

# Termodinâmica e Transferência de Calor 2022/2023

## Aula n°4: Gases Ideais

José M. Castanheira  
Departamento de Física, Universidade de Aveiro

20 de outubro de 2022

## Gases ideais

A variação do volume (dilatção/contracção) dos materiais com a variação da temperatura fez com que o volume (ou o comprimento, se o material puder ser analisado a uma dimensão) tenha sido utilizado como propriedade termométrica em muitas escalas de temperatura.

## Gases ideais

A variação do volume (dilatção/contracção) dos materiais com a variação da temperatura fez com que o volume (ou o comprimento, se o material puder ser analisado a uma dimensão) tenha sido utilizado como propriedade termométrica em muitas escalas de temperatura.

Na escala Celsius, proposta na primeira metade do séc. XVII, atribuíram-se os valores de  $0^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$  às temperaturas dos pontos de congelação e de ebulição da água, respectivamente. Cada grau Celsius corresponde a um centésimo da variação do comprimento de uma coluna de mercúrio entre aquelas duas temperaturas.

## Gases ideais

A variação do volume (dilatção/contracção) dos materiais com a variação da temperatura fez com que o volume (ou o comprimento, se o material puder ser analisado a uma dimensão) tenha sido utilizado como propriedade termométrica em muitas escalas de temperatura.

Na escala Celsius, proposta na primeira metade do séc. XVII, atribuíram-se os valores de  $0^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$  às temperaturas dos pontos de congelação e de ebulição da água, respectivamente. Cada grau Celsius corresponde a um centésimo da variação do comprimento de uma coluna de mercúrio entre aquelas duas temperaturas.

Nas aulas anteriores, temos falado em escalas absolutas de temperaturas. No entanto, ainda não apresentámos qualquer fundamento para a sua existência. Veremos, agora, com o estudo do comportamento ideal dos gases, como é possível definir uma [escala absoluta de temperatura dos gases ideais](#). Deixaremos para depois do estudo da segunda lei da termodinâmica a definição termodinâmica (absoluta) de temperatura que é independente de qualquer propriedade termométrica.

Seguidamente enunciaremos uma série de leis que resultaram de muitos estudos experimentais com gases ao longo dos sécs. XVII, XVIII e XIX. Essas leis são verificadas muito aproximadamente em condições normais de temperatura e pressão, sendo a aproximação melhorada se se considerarem pressões mais baixas. No enunciado das primeiras leis, assumiremos que a escala de temperatura,  $T$ , é a escala Celsius.

Seguidamente enunciaremos uma série de leis que resultaram de muitos estudos experimentais com gases ao longo dos sécs. XVII, XVIII e XIX. Essas leis são verificadas muito aproximadamente em condições normais de temperatura e pressão, sendo a aproximação melhorada se se considerarem pressões mais baixas. No enunciado das primeiras leis, assumiremos que a escala de temperatura,  $T$ , é a escala Celsius.

### Lei de Boyle e Mariotte

Quando um dado gás é sujeito a um processo isotérmico, isto é, em que a temperatura permanece constante, a pressão e o volume dos estados de equilíbrio inicial e final do gás são inversamente proporcionais, isto é:

$$p_i V_i = p_f V_f. \quad (1)$$

Seguidamente enunciaremos uma série de leis que resultaram de muitos estudos experimentais com gases ao longo dos sécs. XVII, XVIII e XIX. Essas leis são verificadas muito aproximadamente em condições normais de temperatura e pressão, sendo a aproximação melhorada se se considerarem pressões mais baixas. No enunciado das primeiras leis, assumiremos que a escala de temperatura,  $T$ , é a escala Celsius.

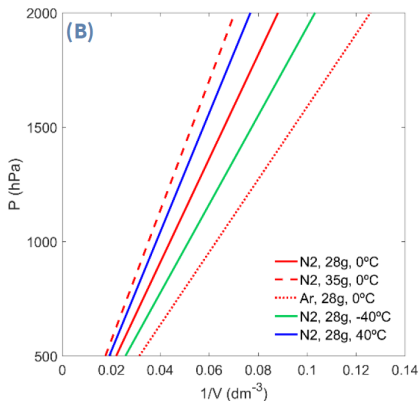
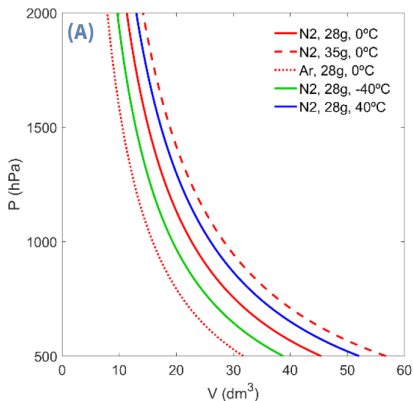
### Lei de Boyle e Mariotte

Quando um dado gás é sujeito a um processo isotérmico, isto é, em que a temperatura permanece constante, a pressão e o volume dos estados de equilíbrio inicial e final do gás são inversamente proporcionais, isto é:

$$p_i V_i = p_f V_f. \quad (1)$$

Uma vez que os estados inicial e final são arbitrários, num processo isotérmico, o valor do produto da pressão e volume de gás dependerá apenas da temperatura  $T$ , da massa de gás  $m_{gas}$  e do tipo de gás  $t_{gas}$

$$pV = f_1(T, m_{gas}, t_{gas}). \quad (2)$$

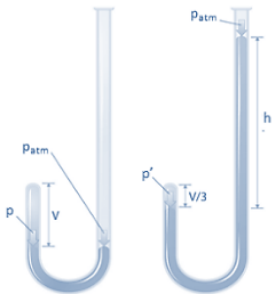


(A) Exemplos de variação da pressão com o volume dos estados de equilíbrio de um gás quando sujeito a um processo isotérmico: 28g de azoto ( $\text{N}_2$ ) a  $0^\circ\text{C}$ ,  $-40^\circ\text{C}$  e a  $40^\circ\text{C}$ , 35 g de azoto a  $0^\circ\text{C}$  e 28g de árgon (Ar) a  $0^\circ\text{C}$ . (B) Tal como no painel (A) mas relativo à variação da pressão com o inverso do volume. *Figura retirada do livro do Carlos da Camara.*



## ► Exercício 1.

Considere um tubo em J contendo mercúrio e aberto nas duas extremidades. Tapa-se a extremidade mais pequena, ficando o ar aprisionado a ocupar o volume  $V$  com o mercúrio a atingir o mesmo nível nos dois ramos do tubo. Admitindo que a pressão atmosférica é normal, i. é  $p_{\text{atm}} = 760 \text{ mmHg}$ , determine a altura de mercúrio até à qual se deve adicionar mercúrio no tubo para que o volume de ar passe a ocupar a terça parte do volume inicial.



## Lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac

A lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac estabelece que, para uma dada temperatura de referência  $T_0$ , todos os gases (como o oxigénio, o azoto, o hidrogénio, o dióxido de carbono e o ar) têm o mesmo coeficiente de expansão térmica volumétrica médio definido por

$$\overline{\beta}_0 = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{T - T_0}, \quad (3)$$

onde  $V_0$  é o volume à temperatura de referência.

## Lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac

A lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac estabelece que, para uma dada temperatura de referência  $T_0$ , todos os gases (como o oxigénio, o azoto, o hidrogénio, o dióxido de carbono e o ar) têm o mesmo coeficiente de expansão térmica volumétrica médio definido por

$$\overline{\beta}_0 = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{T - T_0}, \quad (3)$$

onde  $V_0$  é o volume à temperatura de referência.

A experiência também mostra que o coeficiente de expansão volumétrica apenas depende da temperatura.

## Lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac

A lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac estabelece que, para uma dada temperatura de referência  $T_0$ , todos os gases (como o oxigénio, o azoto, o hidrogénio, o dióxido de carbono e o ar) têm o mesmo coeficiente de expansão térmica volumétrica médio definido por

$$\overline{\beta}_0 = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{T - T_0}, \quad (3)$$

onde  $V_0$  é o volume à temperatura de referência.

A experiência também mostra que o coeficiente de expansão volumétrica apenas depende da temperatura.

Portanto, a lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac diz que as variações de volume de um gás são proporcionais às variações de temperatura

$$V - V_0 = \overline{\beta}_0 V_0 (T - T_0). \quad (4)$$

Considerando uma massa  $m_{gas}$  qualquer de um dado tipo de  $t_{gas}$  com volume  $V_0$  à temperatura  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ , a equação 4 toma a seguinte forma

$$V - V_0 = \bar{\beta}_0 V_0 T \quad (5)$$

com

$$\bar{\beta}_0 = \frac{1}{273.15} \text{ } (^\circ\text{C})^{-1}.$$

Considerando uma massa  $m_{gas}$  qualquer de um dado tipo de  $t_{gas}$  com volume  $V_0$  à temperatura  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ , a equação 4 toma a seguinte forma

$$V - V_0 = \bar{\beta}_0 V_0 T \quad (5)$$

com

$$\bar{\beta}_0 = \frac{1}{273.15} \text{ } (^\circ\text{C})^{-1}.$$

A equação (5) pode reescrever-se na seguinte forma

$$V = V_0 (1 + \bar{\beta}_0 T) = V_0 \bar{\beta}_0 \left( \frac{1}{\bar{\beta}_0} + T \right) = V_0 \bar{\beta}_0 (273.15 + T). \quad (6)$$

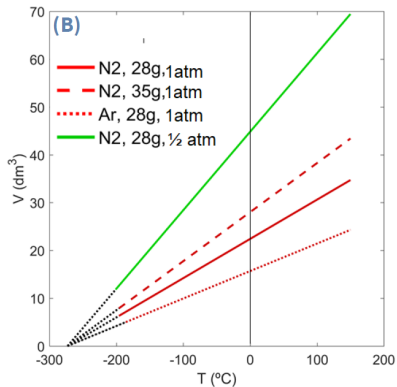
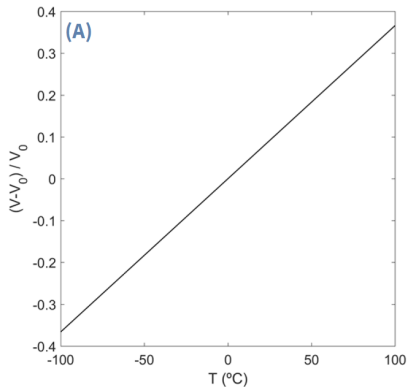
Note que  $V_0$  depende de  $m_{gas}$ ,  $t_{gas}$  e  $p$ .

A equação (9) mostra que para uma temperatura  $T = -273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$  o volume  $V$  seria nulo. Como  $V \geq 0\text{ m}^3$ , a temperatura terá de ser maior ou igual a  $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , isto é, existe **um mínimo de temperatura**.

A equação (9) mostra que para uma temperatura  $T = -273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$  o volume  $V$  seria nulo. Como  $V \geq 0\text{ m}^3$ , a temperatura terá de ser maior ou igual a  $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , isto é, existe **um mínimo de temperatura**.

Deve-se notar que a equação (9) só se verifica enquanto o gás não liquidificar, e para temperaturas muito baixas, mas acima do ponto de condensação, a relação é verificada apenas para baixas pressões.





(A) Variação relativa do volume dos estados de equilíbrio de um gás arbitrário quando sujeito a um processo isobárico. (B) Variação do volume com a temperatura dos estados de equilíbrio de 28g de azoto ( $N_2$ ) à pressão de 1 atm (ponto de liquefação  $-196^\circ\text{C}$ ) e de 0.5 atm (ponto de liquefação  $-201^\circ\text{C}$ ) e de 35 g de azoto e de 28g de árgon à pressão de 1 atm (ponto de liquefação  $-186^\circ\text{C}$ ); os segmentos ponteados preto indicam regiões em que o azoto e o árgon se encontram no estado líquido pelo que a relação não é fisicamente observada. *Figura retirada do livro do Carlos da Camara.*

A equação (9) permite definir uma escala absoluta de temperatura dos gases ideais

$$T[\text{K}] = \frac{1}{\beta_0} \frac{V}{V_0}, \quad (7)$$

onde

$$T[\text{K}] = 273.15^\circ\text{C} + T[^\circ\text{C}]. \quad (8)$$

A partir de agora, e exceptuando aviso em contrário, a temperatura do gás passará a ser expressa nesta **escala absoluta** (**escala Kelvin** derivada da **escala Celsius**).

\* \* \*

A equação (9) permite definir uma escala absoluta de temperatura dos gases ideais

$$T[\text{K}] = \frac{1}{\beta_0} \frac{V}{V_0}, \quad (7)$$

onde

$$T[\text{K}] = 273.15^\circ\text{C} + T[^\circ\text{C}]. \quad (8)$$

A partir de agora, e exceptuando aviso em contrário, a temperatura do gás passará a ser expressa nesta [escala absoluta](#) ([escala Kelvin](#) derivada da [escala Celsius](#)).

\* \* \*

Da equação (7) podemos escrever

$$\frac{V}{T} = f_2(p, m_{gas}; t_{gas}), \quad (9)$$

onde  $f_2 = \bar{\beta}_0 V_0$ .

## Lei das pressões de Charles e Gay-Lussac

Dividindo ambos os membros da equação (2) por  $T$  e multiplicando ambos os membros da equação (9) por  $p$  obtém-se

$$\frac{pV}{T} = \frac{1}{T} f_1(T, m_{gas}; t_{gas}) = g_1(T, m_{gas}; t_{gas})$$

$$\frac{pV}{T} = p f_2(p, m_{gas}; t_{gas}) = g_2(p, m_{gas}; t_{gas})$$

pelo que

$$g_1(T, m_{gas}; t_{gas}) = g_2(p, m_{gas}; t_{gas}) .$$

## Lei das pressões de Charles e Gay-Lussac

Dividindo ambos os membros da equação (2) por  $T$  e multiplicando ambos os membros da equação (9) por  $p$  obtém-se

$$\frac{pV}{T} = \frac{1}{T} f_1(T, m_{gas}; t_{gas}) = g_1(T, m_{gas}; t_{gas})$$

$$\frac{pV}{T} = p f_2(p, m_{gas}; t_{gas}) = g_2(p, m_{gas}; t_{gas})$$

pelo que

$$g_1(T, m_{gas}; t_{gas}) = g_2(p, m_{gas}; t_{gas}).$$

Dado que a relação anterior é válida para valores arbitrários de  $T$  e de  $p$ , então  $g_1$  não pode depender de  $T$  e  $g_2$  não pode depender de  $p$ ; obtém-se, assim, a relação

$$\frac{pV}{T} = g(m_{gas}; t_{gas}) \quad (10)$$

A equação 10 pode ainda escrever-se na forma

$$\frac{p}{T} = \frac{1}{V} g(m_{gas}; t_{gas}) = f_3(V, m_{gas}; t_{gas}). \quad (11)$$

Esta equação traduz a [lei das pressões de Charles e de Gay-Lussac](#) que decorre da lei de Boyle e Mariotte e da lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac e, tal como estas duas leis, foi obtida directamente por via experimental.

### Termómetro de gás de volume constante

A equação (11) mostra que, tomando uma dada massa fixa de um dado gás num volume fixo, a pressão é directamente proporcional à temperatura. Assim poderemos definir a escala absoluta da temperatura dos gases ideais pela equação

$$T = 273.1 \lim_{p_{PT} \rightarrow 0} \left( \frac{p}{p_{PT}} \right) \text{ K} \quad (V \text{ constante}), \quad (12)$$

onde  $p_{PT}$  é a pressão do gás à temperatura do ponto triplo da água.

A introdução de  $\lim_{p,T \rightarrow 0}$  na equação anterior deve-se ao facto de a proporcionalidade da temperatura e da pressão num volume fixo de um gas real é tanto mais aproximada quanto menor for a pressão.

## Lei de Avogadro

Em 1811, o físico italiano Amedeo Avogadro (1776-1856) formulou a hipótese de que volumes iguais de gases nas mesmas condições de pressão e de temperatura têm o mesmo número de moléculas. A hipótese de Avogadro mostrou ser consistente com os resultados experimentais e foi, mais tarde, cunhada como a lei de Avogadro. Esta lei estabelece que, nas mesmas condições de pressão e temperatura, todos os gases têm o mesmo volume molar  $\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{V}{n} = f_4(p, T), \quad (13)$$

onde  $n$  é o número de moles.

## Lei do Gases Ideais

Dividindo ambos os membros da equação (10) por  $n$  e multiplicando ambos os membros de (13) por  $p/T$  obtém-se

$$\frac{pV}{nT} = \frac{1}{n} g(m_{gas}; t_{gas}) = h_1(n, m_{gas}; t_{gas})$$

$$\frac{pV}{nT} = \frac{p}{T} f_4(p, T) = h_2(p, T).$$



## Lei do Gases Ideais

Dividindo ambos os membros da equação (10) por  $n$  e multiplicando ambos os membros de (13) por  $p/T$  obtém-se

$$\frac{pV}{nT} = \frac{1}{n} g(m_{gas}; t_{gas}) = h_1(n, m_{gas}; t_{gas})$$

$$\frac{pV}{nT} = \frac{p}{T} f_4(p, T) = h_2(p, T).$$

Dado que  $h_1 = h_2$  e uma vez  $n, m_{gas}, t_{gas}, p$  e  $T$  podem tomar valores arbitrários, então

$$h_1 = h_2 = R^*,$$

onde  $R^*$  é uma constante, denominada **constante universal dos gases**.

## Lei do Gases Ideais

Dividindo ambos os membros da equação (10) por  $n$  e multiplicando ambos os membros de (13) por  $p/T$  obtém-se

$$\frac{pV}{nT} = \frac{1}{n} g(m_{gas}; t_{gas}) = h_1(n, m_{gas}; t_{gas})$$

$$\frac{pV}{nT} = \frac{p}{T} f_4(p, T) = h_2(p, T).$$

Dado que  $h_1 = h_2$  e uma vez  $n, m_{gas}, t_{gas}, p$  e  $T$  podem tomar valores arbitrários, então

$$h_1 = h_2 = R^*,$$

onde  $R^*$  é uma constante, denominada **constante universal dos gases**.

Obtém-se, finalmente, a **lei dos gases ideais**

$$pV = n R^* T. \tag{14}$$

A constante universal dos gases tem o valor de

$$R^* = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

A constante universal dos gases tem o valor de

$$R^* = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Multiplicando e dividindo o membro da direita da equação (14) pela massa molar,  $M$ , do gás obtém-se

$$pV = nM \frac{R^*}{M} T \Leftrightarrow pV = mRT \Leftrightarrow pv = RT \Leftrightarrow p = R\rho T, \quad (15)$$

onde  $m$  é a massa do gás,  $R = R^*/M$ , e  $\rho$  é a massa volúmica ( $\rho = 1/v$ ).

A constante universal dos gases tem o valor de

$$R^* = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Multiplicando e dividindo o membro da direita da equação (14) pela massa molar,  $M$ , do gás obtém-se

$$pV = nM \frac{R^*}{M} T \Leftrightarrow pV = mRT \Leftrightarrow pv = RT \Leftrightarrow p = R\rho T, \quad (15)$$

onde  $m$  é a massa do gás,  $R = R^*/M$ , e  $\rho$  é a massa volúmica ( $\rho = 1/v$ ).

A equação de estado dos gases ideais prevê que a razão

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (16)$$

seja uma constante igual a 1.

A constante universal dos gases tem o valor de

$$R^* = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Multiplicando e dividindo o membro da direita da equação (14) pela massa molar,  $M$ , do gás obtém-se

$$pV = nM \frac{R^*}{M} T \Leftrightarrow pV = mRT \Leftrightarrow pv = RT \Leftrightarrow p = R\rho T, \quad (15)$$

onde  $m$  é a massa do gás,  $R = R^*/M$ , e  $\rho$  é a massa volúmica ( $\rho = 1/v$ ).

A equação de estado dos gases ideais prevê que a razão

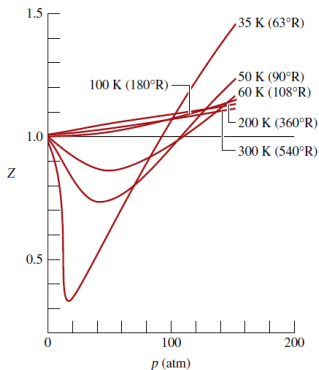
$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (16)$$

seja uma constante igual a 1.

Esta razão calculada para os gases reais chama-se **factor the compressibilidade**. Trata-se de um factor adimensional.

- ▶ Os resultados experimentais com gases reais mostram que o factor de compressibilidade, para pressões muito baixas, é aproximadamente igual a 1:

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1.$$

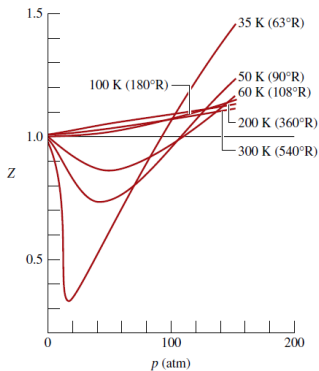


- Os resultados experimentais com gases reais mostram que o factor de compressibilidade, para pressões muito baixas, é aproximadamente igual a 1:

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1.$$

- A figura ao lado mostra o índice de compressibilidade para o hidrogénio.





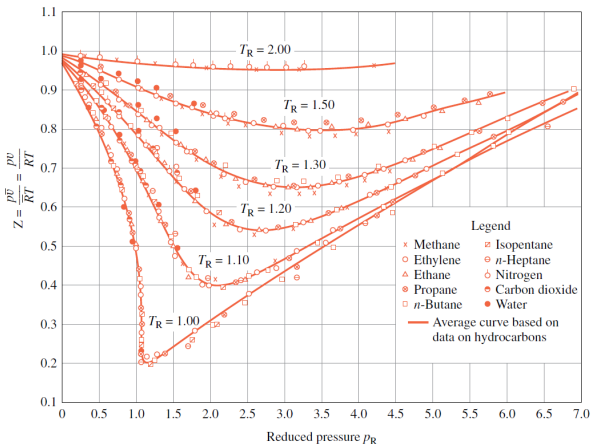
- ▶ Os resultados experimentais com gases reais mostram que o factor de compressibilidade, para pressões muito baixas, é aproximadamente igual a 1:

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1.$$

- ▶ A figura ao lado mostra o índice de compressibilidade para o hidrogénio.
- ▶ O factor the compressibilidade para outros gases mostra um comportamento qualitativamente similar ao mostrado na Figura.

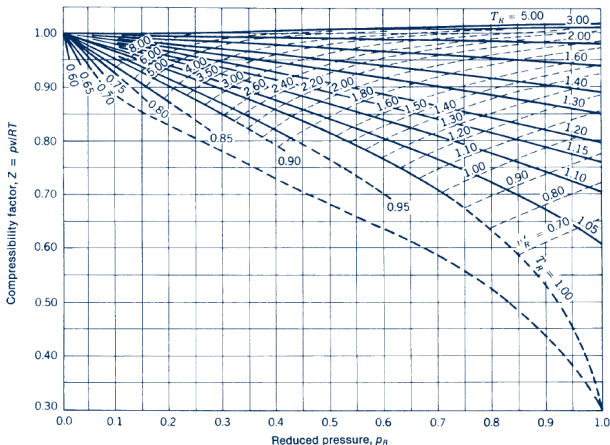
- Representado o factor the compressibilidade em função da pressão e da temperatura normalizadas, respectivamente, pela pressão e temperatura do ponto crítico do gás,

$$p_R = \frac{p}{p_c}, \quad T_R = \frac{T}{T_c}$$



obtém-se curvas, qualitativamente e quantitativamente, semelhantes para os vários gases.  $T_c$  e  $p_c$  são a pressão e temperatura do ponto crítico de cada gás. As variáveis  $p_R$  e  $T_R$  designam-se por pressão reduzida e temperatura reduzida, respectivamente.

- Diagrama (carta) do factor de compressibilidade generalizado para  $p_R \leq 1.0$ . Fonte: E. F. Obert, Concepts of Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1960.



As curvas a tracejado representam o volume específico pseudo-reduzido

$$v'_R = \frac{v}{RT_c/p_c}.$$

## ► Exercício 2

Um tanque rígido e fechado, cheio de vapor de água, inicialmente à pressão de 20 MPa e temperatura de 520 °C, é arrefecido até que a temperatura atinja 400 °C. Usando o gráfico de compressibilidade, determine:

- volume específico do vapor de água em m<sup>3</sup>/kg no estado inicial;
- a pressão em MPa no estado final.

Compare os resultados das partes (a) e (b) com os valores obtidos da tabela de vapor super-aquecido, Tabela A-4.

Substance	Chemical Formula	$M$ (kg/kmol)	$T_c$ (K)	$p_c$ (bar)	$Z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c}$
Acetylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.04	309	62.8	0.274
Air (equivalent)	—	28.97	133	37.7	0.284
Ammonia	NH <sub>3</sub>	17.03	406	112.8	0.242
Argon	Ar	39.94	151	48.6	0.290
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.11	563	49.3	0.274
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	425	38.0	0.274
Carbon	C	12.01	—	—	—
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	44.01	304	73.9	0.276
Carbon monoxide	CO	28.01	133	35.0	0.294
Copper	Cu	63.54	—	—	—
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07	305	48.8	0.285
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	516	63.8	0.249
Ethylene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.05	283	51.2	0.270
Helium	He	4.003	5.2	2.3	0.300
Hydrogen	H <sub>2</sub>	2.016	33.2	13.0	0.304
Methane	CH <sub>4</sub>	16.04	191	46.4	0.290
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32.04	513	79.5	0.220
Nitrogen	N <sub>2</sub>	28.01	126	33.9	0.291
Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.22	569	24.9	0.258
Oxygen	O <sub>2</sub>	32.00	154	50.5	0.290
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.09	370	42.7	0.276
Propylene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08	365	46.2	0.276
Refrigerant 12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	120.92	385	41.2	0.278
Refrigerant 22	CHClF <sub>2</sub>	86.48	369	49.8	0.267
Refrigerant 134a	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	102.03	374	40.7	0.260
Sulfur dioxide	SO <sub>2</sub>	64.06	431	78.7	0.268
Water	H <sub>2</sub> O	18.02	647.3	220.9	0.233

## Expansão de virial

Os gases constituem sistemas compressíveis simples e, portanto, podem ser descritos apenas por duas variáveis independentes. Sendo o factor de compressibilidade uma variável de estado, ele será uma função da pressão e da temperatura

$$Z = f(p, T)$$

## Expansão de virial

Os gases constituem sistemas compressíveis simples e, portanto, podem ser descritos apenas por duas variáveis independentes. Sendo o factor de compressibilidade uma variável de estado, ele será uma função da pressão e da temperatura

$$Z = f(p, T)$$

que pode ser expandida numa série infinita de potências da pressão ([expansão de virial](#))

$$Z = 1 + \hat{B}(T)p + \hat{C}(T)p^2 + \hat{D}(T)p^3 + \dots \quad (17)$$

onde os coeficientes  $\hat{B}$ ,  $\hat{C}$  e  $\hat{D}$  são os [coeficientes de virial](#) e dependem da temperatura e da natureza do gás.

O primeiro termo da expansão é 1 e resulta da observação experimental da factor de compressibilidade. Para pressões muito baixas os termos de ordem superior a zero podem desprezar-se e obtém-se a equação de estado dos gases ideais. Para pressões elevadas, o número de termos, que deve ser incluído na equação de estado, depende da precisão com que se faz a análise.

O primeiro termo da expansão é 1 e resulta da observação experimental da factor de compressibilidade. Para pressões muito baixas os termos de ordem superior a zero podem desprezar-se e obtém-se a equação de estado dos gases ideais. Para pressões elevadas, o número de termos, que deve ser incluído na equação de estado, depende da precisão com que se faz a análise.

A importância dos termos de ordem igual ou superior à primeira também depende dos valores dos coeficientes de virial. Para as condições normais de pressão e temperatura, muitos gases podem ser tratados como tendo um comportamento ideal, como é o caso da atmosfera terrestre.

Coeficientes de virial para o azoto (Tabela 5.1 do livro do Zemansky)

$T,$ K	$B,$ $10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$	$C,$ $10^{18} \text{ Pa}^{-2}$	$D,$ $10^{27} \text{ Pa}^{-3}$
150	-55.13	-2425	-9992
200	-20.97	-7.80	55,050
250	-7.79	229	14,270
300	-1.81	203	2860
350	1.18	152	-202
400	2.75	111	-932
450	3.59	81.6	-990
500	4.03	60.7	-856



## Modelo de gás ideal

É conveniente definir-se um modelo de gás ideal cujas propriedades, embora não correspondam às de qualquer gás existente, são aproximadamente as de um gás real a baixas pressões.

## Modelo de gás ideal

É conveniente definir-se um modelo de gás ideal cujas propriedades, embora não correspondam às de qualquer gás existente, são aproximadamente as de um gás real a baixas pressões.

O modelo de gás ideal satisfaz as duas condições seguintes

$$pv = RT$$

$$U = f(T).$$

Um gás real pode ser tratado como o gás ideal dependendo do erro que pode ser tolerado num determinado cálculo. A pressões abaixo de cerca de duas vezes a pressão atmosférica padrão, um gás real pode ser tratado como o gás ideal sem introduzir um erro maior do que alguns pontos percentuais. Mesmo no caso de um vapor saturado em equilíbrio com seu líquido, a equação de estado do gás ideal pode ser usada com apenas um pequeno erro se a pressão de vapor for baixa.

### Exercício 3

Mostre que, num processo quase-estático infinitesimal num gás ideal, a primeira lei da termodinâmica se pode escrever na forma

$$\delta Q = C_V dT + p dV = m c_v dT + p dV \quad (18)$$

### Exercício 3

Mostre que, num processo quase-estático infinitesimal num gás ideal, a primeira lei da termodinâmica se pode escrever na forma

$$\delta Q = C_V dT + p dV = m c_v dT + p dV \quad (18)$$

*Demonstração:*

A primeira lei da termodinâmica para um processo quase-estático infinitesimal tem a seguinte forma

$$\delta Q = dU + p dV \quad (19)$$

### Exercício 3

Mostre que, num processo quase-estático infinitesimal num gás ideal, a primeira lei da termodinâmica se pode escrever na forma

$$\delta Q = C_V dT + p dV = m c_v dT + p dV \quad (18)$$

*Demonstração:*

A primeira lei da termodinâmica para um processo quase-estático infinitesimal tem a seguinte forma

$$\delta Q = dU + p dV \quad (19)$$

Num gás ideal  $U = f(T)$ , logo

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \quad \Rightarrow \quad dU = C_V dT.$$

### Exercício 3

Mostre que, num processo quase-estático infinitesimal num gás ideal, a primeira lei da termodinâmica se pode escrever na forma

$$\delta Q = C_V dT + p dV = m c_v dT + p dV \quad (18)$$

*Demonstração:*

A primeira lei da termodinâmica para um processo quase-estático infinitesimal tem a seguinte forma

$$\delta Q = dU + p dV \quad (19)$$

Num gás ideal  $U = f(T)$ , logo

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \quad \Rightarrow \quad dU = C_V dT.$$

Substituindo na equação (19), obtém-se o resultado pretendido.

### Exercício 4

Mostre que, num processo quase-estático infinitesimal num gás ideal, a primeira lei da termodinâmica pode ainda tomar a forma

$$\delta Q = (C_V + nR^*) \, dT - V \, dp = m \, (c_v + R) \, dT - V \, dp \quad (20)$$

### Exercício 4

Mostre que, num processo quase-estático infinitesimal num gás ideal, a primeira lei da termodinâmica pode ainda tomar a forma

$$\delta Q = (C_V + nR^*) dT - V dp = m (c_v + R) dT - V dp \quad (20)$$

*Demonstração:*

Usando a equação de estado

$$pV = nR^*T,$$

obtém-se

$$p dV + V dp = nR^* dT \quad \Leftrightarrow \quad p dV = nR^* dT - V dp$$



### Exercício 4

Mostre que, num processo quase-estático infinitesimal num gás ideal, a primeira lei da termodinâmica pode ainda tomar a forma

$$\delta Q = (C_V + nR^*) dT - V dp = m (c_v + R) dT - V dp \quad (20)$$

*Demonstração:*

Usando a equação de estado

$$pV = nR^*T,$$

obtém-se

$$p dV + V dp = nR^* dT \quad \Leftrightarrow \quad p dV = nR^* dT - V dp$$

Substituindo na equação (18), obtém-se a equação (20).

## Exercício 5

Mostre que

$$C_p = C_V + nR^* \quad \Leftrightarrow \quad c_p = c_v + R. \quad (21)$$

## Exercício 5

Mostre que

$$C_p = C_V + nR^* \quad \Leftrightarrow \quad c_p = c_v + R. \quad (21)$$

*Demonstração:*

A entalpia é dada por

$$H = U + pV.$$

## Exercício 5

Mostre que

$$C_p = C_V + nR^* \quad \Leftrightarrow \quad c_p = c_v + R. \quad (21)$$

*Demonstração:*

A entalpia é dada por

$$H = U + pV.$$

Num gás ideal  $pV = nR^*T$ , logo

$$H = U + nR^*T.$$

## Exercício 5

Mostre que

$$C_p = C_V + nR^* \quad \Leftrightarrow \quad c_p = c_v + R. \quad (21)$$

*Demonstração:*

A entalpia é dada por

$$H = U + pV.$$

Num gás ideal  $pV = nR^*T$ , logo

$$H = U + nR^*T.$$

O calor específico a pressão constante para um gás ideal é então dado por

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR^* = C_V + nR^*.$$

## Exercício 5

Mostre que

$$C_p = C_V + nR^* \quad \Leftrightarrow \quad c_p = c_v + R. \quad (21)$$

*Demonstração:*

A entalpia é dada por

$$H = U + pV.$$

Num gás ideal  $pV = nR^*T$ , logo

$$H = U + nR^*T.$$

O calor específico a pressão constante para um gás ideal é então dado por

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR^* = C_V + nR^*.$$

A equação (21) é conhecida como relação de Mayer.

Substituindo a igualdade (21) na equação (20), e equação da primeira lei da termodinâmica, no caso de um gás ideal, pode ainda tomar a seguinte forma

$$\delta Q = C_p dT - V dp = m c_p dT - V dp \quad (22)$$

Substituindo a igualdade (21) na equação (20), e equação da primeira lei da termodinâmica, no caso de um gás ideal, pode ainda tomar a seguinte forma

$$\delta Q = C_p dT - V dp = m c_p dT - V dp \quad (22)$$

— — \* \* \* — —

Os calores específicos dos gases têm sido medido experimentalmente. Os resultados de tais medições em gases a baixas pressões, isto é, quando se podem considerar que tem um comportamento de gases ideais, são resumidos em seguida.



Substituindo a igualdade (21) na equação (20), e equação da primeira lei da termodinâmica, no caso de um gás ideal, pode ainda tomar a seguinte forma

$$\delta Q = C_p dT - V dp = m c_p dT - V dp \quad (22)$$

— — \* \* \* — —

Os calores específicos dos gases têm sido medido experimentalmente. Os resultados de tais medições em gases a baixas pressões, isto é, quando se podem considerar que tem um comportamento de gases ideais, são resumidos em seguida.

Para todos os gases:

- $c_v$  é uma função de  $T$  apenas.

Substituindo a igualdade (21) na equação (20), e equação da primeira lei da termodinâmica, no caso de um gás ideal, pode ainda tomar a seguinte forma

$$\delta Q = C_p dT - V dp = m c_p dT - V dp \quad (22)$$

— — \* \* \* — —

Os calores específicos dos gases têm sido medido experimentalmente. Os resultados de tais medições em gases a baixas pressões, isto é, quando se podem considerar que tem um comportamento de gases ideais, são resumidos em seguida.

Para todos os gases:

- ▶  $c_v$  é uma função de  $T$  apenas.
- ▶  $c_p$  é uma função de  $T$  apenas e é maior que  $c_v$ .

Substituindo a igualdade (21) na equação (20), e equação da primeira lei da termodinâmica, no caso de um gás ideal, pode ainda tomar a seguinte forma

$$\delta Q = C_p dT - V dp = m c_p dT - V dp \quad (22)$$

— — \* \* \* — —

Os calores específicos dos gases têm sido medido experimentalmente. Os resultados de tais medições em gases a baixas pressões, isto é, quando se podem considerar que tem um comportamento de gases ideais, são resumidos em seguida.

Para todos os gases:

- ▶  $c_v$  é uma função de  $T$  apenas.
- ▶  $c_p$  é uma função de  $T$  apenas e é maior que  $c_v$ .
- ▶  $c_p - c_v$  não depende de  $T$ , sendo constante e igual a  $R$ .

Substituindo a igualdade (21) na equação (20), e equação da primeira lei da termodinâmica, no caso de um gás ideal, pode ainda tomar a seguinte forma

$$\delta Q = C_p dT - V dp = m c_p dT - V dp \quad (22)$$

— — \* \* \* — —

Os calores específicos dos gases tem sido medido experimentalmente. Os resultados de tais medições em gases a baixas pressões, isto é, quando se podem considerar que tem um comportamento de gases ideais, são resumidos em seguida.

Para todos os gases:

- ▶  $c_v$  é uma função de  $T$  apenas.
- ▶  $c_p$  é uma função de  $T$  apenas e é maior que  $c_v$ .
- ▶  $c_p - c_v$  não depende de  $T$ , sendo constante e igual a  $R$ .
- ▶ a razão  $c_p/c_v = \gamma$  é uma função de  $T$  apenas e é maior que 1.

Substituindo a igualdade (21) na equação (20), e equação da primeira lei da termodinâmica, no caso de um gás ideal, pode ainda tomar a seguinte forma

$$\delta Q = C_p dT - V dp = m c_p dT - V dp \quad (22)$$

— — \* \* \* — —

Os calores específicos dos gases tem sido medido experimentalmente. Os resultados de tais medições em gases a baixas pressões, isto é, quando se podem considerar que tem um comportamento de gases ideais, são resumidos em seguida.

Para todos os gases:

- ▶  $c_v$  é uma função de  $T$  apenas.
- ▶  $c_p$  é uma função de  $T$  apenas e é maior que  $c_v$ .
- ▶  $c_p - c_v$  não depende de  $T$ , sendo constante e igual a  $R$ .
- ▶ a razão  $c_p/c_v = \gamma$  é uma função de  $T$  apenas e é maior que 1.

Para gases mono-atômicos, como He, Ne e A, e a maioria dos vapores metálicos, como os vapores de Na, Cd e Hg:

- ▶  $c_V$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{3}{2}R$ ;

Para gases mono-atômicos, como He, Ne e A, e a maioria dos vapores metálicos, como os vapores de Na, Cd e Hg:

- ▶  $c_V$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{3}{2}R$ ;
- ▶  $c_p$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{5}{2}R$ ;

Para gases mono-atômicos, como He, Ne e A, e a maioria dos vapores metálicos, como os vapores de Na, Cd e Hg:

- ▶  $c_V$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{3}{2}R$ ;
- ▶  $c_p$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{5}{2}R$ ;
- ▶ a razão  $c_p/c_v = \gamma$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{5}{3}$ .

Para os gases diatômicos ditos permanentes, ou seja, o ar,  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , NO e CO:

- ▶  $c_v$  é constante a temperaturas normais, sendo igual a cerca de  $\frac{5}{2}R$ , e, para temperaturas elevadas, aumenta à medida que a temperatura aumenta.



Para gases mono-atômicos, como He, Ne e A, e a maioria dos vapores metálicos, como os vapores de Na, Cd e Hg:

- ▶  $c_V$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{3}{2}R$ ;
- ▶  $c_p$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{5}{2}R$ ;
- ▶ a razão  $c_p/c_v = \gamma$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{5}{3}$ .

Para os gases diatômicos ditos permanentes, ou seja, o ar,  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , NO e CO:

- ▶  $c_v$  é constante a temperaturas normais, sendo igual a cerca de  $\frac{5}{2}R$ , e, para temperaturas elevadas, aumenta à medida que a temperatura aumenta.
- ▶  $c_p$  é constante a temperaturas normais, sendo igual a cerca de  $\frac{7}{2}R$ , e, para temperaturas elevadas, aumenta à medida que a temperatura aumenta.

Para gases mono-atômicos, como He, Ne e A, e a maioria dos vapores metálicos, como os vapores de Na, Cd e Hg:

- ▶  $c_V$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{3}{2}R$ ;
- ▶  $c_p$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{5}{2}R$ ;
- ▶ a razão  $c_p/c_v = \gamma$  é constante numa ampla gama de temperatura e é quase igual a  $\frac{5}{3}$ .

Para os gases diatômicos ditos permanentes, ou seja, o ar,  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , NO e CO:

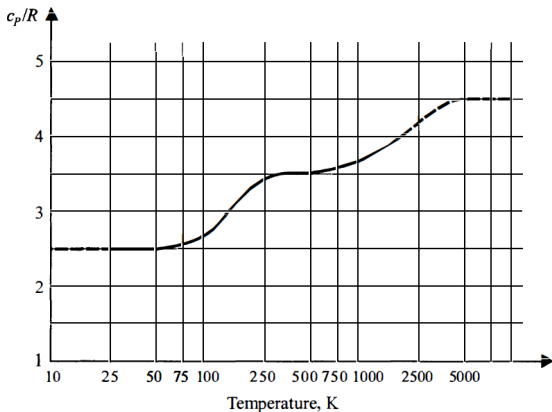
- ▶  $c_v$  é constante a temperaturas normais, sendo igual a cerca de  $\frac{5}{2}R$ , e, para temperaturas elevadas, aumenta à medida que a temperatura aumenta.
- ▶  $c_p$  é constante a temperaturas normais, sendo igual a cerca de  $\frac{7}{2}R$ , e, para temperaturas elevadas, aumenta à medida que a temperatura aumenta.
- ▶ a razão  $c_p/c_v = \gamma$  é constante a temperaturas normais, sendo igual a cerca de  $\frac{7}{5}$ , e, para temperaturas elevadas, diminui à medida que a temperatura aumenta.

Para Gases poliatômicos e gases que são quimicamente activos, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Br}_2$ :

- ▶  $c_p$ ,  $c_V$  e  $c_p/c_V$  variam com a temperatura, sendo a variação diferente para cada gás.

Para Gases poliatômicos e gases que são quimicamente activos, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Br}_2$ :

- $c_p$ ,  $c_V$  e  $c_p/c_V$  variam com a temperatura, sendo a variação diferente para cada gás.



Valores experimentais de  $c_p/R$  para hidrogénio em função da temperatura, representados numa escala logarítmica.

## Exercício 6

Mostre que numa expansão ao contracção adiabática de um gás ideal

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (23)$$

## Exercício 6

Mostre que numa expansão ao contracção adiabática de um gás ideal

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (23)$$

*Demonstração:*

Retomando equações (18) e (22), como  $\delta Q = 0$ , temos

$$C_V dT = -p dV$$

$$C_p dT = V dp$$

## Exercício 6

Mostre que numa expansão ao contracção adiabática de um gás ideal

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (23)$$

*Demonstração:*

Retomando equações (18) e (22), como  $\delta Q = 0$ , temos

$$\begin{aligned} C_V dT &= -p dV \\ C_p dT &= V dp \end{aligned}$$

de onde se obtém

$$\frac{V}{C_p} dp = -\frac{p}{C_V} dV \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

## Exercício 6

Mostre que numa expansão ao contracção adiabática de um gás ideal

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (23)$$

*Demonstração:*

Retomando equações (18) e (22), como  $\delta Q = 0$ , temos

$$\begin{aligned} C_V dT &= -p dV \\ C_p dT &= V dp \end{aligned}$$

de onde se obtém

$$\frac{V}{C_p} dp = -\frac{p}{C_V} dV \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

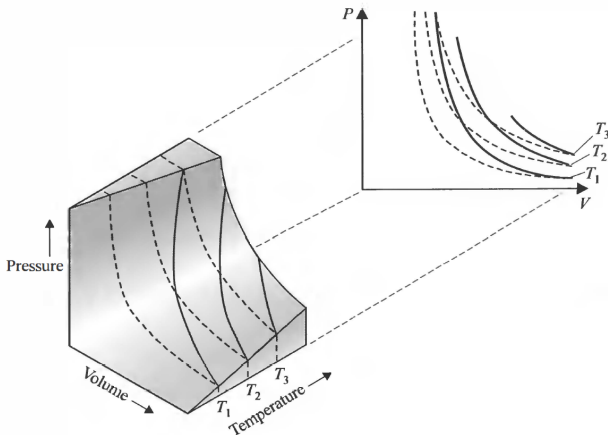
Assumindo que  $\gamma$  constante e integrando obtém-se

$$\ln p + \gamma \ln V = \ln p_0 + \gamma \ln V_0 = \ln(\text{const.})$$



## Exercício 7

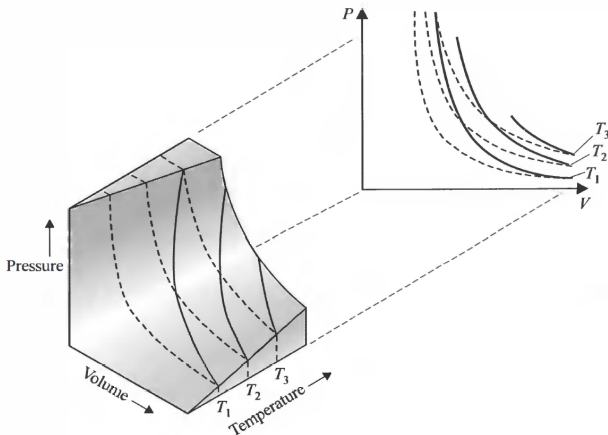
Mostre que num diagrama  $V - p$  as curvas adiabáticas tem maior gradiente (declive) do que as curvas isotérmicas.



Superfície  $pVT$  para o gás ideal e sua projecção num diagrama  $pV$ . (As isotérmicas são representadas pelas curvas a tracejado e as adiabáticas pelas curvas contínuas.) (Fonte: Figura 5.5 do livro do Zemansky)

## Exercício 7

Mostre que num diagrama  $V - p$  as curvas adiabáticas tem maior gradiente (declive) do que as curvas isotérmicas.



Superfície  $pVT$  para o gás ideal e sua projecção num diagrama  $pV$ . (As isotérmicas são representadas pelas curvas a tracejado e as adiabáticas pelas curvas contínuas.) (Fonte: Figura 5.5 do livro do Zemansky)