

## Gases Ideais

### 1 Equação de Estado de um Gás

No capítulo 1 vimos que um gás é a melhor substância termométrica devido ao fato de que a razão entre a pressão  $p$  de um gás em qualquer temperatura, e a pressão  $p_3$  do mesmo gás no ponto triplo da água, à medida que  $p$  e  $p_3$  tendem a zero, aproxima-se de um valor independente da natureza do gás. O valor limite dessa razão, multiplicada por 273,16 graus, define a temperatura  $T$  de gás ideal do sistema para a qual o gás exerce a pressão  $p$ . A razão para esse comportamento regular pode ser investigada através do estudo da variação do produto  $pV$  de um gás com a densidade, ou com o inverso do volume se a massa é fixa.

Suponhamos que a pressão  $p$  e o volume  $V$  de  $n$  moles de um gás a qualquer temperatura, mantida constante, são medidos sobre um grande domínio de valores de pressão, e o produto  $pv$ , com  $v = V/n$ , é colocado em um gráfico como função de  $1/v$ . Experimentos desse tipo foram realizados primeiramente por Amagat na França em 1870 e mais tarde por Holborn e Otto em Berlim, e por Kamerlingh-Onnes e Keesom em Leiden. Atualmente essas medidas são feitas em muitos institutos e universidades. A relação entre  $pv$  e  $1/v$  pode ser expressa através de uma série de potências (ou *expansão virial*) da forma

$$pv = A \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right), \quad (1)$$

em que  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , etc., são chamados *coeficientes viriais* ( $A$  é o primeiro coeficiente virial,  $B$  o segundo, etc.) e dependem da temperatura e da natureza do gás. Para a pressão entre 0 e 40 atm, a relação entre  $pv$  e  $1/v$  é praticamente linear, de modo que apenas os dois primeiros termos na expansão são significantes. Em geral, quanto maior o domínio de pressão considerado, maior o número de termos na expansão virial.

Os coeficientes viriais desempenham um importante papel não apenas em termodinâmica prática mas também em física teórica, pois eles se relacionam com as propriedades moleculares. Exceto em temperaturas muito baixas, os coeficientes viriais são muito pequenos.

A propriedade fundamental que faz os gases tão importantes em termometria é que o produto  $pv$  aproxima-se do mesmo valor constante para todos os gases, a uma mesma temperatura, à medida que  $p$  se aproxima de zero (figura 5.1). Em outras palavras, o limite do produto  $pv$  a uma temperatura fixa, para  $p$  tendendo a zero, é independente da natureza do gás e depende apenas da

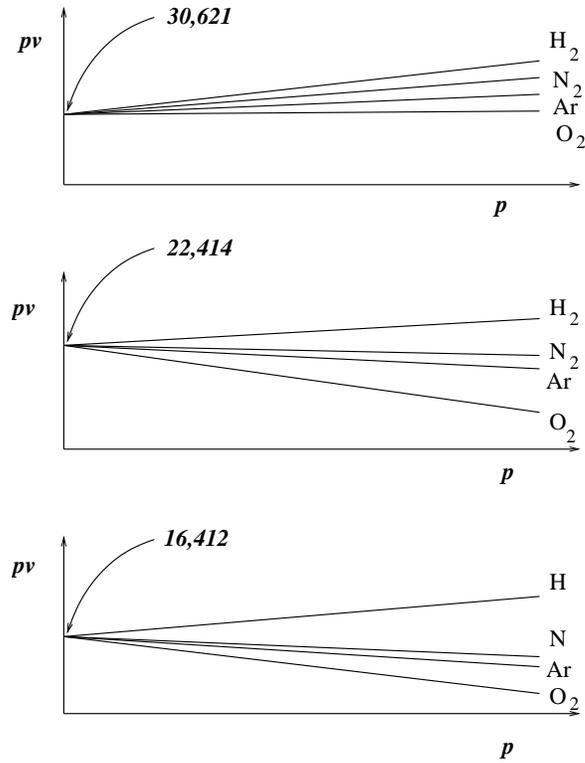


Fig. 1. O limite do produto  $pv$  a uma temperatura fixa, para  $p$  tendendo a zero, é independente da natureza do gás e depende apenas da temperatura. De cima para baixo, a temperatura é do vapor de água, do ponto triplo da água, e do  $CO_2$  sólido. A pressão é medida em atm e o volume em litros, de modo que as unidades do produto  $pv$  são l·atm/mol.

temperatura. À medida que a pressão de uma massa fixa de gás se aproxima de zero, o volume tende a infinito, e de acordo com a expansão virial (eq. 1), o produto  $pv$  tende ao primeiro coeficiente virial  $A$ . Portanto,

$$\lim_{p \rightarrow 0}(pv) = A = \begin{cases} \text{função da temperatura apenas,} \\ \text{independente da natureza do gás.} \end{cases}$$

A temperatura de gás ideal  $T$  é definida por

$$T = 273,16 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_3}, \quad (V \text{ e } n \text{ fixos}),$$

de modo que

$$T = 273,16 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV/n}{p_3 V/n} = 273,16 \frac{\lim_{p \rightarrow 0}(pv)}{\lim_{p \rightarrow 0}(pv)_3},$$

e

$$\lim(pv) = T \left[ \frac{\lim(pv)_3}{273,16} \right].$$

O termo entre colchetes é chamado *a constante universal dos gases* e é denotado por  $R$ . Portanto,

$$R = \frac{\lim(pv)_3}{273,16}. \quad (2)$$

O valor aceito para  $\lim(pv)_3$  é 22,4144 l·atm/g·mol. Assim,

$$R = \begin{cases} 0,08206 \text{ l}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{grau}, \\ 8,3143 \text{ J/mol}\cdot\text{grau}. \end{cases}$$

Desta forma, substituindo  $V/n$  para  $v$ , podemos escrever a equação de estado de um gás no limite de baixas pressões na forma

$$\lim(pV) = nRT. \quad (3)$$

Como  $\lim(pv) = A = RT$ , a expansão virial pode ser escrita como

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

A razão  $pv/RT$  é chamada *fator de compressibilidade* e é denotada por  $Z$ . O comportamento geral do fator de compressibilidade pode ser visto fazendo um gráfico de  $v(pv/RT - 1)$  como função de  $1/v$ , pois

$$v \left( \frac{pv}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{v} + \dots$$

Para pequenos valores de  $1/v$ , o membro esquerdo deve ser uma função linear de  $1/v$ , com  $B$  sendo a intersecção com o eixo dos  $y$  e  $C$  a inclinação da reta.

## 2 Energia Interna de um Gás Ideal

Imaginemos um recipiente isolado com paredes rígidas, dividido em dois compartimentos por uma partição. Um compartimento está vazio e outro contém um gás. Se a partição é removida, o gás sofre uma *expansão livre*, na qual nenhum trabalho é feito e nenhum calor é transferido. Como  $Q$  e  $W$  são zero, segue da primeira lei que a *energia interna permanece constante durante uma expansão livre*. Uma questão importante é se a temperatura de um gás varia ou

não durante uma expansão livre. Começando com Joule em 1843, muitas tentativas têm sido feitas para medir  $(\partial T/\partial V)_U$ , chamado o *coeficiente de Joule*, ou quantidades relacionadas, que medem o efeito de uma expansão livre, ou *efeito Joule*.

Em geral, a energia de um gás é uma função de duas coordenadas entre  $p, V, T$ . Considerando  $U$  como uma função de  $T$  e  $V$  temos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Se a temperatura é constante,  $dT = 0$ . Como  $dU = 0$  em uma expansão livre,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0,$$

e  $U$  não depende de  $V$ . Considerando agora  $U$  como uma função de  $T$  e  $p$ ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp.$$

Novamente, se a temperatura é constante,  $dT = 0$ . Como  $dU = 0$ ,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0,$$

e  $U$  não depende de  $p$ . Portanto, se não há variação de temperatura em uma expansão livre,  $U$  independe de  $V$  e  $p$ , logo  $U$  é uma função de  $T$  apenas.

Experimentos levam à conclusão de que a energia interna de um gás é uma função de  $T$  e  $p$ , e não apenas de  $T$ . Assim, em uma expansão livre de um gás ocorre uma variação na temperatura.

### 3 Gás Ideal

Vimos que um gás real, no limite em que  $p \rightarrow 0$ , obedece à equação de estado  $pV = nRT$ . Além disso, a energia interna de um gás real é uma função de  $p$  e  $T$ .

Definimos um gás ideal por

$$pV = nRT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (\text{gás ideal}). \quad (4)$$

Como

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

e

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{p}{V} \neq 0,$$

então

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (\text{gás ideal}). \quad (5)$$

Como  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$  e  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  são zero,

$$U = f(T), \quad (\text{gás ideal}). \quad (6)$$

Para um processo quase-estático infinitesimal de um sistema hidrostático, a primeira lei é

$$\vec{d}Q = dU + p dV,$$

e a capacidade calorífica a volume constante é

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Como  $U = U(T)$  para um gás ideal,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT},$$

$$C_V = \frac{dU}{dT},$$

e

$$\vec{d}Q = C_V dT + p dV, \quad (\text{gás ideal}). \quad (7)$$

Todos os estados de equilíbrio são representados por

$$pV = nRT,$$

e para um processo quase-estático infinitesimal,

$$pdV + Vdp = nRdT.$$

Substituindo em  $\delta Q$ ,

$$\delta Q = C_V dT + pdV = (C_V + nR)dT - Vdp.$$

Dividindo por  $dT$ ,

$$\frac{\delta Q}{dT} = C_V + nR - V \frac{dp}{dT}.$$

A pressão constante, o membro esquerdo torna-se  $C_p$ , portanto,

$$C_p = C_V + nR. \quad (8)$$

Obtemos assim como resultado que a capacidade de calor a pressão constante para um gás ideal é sempre maior do que a capacidade de calor a volume constante, a diferença sendo constante e igual a  $nR$ .

Como  $U$  é uma função de  $T$  apenas, temos

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \text{uma função de } T \text{ apenas,}$$

e

$$C_p = C_V + nR = \text{uma função de } T \text{ apenas.}$$

Podemos obter outra relação útil. Como

$$\delta Q = (C_V + nR)dT - Vdp,$$

temos

$$\delta Q = C_p dT - Vdp. \quad (9)$$

## 4 Processo Adiabático Quase-Estático

Quando um gás ideal sofre um processo adiabático quase-estático, a pressão, o volume e a temperatura mudam em uma maneira descrita por uma relação entre  $p$  e  $V$ ,  $T$  e  $V$ , ou  $p$  e  $T$ . Vamos obter a relação entre  $p$  e  $V$ . Vimos que

$$\bar{d} Q = C_V dT + p dV,$$

e

$$\bar{d} Q = C_p dT - V dp.$$

Como em um processo adiabático  $\bar{d} Q = 0$ ,

$$C_V dT = -p dV,$$

e

$$C_p dT = V dp.$$

Dividindo a primeira equação pela segunda,

$$\frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V},$$

e denotando a razão  $C_p/C_V$  por  $\gamma$ , temos

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

A equação acima não pode ser integrada até sabermos mais sobre o comportamento de  $\gamma$ . Experimentalmente é observado que, se os intervalos de temperaturas não são muito grandes, as variações em  $\gamma$  são desprezíveis. Portanto podemos considerar  $\gamma$  constante e fazer a integração. Obtemos

$$\ln p = -\gamma \ln V + \ln \text{constante},$$

ou

$$p V^\gamma = \text{constante}. \quad (10)$$

A equação acima é válida em todos os estados de equilíbrio pelos quais um gás ideal passa durante um processo adiabático quase-estático. É importante

entender que uma expansão livre é um processo adiabático mas não quase-estático. É completamente errado assim aplicar a equação acima aos estados de um gás ideal durante uma expansão livre.

Podemos verificar que, para um gás ideal, uma curva adiabática tem uma inclinação mais negativa do que uma isoterma no diagrama  $p - V$ . Para uma curva adiabática temos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{p}{V},$$

em que  $S$  denota um processo adiabático. Para uma isoterma,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}.$$