

$$\frac{PV}{T} = nR,$$

onde  $R$  é um número (a constante dos gases). Repare que esta é uma **lei universal** para qualquer gás em pressão e temperatura próxima da atmosférica: não aparece nenhuma dependência de características do material (o que não acontece com propriedades como a tensão num fio, por exemplo, que depende da constante de ligação do material do fio).

De onde veio essa universalidade? Veio da hipótese molecular para a pressão. A ideia de mol é a ideia de que o número de moléculas é importante, ao analisarmos a pressão. Na época em que foi inventado, não era possível “medir” o número de moléculas em 2g de hidrogênio, que constitui o mol. Isso só foi feito no século XX, por diversas técnicas, e com a contribuição de Einstein.

Por que a universalidade é importante? Porque é ela que permite que tenhamos um **mesmo modelo molecular para gases de substâncias diferentes**. Vamos ver mais adiante, que a hipótese do mol vai permitir obter um comportamento universal para o calor específico não só de gases, como também para os sólidos.

#### 4. Propriedades dos gases – experimentos e modelo microscópico simples para a temperatura

(adaptação dos textos M@I, suplemento S1-4; MN seção 11-1; Introduction to Kinetic Theory, J. Hildebrand, 1963)

Podemos utilizar ideias estatísticas para relacionar o que sabemos sobre o movimento das moléculas em um gás à pressão que o gás exerce sobre o recipiente que o contém. Consideraremos um recipiente fechado, com a energia do gás constante.

Em um balão de festa, átomos de hélio atingem continuamente as paredes de borracha do balão. O efeito médio desse bombardeio, tomado sobre o tempo e o espaço, é uma força média exercida sobre cada milímetro quadrado da borracha do balão. Essa força média por unidade de área é chamada de “pressão”  $P$  e é medida em  $N/m^2$ , unidade também chamada de “pascal”.

Vamos calcular o valor da pressão em termos da rapidez média dos átomos no gás, estabelecendo assim uma conexão entre o comportamento microscópico dos átomos e a pressão macroscópica, que corresponde a uma força média exercida pelo conjunto de moléculas, média que é tomada sobre o tempo (os choques das moléculas que “viajam” em direção à parede não são simultâneos) e o espaço (os choques das moléculas atingem diferentes pontos da parede, a cada instante).

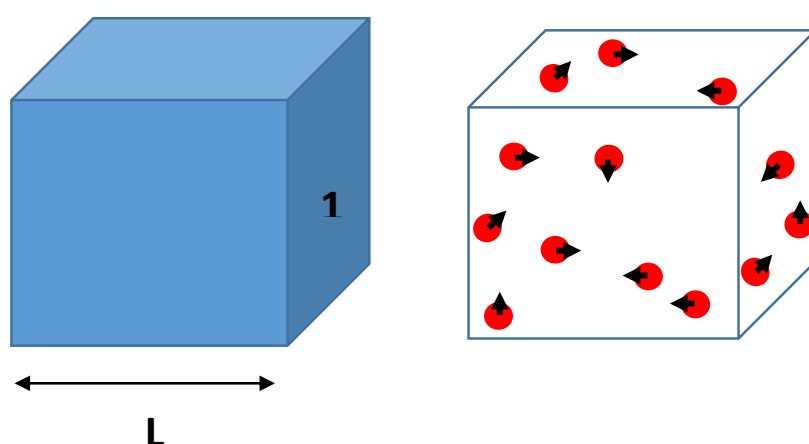
##### O modelo para a pressão do gás

Vamos considerar um modelo muito simplificado, mas que contém as ideias principais do modelo conhecido como “teoria cinética” para a pressão de um gás. Vamos imaginar  $N$

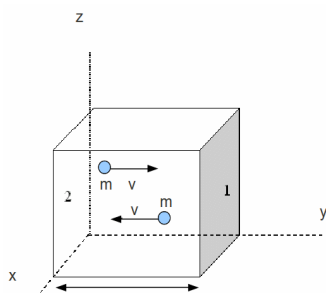
moléculas em um recipiente cúbico de arestas de comprimento  $L$ . Vamos adotar algumas “regras” (hipóteses) para o comportamento das  $N$  moléculas:

- as moléculas não interagem entre si (isto significa que não se chocam, pois um choque é uma interação) – esta característica define o que é chamado de *gás ideal* – um gás de partículas que não interagem
- as moléculas se deslocam ao longo das três direções dos eixos coordenados  $x,y,z$  com a mesma rapidez  $v_0$
- há  $N/3$  moléculas deslocando-se em cada uma das 3 direções.

Qual é a previsão deste modelo a respeito da força média numa das paredes, a parede 1 da figura?

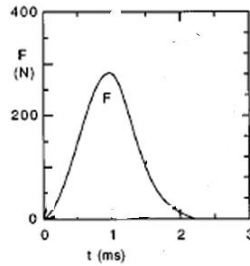


A variação de momento de uma molécula na parede 1 é igual ao impacto da colisão



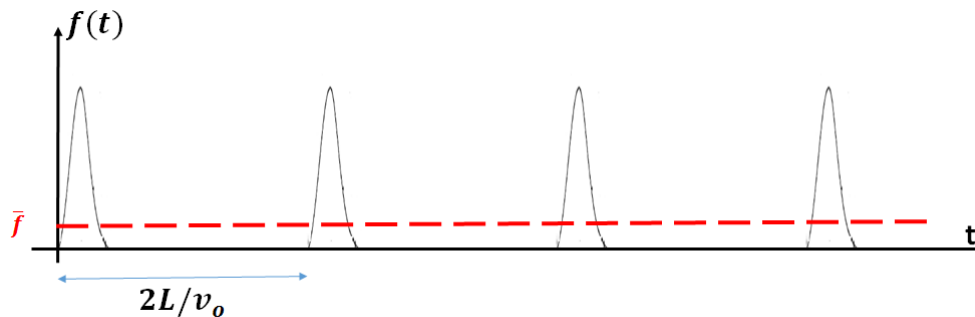
$$\int f dt = m(v_{final} - v_{inicial}) = -mv_0 - mv_0 = -2mv_0$$

A força da parede sobre a molécula varia ao longo do choque. Pode-se imaginar que o perfil da força, ao longo do tempo, é semelhante ao da força de uma bola de beisebol, ilustrado na figura abaixo ([https://scripts.mit.edu/~srayyan/PERwiki/index.php?title=Module\\_4\\_--\\_Impulse\\_and\\_Average\\_Force](https://scripts.mit.edu/~srayyan/PERwiki/index.php?title=Module_4_--_Impulse_and_Average_Force)):



A área sob a curva da força é o impacto.

Podemos calcular uma média no tempo da força da parede sobre a molécula, ou da molécula sobre a parede – pelo princípio da reciprocidade, são iguais e opostas. O impacto sobre a parede, a cada choque, é  $2mv_0$ . Mas um impacto como este ocorre a intervalos de tempo  $\Delta t = 2L/v_0$ , que corresponde ao tempo de ida até a parede oposta + volta para a parede 1. A sequência de impactos pode ser representada por curvas da força em função do tempo:



A média no tempo da força de uma molécula sobre a parede é

$$\bar{f}_{1 \text{ molécula (sobre a parede 1)}} = \frac{\int (-f) dt}{\text{tempo entre dois choques}} = \frac{2mv_0}{2L/v_0} = \frac{mv_0^2}{L}$$

A força média de uma molécula é proporcional à sua energia cinética.

A força média total sobre a parede 1, devido às  $N/3$  moléculas que se chocam com ela, é

$$\bar{F}_{N/3 \text{ (sobre a parede 1)}} = \frac{N}{3} \frac{mv_0^2}{L}$$

**PERGUNTA** Qual é a pressão sobre a parede 1?

Pressão é força por unidade de área. Como já computamos a força média total na parede 1, basta dividir pela área da parede,  $L^2$ :

$$\text{pressão } P \text{ (sobre a parede 1)} = \frac{\frac{N}{3} \frac{mv_0^2}{L}}{L^2} = \frac{Nmv_0^2}{3L^3}$$

**PERGUNTA** Há alguma relação entre a expressão da pressão obtida a partir deste modelo tão simples e a “lei dos gases”?

Como  $L^3$  é o volume  $V$  do recipiente que contém as moléculas, podemos reescrever a expressão na forma

$$P_{\text{modelo}}(V) = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \frac{mv_0^2}{2}$$

Será que o modelo é “bom”, isto é, é capaz de prever a relação correta entre pressão, volume e temperatura?

**PERGUNTA** O modelo inclui temperatura?

O modelo é baseado em conceitos mecânicos, que não incluem a temperatura.

No entanto, devemos comparar a relação entre pressão e temperatura derivada do modelo, e a relação experimental:

$$P_{\text{experimental}}(V) = \frac{nRT}{V}$$

Se o modelo tem sentido físico, devemos ter

$$P_{\text{experimental}}(V) = P_{\text{modelo}}(V)$$

portanto

$$N \frac{2}{3} \frac{mv_0^2}{2} = N \frac{2}{3} e_{\text{cinética de 1 molécula}} = nRT.$$

Em palavras, o modelo está de acordo com o experimento **se** pudermos identificar a temperatura com a energia cinética de uma molécula (ideia qualitativa que já utilizamos muitas vezes). Mais precisamente,

$$e_{\text{cinética de 1 molécula}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T,$$

pois o número de moléculas  $N$  é o número de mols  $n$  vezes o número de Avogadro  $N_A$  (número de moléculas em um mol),  $N = nN_A$ . A razão  $\frac{R}{N_A}$  é uma constante fundamental, que vamos encontrar muitas vezes, e é chamada de constante de Boltzmann, indicada por  $k_B$ .

**PERGUNTA** O modelo proposto é “bom”, isto é, está de acordo com o experimento, **se** for verdade que  $e_{\text{cinética de 1 molécula}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$ . Como podemos verificar se esta equação é verdadeira?

É preciso verificar se esta ideia é boa para descrever alguma outra propriedades dos gases, que não a pressão, que caracterizamos de um ponto de vista mecânico. Uma outra propriedade experimental importante, muito utilizada para caracterizar os materiais do ponto de vista de suas propriedades térmicas, é o calor específico. O calor específico é uma medida da variação da energia interna por grau de temperatura, por unidade de massa, como vimos há pouco.

### Calor específico por grama e calor específico molar

Nossa definição de calor específico na seção 1 foi:

### CALOR ESPECÍFICO POR GRAMA

$$C = \frac{\Delta E_{\text{térmica}}}{m\Delta T}$$

A definição experimental de calor específico é

$$C_{\text{experimental}} = \frac{Q}{m\Delta T}$$

**PERGUNTA** Qual a diferença entre as duas definições?

Para sólidos, as duas expressões são indistinguíveis na prática, mas isto não é verdade para gases. Como entender isto?

Analisamos, também na seção I-1, que a energia interna de um sistema pode aumentar às custas de dois “tipos” de trabalho, o trabalho ordenado  $W$  (que impulsiona todas as moléculas numa mesma direção, por exemplo), e o trabalho desordenado  $Q$  (impulsos aleatórios de moléculas da interface entre dois blocos sólidos, ou das moléculas da parede do recipiente sobre o gás). Matematicamente, escrevemos

$$\Delta E_{\text{térmica}} = Q_{\text{para o sistema}} + W_{\text{sobre o sistema}}$$

Substituindo esta relação na definição do calor específico experimental, temos

$$C_{\text{experimental}} = \frac{Q_{\text{para o sistema}}}{m\Delta T} = \frac{\Delta E_{\text{térmica}} - W_{\text{sobre o sistema}}}{m\Delta T}$$

Vemos que  $Q_{\text{para o sistema}} = \Delta E_{\text{sistema}}$  apenas para o caso em que não há trabalho realizado sobre o sistema: isto ocorre se não há variação de volume. Aí está uma diferença grande entre gases e sólidos – ao receber calor, o gás se aquece, mas sofre simultaneamente grande dilatação, a não ser que seu volume seja mantido constante por algum mecanismo. Por comparação, a dilatação do sólido é desprezível em comparação com a variação de sua energia térmica. Então, para sólidos,

$$C_{\text{experimental}}(\text{sólidos}) = \frac{Q_{\text{para o sistema}}}{m\Delta T} \approx \frac{\Delta E_{\text{térmica}}}{m\Delta T},$$

ao passo que para líquidos temos que distinguir dois tipos de calor específico, o calor específico volume constante,

$$C_{\text{experimental}}(\text{gás, volume constante}) = \frac{Q_{\text{para o sistema}}}{m\Delta T} = \frac{\Delta E_{\text{térmica}}}{m\Delta T}$$

e

$$C_{\text{experimental}}(\text{gás, pressão constante}) = \frac{Q_{\text{para o sistema}}}{m\Delta T} = \frac{\Delta E_{\text{térmica}} - W_{\text{sobre o sistema}}}{m\Delta T}$$

Valores aproximados do calor específico por grama, a volume constante, de alguns gases estão colocados na tabela abaixo:

	Argônio	Hélio	Oxigênio	Hidrogênio	Nitrogênio
C(Joule/K/g)	331.2	33.2	265.6	16.6	232.4

O calor específico molar é definido como a quantidade de calor necessária para elevar de um grau Celsius (ou Kelvin) a temperatura de um mol do material:

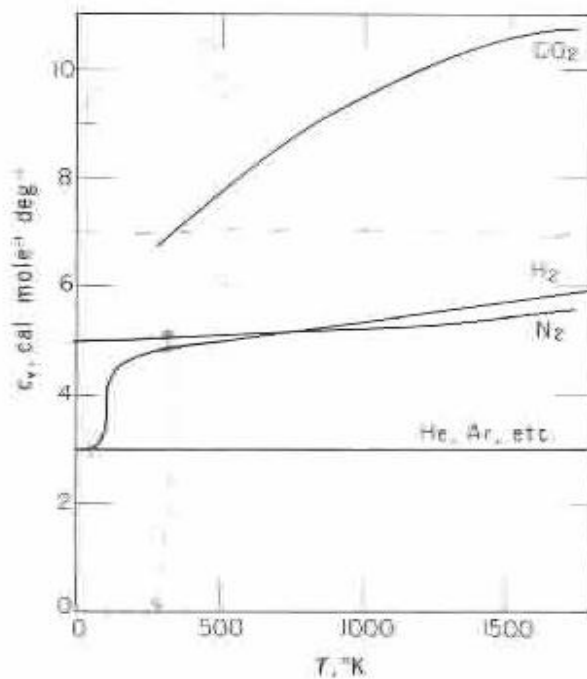
$$C_{experimental,molar} = \frac{Q_{para\ o\ sistema}}{n\Delta T}$$

**PERGUNTA** Há alguma diferença qualitativa entre os dois tipos de calor específico?

Você terá a resposta se preencher a tabela abaixo com o calor específico molar para as mesmas substâncias.

	Argônio	Hélio	Oxigênio	Hidrogênio	Nitrogênio
C(Joule/K/mol)					

Que tipo de regularidade você percebe? De que tipo de “universalidade” (independência da substância específica) podemos falar agora?



No gráfico acima estão representados resultados de medidas de calor específico a volume constante para alguns gases. Você percebe alguma regularidade neste gráfico (note que os dados estão em caloria por mol por grau).

### Calor específico molar e o modelo molecular para o gás

Vamos retomar nosso interesse no calor específico do gás, para analisar o que diz nosso modelo simplificado a respeito dele. Em nosso modelo, como as moléculas não interagem, a

energia interna é dada pela soma das energias cinéticas. Como todas as moléculas possuem a mesma energia cinética, a energia interna é dada por

$$E_{interna} = N e_{cinética\ de\ 1\ molécula}$$

O calor específico a volume constante depende então de como a energia cinética molecular varia com a temperatura,

$$c_{modelo}(gás, volume\ constante) = \frac{\Delta E_{térmica}}{n\Delta T} = \frac{N}{n} \frac{\Delta e_{cinética\ de\ 1\ molécula}}{\Delta T}$$

No teste do modelo contra o experimento, comparamos a previsão para a pressão e percebemos que o modelo “passaria no teste”, se pudéssemos provar, de forma independente, a igualdade

$$e_{cinética\ de\ 1\ molécula} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T.$$

Se utilizarmos esta igualdade na expressão que define o calor específico do gás a volume constante, obtemos

$$c_{modelo}(gás, volume\ constante) = \frac{\Delta E_{térmica}}{n\Delta T} = \frac{N}{n} \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{3}{2} R.$$

Go! O modelo simplificado para o gás é capaz de prever o calor específico molar do gás monoatômico (uma propriedade térmica) e a pressão do gás (uma propriedade mecânica) com as mesmas hipóteses.

Vamos resumir as ideias relacionadas com o modelo descrito até aqui:

- Em temperatura e pressão próxima das condições atmosféricas normais, os gases monoatômicos reais apresentam pressão e calor específico “universais”, isto é, independentes da substância específica.
- As hipóteses consideradas no modelo são: **partículas não interagem**, se deslocam com a mesma rapidez, distribuídas igualmente nas três direções dos eixos coordenados.
- Os resultados experimentais para o calor específico e a pressão de gases monoatômicos são reproduzidos pelo modelo, desde que possamos identificar a energia cinética molecular com a temperatura em Kelvin, multiplicada por uma constante.

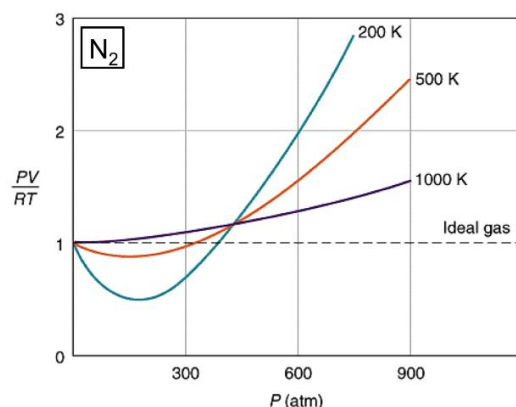
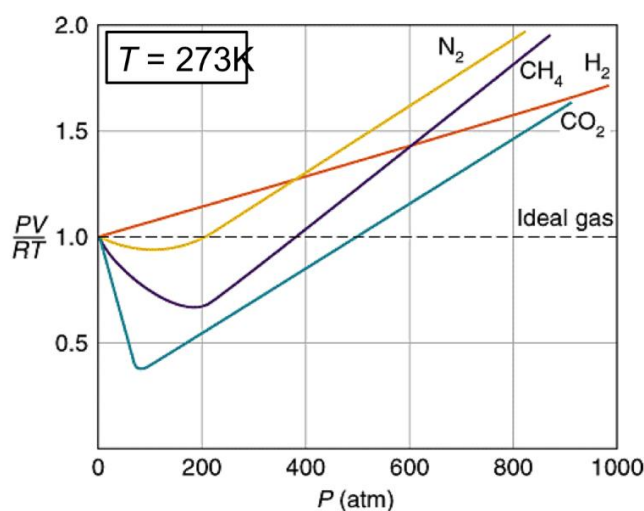
Vale a pena comentar os seguintes pontos:

- A hipótese de partículas **não interagentes** é fundamental, e levou a denominação de **gás ideal** para o gás que obedece a lei dos gases.
- As hipóteses sobre as direções consideradas para o movimento das moléculas, e sobre a rapidez igual de todas as moléculas podem ser retiradas, os cálculos se tornam mais complicados, mas o que obtemos é **exatamente o mesmo resultado** para as expressões da pressão e do calor específico. A diferença é que **a temperatura deve ser proporcional à energia cinética molecular média**, pois as moléculas possuem diferentes velocidades, em direção e módulo.

O sucesso do modelo cinético, baseado em hipóteses extremamente simples, na previsão de propriedades macroscópicas, é que estabeleceu as bases para o desenvolvimento de uma teoria estatística para a matéria constituída de átomos e moléculas. Mais adiante vamos retomar essa descrição, e ampliar o alcance da teoria, para abranger gases diatômicos e sólidos, com base em ideias adicionais sobre como é que a energia se distribui nos sistemas entre seus constituintes, as moléculas.

### Gases “reais”

Embora os gases que obedecem a equação dos gases sejam reais, pois a equação foi construída a partir de medidas experimentais, o fato é que este comportamento é típico de pressões próximas da pressão atmosférica e temperaturas próximas da ambiente. À medida que nos afastamos dessas condições, a equação dos gases deixa de ser obedecida pelos mesmos gases. Isto pode ser visto nas duas figuras abaixo, que representam dados experimentais para alguns gases:



Pode-se verificar que a relação  $PV = nRT$  deixa de ser obedecida para pressões distantes de 1 atm e temperaturas distantes de 273K. Longe destas condições, os gases deixam de ser “ideais”.