

Para qualquer fluido homogêneo, das três variáveis ( $P, V, T$ ), bastam apenas duas para caracterizar completamente um estado de equilíbrio termodinâmico. A terceira pode ser obtida a partir da **equação de estado**:

$$f(P, V, T) = 0.$$

Por exemplo, para um gás ideal (também chamado de gás perfeito),  $f = PV - NRT$ , como veremos a seguir.

## Gás Ideal

### Lei de Boyle-Mariotte (1662)

A pressão sobre o volume  $V$  de ar é<sup>58</sup>

$$P = P_0 + \rho gh.$$

No experimento, realizado a  $T$  constante, variando a pressão, mede-se o volume  $V$ :

$$V \propto 1/P \rightarrow PV = \text{cte},$$

onde a constante depende de  $T$  e da quantidade de gás.

### Lei de Charles/Gay-Lussac (1787)

A variação do volume com a temperatura,  $V = V(T)$ , depende do coeficiente de dilatação volumétrica  $\beta$ . Mantendo a pressão constante ( $P = P_0 = 1 \text{ atm}$ ) e considerando a dilatação a partir de  $T' = 0^\circ\text{C}$  ( $V = V_0$ ):

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_T - V_0}{V_0} = \beta T'.$$

Todos os gases têm aproximadamente o mesmo  $\beta$ :

$$\beta \simeq \frac{1}{273.15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}. \quad (37)$$

Logo:

$$V_T = V_0(1 + \beta T') = \frac{V_0}{273.15}(T' + 273.15).$$

Passando a temperatura para graus Kelvin e usando que  $T_0 = 273.15 \text{ K}$ :

$$\frac{V_T}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (38)$$

Ou seja, à pressão constante, o volume de um gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta. Quanto menor for a pressão  $P_0$ , melhor a lei é satisfeita.

Analogamente, no experimento a volume constante da aula 3:

$$\frac{P_T}{P_0} = \frac{T}{T_0} \quad (39)$$

Podemos combinar estas leis e obter a equação de estado dos gases ideais:

$$PV = NRT. \quad (40)$$

A constante  $R$  vale  $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . É uma boa aproximação para a maioria dos gases, mas funciona melhor quanto

- mais rarefeito for o gás (menor pressão) e
- mais afastado estiver do ponto de liquefação.

Ou seja, se as moléculas estiverem afastadas umas das outras (pouca interação), ela oferece uma razoável descrição.

## Energia Interna

Para *uma* molécula de massa  $m$ , sua energia cinética translacional média é

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3mP}{2\rho} \quad (41)$$

A densidade é de todo o gás, então usando  $\rho = N_{\text{moléc}}m/V$ , obtemos<sup>59</sup>

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} \frac{PV}{N_{\text{moléc}}} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}, \quad (42)$$

onde  $N = N_{\text{moléc}}/N_A$  ( $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ moléc/mol}$ , constante de Avogadro). Ou seja, a uma dada temperatura  $T$  todas as moléculas de um gás ideal têm a mesma energia cinética **mé-dia**, mesmo que tenham massas diferentes. A equação acima nos diz que a energia cinética de cada mol do gás,  $N_A\langle K \rangle$  vale  $3RT/2$ .

Vamos considerar um gás monoatômico, onde a energia cinética é somente translacional e não há termos de energia potencial porque, para um gás ideal, não há interação entre as moléculas. Assim, para o  $i$ -ésimo átomo,  $E_i = K_i$ . A energia interna do gás, portanto, é

$$\begin{aligned} U &= \sum_i E_i = N_{\text{moléc}}\langle E_i \rangle = N_{\text{moléc}}\langle K_i \rangle = N_{\text{moléc}} \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} \\ &= \frac{3}{2}NRT. \end{aligned} \quad (43)$$

Logo, a energia interna de um gás ideal é **somente** função da sua temperatura.

<sup>58</sup>A contribuição da camada de líquido para a pressão é  $P = F/A = mg/A = \rho gV/A = \rho gh$ .

<sup>59</sup>Se definirmos a **Constante de Boltzmann**,  $\kappa_B = R/N_A = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , a energia cinética média de uma molécula pode ser escrita como  $\langle K \rangle = 3\kappa_B T/2$ .

## Calor específico a volume constante

O calor específico molar a volume constante é

$$Q = Nc_v\Delta T.$$

Substituindo na Primeira Lei, e como  $W = 0$  ( $V$  constante):

$$\Delta U = Nc_v\Delta T - W = Nc_v\Delta T \rightarrow c_v = \frac{1}{N} \frac{\Delta U}{\Delta T}.$$

Assim:

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3}{2}NR \rightarrow c_v = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J/mol.K.} \quad (44)$$

Também podemos reescrever

$$U = Nc_vT \rightarrow \Delta U = Nc_v\Delta T \quad (45)$$

que vale também para o caso de gases poliatômicos.

Note que  $\Delta U$  de um gás ideal depende somente da mudança na sua temperatura, e **não** do processo que produz a variação  $\Delta T$ . De fato, na expressão acima,  $c_v$  é apenas uma característica do gás e a Eq. (45) vale para **todos** os processos, mesmo à pressão constante.

## Calor específico a pressão constante

À pressão constante, o sistema recebe calor e se expande. Este calor, e o trabalho feito na expansão são, respectivamente:

$$Q = Nc_p\Delta T \\ W = P\Delta V = NR\Delta T.$$

Logo

$$\Delta U = Q - W \rightarrow Nc_v\Delta T = Nc_p\Delta T - NR\Delta T.$$

Então

$$\boxed{c_p = c_v + R} \quad (46)$$

que é a **Fórmula de Mayer**. No caso em que  $c_v = 3R/2$ :

$$c_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R.$$

$c_p$  é maior do que  $c_v$  por que energia deve ser suprida não somente para aumentar a temperatura do gás, mas também para este realizar trabalho.

## Graus de liberdade e calor específico

Para gases di e poliatômicos, além da energia cinética de translação é preciso levar em conta outras contribuições para a energia das moléculas, como **rotação** e **vibração** (embora aqui, as moléculas sejam rígidas e não vibram)<sup>60</sup> Para isso, precisamos do **Teorema da Equipartição da Energia** (Maxwell):

No equilíbrio térmico à temperatura  $T$ , a energia média associada a cada grau de liberdade  $f$  é igual a  $RT/2$  por mol<sup>61</sup>.

Portanto, aplicando o teorema:

$$U = fN\frac{RT}{2}. \quad (47)$$

Podemos também exprimir o teorema em relação ao número de termos quadráticos na expressão da energia total. Assim, para moléculas rígidas:

- Monoatômicas: 3 coordenadas = 3 graus de liberdade
- Diatômicas:  $2 \times 3 - 1 = 5$  graus de liberdade (5 coordenadas independentes). Ou seja, precisamos de 3 coordenadas para especificar a posição da primeira partícula. A segunda pode estar na superfície de uma esfera centrada na primeira, logo  $f = 3 + 2 = 5$ .
- Poli-atômicas: se incluirmos mais uma partícula, esta pode se mover em um círculo entre as outras duas, logo  $f = 3 + 2 + 1 = 6$ . Qualquer partícula adicional não terá liberdade de se mover em relação às outras.

Usando o teorema e comparando com  $U = nc_vT$ , obtemos:

$$c_v = \frac{f}{2}R \quad (48)$$

e

$$c_p = \frac{f+2}{2}R. \quad (49)$$

Alguns resultados experimentais para  $c_v$  (J/mol.K), comparados com a previsão acima:

Gás	$f$	Eq. (48)	Experimento
He	3	12.5	12.5
Ar	3	12.5	12.6
N <sub>2</sub>	5	20.8	20.7
O <sub>2</sub>	5	20.8	20.8
NH <sub>4</sub>	6	25	29.0
CO <sub>2</sub>	6	25	29.7

Experimentalmente,  $c_v$  depende da temperatura. Abaixo de uma certa temperatura, os graus de liberdade rotacionais e vibracionais estão “congelados” e  $c_v = 3R/2$ . À medida que  $T$  aumenta, o sistema adquire energia suficiente para girar e  $c_v$  aumenta para  $5R/2$ . Aumentando  $T$  mais ainda, o sistema passa a poder vibrar e  $c_v$  tende<sup>62</sup> a  $7R/2$ .

<sup>60</sup> Para sólidos a altas temperaturas, temos a lei de Dulong-Petit,  $c_v = 3R$ . Neste caso, temos termos de energia cinética translacional e vibracional.

<sup>61</sup> Ou, equivalentemente, a  $\kappa_B T/2$  por molécula, pois  $R = \kappa_B N_A$ .

<sup>62</sup> Para moléculas diatômicas, ao vibrar temos tanto uma contribuição da energia cinética quanto da energia potencial, por isto o  $7/2$ .