ICTP | International Centre for Theoretical Physics
SAIFR | South American Institute for Fundamental Research

Programa ICTP-SAIFR de Introdução à Física para Participação em Olimpíadas

Gases Ideais: equação de Clapeyron

São Paulo | 14 de Junho de 2024.

Resumo

Estas notas foram criadas por William G C Oropesa, responsável do Programa ICTP-SAIFR de Introdução à Física para Participação em Olimpíadas (Núcleo IFT-UNESP).

As representações cinético-moleculares e as equações obtidas a partir delas permitem-nos encontrar as relações que ligam as grandezas que determinam o estado de um gás. Essas grandezas são: a pressão P, sob a qual o gás está, sua temperatura T e o volume V ocupado por uma determinada massa de gás. Eles são chamados de parâmetros de estado.

As três magnitudes listadas anteriormente não são independentes. Cada um delas é função das outras dois. A equação que liga todas as três magnitudes – pressão, volume e temperatura do gás, para sua determinada massa – é chamada de equação de estado e pode ser escrita na forma geral como:

$$P = f(V, T) \tag{1}$$

Isto significa que o estado de um gás é determinado apenas por dois parâmetros (por exemplo, pressão e volume, pressão e temperatura ou finalmente, volume e temperatura) o terceiro parâmetro é determinado pelos outros dois de forma unívoca. Se a equação de estado for conhecida explicitamente, então qualquer parâmetro pode ser calculado conhecendo os outros dois.

Vejamos, mediante simples exemplos resoltos, como podemos utilizar esses conceitos na solução de problemas de física.

Exemplo 1. Que pressão cria uma massa $m = 1$ kg de nitrogênio em um volume $V = 1$ m à temperatura $t = 27$ °C?

Solução: A solução de este problema é simples e é reduzida à substituição de valores na equação de Clapeyron. Basta levar em conta que a molécula de nitrogênio possui dois átomos e, consequentemente, sua massa molecular é $\mu = 28$ g/mol. A quantidade de substância neste caso é $\eta = m/\mu = 35.71$ mol e a temperatura é $T = 300$ K, então

$$P = \frac{\eta R T}{V} = 8.9 \cdot 10^4 \text{ Pa.} \tag{2}$$

Exemplo 2. A temperatura de uma sala é $t_1 = 10$ °C. Depois de acender um fogão, a temperatura sobe para $t_2 = 20$ °C. A capacidade da sala é $V = 50$ m^3 e a pressão nela é $P = 97$kPa. Quanto a massa de ar na sala teria mudado? A massa molar do ar é $\mu = 29$ g/mol.

Solução: Aplicando ao ar que ocupa o volume da sala, nas temperaturas t_1 e t_2, a equação de Clapeyron (resolvida em relação à massa) obtemos

$$\Delta m = \frac{PV}{\mu}R\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = 2.2 \text{ kg}. \tag{3}$$

Aqui T_1 e T_2 são as temperaturas absolutas correspondentes às temperaturas centígradas t_1 e t_2 respectivamente.

Exemplo 3. Uma garrafa de hélio à pressão de $P_1 = 6.5 \cdot 10^6$ Pa e à temperatura $t_1 = -3$ °C tem massa $M_1 = 21$ kg, e à pressão $P_2 = 2 \cdot 10^6$ Pa e à mesma temperatura, a massa $M_2 = 20$ kg. Que massa de hélio a garrafa contém à pressão $P = 1.5 \cdot 10^7$ Pa e à temperatura $t = 27$ °C?

Solução: Seja M a massa da garrafa sem hélio. No primeiro e segundo estado temos que

$$P_1V = \frac{m_1}{\mu}RT_1 \quad \text{e} \quad P_2V = \frac{m_2}{\mu}RT_1 \tag{4}$$

onde m_1 e m_2 são as massas do hélio no estados primeiro e segundo respectivamente, V e o volume da garrafa, e μ a massa molar do hélio. Conhecemos que $M = M_1 - m_1 = M_2 - m_2$ (equação de vínculo), então a relação entre as massas de hélio no primeiro e segundo estado é

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_2 + (M_1 - M_2)}{m_2} = \frac{P_1}{P_2}, \tag{5}$$

ou seja que podemos achar m_2 utilizando a equação anterior

$$m_2 + (M_1 - M_2) = m_2\frac{P_1}{P_2} \quad \Rightarrow \quad m_2 = \frac{M_1 - M_2}{\frac{P_1}{P_2} - 1}. \tag{6}$$

Achemos agora o volume da garrafa utilizando a equação de Clapeyron no segundo estado

$$P_2V = \left(\frac{M_1 - M_2}{\frac{P_1}{P_2} - 1}\right)\frac{RT_2}{\mu} \quad \Rightarrow \quad V = \left(\frac{M_1 - M_2}{P_1 - P_2}\right)\frac{RT_2}{\mu}. \tag{7}$$

Finalmente vamos considerar o terceiro estado, onde o gás tem massa m. Pela equação de estado do gás ideal

$$PV = \frac{m}{\mu}RT \quad \Rightarrow \quad P\left(\frac{M_1 - M_2}{P_1 - P_2}\right)\frac{RT_2}{\mu} = \frac{m}{\mu}RT, \tag{8}$$

então obtemos que

$$m = \left(\frac{M_1 - M_2}{P_1 - P_2}\right)\frac{PT_2}{T} = 3 \text{ kg}. \tag{9}$$

Exemplo 4. Um cilindro vertical fechado em ambas extremidades é equipado com um êmbolo facilmente movimentado que divide o volume em duas partes, cada uma delas contendo um mol de ar. Em equilíbrio a $T_0 = 300$ K, o volume da parte superior é $\eta = 4$ vezes maior do que o volume da parte inferior. Em qual temperatura a proporção desses volumes será igual a $\kappa = 3$?

Solução: No estado inicial de equilíbrio, as pressões do ar no volume inferior e superior atuam no êmbolo. As forças produto das pressões, e a força do campo de gravidade, equilibra o movimento do êmbolo, então

$$mg + P_s S = P_i S \quad \Rightarrow \quad \frac{mg}{S} = P_i - P_s \quad \Rightarrow \quad \frac{mg}{RST_0} = \frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_s}. \tag{10}$$

Conhecemos que $V_s = \eta V_i$ e $V = V_i + V_s$, então

$$V_i = \frac{V}{1+\eta} \quad \text{e} \quad V_s = \frac{\eta V}{1+\eta} \tag{11}$$

onde finalmente obtemos que

$$\frac{mg}{RST_0} = \frac{1+\eta}{V}\left(1 - \frac{1}{\eta}\right) = \frac{\eta^2 - 1}{\eta V}. \tag{12}$$

Finalmente, quando a relação dos volumes é κ à temperatura T, teremos uma equação similar (trocando T_0 por T e η por κ), então podemos escrever

$$T_0\left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta}\right) = T\left(\frac{\kappa^2 - 1}{\kappa}\right) \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\kappa\left(\eta^2 - 1\right)}{\eta\left(\kappa^2 - 1\right)} T_0 = 0.42\ k\text{K}. \tag{13}$$

Exemplo 5. Determine a densidade de uma mistura contendo $m_1 = 4$ g de hidrogênio e $m_2 = 32$ g de oxigênio a uma temperatura $t = 7$ °C e à pressão total $P = 10^5$ Pa.

Solução: Tanto o hidrogênio quanto o oxigênio contribuem para a pressão total da mistura com uma quantidade igual a sua pressão parcial (lei de Dalton), ou seja que $P = P_1 + P_2$. Por se tratarem de gases ideais, podemos supor que cada um dos gases atua nas paredes do recipiente onde se encontra a mistura como se o outro não estivesse presente. Pela equação de Clapeyron aplicada a cada um dos componentes da mistura obtemos

$$P_1 V = \frac{m_1}{\mu_1} RT \quad \text{e} \quad P_2 V = \frac{m_2}{\mu_2} RT, \tag{14}$$

então obtemos que

$$\left(P_1 + P_2\right) V = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}\right) RT \quad \Rightarrow \quad PV = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}\right) RT. \tag{15}$$

O volume da mistura é

$$V = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}\right) \frac{RT}{P}, \tag{16}$$

então a densidade da mistura é

$$\rho = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{\mu_1 \mu_2 (m_1 + m_2)}{m_1 \mu_2 + m_2 \mu_1} \cdot \frac{P}{RT} = 0.51\ \text{kg/m}^3. \tag{17}$$

Exemplo 6. Alguns tubos de laser, de igual capacidade $V_0 = 60$ cm^3, devem ser preenchidos com uma mistura de hélio e néon na proporção molar 5 : 1 na pressão total $P_t = 6$ Torr. Existem dois balões que contêm o mesmo volume $V = 2$ dm^3 desses gases. No balão de hélio a pressão é $P_1 = 50$ Torr e no néon, $P_2 = 200$ Torr. Quantos tubos podem ser preenchidos?

Solução: Quando o volume e a temperatura são constantes a quantidade de gás é proporcional à pressão do mesmo, ou seja que em cada tubo a pressão parcial de hélio debe ser $P_{1t} = 5$ Torr e a pressão parcial de néon debe ser $P_{2t} = 1$ Torr (lembre que pela lei de Dalton temos que $P_{1t} + P_{2t} = P_t$). Vamos necessitar maior quantidade de hélio em cada tubo, mas temos menos quantidade nos balões, então podemos concluir que a quantidade de tubos está definida pela quantidade de hélio no balão.

Após o preenchimento do primeiro tubo, a quantidade de hélio no balão é

$$\eta_1 = \eta_0 - \Delta\eta = \frac{P_1 V}{RT} - \frac{P_{1t} V_0}{RT}, \tag{18}$$

apos o preenchimento do segundo tubo

$$\eta_2 = \eta_1 - \Delta\eta = \eta_0 - 2\Delta\eta = \frac{P_1 V}{RT} - 2\frac{P_{1t} V_0}{RT}, \tag{19}$$

assim podemos continuar e achar a quantidade de hélio no balão após o preenchimento do i-ésimo tubo é

$$\eta_i = \eta_{i-1} - \Delta\eta = \eta_0 - i\Delta\eta = \frac{P_1 V}{RT} - i\frac{P_{1t} V_0}{RT}, \tag{20}$$

obviamente, vai chegar o momento (depois de preencher n tubos) que o hélio no balão acabará então teremos que $\eta_n = 0$, ou seja, $n = P_1 V / P_{1t} V_0 = 333$. Bom a resposta parece correta, mas temos um pequeno error. Nós consideramos que utilizamos a totalidade do hélio pode ser utilizada para preencher os tubos, mas se a pressão do balão baixa até o valor P_{1t} o gás não vai passar ao tubo, então se $\eta_n = P_{1t} V / RT$ obtemos

$$\frac{P_{1t} V}{RT} = \frac{P_1 V}{RT} - n\frac{P_{1t} V_0}{RT} \quad \Rightarrow \quad n = \frac{(P_1 - P_{1t})V}{P_{1t} V_0} = 300. \tag{21}$$

Exemplo 7. Temos um recipiente de volume V e uma bomba de êmbolo com volume V' na câmara (ver Fig 1). Quantas carreiras do êmbolo são necessárias para que a pressão no recipiente diminua de P até P'? A pressão atmosférica é igual a P_0. A variação de temperatura pode ser desconsiderada.

Solução: Como é natural, vamos considerar que a pressão inicial p não supera a pressão atmosférica P_0, já que, no caso contrario, ao principio podemos deixar sair o excesso de gás.

Este problema pode ser resolvido utilizando a lei de Boyler - Mariotte, embora no processo de vaziado a massa do gás no recipiente varia. Vamos examinar a primeira carreira do êmbolo à esquerda (durante a carreira a válvula A esta fechada e a válvula B está aberta). O gás do recipiente entra na câmara da bomba. A pressão do gás diminui de seu valor inicial até P_1. Como o processo é isotérmico e a massa de gás não varia, temos que

$$PV = P_1 (V + V'). \tag{22}$$

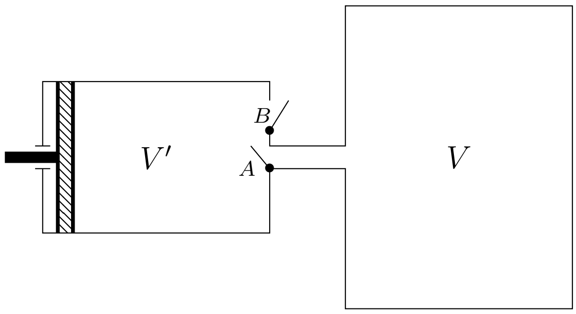

Fig 1. Esquema de uma bomba de vácuo com êmbolo

Durante a carreira inversa do êmbolo a válvula B é fechada e o ar da câmara da bomba é expulsado ao exterior pela válvula A. com a segunda carreira do êmbolo à esquerda todo é repetido do mesmo jeito, só que a pressão no recipiente no inicio da carreira é igual a P_1. Seja que P_2 é a pressão final da segunda carreira, então

$$P_1 V = P_2 \left(V + V'\right). \tag{23}$$

Utilizando as equações (22) e (23) obtemos que

$$P_2 = P \left(\frac{V}{V + V'}\right)^2. \tag{24}$$

Razonando da mesma forma obtemos que após n carreiras do êmbolo a pressão no recipiente é

$$P_n = P \left(\frac{V}{V + V'}\right)^n. \tag{25}$$

Pela equação (25) pode ser determinado o número n de carreiras do êmbolo que é necessário para reduzir a pressão no recipiente ate o valor $P_n = P'$, ou seja

$$n = \frac{\log\left(P'/P\right)}{\log\left[V/(V + V')\right]}. \tag{26}$$

É interessante construir o gráfico da dependência da pressão no recipiente e o numero de carreiras do êmbolo, ou seja, a gráfica de uma função exponencial com base $V/(V + V') < 1$ (ver Fig 2). É claro que a pressão diminui em cada carreira para um valor cada vez menor. Então ... Como temos que proceder si a pressão requerida no final P' não coincide com nenhum dos valores P_n determinados com a formula (25)?

De acordo com a equação (25), à medida que ocorre a evacuação, a pressão do ar no recipiente diminui e, com um número n infinitamente grande de carreiras do êmbolo, pode atingir valores tão pequenos quanto desejado. No entanto, na realidade, não existe uma bomba que possa evacuar completamente o ar do recipiente, de modo que a pressão nele contida seja anulada. Para cada bomba existe uma certa pressão mínima $P_{\min}$ abaixo da qual não pode criar rarefação. A causa disso está na presença de lacunas prejudiciais, operação não ideal das válvulas, etc. Por exemplo, quando o pistão da bomba se move para a direita, expelindo o ar da câmara para a atmosfera, entre o pistão e a válvula permanece inevitavelmente um volume ΔV que, embora muito pequeno, é finito. Portanto, nem todo o

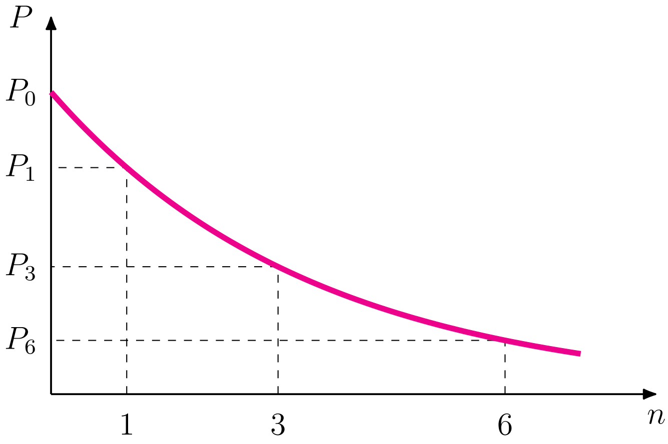

Fig 2. Dependência entre a pressão do recipiente e o numero de carreiras do êmbolo

ar da câmara será expelido para a atmosfera. Este fato conduz a um atraso na evacuação e, em última análise, ao fato de, com uma determinada pressão no recipiente, a bomba passar a funcionar sob vácuo. Na verdade, para a pressão $P_{\min}$ no recipiente, o ar, comprimido do volume inicial da câmara V' até o volume ΔV, terá uma pressão não maior que a pressão atmosférica P_0 e não pode sair. Assim, para determinar a pressão condicionada pela presença do espaço nocivo, podemos escrever a condição

$$P_{\min}V' = P_0\Delta V \quad \Rightarrow \quad P_{\min} = P_0\frac{\Delta V}{V'}. \tag{27}$$

Em forma geral, para obter altas rarefações, são utilizadas diversas bombas conectadas em série. A bomba de cada estágio subsequente expele o ar não para a atmosfera, mas para o volume de onde o ar é evacuado pela bomba do estágio anterior.