 \times 10^{-4}$ W·m⁻¹·K⁻¹ e, portanto, $k=0.026 + 0.00836 = 0.0344$ W·m⁻¹·K⁻¹. Este valor coincide com o valor tabelado.

O método de Chung *et al.* não exige o conhecimento da condutibilidade a baixa pressão, k^0 . A expressão a usar é

$$k = \frac{31.2 \eta^\circ \Psi}{M} (G_2^{-1} + B_6 y) + q B_7 y^2 T_r^{1/2} G_2$$

onde η° , Ψ e M têm o significado referido anteriormente. As restantes grandezas são:

$$q = \frac{3.586 \times 10^{-3} \left(\frac{T_c}{M} \right)^{1/2}}{V_c^{2/3}} \quad ; \quad y = \frac{V_c}{6V} \quad ; \quad G_1 = \frac{1 - 0.5y}{(1 - y)^3} \quad ;$$

e

$$G_2 = \frac{(B_1 / y) \left[1 - e^{-B_4 y} \right] + B_2 G_1 e^{B_5 y} + B_3 G_1}{B_1 B_4 + B_2 + B_3}$$

sendo $B_i = a_i + b_i \omega$ com ($1 < i < 7$) e onde os parâmetros a_i e b_i vêm tabelados em *The Properties of Gases and Liquids*. Obtêm-se: $B_1 = 2.444$; $B_2 = -0.5650$; $B_3 = 6.819$; $B_4 = 14.213$; $B_5 = 0.8231$; $B_6 = -5.390$; e $B_7 = 95.829$. Substituindo valores, temos para as quantidades auxiliares: $\Psi = 1.333$ (já calculado na alínea a), $q = 0.0121$, $y = 0.0872$, $G_1 = 1.258$ e $G_2 = 0.676$. Substituindo na expressão da condutibilidade térmica, vem $k = 0.0360 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ de que resulta um desvio de 4.6%.

- c) Considera-se o ar como uma mistura de azoto e oxigénio, 0.79 molar em azoto. Um dos métodos mais simples para estimar a condutibilidade térmica de misturas gasosas a 300 K e a 1 atm é a equação de Wassiljewa. Sendo k_m a condutibilidade térmica da mistura,

$$k_m = \sum_{i=1}^N \frac{y_i k_i}{\sum_{j=1}^N y_j A_{ij}} \quad ,$$

onde k_i diz respeito ao componente puro i ; y_i e y_j são as fracções molares dos componentes i e j na mistura; A_{ij} são funções da viscosidade, η_i e η_j , dos componentes puros e das massas moleculares relativas, M_i e M_j :

$$A_{ij} = \frac{\varepsilon \left[1 + (\eta_i / \eta_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4} \right]}{\left[8 (1 + M_i / M_j) \right]^{1/2}} \quad .$$

Efectuando os cálculos obtém-se $A_{12} = 0.991$ e $A_{21} = 1.008$.

Substituindo valores na equação de Wassiljewa ,

$$k_m = \frac{(0.79)(0.0260)}{0.79 + (0.21)(0.991)} + \frac{(0.021)(0.0255)}{(0.79)(1.008) + 0.21} = 0.0259 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

que apresenta um desvio de 1.5 % relativamente ao valor tabelado.

O método (baseado no princípio dos estados correspondentes) de Chung *et al.* pode também ser aplicado. Utiliza-se a expressão para os gases puros a baixa pressão, já considerada na alínea *a*). É oportuno referir que a utilização do mesmo método em variadas condições (substâncias puras, misturas, diferentes valores de pressão) torna este procedimento vantajoso sobre outros menos gerais. A expressão de Chung *et al.* escreve-se

$$\frac{k_m M}{\eta_m C_{V,m}} = \frac{3.75 \Psi_m}{C_{V,m}/R}$$

onde η_m é a viscosidade da mistura. A massa molar da mistura, M_m , é calculada segundo regras de mistura apropriadas. Aqui Ψ_m é:

$$\Psi_m = 1 + \alpha_m \left[\frac{0.215 + 0.28288 \alpha_m - 1.061 \beta_m + 0.26665 Z_m}{0.6366 + \beta_m Z_m + 1.061 \alpha_m \beta_m} \right],$$

sendo

$$\alpha_m = (C_{V,m}/R) - 3/2; \beta_m = 0.7862 - 0.7109 \omega_m + 1.3168 \omega_m^2; Z_m = 2.0 + 10.5 T_m^2.$$

Considera-se que

$$C_{V,m} = \sum_{i=1}^N y_i C_{V,m_i}$$

Como $C_{V,m}(\text{N}_2) = 20.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e $C_{V,m}(\text{O}_2) = 21.03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, resulta $C_{V,m} = 20.84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

No Exercício 16 encontrou-se que $\omega_m = 0.034$ e $(\varepsilon/k_B)_m = 104.4 \text{ K}$. Neste método considera-se que a temperatura crítica da mistura é $T_{cm} = 1.2593 \times (\varepsilon/k_B)_m$ ou, substituindo valores, $T_{cm} = 131.5 \text{ K}$. Consequentemente: $\alpha_m = 1.006$; $\beta_m = 0.7636$; $Z_m = 56.63$; $\Psi_m = 1.333$. Quer dizer,

$$\frac{k_m M}{\eta_m C_{V,m}} = \frac{3.75 \times 1.333}{20.84 / 8.31451} = 1.995.$$

Finalmente virá, para o ar,

$$k_m = \frac{1.995 \times 182.9 \times 10^{-7} \times 20.84}{28.853 \times 10^{-3}} = 0.0264 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ,$$

valor coincidente com o tabelado (*cf.* Tabela 2.a).

- d) Os métodos propostos para a estimativa da condutibilidade térmica dos líquidos foram na maioria dos casos desenvolvidos a pensar em substâncias orgânicas. Alguns têm, no entanto, aplicação geral. No método de Riedel, primeiramente calcula-se a condutibilidade térmica no ponto de ebulição normal (pelo método de Sato): $k(T_b) = 1.11/\sqrt{M}$. Para o azoto vem

$$k(77.35\text{K}) = 1.11/\sqrt{28.014} = 0.209 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Segundo o método de Riedel será, então,

$$k = \frac{k(T_b) \left[3 + 20(1 - T_r)^{2/3} \right]}{3 + 20(1 - T_{b,r})^{2/3}} .$$

Substituindo na expressão anterior, obtém-se $k^\ell = 0.159 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, dado que para o azoto a 98 K e a 1 atm, $T_r = 98/126.2 = 0.777$ e $T_{b,r} = 77.35/126.2 = 0.613$. Este valor desvia-se 16 % do tabelado.

- e) Para misturas binárias pode utilizar-se o método de Filipov, em que

$$k_m = w_1 k_1 + w_2 k_2 - 0.72 w_1 w_2 (k_2 - k_1) ,$$

onde w_1 e w_2 são as fracções mássicas dos dois componentes na mistura. Os componentes são escolhidos de modo que $k_2 > k_1$. Desta forma o componente 1 será o azoto. Assim

$$w_1 = \frac{0.79 \times 28.014}{0.79 / 28.014 + 0.21 \times 31.999} = 0.767 \quad \text{e} \quad w_2 = 0.233$$

Substituindo valores, temos

$$k_m = 0.767 \times 0.142 + 0.233 \times 0.167 - 0.72 \times 0.767 \times 0.233 \times (0.167 - 0.142) \\ = 0.145 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ,$$

que difere em -6 % do valor tabelado.

Uma relação de tipo semelhante é a de Jamieson *et al.*, (que também pode ser aqui usada):

$$k_m = w_1 k_1 + w_2 k_2 - \alpha (k_2 - k_1) (1 - w_2^{1/2}) w_2$$

onde os componentes 1 e 2 são escolhidos como no método de Filipov. A quantidade α é um parâmetro ajustável que pode ser considerado igual à unidade. Substituindo valores obtém-se $k_m = 0.145 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, igual ao do método de Filipov.

O método de Baroncini *et al.* é também aplicável. A expressão a usar é

$$k_m = \left[x_1^2 A_1 + x_2^2 A_2 + 2.2 \left(\frac{A_1^3}{A_2} \right)^{1/2} x_1 x_2 \right] \frac{(1 - T_{rm})^{0.38}}{T_{rm}^{1/6}}$$

onde A_i são parâmetros característicos das espécies i . Define-se a temperatura crítica da mistura como $T_{cm} = x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2}$. No caso presente os parâmetros A_1 e A_2 são estimados com base no método de Latini *et al.*, aplicável à estimativa da condutibilidade térmica de líquidos puros,

$$k = \frac{A (1 - T_r)^{0.38}}{T_r^{1/6}}$$

Para o azoto, $T_r = 75/126.2 = 0.594$, e para o oxigénio, $T_r = 75/154.6 = 0.485$. Entrando com a condutibilidade térmica destas duas substâncias obtemos $A(\text{N}_2) = 0.1834 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $A(\text{O}_2) = 0.1905 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. A escolha do componente 1 é efectuada com base na desigualdade $A_1 \leq A_2$. O componente 1 continua a ser o azoto. Tem-se que $T_{cm} = (0.79)(126.20) + (0.21)(154.60) = 132.16$. Deste modo $T_{rm} = 75/132.16 = 0.567$. Substituindo valores, temos $k_m = 0.157 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, o que significa um desvio de apenas 1.9 % relativamente ao valor experimental.

Finalmente, um método de aplicação muito simples para misturas de multicomponentes, foi proposto por Vredeveld. É aplicável quando o quociente das condutibilidades térmicas dos componentes individuais não excede o valor dois, o que é o caso presente. A equação é

$$k_m = \left(\sum_i w_i k_i^{-2} \right)^{-1/2}$$

Aplicando ao ar a 75 K, temos

$$k_m = \left[(0.767)(0.142)^{-2} + (0.233)(0.167)^{-2} \right]^{-1/2} = 0.147 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

O desvio para o valor experimental é apenas de -4.5 %.

15. COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Para o tratamento do problema da difusão vamos começar por considerar um sistema constituído por moléculas de uma só espécie (com vários isótopos) e admitimos que existe um gradiente de concentrações na direcção Oy . Existirá, portanto, migração de moléculas na direcção Oy no interior do sistema; isto é, observar-se-á difusão molecular enquanto persistir o gradiente de concentrações. Tomando como referência a figura seguinte, λ é o livre percurso médio das moléculas do gás. Consideremos três planos no seio do gás separados pela distância λ e seja $\rho = N/V$ a densidade molecular na camada intermédia (Figura 19).

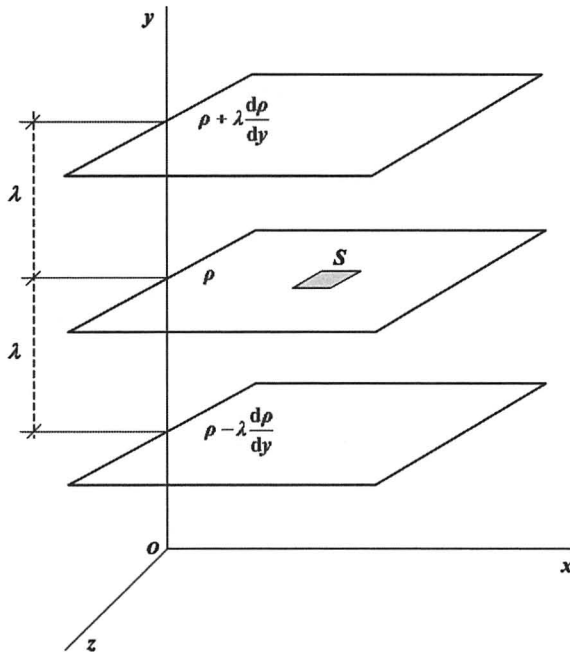


Figura 19 – Esquema para ilustração do coeficiente de difusão de um gás

Admitindo os pressupostos da teoria cinética dos gases (a pressão será, portanto, baixa) teremos que, à semelhança de raciocínios anteriores, todas as moléculas que no intervalo de tempo Δt se encontrem no interior do volume esboçado na Figura 12 irão atravessar a área S (no plano interméd-

dio), visto que $\langle v \rangle \Delta t$ é o espaço percorrido por cada molécula, em média, no tempo Δt . Estamos a supor que $\langle v \rangle$ é a velocidade média das moléculas na direcção Oy . Nestas condições, admitindo que a densidade numérica das moléculas no plano superior é $\rho + \lambda (d\rho/dy)$, o número de moléculas que, vindas desse plano, atravessam a área S no tempo Δt é dado por

$$\frac{1}{2} S \langle v \rangle \Delta t \left(\rho + \lambda \frac{d\rho}{dy} \right) ,$$

onde o factor $1/2$ é introduzido para ter em conta o facto de, estatisticamente, só metade das moléculas se deslocarem no sentido positivo (*i. e.*, só metade das moléculas com velocidade média $\langle v \rangle$ se deslocam no sentido adequado ao impacto com S). Assim sendo, o número de moléculas que atravessam a unidade de área da camada intermédia na unidade de tempo, vindas de cima, (isto é, o fluxo de moléculas através de S , vindas do plano superior) é:

$$\Phi_{y+} = -\frac{1}{2} \langle v \rangle \rho \left(\rho + \lambda \frac{d\rho}{dy} \right) .$$

Analogamente o fluxo de moléculas, através de S , vindas da camada inferior, é:

$$\Phi_{y-} = +\frac{1}{2} \langle v \rangle \rho \left(\rho - \lambda \frac{d\rho}{dy} \right) .$$

No segundo membro, os sinais destes fluxos significam que o deslocamento molecular se dá no sentido das densidades (ou concentrações) moleculares decrescentes. Portanto, o fluxo total de moléculas através da camada intermédia é

$$\Phi_y = \Phi_{y+} + \Phi_{y-} = -\langle v \rangle \lambda \frac{d\rho}{dy} .$$

Como, por definição de coeficiente de difusão (*cf.* secção 11),

$$\Phi_y = -D \frac{d\rho}{dy}$$

obtemos

$$D = \langle v \rangle \lambda \quad .$$

Atendendo a que, para substâncias puras, o valor médio da componente da velocidade segundo Oy é, como vimos,

$$\langle v \rangle = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad ,$$

e o livre percurso médio é

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho} \quad ,$$

resulta

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \times \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho}$$

ou seja

$$D = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{k_B T m}}{\pi^{3/2} d^2} \times \frac{1}{m \rho} \quad , \quad (59)$$

expressão que dá o **coeficiente de difusão de um gás a baixa pressão**.

Tendo presente a equação (43), conclui-se que

$$D = \frac{\eta}{\rho^*} \quad ,$$

onde $\rho^* = \rho m$ é a densidade mássica do gás (massa de gás por unidade de volume) e η a viscosidade prevista pela teoria cinética. Quer dizer, a teoria cinética prevê que, para uma substância pura, gasosa, a baixa pressão,

$$\frac{D \rho^*}{\eta} = 1 \quad , \quad (60)$$

em que D é o **coeficiente de autodifusão do gás**. Visto tratar-se de uma substância pura, este coeficiente de difusão (de moléculas da espécie 1 no

seio de moléculas da mesma espécie, 1) é usualmente representado pelo símbolo D_{11} . Recordando que para um gás perfeito puro é

$$P = \rho k_B T,$$

conclui-se que

$$D = \frac{2}{3\pi^{3/2} d^2} \frac{(k_B T)^{3/2}}{m^{1/2} P}, \quad (61)$$

ou seja, o coeficiente de difusão do gás cresce quando a dimensão e a massa das moléculas diminuem: quanto menores e mais leves forem as moléculas do gás maior será o coeficiente de difusão deste. Conclui-se, ainda, que para os gases (a baixa pressão)

$$\ln D \propto 1.5 \ln T,$$

isto é: o coeficiente de difusão cresce com a temperatura. Na realidade observa-se que o factor de proporcionalidade entre $\ln D$ e $\ln T$ é maior do que 1.5. Usualmente situa-se entre 1.7 e 2.0. Os resultados experimentais mostram, também, que o quociente $\eta/(D\rho^*)$ é superior ao valor (unitário) previsto pela teoria. Varia entre cerca de 1.3 e 1.6.

EXERCÍCIO 20

Fazer uma estimativa do coeficiente de auto-difusão das moléculas de O_2 à temperatura de 298 K e à pressão de 1 am. Comparar com o valor tabelado, $D_{11}=0.232 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Resolução:

A expressão mais simples, que resulta da teoria cinética dos gases, é a eq. (60),

$$D = \frac{\eta}{\rho^*}.$$

Para o oxigénio a 298 K a viscosidade obtida pela teoria cinética dos gases, eq. (43), é $\eta=1.549\times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Considerando o oxigénio molecular como um gás perfeito será,

$$\rho^* = (PM) / RT = 1.309 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

Portanto, $D_{11}=1.549\times 10^{-5}/1.309 = 1.183\times 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 0.118 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Em alternativa, utilizando o valor experimental da viscosidade do gás à temperatura de 298 K ($\eta=2.060\times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) obtém-se $D_{11}=0.157 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Ambos os valores são inferiores ao tabelado, com desvios da ordem de -30% .

Mais frequentemente estamos interessados em conhecer o coeficiente de difusão de uma determinada espécie molecular no seio de moléculas de outra espécie, diferente; *i.e.*, tem mais interesse conhecer os coeficientes de difusão mútua, D_{12} (da substância 1 na substância 2) e D_{21} (da substância 2 na substância 1). É simples mostrar que $D_{12}=D_{21}$ para gases a baixa pressão. Para isto, considere-se (para simplificar) um recipiente paralelepipedico com um anteparo, A (Figura 20).

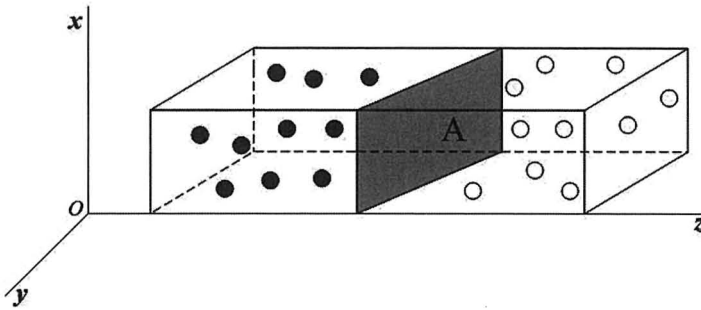


Figura 20 – Ilustração para a difusão mútua: situação inicial

Se inicialmente o semi-volume à esquerda de A contiver moléculas da espécie 1 e o semi-volume da direita contiver moléculas da espécie 2, quando se retira o anteparo haverá difusão das moléculas de 1 no seio das moléculas de 2 e vice-versa, devido à diferença de concentrações inicial. Uma vez que não pode observar-se acumulação de matéria em nenhum dos semi-volumes, os fluxos $\Phi_{z,1}$ e $\Phi_{z,2}$ terão que ser iguais e de sentidos opostos:

$$\Phi_{z,1} + \Phi_{z,2} = 0$$

e, pela mesma razão,

$$\frac{d\rho_1^*}{dz} + \frac{d\rho_2^*}{dz} = 0$$

onde ρ_1^* e ρ_2^* são as densidades mássicas das duas espécies. Ora, a **(primeira) lei da difusão de Fick**,

$$\Phi_z = -D \frac{d\rho}{dz} ,$$

mantém a sua forma quando a densidade numérica, ρ , é substituída pela densidade mássica, ρ^* . Consequentemente,

$$\Phi_{z,1} = -D_{12} \frac{d\rho_1^*}{dz} \quad \text{e} \quad \Phi_{z,2} = -D_{21} \frac{d\rho_2^*}{dz} .$$

Mas, como acabámos de ver,

$$\Phi_{z,1} = -\Phi_{z,2} \quad \text{e} \quad \frac{d\rho_1^*}{dz} = -\frac{d\rho_2^*}{dz}$$

e, portanto, resulta, necessariamente:

$$D_{12} = D_{21} , \quad (62)$$

para os gases. Para os líquidos, em que a razão entre a densidade numérica e a densidade mássica em geral varia com a natureza da substância, D_{12} em regra difere de D_{21} .

O tratamento do problema da difusão mútua (*i.e.*, entre espécies diferentes) é formalmente mais complexo do que o das substâncias puras. Porém, para gases, a teoria está já bem trabalhada. Aqui apresentar-se-ão apenas alguns resultados. Com a teoria de Chapman e Enskog chega-se a

$$D_{12} = \frac{0.00266 T^{3/2}}{P \sqrt{M_{12}} d_{12}^2 \Omega_D} , \quad (63)$$

em que

D_{12} - coeficiente de difusão mútua, em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

T - temperatura, em K

P - pressão, em bar

$M_{12} = \frac{2}{(1/M_1) + (1/M_2)}$, sendo M_1 e M_2 as massas moleculares relativas das espécies 1 e 2

d_{12} - diâmetro de colisão, em angström (Å)

Ω_D - integral de colisão, para os fenómenos difusionais.

O **integral de colisão** Ω_D pode ser rigorosamente calculado, tal como Ω_η . Há, todavia, correlações que permitem obter o valor de Ω_D a partir do conhecimento da profundidade de fosso da energia potencial, ε_{12} (para a interacção entre moléculas da espécie 1 e da espécie 2). Uma dessas correlações é:

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{e^{DT^*}} + \frac{E}{e^{FT^*}} + \frac{G}{e^{HT^*}}, \quad (64)$$

onde $T^* = k_B T / \varepsilon_{12}$ é uma temperatura reduzida e

$$A=1.06036 \quad B=0.15610 \quad C=0.19300 \quad D=0.47635$$

$$E=1.03587 \quad F=1.52996 \quad G=1.76474 \quad H=3.89411$$

Para os gases a baixas pressões D_{12} é praticamente independente da composição, que só começa a ter importância a pressões relativamente altas. Em relação à dependência da temperatura, D_{12} varia proporcionalmente ao quociente $T^{3/2} / \Omega_D$ dado que Ω_D é também função de T . Na realidade D_{12} varia com $T^{3/2}$ a T^2 . Por outro lado, observa-se que o produto $D_{12} \times P$ é aproximadamente constante para os gases a baixa pressão.

É importante notar que o coeficiente de difusão em líquidos é muito menor que nos gases. Duma maneira geral, o quociente D^ℓ / D^g é da ordem de 10^{-4} . Isto contrasta com a relação correspondente para a viscosidade ou para a condutibilidade térmica, para as quais $\eta^\ell / \eta^g \approx 10^2$ e $k^\ell / k^g \approx 10^2$.

A diferença de comportamento reside nos diferentes mecanismos para a transferência de matéria, por um lado, e para a transferência de momento ou de energia, por outro. Na verdade, sendo a densidade dos líquidos muito maior do que a densidade dos gases, as moléculas no líquido são muito mais fortemente afectadas pelos campos de forças criados pelas moléculas suas vizinhas e, conseqüentemente, os valores de D_{12} nos líquidos são muito menores que nos gases (*cf.* Tabela 3).

TABELA 3

Coefficiente de difusão de gases (a) e líquidos (b) em função da temperatura.

(a) Gases à pressão de 1 atm. (Entre parêntesis valores a 100 atm)

Sistema	T/K	$D_{12}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	Sistema	T/K	$D_{12}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$						
Ar-Ar	77.5	0.0134	O ₂ -O ₂	77.5	0.0153						
	295	0.180		273	0.187						
	1000	1.51		298	0.232						
Ar-H ₂	298	0.802	O ₂ -CH ₄	300	0.229						
		(0.00704)		500	0.580						
		628		3.21	1000	1.98					
Ar-CO ₂	293	0.139	O ₂ -ar	273	0.178						
		473				0.363					
		1069				8.10					
Kr-Kr	293	0.093	CO ₂ -CO ₂	298	0.113						
		474				0.214					
		1000				0.853					
H ₂ -H ₂	85	0.172	CO ₂ -O ₂	293	0.160						
		273				1.285					
		500				0.415					
H ₂ -H ₂ O	298	0.802	CO ₂ -CH ₄	273	0.153						
						352	1.200				
						298	0.180				
H ₂ -CO ₂	298	0.646	CO ₂ -ar	273	0.138						
						573	2.18				
						1000	5.56				
H ₂ -ar	273	0.611	H ₂ O-H ₂ O	273	0.277						
						N ₂ -N ₂	77.5	0.0168	H ₂ O-O ₂	298	0.270
500	0.691										
N ₂ -H ₂	137	0.1173	H ₂ O-CO ₂	298	0.164						
						273	0.708				
						(0.00570)	434	0.349			
N ₂ -H ₂ O	298	0.232	H ₂ O-CH ₄	297.8	0.251						
						352	0.359				
						473	1.86				
N ₂ -CO ₂	290.4	0.135	H ₂ O-ar	273	0.220						
						583	0.550				
						1000	jan.33				
N ₂ -CO ₂	290.4	0.135	ácido acético-ar	273	0.106						
						583	0.550				
						1000	jan.33				
N ₂ -CO ₂	290.4	0.135	acetona-ar	273	0.109						
						583	0.550				
						1000	jan.33				
N ₂ -CO ₂	290.4	0.135	benzeno-ar	273	0.077						
						583	0.550				
						1000	jan.33				
N ₂ -CO ₂	290.4	0.135	clorofórmio-ar	273	0.091						
						583	0.550				
						1000	jan.33				
N ₂ -CO ₂	290.4	0.135	etanol-ar	273	0.102						
						583	0.550				
						1000	jan.33				
N ₂ -CO ₂	290.4	0.135	Hg-ar	273	0.112						
						583	0.550				
						1000	jan.33				

TABELA 3 (continuação)

(b) Líquidos à pressão de 1 atm

Soluto-solvente	T / K	$D_{12} \times 10^5 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
água - acetona	298	4.56
acetona - água	298	1.28
água - etanol	298	1.24
etanol - água	298	1.24
tolueno - benzeno	298	1.85
benzeno - tolueno	298	2.54
água - butanol	298	0.56
butanol - água	298	0.56
etanol - benzeno	298	3.02
benzeno - etanol	298	1.81
hidrogénio(g) - água	298	5.85
oxigénio(g) - água	298	2.50
azoto(g) - água	298	1.90
cloro(g) - água	298	1.44
dióxido de carbono(g) - água	298	1.96
cloreto de hidrogénio(g) - água	298	3.10
amoníaco(g) - água	298	2.00
dióxido de enxofre(g) - água	298	1.70
metano(g) - água	275	0.85
	298	1.49
	333	3.55
acetileno(g) - água	298	1.95
propileno(g) - água	298	1.44
metanol - água	298	1.60
nicotina - água	298	0.60
cafeína - água	298	0.63
sacarose - água	298	0.52
ureia - água	298	1.38
ácido acético - água	298	1.29
ácido acético - benzeno	298	2.09
ácido acético - acetona	288	2.92
	298	3.31
	313	4.04
anilina - benzeno	298	1.96

Como já foi referido, não há ainda teorias fidedignas para estimar coeficientes de difusão no estado líquido. Há, no entanto, tratamentos teóricos que sugerem uma forma geral para o coeficiente de difusão do componente 1 (soluto; e, portanto, espécie em menor concentração relativa) no componente 2 (solvente; e, portanto, maioritariamente presente):

$$D_{12} = \frac{RT}{6\pi \eta_2 r_1} \quad , \quad (65)$$

que é a conhecida **equação de Stokes-Einstein**, em que η_2 é a viscosidade do solvente e r_1 é o raio das moléculas do soluto consideradas esféricas. Esta relação não é precisa nem é frequentemente utilizada. Porém, tem sido considerada como ponto de partida para o estabelecimento de correlações, com aplicação de sucesso variável.

Importa, ainda, referir que D_{12} varia com a temperatura, a pressão e a composição. De uma maneira geral, para líquidos, D_{12} é uma função da temperatura da forma:

$$D_{12} = A e^{-B/T} \quad , \quad (66)$$

onde A e B são parâmetros. A variação de D_{12} com a pressão não está ainda suficientemente estudada, havendo indícios de que o coeficiente de difusão dos líquidos diminui quando a pressão aumenta, como parece lógico a partir do que já se disse. Não há, presentemente, nenhuma correlação que forneça, com segurança, as variações de D_{12} com a composição (expressa em fracção molar ou equivalente).

O tratamento da difusão em misturas de multicomponentes é bastante mais complexa. A obra de referência neste domínio deve-se a E. I. Cussler (*Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984).

Novamente, para fluidos densos e misturas binárias a monografia de Poling, Prausnitz e O'Connell é de extrema utilidade no que toca à selecção e aplicação dos métodos de estimativa de coeficientes de difusão, inclusive em soluções de electrólitos.

EXERCÍCIO 20

Fazer estimativas tão correctas quanto possível do coeficiente de difusão de:

- O₂ em N₂ à temperatura de 293 K e à pressão de 1 atm;
- benzeno em CO₂ supercrítico (a 40°C e à pressão de 10.3 MPa). A esta temperatura, o coeficiente de difusão D_{12} a baixa pressão é 0.0682 cm²·s⁻¹. O volume molar do CO₂ nestas condições é 66.2 cm³·mol⁻¹. Comparar com o valor experimental, $D_{12}=1.3 \times 10^{-4}$ cm²·s⁻¹;
- oxigénio, a diluição infinita, em água à temperatura de 298 K. Comparar com o valor experimental, $D_{12}=2.5 \times 10^{-5}$ cm²·s⁻¹.

Resolução:

- Existem vários métodos para estimar coeficientes de difusão de gases. Seleccionámos três métodos que podem ser utilizados. Para isso é necessário dispor das propriedades indicadas nas tabelas do Apêndice 3:

	N ₂	O ₂
$M/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	28.014	31.999
$d/\text{Å}$	3.632	3.382
$(\epsilon/k_B)/\text{K}$	104.2	126.3
T_b/K	77.35	90.18
$V_b/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	34.71	28.18

Para o método de Chapman e Enskog, eq. (63), é necessário calcular a massa molar M_{12} , o diâmetro molecular d_{12} e ϵ_{12}/k_B . Temos que

$$M_{12} = 2 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{-1}; \quad d_{12} = (d_1 + d_2)/2; \quad e \quad \frac{\epsilon_{12}}{k_B} = \left[\left(\frac{\epsilon_1}{k_B} \right) \left(\frac{\epsilon_2}{k_B} \right) \right]^{1/2}$$

pelo que, substituindo valores, se obtêm: $M_{12}=29.874$ g·mol⁻¹, $d_{12}=3.507$ Å e $(\epsilon_{12}/k_B)=114.7$ K. Para o cálculo do integral de colisão Ω_D , temos que a temperatura reduzida é $T^*=293/114.7=2.554$. Resulta daqui, eq. (64), $\Omega_D = 0.9941$. Substituindo valores na equação (63) obtém-se $D_{12}=0.197$ cm²·s⁻¹. O desvio relativamente ao valor tabelado é de -11%.

O método de Wilke e Lee tem algumas semelhanças com o de Chapman e Enskog. A equação é

$$D_{12} = \frac{\left[3.03 - (0.98 / M_{12}^{1/2}) \right] (10^{-3}) T^{3/2}}{P M_{12}^{1/2} d_{12}^2 \Omega_D}$$

onde $D_{12}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$; $M_{12}/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$; T/K ; e P/bar .

Neste método, $d_1=1.18V_b^{1/3}$ e $(\epsilon_i/k_B)=1.15T_b$. Procedendo às necessárias substituições, obtemos para o O_2 , $d=3.591 \text{ \AA}$ e $(\epsilon/k_B)=103.7 \text{ K}$; para o N_2 , $d=3.849 \text{ \AA}$ e $(\epsilon/k_B)=89.0 \text{ K}$; donde $d_{12}=3.720 \text{ \AA}$ e $(\epsilon_{12}/k_B) = 96.0 \text{ K}$. Resulta $T^* = 293/96.0=3.052$ e $\Omega_D=0.9456$. Substituindo, vem $D_{12}=0.197 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, semelhante ao valor obtido com a teoria de Chapman e Enskog.

No método de Fuller *et al.*, que resulta de uma modificação da equação de Chapman e Enskog, a equação é

$$D_{12} = \frac{0.00143 T^{1.75}}{P M_{12}^{1/2} \left[\left(\sum_V \right)_1^{1/3} + \left(\sum_V \right)_2^{1/3} \right]^2}$$

onde Σ_V são contribuições atômicas e moleculares para a difusão, que se encontram tabeladas (*cf. The Properties of Gases and Liquids*). Para o O_2 , $\Sigma_V=16.3$ e para o N_2 , $\Sigma_V=18.5$. Substituindo valores obtém-se $D_{12} = 0.200 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e o desvio resultante é de -9% .

- b) Convém dispor das propriedades indicadas na tabela seguinte para os cálculos com alguns métodos seleccionados.

	C_6H_6	CO_2
$M/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	78.114	44.01
T_c/K	562.05	304.12
P_c/bar	48.95	73.74
$V_c/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	256.0	94.07
ω	0.210	0.225

Podemos utilizar a correlação baseada no princípio dos estados correspondentes devida a Takahashi,

$$\frac{D_{12} P}{(D_{12} P)^\circ} = f(T_r, P_r)$$

onde o símbolo $^\circ$ designa condições de baixa pressão e os valores de f são determinados graficamente em função da temperatura e da pressão reduzidas (*cf. The properties of gases and liquids*). Em primeiro lugar é necessário conhecer a temperatura e a pressão reduzidas pseudocríticas da mistura, $C_6H_6(1)+CO_2(2)$,

$$T_c(=y_1 T_{c1} + y_2 T_{c2}) \quad \text{e} \quad P_c(=y_1 P_{c1} + y_2 P_{c2}).$$

Têm de se supôr fracções molares do gás a difundir (C_6H_6) muito baixas (por ex. $y_1=0.02$). Obtêm-se, nestas condições $T_c=309.91K$ e $P_c=73.24$ bar ou, em variáveis reduzidas, $T_r=1.01$ e $P_r= 1.4$. Do gráfico obtêm-se $f=0.22$. Tem-se que $(D_{12}P)^o=0.0682 \times 1.01325=0.0691 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Finalmente,

$$D_{12} = (0.0691 \times 0.22) / 104 = 1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

próximo do valor tabelado. O desvio é de +8%.

O método de He e Hu foi especialmente desenvolvido para solutos em fluidos supercríticos (importantes em processos industriais),

$$D_{12} = \alpha \times 10^{-5} \left(\frac{T}{M_1} \right)^{1/2} e^{\left(-\frac{0.3887}{V_{r2}-0.23} \right)}$$

onde

$$V_{r2} = V/V_{c2}$$

e

$$\alpha = 14.882 + 0.005908 \left(\frac{T_{c2} V_{c2}}{M_2} \right) + 2.0821 \times 10^{-6} \left(\frac{T_{c2} V_{c2}}{M_2} \right)^2$$

Substituindo valores, obtêm-se $D_{12} = 1.73 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valor um pouco superior ao tabelado.

- c) Vamos utilizar um método recomendado no cálculo do coeficiente de difusão a diluição infinita D_{12}^o , que é o método de Wilke e Chang:

$$D_{12} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_2)^{1/2} T}{\eta_2 V_1^{0.6}},$$

onde η_2 é a viscosidade do solvente (água) em cP; V_1 é o volume molar do soluto (oxigénio) calculado à sua temperatura de ebulição normal; ϕ é um factor que dá conta da interacção soluto-solvente. Para a água $\phi=2.6$. Substituindo valores obtém-se $D_{12}^o = 2.04 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O desvio relativamente ao valor tabelado é de -18 %.

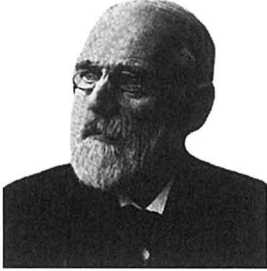
Note-se que, quer as medidas experimentais, quer as estimativas de coeficientes de difusão podem vir afectadas de erros consideráveis.

(Página deixada propositadamente em branco)

APÊNDICE 1

Forças Intermoleculares

Johannes van der Waals (n. 1837, Leyden,
Holanda; f. 1923, Amsterdão, Holanda)



Foi professor primário, sendo-lhe vedado durante alguns anos o acesso a graus académicos por não ter habilitação formal nas línguas clássicas (latim e grego). Veio a doutorar-se em 1873, com a tese intitulada *Sobre a continuidade dos estados gasoso e líquido*, que depressa chamou a atenção dos cientistas da época. (Diz-se que J. C. Maxwell se instruiu na língua holandesa para poder ler o trabalho de van der Waals). Deve-se-lhe a famosa equação de estado que tem o seu nome, a sua interpretação em termos das forças intermoleculares e o Princípio dos estados correspondentes. Os seus trabalhos são, ainda hoje, fonte de inspiração no estudo das teorias das misturas. Foi professor de Física na Universidade de Amsterdão desde 1876. Recebeu o Prémio Nobel da Física em 1910.

Peter Debye (n. 1884, Maastricht, Holanda
f. 1966, Ithaca, USA)



Estudou Engenharia Electrotécnica e Física nas Universidades de Aachen e Munique, onde se doutorou em 1910. Foi professor em Zurich, Utrecht, Gottingen, Leipzig e Berlim, tendo emigrado para os Estados Unidos em 1940, onde dirigiu o Departamento de Química da Universidade de Cornell. Fez importantes contribuições em diversos domínios: raios X, capacidades caloríficas, momento dipolar e teoria dos electrólitos. Foi-lhe atribuído o prémio Nobel de Química em 1936.

Fritz London (n. 1900, Breslau, Alemanha, hoje
Wroclaw, Polónia; f. 1954, Durham, USA)



Estudou nas universidades de Bona, Franckfurt e Munique, onde se doutorou, em 1921, em Filosofia (Teoria do Conhecimento). Desenvolveu (com Heitler) o tratamento quântico da molécula de hidrogénio e do sistema H_3 . Deve-se-lhe a teoria mecânico-estatística das forças de dispersão. Foi professor nos Estados Unidos (Duke University) a partir de 1939, onde veio a falecer.

16. FORÇAS INTERMOLECULARES

No estudo que temos vindo a fazer referimos dois modelos físicos, os quais, apesar de serem idealizações simplificadas da realidade, permitiram chegar a resultados que se aproximam dos valores experimentais ou deles dão conta de forma semi-quantitativa. Referimo-nos, concretamente, ao modelo do gás perfeito, onde as forças intermoleculares são inexistentes (ou a pequenas variações desse modelo, em que tais forças são inexpressivas), ou, ainda, ao modelo de esferas rígidas, em que se consideram apenas as forças intermoleculares repulsivas, que variam desde a intensidade nula até à intensidade infinita quando a distância de separação intermolecular decresce até atingir um valor igual ao diâmetro de colisão (devido ao fenómeno que se apelidou de impenetrabilidade da matéria). Ao longo da exposição foi-se tornando patente que melhores aproximações da realidade experimental exigiriam uma descrição mais detalhada das forças que se fazem sentir entre as moléculas ou átomos que constituem os sistemas em observação. Tem justificação que nos detenhamos mais um pouco na análise dessas forças, nomeadamente quanto à sua origem, intensidade e efeitos previsíveis. As forças entre partículas, à escala microscópica, classificam-se em⁽⁷⁾:

- (i) forças gravitacionais;
- (ii) forças electromagnéticas;
- (iii) forças nucleares fortes; e
- (iv) forças nucleares fracas.⁽⁸⁾

⁽⁷⁾ Nesta exposição seguimos de perto a orientação adoptada por G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith e W. A. Wakeham no seu livro *Intermolecular Forces* (Clarendon Press, Oxford, 1981), que é a referência fundamental neste domínio. Há uma versão simplificada: M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, G. C. Maitland, *The forces between molecules*, Oxford Science, Oxford, 1986.

⁽⁸⁾ Que hoje se sabe poderem considerar-se como tendo, também, origem electromagnética (e daí a designação, já corrente, de forças electrofracas).

Os grupos (iii) e (iv) englobam forças de muito curta distância (da ordem de 10^{-6} nm) que se fazem sentir apenas no interior do núcleo atômico ou na sua vizinhança próxima (já que as dimensões dos átomos e moléculas simples são da ordem de 10^{-2} a 10^{-1} nm). Em contrapartida, as forças gravitacionais, (i), exercem-se a muito longa distância, sendo a sua ordem de grandeza completamente desprezável no caso de átomos e moléculas. Por exclusão de partes, as forças intermoleculares serão, pois, de natureza electromagnética. Resultam das interacções entre protões e electrões, e dos campos por eles criados.

Há conveniência em representar as forças intermoleculares pela energia potencial de interacção correspondente, isto é, pelo potencial intermolecular. Consideremos, então, um par de moléculas (ou átomos), a e b, de simetria esférica a uma distância de separação, r , infinita. A esta distância a e b não interactuam e a energia total do sistema será apenas a soma das energias das duas partículas que constituem o sistema:

$$E_{\text{total}}(r = \infty) = E_a + E_b .$$

À medida que as duas moléculas se forem aproximando mutuamente passará a haver interacção (electromagnética) entre elas, de modo que para distâncias de separação finitas, teremos

$$E_{\text{total}}(r) = E_a + E_b + u(r) ,$$

em que $u(r)$ é a energia potencial de interacção intermolecular à distância r . Atendendo a que, por hipótese, a simetria de ambas as moléculas, a e b, é esférica, u será apenas função de r . Quer dizer:

$$u(r) = E_{\text{total}}(r) - E_{\text{total}}(r = \infty) ,$$

e, portanto, a **energia potencial de interacção intermolecular**, $u(r)$, é uma medida do afastamento entre a energia do sistema quando as duas moléculas se encontram separadas de uma distância r , finita, relativamente ao caso em que essa distância é infinita. Esta diferença é numericamente

igual ao trabalho realizado pelas forças intermoleculares, $F(r)$, para trazerem a e b desde uma distância de separação infinita até à distância r .

Portanto,

$$u(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr \quad ,$$

e, conseqüentemente,

$$F(r) = -\frac{du(r)}{dr} \quad .$$

Por **convenção**, $u(r)$ é atractivo se o seu valor for negativo e repulsivo se esse valor for positivo.

Se considerarmos que o movimento relativo das moléculas é muito mais lento do que o dos electrões em torno dos núcleos dos átomos que constituem as moléculas do sistema, as flutuações das posições electrónicas apenas se farão sentir em valor médio. Portanto, apenas terá que ser considerado o valor médio temporal dessas flutuações; ou seja: o potencial intermolecular poderá ser tratado como variável independente do tempo – **aproximação de Born-Oppenheimer**. A consequência prática mais importante desta aproximação é que no estudo das forças intermoleculares só interessa considerar as distâncias internucleares e as orientações moleculares mútuas.

Sabe-se hoje que o potencial intermolecular $u(r)$ varia com r como se ilustra na Figura 21. A curta distância as forças $F(r)$ são fortemente repulsivas, sendo atractivas a mais longas distâncias, pelo que a função potencial correspondente passará por um mínimo a distâncias intermédias. O mínimo da função potencial ($-\varepsilon$), também chamado **profundidade do fosso de potencial**, corresponde ao zero de $F(r)$; isto é, à distância r_{\min} as forças atractivas e repulsivas compensam-se. A função potencial $u(r)$ caracteriza-se pelo valor ε e pela distância σ , denominada **diâmetro de colisão**, para a qual $u(r)=0$. Em alternativa também se usa o valor de r_{\min} como segundo parâmetro, em vez de σ .

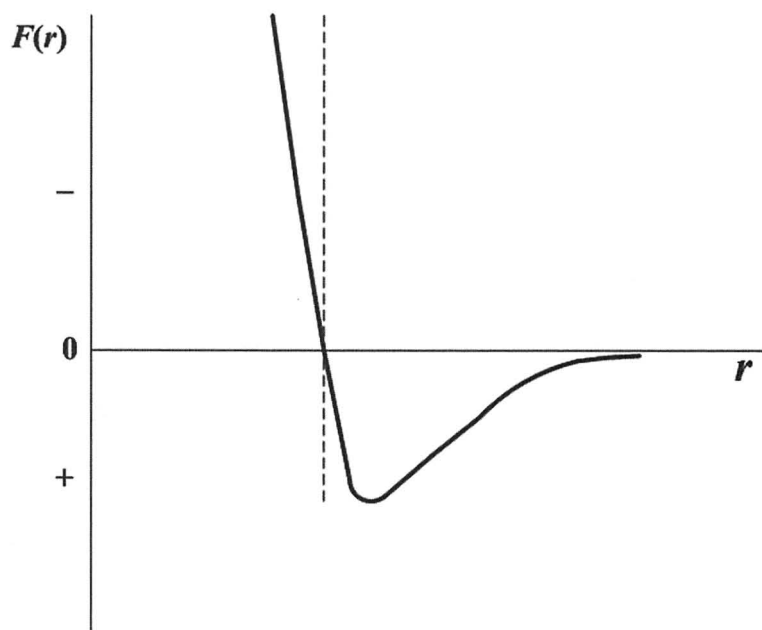
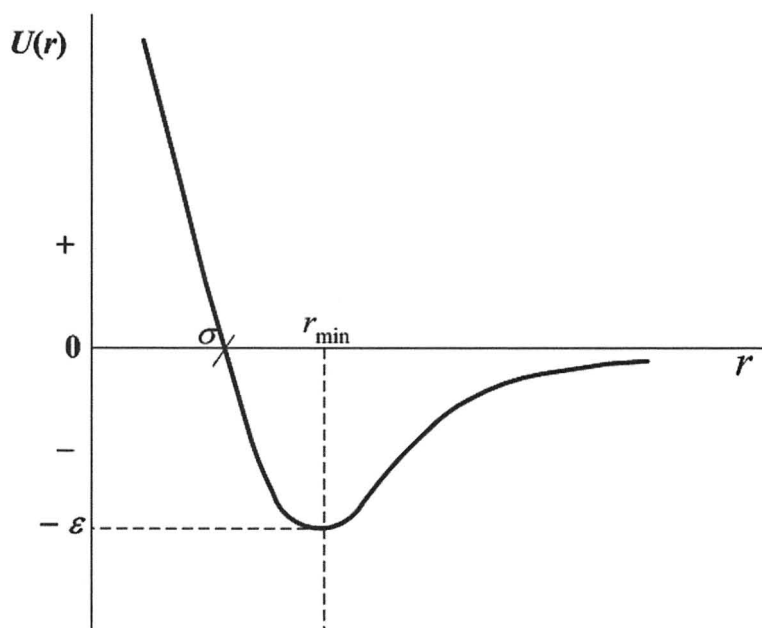


Figura 21 – Variação do potencial intermolecular, $u(r)$, e das forças intermoleculares, $F(r)$, com a distância de separação, r , entre moléculas.

17. FORÇAS INTERMOLECULARES REPULSIVAS

Qualitativamente é fácil perceber a razão de ser das forças intermoleculares repulsivas. Quando se aproximam dois átomos (ou duas moléculas), abaixo de um certo valor da distância de separação começará a haver sobreposição das nuvens electrónicas de ambos. Ora, o princípio da exclusão de Pauli não permite a coexistência de electrões no mesmo estado na região de sobreposição e conseqüentemente haverá rarefacção de electrões (abaixamento da densidade electrónica) nessa região. A blindagem electrónica dos núcleos ficará, assim, diminuída e a repulsão internuclear prevalecerá. Por esta razão as forças intermoleculares repulsivas também se designam por **forças de sobreposição** («**overlap**», na terminologia inglesa).

O tratamento quantitativo das forças intermoleculares repulsivas é, porém, bastante elaborado e não nos ocuparemos dele aqui. Diremos somente que os métodos mais rigorosos de abordar a questão fazem apelo às técnicas da Mecânica Quântica, as quais sugerem que o potencial intermolecular repulsivo, $u_{\text{rep}}(r)$, deverá ser uma função exponencial decrescente da distância de separação, r . Para a interacção entre dois átomos de hidrogénio, por exemplo, por cálculos rigorosos de Mecânica Quântica obtém-se,

$$u_{\text{rep}}(r) \propto 1/r$$

a muito curtas distâncias, e

$$u_{\text{rep}}(r) e^{-2r/a_0}$$

a distâncias maiores, sendo a_0 ($=5.29177249 \times 10^{-11}$ m) o raio da primeira órbita de Bohr do átomo de hidrogénio. Têm-se usado, por isso, funções desta última forma para descrever o potencial intermolecular repulsivo:

$$u_{\text{rep}} = B e^{-br} , \quad (67)$$

onde B e b são parâmetros. Porém, devido a certas razões de simplicidade matemática, é prática corrente utilizar funções do tipo

$$u_{\text{rep}} = \left(\frac{B}{r}\right)^m, \quad (68)$$

que, do ponto de vista físico, são menos fundamentadas. Só para pequenas variações de r as duas expressões são equivalentes. De facto, aplicando logaritmos à equação (67) fica

$$\ln u_{\text{rep}} = \ln B - br; \quad ;$$

e derivando em ordem a r obtém-se

$$\frac{d \ln u_{\text{rep}}}{dr} = -b$$

ou, o que é o mesmo,

$$\frac{d \ln u_{\text{rep}}}{d \ln r} = -br.$$

Para pequenas variações $d \ln r (= dr/r)$ tem-se

$$br \cong \text{constante} = s, \quad ;$$

donde

$$d \ln u_{\text{rep}} = -s \times d \ln r.$$

Integrando, vem

$$\ln u_{\text{rep}} = -s \ln r + \ln K, \quad ;$$

em que K é uma constante de integração. Conclui-se, então, que

134

$$u_{\text{rep}} = K r^{-s}, \quad ;$$

ou, fazendo $K = B^s$,

$$u_{\text{rep}} = \left(\frac{B}{r}\right)^s,$$

que é a equação (68), com $s \equiv m$. Usualmente atribui-se o valor $s = 12$, mas não é raro encontrar valores entre 2 e 40 em estudos mais detalhados.

18. FORÇAS INTERMOLECULARES ATRACTIVAS

As forças intermoleculares atractivas são preponderantes quando $r > r_{\min}$, isto é, quando a sobreposição de nuvens electrónicas é muito fraca. Uma vez que aqui só nos interessam as interacções entre moléculas neutras não vamos debruçar-nos sobre os casos que envolvam partículas carregadas (iões, moléculas ou átomos com cargas eléctricas residuais, localizadas ou não, etc.).

As forças intermoleculares atractivas, genericamente designadas por **forças de van der Waals**, podem ser agrupadas em três categorias:

- (i) **forças electrostáticas** ou forças de Keesom: são as forças intermoleculares que têm origem na interacção entre dipolos permanentes, quadrupolos permanentes, octopolos permanentes, etc.;
- (ii) **forças de indução** ou forças de Debye: são forças dos tipos dipolo permanente-dipolo induzido, quadrupolo permanente-dipolo induzido, etc.;
- (iii) **forças de dispersão** ou forças de London são as que resultam da distribuição instantânea das cargas eléctricas nos átomos e moléculas, devida ao movimento dos electrões.

Quer dizer que

$$u_{\text{atr}} = u_{\text{elect}} + u_{\text{ind}} + u_{\text{disp}} \quad , \quad (69)$$

onde os índices têm significado auto-explicativo.

Antes de prosseguir convém assentar na definição de dipolo, quadrupolo, octopolo, e momentos de ordem mais elevada. Para isso, consideremos as cargas Q_1 e Q_2 dispostas ao longo do eixo Oz , sendo O a origem (que pode ser o centro de massa da molécula, embora não necessariamente), como se mostra na Figura 22.

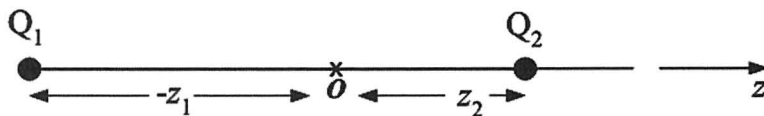


Figura 22 – Referencial para a distribuição de duas cargas eléctricas, Q_1 e Q_2 .

A quantidade

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (70)$$

é a carga eléctrica total da molécula, que no presente caso é nula, dado que estamos a considerar moléculas neutras. Isto significa que, na situação considerada, $Q_1 = -Q_2$. A carga eléctrica Q_i é também designada por momento eléctrico de ordem zero. O momento eléctrico de primeira ordem ou **momento dipolar**, μ , é definido por

$$\mu = Q_2 z_2 - Q_1 z_1 \quad ; \quad (71)$$

o momento de segunda ordem ou **momento quadrupolar**, θ , é

$$\theta = Q_2 z_2^2 + Q_1 z_1^2 \quad , \quad (72)$$

e assim por diante⁽⁹⁾.

A Figura 23 ilustra de forma esquemática os diversos casos. Como é evidente, todas as moléculas dipolares são também, em princípio, quadrupolares. A inversa, porém, não é verdadeira. Vejamos então, com maior detalhe, cada uma das categorias de forças intermoleculares.

⁽⁹⁾ Há definições mais precisas destas quantidades, em termos vectoriais. Simultaneamente, em textos menos elaborados é frequente encontrar o momento dipolar definido através do produto $\mu = Q \times \ell$, em que ℓ é a distância entre duas cargas iguais, Q , de sinais contrários, e o momento quadrupolar por $\theta = \sum Q_i \times \ell_i^2$, onde as cargas Q_i estão localizadas à distância ℓ_i de uma origem arbitrária.

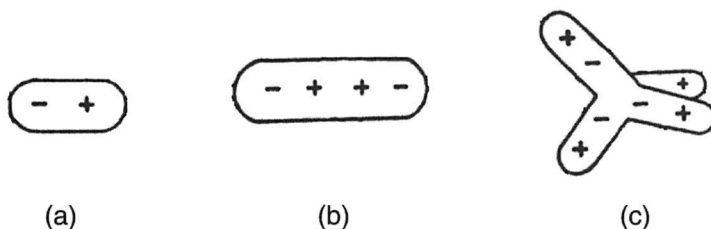


Figura 23 - Esquema ilustrativo de (a) dipolo, (b) quadrupolo, e (c) octopolo moleculares. Exemplos: dipolo - HCl; quadrupolo - CO₂; octopolo - CH₄

EXERCÍCIO 21

Converter em unidades SI as seguintes grandezas relativas à molécula de N₂O: a) $\mu = 0.166$ D; b) $\theta = -3.65 \times 10^{-26}$ u.e.cm².

Resolução:

a) Por definição, o momento dipolar é $\mu = q \times \ell$, em que q é a carga eléctrica e ℓ é a distância entre as cargas q . No sistema cgs a unidade de momento dipolar é o debye (D): 1 D = 10^{-18} u.e. carga \times 1 cm. Mas, a carga do electrão (ou do próton) é : 4.803×10^{-10} u.e. carga = 1.6022×10^{-19} C. Consequentemente:

$$1D = 10^{-18} (\text{u.e. carga}) \times \left(\frac{1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}}{4.803 \times 10^{-10} \text{ u.e. carga}} \right) \times (10^{-2} \text{ m})$$

$$= 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C.m .}$$

Logo, será:

$$\mu = 0.166 \text{ D} = 0.166 \times 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C.m} = 0.554 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$$

137

b) Para o momento quadrupolar teremos: $\theta = q \times \ell^2$; de modo análogo, resultará:

$$1 \text{ u.e.carga} \times 1 \text{ cm}^2 = 3.33564 \times 10^{-10} \text{ C} \times (10^{-2})^2 \text{ m}^2$$

$$= 3.33564 \times 10^{-14} \text{ C. m}^2$$

e virá:

$$\theta = -3.65 \times 10^{-26} \text{ u.e.carga} \cdot \text{cm}^2 = -12.18 \times 10^{-40} \text{ C. m}^2 .$$

18.1 FORÇAS ELECTROSTÁTICAS

Consideremos uma molécula dipolar como, por exemplo, a de HCl, constituída por cargas Q_1 e Q_2 colocadas sobre o eixo Oz , esquematicamente ilustrada na Figura 24.

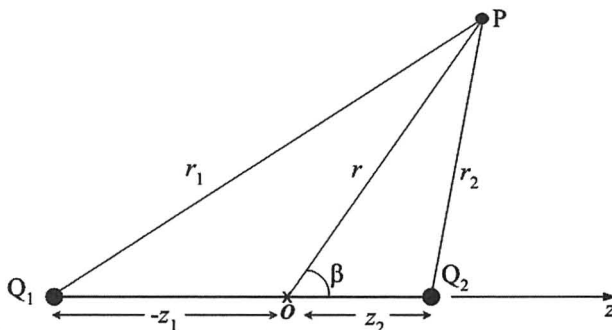


Figura 24 – Esquema para definição das forças electrostáticas

Como se sabe o potencial criado no ponto P pelas cargas Q_1 e Q_2 é

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Q_1}{r_1} + \frac{Q_2}{r_2} \right] \quad (73)$$

onde ϵ_0 ($= 8.854187816 \text{ pF.m}^{-1}$) é a permissividade do vácuo⁽¹⁰⁾. Atendendo ao teorema de Carnot (da trigonometria):

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Q_1}{(r^2 + z_1^2 + 2rz_1 \cos\beta)^{1/2}} + \frac{Q_2}{(r^2 + z_2^2 - 2rz_2 \cos\beta)^{1/2}} \right].$$

Se $r = (z_1, z_2)$ podemos desenvolver os denominadores em série de potências de z_1/r e z_2/r , obtendo-se:

⁽¹⁰⁾ $4\pi\epsilon_0 = 1.113 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Q_1 + Q_2}{r} + \frac{(Q_2 z_2 - Q_1 z_1) \cos \beta}{r^2} + \frac{(Q_1 z_1^2 + Q_2 z_2^2)(3 \cos^2 \beta - 1)}{2r^3} + \dots \right]$$

ou seja, atendendo a (70), (71) e (72),

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Q}{r} + \frac{\mu \cos \beta}{r^2} + \frac{\theta (3 \cos^2 \beta - 1)}{2r^3} + \dots \right] \quad (74)$$

Nesta expressão Q é a carga eléctrica total da molécula (neste exemplo, nula), μ é o momento dipolar, θ é o momento quadrupolar, etc. Deve sublinhar-se que a equação (74) pressupõe que a distância r seja muito superior à separação interatómica (z_1, z_2) na molécula, situação que corresponde às condições que nos interessa explorar. Consideremos agora uma segunda molécula (de cargas Q'_1 e Q'_2) com centro de massa no ponto P. As várias orientações mútuas possíveis entre os dois dipolos encontram-se esquematizadas na Figura 25.

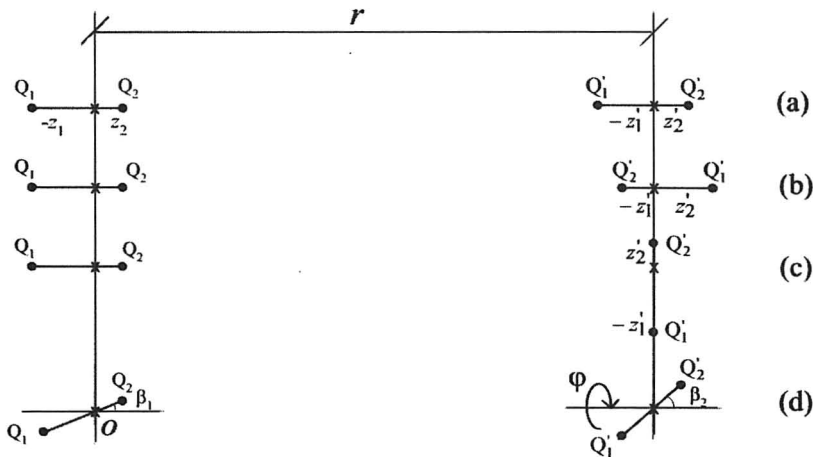


Figura 25 – Orientações mútuas possíveis entre dois dipolos

Na configuração (a) a energia potencial electrostática de interacção entre as duas moléculas será dada por:

$$u_{\text{elect}}^{(a)}(r) = Q_2' \Phi(Q_2) + Q_1' \Phi(Q_1) \quad ,$$

onde $\Phi(Q_2)$ e $\Phi(Q_1)$ são, respectivamente, o potencial electrostático criado pela molécula com cargas Q_1 e Q_2 (cf. equação 73) no ponto onde está localizada a carga Q_2' e no ponto onde está localizada a carga Q_1' . Por considerações geométricas e desenvolvimento em série (com $r \gg z_1, z_2$) chega-se a:

$$u_{\text{elect}}^{(a)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{QQ'}{r} + \frac{\mu Q' - \mu' Q}{r^2} - \frac{2\mu\mu'}{r^3} + \frac{Q\theta' + Q'\theta}{r^3} + \frac{(3\theta'\mu - 3\theta\mu')}{r^4} + \frac{6\theta\theta'}{r^5} + \dots \right]$$

onde Q, μ e θ foram definidos atrás (equações 70 a 72) e Q', μ' e θ' são os valores correspondentes para a segunda molécula considerada. Se ambas as moléculas forem neutras ($Q = Q' = 0$), o termo dominante na equação anterior é

$$u_{\mu\mu'}^{(a)}(r) = -\frac{2\mu\mu'}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad , \quad (75)$$

que é a energia potencial de interacção electrostática entre dois dipolos, μ e μ' . Quer dizer, a energia potencial de interacção entre duas moléculas neutras dipolares na configuração (a) é atractiva (sinal-) e varia com r^{-3} .

140

Por considerações similares, conclui-se que na configuração (b) o potencial é repulsivo e dado por

$$u_{\mu\mu'}^{(b)}(r) = +\frac{2\mu\mu'}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad , \quad (76)$$

ao passo que na configuração (c) é

$$u_{\mu\mu'}^{(c)} = 0 \quad .$$

No caso geral, (d), tem-se:

$$u_{\mu\mu'}(r, \beta_1, \beta_2, \varphi) = -\frac{\mu\mu'}{4\pi\epsilon_0 r^3} \xi(\beta_1, \beta_2, \varphi) \quad , \quad (77)$$

onde a função

$$\xi(\beta_1, \beta_2, \varphi) = (2 \cos\beta_1 \cos\beta_2 - \text{sen}\beta_1 \text{sen}\beta_2 \cos\varphi) \quad (78)$$

descreve a dependência de $u_{\mu\mu'}$ em relação à orientação relativa das duas moléculas. Em suma, a energia de interacção entre dois dipolos moleculares é proporcional a r^{-3} e depende fortemente da orientação relativa das duas moléculas, passando de valores negativos (atração) a valores positivos (repulsão) à medida que uma das moléculas roda em relação à outra. Se as duas moléculas puderem rodar livremente no espaço, como acontece no estado gasoso, é o valor médio $\langle u_{\mu\mu'} \rangle$ que interessa calcular. Acontece que as orientações mútuas possíveis não são todas igualmente prováveis e, portanto, $\langle u_{\mu\mu'} \rangle \neq 0$. A probabilidade de se verificar uma orientação a que corresponde uma energia potencial de interacção u é pesada pelo factor de Boltzmann respectivo, de modo que

$$\langle u_{\mu\mu'} \rangle = \frac{\int \int \int u e^{-u/k_B T} d\beta_1 d\beta_2 d\varphi}{\int \int \int e^{-u/k_B T} d\beta_1 d\beta_2 d\varphi}$$

Após integração, obtém-se para o termo mais importante a expressão

$$\langle u_{\mu\mu'} \rangle = -\frac{2}{3} \frac{\mu^2 \mu'^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6} + \dots \quad , \quad (79)$$

que mostra que a energia potencial de interacção entre duas moléculas dipolares neutras é, em média, atractiva e inversamente proporcional à sexta potência da distância de separação. A expressão (79) é a **energia potencial média dipolo permanente-dipolo permanente**. Os restantes termos no segundo membro da equação (79) correspondem às interacções dipolo permanente-quadrupolo permanente, quadrupolo permanente-quadrupolo permanente, etc., cujas energias são dadas, respectivamente, por:

$$\langle u_{\mu\theta} \rangle = -\frac{(\mu^2\theta'^2 + \mu'^2\theta^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^8} + \dots, \quad (80)$$

a do **potencial dipolo-quadrupolo**, e

$$\langle u_{\theta\theta} \rangle = -\frac{14}{5} \frac{\theta^2\theta'^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^{10}} + \dots. \quad (81)$$

a do **potencial quadrupolo-quadrupolo**

Estes termos são igualmente atractivos, situação comum às contri-buições de ordem superior. Em resumo:

a energia de interacção dipolo-dipolo, $\langle u_{\mu\mu} \rangle$, varia com r^{-6} ,

a energia de interacção dipolo-quadrupolo, $\langle u_{\mu\theta} \rangle$, varia com r^{-8} ,

a energia de interacção quadrupolo-quadrupolo, $\langle u_{\theta\theta} \rangle$, varia com r^{-10} ,

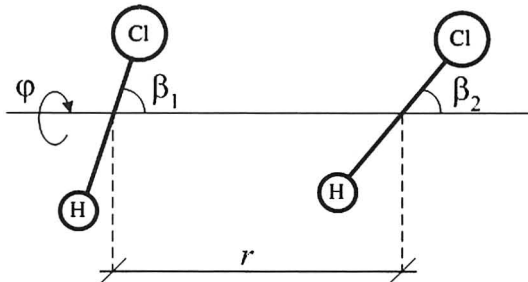
sendo, todas elas, atractivas (sinal $-$). A dependência em ordem à tempera-tura que aparece nas equações (79) a (81) resulta apenas da intervenção do factor de Boltzmann no processo de cálculo da média ponderada das diversas orientações possíveis.

EXERCÍCIO 22

Calcular a energia de interacção electrostática entre duas moléculas de HCl à distância de 6 \AA em cada uma das situações seguintes: *a)* eixos internucleares colineares; *b)* eixos internucleares paralelos e coplanares .

Resolução:

A posição relativa das duas moléculas pode representar-se esquematica-mente como segue



Viu-se atrás que a energia de interacção entre dois dipolos é dada por

$$u_{\mu\mu'} = -\frac{\mu\mu'}{(4\pi\epsilon_0)r^3} \times \xi(\beta_1, \beta_2, \varphi)$$

onde

$$\xi(\beta_1, \beta_2, \varphi) = (2 \cos\beta_1 \cos\beta_2 - \text{sen}\beta_1 \text{sen}\beta_2 \cos \varphi) \quad .$$

Da Tabela 6 tira-se o valor do momento dipolar do HCl: $\mu = 1.08 \text{ D} = 1.08 \times 3.33564 \times 10^{-30} \text{ (C.m)} = 3.6 \times 10^{-30} \text{ (C.m)}$. Por outro lado, sabe-se que $4\pi\epsilon_0 = 1.113 \times 10^{-10} \text{ (C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$. A distância r é dada: $r = 6 \text{ \AA} = 6 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Então, virá:

a) se os eixos forem colineares,

$$\beta_1 = \beta_2 = 0^\circ \Rightarrow \cos \beta_1 = \cos \beta_2 = 1$$

$$\varphi = 0^\circ \Rightarrow \cos \varphi = 1 \quad ,$$

de que resulta $\xi = 2$.

Substituindo valores, teremos:

$$\begin{aligned} u_{\mu\mu'} &= -\frac{(3.6 \times 10^{-30})^2}{(1.113 \times 10^{-10}) \times (6 \times 10^{-10})^3} \times \frac{(\text{C} \cdot \text{m})^2}{(\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \times (\text{m})^3} \times 2 \\ &= -0.108 \times 10^{-20} \text{ J}; \end{aligned}$$

b) se os eixos forem paralelos e coplanares,

$$\beta_1 = \beta_2 = 90^\circ \Rightarrow \cos \beta_1 = \cos \beta_2 = 0$$

$$\varphi = 0^\circ \Rightarrow \cos \varphi = 1 \quad ,$$

de que resulta $\xi = -1$.

Substituindo, como na alínea anterior, teremos:

$$u_{\mu\mu'} = +0.054 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Conclui-se que na situação a) a interacção é atractiva e que na situação b) é repulsiva, sendo que a intensidade da repulsão é, em módulo, metade da da atracção.

18.2 FORÇAS DE INDUÇÃO

Quando uma molécula (polar ou não) é colocada num campo eléctrico estacionário, E , observa-se uma polarização das suas cargas, como se esquematiza na Figura 26.

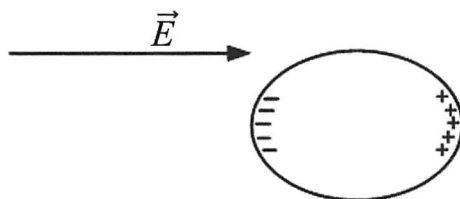


Figura 26 – Polarização de cargas numa molécula submetida a um campo eléctrico E .

Criam-se, assim, na molécula um dipolo induzido, um quadrupolo induzido, e multipolos induzidos de ordem mais elevada. O **dipolo induzido** é proporcional à intensidade do campo eléctrico⁽¹¹⁾.

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \quad , \quad (82)$$

onde α é a **polarizabilidade** (estática) da molécula. Como é sabido, α é uma medida do volume da molécula: quanto maior for a molécula mais afastados estarão os electrões em relação ao núcleo (supondo, para simplificar, que a molécula em questão é monoatómica) e mais deformável será a nuvem electrónica sob a acção do campo eléctrico. Portanto, maior volume molecular implica, geralmente, maior polarizabilidade. A energia potencial de interacção entre um dipolo, μ , e um campo eléctrico, E , é dada por

$$u = - \int_0^E \mu \cdot dE \quad (83)$$

⁽¹¹⁾ Mais rigorosamente μ_{ind} e E são vectores. Aqui, dispensaremos a notação vectorial, para não sobrecarregar a exposição.

Portanto, no caso de um dipolo induzido imerso num campo eléctrico, teremos, atendendo à equação (82),

$$\begin{aligned}
 u_{\text{ind}} &= -\int_0^E (\alpha E) dE \\
 &= -\frac{1}{2} \alpha E^2
 \end{aligned}
 \tag{84}$$

visto que o dipolo induzido é paralelo ao campo E . Ora, uma molécula com dipolo permanente, μ , cria no espaço um campo eléctrico que está relacionado com o potencial (Φ) devido ao dipolo, através de $E = -(\partial\Phi/\partial r)$. É este campo eléctrico criado pela molécula com dipolo (permanente) que vai criar dipolos induzidos nas moléculas vizinhas. Considere-se, então, a Figura 27, representativa de uma molécula com centro de massa em O , portadora de um dipolo permanente μ , e de uma molécula neutra, não polar, colocada no ponto P , à distância r de O .

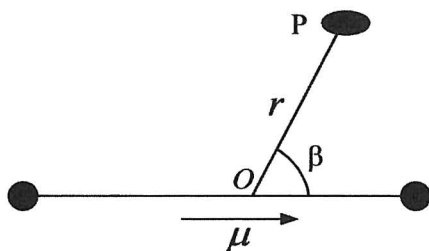


Figura 27 – Esquema para o cálculo de um dipolo induzido numa molécula colocada em P por uma molécula com um dipolo permanente, μ , de centro de massa em O.

O potencial electrostático, Φ , no ponto P, devido ao dipolo μ é:

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu \cos\beta}{r^2} .$$

Consequentemente,

$$E = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \\ = - \frac{\mu}{(4\pi\epsilon_0)r^3} (3\cos^2\beta + 1)^{1/2} .$$

Logo, atendendo à equação (84), fica

$$u_{\text{ind}} = - \frac{1}{2} \alpha' \frac{\mu^2 (3\cos^2\beta + 1)}{r^6 (4\pi\epsilon_0)^2} , \quad (85)$$

que é atractivo. A quantidade α' é a polarizabilidade da molécula colocada em P. Quando se faz a média para todas as orientações possíveis (considerando o factor de Boltzmann) obtém-se

$$\langle u_{\text{ind}} \rangle = - \frac{\alpha' \mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} , \quad (86)$$

que é a **energia de indução dipolo-molécula**.

Note-se, entretanto, que $\langle u_{\text{ind}} \rangle$ é atractivo, varia com r^{-6} e não depende da temperatura. Se considerarmos que a molécula colocada em P é igualmente polar, com dipolo permanente μ' e polarizabilidade α' , obtém-se para a **energia de indução dipolo-dipolo**:

$$\langle u_{\text{ind}, \mu\mu'} \rangle = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} (\mu^2 \alpha' + \mu'^2 \alpha) + \dots . \quad (87)$$

146

No caso de as duas moléculas serem idênticas (com dipolo μ e polarizabilidade α) o resultado é:

$$\langle u_{\text{ind}, \mu\mu} \rangle = - \frac{2\alpha \mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} + \dots . \quad (88)$$

Multipolos de ordem mais elevada criarão outros multipolos induzidos. O tratamento do assunto é, porém, mais complexo e a muito menor importância desses multipolos justifica que não avancemos neste domínio.

18.3 FORÇAS DE DISPERSÃO

O tratamento das forças de dispersão não pode fazer-se dentro dos limites da Física Clássica. Estas forças derivam, como se disse, da interacção entre dipolos instantâneos (que se observariam se fosse possível «fotografar» em cada instante a posição relativa dos electrões, negativos, e dos respectivos núcleos, positivos). O cálculo original das forças de dispersão, fundamentado na Mecânica Quântica, é devido a London (1930), mas é corrente utilizar uma simplificação: o modelo de Drude (1933), esquematizado na Figura 28.

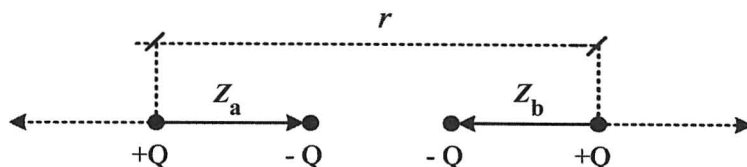


Figura 28 – Modelo de Drude para as forças de dispersão

Considerem-se as cargas positivas $+Q$ estacionárias (*i.e.*, os núcleos), separadas de uma distância r , e as cargas negativas $-Q$ (*i.e.*, os electrões) que oscilam em torno das anteriores com uma frequência ω_0 . No modelo mais detalhado consideram-se estas oscilações segundo os três eixos de um referencial ortogonal. Nestas condições é possível concluir que a energia de interacção entre os dois dipolos instantâneos — **energia de dispersão** — é dada por:

$$\langle u_{\text{disp}} \rangle = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 \omega_0}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (89)$$

ou seja

$$u_{\text{disp}} = \frac{C_6}{r^6} \quad , \quad (89.a)$$

onde

$$C_6 = -\frac{3 \alpha^2 \omega_0}{4 (4\pi\epsilon_0)^2} ,$$

sendo $\hbar = h/2\pi$ e $h (= 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J.s})$ a **constante de Planck**. Quer dizer: a equação (89) dá a **energia potencial de interacção devida às forças de dispersão**, entre dipolos instantâneos. Para moléculas não esféricas u_{disp} depende não só da distância de separação, r , mas também da orientação relativa das moléculas. Por outro lado, há sempre, também, contribuições para a energia de dispersão devidas às interacções entre dipolos instantâneos e quadrupolos instantâneos, entre quadrupolos instantâneos e quadrupolos instantâneos, e assim sucessivamente. De modo que a energia de dispersão vem dada por uma expressão do tipo

$$u_{\text{disp}} = \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right) , \quad (90)$$

sendo todas estas contribuições atractivas (*i.e.*, C_6 , C_8 e C_{10} são negativas nesta formulação). London admitiu que

$$\omega_0 = I ,$$

onde I é a energia **potencial de ionização** da molécula: é a energia necessária para arrancar um electrão exterior da molécula e transportá-lo até uma distância infinita do núcleo.

Assim,

$$C_6 = -\frac{3 \alpha^2 I}{4 (4\pi\epsilon_0)^2} . \quad (91)$$

Cálculos alternativos fornecem para a interacção das espécies 1 e 2 a expressão:

$$\langle u_{\text{disp}} \rangle = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} . \quad (92)$$

EXERCÍCIO 23

Converter em unidades SI as seguintes grandezas relativas à molécula de N_2O : a) $\alpha = 2.921 \text{ \AA}^3$; b) $I = 12.90 \text{ eV}$.

Resolução:

a) A unidade SI de polarizabilidade é o m^3 (ou, se preferirmos, o cm^3).

Atendendo a que $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$

teremos: $1 \text{ \AA}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3 = 10^{-30} \text{ m}^3$.

Portanto, $\alpha = 2.921 \text{ \AA}^3 = 2.921 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 = 2.921 \times 10^{-30} \text{ m}^3$;

b) O electrão-Volt (eV) é uma unidade de energia: $1 \text{ eV} = e \times V$,

onde $e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$ é a carga eléctrica do electrão.

(1 eV é, portanto, a energia adquirida por um electrão quando submetido a uma diferença de potencial de 1 Volt).

Como no sistema internacional (SI), quer o Coulomb (C), quer o Volt (V) são unidades derivadas, sendo, por definição, $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$ e $1 \text{ V} = 1 \text{ J} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

virá:

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 (\text{J} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = 1.602 \times 10^{-19} (\text{A} \cdot \text{s}) \times 1 (\text{J} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\ &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}. \end{aligned}$$

Consequentemente, para o N_2O teremos:

$$I = 12.90 \text{ eV} = 12.90 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.067 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

18.4 FORÇAS INTERMOLECULARES ATRACTIVAS: SUMÁRIO

Em conclusão daquilo que acabámos de ver: o **potencial intermolecular atractivo** resulta de uma soma de três contribuições, como se viu na eq. (69):

$$u_{\text{atr}} = u_{\text{elect}} + u_{\text{ind}} + u_{\text{disp}} \quad (69)$$

Atendendo às equações anteriores, para duas moléculas idênticas teremos:

$$u_{\text{atr}} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left[\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{k_B T} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}\alpha^2 I \right] r^{-6}, \quad (93)$$

se as moléculas tiverem polarizabilidade α e momento dipolar permanente μ . Considerámos, é claro, somente os termos mais importantes em cada contribuição parcelar. Estas três contribuições não são todas da mesma grandeza: u_{disp} é sempre importante; u_{ind} é, em geral, muito pequena; e u_{elect} só começa a ser importante a partir de um certo valor de μ ($\geq 1\text{D}$)⁽¹²⁾.

Na Tabela 4 comparam-se as parcelas em r^{-6} devidas às forças electrostáticas, de indução e de dispersão, na equação (93), para diversas substâncias.

Tabela 4 – Coeficientes de r^{-6} na equação (93) e valores de μ e α para diversas substâncias puras com moléculas simples. (Adaptado de G. C. Maitland, et al.)

	r_{min} (nm)	momento dipolar permanente $10^{30} \mu / (\text{C.m})$	polarizabilidade $[10^{30}\alpha/(4\pi\epsilon_0)]/\text{m}^3$	contribuição para $u_{\text{atr}} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
				electrostática u_{electr}	indução u_{ind}	dispersão u_{disp}
Ar	0.37	0	1.63	0	0	-1.1
Xe	0.43	0	4.00	0	0	-1.9
CO	0.40	0.4	1.95	-0.00004	-0.0008	-1.3
HCl	0.42	3.4	2.63	-0.2	-0.07	-1.8
NH ₃	0.29	4.7	2.26	-6.2	-0.9	-12.9
H ₂ O	0.30	6.1	1.48	-16.1	-0.9	-5.3

É importante notar que a interacção entre três ou mais moléculas não é igual à soma das interacções entre os pares de moléculas do grupo. Por

⁽¹²⁾ O debye é a unidade prática de momento dipolar. $1\text{D}=10^{-18}$ u.e. carga \times cm= 3.33564 (C.m).

exemplo, no caso da energia de dispersão, considerando apenas as interações dipolo instantâneo - dipolo instantâneo, o termo não aditivo é dado por

$$u_{abc} = v_{abc} \frac{3 \cos \beta_a \cos \beta_b \cos \beta_c + 1}{(r_{ab} r_{bc} r_{ac})^3}, \quad (94)$$

conhecido por **correção de Axilrod e Teller** ou por termo do triplo-dipolo.

Na Figura 29 esclarece-se o significado dos ângulos e distâncias na eq. (94).

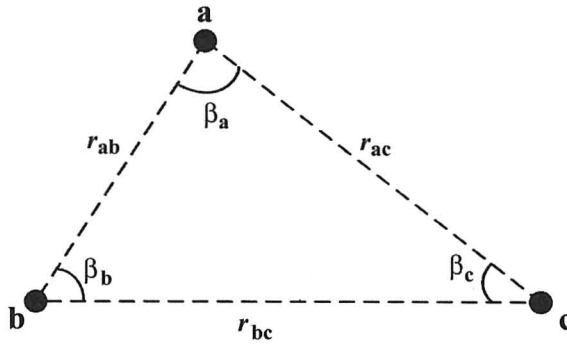


Figura 29 – Geometria da interação entre as moléculas a, b, c

Quando as moléculas a, b e c são idênticas pode usar-se para o coeficiente v_{abc} a aproximação

$$v_{abc} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha C_6}{4\pi\epsilon_0} \quad (95)$$

151

Mais concretamente, a energia de dispersão entre um trio de moléculas (a, b, c) supostas iguais será:

$$u_{disp} = \frac{C_6}{r_{ab}^6} + \frac{C_6}{r_{bc}^6} + \frac{C_6}{r_{ac}^6} + u_{abc}, \quad (96)$$

onde u_{abc} é dada pela equação (94).

EXERCÍCIO 24

Calcular a energia média de atracção electrostática num sistema constituído por 1 mol de HCl a 300 K.

Resolução:

Vamos admitir que as moléculas se encontram à distância correspondente ao mínimo do potencial de interacção, *i. e.*, que a distância entre cada par de moléculas é igual a r_{\min} . A energia de atracção electrostática é o resultado das interacções dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, desprezando as interacções entre multipolos de ordem mais elevada. No caso das moléculas de HCl temos (Tabela 6):

$$\begin{aligned}\mu &= 1.08 \text{ D} = 1.08 \times 3.33564 \times 10^{-30} \text{ (C.m)} = 3.6 \times 10^{-30} \text{ (C.m)}, \\ \theta &= 3.8 \times 10^{-26} \text{ (u.e. carga} \times \text{cm}^2) = 3.8 \times 10^{-26} \times [3.33564 \times 10^{-10} \text{ C} \times (10^{-2} \text{ m})^2] \\ &= 12.7 \times 10^{-40} \text{ (C.m}^2) \text{ e } r_{\min} = 0.42 \text{ nm (Tabela 4)}.\end{aligned}$$

As energias médias de interacção $\mu\mu'$, $\mu\theta$ e $\theta\theta'$ obtêm-se das eq. (79) a (81). Substituindo,

$$\begin{aligned}\langle u_{\mu\mu'} \rangle &= -\frac{2}{3} \frac{\mu^2 \mu'^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6} \\ &= -\frac{2}{3} \frac{(3.6 \times 10^{-30})^2 \times (3.6 \times 10^{-30})^2}{(1.113 \times 10^{-10})^2 \times (1.380 \times 10^{-23}) \times (300) \times (0.42 \times 10^{-9})^6} \\ &\quad \times \frac{(\text{C} \cdot \text{m})^2 \times (\text{C} \cdot \text{m})^2}{(\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})^2 \times (\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (\text{K}) \times (\text{m}^6)} = -4.0 \times 10^{-22} \text{ J} \\ \langle u_{\mu\theta} \rangle &= -\frac{(\mu^2 \theta^2 + \mu'^2 \theta'^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^8} = \dots = -84 \times 10^{-23} \text{ J} \\ \langle u_{\theta\theta'} \rangle &= -\frac{14}{5} \frac{\theta^2 \theta'^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^{10}} = \dots = -83 \times 10^{-23} \text{ J}\end{aligned}$$

Consequentemente a energia electrostática média de atracção entre duas moléculas será

$$\langle u_{\text{elect}} \rangle = \langle u_{\mu\mu'} \rangle + \langle u_{\mu\theta} \rangle + \langle u_{\theta\theta'} \rangle = -207 \times 10^{-23} \text{ J}.$$

Por molécula, será metade do resultado anterior. Então, para 1 mol de moléculas virá:

$$\begin{aligned}\langle u_{\text{elect}} \rangle &= N_A \times \frac{1}{2} \langle u_{\text{elect}} \rangle = 6.022 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1}) \times (1/2) \times (-207 \times 10^{-23}) \text{ J} \\ &= -0.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Repare-se que este valor é diferente do indicado na Tabela 4, que pode obter-se usando $r_{\min} = 0.48 \text{ nm}$.

19. MODELOS DA FUNÇÃO POTENCIAL INTERMOLECULAR

Do que se disse, pode concluir-se que o potencial de interacção entre pares de moléculas é representado com boa aproximação por uma soma de duas contribuições: uma atractiva, proporcional a r^{-n} (onde, geralmente, $n=6$); e outra, repulsiva, exponencial em r , frequentemente tomada como proporcional a r^{-m} , onde em geral $m>6$ (sendo frequente tomar $m=12$). Quer dizer, para representar a energia potencial de interacção entre um par de moléculas usa-se uma função do tipo genérico:

$$u(r) = u_{\text{rep}} + u_{\text{atr}} \\ = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad , \quad (97)$$

conhecida pela designação de **potencial de Mie**, onde A, B, m e n são constantes positivas, sendo normalmente $m>n$. Em muitos casos é preferível escrever a equação (97) em termos dos parâmetros da função potencial, ϵ e σ , em vez de usar as constantes A e B. Para concretizar essa transformação é preciso começar por notar que quando $r=\sigma$ é $u(r)=0$. Daqui resulta, por substituição em (97),

$$B=A / \sigma^{(m-n)} .$$

Então, virá

$$u(r) = \frac{A}{\sigma^m} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right]. \quad (98)$$

Agora, tendo em conta que para $r=r_{\text{min}}$ é $d[u(r)]/dr=0$, (ie, $u(r)$ é mínima) obtemos:

$$\frac{du(r)}{dr} = \frac{A}{\sigma^m} \left[\sigma^m (-m) r^{-(m+1)} - \sigma^n (-n) r^{-(n+1)} \right]_{r=r_{\text{min}}} = 0$$

donde se conclui que

$$r_{\text{min}} = \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{m-n}} \sigma . \quad (99)$$

Para eliminar a constante A e introduzir o parâmetro ε nas equações anteriores é preciso atender a que para $r=r_{\min}$ é $u(r) = -\varepsilon$. Partindo da equação (98) teremos, nestas condições,

$$-\varepsilon = \frac{A}{\sigma^m} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{\min}} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r_{\min}} \right)^n \right] ;$$

donde, tendo presente a relação (99), virá:

$$\varepsilon = \frac{A}{\sigma^m} \left[\left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{n}{n-m}} - \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{m}{n-m}} \right] .$$

Fazendo

$$K = \left[\left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{n}{n-m}} - \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{m}{n-m}} \right]$$

podemos escrever

$$\varepsilon = \frac{A}{\sigma^m} K \quad . \quad (100)$$

Dividindo (98) por (100), membro a membro, obtém-se:

$$\frac{u(r)}{\varepsilon} = \frac{1}{K} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right] \quad . \quad (101)$$

Considerando os valores mais frequentemente utilizados para $m(=12)$ e $n(=6)$ ficará:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad , \quad (102)$$

expressão que é conhecida por **potencial de Lennard-Jones**. É interessante notar o andamento de $u(r)$ para este caso, registando a contribuição da componente atractiva (proporcional a r^{-6}) e da contribuição repulsiva

(proporcional a r^{-12} e, portanto, dominante a mais curtas distâncias), como se mostra na Figura 30.

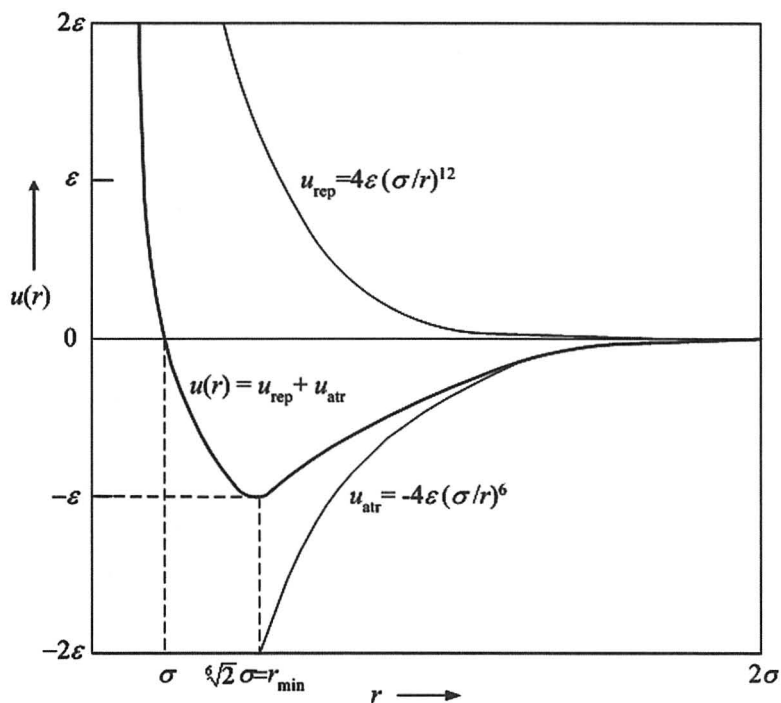


Figura 30 – Potencial intermolecular de Lennard-Jones, com identificação da contribuição atractiva (proporcional a r^{-6}) e da contribuição repulsiva (proporcional a r^{-12}).

Com $m=12$ e $n=6$ a equação (99) dá

$$r_{\min} = \sqrt[6]{2} \sigma = 1.225 \sigma \quad . \quad (103)$$

Por vezes, a equação (101) é apresentada numa forma equivalente, em termos dos parâmetros ϵ e r_{\min} :

$$\frac{u(r)}{\epsilon} = \left[\left(\frac{n}{m-n} \right) \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^m - \left(\frac{m}{m-n} \right) \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^n \right] \quad . \quad (104)$$

EXERCÍCIO 25

Em certos trabalhos tem-se usado um potencial intermolecular com $m=18$ e $n=6$. Neste caso qual é a relação entre r_{\min} e σ ?

Resolução

Por aplicação directa da equação (99) obtém-se imediatamente

$$r_{\min} = \left(\frac{18}{6}\right)^{\frac{1}{18-6}} \sigma \quad \text{isto é,} \quad \frac{r_{\min}}{\sigma} = \sqrt[12]{3} .$$

O potencial de Lennard-Jones já não tem hoje o interesse e a utilização que teve durante 30 ou 40 anos depois de ter sido proposto em 1929. Outras formas da função potencial intermolecular mais realistas (e, geralmente, mais complexas) foram entretanto desenvolvidas e testadas face a resultados mais precisos, quer de natureza espectroscópica, quer com origem em medidas das propriedades de transporte dos gases ou em experiências com feixes moleculares. Em todo o caso, o potencial de Lennard-Jones continua a ter interesse como aproximação média, sobretudo se as moléculas intervenientes não forem significativamente dipolares. Para moléculas polares tem-se usado o **potencial de Stockmayer**, função da distância intermolecular, r , e da orientação relativa entre as moléculas (aqui designada pelos ângulos genéricos, $\beta_1, \beta_2, \varphi$)

$$u(r, \omega) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] - \frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \xi(\beta_1, \beta_2, \varphi) , \quad (105)$$

onde $\xi(\beta_1, \beta_2, \varphi)$ é a função que já encontramos anteriormente (*cf.* equação 78). Esta função potencial tem hoje pouca utilidade na descrição rigorosa das propriedades macroscópicas dos fluidos constituídos por moléculas dipolares. Porém, não havendo alternativas mais confiáveis, continua a ter aplicação para a caracterização das propriedades gerais desses sistemas.

De interesse teórico e prático muito relevante continuam a ser os potenciais formalmente mais simples:

- a função **potencial** do modelo **das esferas rígidas**

$$\begin{cases} u(r) = \infty & \text{se } r < \sigma \\ u(r) = 0 & \text{se } r \geq \sigma \end{cases}, \quad e \quad (106)$$

- a função **potencial de fosso rectangular** (“square well”)

$$\begin{cases} u(r) = \infty & \text{se } r < \sigma \\ u(r) = -\varepsilon & \text{se } \lambda\sigma \geq r \geq \sigma \\ u(r) = 0 & \text{se } r > \lambda\sigma \end{cases}, \quad (107)$$

cujo andamento se ilustra na Figura 31.

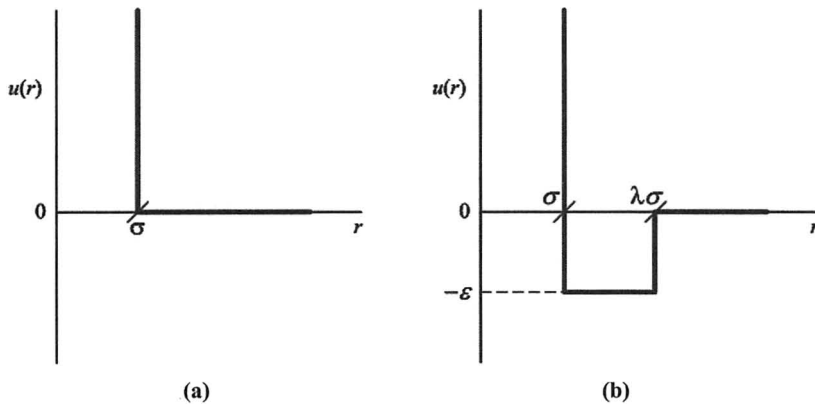


Figura 31 – Modelos simples da função potencial intermolecular:
 (a) modelo do potencial de esferas rígidas; (b) modelo do potencial de fosso rectangular.

Ao longo dos anos tem sido proposta uma grande diversidade de modelos para o potencial intermolecular, com resultados de qualidade e interesse variáveis. No presente contexto não parece relevante que nos detenhamos na análise desses diversos modelos. Convém, no entanto, que examinemos a situação em que a função potencial intermolecular se refere

à interacção entre pares de moléculas de diferente natureza. Seja, então, a interacção entre moléculas da espécie i e moléculas da espécie j. A questão que se põe é a de saber calcular os parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} correspondentes às interacções entre uma molécula da espécie i e uma molécula da espécie j a partir do conhecimento dos parâmetros ϵ_{ii} , σ_{ii} e ϵ_{jj} , σ_{jj} , que caracterizam os potenciais intermoleculares entre pares de moléculas de cada uma das espécies puras. Admite-se que ϵ_{ij} e σ_{ij} ou, pelo menos, valores aproximados destes dois parâmetros, podem ser calculados a partir do conhecimento dos valores homólogos dos componentes puros. As expressões que estabelecem tais relações são conhecidas pela designação de **regras de combinação**. As de uso mais comum são as chamadas regras de Lorentz-Berthelot, em que se admite que o diâmetro de colisão resulta da média aritmética e a profundidade do fosso de potencial resulta da média geométrica:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) / 2 \quad ; \quad (108)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj})^{1/2} \quad . \quad (109)$$

É hoje genericamente aceite que a **regra de Berthelot** sobrestima o valor de ϵ_{ij} , sobretudo se ϵ_{ii} e ϵ_{jj} forem substancialmente diferentes. Por outro lado, a **regra de Lorentz**, embora seja razoavelmente obedecida, tende a subestimar ligeiramente o valor de σ_{ij} . Por estas razões, na prática introduzem-se parâmetros correctivos, k_{ij} e j_{ij} , tais que

$$\sigma_{ij} = (1 + j_{ij}) (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) / 2 \quad (110)$$

$$\epsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj})^{1/2} \quad , \quad (111)$$

onde k_{ij} e j_{ij} , se calculam por ajustamento aos valores experimentais de propriedades macroscópicas criteriosamente seleccionadas. Embora, os valores destes parâmetros dependam, efectivamente, do modelo adoptado para a função potencial e da natureza das substâncias em causa, geralmente observa-se que k_{ij} é cerca de oito a dez vezes superior a j_{ij} . Frequentemente o recurso à utilização de j_{ij} é dispensável, ao contrário do que sucede com

k_{ij} . Têm sido propostas expressões para estimativa dos valores de k_{ij} e de j_{ij} . Por exemplo, Hiza e colaboradores (1970, 1978) propuseram ⁽¹³⁾

$$k_{ij} = 0.17(I_i - I_j)^{1/2} \ln \frac{I_i}{I_j}, \quad (112)$$

e

$$j_{ij} = 0.025(I_i - I_j)^{1/2} \ln \frac{I_i}{I_j}, \quad (113)$$

onde $I_{i,j}$ (em eV) é o potencial de ionização das duas espécies (i e j), com $I_i > I_j$.

EXERCÍCIO 26

Em Mecânica Estatística demonstra-se que o segundo coeficiente de virial pode calcular-se a partir do conhecimento da função potencial intermolecular:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[e^{-u(r)/k_B T} - 1 \right] r^2 dr$$

Determine o segundo coeficiente de virial:

- de um gás de esferas rígidas;
- de um gás cujas interações moleculares possam ser descritas por uma função potencial de fosso rectangular com largura λ .

Resolução:

- Para o sistema molecular de esferas rígidas, o potencial intermolecular é dado pela equação (106). Então, virá:

$$\begin{aligned} B(T) &= -2\pi N_A \int_0^\sigma [0 - 1] r^2 dr - 2\pi N_A \int_\sigma^\infty [e^0 - 1] r^2 dr \\ &= \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A \end{aligned}$$

⁽¹³⁾ M. J. Hiza, A. G. Duncan, *AIChE Journal*, **16** (1970) 733; M. J. Hiza, R. L. Robinson. *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 4768.

Este valor, que é o quádruplo do volume de N_A esferas de diâmetro σ , é independente da temperatura. Por outro lado, pode concluir-se que o segundo coeficiente de virial de um fluido de esferas rígidas é sempre positivo. Valores negativos de B só poderão, pois, resultar das forças atractivas.

b) Se o potencial intermolecular satisfizer a função definida em (107), a largura do fosso de potencial será $(\lambda - 1)r$. Então

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^\sigma [0 - 1] r^2 dr - 2\pi N_A \int_\sigma^{\lambda\sigma} [e^{\varepsilon/k_B T} - 1] r^2 dr \\ - 2\pi N_A \int_{\lambda\sigma}^\infty [e^0 - 1] r^2 dr$$

Donde:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A - \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A (\lambda^3 - 1) (e^{\varepsilon/k_B T} - 1) \\ = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A [1 - (\lambda^3 - 1) (e^{\varepsilon/k_B T} - 1)]$$

É claro que se $\lambda=0$ (*i.e.*, se o fosso de potencial tiver largura nula e, portanto, a função potencial intermolecular se reduzir ao potencial de esferas rígidas) será $\varepsilon=0$ e o resultado identificar-se-á com o da alínea anterior.

20. LIGAÇÕES DE HIDROGÉNIO

Para além das forças atractivas que referimos – electrostáticas, de indução e de dispersão – em certos sistemas encontram-se acções atractivas de tipo diferente: as pontes ou ligações de hidrogénio. Quando existem, correspondem-lhes, por norma, energias significativamente mais fortes do

que as energias associadas às forças de van der Waals. As **ligações de hidrogénio** podem estabelecer-se entre moléculas da mesma espécie ou entre moléculas de espécies diferentes. Sempre que numa molécula exista um átomo de hidrogénio, H, ligado (por ligação covalente) a um átomo A, fortemente electronegativo (oxigénio, azoto ou halogéneo) e na proximidade desse átomo de hidrogénio se observe a vizinhança de átomos electro-negativos, B, pertencentes a outra ou outras moléculas, originar-se-á uma interacção atractiva forte entre B e H, que esquematicamente se representa por:



Geralmente o ângulo da ligação assim formada é maior do que 100° , podendo com frequência atingir os 180° . A energia associada a este tipo de interacção é da ordem de 4 a $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ou seja: é uma ordem de grandeza superior à energia das interacções devidas às forças de van der Waals. A natureza das ligações de hidrogénio é em parte idêntica à das forças intermoleculares atractivas, de que tratámos numa secção anterior, e em parte é de natureza covalente. Devido às pequenas dimensões do átomo de hidrogénio e à forte electronegatividade dos átomos A, o protão do hidrogénio fica relativamente exposto, permitindo a aproximação de B, cujos electrões exteriores podem interagir fortemente com o núcleo do átomo de H. Isto explica que a distância H-----B seja apenas ligeiramente superior à distância A—H, como tem sido experimentalmente observado. As implicações estruturais da formação de ligações de hidrogénio podem ser, e geralmente são, muito importantes, em particular nas fases condensadas (líquidas e sólidas). O mesmo se diz relativamente à solubilidade mútua das substâncias cujas moléculas podem formar ligações de hidrogénio.

Acontece que, devido às elevadas energias envolvidas neste tipo de interacção, a ligação de hidrogénio é geralmente estudada no âmbito da ligação química e não no contexto das forças intermoleculares. Por esta razão não trataremos aqui desse assunto. Diremos, apenas, que os cálculos

de Mecânica Quântica sugerem que a energia de ligação correspondente às pontes de hidrogénio pode ser estimada pela relação⁽¹⁴⁾.

$$\varepsilon_{\text{H}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{6.86 \mu_{\text{AH}} \Delta I_{\text{B}}}{r_{\text{AB}}}, \quad (114)$$

onde μ_{AH} é o momento dipolar (expresso em debye) da ligação AH, ΔI_{B} (em eV) é a diferença entre o potencial de ionização do átomo B e o do gás raro do mesmo período da tabela periódica, e r_{AB} (em Å) é a distância de equilíbrio entre A e B no complexo originado pela ponte de hidrogénio.



Linus Pauling (n. 1901, Portland, USA;
f. 1994, Califórnia, USA)

Obteve o doutoramento em 1925 no Instituto de Tecnologia da Califórnia. Estudou com Sommerfeld em Munique. Foi professor de Química no CalTech desde 1927. Trabalhou em raios-X, mas as suas maiores contribuições situam-se no domínio da mecânica quântica, da teoria da valência e da estrutura molecular. Investigou também a ligação de hidrogénio e propôs um conceito quantitativo de electronegatividade. Numa fase mais avançada dos seus trabalhos dedicou-se à investigação de moléculas com interesse biológico. Foi laureado com o Prémio Nobel da Química em 1954 e com o Prémio Nobel da Paz em 1962. O seu livro *General Chemistry* foi inspirador para muitos estudantes de Química da segunda metade o séc. XX.

⁽¹⁴⁾ L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6921

APÊNDICE 2

Métodos de estimativa de propriedades de transporte

Notação para a Tabela 5.1

M	massa molecular relativa
P_c	pressão crítica, geralmente em atm ou bar
T_c	temperatura crítica, em Kelvin (K)
V_c	volume crítico
x	fracção molar na fase líquida
y	fracção molar na fase gasosa
z_c	factor de compressibilidade crítico ; $z_c = P_c V_c / RT_c$

Letras gregas

γ	factor de orientação no método de Brulé e Starling
ε	profundidade do fosso de potencial ; vem tabelada como ε/k_B (em K)
η	viscosidade dinâmica, (geralmente em micropoise para gases (μP) e centipoise (cP) para líquidos)
ν	viscosidade cinemática, η/ρ , em centistokes (cSt)
ρ	densidade (geralmente em $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ρ_c	densidade crítica
σ	diâmetro de colisão, Å
μ	momento dipolar, debye (D)
ω	factor acêntrico de Pitzer

índices inferiores

c	crítico
i	componente de uma mistura
m	mistura

Tabela 5 – Métodos de estimativa de propriedades de transporte e grandezas necessárias para os cálculos. A referência para estes métodos é a obra fundamental *The Properties of Gases and Liquids*, nas suas 3^a, 4^a e 5^a edições.

5.1. Viscosidade

Condições (P, T , fase)	Método	Grandezas necessárias
Gases a baixa pressão	• Teoria cinética	T, M, σ
	• Chapman e Enskog	$T, M, \sigma, \varepsilon/k_B$
	• Chung <i>et al.</i>	T, M, T_c, V_c, ω e μ
	• Lucas	T, M, T_c, P_c, V_c , e μ
	• Reichenberg	T, M, T_c, P_c , e μ
Os desvios para substâncias polares são da ordem de 2 a 4% enquanto para substâncias não polares são da ordem de 0.5 a 1.5%. O método de Lucas é recomendado.		
Misturas de gases a baixa pressão	• Wilke	$T, (y, \eta, M)_i$
	• Herning e Zipperer	$T, (y, \eta, M)_i$
	• Reichenberg	$T, (y, \eta, M, T_c, \mu)_i$
	• Lucas	$T, (y, M, T_c, P_c, V_c$ e $\mu)_i$
	• Chung <i>et al.</i>	$T, (y, M, T_c, V_c, \omega$ e $\mu)_i$
Os métodos de Wilke, de Herning e Zipperer e de Reichenberg são baseados na teoria cinética dos gases. O método de Reichenberg é recomendado especialmente se houver valores da viscosidade dos componentes puros. Os métodos de Wilke e de Herning e Zipperer são comparativamente mais fáceis de usar e conduzem a estimativas razoáveis da viscosidade. Não existindo valores da viscosidade dos componentes puros tem de se recorrer ao princípio dos estados correspondentes, que fornece estimativas da viscosidade com desvios da ordem de $\pm 5\%$.		
Gases a alta pressão	• Ueyhara e Watson	P, M, T_c, P_c
	• Teoria de Enskog	P, σ, ρ, z
	• Reichenberg	P, M, T_c, P_c, μ e η_0
	• Lucas	P, M, T_c, P_c, V_c , e μ
	• Jossi <i>et al.</i> (gases não polares)	M, T_c, V_c, ρ e η_0
	• Stiel e Thodos (gases polares)	M, T_c, V_c, ρ e η_0
	• Chung <i>et al.</i>	M, T_c, V_c, ω, μ e ρ
	• Brulé e Starling	M, T_c, V_c, γ e ρ
	• TRAPP (Huber) Usa-se como base uma substância de referência, R, (propano)	Se $T < T_c$: $P^\sigma, P^{\sigma R}, \rho^\sigma, \rho^{\sigma R}$ e M Se $T > T_c$: $T_c, T_c^R, z_c, z_c^R, \omega, \omega^R, \rho_c, \rho_c^R$
O gráfico de Ueyhara e Watson permite estimativas rápidas da viscosidade a alta pressão. Os erros inerentes são geralmente elevados. Recomendam-se os métodos de Lucas e de Chung <i>et al.</i> O método TRAPP usa-se para substâncias não polares. Os erros são pequenos, não ultrapassando em regra os 4% excepto na região crítica.		

Viscosidade (Continuação)

Misturas de gases a alta pressão	• Lucas	$T, P, (y, M, T_c, P_c, V_c \text{ e } \mu)_i$
	• Chung <i>et al.</i>	$(y, M, T_c, V_c, \omega \text{ e } \mu)_i$
	• TRAPP (Huber) A viscosidade calcula-se com base numa substância de referência, R, (propano).	Se $T < T_c : (y, P^\sigma, P^{\sigma R}, \rho^\sigma, \rho^{\sigma R}, M)_i \text{ e } \rho_m$ Se $T > T_c : (y, T_c, T_c^R, z_c, z_c^R, \omega, \omega^R, \rho_c, \rho_c^R, M)_i \text{ e } \rho_m$
<p>Os métodos de Lucas e de Chung <i>et al.</i> utilizam a aproximação de um fluido nas regras de mistura. Os desvios obtidos são, geralmente, um pouco maiores que no caso da sua aplicação aos gases puros e densos. Os desvios percentuais são em média da ordem de 8 a 9% para os três métodos. O método TRAPP pode ser estendido à fase líquida.</p>		
Líquidos	• Lewis e Squires	$\eta_k, T_k \text{ e } T$
	• Orrick e Erbar	M, T , contribuição de grupos; se $T_b < 20 \text{ C}$, $\rho = \rho(20 \text{ C})$ se $T_f > 20 \text{ C}$, $\rho = \rho(T_f)$
	• Sastri e Rao	T, P^σ e contribuição de grupos para calcular η_b
	• Przezdziecki e Sridhar (não aplicável a alcoóis)	$T, M, T_f, P_f, V_c, P_c \text{ e } \omega$
	• Sastri	T, T_c, T_b e contribuição de grupos para calcular η_b
	• Chung <i>et al.</i>	$T, M, T_c, V_c, P_c, \omega, \mu \text{ e } \rho$
<p>Resultam, geralmente, desvios elevados. Os métodos de Orrick e Erbar e de Sastri e Rao dão erros mais elevados no caso de compostos orgânicos com apreciável grau de ramificação e não podem ser utilizados para compostos que contenham enxofre. Só podem ser aplicados numa gama de temperatura entre o ponto de fusão e $T_f \approx 0.75$. O método de Sastri e Rao é recomendado para estimar a viscosidade de líquidos a baixa temperatura; os desvios variam de 10 a 15%.</p>		
Misturas de líquidos	• Grunberg e Nissan	x_i, η_i e contribuição de grupos
	• UNIFAC - VISCO (Chevalier <i>et al.</i> ; Gaston-Bonhomme, <i>et al.</i>)	x_i, V_i, η_i, V_m e parâmetros do método UNIFAC
	• Teja e Rice	$(x, M, \eta, T_c, V_c \text{ e } \omega)_i$
	• Lobe Estima a viscosidade cinemática, $\nu = \eta/\rho$.	$[x, V_m, \eta]_i$
<p>Em geral, para todos os métodos descritos os erros são baixos se os componentes são não polares; são de esperar desvios de 5 a 10% ou superiores no caso das misturas de componentes polares.</p>		

Notação para a Tabela 5.2

C_p	capacidade calorífica a pressão constante
C_v	capacidade calorífica a volume constante
k	condutibilidade térmica
M	massa molecular relativa
P_c	pressão crítica, geralmente em atm ou bar
T_c	temperatura crítica, em Kelvin (K)
V_c	volume crítico
x	fracção molar na fase líquida
y	fracção molar na fase gasosa
w	fracção mássica
z_c	factor de compressibilidade crítico ; $z_c = P_c V_c / RT_c$

Letras gregas

ε	profundidade do fosso de potencial ; vem tabelada como ε/k_B (em K)
η	viscosidade dinâmica, (geralmente em micropoise (μP) para gases e centipoise (cP) para líquidos)
ρ	densidade (geralmente em mol·cm ⁻³)
ρ_c	densidade crítica
σ	diâmetro de colisão, Å
μ	momento dipolar, debye (D)
ω	factor acêntrico de Pitzer

índices inferiores

c	crítico
i	componente de uma mistura
m	mistura

índices superiores

°	condições de baixa pressão
R	fluido de referência

5. 2. Condutibilidade térmica

Condições (P , T , fase)	Método	Grandezas necessárias
Gases a baixa pressão (0.1 kPa até 1MPa)	• Teoria cinética	T, M, σ, c_v
	• Chapman e Enskog	$T, M, \sigma, \epsilon/k_B, c_v$
	• Eucken e Eucken modificado	$T, M, \eta, C_{p,m}$
	• Stiel e Thodos	$T, M, \eta, C_{p,m}$
	• Roy e Thodos	T, M, T_c, P_c , e contribuição de grupos
	• Chung <i>et al.</i>	T, M, T_c, η, ω e $C_{v,m}$
	• Ely e Hanley	$T, M, T_c, V_c, z_c, \omega, C_{v,m}$
<p>O método de Eucken subestima k e o de Eucken modificado sobrestima-o. O método de Stiel e Thodos fornece valores intermédios. Estes três métodos prevêm uma diminuição do factor de Eucken com T ao contrário do que é observado experimentalmente. O método de Chung <i>et al.</i> fornece previsões de boa qualidade para substâncias não polares. O método de Roy e Thodos origina geralmente os menores desvios, tendo limitações importantes: (i) não é aplicável a substâncias inorgânicas; (ii) não se conhecem as contribuições de grupos para muitos compostos orgânicos. Recomendam-se os métodos de Chung <i>et al.</i> e o de Roy e Thodos para a estimativa de k de compostos não polares; os erros não excedem, geralmente, 5 a 7 %. Para compostos polares usa-se o método de Roy e Thodos.</p>		
Gases a alta pressão	• Stiel e Thodos	$T, M, T_c, P_c, V_c, V, k_o$
	• TRAPP (Huber) A substância de referência, R, é o propano.	Se $T < T_c$: $P^\sigma, P^{\sigma R}$, $\rho, \rho^\sigma, \rho^{\sigma R}, \omega, \omega^R$ e M Se $T > T_c$: T_c, T_c^R , $z_c, z_c^R, \omega, \omega^R, \rho_c, \rho_c^R$
	• Chung <i>et al.</i>	$T, M, T_c, V_c, V, \omega, \mu, k, C_{v,m}, \eta_o$
	• Ely e Hanley substância de referência: metano.	$T, M, T_c, V_c, z_c, V, \omega, C_{v,m}$
<p>Os métodos referidos só podem ser utilizados para substâncias não polares; os desvios podem ser significativos, de 5 a 12 %. Os métodos de Chung <i>et al.</i>, TRAPP, e de Ely e Hanley podem ser aplicados à fase líquida.</p>		
Misturas de gases a baixa pressão	• Wassiljewa precisa de parâmetros (A_{ij}).	$T, (y, k)_i$ Cálculo de $A_{ij} (M, T_c, P_c, \eta)_i$
	• Chung <i>et al.</i>	$T, (M, T_c, V_c, \omega$ e $C_{v,m})_i$
<p>O método de Chung <i>et al.</i> origina maiores desvios. O método de Wassiljewa é recomendado para substâncias não polares. Os desvios são geralmente inferiores a 3 ou 4%. Para misturas com componentes polares obtêm-se erros superiores a 8 %</p>		

5. 2. Condutibilidade térmica (continuação)

Misturas de gases a alta pressão	• Stiel e Thodos	$T, (M, T_c, P_c, V_c, \omega)_i, V_m, k_{m0}$
	• Chung <i>et al.</i>	$T, (M, T_c, V_c, \omega, \mu, C_{V,m})_i, V_m$
	• Ely e Hanley	$T, (M, T_c, V_c, \omega, C_{V,m})_i$
	• TRAPP A substância de referência, R, é o propano.	Se $T < T_c : P_i^\sigma, P^{\sigma R}, \rho_i, \rho_i^\sigma, \rho^{\sigma R}, \omega_i, \omega^R$ e M_i Se $T > T_c : T_{ci}, T_c^R, z_{ci}, z_c^R, \omega_i, \omega^R, \rho_{ci}, \rho_c^R$
Os desvios expectáveis de k de misturas gasosas a alta pressão é da ordem dos 5 a 7%, para hidrocarbonetos. A aplicação a misturas polares pode conduzir a erros consideráveis. Recomendam-se os métodos de Chung <i>et al.</i> e de Ely e Hanley.		
Líquidos puros	• Latini <i>et al.</i>	T, T_b, T_c, M (e parâmetros)
	• Sastri	T, T_b, T_c, k_b . Sato propôs um método muito simples para a estimativa de k_b , utilizando apenas a massa molecular.
	• Riedel	T, T_b, T_c, M
	• Teja e Rice	T, ω , e $[T_c, V_c, \omega e M]^{R1}$ e $[T_c, V_c, \omega e M]^{R2}$ das substâncias R_1 e R_2
	• Missenard	T, T_b, T_c, M, ρ (273 K), $C_{P,m}$ (273 K), N (número de átomos da molécula)
Para temperaturas inferiores à de ebulição normal os métodos de Latini <i>et al.</i> e de Sastri fornecem estimativas razoáveis. Os desvios raramente ultrapassam 15%. Para temperaturas elevadas os erros são maiores. Para $T_r > 0.8$ podem utilizar-se os métodos de alta pressão referidos para gases. Uma forma alternativa do método de Missenard, recorrendo a T, P, P_c e k_0 pode ser utilizada para estimar o efeito da pressão.		
Misturas de líquidos	• Filipov Para misturas binárias.	$k_1, k_2, w_1, w_2 (k_2 \geq k_1)$
	• Jamieson <i>et al.</i> Para misturas binárias.	$k_1, k_2, w_1, w_2 (k_2 \geq k_1)$
	• Baroncini <i>et al.</i> Para misturas binárias.	$T, T_{c1}, T_{c2}, x_1, x_2$
	• Vredeveld	$(w, k)_i$
	• Li	$(x, V_m, k)_i$
	• Rowley	$(w, M, k)_i$, parâmetros de interação G_{ij} , do modelo NRTL.
Todos os métodos apresentados necessitam do conhecimento da condutibilidade térmica dos componentes puros, que pode ser estimada. Em geral conseguem prever o valor de k com desvios que não ultrapassam 5%.		

Notação para a Tabela 5.3

a	actividade
D_{12}	coeficiente de difusão de 1 em 2
H	entalpia
M	massa molecular relativa
Par	parácor
P_c	pressão crítica, geralmente em atm ou bar
r	raio da molécula de soluto suposta esférica
T_c	temperatura crítica, em Kelvin (K)
V_c	volume crítico
w	fracção mássica
x	fracção molar na fase líquida
y	fracção molar na fase gasosa
z_c	factor de compressibilidade crítico ; $z_c = P_c V_c / RT_c$

Letras gregas

ε	profundidade do fosso de potencial ; vem tabelada como ε/k_B (em K)
η	viscosidade dinâmica, (geralmente em micropoise (μP) para gases e em centipoise (cP) para líquidos)
ρ	densidade (geralmente em $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ρ_c	densidade crítica
σ	diâmetro de colisão, Å
μ	momento dipolar, debye (D)
ω	factor acêntrico de Pitzer

índices inferiores

b	à temperatura de ebulição normal
c	crítico
i	componente de uma mistura
m	mistura

índices superiores

°	a baixa pressão, ou a baixa concentração do soluto
---	--

5.3. Coeficiente de difusão

Condições (P, T)	Método	Grandezas necessárias
Gases a baixa pressão	• Teoria cinética	T, P, M, σ
	• Chapman e Enskog	$T, (M, \sigma, \varepsilon/k_B)_i$
	• Brokaw	$T, (T_b, M, \sigma, \varepsilon/k_B, V_b)_i$
	• Fuller, Schettler, Giddings	T, P, M_1, M_2
	• Wilke e Lee	$T, P, (M, V_b, T_b)_i$
Os métodos sugeridos originam erros apreciáveis. Recomenda-se o método de Fuller <i>et al.</i> Para sistemas com componentes polares sugere-se o método de Brokaw.		
Gases a alta pressão	• Riazi e Whitson	$\rho^0, \rho(P, T), D_{12}^0, \eta^0, \eta(P, T)$
	• He e Hu	$(P_c, \omega, y)_i$ $T, M_1, M_2, V_{c2}, V_{b2}, T_{c2}$
	• Mathu e Thodos	$T, \rho(P, T), (M, T_c, V_c, z_c, y)_i$
É de esperar que os métodos sugeridos conduzam a desvios elevados (de 10 a 20%). O método de He e Hu aplica-se à difusão em fluidos supercríticos.		
Líquidos (Baixa concentração de soluto, D_{12}^0)	• Bird, Gainer e Metzner	T, η_2, r_i
	• Scheibel	$T, V_{b1}, V_{b2}, \eta_2$
	• Wilke e Chang	$T, M_2, V_{b1}, \eta_2, \phi$
	• Tyn e Calus	$T, M_2, (V_b, \text{Par})_i$
	• Hayduk e Minhas	T, M_2, V_{b1}
	• Nakanishi	$T, V_1(298 \text{ K}), V_2(298 \text{ K}),$ parâmetros
	• Reddy e Doraiswamy	$T, M_2, V_{b1}, V_{b2}, \eta_2$
	• Lusi e Ratcliff	$T, V_{b1}, V_{b2}, \eta_2$
	• King, Hsueh e Mao	$T, V_{b1}, V_{b2}, \eta_2, \Delta_1^g H_{b1}, \Delta_1^g H_{b2}$
	• Hayduk e Laudie	η_{H20}, V_{b1}
(Concentrações elevadas de soluto, D_{12})	• Sanchez e Clifton	$D_{12}^0, D_{21}^0, x_1, m,$ $\alpha = (\partial \ln a_1 / \partial \ln a_2)$
	• Leffler e Cullinan	$D_{12}^0, D_{21}^0, x_1, \alpha, \eta_1, \eta_2,$
	• Hsu e Chen	$D_{12}^0, D_{21}^0, x_1,$ parâmetros UNIFAC
	• Tyn	$T, T_1, D_{12}^0(T_1), T_{c2}, n$ (parâmetro dependente de $\Delta_1^g H_{b2}$)
Misturas de líquidos	• Perkins e Geankoplis	$\eta_m, (x_1, D_{Ai}^0, \eta_i)_{i \neq 1}$
	• Perkins e Geankoplis	$T, (\phi M), x_1, \eta_m, V_{b1}$
O desvio médio menor corresponde ao método de Tyn e Calus (9%) e o máximo ao de Wilke e Chang (17%).		

(Página deixada propositadamente em branco)

APÊNDICE 3

Tabelas de propriedades de substâncias simples

Tabela 6 – Propriedades moleculares de substâncias simples:
 α - polarizabilidade; I - potencial de ionização;
 μ - momento dipolar; θ - momento quadrupolar.
 (Valores de diversas proveniências).

Substância	$\alpha / (\text{\AA})^3$	I / eV	μ / D	$\theta / (\text{u.e. cm}^2)$
H ₂	0.7900	15.4	0	0.637
He	0.2036	24.5	0	0
Ne	0.3925	21.5	0	0
Ar	1.59	15.9	0	0
Kr	2.36	13.9	0	0
Xe	3.94	12.1	0	0
N ₂	1.73	15.5	0	-3.51
O ₂	1.57	12.1	0	-0.40
F ₂	1.25	16.5	0	1.50
Cl ₂	4.50	13.2	0	6.14
CO	1.93	14.1	0.112	-2.50
CO ₂	2.65	13.8	0	-4.30
NO	1.695	9.25	0.158	-1.8
N ₂ O	3.00	12.9	0.161	-3.51
SO ₂	3.72	12.3	1.63	4.4
H ₂ S	3.78	10.5	0.974	
SF ₆	6.21	19.3	0	0
H ₂ O	1.47	12.6	1.855	0.86
HF	2.46	16.4	1.91	2.6
HCl	2.561	12.8	1.08	3.8
HBr	3.492	12.0	0.788	4
HI	5.199	10.4	0.382	6
CH ₄	2.70	13.2	0	0
C ₂ H ₂	3.33	11.4	0	3.0
C ₂ H ₄	4.26	10.6	0	2.00
C ₂ H ₆	4.47	11.7	0	1.20
CF ₄	3.85	17.8	0	0
C ₆ H ₆	10.32	9.25	0	-8.69
NH ₃	2.26	10.5	1.47	-1
PH ₃	2.145	10.0	0.55	

Tabela 7 – Parâmetros da função potencial intermolecular de substâncias simples: ϵ - profundidade do fosso de potencial; σ - diâmetro de colisão^(a).

Substância	$(\epsilon/k_B)/K$	σ / nm
He	10.41	0.2602
Ne	44.0	0.275
Ar	141.6	0.3350
Kr	199.8	0.3581
Xe	281.0	0.3790
N ₂	104.2	0.3632
O ₂	126.3	0.3382
CO ₂	245.3	0.3762
N ₂ O	266.8	0.3703
SF ₆	207.7	0.5252
CH ₄	161.3	0.3721
C ₂ H ₄	244.3	0.4070
C ₂ H ₆	241.9	0.4371
C ₃ H ₈	268.5	0.4992
n-C ₄ H ₁₀	285.6	0.5526
i-C ₄ H ₁₀	260.9	0.5629
CF ₄	156.5	0.4478

^(a) Valores recomendados por M. Rigby *et al.*, com vista ao cálculo de propriedades de transporte

NB – Encontram-se na literatura valores de ϵ e σ muito díspares, uma vez que estes parâmetros dependem do modelo adoptado para a função potencial intermolecular e da natureza dos dados experimentais que serviram para o seu cálculo

Tabela 8 – Propriedades macroscópicas de substâncias simples:

M - massa molecular relativa; T_f - temperatura de fusão;
 T_b - temperatura de ebulição normal; T_c - temperatura crítica;
 P_c - pressão crítica; ω - factor acêntrico.
 (Valores de diversas proveniências).

Substância	M	T_f /K	T_b /K	T_c /K	P_c /kPa	V_c ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	ω
H ₂	2.016	13.56	20.38	33.25	1297	65.03	-0.216
He	4.003	2.15	4.30	5.189	227	57.35	-0.390
Ne	20.180	24.56	27.07	44.40	2756	41.69	-0.016
Ar	39.948	83.806	87.29	150.66	4860	74.95	0.001
Kr	83.800	115.79	119.74	209.37	5502	91.19	0.005
Xe	131.290	161.39	165.01	289.74	58.40	118.28	0.008
N ₂	28.014	63.14	77.356	126.2	3400	89.21	0.039
O ₂	31.999	54.39	90.196	154.595	5043	73.39	0.025
F ₂	37.997	53.48	84.95	144.31	5215	66.20	0.054
Cl ₂	70.905	172.19	239.12	417.00	7700	123.74	0.073
CO	28.010	68.16	81.64	132.85	3494	93.06	0.053
CO ₂	44.010	216.59	-	304.21	7382.5	94.43	0.239
NO	30.006	109.51	121.38	180.0	6485	57.70	0.582
N ₂ O	44.013	182.33	184.67	309.57	7245	97.37	0.165
SO ₂	64.065	197.67	263.13	430.65	7884	122.03	0.251
H ₂ S	34.082	187.62	212.81	373.3	8970	98.50	0.109
SF ₆	146.056	222.45	209.25	318.7	3759	198.45	0.286
H ₂ O	18.015	273.15	373.124	647.10	22064	55.95	0.328
HF	20.006	189.58	292.68	461.0	6485	69.00	0.372
HCl	36.461	159.06	188.07	324.68	8256	81.00	0.12
HBr	80.912	186.34	206.46	363.2	8552	100.0	0.069
HI	127.912	222.38	237.57	424.0	8309	132.70	0.038
CH ₄	16.043	90.70	111.667	190.567	4595	98.92	0.012
C ₂ H ₂	26.038	192.35	188.40	308.33	6139	112.72	0.189
C ₂ H ₄	28.054	104.0	169.364	282.344	5041	129.0	0.089
C ₂ H ₆	30.070	90.36	184.56	305.32	4871	147.06	0.099
CF ₄	88.005	89.55	145.11	227.6	3739	140.0	0.177
C ₆ H ₆	78.114	278.68	353.22	562.12	4898	259.0	0.212
NH ₃	17.031	195.49	239.72	405.5	11352	72.47	0.257
CH ₃ F	34.033	130.86	194.86	317.4	5870	113.30	0.187
CH ₃ Cl	50.488	175.44	248.95	416.25	6679	139.0	0.153

Bibliografia complementar

(Página deixada propositadamente em branco)

O primeiro objectivo desta publicação é, como se disse, o de fornecer um elemento de apoio ao curso de Termodinâmica e Propriedades Termofísicas que vimos leccionando aos alunos da licenciatura em Engenharia Química há cerca de vinte anos. Tratando-se de uma obra que tem raiz em lições organizadas para um curso específico, a apresentação dos assuntos não pode deixar de estar ligada à envolvente dessas disciplinas na orgânica da licenciatura dependendo, naturalmente, dos critérios de selecção de matérias e da própria formação dos autores. Resulta, portanto, da experiência pessoal e de pontos de vista que se foram consolidando ao longo de anos. Por estas razões, o conteúdo e o discurso que aqui se registam incorporam em si conhecimento destilado da leitura, da intervenção científica e das preocupações pedagógicas dos autores. Não é, pois, de estranhar que na apresentação destas lições se tenha dispensado a enumeração exaustiva de bibliografia especializada, cujo resultado global se considera, assim o esperamos, traduzido neste nosso trabalho. Em todo o caso, indica-se um conjunto de referências bibliográficas adicionais de eventual utilidade para o leitor mais interessado, como ponto de partida para o universo da abundante literatura da especialidade.

- (i) Livros de Química - Física e/ou de Termodinâmica (com bons capítulos sobre as Partes I e II)
- P. Atkins, L. Jones, *Chemical principles*, 2nd ed., Freeman, New York, 2002
 - R. Chang, *Physical chemistry*, University Science Books, Sausalito, 2000
 - D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical chemistry*, University Science Books, Sausalito, 1997
 - M. W. Zemansky, R. H. Dittman, *Heat and thermodynamics*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1997
 - G. Castellan, *Physical chemistry*, Addison-Wesley, New York, 1983
 - V. Fried, U. Blukis, H. Hameka, *Physical chemistry*, Collier-Mac-Millan, New York, 1977
- (ii) Monografias sobre teoria cinética dos gases
- W. Kauzmann, *Kinetic theory of gases*, Benjamin, New York, 1966
 - N. G. Parsonage, *The gaseous state*, Pergamon, London, 1966
 - J. S. Rowlinson, *The perfect gas*, Pergamon, London, 1963
- (iii) Monografias sobre forças intermoleculares
- M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, G. C. Maitland, *The forces between molecules*, Clarendon, Oxford, 1986
 - G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, *Intermolecular forces*, Clarendon, Oxford, 1981

(iv) Métodos de estimativa

- B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001
- R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The properties of gases and liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987
- R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1977
- R. C. Reid, T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1966
- R. C. Reid, T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York, 1958
- A. Bondi, *Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses*, J. Wiley, New York, 1968
- S. Bretsznajder, *Prediction of transport and other physical properties of fluids*, Pergamon, New York, 1971

(v) Livros avançados

- J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, J. Wiley, New York, 1954
- C. G. Gray, K. E. Gubbins, *Theory of molecular fluids*, Vol 1, Clarendon Press, Oxford, 1984
- S. Chapman, T. G. Cowling, *The mathematical theory of nonuniform gases*, Cambridge University Press, New York, 1961
- C. S. Wang Chang, J. E. Uhlenbeck, *Transport phenomena in polyatomic gases*, Michigan Eng. Res. Report, Ann Arbor, 1951
- J. Millat, J. H. Dymond, C. A. Nieto de Castro, *Transport properties of fluids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996
- E. I. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984

(vi) Métodos experimentais

- *Measurement of the transport properties of fluids*, W. A. Wakeham, A. Nagashima, J. V. Sengers (Editors), Blackwell, Oxford, 1991

(vii) Tabelas de propriedades

- N.B. Vargaftik, *Tables of the thermophysical properties of liquids and gases*, 2nd ed., Hemisphere, Washington, 1975
- *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D. R. Lide (Editor), 76th ed., CRC Press, Boca Raton, 1995
- R. H. Perry, D. W. Green, *Perry's chemical engineers' handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1998
- G. W. C. Kaye, T. H. Laby, *Tables of physical and chemical constants*, 15th ed., Longman, London, 1986

Índice alfabético

(Página deixada propositadamente em branco)

A

Aproximação de Born e Oppenheimer – 131
 área de colisão – 45

B

Bernoulli, D. – 12, 14, 15
 Boltzmann, L. – 14, 26, 42
 Boyle, lei de – 17
 Boyle, R. – 12

C

Célula de Knudsen – 58
 Chapman, S. – 14, 73, 75,
 choque molecular – 54
 Clausius, R. – 14, 19, 26, 40
 coeficiente de autodifusão (eq. 60) – 115
 coeficiente de difusão – 66, 113
 gases (Tabela) – 120
 gás a baixa pressão (eq. 59) – 115
 líquidos – 119
 líquidos (Tabela) – 121
 coeficiente de difusão mútua
 (eq. 63) – 118
 colisões entre moléculas – 44
 condutibilidade térmica – 66, 94
 gases (Tabela) – 101
 gás a baixa pressão (eq. 53) – 97
 líquidos (Tabela) – 102
 variação com a temperatura – 100
 constante de Avogadro – 19
 constante de Boltzmann – 20
 constante de Planck – 148
 convenção de sinal – 131
 correcção de Axilrod e Teller
 (eq. 94) – 151
 correlação de Eucken (eq. 55) – 99

D

Debye, P. – 128, 135
 densidade molecular numérica – 20
 diâmetro de colisão – 119
 dipolo – 137
 distribuição da energia
 cinética molecular – 40
 distribuição das
 velocidades moleculares – 25

E

Efusão – 55, 58
 energia cinética translacional média – 23
 energia de indução dipolo-molécula
 (eq. 86) – 146
 energia de indução dipolo-dipolo
 (eq. 87) – 146
 energia dipolo-dipolo (eq. 79) – 141
 energia dipolo-quadrupolo (eq. 80) – 142
 energia de dispersão (eq. 89) – 147
 energia de interacção
 dipolo-dipolo – 142
 dipolo-quadrupolo – 142
 quadrupolo-quadrupolo – 142
 energia da ligação de hidrogénio
 (eq. 114) – 162
 energia potencial intermolecular – 130
 energia quadrupolo-quadrupolo
 (eq. 81) – 142
 Enskog, D. – 14, 73, 75,
 equação de estado do gás perfeito – 20
 equação geral das propriedades de
 transporte (eq. 42) – 65
 equação de Stokes-Einstein (eq. 65) – 122
 espaço das fases – 43
 estados correspondentes – 81
 Eucken, A. – 98, 100

F

Factor de Boltzmann – 142
 factor de Eucken – 97, 100
 factor de Eucken modificado – 98
 Fick, A. – 64
 fluidos densos – 14
 fluxo – 66
 forças atractivas – 135, 149
 forças de dispersão – 135, 147
 forças electrostáticas – 135, 138
 forças de indução – 135, 144
 forças intermoleculares – 129
 forças de *overlap* – 133
 forças repulsivas – 133
 forças de sobreposição – 133
 forças de van der Waals – 135
 fórmula de Andrade (eq. 47) – 78, 79
 fosso de potencial – 131

Fourier, J-J – 64
frequência de colisões – 45, 46, 47
função de distribuição – 25
função de partição – 43

G
Gases diluídos – 14
Graham, T. – 61

H
Hipótese do gás unidimensional – 15

I
Integral de colisão – 74, 119
interacção entre dipolos (fig. 25) – 139

L
Lei da distribuição das velocidades
[Maxwell (eq. 13 e 18)] – 31, 33
lei da distribuição de
Boltzmann (eq. 26) – 42
lei de Boyle – 17
lei de distribuição de
Maxwell-Boltzmann – 43
lei de Fick – 66
lei de Fourier – 66
lei de Graham – 58
lei de Newton – 66
ligações de hidrogénio – 160-161
livre percurso médio – 49
London, F. – 128, 147

M
Massa reduzida – 46
Maxwell, J. C. – 14, 26, 27, 40
métodos de estimativa de coeficientes
de difusão – 170-171
da condutibilidade térmica – 167-169
da viscosidade – 164-166
modelo de Drude – 147
modelo do gás perfeito – 15
modelos da função potencial – 153
momento dipolar – 136, 150
momento dipolar induzido (eq. 82) – 144
momento quadrupolar – 136
multiplicadores de Lagrange – 30

N
Newton, I. – 12

O
Octopolo – 137

P
Parâmetro de colisão – 54
parâmetros da função potencial
(Tabela 7) – 175
Pauling, L. – 162
permitividade do vácuo – 138
polarizabilidade – 144
potencial de esferas rígidas
(eq. 106) – 157
potencial de ionização – 148
potencial intermolecular
atractivo (eq. 93) – 149
potencial de Lennard-Jones
(eq. 102 e Fig. 30) – 154, 155
potencial de Mie (eq. 97) – 153
potencial rectangular (eq. 107) – 157
potencial de Stockmayer – 156
pressão de sublimação – 58
princípio da equipartição
da energia – 38, 40
probabilidade – 25
propriedades macroscópicas de
substâncias simples (Tabela 8) – 176
propriedades moleculares de
substâncias simples (Tabela 6) – 174
propriedades termodinâmicas – 13
propriedades termofísicas – 13
propriedades de transporte – 13, 65

Q
Quadrupolo – 137

R
Relação entre velocidades
moleculares (eq. 22) – 36
relação entre $\langle c_{ii} \rangle$ e $\langle c_i \rangle$ (eq. 35) – 48
relação entre k , η e C_V (eq. 54) – 97
regras de combinação – 158
regra de Berthelot (eq. 109) – 158
regra de Lorentz (eq. 108) – 158

S

Secção eficaz de colisão – 54
segundo coeficiente de virial – 159
Stokes, G. – 64

T

Teorema de Koenig – 46
termo do triplo dipolo (eq. 94) – 151

U

Unidades SI – 66
Uyehara e Watson – 82, 83

V

Valor médio da propriedade X – 27
van der Waals, J. – 14, 128
velocidade do som – 23
velocidade mais provável – 34
velocidade molecular média – 36
velocidade quadrática média – 18, 23
velocidade relativa média – 48
viscosidade – 66
 crítica – 81
 de fluidos densos – 13
 de gases (Tabela) – 85
 de gases a baixa pressão
 (eq. 44) – 69, 74
 de líquidos (Tabela) – 86
 variação com a composição – 88
 variação com a pressão – 80
 variação com a temperatura – 78
volume de colisão – 45, 54

Série

Ensino

•

Coimbra
Imprensa da Universidade

2005