

Coeficientes de Transporte Segundo a Teoria Cinética dos Gases

Transport Coefficients According to the Kinetic Theory of Gases

G. M. Kremer

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná

Caixa Postal 19081, 81531-990, Curitiba

Trabalho recebido em 15 de agosto de 1995

Fez-se um estudo das expressões obtidas através da teoria cinética elementar e das baseadas na equação de Boltzmann, para os coeficientes de transporte de viscosidade, condutividade térmica e auto-difusão para gases monoatômicos ideais.

Abstract

The expressions for the transport coefficients of viscosity, thermal conductivity and selfdiffusion for monatomic gases, that are obtained from the elementary kinetic theory and those that are based on the Boltzmann equation are studied.

I. Introdução

A teoria cinética dos gases tem por objetivo descrever as propriedades macroscópicas de um gás através de grandezas microscópicas que estão associadas às partículas que constituem o gás. A teoria atômica da matéria teve seu início na Grécia antiga com Demócrito (460-370 A.C.) e Epicuro (341-270 A.C.), sendo mais tarde expressa na forma de versos pelo poeta romano Lucrécio (99-55 A.C.). A teoria conhecida hoje em dia como teoria cinética elementar teve como seus fundadores: D. Bernoulli (1700-1782), J. Herapath (1790-1868), J. J. Waterston (1811-1883), J. P. Joule (1818-1889), A. K. Krönig (1822-1879), R. Clausius (1822-1888) e J. C. Maxwell (1831-1879) (vide [1], [2]).

A teoria cinética considera os gases constituídos de um número muito grande de partículas, que na maior parte do tempo se movem independentemente através do volume que as contém. O movimento livre é brevemente interrompido quando uma partícula se choca com as paredes do recipiente ou com outras partículas. Se a energia potencial de interação entre as partículas puder ser desprezada em comparação com a sua energia cinética, diz-se ser o gás ideal ou rarefeito e, em caso

contrário, gás real ou denso.

Para se ter uma idéia das dimensões características válidas para um gás ideal, iremos supor suas partículas como esferas rígidas de diâmetro a . Como um mol de um gás ideal, a uma temperatura de 273 K e pressão de 1 atm (101.325 Pa), ocupa um volume de $2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ e tem um número de partículas igual ao número de Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23}/\text{mol}$, o número de partículas em 1 m^3 é da ordem de $2,68 \times 10^{25}$ partículas. Se imaginarmos o volume molar dividido em células cúbicas, com uma partícula por célula, o volume de cada célula será aproximadamente de $3,72 \times 10^{-26} \text{ m}^3$, o que resulta num comprimento de aresta igual a $3,34 \times 10^{-9} \text{ m}$. Portanto, podemos dizer que a distância média entre as partículas d , é da ordem do comprimento de uma aresta, isto é, $d \approx 3,34 \times 10^{-9} \text{ m}$.

Uma relação importante entre uma grandeza microscópica (velocidade média quadrática de uma partícula do gás u) e uma grandeza macroscópica (temperatura do gás T) é fornecida pelo princípio da equipartição da energia que nos diz: em equilíbrio, a cada grau de liberdade está associado uma energia média de $\frac{1}{2}kT$ por partícula ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann). Para um gás monoatômico onde

só existem 3 graus de liberdade translacionais temos:

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT \quad (1)$$

Na equação acima m é a massa da partícula, v a sua velocidade e $\langle \rangle$ denota a média sobre todas as velocidades. Se fizermos $u^2 = \langle v^2 \rangle$ temos a relação entre a velocidade média quadrática u e a temperatura do gás T :

$$u = \sqrt{3 \frac{k}{m} T} \quad (2)$$

Considere agora uma partícula teste que se move com uma velocidade média quadrática u numa região onde a densidade do número de partículas é n . Pode-se concluir então que, por unidade de tempo, a partícula teste colide com todas as partículas, cujos centros estão dentro do cilindro de base πa^2 e altura u (vide figura 1). Conseqüentemente, a frequência de colisão ν , é dada por

$$\nu = n\pi a^2 u, \quad (3)$$

enquanto que o tempo médio entre duas colisões τ , que é o inverso da frequência de colisão, por

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{n\pi a^2 u}. \quad (4)$$

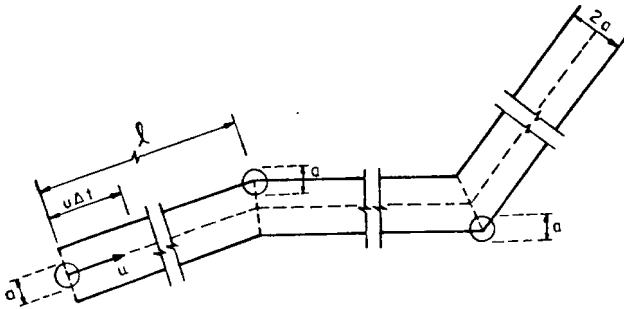


Figura 1. Cilindro gerado pela partícula teste.

Define-se o livre caminho médio l como sendo a distância média percorrida por uma partícula entre duas colisões, portanto

$$l = u\tau = \frac{1}{n\pi a^2}. \quad (5)$$

Uma outra quantidade importante na teoria cinética é o fluxo de partículas ϕ definido como o número de partículas N que atravessam uma área unitária ΔA por unidade de tempo Δt . Em equilíbrio $\frac{1}{6}$ das partículas de um gás se movem segundo um dos 6 sentidos de um

sistema cartesiano de coordenadas. Portanto o fluxo das partículas com velocidade u é dado por:

$$\phi = \frac{1}{6} \frac{N}{\Delta A \Delta t} = \frac{1}{6} \frac{Nu}{\Delta A \Delta t} = \frac{1}{6} nu \quad (6)$$

onde n é a densidade do número de partículas.

II. Coeficiente de Viscosidade

um escoamento de cisalhamento simples um fluido é confinado entre duas placas paralelas e supõe-se uma perfeita aderência do fluido a estas placas. A placa inferior em $z = 0$ está em repouso enquanto a superior em $z = L$ se move com uma velocidade constante V . Nestas condições a velocidade do fluido é dada por

$$\mathbf{v} = (0, v_y(z), 0) \quad (7)$$

e o perfil de velocidades é linear (vide figura 2).

Considere uma superfície imaginária situada a uma distância z da placa inferior. A transferência da quantidade de movimento das partículas através da superfície em z é proveniente da diferença das quantidades de movimento das partículas situadas abaixo e acima desta superfície. Como as partículas percorrem uma distância l , antes de colidirem, que é igual ao livre caminho médio, a diferença da quantidade de movimento devido às partículas abaixo e acima da superfície é

$$I = mv_y(z-l) - mv_y(z+l) \approx -2m \frac{dv_y}{dz} l. \quad (8)$$

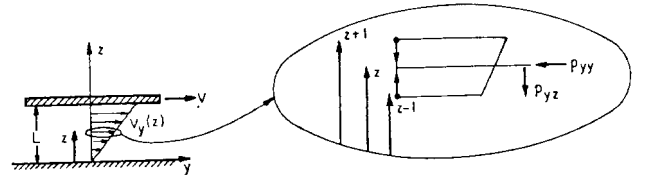


Figura 2. Perfil da velocidade num escoamento de cisalhamento simples.

Na equação acima utilizamos o seguinte desenvolvimento em série de Taylor para as velocidades

$$v_y(z \pm l) \approx v_y(z) \pm \frac{dv_y}{dz} l, \quad (9)$$

desprezando termos de ordem superior. A transferência da quantidade de movimento devido a todas as partículas situadas abaixo e acima da superfície é

obtida através do produto de I pelo fluxo de partículas ϕ (equação (6))

$$p_{yz} = -\frac{1}{3}nmlu\frac{dv_y}{dz} \quad (10)$$

p_{yz} representa uma quantidade de movimento por unidade de área e por unidade de tempo, portanto uma pressão. Esta pressão atua paralelamente a z numa superfície normal a y , conseqüentemente é a componente p_{yz} do tensor pressão.

A equação (10) expressa a proporcionalidade entre o tensor pressão e o gradiente de velocidade. Um fluido que obedece esta equação é denominado de fluido Newtoniano. Em teoria cinética esta relação é também conhecida como lei de Navier-Stokes. O coeficiente de proporcionalidade é denominado de coeficiente de viscosidade de cisalhamento μ , portanto

$$p_{yz} = -\mu\frac{dv_y}{dz} \quad \text{com} \quad \mu = \frac{nmlu}{3}. \quad (11)$$

De acordo com as equações (2), (5) e (11)₂ podemos escrever o coeficiente de viscosidade de cisalhamento como:

$$\mu = \frac{1}{\pi a^2} \sqrt{\frac{mkT}{3}} \quad (12)$$

Segue da equação acima que o coeficiente de viscosidade de cisalhamento não depende da densidade do gás e é proporcional a $T^{\frac{1}{2}}$. Esta conclusão é devida a Maxwell [3]: *A remarkable result here presented to us in equation (24), (aqui equação (12)) is that if this explanation of gaseous friction be true, the coefficient of friction is independent of the density. Such a consequence of a mathematical theory is very startling, and the only experiment I have met with on the subject does not seem to confirm it. We must next compare our theory with what is known of the diffusion of gases, and the conduction of heat through a gas.* Neste ponto frizamos que a viscosidade é devida a um transporte da quantidade de movimento. O coeficiente de viscosidade de cisalhamento tem dimensão de Pa s = N s/m².

Podemos determinar agora as dimensões características de gases monoatômicos. Para tanto, considere um gás de argônio a uma temperatura de 273K, com uma densidade de número de partículas $n = 2,68 \times 10^{25}$ partículas/m³, cujas partículas tem massa $m = 6,63 \times 10^{-26}$ kg, sendo seu coeficiente de viscosidade da ordem de $\mu = 21,08 \times 10^{-6}$ Pa s (vide Kestin et

al. [4]). Nestas condições podemos calcular o diâmetro a de uma partícula, o seu livre caminho médio l , a sua velocidade quadrática média u e o tempo entre duas colisões τ , através das equações (12), (5), (2) e (4), obtendo:

$$\begin{cases} a = 3,71 \times 10^{-10} \text{m}, & l = 8,63 \times 10^{-8} \text{m}, \\ u = 413 \text{m/s} & \tau = 2,09 \times 10^{-10} \text{s}. \end{cases} \quad (13)$$

Com base nos dados acima concluímos que o livre caminho médio é da ordem de 233 vezes o diâmetro da partícula e que a freqüência de colisão é da ordem de $4,8 \times 10^9$ colisões por segundo!

Os fundamentos da teoria cinética moderna foram estabelecidos por Maxwell [5] em 1866. Neste trabalho Maxwell derivou uma equação geral de transporte para uma grandeza macroscópica qualquer, definida em função de uma média de uma grandeza microscópica associada às partículas do gás. Esta equação geral de transporte relaciona a taxa de mudança temporal da grandeza macroscópica com o movimento das partículas, a colisão entre elas e a ação de forças externas sobre as partículas. Embora a teoria fosse geral, Maxwell só conseguiu determinar o coeficiente de viscosidade ao admitir que as partículas se repeliam segundo uma força inversamente proporcional à quinta potência da distância entre elas. Partículas que obedecem a este tipo de força de interação são denominadas hoje em dia de *partículas maxwellianas*. O coeficiente de viscosidade obtido por Maxwell foi:

$$\mu = \frac{kT}{3\pi} \left(\frac{2m}{\kappa} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{A_2(5)}, \quad (14)$$

onde $A_2(5) \approx 0,436$ e κ é a constante de proporcionalidade da força de interação. A constante κ pode ser calculada através do conhecimento do valor do coeficiente de viscosidade. Adotando o valor acima obtemos que $\kappa = 2,51 \times 10^{-58}$ N m⁵. É importante notar que o coeficiente de viscosidade para partículas maxwellianas é proporcional à temperatura. Segundo Maxwell [5]: *Hence μ varies as the absolute temperature, and is independent of the density. This result is confirmed by the experiments of Mr Graham on the Transpiration of Gases, and by my own experiments on the Viscosity or Internal Friction of Air and other Gases. The result that the viscosity is independent of the density, follows from*

the Dynamical Theory of Gases, whatever be the law of force between the molecules. It was deduced by myself from the hypothesis of hard elastic molecules, and M. O. E. Meyer has given a more complete investigation on the same hypothesis. The experimental result, that the viscosity is proportional to the absolute temperature, require us to abandon this hypothesis, which would make it vary as the square root of the absolute temperature, and to adopt the hypothesis of a repulsive force inversely as the fifth power of the distance between the molecules, which is the only law of force which gives the observed result.

A teoria cinética dos gases teve um novo impulso em 1872 quando L. Boltzmann (1844-1906) propôs uma equação de evolução para a função de distribuição das velocidades das partículas na forma de uma equação integro-diferencial. Uma vez conhecida a função de distribuição das velocidades a partir da equação de Boltzmann, o coeficiente de viscosidade poderia ser facilmente calculado. Porém, a determinação da função de distribuição das velocidades não era uma tarefa fácil, e somente em 1916 e 1917 S. Chapman (1888-1970) e D. Enskog (1884-1947) conseguiram calcular, independentemente um do outro e por meio de métodos diferentes, o coeficiente de viscosidade para gases cujas partículas obedecem a qualquer tipo de força central de interação.

A partir da década de 1920 os resultados experimentais dos coeficientes de viscosidade de gases serviram para a determinação de modelos mais realistas para a força de interação entre as partículas. Um dos modelos mais usados na literatura foi proposto por J. E. Lennard-Jones (1894-1954) no final da década de 1930. Neste modelo a força de interação entre as partículas é constituída de uma força de repulsão proporcional à sétima potência da distância entre as partículas e de uma força de atração proporcional à décima terceira potência da distância entre as partículas.

A figura 3 mostra o gráfico do coeficiente de viscosidade em função da temperatura para um gás de argônio. Os círculos representam os valores recomendados por Kestin et al. [4], e que se baseiam em dados experimentais e valores teóricos. Nesta figura estão também representadas as curvas que são obtidas através da teoria cinética para esferas rígidas (equação

(12)), partículas maxwellianas (equação (14)) e força de Lennard-Jones [6]. Verifica-se da figura que os resultados para esferas rígidas não são bons quando comparados com os valores de Kestin et al., porém as partículas maxwellianas tem uma boa concordância para baixas temperaturas (até 300K), enquanto que para a força de Lennard-Jones a concordância é muito boa.

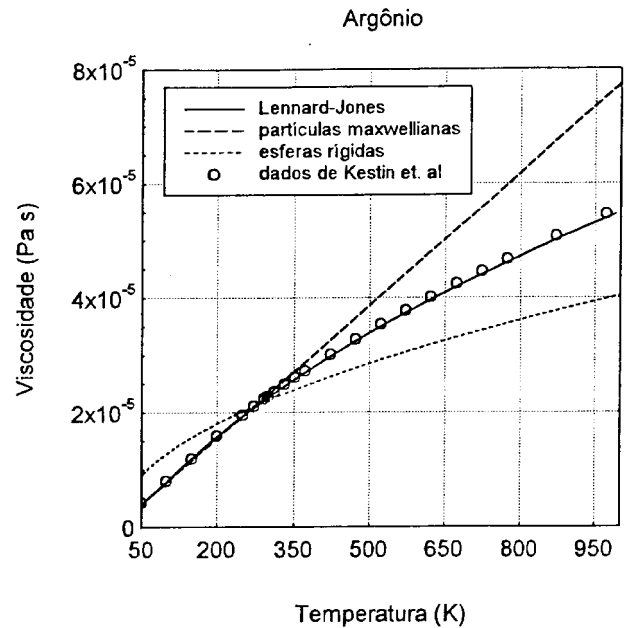


Figura 3. Coeficiente de viscosidade em função da temperatura.

III. Coeficiente de Condutividade Térmica

Considere agora que as duas placas paralelas da figura 2 estão fixas e que a placa inferior em $z = 0$ está a uma temperatura T_1 e a placa superior em $z = L$ a uma temperatura $T_2 > T_1$. A temperatura do fluido confinado entre as duas placas é uma função de z , isto é, $T = T(z)$. A transferência de energia cinética translacional de um gás monoatômico à superfície em z é devida à diferença das energias cinéticas translacionais das partículas que se encontram abaixo e acima desta superfície. Logo

$$E = \frac{3}{2}kT(z-l) - \frac{3}{2}kT(z+l) \approx -3k\frac{dT}{dz}l, \quad (15)$$

onde $3kT/2$ é a energia cinética translacional média de uma partícula. Se multiplicarmos E pelo fluxo das partículas ϕ (equação (6)), obtemos a transferência da

energia cinética translacional de todas as partículas situadas abaixo e acima da superfície situada em z :

$$q_z = -\frac{nklu}{2} \frac{dT}{dz}. \quad (16)$$

q_z representa uma energia por unidade de área e por unidade de tempo, portanto um fluxo de calor. Da equação (16) segue que o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura. Esta relação é conhecida como lei de Fourier e o coeficiente de proporcionalidade é denominado de coeficiente de condutividade térmica λ . Escrevemos então a equação (16) como

$$q_z = -\lambda \frac{dT}{dz} \quad \text{com} \quad \lambda = \frac{nklu}{2}. \quad (17)$$

Se utilizarmos as equações (2), (5) e (17)₂ segue que o coeficiente de condutividade térmica pode ser escrito como

$$\lambda = \frac{k}{m} \frac{1}{2\pi a^2} \sqrt{3mkT}. \quad (18)$$

Concluimos da equação (18) que o coeficiente de condutividade térmica não depende da densidade e é proporcional a $T^{\frac{1}{2}}$. O coeficiente de condutividade térmica tem dimensão de $J/(m \cdot s \cdot K) = W/(m \cdot K)$.

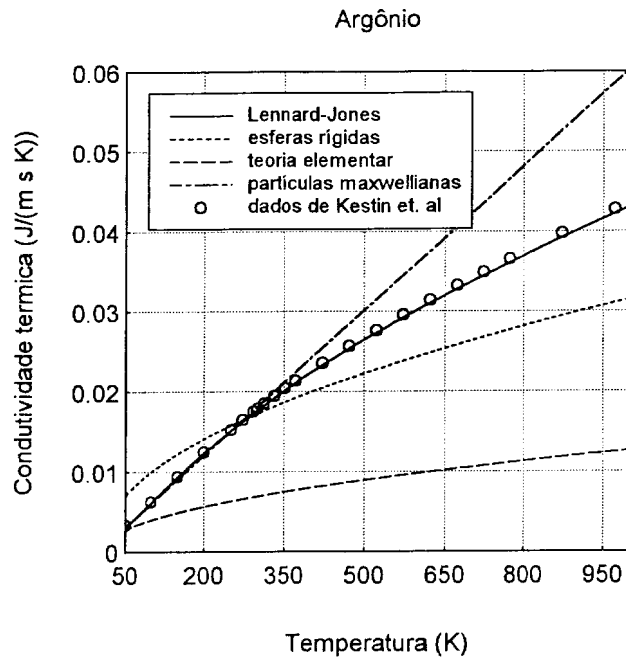


Figura 4. Coeficiente de condutividade térmica em função da temperatura.

O gráfico do coeficiente de condutividade térmica do argônio em função da temperatura é mostrado na figura 4. Verifica-se desta figura que os resultados da

teoria cinética elementar (equação (18)) não são bons. De fato a teoria cinética elementar nos fornece, segundo as equações (12) e (18) que $\frac{\lambda}{\mu} = \frac{3}{2} \frac{k}{m}$. Este resultado não concorda com os dados experimentais pois estes indicam que para gases monoatômicos $\frac{\lambda}{\mu} \approx \frac{15}{4} \frac{k}{m}$. Por outro lado, a primeira aproximação aos coeficientes de viscosidade e condutividade térmica que são obtidos da equação de Boltzmann nos fornecem que $\frac{\lambda}{\mu} = \frac{15}{4} \frac{k}{m}$, para todas as forças centrais de interação para gases monoatômicos. Na figura 4 estão também representadas as variações dos coeficientes de condutividade térmica obtidos da equação de Boltzmann para:

$$\begin{cases} \lambda = \frac{75k}{64m} \frac{1}{a^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}, & \text{esferas rígidas,} \\ \lambda = \frac{5k^2T}{4\pi m} \sqrt{\frac{2m}{\kappa} \frac{1}{A_2(5)}}, & \text{partículas maxwellianas,} \end{cases} \quad (19)$$

força de Lennard-Jones [6] e os dados de Kestin et al. [4]. As conclusões que podem ser extraídas de figura 4, são as mesmas que as apresentadas para o coeficiente de viscosidade. É interessante notar que o coeficiente de condutividade térmica tem a mesma dependência na temperatura que o coeficiente de viscosidade. Para o caso de partículas maxwellianas Maxwell comentou [5]: *Since all the quantities which enter into the expression for C (aqui λ) are constant except μ , the conductivity is subject to the same laws as the viscosity, that is, it is independent of the pressure, and varies directly as the absolute temperature.*

IV. Coeficiente de Auto-Difusão

Um outro coeficiente que pode ser determinado através da teoria cinética elementar é o coeficiente de auto-difusão. A difusão é um processo que resulta do movimento térmico das partículas, no qual uma transferência de massa de um constituinte de uma mistura de gases de uma região à outra é uma consequência da existência de um gradiente de densidade do número de partículas. A auto-difusão é um processo de difusão que ocorre entre os constituintes de uma mistura de gases cujas partículas são praticamente iguais, como é o caso de isótopos de um mesmo elemento. Considere a situação em que o fluido está confinado entre duas placas paralelas fixas a uma mesma temperatura e que junto à placa inferior em $z = 0$ a densidade do número de

partículas n é menor que àquela junto à placa superior em $z = L$. Portanto a geometria do problema é semelhante à da figura 2 sendo que neste caso a densidade do número de partículas é uma função de z : $n = n(z)$. O fluxo de partículas que cruzam a superfície situada em z é igual a diferença do fluxo de partículas que se encontram abaixo e acima desta superfície, portanto com base na equação (6) escrevemos

$$j_z = \phi(z-l) - \phi(z+l) = \frac{1}{6}u[n(z-l) - n(z+l)] \approx -\frac{1}{3}u \frac{dn}{dz}l \quad (20)$$

A equação (19) representa a lei de Fick e esta relaciona o fluxo de partículas j_z com o gradiente da densidade do número de partículas. O coeficiente de proporcionalidade é conhecido como coeficiente de auto-difusão D . Portanto

$$j_z = -D \frac{dn}{dz} \quad \text{onde} \quad D = \frac{ul}{3}. \quad (21)$$

Podemos escrever o coeficiente de auto-difusão D como:

$$D = \frac{(kT)^{\frac{1}{2}}}{(3m)^{\frac{1}{2}} \pi a^2 n} \frac{1}{\pi a^2 p} = \frac{(kT)^{\frac{3}{2}}}{(3m)^{\frac{1}{2}} \pi a^2 p} \quad (21)$$

ao utilizarmos as equações (2), (5) e a equação térmica de estado para um gás ideal $p = nkT$. Ao contrário dos coeficientes de viscosidade de cisalhamento e condutividade térmica, o coeficiente de auto-difusão depende da densidade do número de partículas n e é inversamente proporcional a ele, sendo que a sua dependência com a temperatura é proporcional a $T^{\frac{1}{2}}$. O coeficiente de auto-difusão tem dimensão de m^2/s . Para partículas maxwellianas:

$$D = \frac{(kT)^2}{\pi p} \frac{1}{(2m\kappa)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{A_1(5)}, \quad (22)$$

onde $A_1(5) \approx 0,422$. O coeficiente de auto-difusão para partículas maxwellianas é proporcional ao quadrado da temperatura e inversamente proporcional à pressão. Segundo Maxwell [5]: *D may be called the coefficient of diffusion. It varies directly as the square of the absolute temperature, and inversely as the total pressure.*

¹ Tradução livre do autor: Justamente nesta época aumentam as críticas contra a teoria dos gases. Estou certo que estas críticas baseiam-se em desentendimentos e que o papel a ser desempenhado pela teoria dos gases na ciência ainda não terminou... A meu ver seria um prejuízo para a ciência se a teoria dos gases por causa da atual disposição hostil reinante fosse conduzida ao esquecimento, como foi por exemplo a teoria ondulatória por causa da autoridade de Newton.

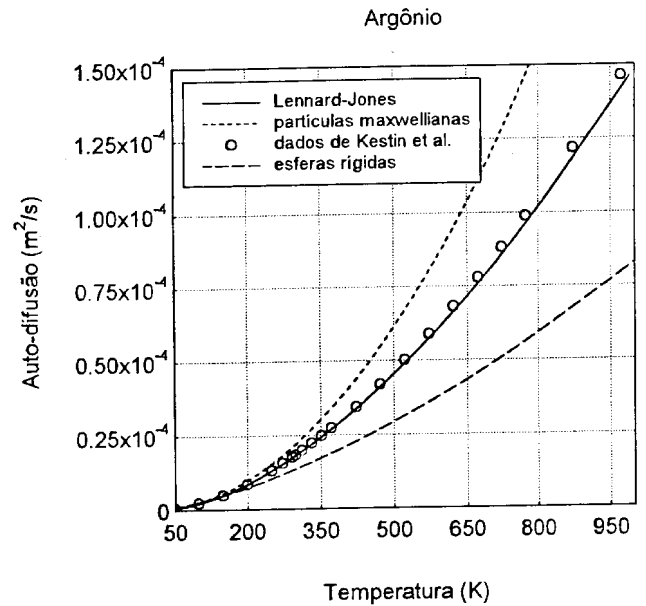


Figura 5. Coeficiente de auto-difusão em função da temperatura.

O gráfico do coeficiente de auto-difusão em função da temperatura para um gás de argônio a uma pressão de 1 atm está desenhado na figura 5. Verifica-se que neste caso somente a força de Lennard-Jones fornece um bom resultado quando comparada com os dados de Kestin et al. [4].

V. Comentários Finais

Embora a teoria cinética dos gases seja hoje em dia uma teoria importante na física, no tempo de Boltzmann era muito combatida por físicos e matemáticos. Entre os principais oponentes estavam: E. Mach (1838-1916), W. Ostwald (1853-1932) e E. Zermelo (1871-1953). As críticas eram tão severas que Boltzmann escreveu no prefácio da segunda parte de seu livro sobre teoria cinética dos gases em 1898 [7]: *Gerade in dieser Zeit aber mehrten sich die Angriffe gegen die Gastheorie. Ich habe nun die Ueberzeugung, dass diese Angriffe lediglich auf Missverständnissen beruhen, und dass die Rolle der Gastheorie in der Wissenschaft noch lange nicht ausgespielt ist... Es wäre daher meines Erachtens ein Schaden für die Wissenschaft, wenn die Gastheorie durch die augenblicklich herrschende ihr feindselige Stimmung zeitweilig in Vergessenheit geriethe, wie*

*z. B. einst die Undulationstheorie durch die Autorität Newton's.*¹

Boltzmann se suicidou no dia 5 de setembro de 1906 no vilarejo de Duino na Itália e nos anos seguintes à sua morte, a teoria atômica da matéria ficou definitivamente estabelecida a partir das explicações teóricas sobre o movimento Browniano e a determinação experimental do número de Avogadro com base na teoria do movimento Browniano.

Agradecimentos

Agradeço as sugestões de Alcione Silva Fernandes, Claudio Henrique Lepienski, Edson Fernando Ferrari, Suzana Reinecke e Wilson Marques Junior.

Referências Bibliográficas

1. Brush, S.: The Kind of Motion We Call Heat, Vol 1 e 2, North-Holland, Amsterdam, 1976.
2. Chapman, S.; Cowling, T. G.: The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
3. Maxwell, J. C.: Illustrations of the Dynamical Theory of Gases, Phil. Mag., **19**, 19-32, **20**, 21-37, 1860.
4. Kestin, J.; Knierim, K.; Mason, E. A.; Najafi, B.; Ro, S. T.; Waldman, M.: Equilibrium and Transport Properties of the Noble Gases and Their Mixtures at Low Density, J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 229-303, 1984.
5. Maxwell, J. C.: On the Dynamical Theory of Gases, Phil. Trans. R. Soc. London, **157**, 49-88, 1867.
6. Reinecke, S.; Kremer, G. M.: Transport Coefficients for Monatomic Gases According to a Lennard-Jones 6-12 Potential, J. Non-Equilib. Thermodyn., **20**, 183-189, 1995.
7. Boltzmann, L.: Vorlesungen über Gastheorie, II Teil, J. A. Barth, Leipzig, 1898.