

Termodinâmica

Aula 2 – Gases ideais

Prof. Diego J. Raposo

Universidade de Pernambuco, Escola Politécnica de Pernambuco (UPE-POLI)

Semestre 2025.1

Proposta

- A **equação dos gases ideais**, ou equação de Clapeyron, foi proposta por Émile Clapeyron em 1834, ao combinar as leis descobertas previamente e introduzir pela primeira vez a constante dos gases ideais, R . Para uma temperatura dada em graus Celsius, tal relação é:

$$pV = nR(\theta + 273) \quad (1)$$

- Usando nossa definição de temperatura absoluta segundo a escala Kelvin:

$$pV = nR\tau \quad (2)$$

- Ela é uma **equação de estado** que especifica estado e relaciona variáveis termodinâmicas do sistema.



Benoit Paul
Émile Clapeyron
(1799 – 1864)

Leis empíricas que a precederam

- **Lei de Boyle-Marriotte:** Em 1661 Robert Boyle apresenta resultados sobre efeito da pressão originando o que se chama agora lei de Boyle para compressão. Em 1676, de maneira independente, Edm  Mariotte acha as relações entre pressão e volume descobertas por Boyle.

$$pV = \text{cte} \text{ (se } n \text{ e } \theta \text{ fixos)} \quad (3)$$



Robert Boyle
(1627 – 1691)

$$p_i V_i = p_f V_f \text{ (p. isotérmico)} \quad (4)$$



Edme Mariotte
(c. 1620 – 1684)

Processos isotérmicos

Ocorrem com temperatura constante.

Leis empíricas que a precederam

- **Lei de Charles:** em 1787 Charles determina que, a uma dada variação de temperatura, gases diferentes apresentam a mesma variação de volume.

$$\frac{V}{\theta + 273} = \text{cte} \quad (\text{se } n \text{ e } p \text{ fixos}) \quad (5)$$

$$\frac{V_i}{\theta_i + 273} = \frac{V_f}{\theta_f + 273} \quad (\text{p. isobárico}) \quad (6)$$

- Outra forma comum de expressá-la é através da relação entre V e o volume a 0 °C, V_0 : $V = V_0(1 + \theta/273)$.



Jacques Alexandre
Charles
(1746 – 1823)

Processos isobáricos

Ocorrem com pressão constante.

Leis empíricas que a precederam

- **Lei de Gay-Lussac:** Gay-Lussac, em 1802, descobre que, em uma determinada pressão, a variação no volume é proporcional à variação na temperatura.

$$\frac{p}{\theta + 273} = \text{cte} \quad (\text{se } n \text{ e } V \text{ fixos}) \quad (7)$$

$$\frac{p_i}{\theta_i + 273} = \frac{p_f}{\theta_f + 273} \quad (\text{p. isocórico}) \quad (8)$$

- Como no caso anterior, podemos expressar p como uma função da pressão a 0 °C: $p = p_0(1 + \frac{\theta}{273})$.



Louis Joseph
Gay-Lussac
(1778 – 1850)

Processos isocóricos

Ocorrem com volume constante.

Leis empíricas que a precederam

- **Lei de Avogadro:** Amedeo Avogadro, em 1811, formula que todos os gases em um dado volume têm o mesmo número de moléculas, se em mesma pressão e temperatura.

$$\frac{V}{n} = \text{cte} \quad (\text{se } p \text{ e } \theta \text{ fixos}) \quad (9)$$

$$\frac{V_i}{n_i} = \frac{V_f}{n_f} \quad (\text{p. isot. e isob.}) \quad (10)$$

- Foi homenageado na chamada [constante de Avogadro](#), desde 2019 [definida](#) como $6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.



Amedeo Avogadro
(1776 – 1856)

Dedução a partir das leis empíricas

- A lei dos gases ideais pode ser demonstrada a partir de diferentes hipóteses e modelos. Como nosso foco é macroscópico, vamos deduzi-la segundo dois métodos. O primeiro, a seguir, segue de um cuidadoso estudo das leis ponderais. A segunda será mostrada em outra aula.
- Iniciamos com uma quantidade inicial n_i do gás, com pressão, temperatura e volume p_i , θ_i e V_i , respectivamente, e fazemos algumas transformações (de acordo com as leis), até que o gás passe ao estado final com n_f , p_f , θ_f e V_f .

Dedução a partir das leis empíricas

$$\begin{array}{cccc} V_i & p_i & \theta_i & n_i \\ \downarrow & \downarrow & \parallel & \parallel \Rightarrow \text{Boyle-Mariotte: } p_i V_i = p_f V' \longrightarrow \color{red}V' = \frac{p_i V_i}{p_f} \\ \color{red}V' & p_f & \theta_i & n_i \\ \downarrow & \parallel & \downarrow & \parallel \Rightarrow \text{Charles: } \frac{V'}{\theta_i + 273} = \frac{V''}{\theta_f + 273} \\ \color{blue}V'' & p_f & \theta_f & n_i \\ \downarrow & \parallel & \parallel & \downarrow \Rightarrow \text{Avogadro: } \frac{V''}{n_i} = \frac{V_f}{n_f} \longrightarrow \color{blue}V'' = \frac{V_f n_i}{n_f} \\ V_f & p_f & \theta_f & n_f \end{array}$$
$$\frac{\color{red}p_i V_i}{p_f(\theta_i + 273)} = \frac{\color{blue}V_f n_i}{n_f(\theta_f + 273)} \Rightarrow \frac{p_i V_i}{n_i(\theta_i + 273)} = \frac{p_f V_f}{n_f(\theta_f + 273)} = \text{constante} \quad (11)$$

Universalidade da equação

- Lei dos gases ideais é sempre observada experimentalmente (nas condições adequadas), sendo também um caso limite necessário para modelos de gases ou fluidos reais de uma maneira geral;
- Todos os gases tendem a idealidade porque:
 - p baixa garante pouca probabilidade de colisão entre as partículas;
 - T alta garante que a energia cinética translacional supere e muito a energia potencial de interação.
- Não só as interações como a estrutura interna dos átomos e moléculas são irrelevantes nesse limite (partículas pontuais).

Gases puros

Formas baseadas em propriedades intensivas e extensivas

- A forma mais usada para a lei dos gases ideais é a que expressa a relação entre propriedades intensivas (p e T) e extensivas (V e n) de uma substância pura nessas condições:

$$pV = nRT \quad (12)$$

Onde R é a constante dos gases ideais, com unidades compatíveis com a das outras variáveis:

Sistema Internacional	
8,31446261815324	$\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
	$\text{m}^3 \text{Pa K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Outras unidades	
8,31446261815324	$\text{L Pa K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
0,0831446261815324	$\text{L bar K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
0,082057366080960	$\text{L atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
62,363598221529	$\text{L Torr K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

- Substitui-se τ (temperatura absoluta na escala Kelvin) por T (temperatura termodinâmica) devido a igualdade $\tau = T$, a ser discutida na aula sobre máquinas térmicas e entropia. Sua relação com a escala Celsius, como indicado anteriormente, é:

$$T(K) = \left[\frac{\theta(\text{°C})}{1 \text{ °C}} + 273,15 \right] \text{ K} \quad (13)$$

- O volume tipicamente é dado dm^3 ou seu equivalente litro (L). Relações úteis nesse sentido são:

Sistema internacional	
$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$	
Outras unidades	
$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$	concentrações
$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$	densidades

- A pressão costumava ser representada por unidades tais como Torr e atm, mas atualmente usamos bar (unidade padrão) ou Pascal (força por área). De maneira equivalente, ela pode ser expressa em termos de energia por volume (J/m^3):

Sistema Internacional
$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$
$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ J/m}^3 = \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Outras unidades
$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa} \cong 1 \text{ bar}$
$1 \text{ Torr} = (1/760) \text{ atm}$



Blaise Pascal
(1623 – 1662)



Evangelista
Torricelli
(1608 – 1647)

- Se a massa molar do gás, M (g/mol), é conhecida, podemos usá-la para expressar a lei dos gases em **função da massa m** ao invés de n , pois:

$$n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m}{M} \quad (14)$$

Logo:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} \quad (15)$$

- Lembrando que a massa molar de uma substância é a soma das massas de todos os átomos em 1 mol da mesma. Ou seja, a soma da massa molar de a_i átomos do tipo i com massa molar M_i para todos os átomos equivale a M :

$$M = \sum_i a_i M_i \quad (16)$$

- Ex.: Qual $M(\text{H}_2\text{O})$, sabendo que $M(\text{H}) \cong 1 \text{ g/mol}$ e $M(\text{O}) \cong 16 \text{ g/mol}$? $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot M(\text{H}) + 1 \cdot M(\text{O}) \cong 18 \text{ g/mol}$.

Formas baseadas em propriedades intensivas apenas

- Pode-se representar a eq. dos gases ideais apenas com variáveis intensivas de diversas formas. Se definirmos a **concentração molar** de uma substância (também chamada de densidade em número), c (tipicamente em mol/L ou mol/dm³), como:

$$c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n}{V} \quad (17)$$

Então a equação de estado fica:

$$p = cRT \quad (18)$$

- Também podemos definir o **volume molar** (em L/mol), o inverso dessa concentração:

$$\overline{V} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V}{n} = \frac{1}{c} \quad (19)$$

E escrever a lei dos gases como:

$$p\overline{V} = RT \quad (20)$$

- ▶ Usando essa equação podemos calcular o volume molar de um gás ideal em condições normais de temperatura e pressão (CNTP):

$$\begin{aligned}\overline{V} &= \frac{R(\theta + 273)}{p} \\ &= \frac{0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}(0 + 273) \text{ }^{\circ}\text{C}}{1 \text{ atm}} = 22,4 \text{ L mol}^{-1}\end{aligned}$$

- ▶ É possível também relacionar p e T com a [densidade do gás](#). Como a densidade é massa por volume (geralmente expressa em g/mL ou g/cm³) é definida como:

$$d \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = cM \quad (21)$$

Tem-se que:

$$p = \frac{mRT}{MV} = \frac{dRT}{M} \quad (22)$$

Mistura de gases ideais

Pressão parcial e total

- ▶ Para gases em geral (não só ideais) é possível definir a pressão parcial de um dos gases, p_i , como:

$$p_i \stackrel{\text{def}}{=} y_i p \quad (23)$$

Sendo p a pressão total da mistura e y_i a fração molar de i na mistura (quanto por cento das partículas na mistura corresponde a tal substância):

$$y_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n} \quad (24)$$

Podemos ver que y_i varia de 0 (quando $n_i = 0$) até 1 (quando $n_i = n$ e há apenas uma substância), logo p_i varia de 0 a p . Naturalmente que:

$$\sum_i y_i = \frac{1}{n} \sum_i n_i = \frac{n}{n} = 1 \quad (25)$$

Pressão parcial e total

- ▶ Por exemplo: se em uma mistura temos 2 mol de O₂, 3 mol de H₂ e 5 mol de N₂, a fração molar do oxigênio é:

$$y(O_2) = \frac{2 \text{ mol}}{(2 + 3 + 5) \text{ mol}} = \frac{2}{10} = 0,20$$

- ▶ Ou, em termos percentuais (multiplicando por 100%, equivale a 20%).

Lei de Dalton e gases ideais

- ▶ Gases em geral obedecem a lei de Dalton (1802), de aditividade das pressões parciais para fornecer a pressão total:

$$\sum_i p_i = \sum_i y_i p = p \sum_i y_i = p \quad (26)$$

- ▶ Caso um gás *i* seja ideal, sua pressão parcial é a mesma que ele teria no volume *V* caso estivesse puro, e não numa mistura. Ou seja:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (27)$$



John Dalton
(1766 – 1844)

Mistura de gases ideais

- ▶ Caso todos os gases na mistura se comportem como ideais, tem-se que:

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \frac{nRT}{V} \quad (28)$$

- ▶ Portanto a mistura de gases se comporta como um gás ideal com a mesma quantidade de substância que a soma das quantidades de todos os componentes nela.

Questões

Questão 2.1

Um gás ideal com temperatura inicial de 300 K foi aquecido em 20% desse valor, o que levou a um volume final de 10 L. Dado que a pressão foi mantida em 2 bar durante o processo, determine a quantidade de gás usada.

Questão 2.2

Mergulhadores evitam que a pressão parcial do oxigênio em seus cilindros ultrapasse 160 kPa, pois a partir desse valor o gás pode ser letal. Considerando que no cilindro o mergulhador use ar comum (21% de O₂), e que no nível do mar a pressão é de aproximadamente 100 kPa, que dobra a cada 10 metros de profundidade no mar, responda: a) até qual profundidade pode mergulhar com esse cilindro? b) se ele usasse um tanque de oxigênio 100%, de quanto seria essa profundidade?

Questão 2.3

Em certas aplicações é conveniente assumir que a atmosfera no nível do mar é composta de apenas um tipo de molécula, com uma massa molar média que considera o percentual de N₂ (aproximadamente 80%) e de O₂ (20%), e as respectivas massas molares (14 e 16 g/mol, respectivamente. a) Qual o valor dessa massa molar média. b) Assuma por um momento que as frações de oxigênio e nitrogênio são as mesmas no topo do Everest, a $h = 1000$ km de altura em relação ao nível do mar, onde a pressão é 100 kPa. Determine qual a pressão atmosférica no Everest pela aplicação da equação barométrica: $p(h) = p_{mar}e^{-hgM/RT}$, sendo g a aceleração da gravidade no nível do mar.

Questão 2.4

Um estudante de Termodinâmica estava convencido de que podia medir a quantidade de ar em uma garrafa de 250 mL usando uma balança de cozinha (que só detecta massas acima de 0,01 g). Sua colega era cética e decidiu usar a massa molar média do ar (Questão 3) para verificar se isso era possível. O que ela descobriu?

Questão 2.5

Sabendo que a pressão parcial de um gás ideal é 0,7 bar, qual a concentração molar a 25 °C? Qual a fração molar desse gás se a mistura de gases ideais é tal que a pressão total é 50 bar?

Referências adicionais

- ▶ Ildikó Rapp-Kindner et al. - The ideal gas law: derivations and intellectual background, Chemtexts, 11(1), 2025;
- ▶ William B. Jensen - The Universal Gas Constant, Journal of Chemical Education, 80, 2003;
- ▶ Warren L. Bosch et al. - "The solution:" Derivation of the ideal gas law, Journal of Chemical Education, 57(3), 1980.

Apêndices

- Formalmente os gases ideais são um comportamento que observamos quando interações entre átomos e moléculas, tanto de repulsão como de atração, são negligenciáveis. Mas isso é apenas observado em temperatura suficientemente elevada e pressão baixa. Gases que obedecem essa relação em qualquer temperatura são chamados de gases perfeitos: um modelo útil, mas que apenas se aproxima dos gases ideais nas condições adequadas.