

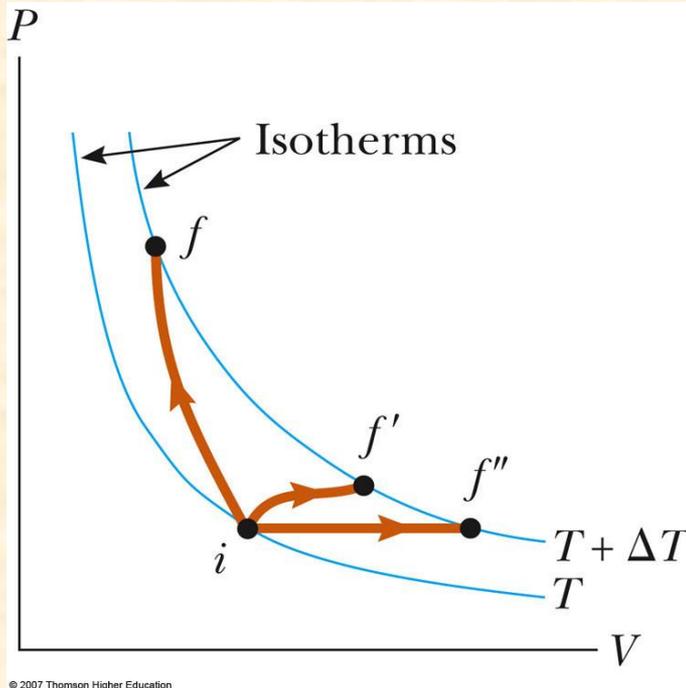
**Universidade Federal do Pampa**  
**UNIPAMPA**

**Teoria Cinética do Gases**

# INTRODUÇÃO

# 7. Calores específicos molares de um gás ideal

A quantidade de gás ideal é medida pelo número de moles  $n$ , em vez da massa  $m$



O gás é submetido a diversos processos

$$i \rightarrow f \quad i \rightarrow f' \quad i \rightarrow f''$$

com a mesma variação de temperatura

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \text{mesmo} \quad \Delta U$$

$$\text{(lembrar que } U = \frac{3}{2} nRT \text{)}$$

Pelo primeiro princípio da termodinâmica  $\rightarrow \Delta U = Q - W$  ou  $Q = \Delta U + W$

$W$  para cada trajetória é diferente  $\Rightarrow Q$  diferente para cada trajetória

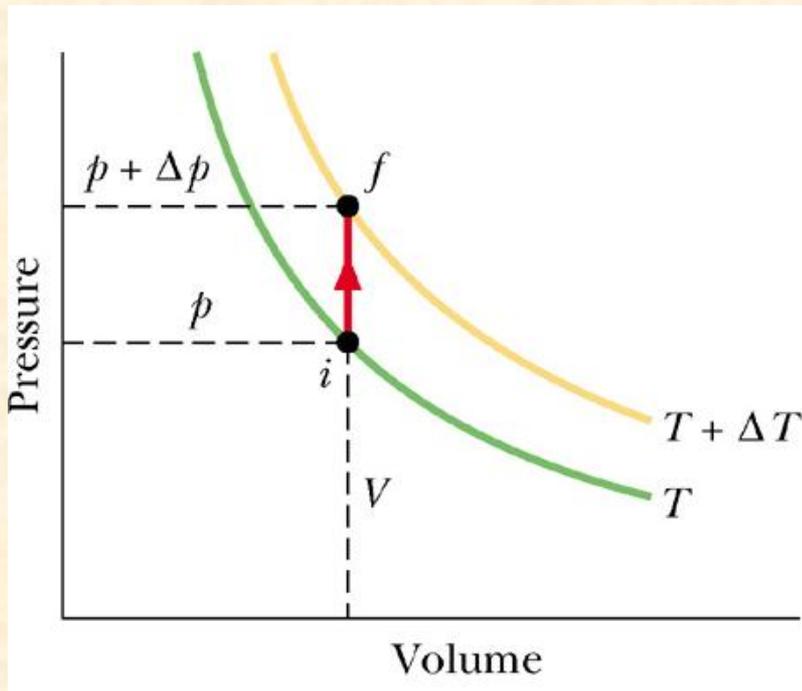
(área sob a curva diferente)

$\Rightarrow$  a energia necessária para produzir cada variação de temperatura não tem um valor único

Essa dificuldade é resolvida definindo-se as capacidades caloríficas para dois processos que ocorrem com mais frequência: o processo isocórico e o processo isobárico

Modificamos a equação  $Q = mc\Delta T$  e escrevemos em moles:

## Volume constante

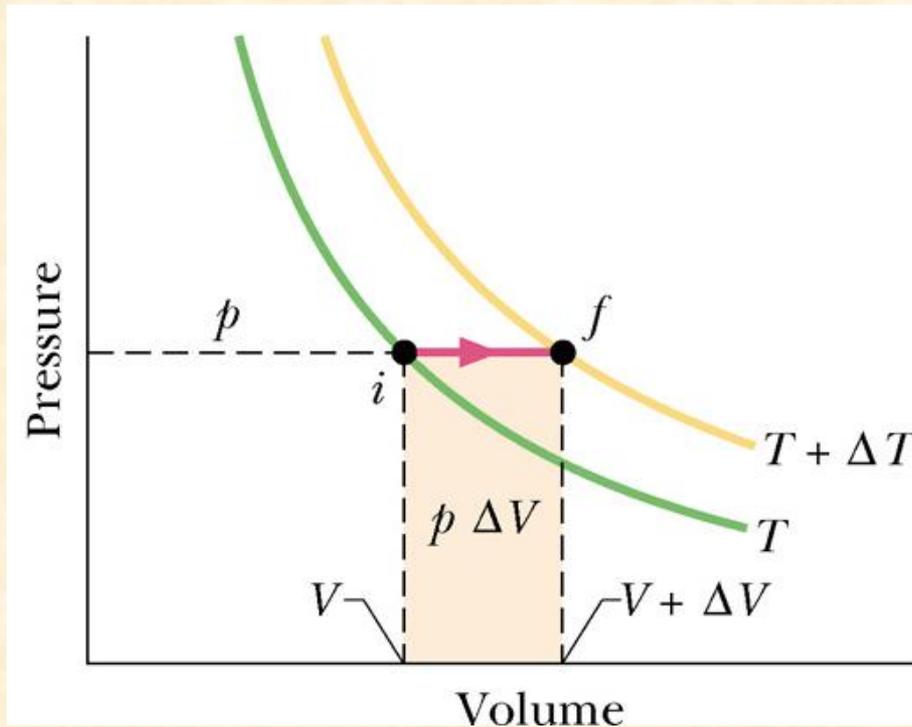


Processo isocórico  $i \rightarrow f$

$$Q = nC_V\Delta T$$

$C_V$  é a capacidade calorífica molar (ou calor específico molar) a volume constante

# Pressão constante



Processo isobárico  $i \rightarrow f$

$$Q = nC_p\Delta T$$

$C_p$  é a capacidade calorífica molar (ou calor específico molar) a pressão constante

No processo isocórico  $V = \text{constante}$ :  $W = \int PdV = 0$

Do primeiro princípio da termodinâmica

$$\Delta U = Q - W = Q - 0 = Q$$

$$\Rightarrow Q = \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

$$\cancel{nC_V\Delta T} = \frac{3}{2}\cancel{nR\Delta T} \quad \Rightarrow$$

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

→ para todos os gases monoatômicos

$$\Delta U = nC_V\Delta T \quad (1)$$

Como a energia interna é uma função de estado, a variação de energia interna não depende da trajetória seguida entre os estados inicial e final. Logo a equação (1):

- fornece a variação na energia interna de um gás ideal para qualquer processo no qual há variação de temperatura ( $\Delta T$ ) e não apenas para um processo isocórico
- Além disso é verdade também para gases monoatômicos e poliatômicos

Para variações infinitesimais

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$$

No processo isobárico  $P = \text{constante}$ :  $\Delta U = Q - W = nC_p\Delta T - P\Delta V$

$$P\Delta V = nR\Delta T$$
$$\Delta U = nC_V\Delta T \quad \Rightarrow \quad nC_V\Delta T = nC_p\Delta T - nR\Delta T \quad \Rightarrow$$

$C_V = C_p - R$   $\rightarrow$  esta expressão se aplica a qualquer gás ideal

$$C_p = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

$\rightarrow$  grandeza sem dimensão

$$\gamma = 1.67$$



para um gás monoatômico

# Calor Específico Molar

*A Volume constante*

	Molécula	$C_V$ (J/mol.K)	
Mono-atômicos	He	12,5	} $\approx \frac{3}{2} R = 12,5$
	Ar	12,6	
Di-atômicos	N <sub>2</sub>	20,7	} $\approx \frac{5}{2} R = 20,8$
	O <sub>2</sub>	20,8	
Poli-atômicos	NH <sub>4</sub>	29,0	} $> 3R = 24,9$
	CO <sub>2</sub>	29,7	

## Exemplo :

Uma bolha de 5,0 moles de hélio está submersa em água a uma certa profundidade quando a água (e portanto, o hélio) sofre um aumento de temperatura  $\Delta T$  de 20 °C a pressão constante. Em consequência, a bolha se expande. O hélio é monoatômico e se comporta como um gás ideal.

- a) Qual é a energia recebida pelo hélio na forma de calor durante esse aumento de temperatura?
- b) Qual é a variação  $\Delta E_{\text{int}}$  da energia interna do hélio durante o aumento de temperatura.
- c) Qual é o trabalho  $W$  realizado pelo hélio ao se expandir contra a pressão da água ao redor durante o aumento de temperatura?

## 8. Processos Adiabáticos para um Gás Ideal

Em três processos, uma variável de estado é mantida constante

$P = \text{constante}$  para um processo isobárico

$V = \text{constante}$  para um processo isocórico

$T = \text{constante}$  para um processo isotérmico

Um quarto processo especial é o processo adiabático

Há algo constante nesse processo?

Veremos que a combinação de algumas variáveis permanece constante !

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

Imagine um gás se expandindo adiabaticamente num cilindro isolado termicamente, de modo que  $Q=0$

Supomos

- uma variação infinitesimal do volume  $\rightarrow dV$
- uma variação infinitesimal da temperatura  $\rightarrow dT$

O trabalho realizado pelo gás é  $PdV$

A variação da energia interna é dada pela equação  $dU = nC_V dT$

$\Rightarrow$  a primeira lei da termodinâmica será

$$dU = dQ - dW \quad \text{ou} \quad nC_V dT = 0 - PdV$$

$$\text{Assim:} \quad ndT = \frac{PdV}{C_V}$$

Derivando  $PV = nRT$  obtemos  $PdV + VdP = nRdT$

Substituindo o valor de  $ndT$  obtemos  $\rightarrow$



$$PdV + VdP = -\frac{R}{C_V} PdV$$

Dividimos a equação acima por  $PV$  e substituímos  $R = C_P - C_V$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \left( \frac{C_V - C_P}{C_V} \right) \frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} - (1 - \gamma) \frac{dV}{V} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\cancel{\frac{dV}{V}} + \frac{dP}{P} - \cancel{\frac{dV}{V}} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Integrando, obtemos  $\ln P + \gamma \ln V = \text{constante}$

que podemos escrever como

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

utilizando a lei do gás ideal  $\rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{constante}$

# A figura ao lado mostra o diagrama $PV$ para uma expansão **adiabática**

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

Como  $\gamma > 1$ , a curva  $PV$  é mais íngreme do que a inclinação de uma expansão isotérmica, em que  $PV = \text{constante}$

Da equação  $dU = -dW$  vemos que:

durante uma expansão adiabática,  $dU$  é

negativo  $\Rightarrow$   $dW$  também é negativo

$\Rightarrow$  o gás arrefece durante uma expansão adiabática

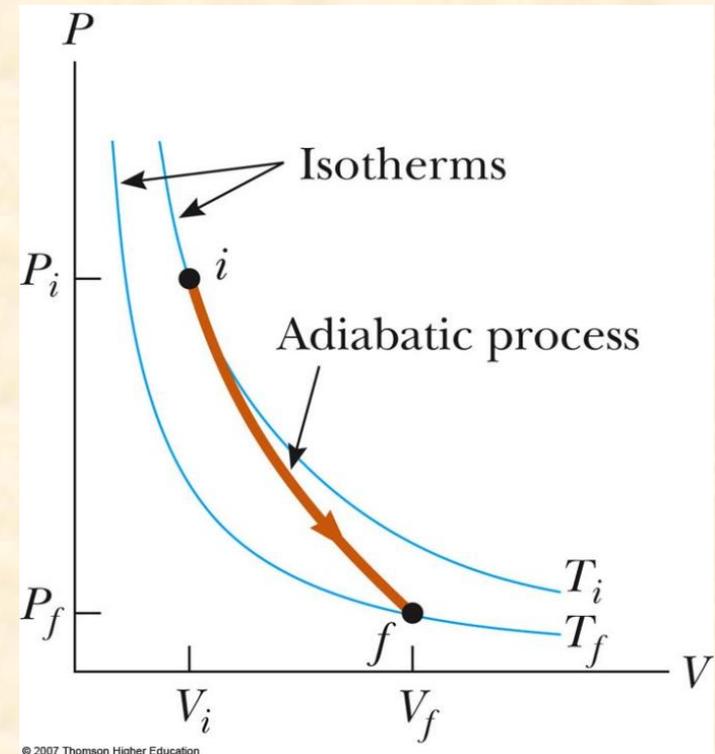
Inversamente, a temperatura aumenta se o gás for comprimido adiabaticamente

Para os estados inicial ( $i$ ) e final ( $f$ ):

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

e utilizando a lei do gás ideal  $\rightarrow$

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

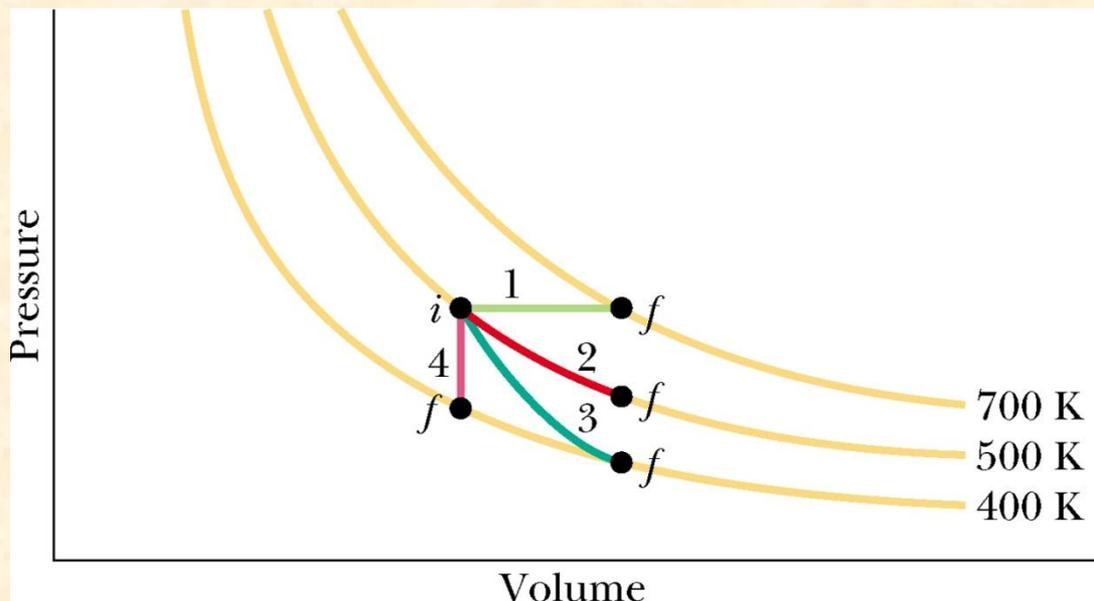


# Resumo dos quatro processos termodinâmicos para o gás ideal

TABLE 19-4

Four Special Processes

Path in Fig. 19-16	Constant Quantity	Process Type	Some Special Results
			$(\Delta E_{\text{int}} = Q - W \text{ and } \Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T \text{ for all paths})$
1	$p$	Isobaric	$Q = nC_p \Delta T; W = p \Delta V$
2	$T$	Isothermal	$Q = W = nRT \ln(V_f/V_i); \Delta E_{\text{int}} = 0$
3	$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}$	Adiabatic	$Q = 0; W = -\Delta E_{\text{int}}$
4	$V$	Isochoric	$Q = \Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T; W = 0$



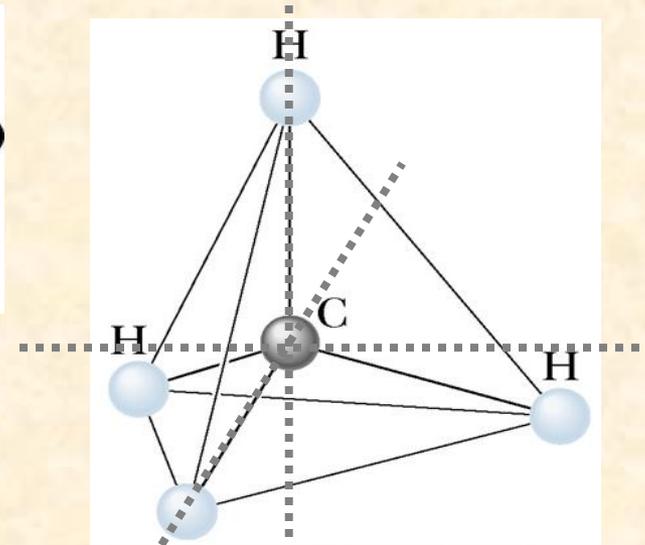
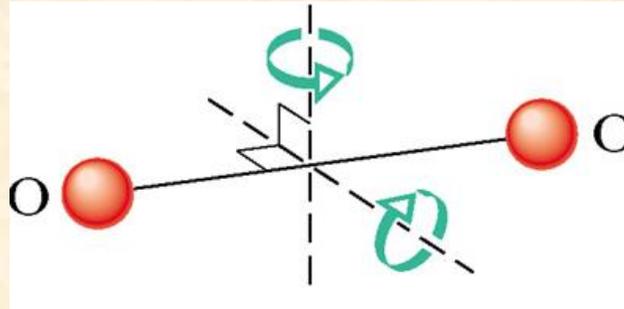
## Exemplo :

1 mol de oxigênio (considerado um gás ideal) se expande isotermicamente (a 30 K) de um volume inicial de 12 L para um volume final de 19 L.

a) Qual seria a temperatura final se o gás tivesse expandindo adiabaticamente até esse mesmo volume final? O oxigênio ( $O_2$ ) é um gás diatômico e, nesse caso, possui rotação, mas não oscilação.

b) Quais seriam a temperatura final e a pressão final se o gás tivesse se expandindo livremente para o novo volume a partir de uma pressão de 2,0 Pa?.

# 9. Graus de liberdade e Calores específicos molares de gases

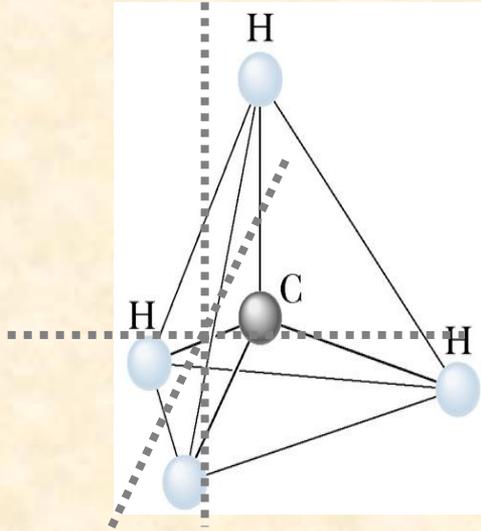


Para moléculas com mais de dois átomos, o número de graus de liberdade é ainda maior e as vibrações são mais complexas do que para moléculas diatómicas

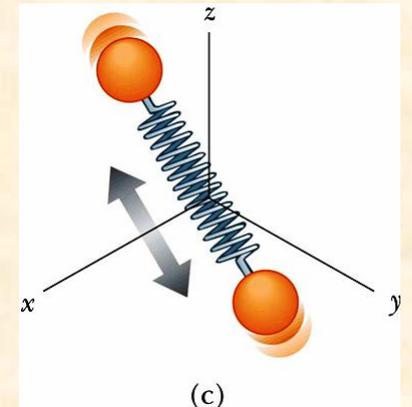
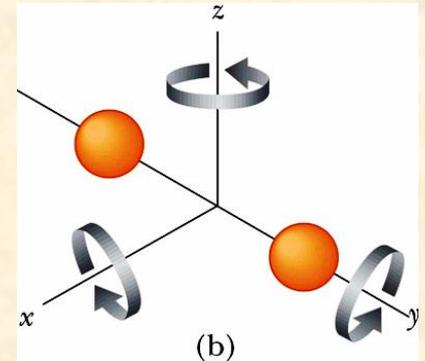
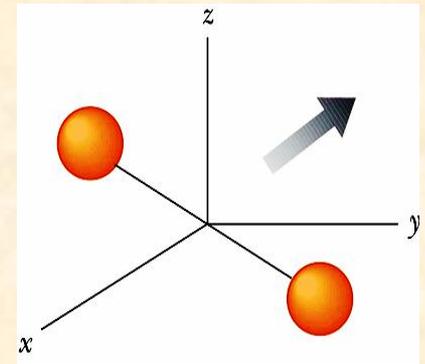
Isso resulta numa capacidade calorífica molar prevista ainda maior, o que está qualitativamente de acordo com o experimento

# $U$ , $C_V$ e $C_P$ para um gás poliatômico

## Movimentos em moléculas mais complexas



- Translacional
- Rotacional
- Vibratórios



A energia interna tem contribuições dos movimentos rotacional e vibratórios

Estes movimentos são ativados pelas colisões, e estão acoplados ao movimento translacional das moléculas

### Caso de uma molécula diatômica:

(a) movimento translacional do centro de massa

(b) movimento rotacional

(c) movimento vibratório ao longo do eixo da molécula

Supomos duas situações:

1ª - a molécula tem 5 graus de liberdade: três associados ao movimento translacional (a) e dois associados ao movimento rotacional (b)

Energia interna

$$U = 3N\left(\frac{1}{2}k_B T\right) + 2N\left(\frac{1}{2}k_B T\right) = \frac{5}{2}Nk_B T \quad \text{ou} \quad U = \frac{5}{2}nRT$$

Capacidade calorífica

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left( \frac{5}{2}nRT \right) = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad \text{e} \quad C_P = C_V + R = \frac{7}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.40$$

2ª - a molécula tem 7 graus de liberdade: três associados ao movimento translacional (a), dois associados ao movimento rotacional (b) e dois associados ao movimento vibratório (c)

### Energia interna

$$U = 3N\left(\frac{1}{2}k_B T\right) + 2N\left(\frac{1}{2}k_B T\right) + 2N\left(\frac{1}{2}k_B T\right) = \frac{7}{2}Nk_B T$$

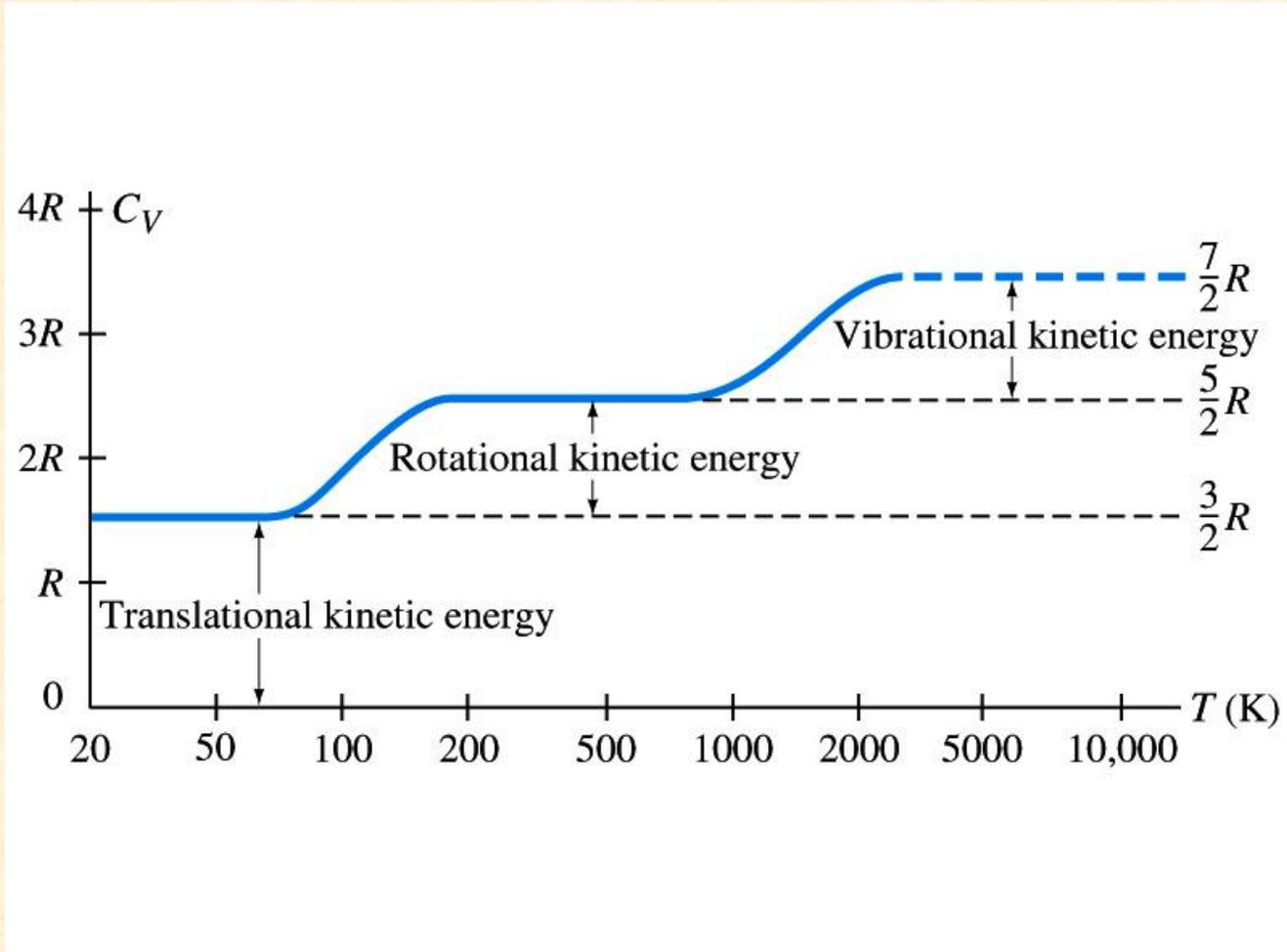
ou  $U = \frac{7}{2}nRT$

### Capacidade calorífica

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left( \frac{7}{2}nRT \right) = \frac{7}{2}R = 29.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad \text{e} \quad C_P = C_V + R = \frac{9}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{9}{2}R}{\frac{7}{2}R} = \frac{9}{7} = 1.29$$

# Capacidade calorífica molar do hidrogénio como função da temperatura



(A escala horizontal é logarítmica)

**TABLE 19-2**

**Molar Specific Heats at  
Constant Volume**

Molecule	Example	$C_V$ (J/mol · K)	
Monatomic	Ideal	$\frac{3}{2}R = 12.5$	
	Real	He	12.5
		Ar	12.6
Diatomic	Ideal	$\frac{5}{2}R = 20.8$	
	Real	N <sub>2</sub>	20.7
		O <sub>2</sub>	20.8
Polyatomic	Ideal	$3R = 24.9$	
	Real	NH <sub>4</sub>	29.0
		CO <sub>2</sub>	29.7

## Uma alusão à quantização de energia

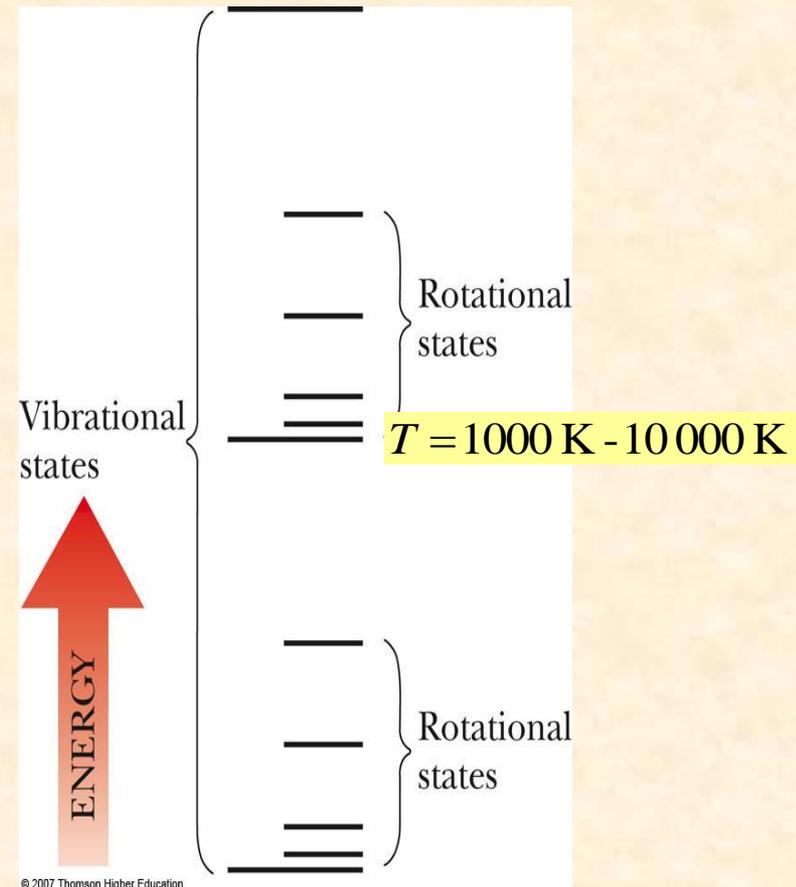
O modelo de capacidade calorífica molar tratado até agora foi baseado em noções puramente clássicas, que não é suficiente para explicar o resultado de várias capacidades caloríficas molares

→ é preciso a mecânica quântica.

A física quântica nos diz que para uma molécula todas as energias de vibração e rotação são quantizadas

A Figura mostra um diagrama do nível de energia para os estados quânticos vibratório e rotatório de uma molécula diatômica. Observe que os estados vibratórios estão separados por intervalos de energia maiores do que os estados rotatórios.

Para baixas temperaturas a única contribuição para a energia média da molécula vem da translação.



**FIM**