

# *Teoria Cinética dos Gases*

*Reinaldo Calixto de Campos*

Este documento tem nível de compartilhamento de acordo com a licença 3.0 do [Creative Commons](http://creativecommons.org).



<http://creativecommons.org.br>  
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/br/legalcode>

## Teoria Cinética dos Gases

Perceber um objeto sólido ou um corpo líquido é uma cognição imediata: quando nossas mãos tocam uma pedra ou são mergulhadas na água, imediatamente percebemos aquilo que tocamos. Isso não ocorre com os gases. O ar, certamente o primeiro dos gases com que temos contato, não é percebido imediatamente. Somos imersos nele, mas não necessariamente o percebemos. Também tomamos consciência de sua existência por meio de experiências sensoriais, como o vento batendo no nosso rosto ou empurrando a vela de um barco, ou ainda, quando ele nos falta. Falta de ar... por exemplo, na nossa brincadeira de ver quem aguenta mais tempo sem respirar. O ar é necessário, mas fugidio, leve, invisível, inodoro. "Passa aquele copo, aquele que está vazio...". Quase nunca passa na nossa cabeça que o copo está cheio... de ar. Pastel de vento, cabeça de vento, ar parece ser igual a vazio. Portanto, nada mais natural do que nos surpreendermos diante do estudo dos gases. Pegue uma seringa, sem agulha, tampe bem a ponta com o dedo e aperte o êmbolo, conforme mostrado na Figura 1:



Figura 1

É desconcertante. Por mais que você faça força, o êmbolo da seringa se move muito pouco! “Mas não tem nada dentro...?” Tem sim, ar! O ar que ocupa o interior da seringa oferece resistência, não se deixa esmagar assim tão fácil. Veja também outra experiência interessante: tente emborcar uma garrafa em uma pia (ou balde) cheia d’água, conforme mostrado na Figura 2:



Figura 2

Você verá que a água não entra na garrafa. Agora, vamos exagerar. Quanto pesa um caminhão? Cinco toneladas? Dez? Por aí. Todas essas toneladas estão sustentadas pelos pneus, que estão cheios de... ar! Tire (só imaginando) o ar dos pneus e imagine o que acontece. Vamos lá, pense de novo sobre o caminhão, com atenção. Todas aquelas toneladas estão suspensas por pneus cheios de ar e que não se deixam esmagar pelo peso do caminhão!!! Não é incrível? Como pode o ar, algo que mal percebemos a existência, sustentar tanto peso? E a bola de futebol? Bem, agora você começa a “ver” ar por toda a parte... Pois é, o que é o ar então? Antes de responder a essa pergunta, vamos voltar um pouco no tempo.

Essa nossa viagem no tempo poderia ir bem longe, nos primeiros homens observando as bolhas de ar que se formam na água, aos antigos chineses, ou aos egípcios, que certamente tinham algumas bombas rudimentares para levar água aos seus canais de irrigação, ou aos povos da Mesopotâmia, ou mesmo aos Maias. Mas, aí seria uma história muito longa. Vamos ficando pelos gregos, por terem sido, dos povos da antiguidade, os que mais especularam sobre a natureza das coisas e, além disso, pela maior quantidade de informação que dispomos sobre eles, o que nos permite hoje melhor conhecê-los. Aristóteles, que viveu entre 384 a.C. – 322 a.C., e foi o preceptor (tutor, professor) de Alexandre, o Grande, como resultado de suas observações e reflexões sobre de que seriam formadas as coisas materiais, sugeriu que todas elas seriam feitas de certas proporções de água, terra, fogo e ar. Essa proposição, que hoje sabemos incorreta, não era de todo descabida para a sua época. Observe uma transformação muito comum, como a queima da madeira: um corpo sólido resulta em cinzas (“terra”), gás (“ar”) e, para um bom observador, em alguma água, além, é claro, de muito fogo. Por outro lado, a madeira (árvore) se reconstituía pelo seu crescimento no solo (que lhe daria a “terra”), da água que lhe era dada pela chuva ou pelos homens, do fogo (a luz solar) e do ar, que a cercava, ou seja, um esquema que certamente poderia explicar outras transformações e que também se adaptava, pelo menos parcialmente, às observações da natureza. Isso serve de alerta para não pensar que a busca grega pelo conhecimento era apenas especulativa, pois ela tinha na observação da natureza uma de suas inspirações.

Um exemplo dessa atitude, não apenas especulativa, foi o experimento de Empédocles (c.490-c.430), ao mostrar que, em um tubo imerso pela boca na água (como na Figura 2), essa não entrava no tubo, levando-o à conclusão de que era o ar que impedia a entrada da água, o que implicava na existência física do ar. Sim, o ar era algo, mas o quê? Será que ele era imaterial ou material? Bem, bombas de água, do tipo da vovó Donaldia (quem sabe você já tenha visto uma) eram usadas para trazer água de lugares mais baixos para pontos mais altos, como em um poço. E Galileu ([1564-1642](#)) já havia observado que a água puxada dessa maneira não subia mais do que cerca de 9 metros (e, certamente, não foi ele o primeiro, pois as pessoas que lidavam com as bombas no dia a dia já sabiam disso). Galileu interpretou esse fato, como muita gente até hoje interpreta: o “vácuo” formado pela sucção da bomba só tinha “força” para puxar a água até nove metros.

Mas, vamos para uma situação mais simples: pense em você tomando um refrigerante com um canudinho. Não parece que você está “puxando” o líquido? Torricelli ([1608-1647](#)) pensou diferente de você e de Galileu. Para ele, o que movia o líquido pelo canudinho (ou tubo, no caso da bomba de água) era uma força externa, ou seja, o líquido era empurrado por meio do canudinho (ou tubo), na medida em que o ar era retirado pela sucção. Vamos tentar tornar a explicação de Torricelli mais simples com a Figura 3. Ao sugarmos o ar da parte de cima do canudinho com a boca, forma-se vácuo dentro do tubo, acima do líquido. Agora, a pressão do ar que está agindo sobre a superfície do líquido, no copo,

empurra, literalmente, o líquido para cima, pois já não há a pressão contrária do ar que, quando lá estava (antes de ser sugado pela nossa boca), equilibrava a pressão de fora e impedia o líquido de subir.

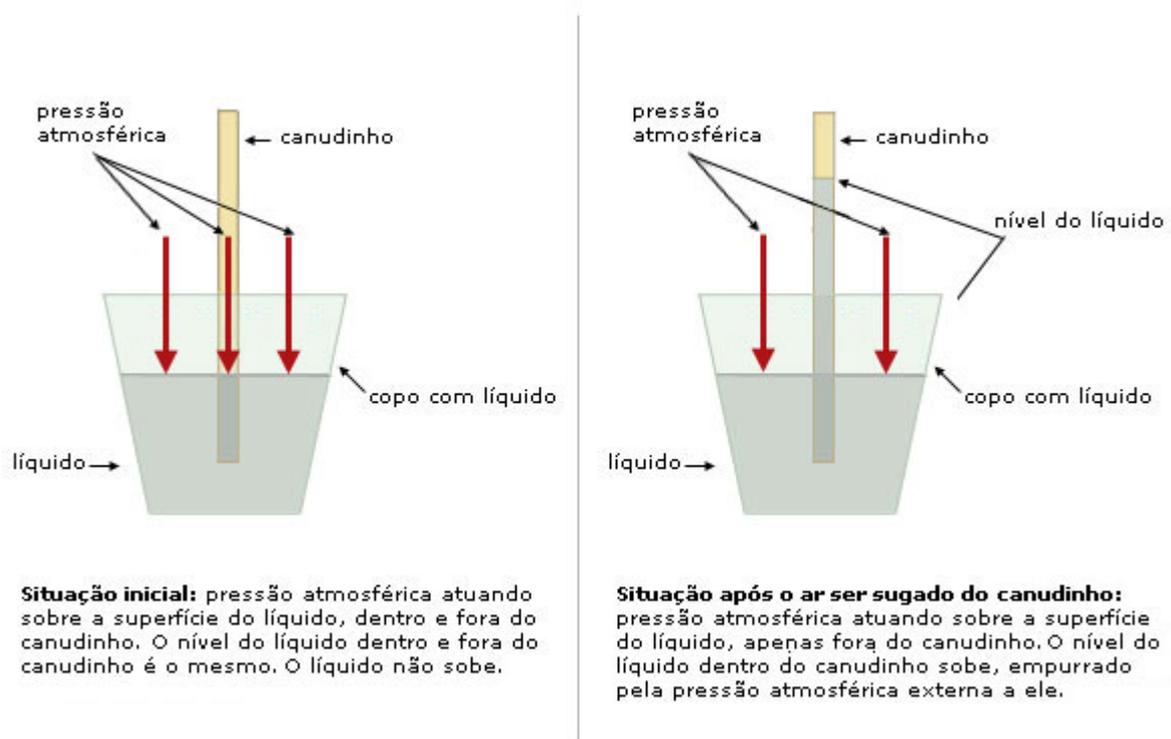


Figura 3

E o máximo que o líquido (se fosse água) conseguiria subir seriam 9 metros, ou seja, o ar atmosférico conseguiria empurrar a água, tubo acima, a um máximo de 9 metros. De outro modo, a pressão do ar (pressão atmosférica) consegue empurrar a água até no máximo 9 metros de altura, desde que se faça vácuo em um dos lados. Uma bomba de sucção funciona de modo muito parecido com o canudinho: a bomba retira o ar de um dos lados da tubulação e a pressão atmosférica, do outro lado, trata de empurrar a água morro acima. Logicamente, temos aí um limite, ou seja, dessa maneira não conseguiremos levar a água acima de 9 metros.

Uma pergunta para você refletir: o super-homem conseguiria tomar água com canudinho na Lua?

Na verdade, Torricelli, embora fosse inspirado pelo problema do bombeamento da água pelas bombas de sucção, fez seus experimentos com outro líquido, bem mais denso, e por isso mesmo, mais fácil de manipular: o mercúrio. Veja na Figura 4 um esquema do experimento de Torricelli com o mercúrio. Ao embarcar, pelo lado aberto, um tubo fechado em um dos lados, contendo mercúrio, sobre uma cuba de

mercúrio líquido, a coluna sempre se equilibrava quando alcançava uma altura aproximada de 760 mm, não importando se o tubo era de maior ou menor diâmetro. A pressão exercida pelo ar, ao nível do mar, sobre a superfície do mercúrio na cuba, era equivalente àquela exercida por uma coluna de 760 mm de altura, de mercúrio. Por isso, dizemos que a pressão atmosférica é igual a 760 mmHg, no nível do mar.

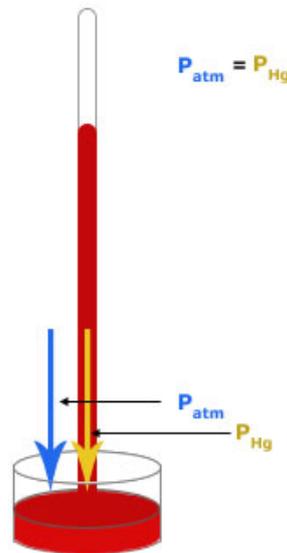


Figura 4

Contemporâneo a Torricelli, Pascal (1623-1662) também estudou a pressão atmosférica, utilizando o equipamento de Torricelli. Ele observou que a coluna de mercúrio mudava sua altura, conforme a medição em diferentes altitudes. O mesmo acontecia quando mudavam as condições atmosféricas. Assim, a pressão atmosférica mudava de acordo com a altitude do local onde ela estava sendo medida. Isso também era um indicador de mudança do clima (observe, se você puder, a mudança na marcação de um barômetro quando há modificação das condições climáticas).

Veja as palavras do próprio Torricelli. É impressionante a precisão com que ele interpreta os resultados de seu próprio experimento:

*We have made many glass vessels ... with tubes two cubits long. These were filled with mercury, the open end was closed with the finger, and the tubes were then inverted in a vessel where there was mercury. ... We saw that an empty space was formed and that nothing happened in the vessel where this space was formed ... I claim that the force which keeps the mercury from falling is external and that the force comes from outside the tube. On the surface of the mercury which is in the bowl rests the weight of a column of fifty miles of air.*

*Is it a surprise that into the vessel, in which the mercury has no inclination and no repugnance, not even the slightest, to being there, it should enter and should rise in a column high enough to make equilibrium with the weight of the external air which forces it up?*

([http://www-history.mcs.st\\_and.ac.uk/Biographies/Torricelli.html](http://www-history.mcs.st_and.ac.uk/Biographies/Torricelli.html))

*Nós fabricamos vários recipientes de vidro. Eles foram preenchidos com mercúrio e a extremidade aberta era fechada com o dedo e imersa em uma cuba com mercúrio. Nós observamos que um espaço vazio se formava e que nada acontecia no recipiente onde este vazio era formado. Eu sustento que a força que mantém o mercúrio, impedindo-o de cair, é externa, e que vem do lado de fora do tubo. Na superfície do mercúrio que está na cuba repousa o peso de uma coluna de 50 milhas de ar. Não é surpreendente que em um recipiente no qual o mercúrio não tem qualquer inclinação (atração) ou repulsão, nem mesmo a menor, em estar lá, ele entre ali, suba em uma coluna alta o suficiente para equilibrar o peso do ar externo que força ele para cima?*

Veja uma representação interessante, na Figura 5, do que disse Torricelli ao representar uma coluna de ar sobre uma determinada área. Todos nós suportamos uma coluna de ar como essa, mas não percebemos, pois estamos acostumados a ela. Essa pressão equivale a 1 kg por  $\text{cm}^2$ , ou 10 toneladas por  $\text{m}^2$ . Agora, olhando para Figura 5, reflita por que quanto maior a altitude, menor a pressão atmosférica.

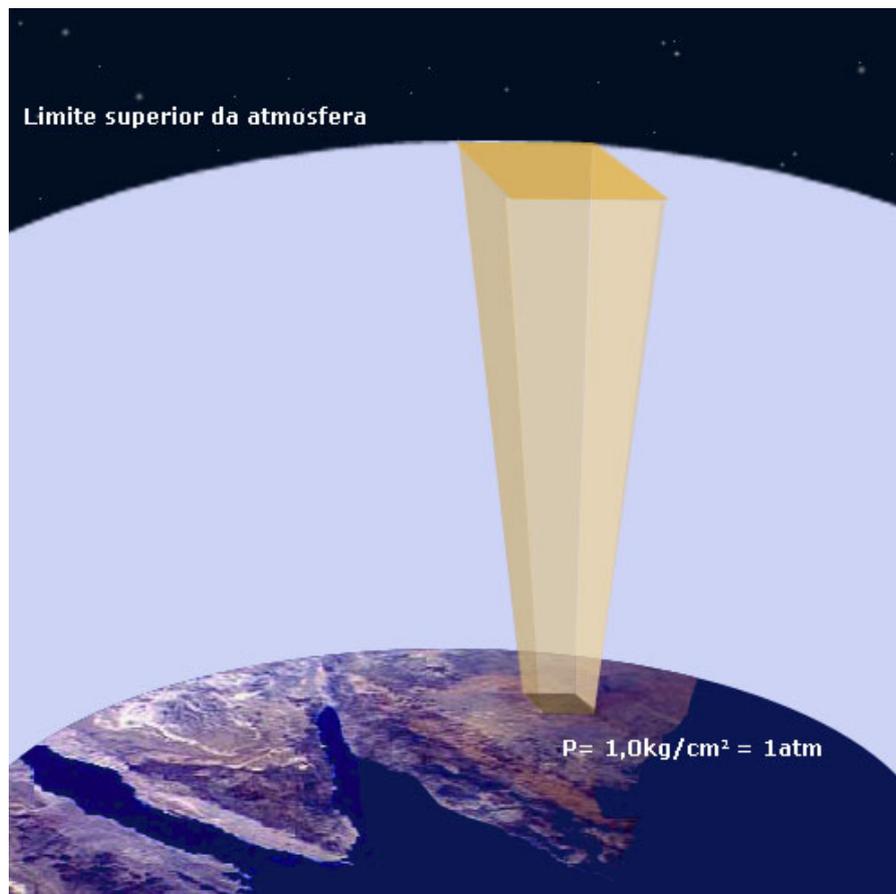


Figura 5

Para terminar essa parte, pesquise o valor da massa específica do mercúrio. Depois, calcule a razão entre a massa específica do mercúrio e a da água. Agora, calcule a razão entre 9 metros (a altura máxima a que a água é levada pela pressão atmosférica) e 760 mm (a altura máxima a que o mercúrio é levado pela pressão atmosférica), ao nível do mar. Compare uma razão com a outra e pense a respeito.

Outra experiência impressionante, provando a pressão atmosférica e sua intensidade, foi realizada por Otto Von Guericke (1602-1686) em Regensburg, na Alemanha. Ele preparou dois hemisférios (ou seja, duas metades de uma esfera), muito bem feitos, de modo que se ajustassem perfeitamente. Era como se fossem as duas metades da lata de um queijo bola, só que feitas de cobre, com cerca de 50 cm de diâmetro e mais espessas (Figura 6). Guericke bombeou ar para fora do interior da esfera, formada pela junção dos dois hemisférios, com uma bomba desenvolvida por ele mesmo. Como o ajuste era muito bom, o ar bombeado para fora não entrava de volta e os hemisférios se mantinham juntos. Ele, então, amarrou 15 parelhas de cavalos em cada um dos hemisférios (Figura 7) e mostrou que os cavalos não eram capazes de separar os dois hemisférios, nem mesmo exercendo a força máxima. Faça você mesmo um esquema, representando a pressão atmosférica com flechas, mostrando como a pressão atmosférica mantém os dois hemisférios juntos.



Figura 6

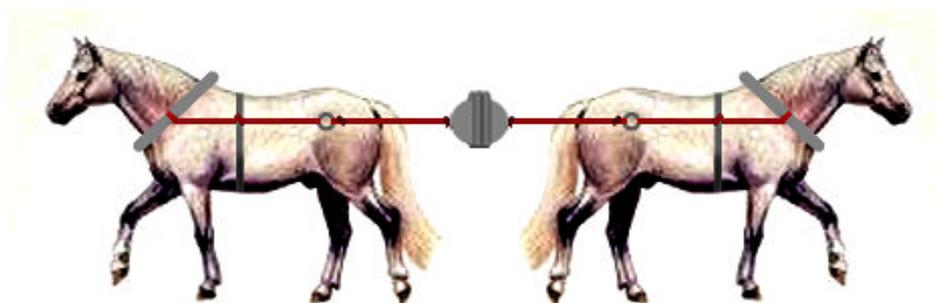


Figura 7

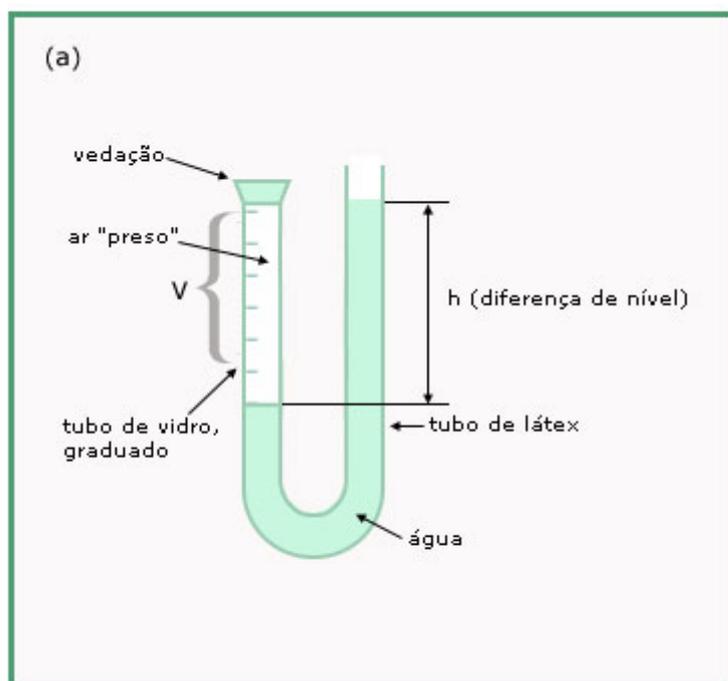
## Segunda parte: tornando as coisas mais quantitativas

### A lei de Boyle

Usualmente, nos livros de Química, as leis da natureza são apresentadas de forma direta, do tipo: “a Lei de Boyle diz que... etc., etc.” ou “Boyle, um cientista inglês, descobriu que...”. Mas, em alguns livros, a Lei de Boyle, de que vamos tratar agora, é apresentada como Lei de Boyle-Mariotte (Boyle, inglês, foi um; Mariotte, francês, foi outro). E, se formos nos aprofundar nos detalhes, observaremos que havia, ainda, outros pesquisadores envolvidos nisso. O que isso quer dizer? No caso, que naquela época, estudar gases estava entre o que havia de mais avançado (pesquisa de ponta...) e que vários cientistas estavam interessados no assunto. Na verdade, ninguém descobriu nada sozinho. Sempre são vários cientistas trabalhando em um mesmo assunto, em conjunto ou não, cada um dando alguma contribuição ao seu entendimento, ou seja, o cientista sempre está em um dado ambiente, em sua época, sofrendo uma série de influências, trocando informações. Situação não muito diferente, nesse aspecto, da que temos hoje. Por isso, toda vez que você ouvir falar de lei de Fulano ou lei de Beltrano, tenha sempre em mente que, junto com eles, há uma série de outros pesquisadores que, por um motivo ou outro, não são falados nem comentados, mas existiram e deram sua contribuição.

Antes de voltarmos a discutir alguns aspectos históricos da descoberta da Lei de Boyle, uma das primeiras leis quantitativas da ciência moderna, vamos a um experimento simples. Você vai precisar de um tubo transparente (pode ser de vidro) fechado em uma das pontas, e graduado, ou seja, com marquinhas espaçadas igualmente. Se o tubo tiver o mesmo diâmetro ao longo do seu comprimento, essa graduação equivalerá ao volume. Se ela for em mL ou  $\text{cm}^3$ , tanto melhor. Se o tubo for aberto nas

duas pontas, você pode fechar uma delas com um chiclete bem mascado. É necessário, também, para o experimento, um tubo flexível, que precisa ajustar-se no tubo transparente, fazendo a montagem mostrada na Figura 8a. O tubo flexível pode ser aquele de látex, usado em hospitais. Importante: ambos os tubos devem ser transparentes, ou translúcidos, de modo que seja possível ver o nível da água dentro deles.



(b)

Exp	h	V
1	$h_1$	$v_1$
2	$h_2$	$v_2$
3	$h_3$	$v_3$
4	$h_4$	$v_4$
5	$h_5$	$v_5$

(c)

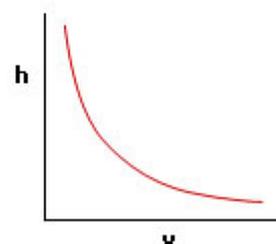


Figura 8

Prepare agora uma tabela como a mostrada na Figura 8b. O experimento consiste em, primeiramente, encher o sistema de água de modo a deixar algum ar dentro do tubo graduado. Feito isso, deve-se levantar o tubo flexível, de maneira a haver uma diferença de nível da água no tubo graduado e no tubo flexível ( $h$ ). Agora, com ajuda de um colega, meça com uma régua a diferença de nível ( $h$ ) e do nível (volume) em que a água está no tubo graduado. Anote esses valores e repita o experimento para outra diferença de nível. Coloque todos os valores encontrados na tabela (8b). Agora, você irá fazer um gráfico com esses valores, colocando os valores relativos à diferença de nível no eixo X e os valores

relativos à graduação no tubo, no eixo Y. Verifique que obterá algo como o comportamento mostrado na Figura 8c: quanto maior a diferença de nível, menor será a graduação no tubo graduado.

A diferença de nível equivale à coluna de água, sustentada pela pressão do ar no interior do tubo vedado; enquanto que o nível na graduação do tubo equivale ao volume ocupado pelo ar que sustenta essa coluna; ou, mais ainda, a coluna d'água representa a pressão que está sendo exercida sobre o ar, que ocupa o volume medido. Assim, observar que quanto maior a diferença de nível, menor será a graduação no tubo graduado, equivale a dizer que quanto maior a pressão sobre o ar, menor o volume que ele ocupa. Isso é um comportamento que você também percebe forçando o êmbolo de uma seringa com um dedo e tapando a saída com o outro: quanto mais força você fizer sobre o êmbolo, maior será a pressão sobre o ar e menor será o volume que ele ocupa dentro da seringa. Dessa forma, podemos dizer que quanto maior a pressão exercida sobre um gás, menor será o volume por ele ocupado. Isso está nos números da sua tabela da Figura 8b e na curva 8c, pois ali está claro que, quanto maior a diferença de nível, menor será o valor da graduação.

Já temos uma evidência de comportamento do gás: quanto maior a pressão exercida sobre ele, menor o seu volume. E esse comportamento será observado em qualquer situação. Se você aprisionar outra quantidade de gás dentro do tubo graduado, o comportamento será o mesmo; se você usar outro gás que não o ar, idem. Agora, vamos voltar à tabela da Figura 8. Preste bem atenção nos números. Multiplique cada um dos valores em uma mesma linha da tabela:  $h_1 \times V_1$ ,  $h_2 \times V_2$  e assim por diante. Você perceberá que todas as multiplicações levam ao mesmo valor (ou a valores bem parecidos entre si). Nesse sentido, podemos dizer que  $h$  (diferença de nível, equivalente à pressão sobre o ar no interior do tubo) vezes  $V$  (valor medido na graduação do seu tubo, equivalente ao volume ocupado pelo ar) é constante. Isso mostra, como já discutimos, que a pressão exercida sobre um gás ( $P$ ) vezes seu volume ( $V$ ) é constante, ou seja,  $PV = \text{constante}$ , ou  $PV = K$ . Essa é a Lei de Boyle!

A Lei de Boyle vale para qualquer tipo de gás (ar, nitrogênio, oxigênio etc.). Se você fizer outro experimento, confinando outra massa de ar, a lei continuará a valer, mas o valor de  $K$  mudará (vamos voltar a isso). Outra questão importante é que a temperatura seja mantida constante, pois ela também influencia a pressão do gás, como veremos adiante. Durante o experimento para a obtenção dos valores de  $P$  e  $V$ , a temperatura não pode variar (por isso, dizemos  $PV=K$ , mantida a temperatura constante) e a massa de gás aprisionada no experimento também não pode sofrer variação, isto é, não pode entrar e nem sair gás do tubo durante o experimento. Se outro grupo estiver fazendo o mesmo experimento, comportamento semelhante será observado, mas talvez o valor do produto  $P \times V$  deles seja diferente do seu, provavelmente porque ele não estará operando com a mesma massa de ar. De modo resumido, essa é a Lei de Boyle: para uma massa de gás, a uma temperatura constante, o produto da pressão exercida sobre ele e o volume que ele ocupa é uma constante ( $P \times V = \text{constante}$ ). Outra forma de

expressá-la é  $P_1V_1=P_2V_2$ , já que, se  $P_1V_1=K$  e  $P_2V_2=K$ , então  $P_1V_1=P_2V_2$ , onde  $P_1$  e  $V_1$  correspondem a uma linha da tabela, da Figura 7, e  $P_2$  e  $V_2$  à outra linha.

O que Boyle fez não foi muito diferente desse experimento e suas conclusões foram as mesmas. Na verdade, Boyle usou o equipamento mostrado na Figura 9: um tubo em forma de J, colocando nele um líquido, cuidadosamente, de modo que o ar ficasse aprisionado na extremidade fechada. O líquido usado foi o mercúrio que, por ser mais denso, as mesmas diferenças de níveis geravam pressões maiores e, portanto, efeitos mais perceptíveis na mudança de volume. Ao mesmo tempo, por não ter uma pressão de vapor tão alta como a da água, os resultados do produto PV são mais constantes. A pressão sobre o ar confinado era aumentada, elevando-se a quantidade de mercúrio líquido no tubo. No nosso caso, que usamos água para que nossos resultados PV fossem realmente mais constantes, teríamos de ter descontado a pressão de vapor da água. Quem montou o experimento foi o assistente de Boyle, Hooke, e quem notou que o produto  $P \times V$  era constante foram dois colaboradores, cientistas amadores, Richard Towneley e Henry Power. E por que a lei foi chamada de lei de Boyle, então? Porque foi ele quem planejou o experimento e quem vinha estudando consistentemente os gases. Além disso, foi ele quem primeiro publicou os resultados, embora dando créditos aos seus colaboradores. Mariotte também fez experimentos parecidos, mas publicou-os apenas cerca de 10 anos depois de Boyle e não alegou que seus resultados fossem originais. De qualquer modo, a lei para alguns é de Boyle-Mariotte, principalmente na França (adivinha a nacionalidade do Mariotte...). Voltaremos à questão da pressão de vapor, explicando-a, e também a todos os comportamentos dos gases, pela teoria cinética.

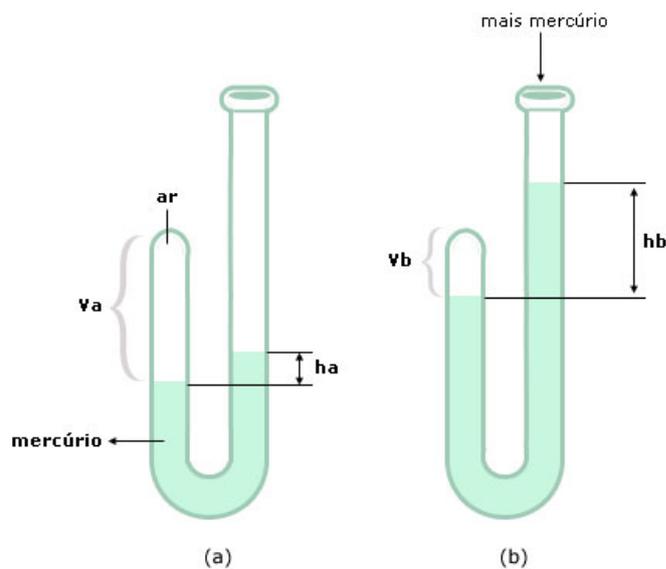


Figura 9

### A Lei de Charles

Encha um balão de ar, desses de aniversário, e mantenha-o cheio por uns dois minutos. Repita a operação de encher e esvaziar algumas vezes até perceber que a borracha ficou mais mole, fato que será observado cada vez mais, pois o balão oferecerá menos resistência para ser cheio. Agora, encaixe a abertura do balão na boca de uma garrafa, conforme mostrado na Figura 10 e coloque o conjunto em uma cuba cheia de água bem quente.

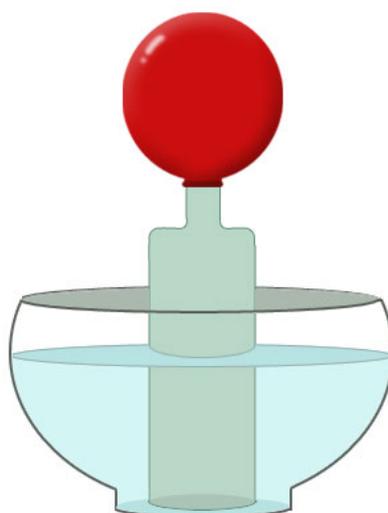


Figura 10

O que acontece com o balão? Ele “enche”! Ou seja, ao colocarmos a garrafa dentro da água quente, o ar que está no interior da garrafa se aquece (você concorda com isso?) e, aquecido, expande-se, enchendo a bola. Se você agora trocar, colocando a garrafa em um recipiente com água gelada, o balão murcha. Podemos fazer outro experimento semelhante, de uma forma mais controlada, conforme mostrado na Figura 11, em que um pouco de mercúrio (selo de mercúrio), dentro de um tubo fino de vidro, aprisiona um pouco de ar (a).

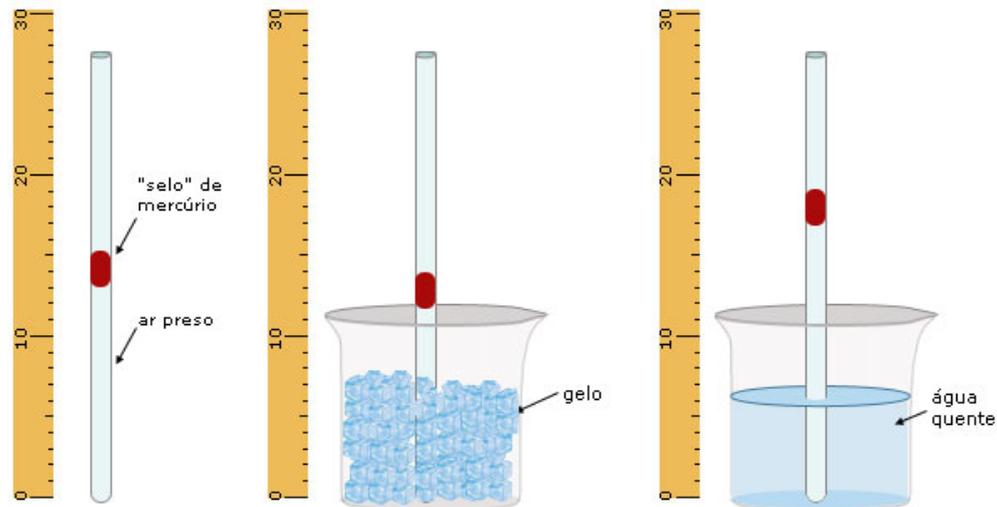


Figura 11

Se (b) mergulharmos o conjunto em um copo com água e gelo ( $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), o mercúrio descerá, isto é, o volume ocupado pelo ar diminuirá; se colocarmos o conjunto em água quente (c), o mercúrio subirá, indicando que o volume ocupado pelo ar aumentou, ou seja, o ar se expandiu. Fazendo a experiência de forma controlada: realizando o experimento com a água em algumas temperaturas, medindo os respectivos volumes ocupados pelo ar confinado (isto é, o ar preso entre o selo de mercúrio e a extremidade fechada do tubo), tabelando os dados como fizemos anteriormente e colocando em um gráfico, teremos o comportamento mostrado na Figura 12.

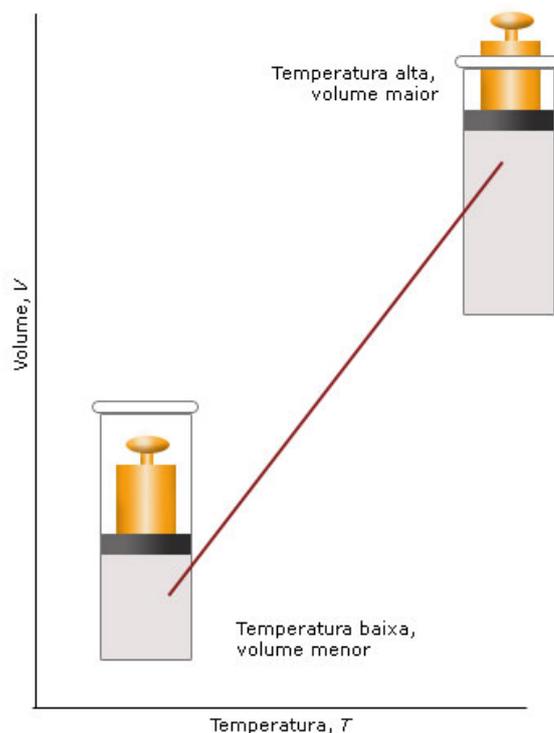


Figura 12

Ao realizar a experiência de maneira controlada, observará que há uma variação proporcional entre o volume que o gás ocupa e a sua temperatura. Veja que, como a parte de cima do mercúrio está em contato com o ar atmosférico, a pressão que age sobre o ar aprisionado pelo mercúrio é sempre a pressão atmosférica, ou seja, o experimento está sendo feito à pressão constante (isto é, a atmosférica, no caso). Se utilizássemos diferentes massas de gás aprisionadas no interior do tubo, ou os experimentos fossem feitos a diferentes pressões, sempre obteríamos uma reta, mas não a mesma reta, como mostrado na Figura 13a. Veja que todas as retas convergem para o mesmo ponto. E, se medirmos a temperatura com termômetros em escala Celsius, esse ponto será  $-273^{\circ}\text{C}$ . Isso significa que, se ao invés de trabalharmos com a escala Celsius optarmos pela escala cujo ponto zero seja  $-273^{\circ}\text{C}$  (Figura 13b), a relação entre  $V$  e  $T$ , mantidas a massa e a pressão constante, será uma reta que passa pela origem, ou seja,  $y=ax$ , onde  $a$  é a inclinação da reta. No nosso caso, no eixo dos  $yy$ , temos o volume ( $V$ ); no eixo dos  $xx$ , temos a temperatura ( $T$ ). Assim, a expressão dessa reta, ao invés de ser  $y=ax$ , fica sendo  $V=kT$ , isto é,  $V/T=k$ . Essa escala de temperatura, que faz com que todas as retas  $V \times T$  saiam da origem, é chamada de escala Kelvin. Veja que, no ponto  $T=0\text{K}$ , o volume de um gás, qualquer que fosse sua massa, seria zero. Vamos ver outras implicações disso depois mas, a princípio, ela é uma escala útil porque torna a relação entre  $V$  e  $T$  bem simples.

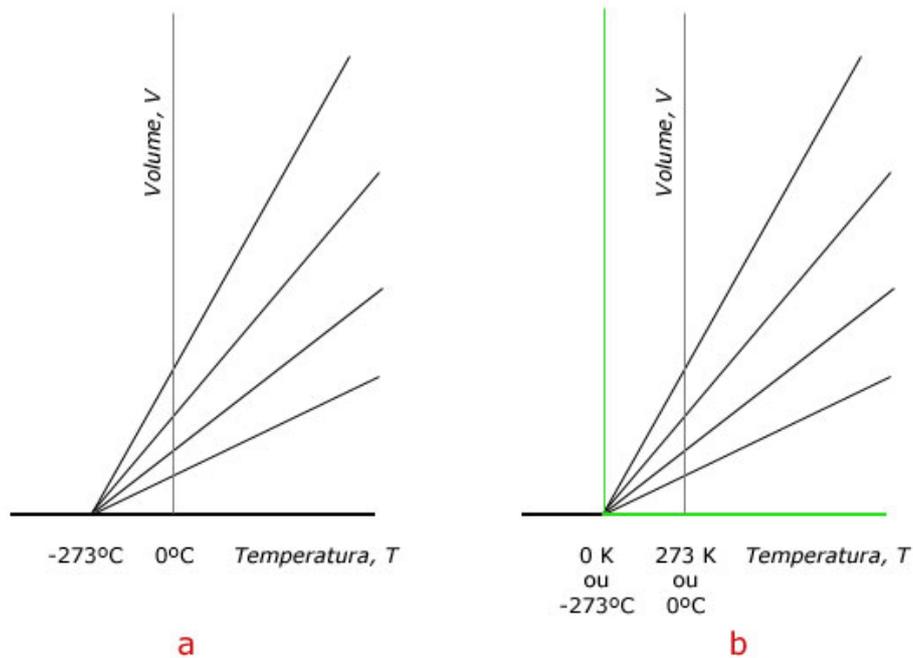


Figura 13

Observação: ao utilizarmos a escala Kelvin, não usamos o símbolo para graus ( $^{\circ}$ ), como se faz, por exemplo, na escala Celsius. Assim, 20 graus Celsius são escritos como  $20^{\circ}\text{C}$ , enquanto 293 graus kelvin são escritos como 293 K.

História: A relação matemática precisa ( $V/T$  igual a uma constante, a uma dada pressão) foi enunciada por Guillaume Amontons (1663-1705), em 1699 (ou 1702) e também em 1802, por [Joseph Louis Gay-Lussac](#) (1778-1850). [Gay-Lussac](#) citou Charles ([Jacques Alexander Cèsare Charles](#), (1746-1823)), que teria realizado seus experimentos em 1787, mas não os publicou. Assim, essa lei é chamada de Lei de Charles no mundo de cultura anglófila, e de Lei de [Gay-Lussac](#), no mundo francês. Mas ninguém a chama de Lei de Amonton...

### A Lei de Avogadro

Em todos os experimentos anteriores, para que as leis valessem, era necessário que a massa do gás ficasse constante ao longo dos experimentos. Agora, vamos ver o que ocorre variando a massa do gás. O nosso experimento vai ser muito simples: nós vamos encher um saco vazio com uma bomba de bicicleta dentro de um frasco graduado, cheio de água, como na montagem mostrada na Figura 14. Tenha o cuidado de que cada bombeada corresponda ao ir e vir completo do êmbolo, tentando fazer com que a quantidade de ar injetada em cada bombeada seja sempre a mesma. Anote o nível inicial da água, com o saco vazio dentro, e comece a enchê-lo, registrando o volume marcado pelo nível de água a cada cinco bombeadas. Faça uma tabela: número de bombeadas x nível da água medido. Para que o experimento faça sentido, mantenha o balão sempre submerso. Você verá que, quanto maior a quantidade (massa) de gás injetada no balão (definida pelo número de bombeadas), maior será o volume que o balão ocupará, ou seja, maior o volume ocupado pelo gás, que pode ser medido pelo deslocamento do nível da água. Nesse caso, o comportamento observado é formulado como “à pressão e temperaturas constantes, o volume ocupado pelo gás é proporcional a sua massa” (ou ao seu número de mols). Verifique que a temperatura da água (e portanto do gás dentro do balão) ficou constante, é fácil de notar. Mas, pense: isso ocorreu porque a pressão ao longo do experimento também foi constante!

### Algumas dicas

Para graduar a garrafa PET: consiga algum recipiente de volume conhecido, ou com marcação de volume. Pode ser, por exemplo, um copo de cozinha desses de plástico, com marcação de volume, ou uma seringa, também com marcação de volume. Encha o recipiente com água até a marca, verta a água na garrafa PET, já com a boca cortada e marque com uma caneta o nível da água nela. Repita a operação, anotando sucessivamente o nível. Se puder, use uma caneta hidrocor, dessas que não saem com água.

Para evitar que o balão suba: ao longo do enchimento do balão, pode ser que você não consiga fazê-lo permanecer submerso; para ajudar, coloque, no início do experimento, um peso dentro do balão vazio, que pode ser um peso de pescar ou mesmo várias moedas.

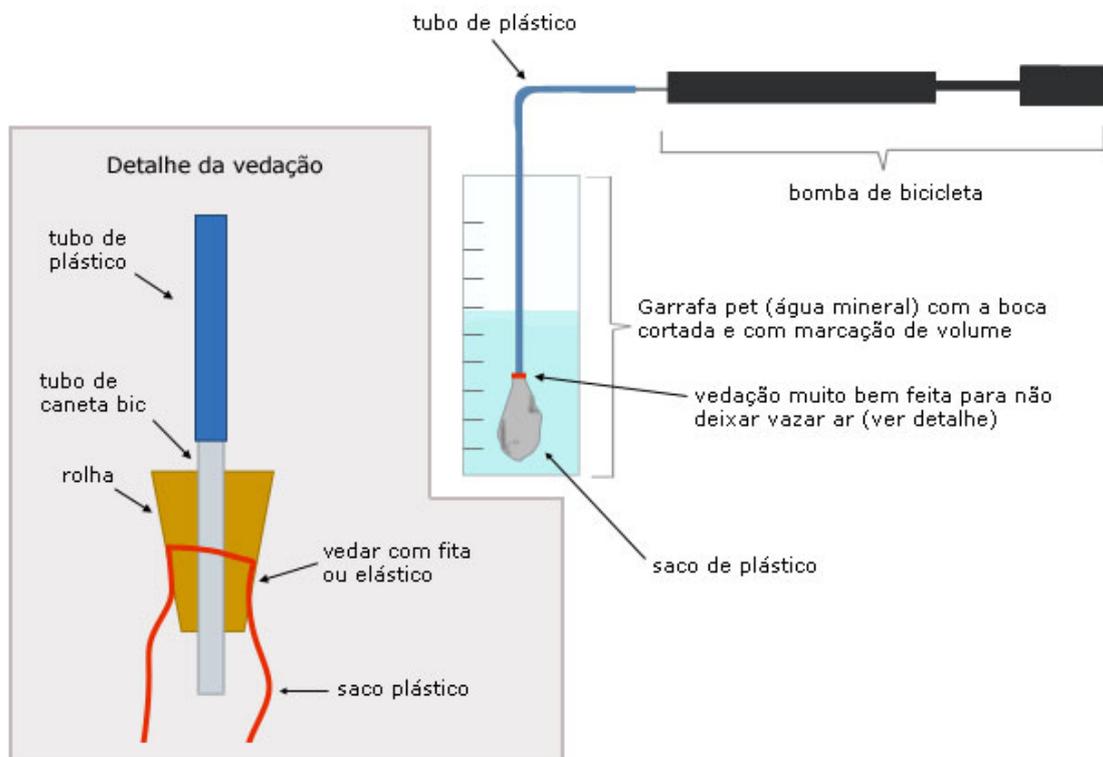


Figura 14

### A Relação de P e T

Vamos para os nossos últimos experimentos desta parte. Primeiro, arranje um frasco de geleia, desses de boca larga e que têm tampa com selo. Verifique se a tampa e o selo estão bem conservados. Coloque o frasco aberto em uma panela com água morna. Deixe um tempo, retire-o e feche-o rapidamente, vedando bem. Agora, coloque-o em uma panela com água fria. Retire e tente abrir a tampa. Coloque-o de novo na água morna e tente abrir a tampa novamente. Provavelmente, na primeira tentativa, você não conseguirá abrir o frasco ou conseguirá com grande dificuldade. Mas, ao reaquecer o frasco na água morna, tudo ficará mais fácil.

Agora, uma experiência mais radical: aqueça uma lata de refrigerante em um fogão por um ou dois minutos. Com o auxílio de uma garra, emborque a lata em uma panela com água gelada, mas de modo que a água não entre no seu interior (reveja a Figura 2). Observe o que acontece com a lata! Ela fica completamente amassada! Qual a explicação para isso? Quando aquecemos a lata, o ar no seu interior se dilata (lei de Charles) e se expande para fora do recipiente. Isso deveria causar uma queda de pressão: menos ar no interior do recipiente, menos pressão. No entanto, o ar que restou no interior do recipiente

está mais quente, sendo capaz de equilibrar, ainda, a pressão exercida pelo ar atmosférico a sua volta. Porém, quando a lata é submersa na água fria, emborcada, o ar no interior dela se resfria e a pressão cai. Desse modo, a pressão atmosférica que está sendo exercida permanentemente sobre a água, e essa sobre a parte externa da lata (Figura 15), terminam por “implodir” a lata.

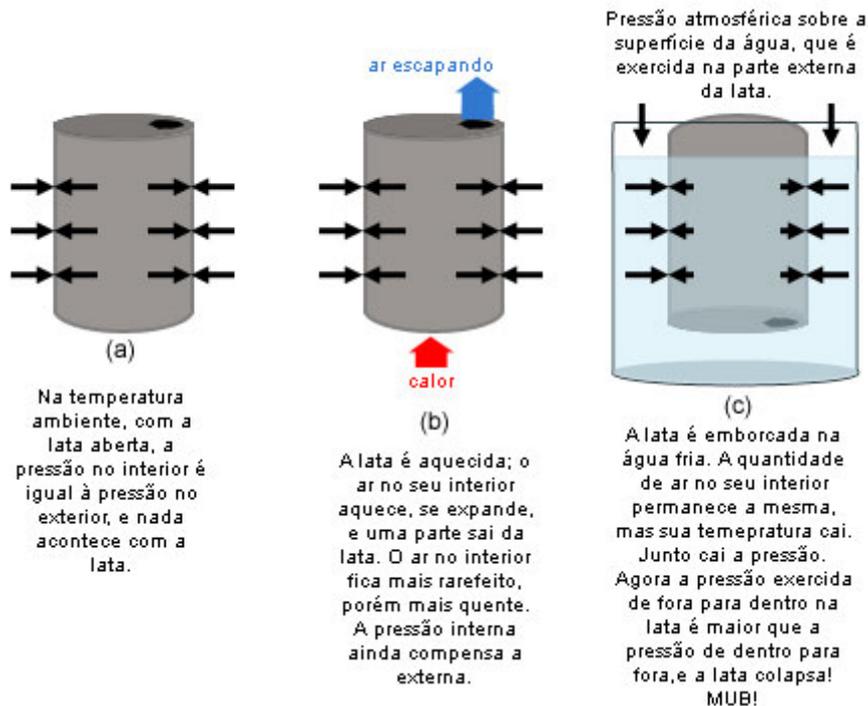


Figura 15

Tente, agora, você mesmo dar uma explicação para o que aconteceu com a experiência do frasco de geleia.

As experiências mostraram que quanto maior a temperatura, maior a pressão de um gás e vice-versa. Quando sua temperatura cai, também cai a pressão por ele exercida. A expressão matemática desse comportamento é  $P/T = \text{constante}$ , ou seja, aumentando  $T$ , aumenta  $P$ , mas de tal modo que a razão entre os dois ( $P$  e  $T$ ) permanece a mesma, isto é, mantém-se constante. Naturalmente, isso só é válido se a massa do gás e o volume por ele ocupado permanecerem constante.

Um resumo das leis dos gases:

Mantendo-se  $T$  e  $m$  constantes,  $PV = k$  (Lei de Boyle)

Mantendo-se  $P$  e  $m$  constantes,  $V/T=k$  (Lei de Charles)

Mantendo-se  $P$  e  $T$  constantes,  $V=km$

Mantendo-se  $V$  e  $M$  constantes,  $P/T=k$

### A lei do gás ideal

Bem, todas essas leis podem ser combinadas em uma só. Vamos ver como. Para começar, relembremos os resultados do experimento que nos levou à Lei de Boyle: a uma dada temperatura, e para uma dada massa de gás, fomos variando a pressão sobre um gás e anotando o seu volume. O resultado foi a curva tracejada, que repetimos agora na Figura 16.

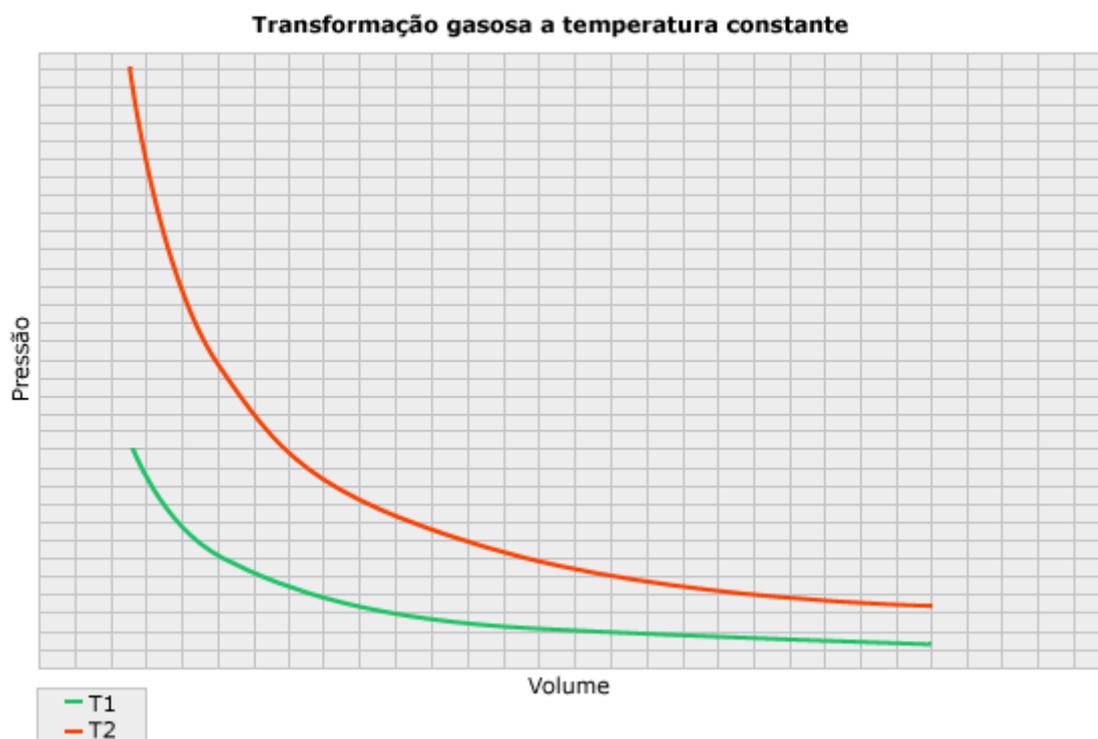


Figura 16

Nessa Figura, indicamos dois pontos sobre a curva  $P \times V$  tracejada, aos quais correspondem  $P_1$  e  $V_1$  e  $P_2$  e  $V_2$ . O produto  $P \times V$  nos dois pontos é o mesmo (Lei de Boyle). Veja que indicamos também que esses valores de  $P$  e  $V$  foram tomados a uma temperatura  $T_1$ . Mas, digamos que fizéssemos o mesmo

experimento, porém a uma temperatura  $T_2$ , o dobro de  $T_1$ . Ora, pela Lei de Charles, se a temperatura é o dobro e a pressão permanece constante, o valor do volume deve dobrar. Portanto, o volume equivalente a  $P_1$  não é mais  $V_1$ , mas  $2V_1$ . O mesmo vale para  $P_2$  cujo respectivo volume passa a ser  $2V_2$ , ou seja, o produto PV dobra quando a temperatura dobra! Assim, a curva PV fica como está a curva não pontilhada. Agora, preste bem atenção: se eu pegar qualquer ponto de uma das curvas, multiplicar seus correspondentes P e V e dividir pela temperatura em que a curva foi levantada (ou seja,  $P_1V_1/T_1$ ), o resultado obtido será igual àquele em que eu pegar qualquer ponto da outra curva e fizer o mesmo, ou seja,  $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$ . Vamos ver um dos pontos: na temperatura  $T_1$ , o produto era  $P_1V_1$ . Já na temperatura  $T_2$  (o dobro de  $T_1$ ), o volume dobrou, isto é, ficou  $2V_1$ . Assim,  $P_1V_1/T_1 = P_1 \cdot 2V_1/2T_1$ , que é realmente uma igualdade, já que dois corta com dois. Podemos escrever essa igualdade como  $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2 = k$ .

Todo esse nosso raciocínio foi feito considerando uma mesma massa do gás. Se dobrássemos a massa do gás, o volume dobraria (lei de Avogadro) e, portanto, o produto PV também. Dessa maneira,  $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2 = nk$ , onde  $n$  é um número proporcional à massa de gás. Quando  $n$  é medido em número de mols, a pressão em atmosferas, o volume em litros e a temperatura em Kelvin, essa constante  $k$  toma o valor 0,082 (valor experimentalmente determinado) e é conhecida como constante universal dos gases, sendo simbolizada como  $R$ . Assim,  $PV/T = nR$ , ou  $PV = nRT$ , que é a chamada equação do gás ideal, ou equação de Clausius-Clapeyron.

### Terceira parte: um modelo para tudo isso

As leis dos gases foram experimentalmente descobertas e são de muita utilidade, já que permitem prever o comportamento dos gases quando submetidos a uma variação de pressão ou temperatura, por exemplo. Sob certo aspecto, isso já seria suficiente, pelo menos do ponto de vista apenas prático. Porém, queremos ir mais longe! Desejamos saber o que são os gases, intrinsecamente. Queremos saber por que eles se comportam do modo como se comportam. Desejamos olhar “dentro” dos gases! Muitas vezes, quando não temos meios de realizar esse “olhar” diretamente, por meio de algum instrumento, por exemplo, podemos olhar para o interior da nossa própria imaginação e sugerir algo para explicar certo comportamento. No caso da ciência, essa sugestão não pode ser qualquer, mas tem de ser compatível (ou coerente) com o que se observa. Se essa sugestão ou modelo for realmente bom vai não só permitir a explicação do que já se observou, mas também a permissão para que façamos até algumas previsões. Se essas previsões se confirmarem na prática, então o modelo será considerado muito bom. No caso dos gases, o modelo adotado é o seguinte: propõe-se que os gases são formados por partículas extremamente pequenas, infinitesimais, invisíveis, mas que contêm alguma massa e estão em constante movimento. O espaço livre entre elas é bem maior, em média, do que elas próprias, ou seja, em um gás, a maior parte do espaço é vazia. No seu contínuo movimento, as partículas chocam-se entre

si e com a parede dos recipientes onde o gás está contido. A pressão é justamente causada por isso: o choque contínuo das partículas do gás contra a parede do recipiente. Se considerarmos esse modelo (ver Figura 17), pelo menos qualitativamente fica possível explicar o comportamento dos gases.

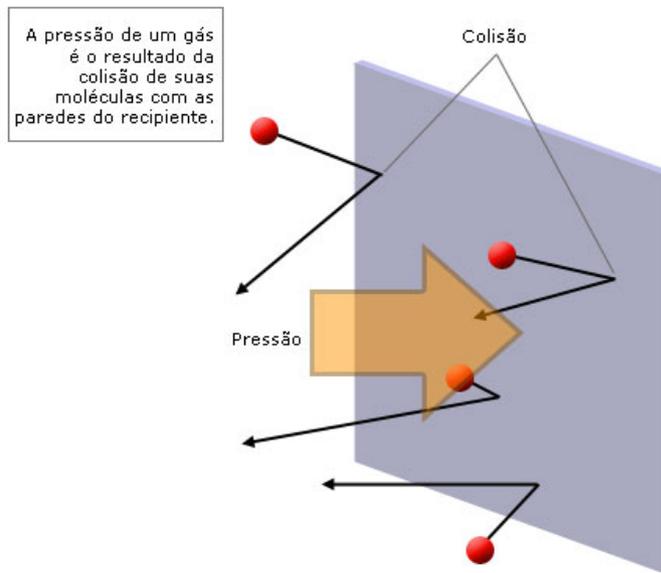
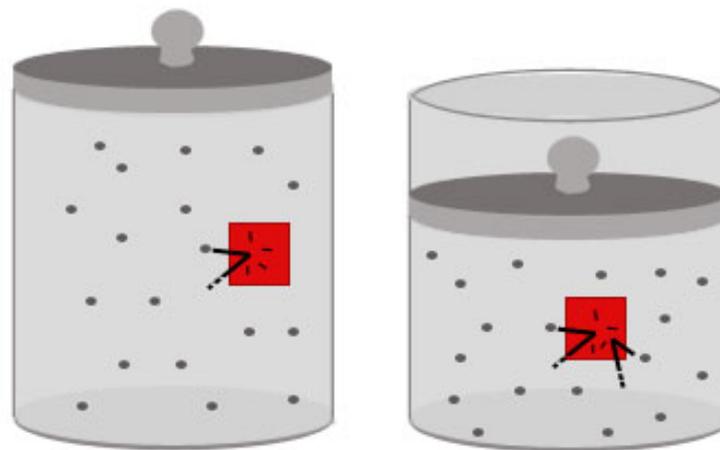


Figura 17

No caso da Lei de Boyle, por exemplo, à medida que o volume contrai, a pressão aumenta. Pelo nosso modelo, isso seria explicado pelo fato de que, à medida que o volume onde o gás está contido diminui, o caminho percorrido por uma partícula entre um choque e outro, contra as paredes do recipiente, diminuirá, ou seja, aumentará a frequência de choques contra as paredes do recipiente e, por conseguinte, a pressão. Bem, o caso inverso, de diminuição da pressão com o aumento do volume ocupado pelo gás, explica-se de maneira análoga, pela diminuição da frequência dos choques contra as paredes do recipiente. A Figura 18 tenta ilustrar o que ocorre (mas sua imaginação é fundamental). Observe que, na Figura 18, a massa de ar nas duas situações e suas temperaturas são mantidas constantes.



**Lei de Boyle:** Se  $n$  e  $T$  são constantes, então, quanto menor o volume, maior a pressão.

Em um recipiente de menor volume, a frequência de choques das partículas contra o espaço demarcado é maior do que em um recipiente maior.

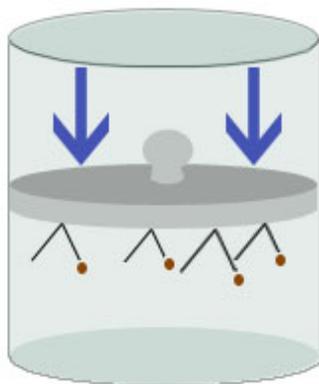
Figura 18

No caso do aumento da pressão com o aumento de temperatura, temos que adicionar mais um dado ao nosso modelo: a temperatura é uma medida de velocidade com que as partículas se deslocam no gás. Assim, quando aquecemos um gás, uma parte do calor fornecido é utilizada para dar maior velocidade às partículas do gás ou, de modo mais simples, aquecer um gás significa, na verdade, aumentar a velocidade de suas partículas. Se essa velocidade aumenta, então a frequência de choques contra as paredes do recipiente que contém o gás também aumentará.

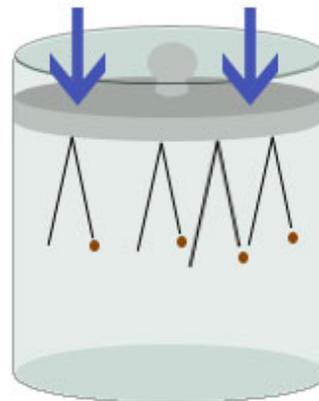
Já a explicação, baseada em nosso modelo, do porquê do volume de um gás aumentar quando aumentar a temperatura (Lei de Charles), requer uma observação prévia. Se não tiver algo impedindo, o gás irá se expandir infinitamente. No nosso caso, o que impede o gás de realizar essa expansão infinita são as paredes do recipiente. Agora, imagine um gás contido em um recipiente com uma tampa móvel, sem atrito e sem peso, mas com uma vedação perfeita, como ilustrado na Figura 19. O que impede que o gás no seu interior se expanda e empurre a tampa para fora? Certamente, o fato de a pressão interna estar sendo compensada pela pressão externa, ou seja, a pressão atmosférica. A frequência de choques internamente sobre a tampa e as paredes é a mesma que externamente. Mas, se aumentarmos a

temperatura do gás no interior do recipiente, as velocidades de suas partículas aumentarão, a frequência de choques idem e o resultado final será uma pressão interna maior do que a externa. Com a pressão interna maior, o gás se expande e o volume aumentará. Com o aumento do volume, a frequência de choques diminuirá (pelos motivos explicados anteriormente) e a pressão interna cairá. Quando a pressão, que tinha aumentado por causa do aquecimento, cai de volta ao mesmo valor inicial, ela volta a se reequilibrar com a pressão externa e a expansão para. O processo se repete até que o gás alcance um volume tal que novamente a pressão interna se iguale à externa, parando, assim, de se expandir. Veja que o gás se expandiu o tempo todo, “empurrando” a pressão externa (a pressão atmosférica, no caso), ou seja, foi uma expansão mantendo a pressão sobre o gás constante.

**Lei de Charles:** com  $n$  e  $P$  constantes, o volume é proporcional à temperatura.



Pressão interna do gás equilibrada pela pressão externa (pressão atmosférica).



Se a temperatura aumenta, há maior frequência de choques e a pressão interna aumenta, ultrapassando a externa. Aí, a tampa se desloca (ou seja, o gás se expande). Com a expansão, o volume aumenta, a frequência de choques diminui, até que a pressão interna volte a ficar em equilíbrio com a pressão externa.

Figura 19

O caso do aumento do volume com o aumento da massa de gás (Lei de Avogadro) também pode ser explicado pelo nosso modelo: quando aumentamos a massa do gás, aumentamos o número de partículas, e, conseqüentemente, o número de choques. A pressão no recipiente aumenta, mas, se houver também uma tampa móvel, ele se expandirá até que a pressão interna, caindo, volte a se igualar à pressão externa, como mostrado na Figura 20:

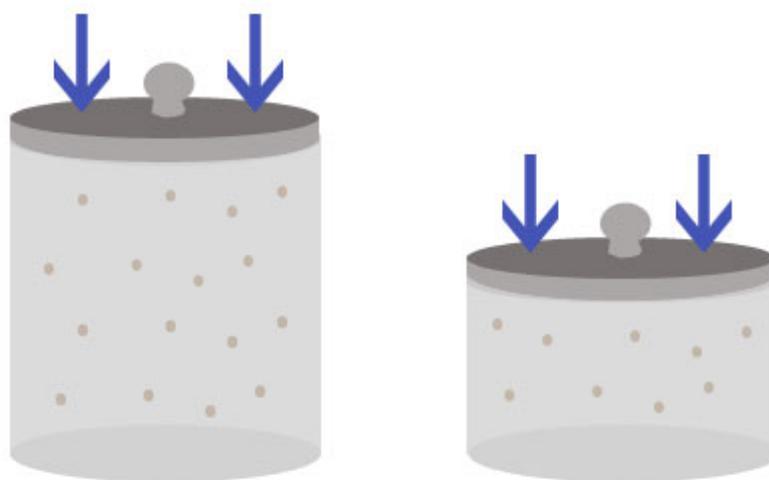


Figura 20

Há uma última observação que é importante fazer em relação ao modelo. Observe que se propõe que as partículas estejam em constante movimento. Elas não vão parando aos poucos... Para que possamos ajustar o modelo a essa observação, temos de propor que as partículas, ao se chocarem entre si ou com a parede dos recipientes, realizam choques perfeitamente elásticos! Nesse sentido, se ela se chocar contra a parede do recipiente, irá e voltará, mas não perderá energia. E, quando duas partículas se chocam entre si, pode ser até que uma saia ganhando energia e a outra perca, mas a soma das energias das duas será a mesma antes e depois do choque, isto é, a energia do sistema (gás dentro de um recipiente, com volume definido e isolado) se conservará.

Esse é, em linhas gerais, o modelo sugerido para os gases, proposto pela teoria cinética dos gases. Mas ele vai muito mais além... Baseado nesse modelo, é possível deduzir as relações que vimos experimentalmente: lei de Boyle, lei de Charles,  $PV=nRT$  (Clapeyron). O primeiro a fazer tal tentativa de dedução foi Daniel Bernoulli (1700-1782), em 1733. Uma dedução de  $PV=nRT$  a partir do modelo cinético, assim como todas as características que devem ser assumidas para que o modelo funcione, pode ser encontrada em livros de Química Geral.

### O sentido estatístico da teoria cinética: velocidade média

De acordo com o modelo que dá suporte à teoria cinética dos gases, os gases são formados por partículas microscópicas, em constante movimento, que se chocam elasticamente entre si e com as paredes do recipiente. A energia total do sistema permanece constante enquanto ele estiver isolado. Entretanto, se o sistema receber energia térmica (calor), a temperatura do gás aumentará e, esse aumento de temperatura significará, na verdade, um aumento da energia cinética dessas partículas, ou seja, sua velocidade aumentará. Bem, isso já discutimos.

Mas, como se distribui a energia cinética total do sistema entre essas partículas, que sabemos hoje serem as moléculas do gás? Bem, se elas estão em constante movimento e choque, a energia cinética de cada uma naturalmente varia. Cada uma delas ora perde, ora ganha energia, ou seja, nesse choque-choque permanente, é praticamente impossível que elas tenham todas, em um dado momento, a mesma energia. Isso significa que a energia não se divide igualmente entre as moléculas. Mas, como já sabemos, a energia total permanece constante. O modo como a energia se distribui entre as partículas foi deduzido por Maxwell (1831-1879), em 1860. O resultado foi que a energia cinética média das moléculas de um gás, a uma temperatura  $T$ , é dada por  $3/2k_B T$ , onde  $k_B$  é uma constante, hoje chamada constante de Boltzmann. Porém, a distribuição da energia entre as moléculas, em um determinado momento, é dada pela curva A, mostrada na Figura 21.

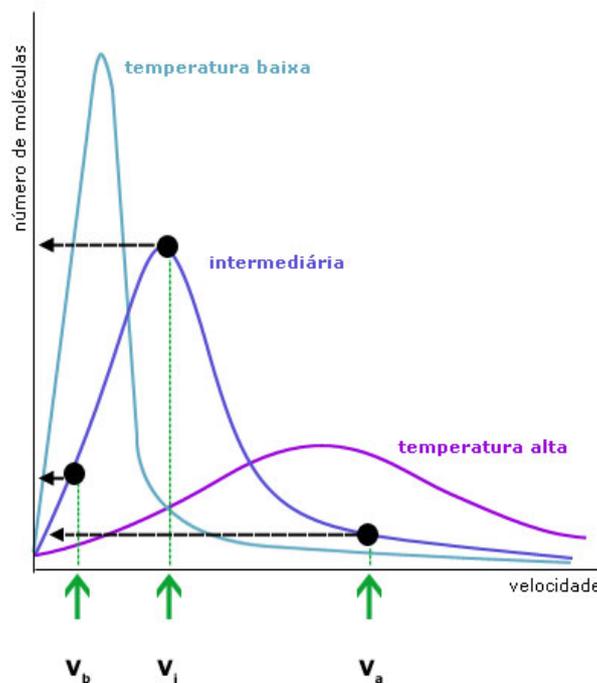


Figura 21

Vamos entender a figura 21: no eixo X temos a velocidade. Veja que, no presente caso, a velocidade representa a energia da molécula, já que a energia cinética da molécula só depende de sua velocidade (lembre-se de que  $E_c = 1/2 mv^2$  e de que a massa da molécula é considerada constante, pois ainda estamos muito longe da velocidade da luz). No eixo Y, temos o número de moléculas. Vamos considerar a curva onde está escrito "temperatura intermediária". Nela, as três setas no eixo X indicam as três situações que vamos analisar. Na posição indicada pela seta  $V_b$  (velocidade baixa), temos apenas um pequeno número de moléculas. Na situação determinada pela seta  $V_i$ , temos um grande número de moléculas, ou seja, um grande número de moléculas tem um valor intermediário de velocidade (energia), nem muito alto e nem muito baixo. Finalmente, no caso indicado pela seta  $V_a$ , temos um pequeno número de moléculas que se apresenta com alta velocidade (energia), isto é, a uma dada temperatura, certa quantidade de moléculas tem energia bem mais baixa do que a maioria, assim como também uma pequena quantidade de moléculas tem energia consideravelmente maior do que a maioria.

A grande maioria das moléculas tem uma energia intermediária, sendo que a energia média é dada por  $3/2 kT$ . Se a temperatura do gás aumentar (curva da temperatura alta), aumentará o valor da energia média do gás e, em relação à temperatura anterior, aumentará a porcentagem de moléculas com maior energia e diminuirá a porcentagem de moléculas com menor energia. Se a temperatura diminuir, dá-se o inverso. Essas curvas nos fornecem uma visão interessante do início de uma reação química. Sabemos que o aumento de temperatura facilita a ocorrência de uma reação química, que ocorre do choque de moléculas com suficiente energia para quebrar ligações químicas dos reagentes. Se aumentarmos a temperatura, aumentaremos o número de moléculas com maior energia, o que aumentará a probabilidade de que choques entre moléculas efetivamente causem uma reação, fazendo assim, a reação acontecer (ou seja, vencendo sua energia de ativação) ou aumentando a velocidade da reação. Mais detalhes desse ponto podem ser encontrados no capítulo reações químicas.

É possível verificar experimentalmente a distribuição das velocidades das moléculas de um gás a uma dada temperatura, fazendo-se passar um feixe de moléculas, a essa dada temperatura, através de um conjunto de discos com ranhuras, igualmente espaçados entre si pela distância  $d$  e presos a um mesmo eixo giratório, conforme mostrado na figura 22a. Observe que a cada velocidade de giro do conjunto, apenas moléculas com certa velocidade passarão pelos discos, aquelas cuja velocidade permita cumprir o trajeto entre dois discos subsequentes no mesmo tempo em que o conjunto gira o ângulo  $\Theta$  entre as duas ranhuras. O tempo que uma molécula com velocidade " $v$ " leva para passar pelo espaço " $d$ " entre os dois discos ( $t=d/v$ ) tem de ser igual ao tempo que os discos levam para girar o ângulo  $\Theta$  entre as ranhuras de dois discos subsequentes, ( $t=\Theta/w$ ), onde  $w$  é velocidade angular do conjunto. Assim sendo, se  $t=d/v$  e  $t=\Theta/w$ , então  $d/v = \Theta/w$ , e  $v = dw/\Theta$ . Como, pela construção do conjunto,  $d$  é sempre o mesmo e  $\Theta$  também, então, para cada equipamento construído, teremos  $v=kw$ , isto é, poderemos controlar a velocidade das moléculas que passarão pelo conjunto girando-o com maior ou menor

velocidade angular. A cada velocidade de giro do conjunto, só passam moléculas com certa velocidade. Conhecendo-se  $d$  e  $\Theta$ , da construção do equipamento, e controlando  $w$ , saberemos qual é essa velocidade. Se o aparelho tem um detector (como mostrado) sensível ao número de moléculas que o alcança, então ele fornecerá um sinal proporcional ao número de moléculas a cada velocidade de giro, gerando um gráfico semelhante ao da figura 22b:

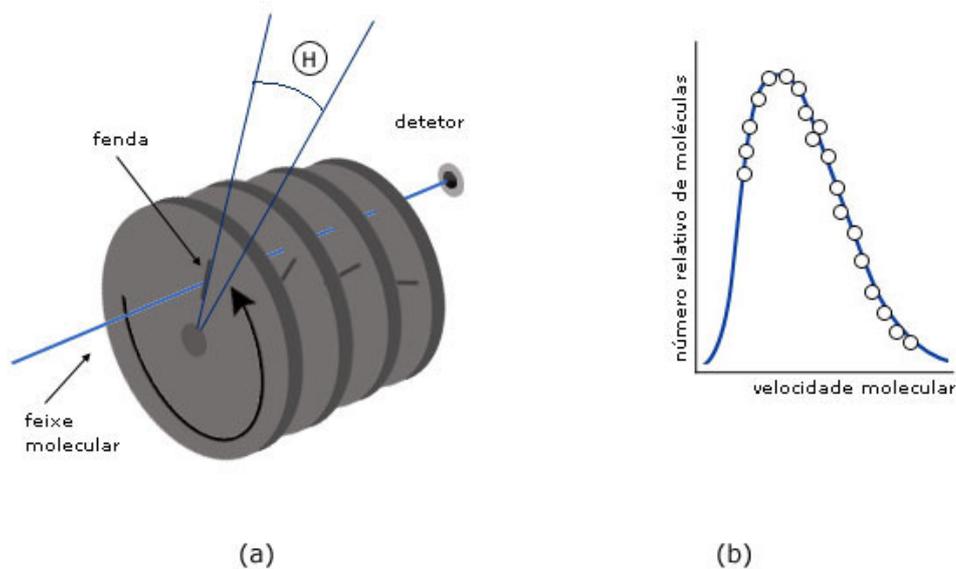


Figura 22

### Onde a equação falha

O modelo da teoria cinética dos gases é extremamente interessante, pois explica o comportamento dos gases. Dele foi possível, inclusive, deduzir a adequação geral dos gases,  $PV=nRT$ . Acontece que essa equação, e qualquer uma das equações até agora vistas, não funcionam em todas as situações. Por exemplo, quando a pressão é muito alta, a equação de Boyle falha. É fácil ver o motivo: as premissas em que o modelo se baseia deixam de ser razoáveis nessas condições. Pressões muito altas implicam uma alta concentração de moléculas e, conseqüentemente, chances de choques não elásticos são maiores. Idem para temperaturas muito baixas, próximas do ponto de fusão dos gases, quando as forças intermoleculares se tornam relativamente mais fortes em relação à energia cinética das moléculas. Esses efeitos são tanto mais sentidos quanto maiores forem as forças intermoleculares. Por exemplo, a faixa de pressão e temperatura para as quais o modelo é válido, é maior no nitrogênio (apenas interação de

Van der Waals) do que no  $\text{CO}_2$  (interação de Van de Waals mais interação dipolo-dipolo). Por falar em Van der Waals (1837-1923), foi ele próprio quem sugeriu algumas equações de estado ( $PV=nRT$  é uma equação de estado para os gases), modificadas para incluir essas interações. Mas, isso também é outra história.