

Universidade Federal do ABC

Estrutura da Matéria

Propriedades dos Gases

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Estrutura.html>

Os Estados Físicos da Matéria

Definições Wikipédia

Estado sólido considera-se que a matéria do corpo **mantém** a **forma** macroscópica e as **posições relativas** das suas **partículas**, as **moléculas** se encontram **próximas** umas das outras com **forte atração** entre elas, nestas condições, possui **forma** e **volume próprio**, independentemente do corpo onde se encontra e ainda o **movimento** é **praticamente nada**. É particularmente estudado nas áreas da estática e da dinâmica.

No **Estado líquido**, o corpo **mantém** a sua **quantidade** de matéria e aproximadamente o seu **volume**. A **forma** e **posição relativa** das suas **partículas** é **variável** se adaptando conforme o corpo. As **moléculas** estão **relativamente próximas**, e a **força** de **atração** é **mediana**, assim como os **movimentos**. É particularmente estudado nas áreas da hidrostática e da hidrodinâmica.

Os Estados Físicos da Matéria

Estado gasoso, o corpo **mantém** apenas a **quantidade** de matéria, podendo **variar** amplamente a **forma** e o **volume** (**compressível**), as partículas possuem **força** de **atração nula** e **movimentos bruscos** (agitação térmica).
É particularmente estudado nas áreas da aerostática e da aerodinâmica.

Outros Estados, parcialmente hipotéticos

Plasma (gás ionizado, maioria da matéria do Universo se encontra neste estado), **Condensado de Bose-Einstein** (átomos vibrando como um corpo único, só ocorre em temperaturas perto de zero absoluto), Superfluido, Fluidos supercríticos, Colóide, Matéria degenerada, Neutrônio, Plasma de quarks-glúons, Matéria estranha ou matéria de quark, Excitonium.

Os Estados Físicos da Matéria

Gases: O Ar

Composition of Dry Air at Sea Level

Constituent	Molar mass* (g·mol ⁻¹)	Composition (%)	
		Volume	Mass
nitrogen, N ₂	28.02	78.09	75.52
oxygen, O ₂	32.00	20.95	23.14
argon, Ar	39.95	0.93	1.29
carbon dioxide, CO ₂	44.01	0.03	0.05

*The average molar mass of molecules in the air, allowing for their different abundances, is 28.97 g·mol⁻¹. The percentage of water vapor in ordinary air varies with the humidity.

Os Estados Físicos da Matéria

Gases: Mais exemplos

Alguns compostos comuns que são gases à temperatura ambiente

Fórmula	Nome	Características
HCN	Cianeto de hidrogênio	Muito tóxico, odor leve de amêndoas azedas
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio	Muito tóxico, cheiro de ovo podre
CO	Monóxido de carbono	Tóxico, sem cor e sem cheiro
CO ₂	Dióxido de carbono	Sem cor e sem cheiro
CH ₄	Metano	Sem cor, sem cheiro, inflamável
C ₂ H ₄	Etileno	Sem cor, frutas maduras
C ₃ H ₈	Propano	Sem cor; gás engarrafado
N ₂ O	Óxido nitroso	Sem cor; cheiro doce, gás hilariante
NO ₂	Dióxido de nitrogênio	Tóxico, marrom-avermelhado, odor irritante
NH ₃	Amônia	Sem cor, odor pungente
SO ₂	Dióxido de enxofre	Sem cor, odor irritante

Pressão

Por definição, **pressão atmosférica** é o **quociente** entre o **peso** de uma **coluna** de **ar** em certo local e a **área** na qual esse peso está atuando.

Pressão = Peso da coluna de ar / área em contato sob a coluna

Definição clássica de pressão:

Pressão = Força / unidade de área, $P = F/A$

As principais unidades de pressão são:

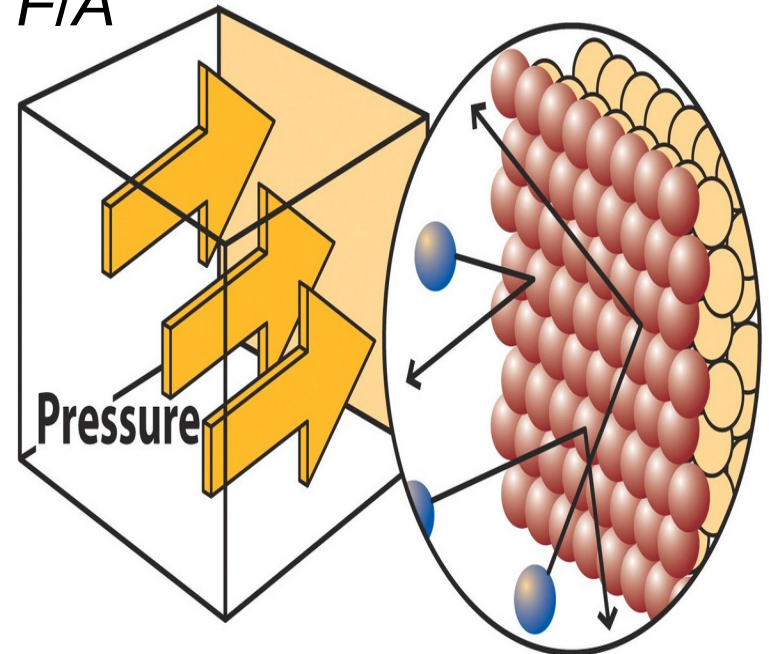
1 Pa (Pascal) = 1 N/m²

1 atmosfera = 1,01325 · 10⁵ Pa
= 101,3 kPa

1 atmosfera = 1,01325 bar

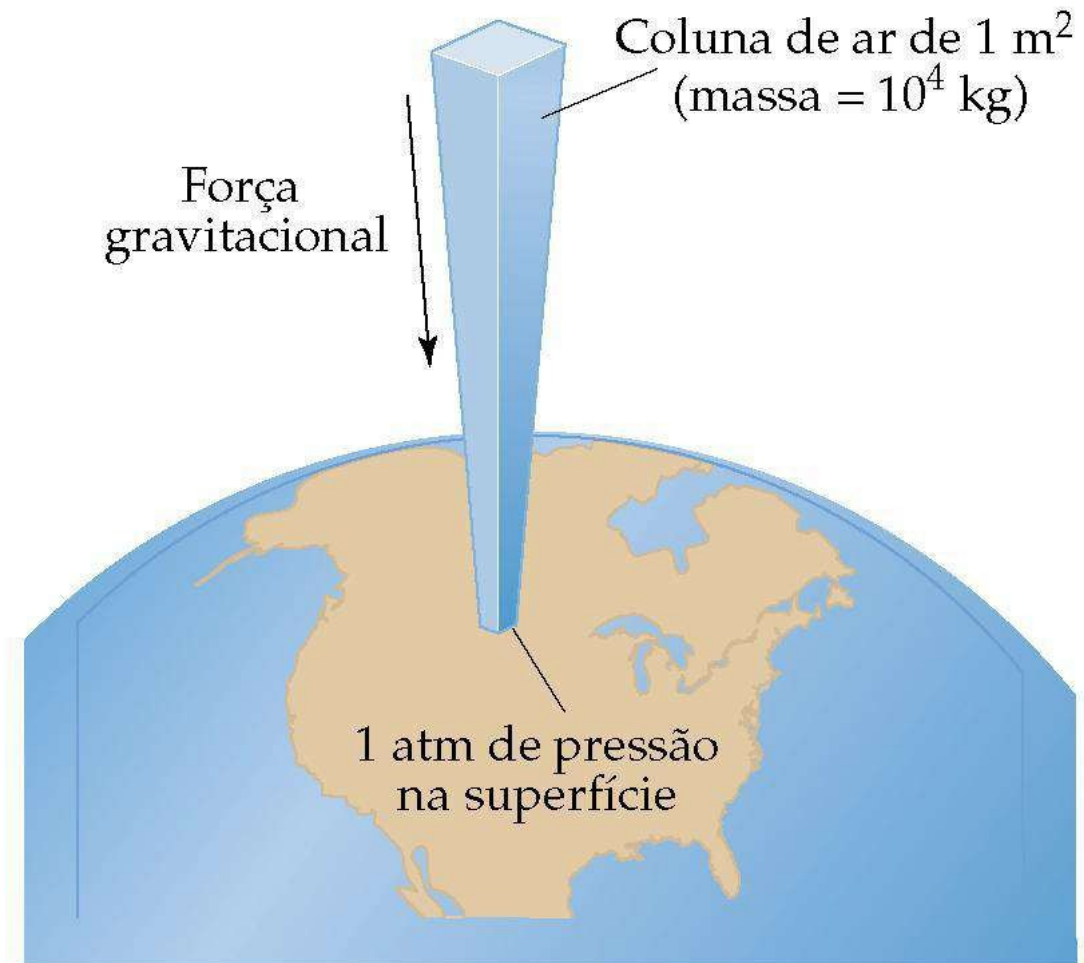
1 atmosfera = 760 mmHg

1 atmosfera = 760 torr



Pressão

Uma **atmosfera** é a **pressão média**,
que o **ar** exerce no **nível do mar**.



Pressão

As experiências de **Torricelli** em 1643 foram importantes no desenvolvimento do **barômetro** (instrumento usado para **medir pressão** atmosférica de um local, com base na **medida** da **altura** de uma **coluna** de **mercúrio** neste local).



Evangelista
Torricelli
(1608-1647)

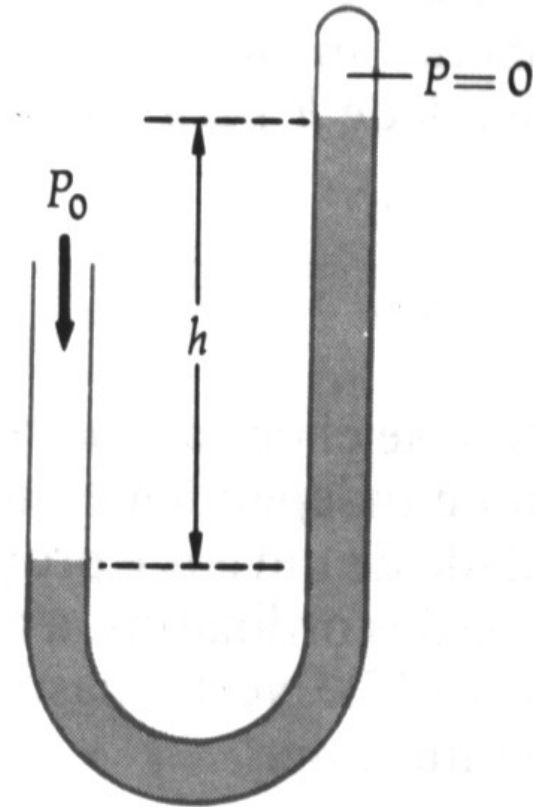
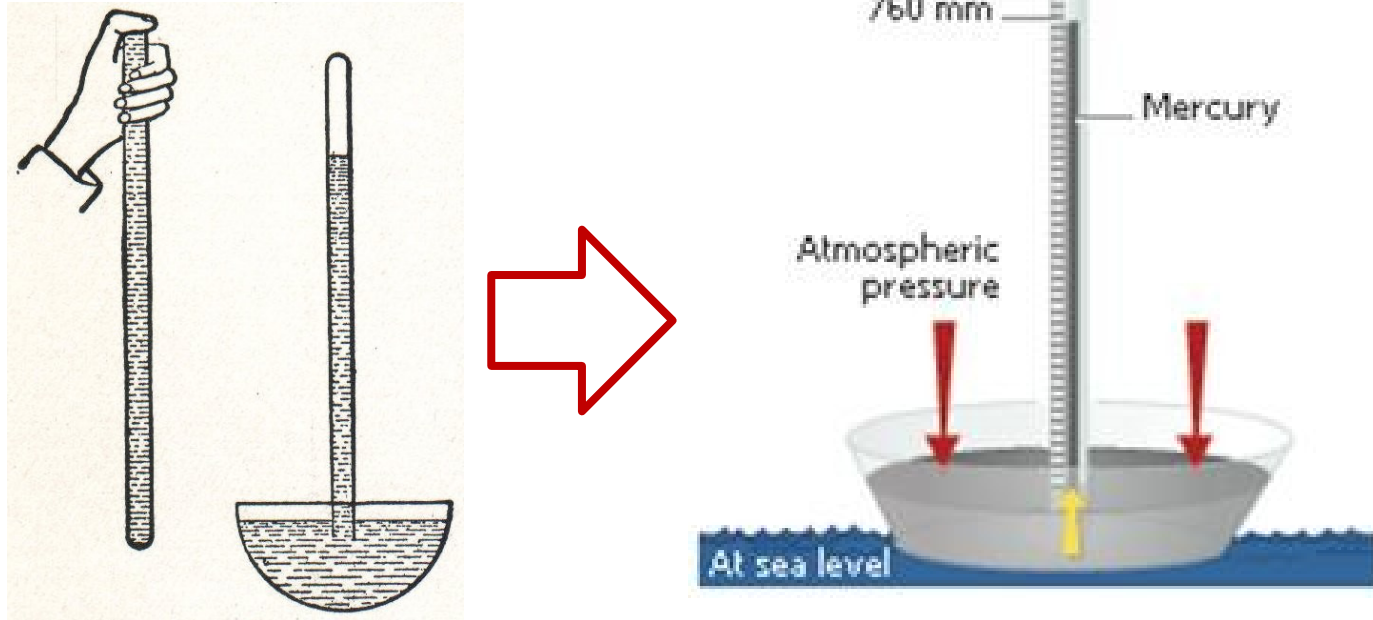


Fig. 4 Barômetro de tubo fechado para medição da pressão atmosférica P_0 .

Pressão



Uma coluna de 1 m cheia de mercúrio (Hg) é emborcado em um recipiente contendo mercúrio.

Ao nível do mar a coluna estaciona a uma altura de 760 mm, correspondente à pressão atmosférica ($1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$).
($1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$)

Temperatura

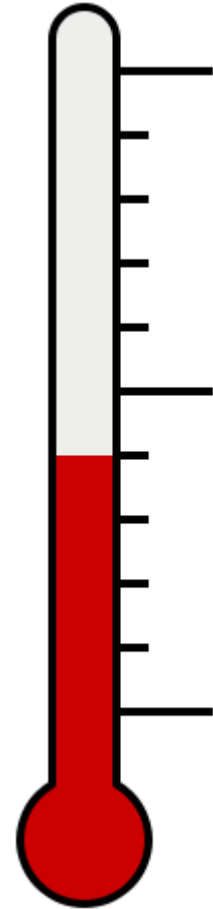
É a medida do grau médio de **agitação** das **partículas** que constituem o corpo, seja ele sólido, líquido ou gasoso.

Quando um corpo é **aquecido aumentamos** a **energia cinética** das **partículas** que constituem o corpo fazendo com que ocorra um maior número de colisões entre as partículas o que resulta em um aumento de temperatura do corpo.

Temperatura

Um dos primeiros dispositivos para **medida** de **temperatura** foi o **termômetro** de **mercúrio** (1623).

Este consistia de um **balão** de **vidro** conectado a um **tubo** de vidro de **pequeno diâmetro** que viabilizava a **movimentação** do **mercúrio** quando da **dilatação** ou **contração** em função das variações de **temperatura**. Este instrumento indicava temperatura constante quando colocado em contato com uma mistura de água e gelo em equilíbrio.



As Escalas de Celsius e de Fahrenheit

Em 1724, **Fahrenheit** determinou a temperatura de **ebulição** da **mistura** de água líquida e seu **vapor**, completando os pontos de referencia para uma **escala** de **temperatura**.

A escala **Celsius** de temperatura foi estabelecida em 1740. Esta definiu o zero grau Celsius (**0 °C**) para o **gelo** em **fusão**, e **100 °C** para a **água** em **ebulição**.

A Escala de Fahrenheit é usada nos EUA e alguns países no Caribe

A relação entre temperaturas em Fahrenheit e em Celsius é:

$$\frac{T_F - 32}{9} = \frac{T_C}{5}$$

onde

T_F : Temperatura em graus Fahrenheit

T_C : Temperatura em graus Celsius



Daniel Gabriel Fahrenheit
(1686-1736)



Anders Celsius
(1701-1744)

A Temperatura Absoluta

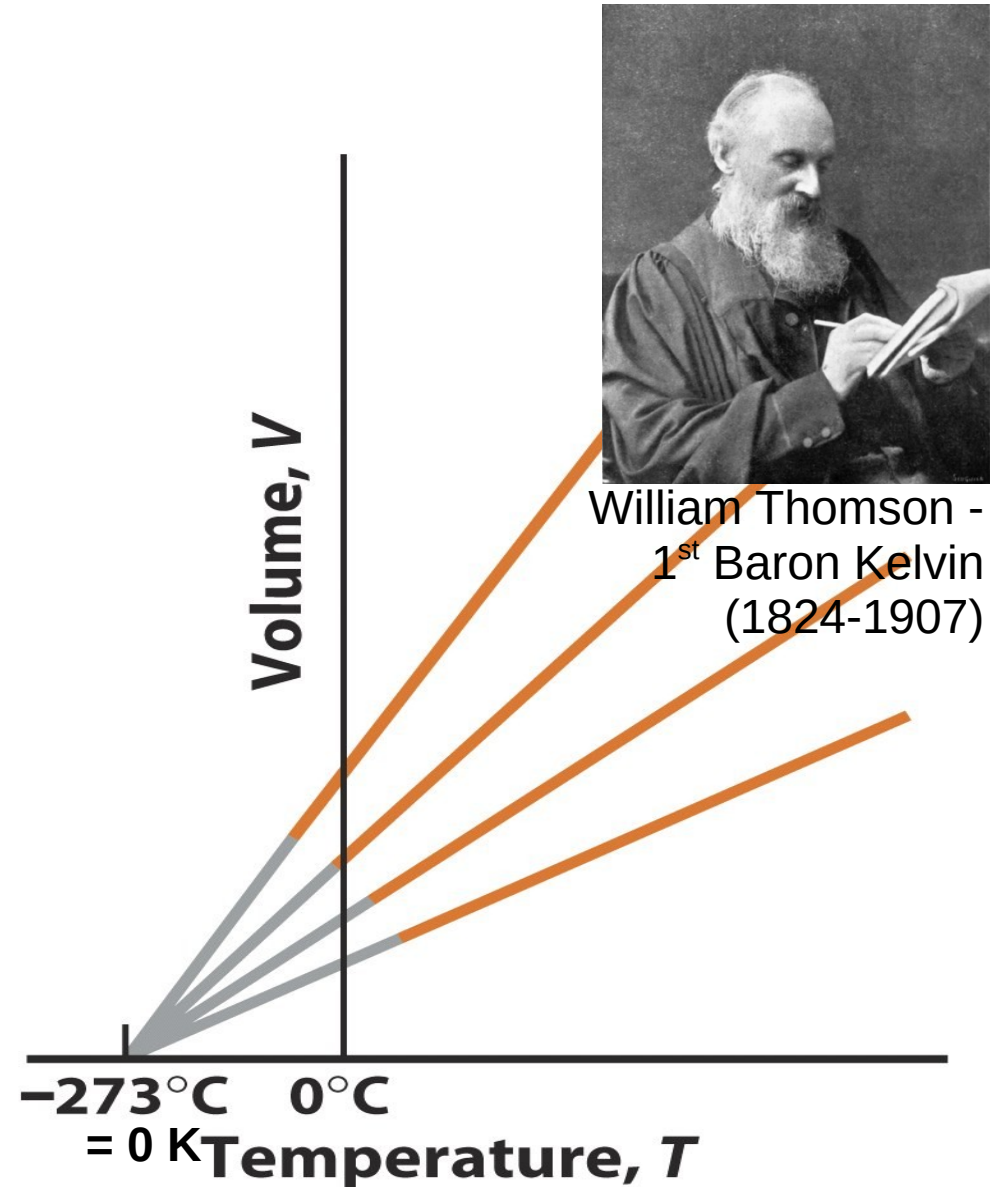
Extrapolando os diagramas **Volume-Temperatura** de vários gases para **temperaturas/volumes baixas**, acontece algo interessante:

Todos os gases alcançariam **volume zero** na **mesma temperatura!** (se eles não se tornassem líquidos antes)

Esta temperatura, em torno de $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, se chama de **zero absoluto**

As equações que descrevem as transformações de fase utilizam a escala termodinâmica, ou **temperatura absoluta**, unidade **Kelvin** (não graus Kelvin).

$$T (\text{K}) = T (^{\circ}\text{C}) + 273,15$$



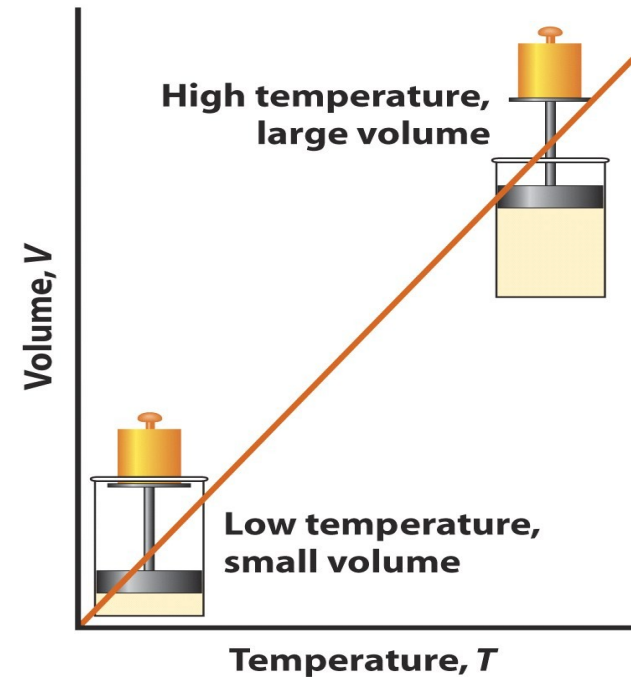
A Lei de Charles

Descoberta em 1787 por experimentos com balões de ar quente.

Expressa em termos de temperatura absoluta, a **relação temperatura-volume** sob **pressão constante** (**isobárica**) de um **gás** se torna a **Lei de Charles** (e Gay-Lussac):

“**Para uma massa fixa de gás sob pressão constante, a variação de volume é diretamente proporcional à variação da temperatura absoluta**”.

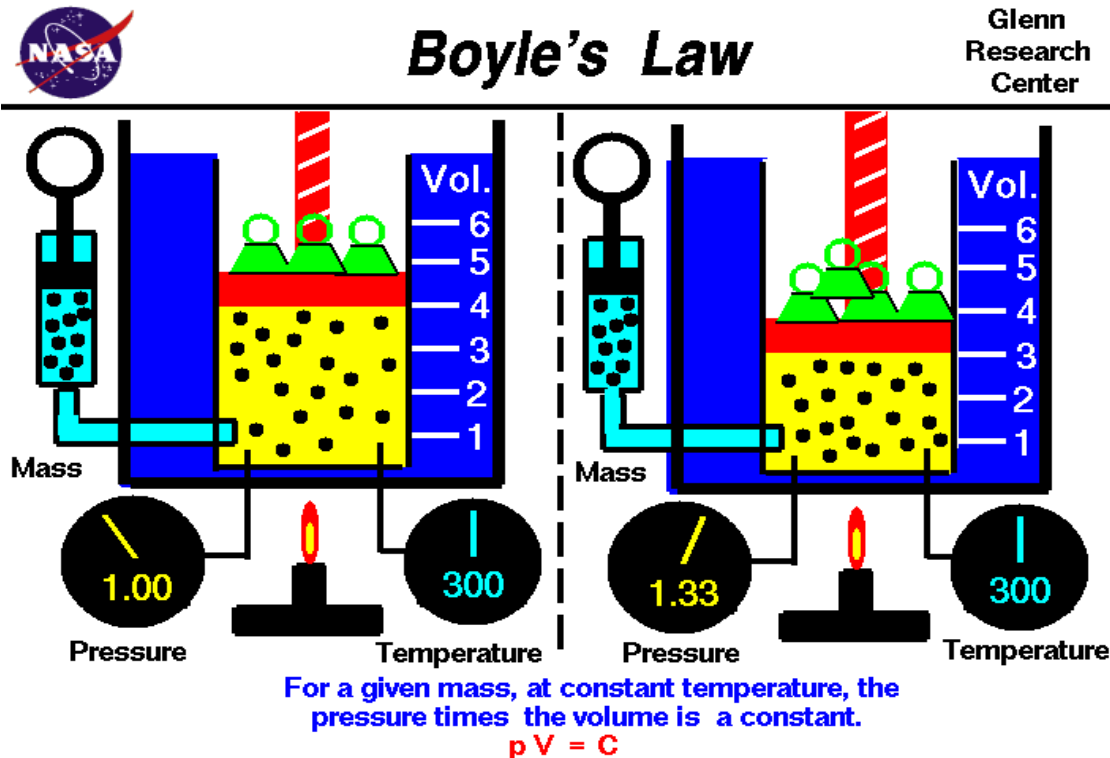
$$(V_1/T_1) = (V_2/T_2) = \text{constante} = k$$
$$V/T = \text{constante}$$



Jacques
Alexandre
César
Charles
(1746-1823)

A Lei de Boyle(-Mariotte)

- Em 1662, **Robert Boyle** estabeleceu a relação indicando que para uma certa massa de ar em **temperatura constante**, o **volume** era **inversamente proporcional** à **pressão** exercida por esta massa.



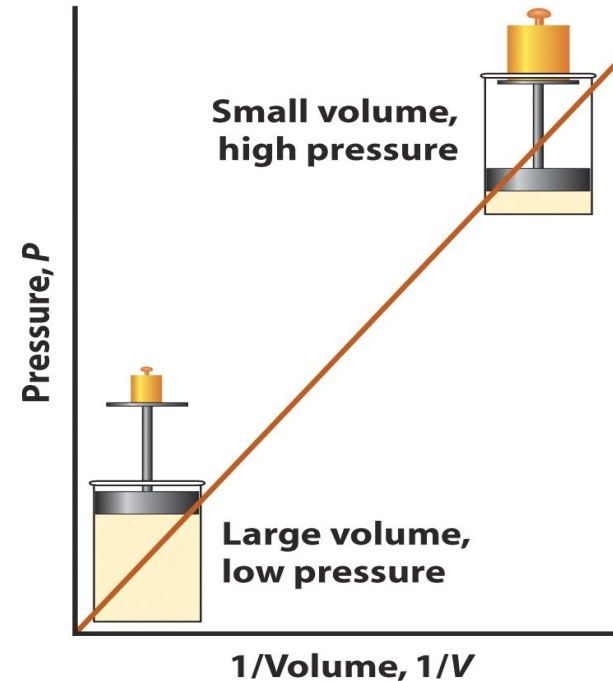
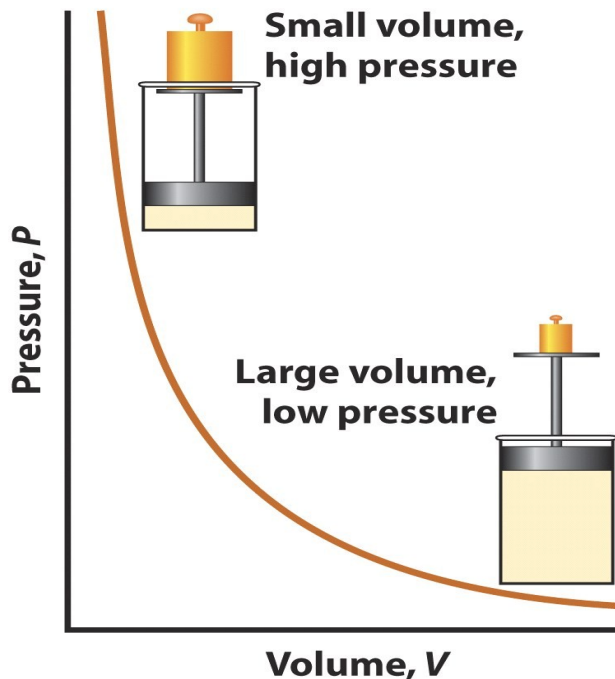
Robert Boyle (1627-1691)

A Lei de Boyle(-Mariotte)

-Lei de Boyle (isotérmica)= “Para uma massa fixa de gás sob temperatura constante, o volume é inversamente proporcional à pressão exercida sobre o gás”.

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 = \text{constante} = k$$
$$P \times V = \text{constante}$$

Se usamos como eixo x $1/V$ em lugar de V , a relação vira uma retá, já que $P = k \cdot (1/V)$



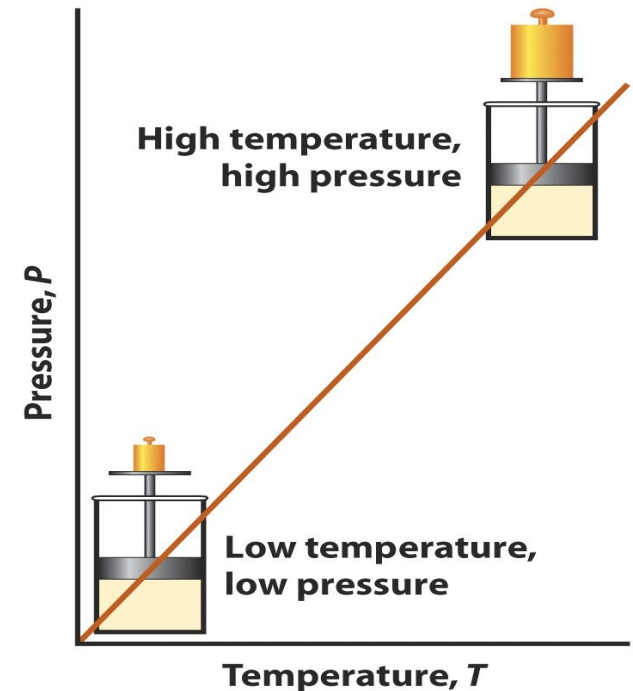
A Lei de Gay-Lussac

A terceira Lei deste tipo é a **Lei de Gay-Lussac** (isocórica ou isovolumétrica):

publicado em 1802, resultado de 20 anos de estudo.

“A pressão e a temperatura absoluta de um gás são diretamente proporcionais quando o volume é mantido constante.”

$$(P_1/T_1) = (P_2/T_2) = \text{constante} = k$$
$$P/T = \text{constante}$$

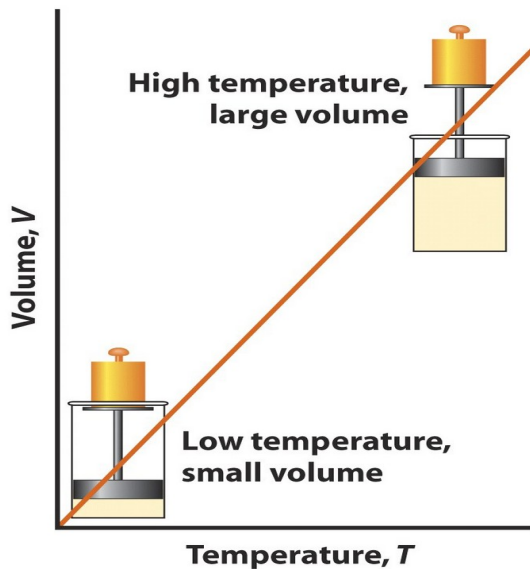


Joseph
Louis
Gay-Lussac
(1778-1850)

Resumo

Lei de Charles

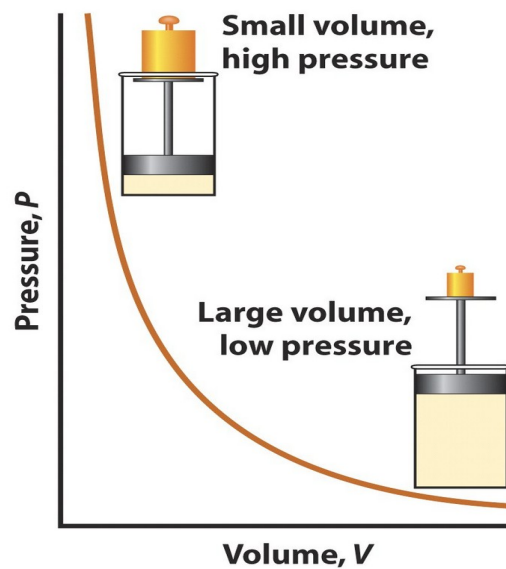
$$P = \text{constante}$$



$$V/T = \text{constante}$$

Lei de Boyle

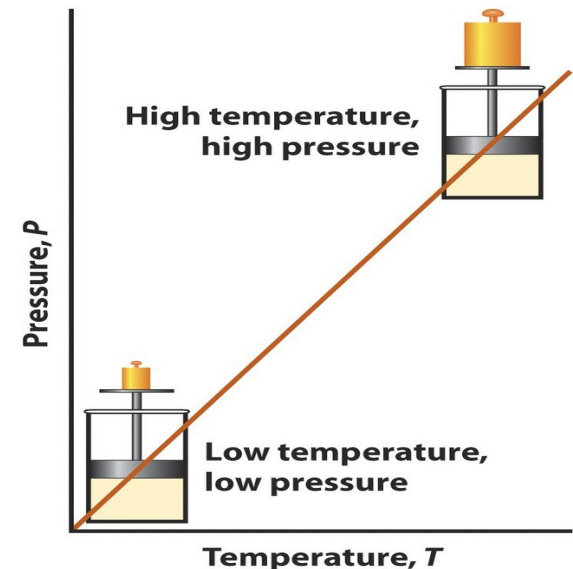
$$T = \text{constante}$$



$$P \cdot V = \text{constante}$$

Lei de Gay-Lussac

$$V = \text{constante}$$



$$P/T = \text{constante}$$

Combinando: $(P_1 \cdot V_1)/T_1 = (P_2 \cdot V_2)/T_2$, isto é, $P \cdot V/T = \text{constante}$

Se T é constante temos a Lei de Boyle,
se P é constante temos a Lei de Charles e
se V é constante temos a Lei de Gay-Lussac.

Combinando com a Lei de Avogadro

1811 Lorenzo Amedeo Avogadro: “**Sob as mesmas condições de temperatura e pressão, iguais volumes de todos os gases contêm o mesmo número de moléculas**”:

$$N_A = 6.0221415(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \pm (17)$$

= Número de Avogadro



Podemos **encontrar** o **número** de **moles** n em uma amostra a partir da **massa** da amostra M_{amostra} e da **massa molar** $M(X)$ (a massa de um mol) ou da **massa molecular** m_x (massa de uma molécula):

Aqui usamos o fato de que a massa M de 1 mol é o produto da massa m de uma molécula pelo número de moléculas N_A em 1 mol:

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$N_A = \frac{M(X)}{m_x}$$

$$n = \frac{M_{\text{amostra}}}{M(X)} = \frac{M_{\text{amostra}}}{m_x N_A}$$

A Lei de Avogadro

Lei de Avogadro : “O volume ocupado por um gás qualquer, sob temperatura e pressões definidas, é diretamente proporcional à quantidade de mols do gás”.

O comportamento de gás é **mais próximo** do “ideal” quanto **maior** for a **temperatura** e **menor** for a **pressão** do gás. Neste sentido, um gás sob tais condições obedece, num erro tolerável, a **equação do gás ideal**.

$$(P \cdot V)/T = k$$

O valor de k pode ser determinado a partir dos valores numéricos de pressão, temperatura e volume. Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), para 1 mol de gás, temos:

$$k = (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,0224 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) / 273,15 \text{ K}$$

$$k =: R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Esta constante é conhecida como **constante dos gases perfeitos**.

Equação de Estado dos Gases Perfeitos

Para um **montante** $n = N/N_A$ de gás:

$$PV = nRT$$

chamado **Lei dos Gases Perfeitos**, que é uma **lei de estado**, lei que **relaciona variáveis** que descrevem o **estado** de **matéria** sob determinadas **condições físicas**, por exemplo pressão, volume, temperatura ou energia interna.

Se n e T são **constantes** temos a **Lei de Boyle**,
se P e n são **constantes** temos a **Lei de Charles**,
se n e V são **constantes** temos a **Lei de Gay-Lussac** e
se P e T são **constantes** temos o **princípio de Avogadro**.

Equação de Estado dos Gases Perfeitos

Experimentos mostram que a quantidade PV/nT é praticamente a **mesma** para **todos** os **gases** sobre um grande intervalo de pressões (mesmo o Oxigênio tem uma variação menor que 1% entre 0 e 5 atm.).

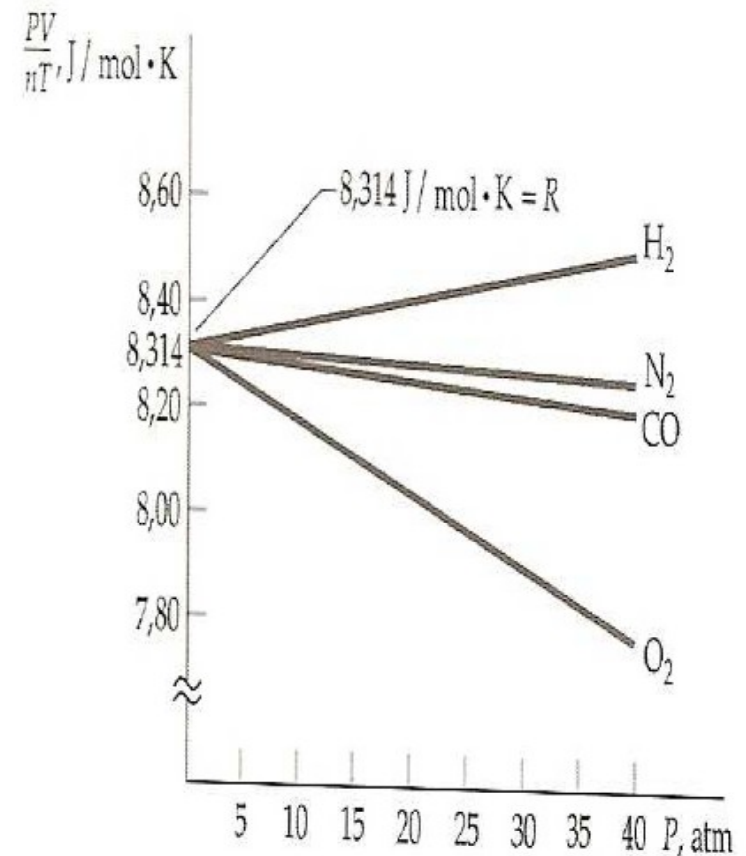
Se repetirmos as medidas com as densidades dos gases mais baixas, então essas pequenas diferenças nas medidas tenderão a desaparecer.

Assim, para **densidades** suficientemente **baixas**, todos os **gases reais** tendem a se comportar como **gases ideais**.

Podemos escrever a lei em termos de **número** de **partículas** em lugar de montante em mols, usando a constante:

$$k_B = nR/N = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

= **constante de Boltzmann**



$$PV = nRT$$

$$PV = Nk_B T$$

Equação de Estado dos Gases Perfeitos

Definimos **TPP** (temperatura e pressão padrão):

0 °C = 273,15 K e

1 atm.

O volume de 1 mol de gás na TPP é:

$$V = nRT/P = 1.000 \cancel{\text{ mol}} \cdot 0.08206 \cancel{\text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot 273.15 \cancel{\text{ K}} / 1.000 \cancel{\text{ atm}} = 22.41 \text{ l}$$

Pressões e volumes parciais em misturas gasosas

Misturas de gases ideais podem ser tratadas matematicamente pela equação de estado (n_n = montante do n -ésimo gás da mistura):

$$P_n V = n_n RT$$

A pressão parcial de um gás numa mistura é definida como a pressão que o gás exerceria se ocupasse sozinho, nas mesmas condições, o volume da mistura.

Matematicamente, temos:

$$P_1 + P_2 + \dots + P_n = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_n) RT}{V}$$

A lei de Dalton resulta na seguinte relação :

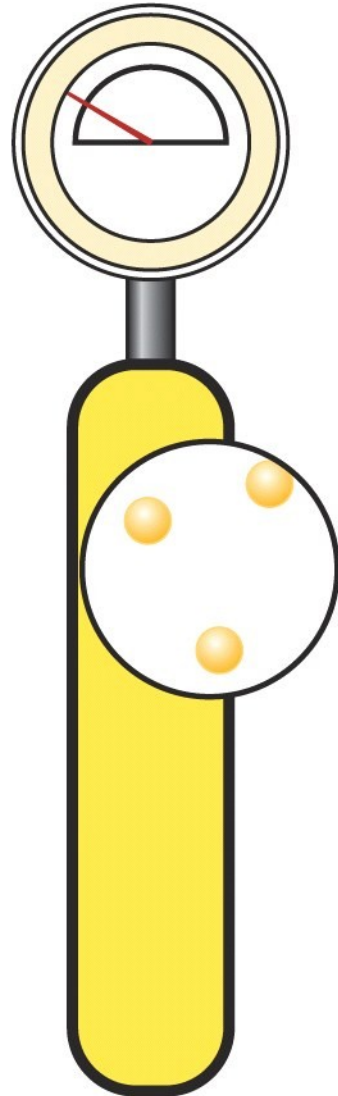
$$P_n / P_{\text{total}} = n_n / n_{\text{total}}$$

Similarmente, a lei de Amagat para o volume resulta na relação:

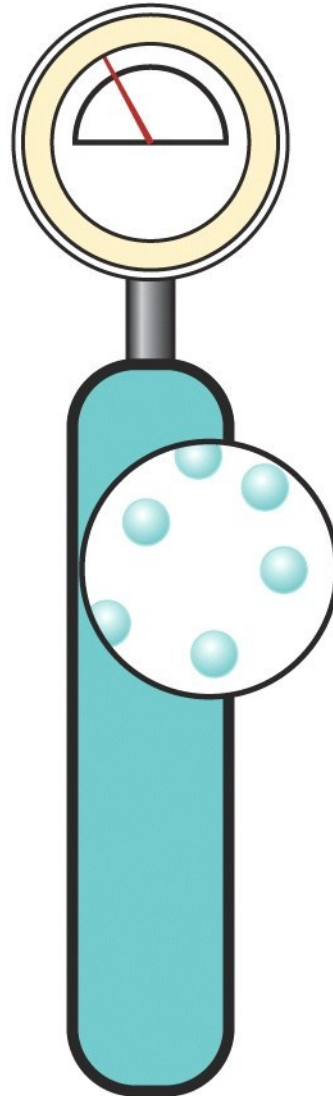
$$V_n / V_{\text{total}} = n_n / n_{\text{total}}$$

Pressões e volumes parciais em misturas gasosas

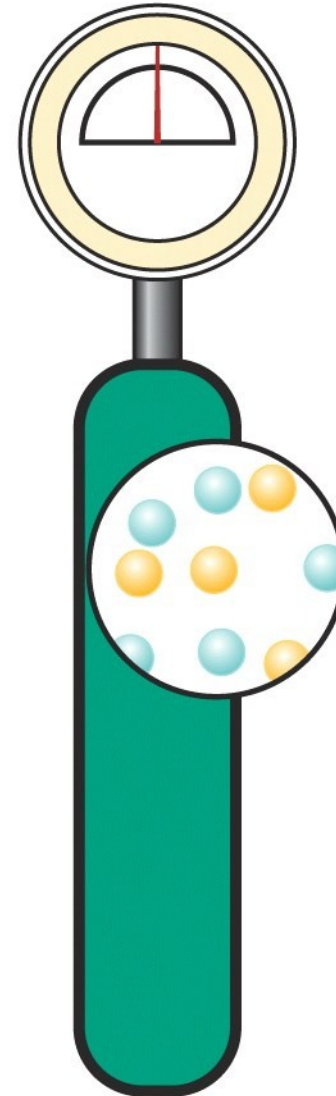
$$P_A = 0.4 \text{ atm}$$



$$P_B = 0.6 \text{ atm}$$



$$P = P_A + P_B = 1.0 \text{ atm}$$



Densidade de um Gás Ideal

A **densidade absoluta** de um **gás** é o **quociente** entre a **massa** e o **volume** deste gás medidos em certa **temperatura** e **pressão**:

$$PV = nRT = (M/M(X)) \cdot RT$$

$$\Rightarrow \rho = M/V = M(X)P / RT$$

Teoria Cinética dos gases

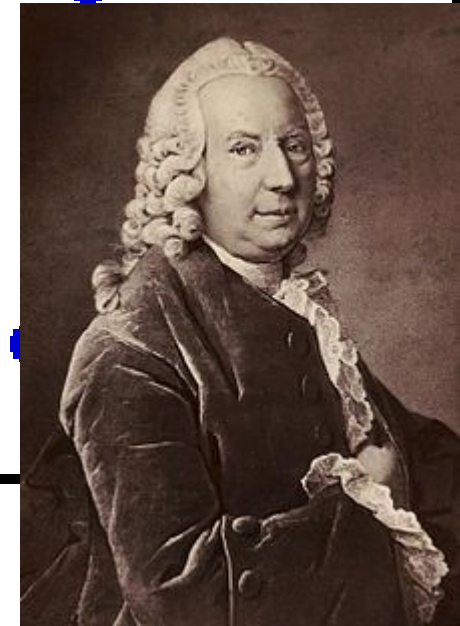
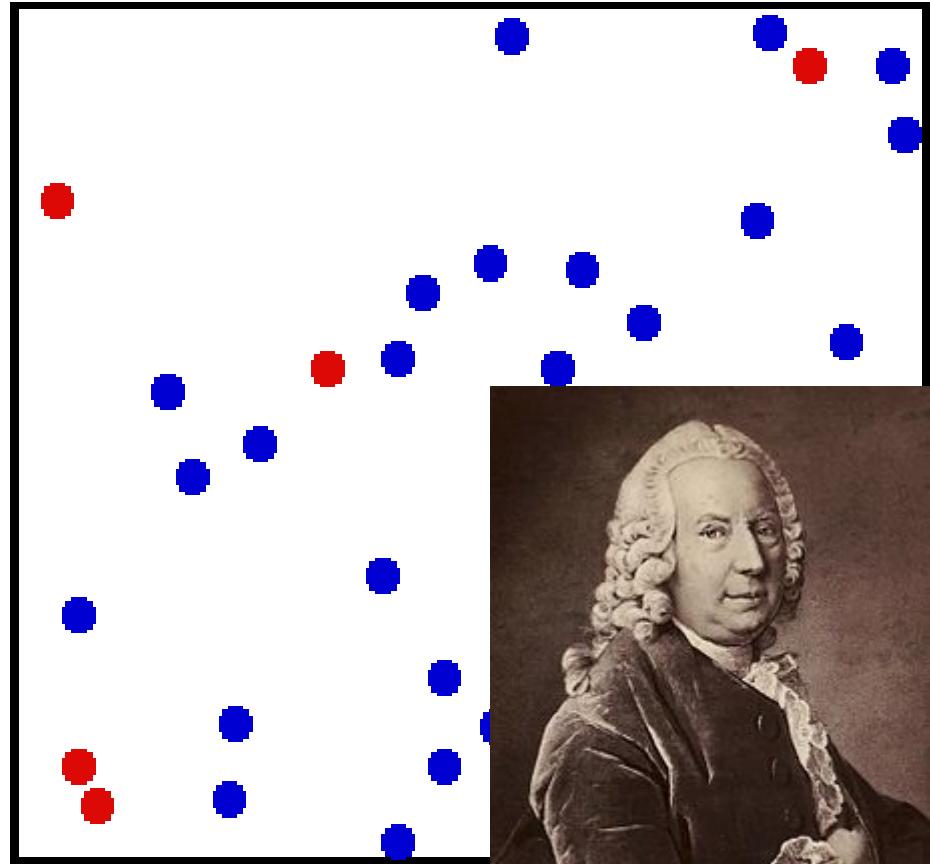
Bernoulli (1733)

Já “adiantou” umas ideias da **teoria cinética dos gases**, que explica as **propriedades macroscópicas dos gases** (temperatura, pressão, etc.) pelas propriedades das **partículas** compondo o gás (átomos, moléculas).

A **pressão** vem do **choque** das **moléculas** com as **paredes** do recipiente.

Diminiu-se o volume, aumenta-se o número de colisões (consequentemente a **Pressão**)

=> **Lei de Boyle(-Mariotte)**

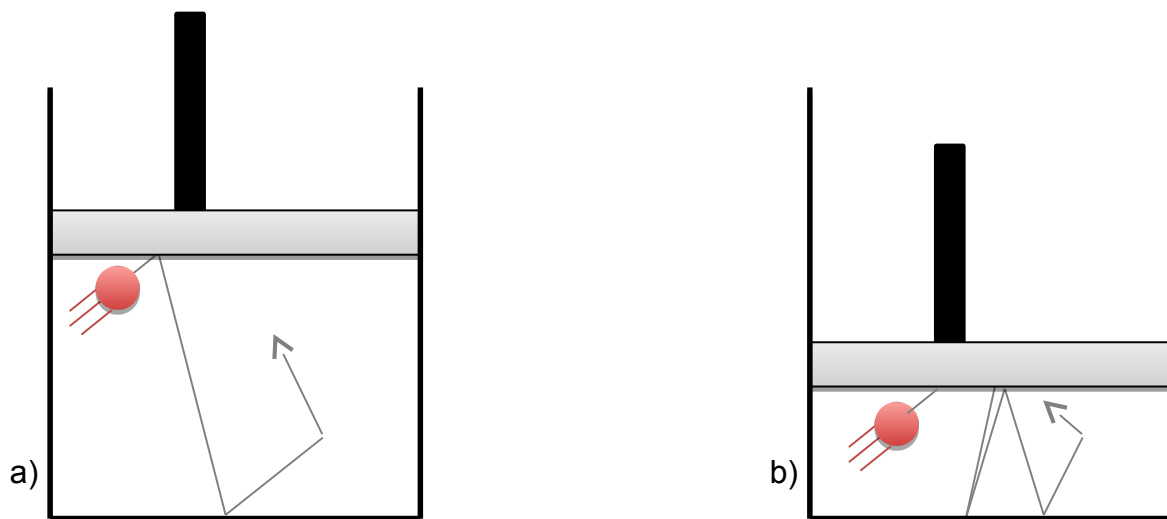


Daniel Bernoulli
(1700-1782)

Teoria Cinética dos gases

Ideia bem ilustrada aqui

Quando um gás é comprimido sob temperatura constante, o taxa de colisões das moléculas com as paredes do recipiente aumenta, fazendo aumentar a pressão do gás. Ao contrário, quando é expandido, essa taxa de colisões é menor, em virtude de as moléculas percorrerem distâncias maiores dentro do recipiente, fazendo diminuir a pressão do gás.



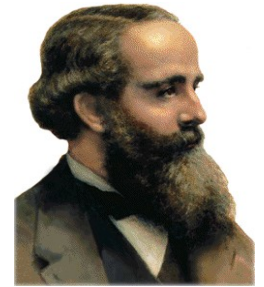
As figuras a) e b) demonstram a relação inversamente proporcional entre a pressão e o volume de um gás, descrita na lei de Boyle.

Leis de Charles e Gay-Lussac: interpretação em nível de moléculas

- Podemos explicar o **efeito** da **temperatura** sobre a **pressão** de um gás em recipiente de **volume constante** da seguinte forma:
- Quando a **temperatura** de um gás **aumenta**, a **velocidade** média das **moléculas aumenta**. As moléculas **chocam-se** com as **paredes** com **frequência maior** e mais forte, logo a **pressão aumenta**.
- Já para explicar o **efeito** da **temperatura** sobre o **volume** de um gás a **pressão constante**, usamos o mesmo raciocínio. Para **impedir** o **aumento** de **pressão**, o **volume** do gás deve **aumentar** quando a **temperatura aumenta**, para que **menos moléculas** se **choquem** com as **paredes** do recipiente.

Teoria Cinética dos gases

1860 James Clerk Maxwell formula a **teoria cinética dos gases**.



O objetivo é entender as **propriedades macroscópicas** de um gás - por exemplo, sua **pressão** e **temperatura** - em termos do **movimento** das **moléculas** (ou átomos) que o constituem.

As **descrições macroscópicas** e **microscópicas** estão **relacionadas**.

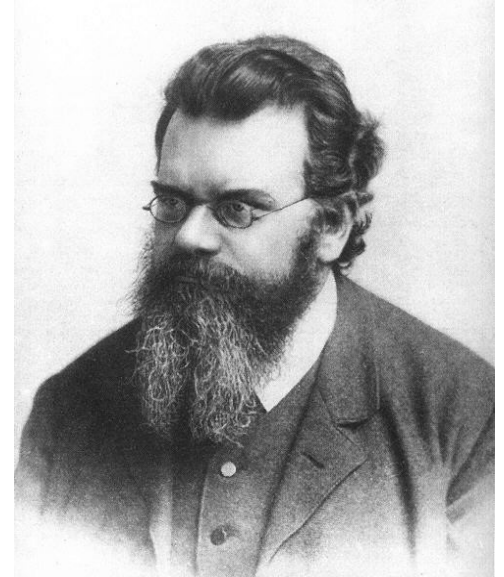
Por exemplo, a **força** de **colisão** (**microscópica**) de **moléculas** que formam o **ar** quando atingem uma **superfície**, resulta na **pressão atmosférica** (**macroscópica**).

A pressão atmosférica normal é 1 atm ($1.01 \cdot 10^5$ Pa) e para produzi-la cerca de 10^{32} moléculas por segundo colidem com uma superfície de 1 m² a uma velocidade de aproximadamente 1700 km/h.

A **temperatura** está relacionada com a **energia cinética** dos **átomos**.

Teoria Cinética dos gases

A **Termodinâmica** descreve os **efeitos macroscópicos** de **sistemas** formados por um **grande número** de **entes microscópicos**, sejam partículas, células, spins, etc. que **obedecem** as **leis fundamentais** da **Mecânica Clássica** (leis de Newton) ou da **Mecânica Quântica** (equação de Schrödinger).



Ludwig Eduard
Boltzmann
(1844-1906)

As nossas Hipóteses

- Um **gás** consiste em **átomos** (individualmente ou ligados formando **moléculas**) em **constante movimento**.
- As moléculas se movem em **direções aleatórias**.
- **Choques** perfeitamente **elásticos**
(não alteram o momento e linear e a energia cinética total,
dá no mesmo que supor que não acontecem choques)
 - **obedecem** as **leis de Newton**.
- Efeitos das **forças intermoleculares** são **desprezíveis**
 - Partículas se movem em **linha reta** entre colisões
- O **diâmetro** das **moléculas** é **desprezível**.
- Duração do choque é muito pequena.
- A **única energia** que estas partículas possuem é **cinética**.

As Velocidades das Partículas

Cálculos um pouquinho complicados revelam, que as velocidades das partículas num gás seguem a **Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann**

$$f(v) = (m/2\pi k_B T)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp(-mv^2/2k_B T),$$

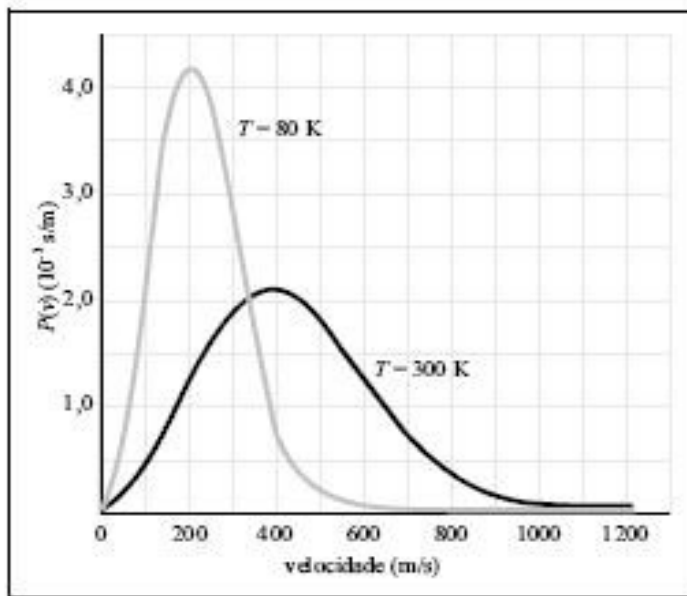
onde m é a massa das partículas.



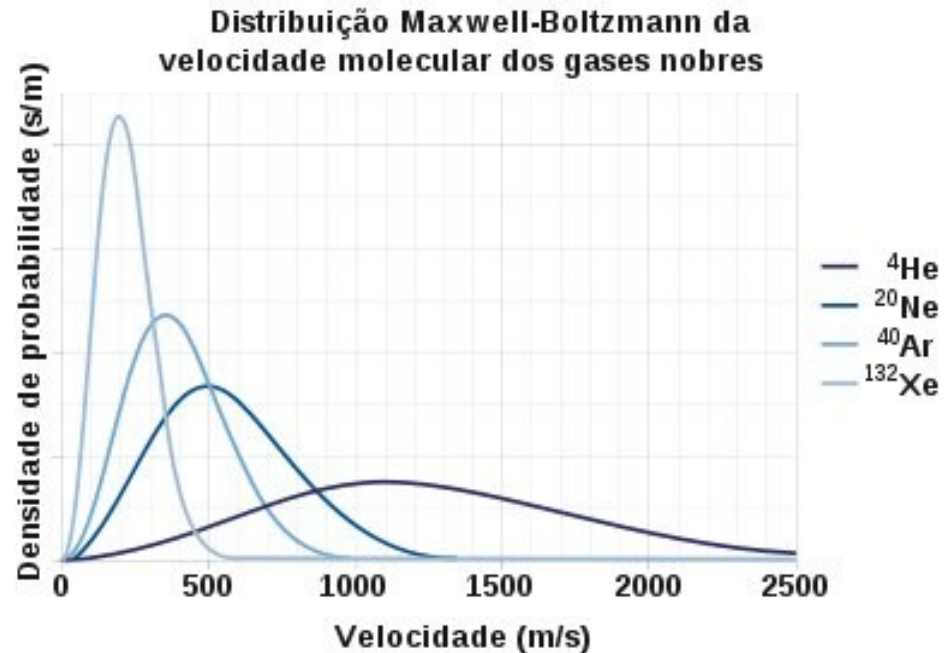
Boltzmann de novo

As Velocidades das Partículas

$$f(v) = (m/2\pi k_B T)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp(-mv^2/2k_B T)$$



variando T



variando m

- Quanto **maior** a **temperatura**, tanto **mais alta** é a **velocidade** das **partículas**.
- Quanto **menor** a **massa** das partículas, tanto **mais alta** é a **velocidade** das partículas (para a mesma temperatura).

As Velocidades das Partículas

$$f(v) = (m/2\pi k_B T)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp(-mv^2/2k_B T)$$

O **valor médio** de v^2 nesta distribuição, $\langle v^2 \rangle$, é

$$\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m = 3RT/M,$$

onde M é a **massa molar** das partículas, $M = N_A m$.
A raiz deste valor é chamada **velocidade efetiva** ou v_{rms} (de *root mean square*):

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T/m} = \sqrt{3RT/M}$$

E a **energia cinética média** das partículas é

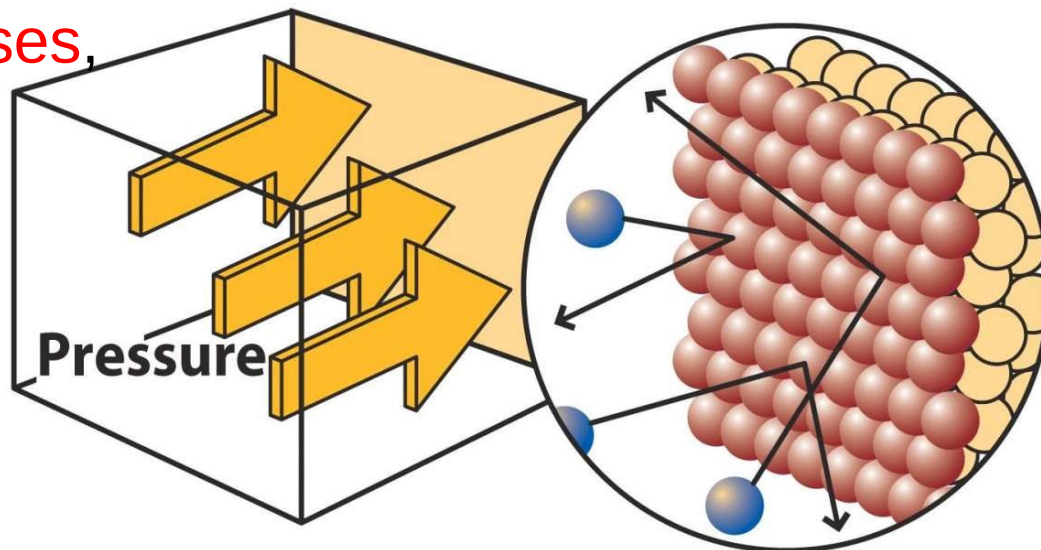
$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} \cdot m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} \cdot m v_{\text{rms}}^2 = \frac{3}{2} \cdot k_B T = \frac{3}{2} \cdot RT/N_A$$

Algumas Velocidades RMS à Temperatura Ambiente (T=300 K)

Gás	Massa Molar [$10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]	V_{rms} [m/s]
Hidrogênio (H_2)	2,02	1920
Hélio (He)	4,0	1370
Vapor d' Água (H_2O)	18,0	645
Nitrogênio (N_2)	28,0	517
Oxigênio (O_2)	32,0	483
Dióxido de Carbono (CO_2)	44,0	412
Dióxido de Enxofre (SO_2)	64,0	342

A Pressão

- Em termos do **modelo** dos **gases**, a **pressão** que um gás exerce sobre as paredes do recipiente que o contém é o resultado das **colisões** das **moléculas** com a **superfície** do recipiente.



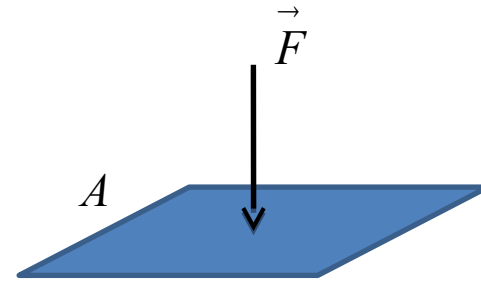
- Quanto **mais forte** forem as **colisões*** das moléculas sobre a superfície, **maior** será a **força** e, conseqüentemente, a **pressão**.

*quanto maior as massas e/ou velocidades das moléculas que se chocam com as paredes

- A pressão gasosa é o resultado das colisões de bilhões e bilhões de moléculas que compõem o gás contra as paredes do recipiente.

A Pressão

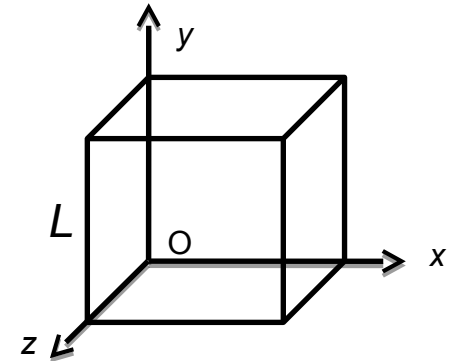
- Por definição, **pressão** é a relação entre o módulo de uma **força** e a **área** sobre a qual ela atua.



A diagram showing a blue parallelogram representing a surface area A . A vertical arrow labeled \vec{F} points downwards from the center of the surface, representing a force vector.

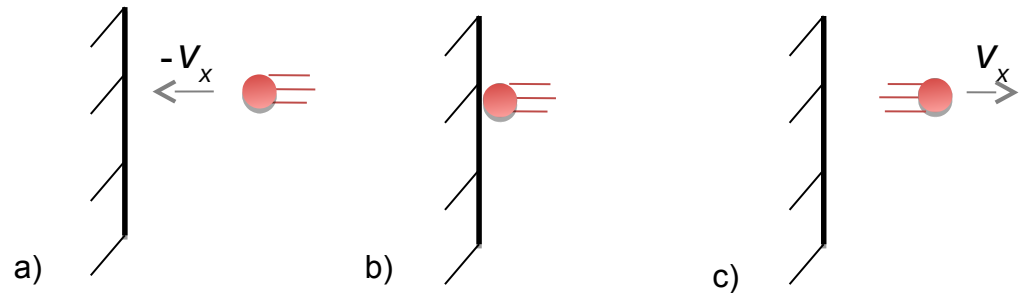
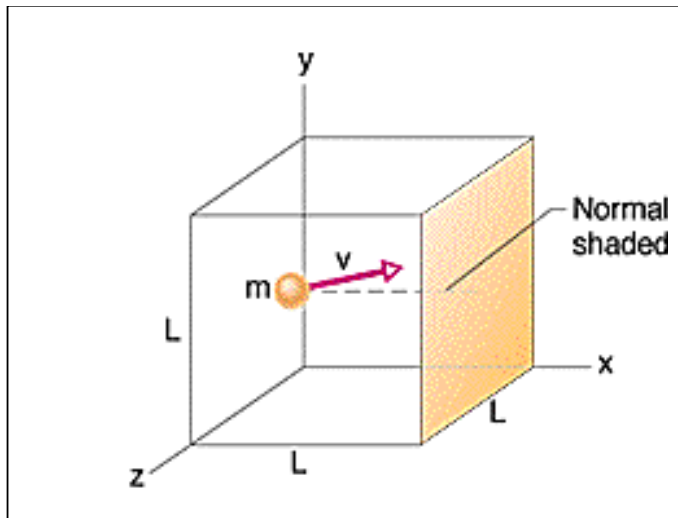
$$P = \frac{F_{\perp}}{A}$$

- Para **calcular** a **pressão** exercida por um **gás** dentro de um recipiente, podemos considerar esse recipiente um cubo de aresta L contendo um gás com N moléculas.



A Pressão

- Quando uma **molécula** de **massa m** e **velocidade $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$** **colide** com uma das **faces** do cubo perpendiculares ao eixo x , o **módulo** de sua **velocidade não** se **altera**, mas a **componente x** , v_x , **sim**, conforme as figuras a), b) e c).



A Pressão

- Logo, a **variação** da sua **quantidade de movimento** é dada por (cuidado, **momento linear** é denotado por p minúsculo, pressão por P maiúsculo):

$$\Delta p_x = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

- Entre duas **colisões consecutivas**, uma **molécula percorre duas vezes** a **distância** da **aresta** L , portanto o **tempo** Δt que ela gasta para **percorrer** essa **distância** é

$$\Delta t = 2L/v_x$$

- A **força** que a partícula exerce sobre a **parede**, **mediada** sobre o **tempo** é:

$$F_{\perp} = F_x = \Delta p_x / \Delta t = 2mv_x / (2L/v_x) = mv_x^2 / L$$

A Pressão

$$F_{\perp} = mv_x^2/L \Rightarrow \text{pressão } P = F_{\perp}/A = mv_x^2/LA = mv_x^2/V$$

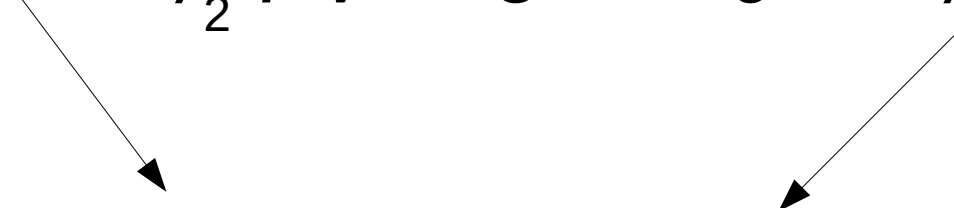
- Em **média**, $\langle v_x^2 \rangle = 1/3 \cdot \langle v^2 \rangle$, já que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ e, pelas **direções aleatórias** das velocidades, $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$.

Somado sobre **todas** as N **partículas**, obtemos a **Equação da Pressão exercida por um Gás Perfeito**:

$$P = 1/3 \cdot Nm \langle v^2 \rangle / V = 2 \cdot 1/3 \cdot N \cdot 1/2 m \langle v^2 \rangle / V = 2/3 \cdot N \langle \epsilon \rangle / V$$

\Rightarrow **Energia térmica** (interna) **total** do gás: $U = N \langle \epsilon \rangle = 3/2 \cdot PV$

Combinando a Energia e a Temperatura

$$U = N\langle\epsilon\rangle = \frac{3}{2} \cdot PV \quad \text{e} \quad \langle\epsilon\rangle = \frac{3}{2} \cdot k_B T = \frac{3}{2} \cdot RT/N_A$$


$$\begin{aligned} PV &= Nk_B T \\ &= NRT/N_A = nRT \end{aligned}$$

A Equação dos gases Perfeitos !

Gases Reais

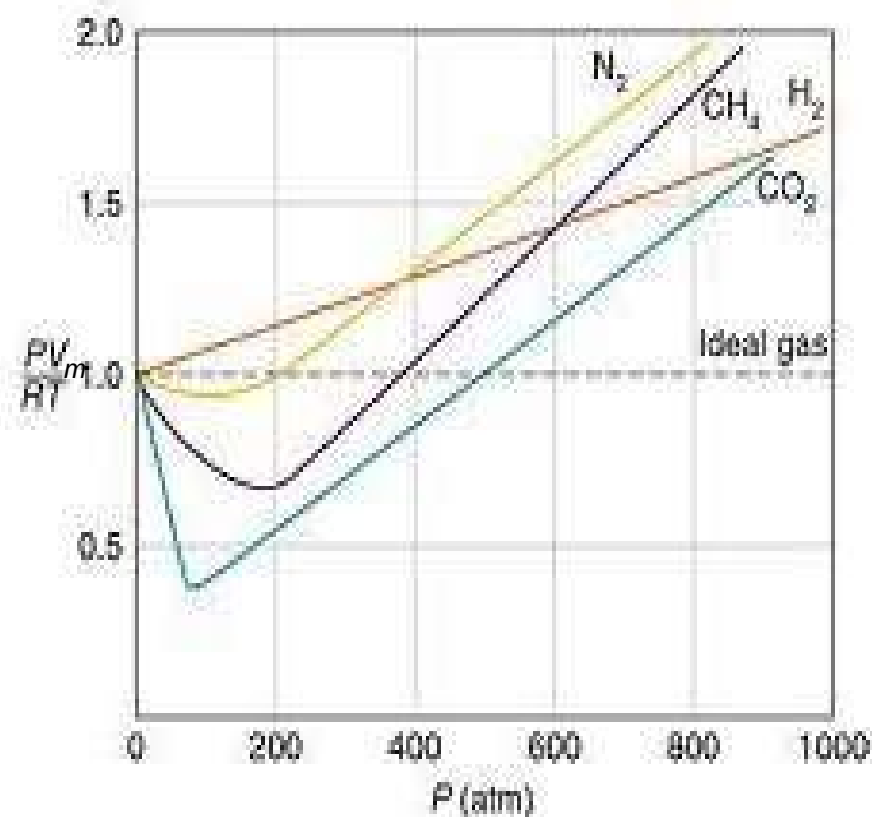
Ficou estabelecido anteriormente que gases teriam **comportamento "ideal"** em certas condições (**temperatura elevada** e **pressão reduzida**). Em tais condições, a equação do gás ideal fornece resultado próximo ao observado experimentalmente.

O gráfico ao lado mostra PV_m/RT para gases não-ideais, ou **reais**, em função da pressão.

Para **gases ideais** teríamos:

$$PV = nRT \Rightarrow PV/nRT = PV_m/RT = 1$$

=> O desvio da linha $PV_m/RT = 1$ é, então, o **desvio do comportamento "ideal"**.



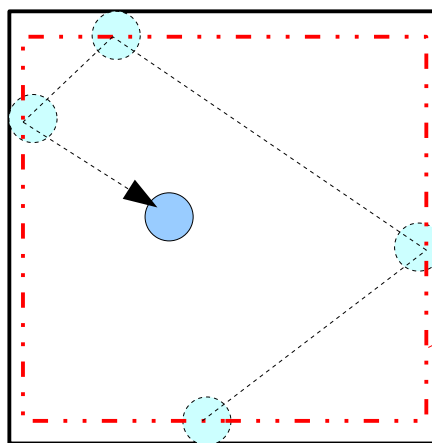
Gases Reais

Em 1843, **Van der Waals** sugeriu **modificações empíricas** relativas ao **volume** e **pressão** na **equação** de um gás ideal ($PV = nRT$) afim de **melhor** descrever os sistemas de **gases reais**.

Considerando que na temperatura zero Kelvin, ao contrário do que é previsto na equação do gás ideal, o **volume** de um **gás não** é **zero** (pois os **átomos** ou **moléculas** possuem **massa** e ocupam um certo **volume**). Assim, se V for o **volume** do **recipiente** e b for o **volume** relacionado ao **tamanho** das **partículas** do gás, temos que o **volume resultante** será $(V-b)$.



Johannes Diderik
van der Waals
(1837-1923)



Gases Reais

Além disso, sabe-se que em **sistemas reais**, as **forças atrativas** (chamadas **forças van der Waals**, vide disciplina Interações Atômicas e Moleculares) entre as **moléculas** de um gás real **intensificam** as **colisões intermoleculares** e **reduzem** as **colisões** com as **paredes** do recipiente, levando conseqüentemente a uma **redução** da **pressão** do gás.

Assim, a **pressão** na equação do gás ideal deveria ser **modificada** em função da **concentração** do gás, pois quanto maior for a concentração, maior o número de colisões. Desta forma, foi adicionado à pressão o termo a/V^2 .

A **Equação de Van der Waals** para 1 mol de gases reais tem a forma:

$$[P + a/V^2] [V-b] = RT \quad \text{ou} \quad P = RT/(V-b) - a/V^2$$

Gases Reais

Para um montante diferente de um mol temos que levar em conta que:

- A **correção** pelo **volume real disponível** é **proporcional** ao **montante** n do gás:

$$b \Rightarrow nb$$

- Na **correção** pelas **forças van der Waals** temos que usar o **volume molar**:

$$V \Rightarrow V_m = V/n, \text{ isto é } a/V^2 \Rightarrow a/(V/n)^2 = a \cdot (n/V)^2,$$

e **Equação de Van der Waals** se torna:

$$P = nRT/(V-nb) - a(n/V)^2,$$

onde a e b são **constantes** positivas, **características** de cada **gás** em particular.

Para densidades de gás muito baixas, $V-nb$ tende a V , $a \cdot (n/V)^2$ tende a zero, e a equação de Van der Waals tende à equação de estado dos gases perfeitos.

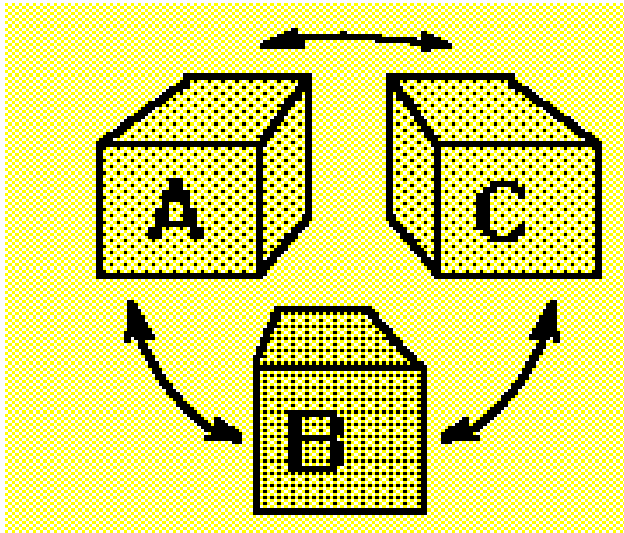
Synoptic Table 1.6* van der Waals coefficients

	$a/(\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	
Ar	1.337	3.20
CO ₂	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

* More values are given in the *Data section*.

As Leis da Termodinâmica

Lei Zero da Termodinâmica



Quando um objeto A está em equilíbrio térmico com o objeto B (quer dizer Eles têm a mesma temperatura), e B está em equilíbrio térmico com C, então A e C também estão em equilíbrio térmico.

Princípio de conservação da Energia e a Primeira Lei da Termodinâmica

Primeira Lei: A energia total transferida para um sistema Q é igual à variação da sua energia interna.

$$\Delta U = Q - W \quad \text{onde } W \text{ é o trabalho realizado pelo sistema}$$

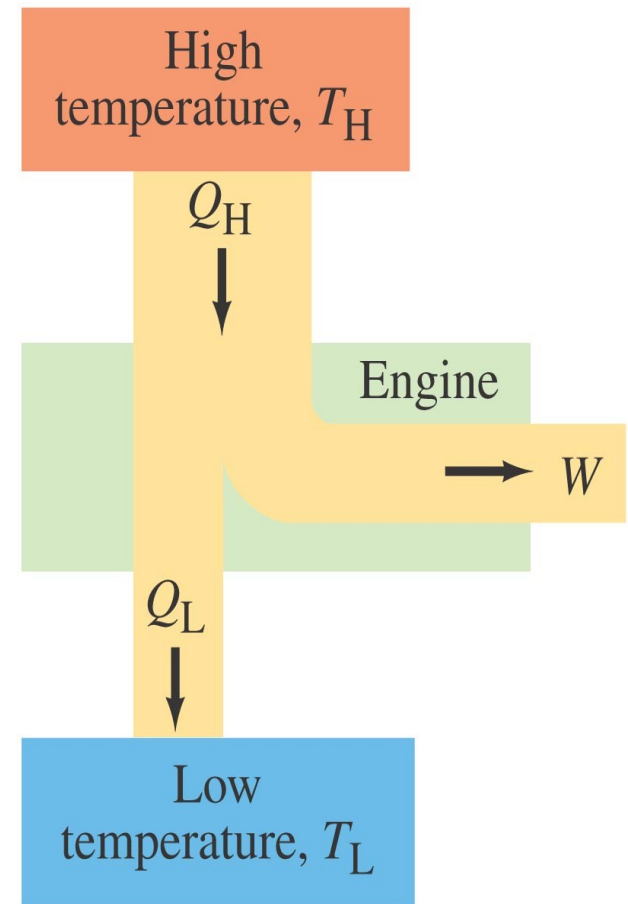
Energia interna de um gás ideal: $U = \frac{3}{2} \cdot Nk_B T$

Segunda lei da Termodinâmica

Segundo a **primeira lei**, quando se coloca dois objetos em **contato**, **calor** poderia **fluir** entre os dois objetos em **ambos** os **sentidos**.

Porém na **realidade** calor flui **espontaneamente só de** um objeto **quente para** um **frio**; calor nunca flui espontaneamente de um objeto frio para um quente. (Clausius)

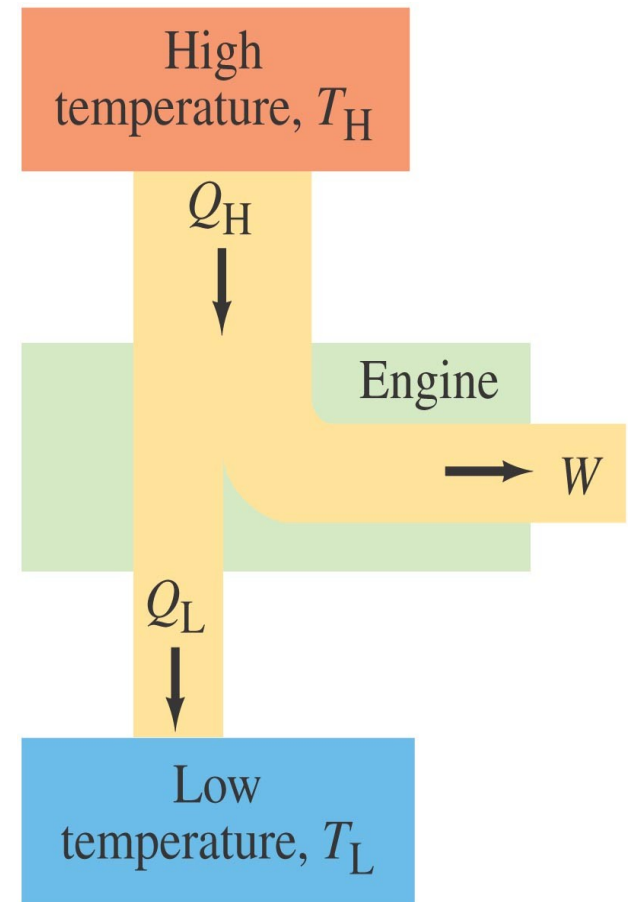
Isto fica mais evidente interpretando o calor como **energia cinética** das **partículas** constituindo os objetos.



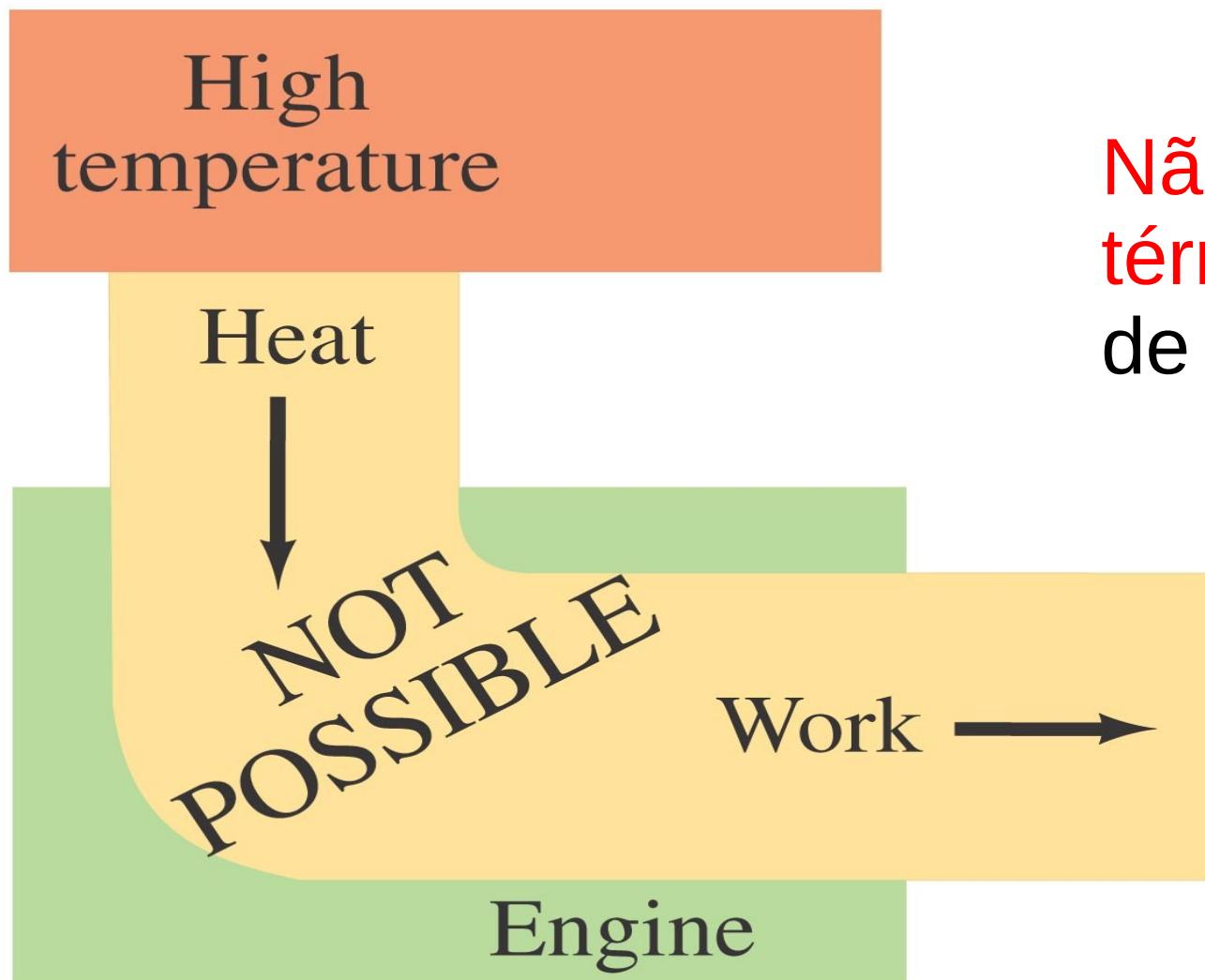
Segunda lei da Termodinâmica

=> A **transferência** de **calor** é um processo **irreverssível**, como qualquer **processo** que **reduz** a **ordem interna** do **sistema** (p. e. misturar duas substâncias).

Aparentemente, dois corpos com **temperaturas diferentes** apresentam um sistema **mais ordenada** do que dois corpos em equilíbrio térmico.



Segunda lei (Kelvin-Planck)



Não há máquina térmica com 100 % de eficiência.

Entropia

Uma função de **estado** do **sistema** (como a energia interna) introduzida por Clausius em 1860.

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Q = calor trocado entre o sistema e sua vizinhança,
 T = Temperatura absoluta

Em linguagem popular: A **Entropia** é uma **medida** para o grau de **desordem** de um sistema (não muito intuitivo).

Entropia e segunda lei

Formulação formal da segunda lei da termodinâmica:

A entropia de um sistema isolado nunca diminui. Ele se mantém constante para processos reversíveis e aumenta para processos irreversíveis.

Em língua popular: A desordem só pode aumentar.

Em qualquer processo natural, alguma energia se torna indisponível para realizar trabalho.

Exemplo: Transferência de Calor

Consideremos um sistema de dois corpos, 1 e 2, nas temperaturas T_1 e T_2 , com $T_1 > T_2$.

Calculamos a **variação** da **entropia total** na transferência de um montante de calor Q

a) do corpo 1 para o corpo 2:

$$Q_1 = -Q < 0, \quad Q_2 = Q > 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = -Q/T_1 + Q/T_2 = Q \cdot (1/T_2 - 1/T_1) > 0$$

Acontece espontaneamente!

b) do corpo 2 para o corpo 1:

$$Q_1 = Q > 0, \quad Q_2 = -Q < 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = Q/T_1 - Q/T_2 = Q \cdot (1/T_1 - 1/T_2) < 0$$

Não acontece!

A Terceira Lei da termodinâmica

(Não muito importante para esta disciplina)

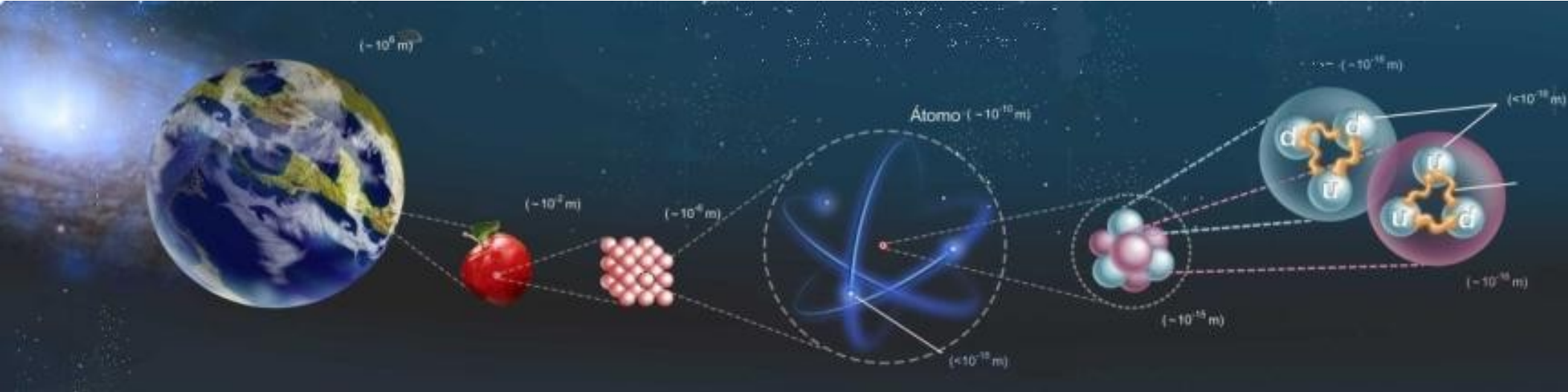
A **segunda lei** só trata de **variações** de **entropia**, falta determinar o **ponto zero**. A **terceira lei** faz isso:

A **Entropia** de um **crystal perfeito** tende a **zero** quando a **temperatura absoluta** tende a **zero**.

Em outros materiais, a entropia residual (entropia à temperatura zero) não necessariamente é zero.

É impossível reduzir qualquer sistema à temperatura do zero absoluto mediante um número finito de operações.

=> É **impossível** alcançar o **zero absoluto**.



Universidade Federal do ABC

Estrutura da Matéria

FIM pra hoje

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Estrutura.html>