

Lei dos Gases

A lei dos gases relaciona grandezas macroscópicas do gás como pressão P , volume V , temperatura T , quantidade do gás que pode ser escrita como número de moléculas N ou número de moles $n = N/N_A$ onde $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro que define a quantidade de moléculas num mol. Esta relação foi obtida de forma empírica combinando observações experimentais de vários cientistas como a Robert Boyle (1627-1691) que observou em 1662 a relação para experimentos mantendo a temperatura constante:

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

Em seguida os experimentos de Jacques Charles (1746-1823) em 1787 e Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850) em 1802 chegaram a uma relação mais completa:

$$PV = CT .$$

onde C é uma constante. Então a Lei dos Gases Ideais foi escrita por Émile Clapeyron (1799-1864) em 1834:

$$PV = nRT \quad \text{ou} \quad PV = NkT$$

onde $R = 8,314 \text{ J/mol K} = 0,082 \text{ L atm/mol K}$ é a constante universal dos gases ideais e $k = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann.

É interessante observar que podemos chegar a Lei das pressões parciais considerando que o gás é composto de uma mistura com N_1 moléculas de um gás e N_2 de outro gás, $N = N_1 + N_2$. Então assumindo que ambos gases ocupam todo o recipiente, $V_1 = V_2 = V$, temos que a pressão total é a soma das pressões parciais dos gases:

$$P = P_1 + P_2 .$$

Portanto para um gás composto por muitos componentes, a pressão total é escrita pela soma da pressão dos vários componentes

$$P = \sum_i P_i .$$

Aqui cada componente pode ser considerado como átomos/moléculas do gás.

Em 1873, Johannes van der Waals (1837-1923) estudando por que o fator de compressibilidade $z = PV/nRT$ dos gases reais não era explicado pelo modelo de Gás Ideal, chegou a uma expressão mais geral:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

onde a e b são constantes positivas que dependem das moléculas que compõem o gás. Note que o volume do gás ideal (V_{id}) é menor que o volume de van der Waals (V_{vdw}), pois $V_{id} = V_{vdw} - nb$ e a pressão do gás ideal (P_{id}) é maior que a pressão de van der Waals (P_{vdw}), pois $P_{id} = P_{vdw} + (an^2/V^2)$. A explicação para o maior volume de van der Waals é devido ao tamanho das moléculas que são desprezadas no modelo do gás ideal e para a menor pressão de van der

Waals é devido a existência de forças atrativas entre as moléculas. Esta descoberta resultou no prêmio Nobel de 1910 para o van der Waals.

Constantes de van der Waals

Gás	a (litro ² ·atm/mol ²)	b (litro/mol)
H ₂	0,2444	0,02661
He	0,03412	0,02370
N ₂	1,390	0,03913
O ₂	1,360	0,03183
CO	1,485	0,03985
NO	1,340	0,02789
CO ₂	3,592	0,04267
H ₂ O	5,464	0,03049

Revisão de Mecânica

Energia mecânica por partícula E é a soma da energia cinética $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ com a energia potencial $E_p(r)$:

$$E = E_c(v) + E_p(r).$$

Atenção: na termodinâmica, usa-se a letra U para a energia mecânica ao invés de E como na mecânica.

A força é definida como a variação do momento $\vec{p} = m\vec{v}$ no tempo t :

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}.$$

A velocidade (grandeza vetorial) é dada pela variação da posição no tempo:

$$\vec{v} = \frac{d\vec{s}}{dt} = v_x\hat{i} + v_y\hat{j} + v_z\hat{k}.$$

Para uma colisão elástica numa direção x a variação do momento é:

$$\Delta p_x = 2mv_x.$$

A pressão é definida como o módulo da força que atua numa superfície de área A :

$$P = \frac{F}{A}.$$

Teoria Cinética dos Gases

Como a Teoria Cinética dos Gases é possível relacionar algumas grandezas microscópica dos gases com grandezas macroscópicas do sistema. Vejamos a seguir como podemos chegar a essas relações.

Como podemos calcular a pressão que um gás exerce nas paredes de um recipiente através da análise do movimento das moléculas desse gás?

Assumindo que o espaço é isotrópico, então a pressão é igual em todas as paredes do recipiente. Lembrando que a pressão é dada pela razão entre a força exercida na parede e a área da parede: $P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \left(\frac{\Delta p}{\Delta t} \right)$.

Vamos inicialmente considerar um **recipiente cúbico** (de lado ℓ , área $A = \ell^2$ e volume $V = \ell^3$) com um gás ideal (colisões raras) de partículas idênticas (mesma massa m) no seu interior de densidade $\rho = \frac{M}{V} = \frac{Nm}{V}$. Uma partícula do gás com velocidade $\vec{v} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}$, ao **colidir elasticamente** com a parede A_1 , por exemplo, sofre uma **inversão** na componente v_x (v_y e v_z mantêm-se inalteradas).

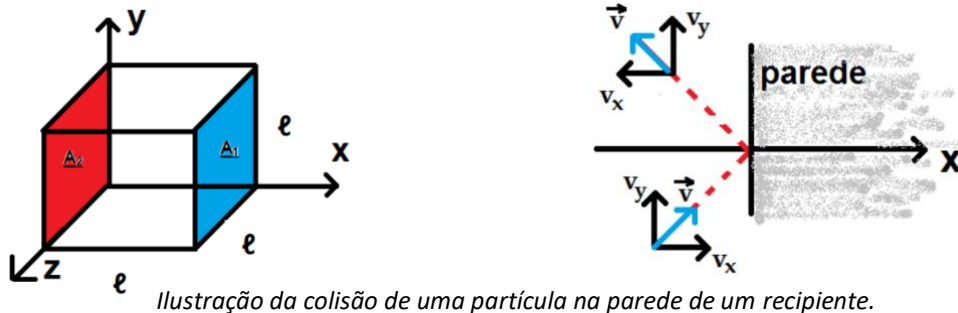


Ilustração da colisão de uma partícula na parede de um recipiente.

Portanto ocorre uma variação do **momento linear** da partícula: $\Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = mv_x(-\hat{i}) - mv_x(\hat{i}) = -2mv_x(\hat{i}) \Rightarrow \Delta p = 2mv_x$, que é **transferido à parede** do recipiente. Após colidir com a parede A_1 a partícula colide com a parede A_2 e volta a colidir novamente com A_1 após um intervalo de tempo $\Delta t = \frac{2\ell}{v_x}$. Assim, a pressão na parede A_1 devido a uma partícula i é dada por: $P_i = \frac{1}{\ell^2} (2mv_{x_i}) \left(\frac{v_{x_i}}{2\ell} \right) = \frac{mv_{x_i}^2}{\ell^3} = \frac{mv_{x_i}^2}{V}$. Considerando a pressão exercida por N partícula do gás:

$$P = \frac{m}{V} (v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + \dots + v_{x_N}^2) = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2$$

$$P = \frac{mN}{V} \langle v_x^2 \rangle = \rho \langle v_x^2 \rangle$$

Agora, para cada partícula temos: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ e como **não há direção privilegiada** (espaço isotrópico), então na média:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \Rightarrow \langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle.$$

Portanto substituindo esse resultado na pressão, obtemos:

$$P = \frac{1}{3} \frac{mN}{V} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

ou seja, conhecendo grandezas macroscópicas de um gás como a densidade e a pressão, é possível calcular a velocidade quadrática média das partículas ou sua rapidez ($v_{rqm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$):

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3P}{\rho} \Rightarrow v_{rqm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}.$$

Tipicamente, um gás a 1 atm e 27°C, tem uma densidade de moléculas de $\frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{1,01 \times 10^5 \text{ Pa}}{(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K})} = 2,44 \times 10^{25} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3}$ independentemente do tipo de molécula que compõe o gás. Sabendo que a molécula de H_2 tem massa de 2 u.m.a., N_2 e CO tem 28 u.m.a., O_2 tem 32 u.m.a. e Ar tem 40 u.m.a. (onde 1 u.m.a. = $1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$), podemos calcular as densidades dos gases dessas moléculas ($\rho = \frac{mN}{V}$): $\rho(H_2) = 0,08 \text{ kg/m}^3$, $\rho(N_2) = \rho(CO) = 1,13 \text{ kg/m}^3$, $\rho(O_2) = 1,30 \text{ kg/m}^3$ e $\rho(Ar) = 1,62 \text{ kg/m}^3$, e a rapidez das moléculas usando a expressão acima: $v_{rqm}(H_2) = 1946 \text{ m/s}$, $v_{rqm}(N_2) = v_{rqm}(CO) = 518 \text{ m/s}$, $v_{rqm}(O_2) = 483 \text{ m/s}$ e $v_{rqm}(Ar) = 439 \text{ m/s}$.

Percebemos que tipicamente as moléculas de um gás se movem bastante rápido (da ordem de 1 km/s). Sendo assim, por que não sentimos o cheiro de um perfume instantaneamente quando estamos a cerca de 1 metro de distância de um frasco que abrimos?

Para responder essa pergunta precisamos pensar no **livre caminho médio** que uma molécula de gás vai percorrer. Pois como existem várias moléculas num gás (da ordem de 10^{23}) elas colidem entre si e em cada colisão, mudam a direção do movimento. Desta forma, cada molécula se desloca como se tivesse seguindo um caminho aleatório, também conhecido como **movimento Browniano**, devido as inúmeras colisões que elas sofre por segundo. Vamos apresentar e discutir o livre caminho médio (deslocamento sem colisões) e o movimento Browniano na disciplina Termo-estatística.

Agora relacionando a expressão da pressão obtida com a Mecânica Clássica: $PV = \frac{1}{3}Nm\langle v^2 \rangle = \frac{1}{3}N\frac{2}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3}NE_c$ com a Lei dos gases: $PV = NkT$. Chega-se a uma relação entre a energia cinética por molécula E_c com a energia térmica kT :

$$E_c = \frac{3}{2}kT$$

lembrando que o número 3 aparece das 3 componentes, x , y e z , do movimento de translação das partículas, ou seja, existe $\frac{1}{2}kT$ de energia térmica para cada grau de liberdade de movimento de cada partícula de um gás em equilíbrio térmico. Isto é conhecido como Teorema de Equipartição de Energia que estabelece que **cada grau** de liberdade recebe democraticamente a mesma quantidade de energia:

$$E_c = \frac{1}{2}kT$$

Então para um gás ideal, $E_p = 0$, o teorema de equipartição de energia diz que $U = E_c + E_p = \nu nRT/2 = \nu NkT/2$, onde ν é o grau de liberdade, $\nu = 3, 5$ ou 6 para um gás monoatômico (3 translacionais), diatômico rígido (3 translacionais + 2 rotacionais) e poliatômico rígido (3 translacionais + 3 rotacionais), respectivamente.

Assim, quando considerarmos a rotação a energia cinética será escrita como

$$E_c = E_{trans} + E_{rot} = E_c = N \left(\frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} I w^2 \right)$$

onde I é o momento de inércia e w é a velocidade angular. Então pode-se calcular a velocidade quadrática média $\langle v^2 \rangle$ e a velocidade angular quadrática média $\langle w^2 \rangle$ como:

$$\langle E_{trans} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{v_{trans}}{2} kT \Rightarrow v_{rqm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{v_{trans} kT}{m}}$$

e

$$\langle E_{rot} \rangle = \frac{1}{2} I \langle w^2 \rangle = \frac{v_{rot}}{2} kT \Rightarrow w_{rqm} = \sqrt{\langle w^2 \rangle} = \sqrt{\frac{v_{rot} kT}{m}}$$

Com esta expressão podemos calcular a rapidez de moléculas diatômicas e poliatômicas de um gás. Exemplo: para um gás com 1 atm a 27°C, sabendo as massas das moléculas de H_2 , N_2 , CO , O_2 e Ar , os valores calculados para a rapidez destas moléculas usando a expressão acima são: $v_{rqm}(H_2) = 1934 \text{ m/s}$, $v_{rqm}(N_2) = v_{rqm}(CO) = 517 \text{ m/s}$, $v_{rqm}(O_2) = 484 \text{ m/s}$ e $v_{rqm}(Ar) = 432 \text{ m/s}$, assumindo sempre os 3 graus de liberdade translacionais. Comparando com os valores obtidos anteriormente com a pressão e densidade, verificamos valores muito próximos a diferença está na precisão dos números utilizados nos cálculos.

Estudar as seções 18.1. Equações de Estado, 18.3. Modelo Cinético-molecular de um Gás Ideal (não estudar a subseção Colisões entre moléculas) e tentar resolver as questões para discussão e exercícios ímpares (com respostas no final do livro) referentes as estas seções.