

# ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA IDEALIDADE DOS GASES

## THERMODYNAMIC ASPECTS OF GASES IDEALITY

Paulo Victor Ferreira da Silva<sup>1</sup>

Orivaldo da Silva Lacerda Júnior<sup>2</sup>

**Resumo:** Este trabalho trata-se de uma abordagem termodinâmica da idealidade dos gases de uma maneira sistemática e organizada. São apresentados aspectos importantes em relação à compreensão do comportamento dos gases e de suas propriedades, como as propriedades do estado físico da matéria, no qual o gás se encontra no estado mais simples de acordo com a disposição de suas moléculas. Foram ressaltados tópicos que levaram os cientistas a chegarem aos conhecimentos disponíveis atualmente, por meio de resultados experimentais por eles observados, resultando assim em leis empíricas que ajudaram a compreender o comportamento dos gases em diversas situações, como nos casos de variações de temperatura e pressão. Tais leis, que combinadas proporcionalmente resultaram em uma equação matemática chamada equação do gás ideal ou perfeito, lei que obedece rigorosamente às relações matemáticas empíricas formuladas e que é

1 Licenciatura plena em Química da Faculdade de Educação de Crateús, da Universidade Estadual do Ceará

2 Universidade Estadual do Ceará



o ponto de partida para a dedução do que realmente se trata do gás ideal ou perfeito. O modelo de gás citado é a base da teoria cinética dos gases, teoria esta que tem um aprofundamento teórico bem elaborado para explicar o comportamento de um gás ideal. Também é exposta neste trabalho a definição de gases reais que apresentam comportamento diferente dos gases ideais devido às interações que podem ocorrer entre suas moléculas. Para um melhor entendimento dos gases reais foram explicadas maneiras de como estudar as forças intermoleculares existentes nestes gases como o fator de compressibilidade e a equação de Van der Waals. São abordadas, ainda, as transformações ocorridas no estado gasoso, como a liquefação. O presente trabalho foi feito com base nas pesquisas bibliográficas a fim de se ter um conhecimento

propício sobre o estudo dos gases do ponto de vista termodinâmico, visando estabelecer as definições necessárias do estudo das fases da matéria.

**Palavras-chave:** Idealidade. Gases. Interações moleculares. e Propriedades.

**Abstract:** This work deals with a thermodynamic approach to the ideality of gases in a systematic and organized way. Important aspects are presented regarding the understanding of the behavior of gases and their properties, such as the properties of the physical state of matter, in which the gas is in the simplest state according to the arrangement of its molecules. It was highlighted the topics that led the scientists to arrive at the knowledge currently available, through experimental results observed by them, resulting



in empirical laws that helped to understand the behavior of the gases in diverse situations, as in the cases of variations of temperature and pressure. These laws, which combined proportionately, resulted in a mathematical equation called the perfect or ideal gas equation, a law that strictly follows the formulated empirical mathematical relations and which is the starting point for the deduction of what is really the ideal or perfect gas. The gas model quoted is the basis of the kinetic theory of gases, which theory has a well-developed theoretical understanding to explain the behavior of an ideal gas. Also exposed in this work is the definition of real gases that present different behavior of the ideal gases due to the interactions that can occur between their molecules. For a better understanding of the real gases we explained

ways of studying the intermolecular forces in these gases, such as the compressibility factor and the Van der Waals equation. Also, the transformations occurring in the gaseous state, such as liquefaction, are discussed. The present work was done on the basis of bibliographical research in order to have a favorable knowledge about the study of gases from the thermodynamic point of view, aiming to establish the necessary definitions of the study of the phases of matter.

**Keywords:** Ideality. Gases. Molecular Interactions. and Properties.

## INTRODUÇÃO

Entende-se que a termodinâmica é o ramo da física que estuda as relações de troca entre o calor e o trabalho realizado na



transformação de um sistema físico, quando esse interage com o meio externo. Ou seja, o seu estado acontece por meio da variação da temperatura, da pressão e do volume que interfere nos sistemas físicos. As pesquisas e os estudos voltados para o conhecimento da termodinâmica surgiram da necessidade em se criar máquinas e de aumentar a eficiência destas ainda no século XIX, os equipamentos a vapor caracterizavam o progresso, a expansão do sistema capitalista e o desenvolvimento econômico da sociedade da época.

Os estudos referentes aos gases são de imensa necessidade para a termodinâmica, bem como para o nosso universo concreto, a partir do seu entendimento e compreensão é possível apreender com maior clareza e conhecimento as “propriedades energéticas da matéria”. O estu-

do sobre os gases impulsionou o desenvolvimento tecnológico e econômico de nossa sociedade, temos como exemplo a revolução industrial que é o resultado dos estudos científicos em que a teoria e a prática foram parceiras e coautoras dessa grandeza de conhecimento e saber.

Conforme a concepção de alguns estudiosos é cabível asseverar que: Essas leis estudadas por meio da termodinâmica trazem conceitos e aplicações ao estudo dos gases, conceitos como os do primeiro princípio da termodinâmica, no qual tem aplicações práticas em três transformações particulares de um gás perfeito ou ideal, gás este que obedece às leis de Boyle, Charles e Gay Lussac. Estas transformações são denominadas isotérmicas, isovolumétricas e adiabáticas. O estudo sobre o comportamento dos gases nos



mostra que eles possuem propriedades físicas bastantes similares, como sua alta capacidade de compressão e expansão, e seu volume indefinido, ou seja, ocupa todo o volume do reservatório que o contém. (CASTELLAN.G, 2011.)

O estudo dos gases exerce grande importância no ponto de vista teórico e prático. Segundo o ponto de vista teórico os gases foram muito importantes para a compreensão das reações químicas. Do ponto de vista prático em especial atualmente, exerce grande importância em relação aos danos ambientais originados da liberação e gases combustíveis na atmosfera, como por exemplo, o gás natural que é um ótimo combustível e considerado mais limpo que o carvão ou o petróleo. Feltre, (2004).

A termodinâmica está presente quando se trata em ca-

lor e trabalho, características essas presentes no desempenho de gás e em outras propriedades físico química que os mesmos exercem. Este trabalho tem como objetivo estabelecer uma relação à cerca do estudo dos gases junto à termodinâmica, e suas definições para um conhecimento profundo e claro dos estados físicos da matéria e suas transformações através de revisões bibliográficas. Ainda baseado nas ideias de Feltre (2004), podemos entender que: Tais informações são de suma importância para a compreensão do que de fato é um gás. Também conhecimentos sobre seu comportamento em diversas condições como variações de temperatura e pressão, suas propriedades e interações, em especial o entendimento do gás ideal.

## DESENVOLVIMENTO



A termodinâmica, do grego significa *therme* (calor) + *dynamis* (movimento), somente se organizou como área do conhecimento humano, a partir do século XVII com os trabalhos experimentais do químico e físico irlandês Robert Boyle, evidenciando as relações macroscópicas existentes entre temperatura, volume e pressão nas substâncias gasosas. As leis deduzidas a partir destes experimentos explicam o comportamento de sistemas físicos macroscópicos, independentes, em grande parte, de quaisquer hipóteses referentes à natureza microscópica da matéria (PÁDUA et al, 2008).

Conforme afirma Pádua (2009), “O calor e a sua capacidade de realizar trabalho são evidenciados na máquina a vapor desenvolvida por Watt no século XVIII, no entanto essa relação

calor/trabalho mecânico somente foi estabelecida no século seguinte quando o calor passou a ser considerado como uma forma de energia, ao lado da energia cinética e da energia potencial, já conhecidas pela Mecânica. Coube a Joule, em 1845, determinar o equivalente mecânico do calor”.

Ao final do século XVIII, calor e trabalho mecânico passaram a ser definidos nos sistemas termodinâmicos, gerando outros conceitos tais como: energia interna, entropia, entalpia e energia livre. Mas até se chegar ao estabelecimento dessas grandezas, muito se fez do século XVII até o início do século XX para que essas grandezas e/ou funções de estado fossem efetivamente caracterizadas dentro de uma definição ou conceito.

Em função do seu caráter macroscópico, era fácil se fazer medições de pressão, volume



e temperatura em um laboratório, o que levou a Termodinâmica a um rápido desenvolvimento, com o estabelecimento de suas leis fundamentais.

Sabe-se que, tanto ao aumentar a fração de um componente de uma mistura gasosa quanto ao aumentar a pressão total da mistura, aumenta-se a pressão parcial do componente. Portanto, se for desejado remover o máximo de um componente de uma mistura gasosa, deve-se procurar operar com pressões maiores.

É desnecessário acrescentar que algo que qualquer corpo ou sistema de corpos isolados possa continuar a fornecer sem limitações não poderá ser provavelmente uma substância material; e a mim, me parece extremamente difícil, se não assaz impossível, formar qualquer ideia distinta de algo capaz de ser

excitado e transmitido do modo como o calor o era nessas experiências exceto se for o movimento. (ROCHA, 2002, p.149).

### **Materiais e Métodos**

No estudo em curso o método de abordagem utilizado foi predominantemente qualitativo, a pesquisa classifica-se, quanto aos fins, como descritiva e, quanto aos meios, como bibliográfica. A revisão de literatura buscou por trabalhos que tratassem diretamente de aproveitamento de resíduos orgânicos.

Estabeleceu-se uma limitação temporal, analisados trabalhos dos últimos dez anos, os quais tiveram prioridade quanto ao objetivo da aplicação do resíduo orgânico no desenvolvimento de novos produtos, substituição parcial do resíduo em novos produtos, e desenvolvimento de



novas tecnologias.

### **Resultados e Discussões Propriedades Gerais dos Gases**

Um gás pode ser definido como um conjunto de átomos ou moléculas em constante movimento desordenado, esse movimento se intensifica com o aumento da temperatura. (ATKINS E DE PAULA, 2012). Durante este movimento as moléculas chocam-se elasticamente. Castellan (2011).

Segundo Chang (2013), as propriedades gerais de um gás são:

- Os gases tomam o volume e a forma dos recipientes que os contém;
- O estado gasoso é o mais compressível dos estados da matéria;
- Dois ou mais gases contidos no mesmo recipiente

misturam-se completamente e de um modo homogêneo;

- Os gases têm densidades muito mais baixas do que os líquidos e os sólidos.

Um gás com as características citadas pode ser chamado de gás ideal. Para que um gás possa ser denominado como ideal, devem estar sob baixas pressões e altas temperaturas. Os gases considerados ideais ou perfeitos obedecem precisamente às leis de Boyle, Charles e Gay-lussac. Este é o ponto de partida para a compreensão das propriedades da matéria.

### **Propriedades do Estado Físico da Matéria**

Entre os três estados de agregação das moléculas (sólido, líquido e gasoso), o gasoso é

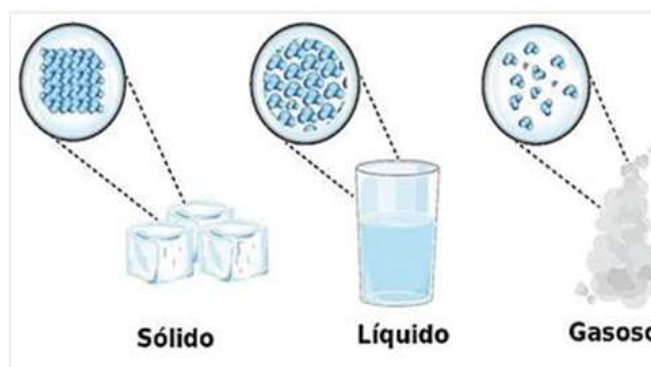




o estado no qual se encontra na forma mais simples, pois de acordo com a disposição de suas moléculas, ou seja, muito separadas da outras permite que este ocupe todo o recipiente que as contenha. As propriedades da matéria

podem ser determinadas por diferentes variáveis. Cada condição da matéria determinada por uma combinação de um conjunto específico de suas propriedades é chamado de estado físico.

Figura 01- Propriedades dos estados físicos da matéria.



Fonte: <<http://www.infoescola.com/quimica/estados-fisicos-da-materia/>> Acesso: 03/10/2016

No caso dos gases, os estados físicos são determinados pela proximidade da partícula que a constitui, nas quais de acordo com as condições de temperatura e pressão submetidas a estas, podem definir o seu estado físico, que pode ser sólido, líquido e gasoso. O gás, sendo o estado de agregação mais simples,

possui seus estados físicos determinados apenas por três variáveis. Segundo Atkins e de Paula (2011), estas variáveis são:

Pressão (p): É uma grandeza física equivalente à razão entre a F (força) e a A (área).

No caso dos gases, isto corresponde à força exercida por uma quantidade de moléculas

sob uma determinada superfície.

$$p = F/A \quad (1)$$

É correto dizer que a pressão de um gás corresponde à força com que as moléculas se chocam contra as paredes do recipiente que as contém. Quanto maior a força desses choques, maior a pressão exercida pelo gás no sistema.

Volume (V): É o espaço tridimensional ocupado pelas moléculas do gás esse corpo. No caso dos gases ditos ideais, o volume do gás é sempre o volume do próprio recipiente que o contém.

Temperatura (T): É uma medida do grau de agitação térmica das moléculas. Maiores temperaturas provocam maior nível de agitação molecular, o que faz com que a energia cinética das moléculas aumente. Assim,

a temperatura tem relação direta com a energia cinética das moléculas.

O estado de uma amostra de um gás pode ser definido pelas seguintes características: As grandezas citadas não são independentes entre si, isto é explicado pelo fato das substâncias respeitarem a equação e estado. Mas falta explicitar ainda uma. Estas grandezas citadas anteriormente são extensivas, ou seja, dependem da quantidade de matéria. Logo, em qualquer análise dos estados físicos de um gás precisamos considerar a quantidade de matéria presente no sistema, razão pela qual o número de mols ( $n$ ) de gás também pode ser considerada uma variável de estado físico, não por si só, mas por afetar diretamente as variáveis  $p$ ,  $T$  e  $V$ . (ATKINS, 2011.) Assim, pode-se dizer os estados físicos de um gás são uma função



direta destas variáveis, ou seja:

mentais dos cientistas.

Estado físico gasoso =  $f(p, T, V, n)$  (2)

### Lei de Boyle

A equação descrita demonstra também que possível relacionar umas variáveis com as outras, pois as mesmas não são independentes. Assim, pode estabelecer, por exemplo:

Robert Boyle através de um experimento realizado em um tubo fechado em forma de U introduziu certa quantidade de ar na cavidade fechada e preencheu com mercúrio (BROWN.T.L, 2005).

$$p = f(T, V, n) \quad (3)$$

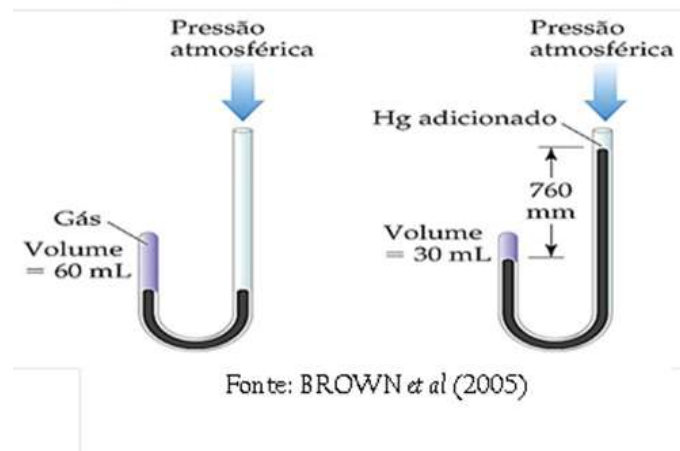
Que se as variáveis que T, V e n forem conhecidas é possível descobrir a pressão na qual a substância se encontra. Veremos a seguir como estas variáveis podem ser relacionadas entre si.

### LEIS EMPÍRICAS PARA GASES

As leis que seguem são resultado e observações experi-



Figura 2 – Verificação experimental da lei de Boyle.



No experimento ilustrado acima, a pressão no tubo fechado é igual à pressão atmosférica mais a pressão exercida pela coluna de mercúrio (altura  $h$ ). Com este experimento Boyle observou que para se fazer determinações significativas da relação entre pressão e volume, a temperatura deveria permanecer constante durante o experimento. (BROWN.T.L, 2005)

Com este experimento Boyle verificou uma proporcionalidade inversa entre as variáveis pressão e volume, de modo

que o produto entre elas seria uma constante. Tal experimento realizado por Boyle foi uma das primeiras observações da ciência que se desenvolvia até então, que é a Química. Brown. T.L (2005). A equação que segue calcula os valores dos gases em função de sua pressão:

$$P.V = k \quad (4) \quad P_1.V_1 = P_2.V_2 \quad (5).$$

### Lei de Charles

Esta lei prova experimentalmente a dependência do



volume em relação à temperatura de um gás, isto em uma determinada pressão. Com esta lei verifica-se que o volume aumenta com a elevação da temperatura. Diante disso a temperatura e o volume são grandezas diretamente proporcionais e, portanto, a razão entre elas é uma constante. Brown.T.L (2005).

$$V/T = k \quad (6) \quad V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad (7)$$

As transformações onde a pressão é mantida constante são chamadas isobáricas.

### Lei de Gay-Lussac

Também conhecida como lei volumétrica, à lei de Gay-Lussac pode ser enunciada da seguinte maneira: Nas mesmas condições de temperatura e pressão, os volumes dos gases

de uma reação formam uma proporção constante, isto é, formam uma relação fixa de números inteiros e pequenos. (CHANG, R.; GOLDSBY, K. A 2013). Essa lei é expressa matematicamente da seguinte forma:  $p/T = k$  (8)  $p_1/T_1 = p_2/T_2$  (9).

Estas três primeiras leis citadas foram obtidas para o número de mols constante ( $n = \text{constante}$ ). Ao se analisar a variação de uma grandeza com outra, deve-se manter as demais constantes. (CHANG,R.; GOLDSBY, K. A, 2013).

### Gás Ideal ou Gás Perfeito

Todos os estudos experimentais que levaram ao desenvolvimento das leis empíricas dos gases mostravam leves desvios das relações matemáticas encontradas. Na verdade, as relações matemáticas formuladas são

aproximações para o comportamento do gás. Este é o ponto de partida para a conclusão do que de fato é o gás ideal ou perfeito. (ATKINS 2011).

### DEFINIÇÃO COM BASE NAS EQUAÇÕES DE ESTADOS

A primeira e mais simples forma de definir um gás ideal é simplesmente dizendo que é aquele que obedece rigorosamente às relações matemáticas empíricas formuladas. (ATKINS 2011).

Pode-se deduzir expressão mais geral para o gás ideal a partir das relações empíricas mostradas anteriormente, para isto, reunimos as relações estabelecidas para o volume (a variável que mais foi considerada nas leis empíricas) numa única expressão matemática. (ATKINS 2011).

Pela lei de Boyle:  $p$

$\propto 1/V$  (i) (a T, n constantes)

Pela lei de Charles:  $V$

$\propto T$  (ii) (a P, n constantes)

Já pela hipótese de Avogadro:  $V \propto n$  (iii) (a T,P constantes)

Através da combinação das relações de proporcionalidade (i), (ii) e (iii) temos:  $V \propto nT/p$  (iv)

Reescrevendo a proporcionalidade citada como uma igualdade obtemos finalmente:  $V = k nT/p$  (11)

Onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade mais conhecida como constante universal do gás ideal, simbolizada por  $R$ . (RUSSEL,1994).

A importância crucial desta constante será discutida mais adiante. A equação (11), portanto, se torna:  $V = R nT/p$  (12)

Sendo sua forma clássica mais conhecida  $P V = n R T$  (13)



A equação (12) é conhecida como equação do gás ideal ou perfeito.

Assim, por meio desta definição, pode-se afirmar que o gás ideal ou perfeito é aquele que obedece rigorosamente a equação de estado do gás ideal. A esta altura já está ficando claro que o gás ideal ou perfeito é uma aproximação do gás realmente existente na natureza. Isso é verdade. (ATKINS 2011).

Segundo Atkins (2011), a equação de estado do gás perfeito recebe este nome por ser uma idealização das equações de estado a que os gases obedecem na realidade. Ou seja, os gases que realmente existentes na natureza, os gases reais, obedecem à equação de estado ideal apenas aproximadamente.

Como então, podemos justificar que um gás obedeça ou não a equação do estado ideal?

Isto será visto quando tratarmos das próximas definições. Mas antes, precisamos abordar a teoria cinética dos gases, que é diretamente derivada do gás ideal. (ATKINS 2011).

### **Teoria Cinética dos Gases**

O modelo do gás ideal é a base da teoria cinética dos gases, que lança mão de um aprofundamento teórico maior para explicar o comportamento de um gás ideal. Esta teoria afirma (CHANG, 2013):

i- Um gás é constituído por moléculas separadas por distâncias muito maiores do que as dimensões das próprias moléculas. Ou seja, as moléculas são pontuais tendo suas dimensões desprezíveis;

ii- As moléculas de um gás estão em movimento caótico e constante, havendo coli-



sões elásticas a todo instante;

iii- Não há forças de interações intermoleculares entre as moléculas de um gás.

iv- A energia cinética das moléculas é proporcional à temperatura do gás (na escala Kelvin).

O modelo e gás mencionado acima é apenas uma aproximação do que o gás realmente é. (CASTELLAN, 2011)

A hipótese das moléculas não interagirem, a não ser quando colidem, implica que sua energia potencial é independente da distância entre elas e pode ser considerada zero. Sua energia total é a soma das energias cinéticas. Quanto maior for a sua energia cinética, maior a energia total do gás. (ATKINS, 2011).

A energia total das moléculas é a energia mecânica:  $E = E_c + E_p$  (14)

Ou seja, a soma da ener-

gia cinética com a energia potencial.

As interações entre as moléculas são uma forma de energia potencial, logo, para não haver interações é preciso não haver energia potencial.

Assim, a equação de estado é válida se a energia potencial tender a zero ( $E_p = 0$ ). No caso, a energia total do sistema fica sendo apenas a energia cinética das moléculas. (ATKINS E DE PAULA, 2011).

Isto pode ser alcançado aumentando a temperatura do sistema, resultando assim no alto grau de agitação térmica das moléculas, fazendo com que a energia cinética das moléculas aumente. Com isto conclui-se que a temperatura tem relação direta com a energia cinética das moléculas. (ATKINS E DE PAULA, 2011).

Além das hipóteses cita-



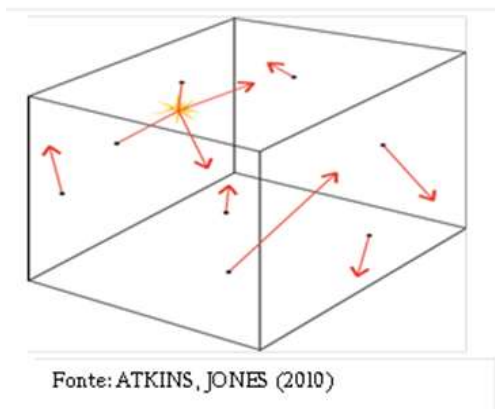


das é estabelecido que em qualquer colisão a energia cinética total é a mesma antes e depois da colisão. Esta colisão é chamada de colisão elástica. As partículas de um gás movem-se em todas as direções com diversas velocidades, gerando uma distribuição de energia cinética, de modo que quanto maior for à temperatura do sistema, maior a velocidade com que as moléculas se movem. (ATKINS E DE PAULA, 2011). No entanto, para uma mesma temperatura (isoterma) nem todas as moléculas se movem com

a mesma velocidade, como mostra figura 03 abaixo.

Se este movimento for ordenado tal condição não irá se manter, pois qualquer irregularidade, como o choque das moléculas do gás nas paredes de um recipiente, tiraria alguma partícula de sua trajetória, desencadeando assim o mesmo para outras partículas contidas no recipiente resultando assim no movimento caótico entre as moléculas do gás. (ATKINS E DE PAULA, 2011).

Figura 03 : Comportamento das moléculas de um gás segundo a teoria cinética dos gases



Fonte: ATKINS, JONES (2010)

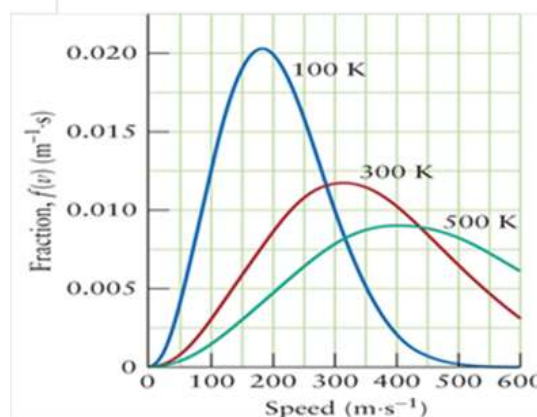
### Definição com Base na Energia Cinética das Moléculas de Gás

A segunda definição que será dada leva em conta um aspecto mais energético das moléculas e explica os desvios da equação de estado. Como sabemos, o gás ideal ou perfeito obedece precisamente às leis de Boyle, Charles, Gay-Lussac e a hipótese de Avogadro.

Os gases ideais ou perfeitos existem somente na teoria,

pois, sabe-se que para que estas equações sejam válidas é preciso que não haja interação entre as moléculas desses gases. Isto implica em duas consequências básicas. Primeiro, que não deve haver energia potencial ( $E_p$ ) considerável entre as moléculas de um gás e, segundo, que o volume ocupado pelas próprias moléculas deve ser desprezível frente ao volume ocupado pelo gás no recipiente ( ATKINS E DE PAULA, 2011). Vejamos cada caso.

Figura 04: Distribuição da velocidade das moléculas em função da temperatura.

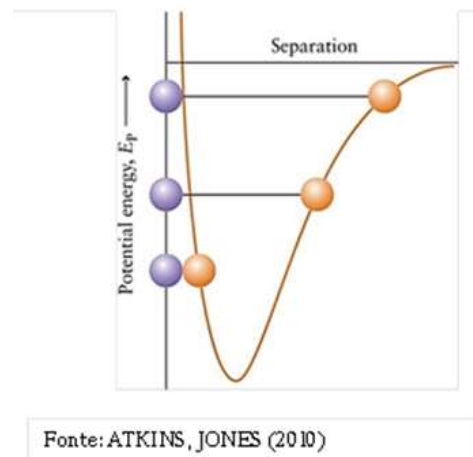


Fonte: ATKINS, JONES (2010).



No caso da energia cinética, sempre haverá interações entre as moléculas, e esta interação depende diretamente da distância entre as moléculas, como mostra a figura a seguir:

Figura 05: Energia potencial das moléculas de um gás em função da separação intermolecular.



Durante a aproximação das moléculas acontecem forças de interação entre as mesmas. Estas partículas interagem umas com as outras de modo não muito frequente. (CASTELLAN, 2011). Interações moleculares como as forças de Van der Waals nas quais são forças de atração ou repulsão entre as moléculas atuam comumente nestas situações.

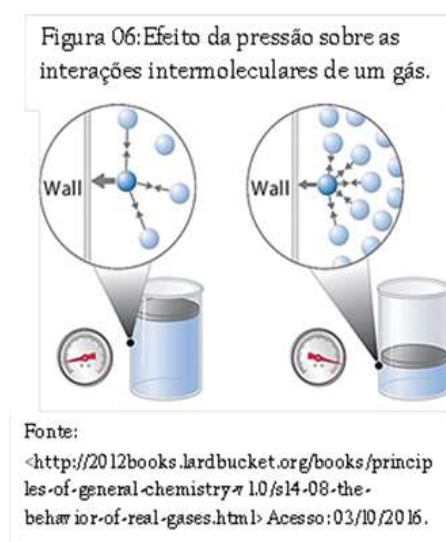
No que diz respeito ao volume das moléculas, a teoria cinética despreza o volume ocupado pelas próprias moléculas, mas isso nem sempre pode ser feito. De um modo geral, somente se houver um número muito reduzido de moléculas isso poderá ser feito, do contrário, o volume das próprias moléculas passa a ser cada vez mais importante.

(FELTRE, 2004).

Na prática o volume ocupado pelas moléculas não é desprezível em altas pressões. Nessa situação as moléculas aproximam-se e as forças intermoleculares de Van der Waals e de London se tornam evidenciadas, em especial a baixas temperaturas quando a movimentação das moléculas diminui. (FELTRE, 2004). Além disso, o gás ideal ou perfeito deve se encontrar em

condições de pureza absoluta, o que dificilmente encontra-se em suas aplicações práticas. (FELTRE, 2004).

Assim, pode-se definir o gás ideal como sendo um gás onde sua energia total corresponde a sua própria energia cinética, possuindo volume molecular desprezível. O gás se aproxima deste comportamento quando submetido à elevadas temperaturas e baixas pressões. (FELTRE, 2004).



### Definição com Base na Energia

#### Interna

Uma definição mais precisa de gás ideal, envolve aspectos termodinâmicos. Com base

nas propriedades termodinâmicas da matéria expressa pelas leis termodinâmicas já citadas, é possível definir um gás ideal como um gás que possui as seguintes propriedades: (ATKINS; PAULA, 2012).

Energia interna (U): a energia interna de um gás ideal é uma grandeza que varia apenas em função da temperatura. Ou seja:

$$(\partial U/\partial p)_T = 0 \quad (15)$$

Ou ainda:

$$(\partial U/\partial V)_T = 0 \quad (16)$$

O significado das derivadas anteriores é que a energia interna de um gás não sofre alteração quando um gás ideal sofre transformações que afetam seu volume ou pressão, sendo uma função única da temperatura (ATKINS; DE PAULA, 2012).

Isso se deve ao fato não haver

interações intermoleculares nas moléculas de um gás, fazendo com que a única energia do sistema seja cinética, que é independente da distância entre as moléculas (fator determinado pelo V e P). Assim, o gás ideal é um gás cuja energia interna depende apenas da temperatura do sistema. (ATKINS; PAULA, 2012).

Coefficiente de Joule-Thomson ( $\mu$ ): o coeficiente de Joule-Thomson descreve o comportamento do gás ao sofrer uma expansão ou compressão isoentálpica (entalpia constante) (ATKINS; DE PAULA, 2012).

Isso é verificado experimentalmente por meio do efeito Joule-Thomson quando o gás expande contra uma barreira porosa. De um modo bem simples, o coeficiente de Joule-Thomson ( $\mu$ ) descreve como a temperatura (T) do gás varia em função de sua pressão (p) se a entalpia (H)



for constante. Assim: (ATKINS; PAULA, 2012).

$$\mu = (\partial T/\partial p)H \quad (17)$$

Para gases ideais pode-se mostrar que o valor de  $\mu$  é sempre zero, mostrando que numa expansão ( $dp < 0$ ) ou numa compressão ( $dp > 0$ ) a temperatura do gás mantém-se constante, desde que a entalpia (H) do processo seja constante.

Esta definição está intimamente ligada a aspectos da energia interna, uma vez que se o sistema não recebe nem transfere calor (H constante) à energia cinética das moléculas tende a ser a mesma, o que afeta a temperatura do sistema, mesmo que este expanda ou comprima. Como consequência de T constante, U também é constante, mostrando que o gás efetivamente é ideal.

### Desvio do Comportamento Ide-

**al**

Quando as moléculas de um gás estão submetidas a altas pressões, estas são forçadas a aproximar-se, restando assim poucos espaços vazios no gás. O volume ocupado pelas moléculas nestas condições não é desprezado em relação ao volume total ocupado pelo gás, com isto produzem também forças intermoleculares que são significativas. (RUSSEL.J.B. 1994).

Quando as moléculas estão submetidas a altas temperaturas acontece um elevado grau de agitação entre as moléculas. Com isso o intervalo de tempo no qual permanecem próximas umas das outras é relativamente curto e o efeito das forças intermoleculares tende a ser pequeno. (RUSSEL.J.B. 1994).

Em baixas temperaturas as moléculas se movimentam



lentamente e as atrações intermoleculares são significativas. Em temperaturas significativamente baixas as atrações intermoleculares se tornam extremamente fortes para manter as moléculas mais aproximadas e com isso tem-se como resultado a condensação do gás. (RUSSEL.J.B. 1994).

### **Gases Reais**

O gás ideal não existe plenamente, é apenas um modelo idealizado para o comportamento de um gás, que parte da suposição de que as interações moleculares são nulas. Assim, o estudo dos gases evoluiu para a descrição do modelo real do gás. Os gases reais apresentam comportamento diferente dos gases ideais devido às interações intermoleculares e as impurezas em suspensão que alteram a solubi-

lidade e as demais propriedades físicas, distanciando seu comportamento do ideal. (ATKINS; PAULA, 2012). Os gases reais não obedecem exatamente à lei dos gases perfeitos. Os desvios são particularmente importantes nas pressões elevadas e nas temperaturas baixas, especialmente quando o gás está a ponto de se condensar num líquido. (Atkins e de Paula, 2012).

### **INTERAÇÕES INTERMOLECULARES**

Os gases reais apresentam distanciamento em relação aos gases perfeitos devido às interações moleculares. Forças nas quais as moléculas exercem, como as forças repulsivas e as forças atrativas, contribuem para a expansão e a compressão do gás respectivamente. (ATKINS;



PAULA, 2012).

Forças intermoleculares como as atrações e as repulsões entre as moléculas são a fonte de uma energia potencial na qual contribui para a energia total de um gás. As forças atrativas resultam na diminuição da energia total, ou seja, as moléculas ficam mais próximas e com isso fazem uma contribuição negativa à energia potencial. (ATKINS; PAULA, 2012).

As forças repulsivas ao contrário das forças atrativas, realizam uma contribuição positiva em relação a energia total, isto é resultado da aproximação das moléculas. Quando as moléculas estão distantes significativamente, as interações nas quais fazem a energia diminuir são dominantes. Quando as distâncias entre as moléculas são curtas, acontecem as repulsões que fazem a energia aumentar. (ATKINS; PAULA,

2012).

Outro fator importante é que as forças intermoleculares consideram notavelmente que quando a temperatura está em graus consideravelmente baixos, as moléculas se movem com velocidades médias suficientemente pequenas para que uma possa ser capturada por outra. (ATKINS; PAULA, 2012).

As forças intermoleculares classificam-se em:

- Força dipolo-dipolo:  
Nas quais são forças atrativas que ocorrem entre moléculas polares.
- Ligação de hidrogênio:  
Que são atrações relativamente fortes. Ocorrem entre átomos de Hidrogênio ligados a Oxigênio, entre átomos eletronegativos como o Flúor ou o Nitrogênio, com átomos de Oxigênio, Nitrogênio ou Flúor de outras moléculas.
- Força de Van der Wa-





als: É a interação mais fraca e ocorre entre moléculas apolares.

Forças repulsivas são perceptíveis quando as moléculas estão mais próximas de entrarem em contato, estas interações são de curto alcance.

### Fator de Compressibilidade

Uma maneira de examinar as forças intermoleculares é medir o fator de compressibilidade. Segundo Atkins (2012) o fator de compressibilidade de um gás é a razão entre o volume molar do gás  $V_m = V/n$  e o volume molar de um gás perfeito,  $V_0$ , isto em mesmas condições de temperatura e pressão: (ATKINS, 2011).

$$Z = V_m / [V^0]_m \quad (18)$$

Em resumo os desvios de  $Z$  em relação a 1 são uma medida de quanto um gás real se afasta do comportamento perfei-

to. (ATKINS, 2011).

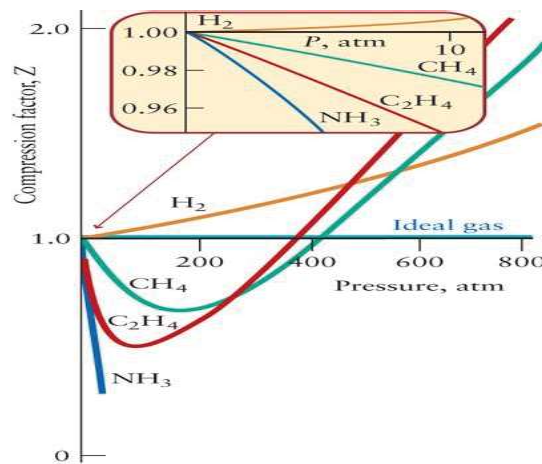
No momento em que o fator de compressibilidade é medido para gases reais, observa-se que sua pressão varia. Alguns gases quando submetidos a baixas pressões tem fator de compressibilidade menor que 1, ou seja, seus volumes molares são menores que o de um gás perfeito, insinuando que as moléculas se agrupam rapidamente. Na situação descrita as interações atrativas são dominantes. (ATKINS, 2011).

Gases quando submetidos a pressões altas tem fator de compressibilidade maior que 1. O comportamento citado depende da temperatura. Nesta situação observa-se que quando  $Z > 1$  o volume molar do gás é maior que o esperado para um gás perfeito em mesmas condições de temperatura e pressão. Nesse caso as interações repulsivas são domi-



nantes. Tais forças tem tendência a afastamento das moléculas, quando estas em elevadas pressões são forçadas a aproximarem-se. (ATKINS, 2011).

Figura 07: Fator de compressibilidade (Z) de



Fonte: ATKINS, JONES (2010)

### Equação de Van Der Waals

A equação de Van der Waals foi proposta em 1873 pelo físico holandês Johannes Van der Waals. A equação de Van der Waals é uma equação válida para todos os gases. Foi obtida utilizando argumentos físicos a respeito do volume das moléculas e dos efeitos das forças entre elas. (ATKINS 2011). Esta equação

tem como vantagem a determinação analítica e a obtenção de algumas conclusões gerais sobre o comportamento dos gases reais.

A referida equação como as interações intermoleculares contribuem para os desvios de um gás em relação a lei do gás perfeito. Uma explicação favorável para isto é que as interações repulsivas entre as moléculas in-



dicam que as mesmas não podem aproximar-se mais do que uma determinada distância. (ATKINS 2011).

Em consequência disto o volume real no qual as moléculas podem se deslocar é reduzido a um valor que depende do número de moléculas presentes e do volume que cada uma delas excluí. (Atkins 2011).

O objetivo das interações atrativas entre as moléculas é reduzir a pressão exercida pelo gás. Esta pressão depende da frequência de colisões e da força destas colisões com as paredes do recipiente no qual o gás está contido. (ATKINS 2011).

A equação que segue é a equação de estado de van der Waals:  $p = nRT/(V-bn) - a \cdot ([n/V])^2$  (19)

### Liquefação de Gases

A liquefação é a transformação de uma substância do estado gasoso para o estado líquido. A liquefação de um gás pode ser realizada através do resfriamento deste abaixo do seu ponto de ebulição. (Atkins 2012).

O processo de resfriamento de um gás real é chamado de efeito Joule- Thomson. Este processo é feito através da expansão do gás por uma abertura estreita chamada “válvula de pressão”. (Atkins 2012).

“O efeito foi observado e analisado primeiro por James Joule (cujo nome é homenageado na unidade de energia) e William Thomson (que mais tarde se tornou lord Kelvin)”. (ATKINS, 2012).

O efeito Joule-Thomson é válido apenas para gases reais nos quais as interações atrativas

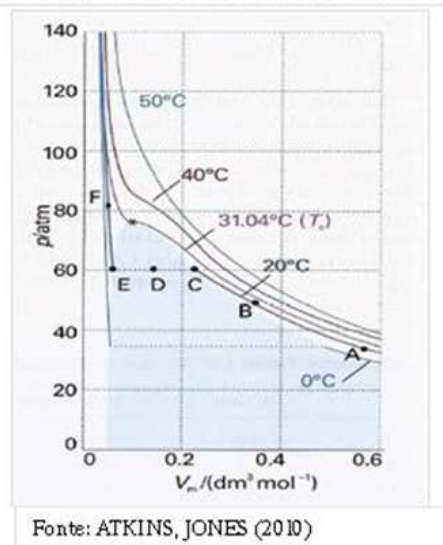


são dominantes, neste caso as forças atrativas realizam o afastamento das moléculas, tornando assim seu deslocamento mais lento. Nas situações em que as interações repulsivas são dominantes este efeito resulta no aquecimento do gás. (ATKINS 2012).

Com o afastamento das

moléculas resultante da expansão do gás a distância entre elas é aumentada. Logo, para acontecer o resfriamento do gás é necessário que aconteça a expansão do mesmo, sem que haja introdução de calor no reservatório nele contido. (ATKINS 2012).

Figura 08: Curvas de liquefação de gases.



Em consequência disso, ao expandir o gás, as moléculas se opõem contra a atração exercida pelas moléculas mais próximas. Com isso, sua velocidade média se reduz resfriando assim o gás. (ATKINS 2012).

Um gás adquire seu estado de liquefação submetido a variações de temperatura e pressão, isto é, com a diminuição da temperatura e o aumento da pressão, as moléculas contidas no gás



aproximam-se e condensam-se.  
(ATKINS 2012).

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como se pôde observar, a termodinâmica desde o início procurou estudar os fenômenos existentes como calor e trabalho, como objetivo de aprimoramento da industrialização e da tecnologia. Isto se aplica desde máquinas térmicas primitivas até os dias atuais. Tal aplicação da termodinâmica teve grande contribuição dos estudos dos gases. Os gases se encontram no estado mais simples da matéria de acordo com a disposição de suas moléculas, por isso suas propriedades são de fácil entendimento e a compreensão de seu comportamento, perante as condições como variações de temperatura e pressão são facilmente explicadas.

Através desta pesquisa foi possível compreender de maneira satisfatória o que realmente se trata de um gás e como ele pode ser definido de acordo com a literatura. A concepção de gás que temos atualmente deve-se à experimentação dos cientistas, nos quais desenvolveram teorias como as leis empíricas nas quais contribuíram significativamente para a noção de gás perfeito ou gás ideal. Estas leis empíricas citadas definem o gás ideal ou perfeito com base na equação de estado do gás ideal, ou seja, é dito que para um gás ser ideal ou perfeito, este tem que obedecer rigorosamente a equação de estado do gás ideal.

Com base no exposto foi possível concluir que existem fatores decisivos para o entendimento do gás ideal como o comportamento cinético molecular, que explica adequadamente as

interações moleculares e a consequências das colisões entre as moléculas do gás. Além desses aspectos, a pesquisa também explica o comportamento do gás real e a sua diferença perante o gás ideal, mostrando desvios que o distanciam do gás ideal. Desvios estes que são as forças intermoleculares como, por exemplo, o fator de compressibilidade e a equação de Van der Waals.

## REFERÊNCIAS

ATKINS .P, PAULA.J. Físico-Química Fundamentos. 5ª ed. Editora LTC: Rio de Janeiro, 2011.

ATKINS .P, PAULA.J. Físico-Química, 8ª ed. Editora LTC: Rio de Janeiro, 2012.

ATKINS, P.; JONES, L. Principles of chemistry: questioning

of life and environmental. Oxford, 2010.

PADUA, A. B. de et al. Termodinâmica clássica ou termodinâmica do equilíbrio: aspectos conceituais básicos. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas.

DE PADUA, A. B. et al. A História da Termodinâmica: uma Ciência Fundamental. Londrina: EDUEL, 2009.

SANDER, R., “Complication of Henry’s Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental”. Air Chemistry Department – Max Planck Institute of Chemistry, 1999.

BROWN.T.L, et al. Química a Ciência Central, 9ªed. São Paulo: Editora Pearson Prentice Hall, 2005.



CASTELLAN.G. Fundamentos de Físico-Química 1ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011

RUSSEL.J.B. Química Geral. 2ª ed. Editora: Pearson Makron Books: São Paulo, 1994.

CHANG,R.; GOLDSBY, K. A. Química, 11ª ed. Porto Alegre: McGraw Hill, 2013

FELTRE.R. Química, 6ª ed. São Paulo: Editora moderna LTDA, 2004

ROCHA, José Fernando M. Origens e Evolução das ideias da Física. Salvador: EDUFBA, 2002.

GUIDINI. F. P, MENDES.T. Força de Van der Waals. Mecânica Quântica. Disponível em: <http://www.ifsc.usp.br>. Acesso em: 14 Out. 2018.

MAHAN.B.M, MYERS.R.J. Química um curso universitário, 4ª ed. Editora Edgard Blucher. Ltda: São Paulo, 2014.

MASTERTON, W. L.; HURLEY, C. N.; HETH, E. J. Chemistry principles and reation, 7a. ed, Cengage, Belmont, 2012.

