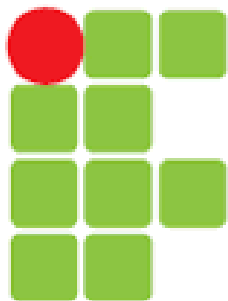


Termodinâmica



INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE

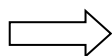


Conceitos Básicos e Primeira Lei da Termodinâmica

Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

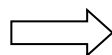
Algumas definições

Sistema termodinâmico



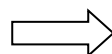
Uma certa porção de matéria, que pretendemos estudar, suficientemente extensa para poder ser descrita por parâmetros macroscópicos.

Vizinhança do sistema



Aquilo que é exterior ao sistema e com o qual o sistema pode, eventualmente, trocar energia e/ou matéria.

Fronteira

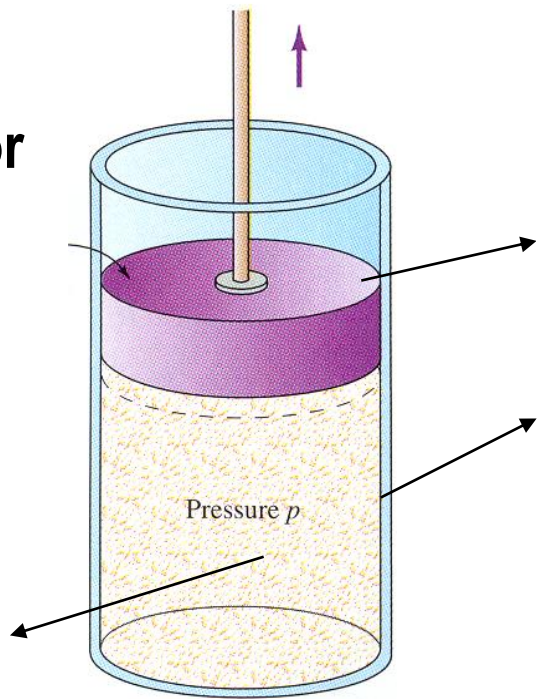


Superfície fechada, real (uma parede, uma membrana, etc) ou abstrata (imaginada por nós), que separa o sistema da sua vizinhança.

Exemplo: Gás contido num cilindro com uma parede móvel

Vizinhança: ar exterior ao recipiente

Sistema: gás num recipiente de parede móvel



- Parede móvel (êmbolo)
 - +
 - Superfície lateral do cilindro
 - +
 - Base do cilindro
- ↓

Fronteira: paredes do recipiente

Algumas definições

Os sistemas físicos que consideraremos encontram-se confinados por algum tipo de parede. Essas paredes possuirão características específicas que isolam ou permitem transferências entre o sistema considerado e o resto do espaço e caracterizarão o sistema em estudo. Podemos classificá-las nos seguintes tipos:

- **Sistemas isolados.** Não há nenhum tipo de contato com o meio externo e o sistema encontra-se completamente impermeável para qualquer troca de energia e ou partículas. As paredes são rígidas e mantêm o volume fixo. A energia, E , é fixa e caracteriza o estado (macroscópico) do sistema. O mesmo acontece com o número de partículas, N , e o volume V .

Algumas definições

- **Sistemas fechados.** Aqui as paredes continuam impermeáveis para troca de matéria mas permitem a troca de energia. A energia não se conserva mais, ao contrário, ela flutua trocando energia com o meio. No entanto, o sistema converge para uma energia média, associada a temperatura do sistema e/ou do meio. Podemos caracterizar o macroestado do sistema fechado pela temperatura, o número de partículas e o volume.
- **Sistemas abertos.** Nesse caso as paredes permitem a troca de energia e de partículas. Nem a energia nem o número de partículas são conservados e não podem ser utilizados para caracterizar o macroestado do sistema. Em equilíbrio, o sistema tende para macroestados com a energia média e o número médio de partículas, relacionados a temperatura e ao potencial químico do sistema. Consequentemente, podemos caracterizar os macroestados pela temperatura, o volume e o potencial químico.

Algumas definições

- Um sistema onde suas propriedades são as mesmas em todo o lugar é chamado de **homogêneo**.
- Se o sistema apresenta descontinuidade em suas propriedades, ele é **heterogêneo** e suas propriedades são separadas em algumas superfícies as quais chamamos de contorno de fases e cada parte diferente do sistema é uma fase do mesmo.
- As grandezas macroscópicas que descrevem o sistema são chamadas de grandezas de estado. Entre essas grandezas, as mais comuns são a energia **E**, volume **V**, número de partículas **N**, temperatura **T**, pressão **p**, potencial químico **μ** .

Algumas definições

Em geral, apenas algumas dessas grandezas são necessárias, sendo que as outras podem ser obtidas a partir dessas através de um conjunto de equações que denominamos de equações de estado. Distinguimos essas grandezas em duas grandes classes:

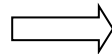
- **Grandezas de estado extensivas:** são proporcionais a quantidade de matéria no sistema, o número de partículas ou a massa do sistema. Elas são aditivas e entre essas grandezas estão a **E**, **V** e, uma das mais características, a entropia, a qual está diretamente ligada a probabilidade dos estados microscópicos do estado, na descrição da física estatística.

Algumas definições

- **Grandezas de estado intensivas:** essas grandezas não dependem da quantidade e não são aditivas para uma fase particular do sistema. Elas podem ser definidas localmente e variar espacialmente. Entre essas grandezas estão a temperatura, pressão, potencial químico.

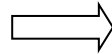
Algumas definições

Sistema isolado



Não troca energia nem matéria com a sua vizinhança.

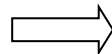
Sistema fechado



Não troca matéria com a sua vizinhança.
(pode trocar energia).



Sistema aberto

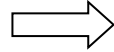


Troca matéria com a sua vizinhança.



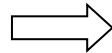
Algumas definições

Paredes móveis
(contrário: fixas)



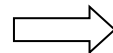
Permitem transferência de energia na forma de trabalho mecânico.

Paredes diatérmicas
(contrário: adiabáticas)



Permitem transferência de energia na forma de calor.

Paredes permeáveis
(contrário: impermeáveis)



Permitem transferência de matéria.

Variáveis de estado ou variáveis termodinâmicas

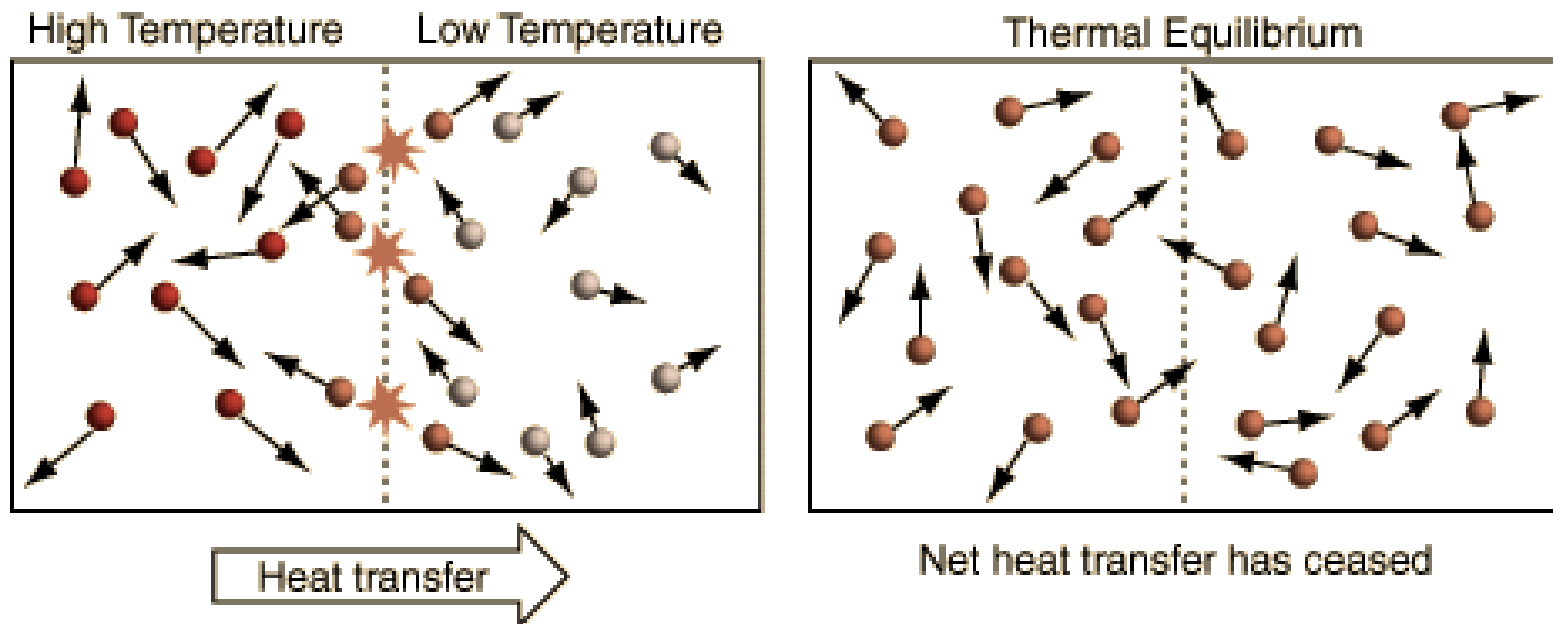
Grandezas macroscópicas mensuráveis e que servem para caracterizar o sistema.

(Ex: temperatura (t), pressão (P), volume (V), magnetização de um ímã (M), área superficial de um líquido (S), tensão numa corda (T), etc.)

Temperatura

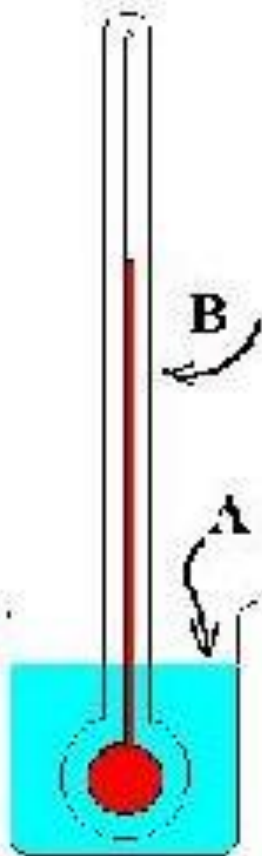
Interpretação microscópica: medida da energia cinética média dos átomos ou moléculas que constituem o sistema.

(gases: energia cinética de translação; sólidos: energia cinética de vibração)



Temperatura

Definição operacional: a grandeza que se mede com um termômetro.



A temperatura é lida no termômetro ao fim de um certo tempo (**tempo de relaxação**), quando A e B atingirem o equilíbrio térmico.

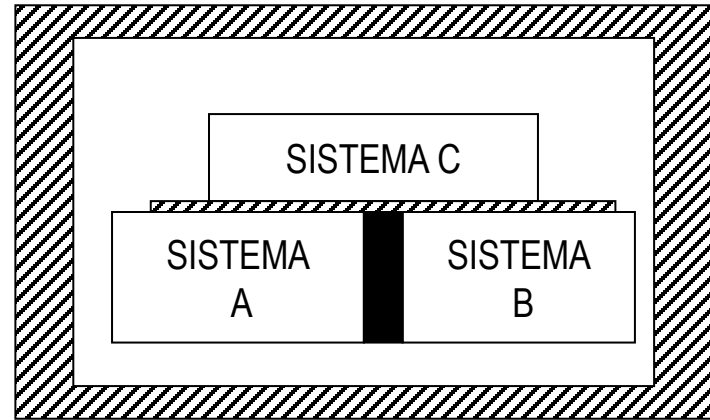
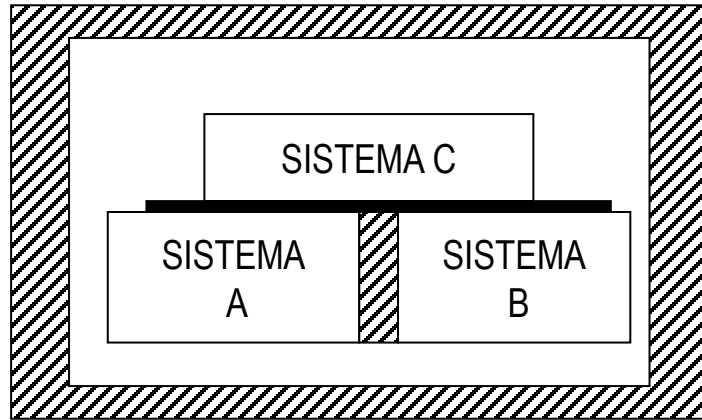
Relação entre escalas de temperatura Celsius e Kelvin

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$$

Escala Kelvin:

Escala Celsius:

Princípio Zero

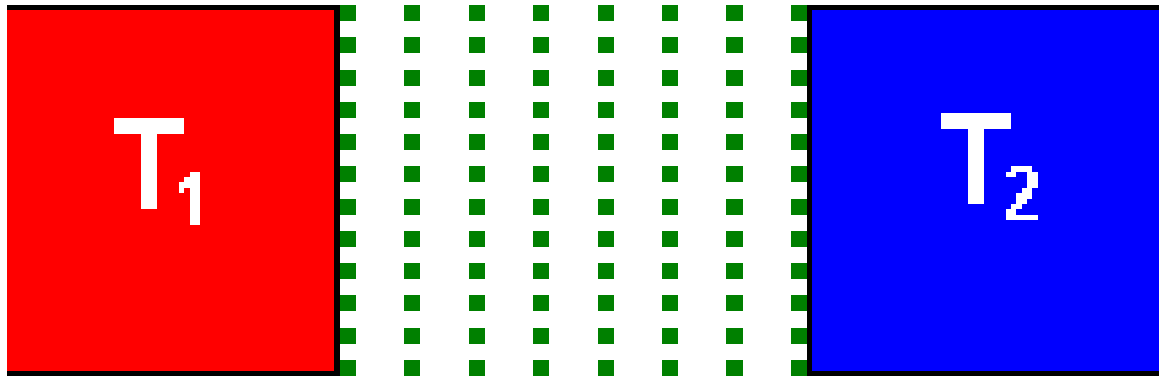


Dois sistemas (A e B) em equilíbrio térmico com um terceiro sistema (C) estão também em equilíbrio térmico um com o outro. Isto é, verifica-se a propriedade transitiva da relação de equilíbrio térmico.

A **temperatura** é a propriedade que é comum a sistemas que se encontram em equilíbrio térmico (mesma classe de equivalência).

Equilíbrio térmico

Se os corpos estiverem a temperaturas diferentes, a energia pode ser trocada entre eles por meio de calor



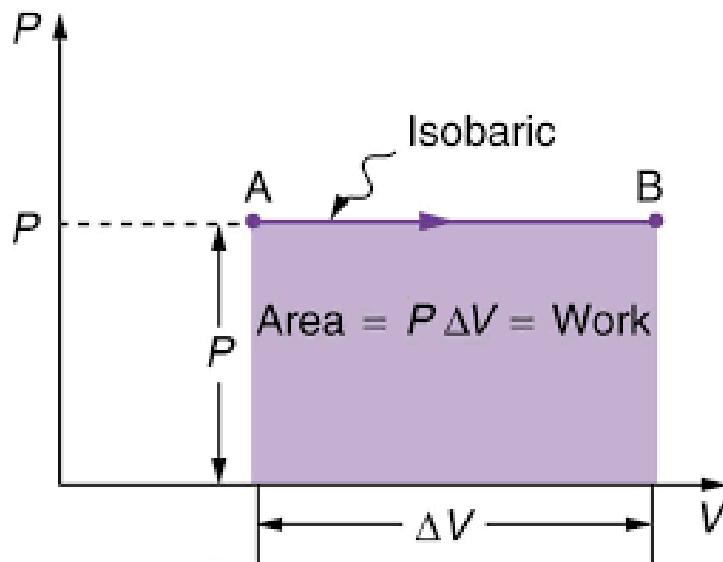
No **equilíbrio térmico** os corpos em contato térmico deixam de trocar energia

A **temperatura** é a propriedade que determina se um corpo está em equilíbrio térmico com outros corpos

Coeficientes Mecânicos

Definem-se três grandezas, denominadas coeficientes mecânicos através das derivadas mútuas de P , V e T :

1. Coeficiente de expansão térmica (α), também chamado de coeficiente térmico de expansão. O coeficiente de expansão térmica, α , também chamado de coeficiente de expansão volumétrica ou expansividade volumétrica, indica a variação de volume, V , provocada pela variação da temperatura, T , enquanto a pressão, P , permanece constante:



$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Coeficientes Mecânicos

Esse coeficiente também é chamado de compressibilidade isobárica, uma vez que a pressão é constante. Entre o coeficiente de expansão térmica e a energia de ligação química entre os átomos existe uma boa correlação, onde materiais em que as ligações químicas são fortes apresentam o coeficiente de expansão térmica baixo. Isso porque a dilatação térmica está associada à variação assimétrica da energia (ou força) de ligação com a distância entre os átomos. Ou seja, durante o aquecimento os átomos do material aumentam a frequência e a amplitude de vibração e como as forças de repulsão são sempre maiores que as de atração, a distância média entre os átomos também aumenta.

Coeficientes Mecânicos

Regra geral, a expansibilidade isobárica (denominada coeficiente de expansão térmica ou, também, coeficiente de dilatação cúbica) determina-se a partir de medidas do volume molar (ou densidade) realizadas a intervalos de temperatura regulares (da ordem de 1 a 10 K), com subsequente aplicação da definição. **Considerando um gás ideal:**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad Pv = nRT \rightarrow v = \frac{nRT}{P} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$Pv = nRT \rightarrow T = \frac{Pv}{nR} \rightarrow \frac{1}{T} = \frac{nR}{Pv}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \cdot \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

O coeficiente de dilatação volumétrico depende apenas da temperatura e é igual ao recíproco da temperatura.

Coeficientes mecânicos

2. Coeficiente de compressibilidade isotérmico (K), também chamado de coeficiente de compressibilidade.

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

A **compressibilidade isotérmica, K**, é sempre positiva (isto é, a temperatura constante, o volume diminui quando a pressão aumenta, para todas as substâncias puras, em qualquer estado físico).

Determinação experimental de **K**: a medição rigorosa da compressibilidade isotérmica é difícil. Para o estado gasoso tal como para α uma equação de estado capaz de reproduzir o comportamento PVT de um gás contém, implicitamente, o coeficiente **K**. O mesmo se pode dizer para os líquidos.

Coeficientes mecânicos

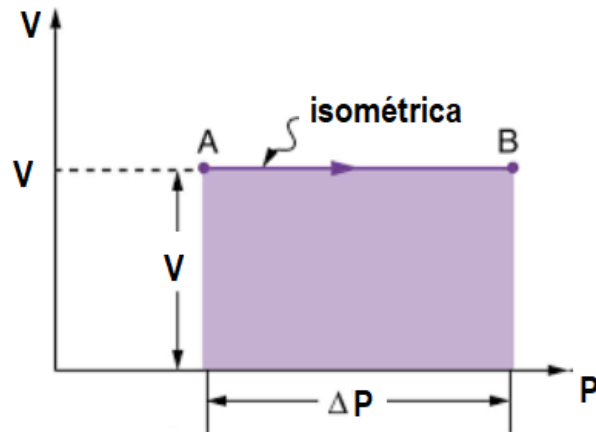
Considerando um gás ideal:

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad Pv = nRT \rightarrow v = \frac{nRT}{P}$$

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

Coeficientes mecânicos

3. Coeficiente térmico de pressão (β)



$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Considerando um gás ideal:

$$Pv = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{v} \rightarrow \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \cdot \frac{nR}{v} = \frac{1}{T}$$

A designação de coeficientes mecânicos para estas três quantidades provém do fato de todas elas poderem ser medidas por meios puramente mecânicos, isto é, em experiências que não envolvem a determinação de quantidades de calor.

Exemplo 1

- (a) Pela definição do coeficiente de expansão térmica (a pressão constante) α , mostrar que $\alpha = 1/T$ no caso ideal.
- (b) o valor medido de α para N_2 , a 0 °C , é $0,003673\text{ k}^{-1}$. Comparar este valor com o valor teórico mencionado acima, admitindo que N_2 seja um gás ideal.

Solução:

- (a) Uma das equações de estado de um gás ideal é

$$pV = nRT$$

Exemplo 1

O coeficiente de expansão térmico (volumétrico – no caso) à pressão constante é definido por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

como

$$pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p} \rightarrow \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{nR}{p}$$

Logo

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

Exemplo 1

(b) Considerando a seguinte temperatura: $T = 0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$.

$$\alpha = \frac{1}{T} = \frac{1}{273,15} = 0,003661/\text{K}$$

Para este valor de temperatura, o coeficiente de expansão térmica determinado experimentalmente é o seguinte:

$$\alpha = 0,003673/\text{K}$$

A expressão $\alpha = 1/T$ representa muito bem o comportamento do coeficiente de expansão térmica de um gás ideal em função da temperatura

OBS: repetindo o procedimento para os coeficientes β e k , obtemos, para um gás ideal:

$$\beta = 1/T \quad k = 1/P$$

Exemplo 2

Obtenha uma relação entre os três coeficientes α , k e β definidos, respectivamente, pelas equações

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Solução: Os três coeficientes α , k e β não são independentes, pois as derivadas parciais das grandezas p , V e T são relacionadas através da regra da derivação de uma função implícita. Obtemos:

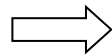
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \rightarrow \beta P = \frac{\alpha V}{kV} \rightarrow \beta = \frac{\alpha}{kP}$$

Estado de equilíbrio termodinâmico

Estado termodinâmico caracterizado por um **valor uniforme** (o mesmo por todo o sistema) e **estacionário** (não varia com o tempo) das variáveis termodinâmicas.

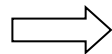
Estado de equilíbrio termodinâmico

Equilíbrio térmico



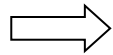
Valor uniforme da temperatura (contato térmico entre sub-sistemas)

Equilíbrio mecânico



Valor uniforme da pressão (no caso de gases).

Equilíbrio químico



Valor uniforme das concentrações químicas.

Equação de estado

Equação que **relaciona** as diferentes **variáveis termodinâmicas** de um sistema em estados de equilíbrio.

Em geral, são necessárias unicamente 2 variáveis de estado para caracterizar um sistema fechado e de uma componente (Exs: (P,V), (T,L),...)

Teoria cinética dos gases: descrição macroscópica

- Modelo de gás ideal: considera que um gás é um conjunto de átomos ou moléculas que se movem aleatoriamente não exercendo nenhuma força de longo alcance um sobre o outro, e ocupa uma fração insignificante do volume de seu recipiente.
- Confinando-se uma amostra de um gás em um determinado volume V , há uma relação entre a Temperatura, Pressão e quantidade do gás confinado.
- A relação funcional entre estas variáveis macroscópicas é dada por uma equação de estado.

Teoria cinética dos gases: descrição macroscópica

- O mol é a unidade do S.I. que indica o número de átomos em uma amostra de 12 g do Carbono-12.
- Este número $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ é chamado número de Avogadro.
- Assim, o número de moles n contidos em uma amostra de qualquer substância é igual à razão entre o número de moléculas N e o número de moléculas em um mol (N_A)

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Teoria cinética dos gases: descrição macroscópica

- Pode-se encontrar o número de moles também a pela razão entre a massa da amostra e a massa molar M (massa de um mol):

$$n = \frac{M_{am}}{M}$$

- A massa molar é a massa de uma molécula pelo número de moléculas:

$$M = mN_A$$

Lei dos gases ideais

- Observou-se que confinando um mesmo número de moléculas de vários gases em recipientes de volumes idênticos e mantendo-se a mesma temperatura, então as pressões medidas serão praticamente as mesmas. As pequenas diferenças medidas tendem a desaparecer reduzindo-se a quantidade de moléculas no recipiente (sua densidade).

Lei dos gases ideais

- Nestas condições, todos os gases considerados ideais, tendem a obedecer a uma relação bastante simples entre suas propriedades macroscópicas:

$$pV = nRT$$

Onde p é a pressão absoluta;

- n é o número de moles;
- T é a temperatura absoluta em Kelvins;
- R é constante Universal dos gases, que em SI vale:
8,31 J/mol.K.

$$\begin{aligned} R &= 8.314510 \pm 0.00026 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 1.98722 \pm 0.00006 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 82.0578 \pm 0.0026 \text{ atm}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 62364.0 \pm 2.0 \text{ (mm Hg)}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Lei dos gases ideais

Definindo-se a constante de Boltzman como:

$$k = \frac{R}{N_A}$$

- $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT \quad \text{onde} \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \quad (\text{N}^\circ \text{ de Avogadro})$$

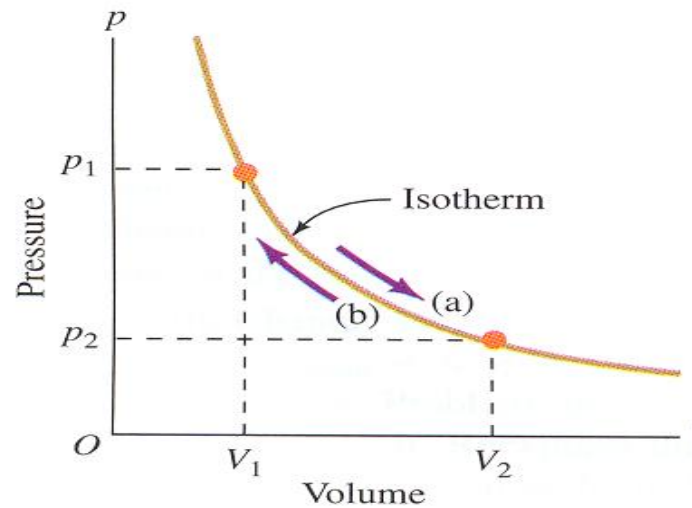
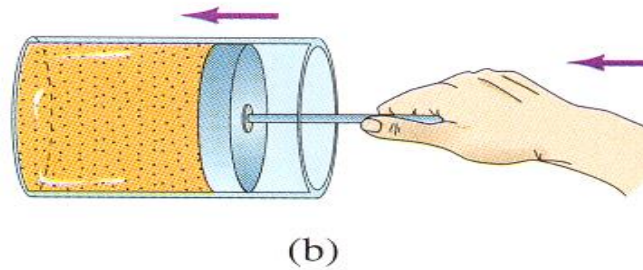
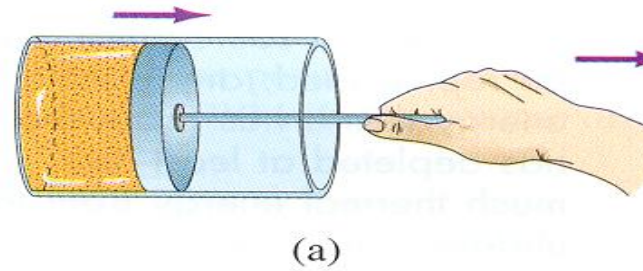
- Assim, a lei dos gases perfeitos fica:

$$pv = NkT$$

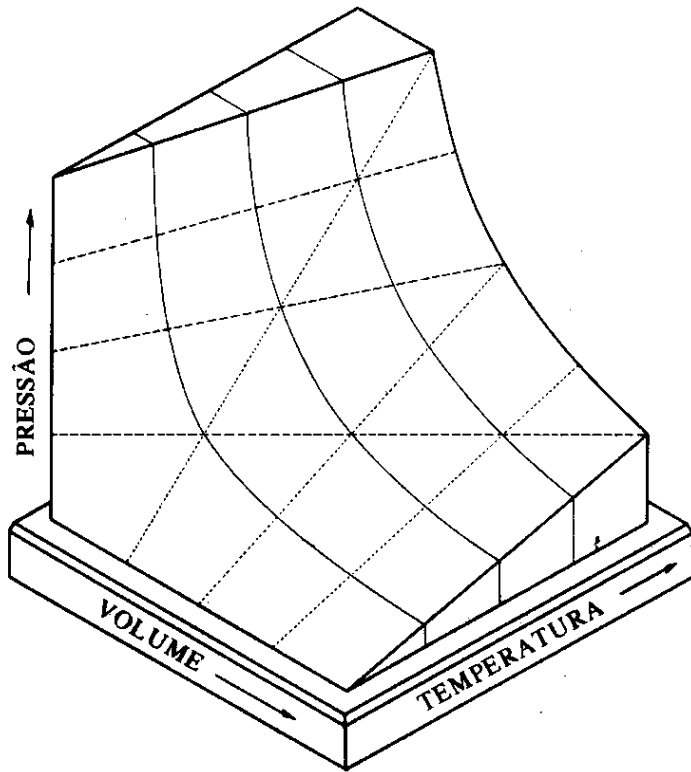
Processo termodinâmico

Transformação de um estado de equilíbrio do sistema noutra estado de equilíbrio, por variação das propriedades termodinâmicas do sistema.

Exemplo: Expansão/compressão de um gás ideal

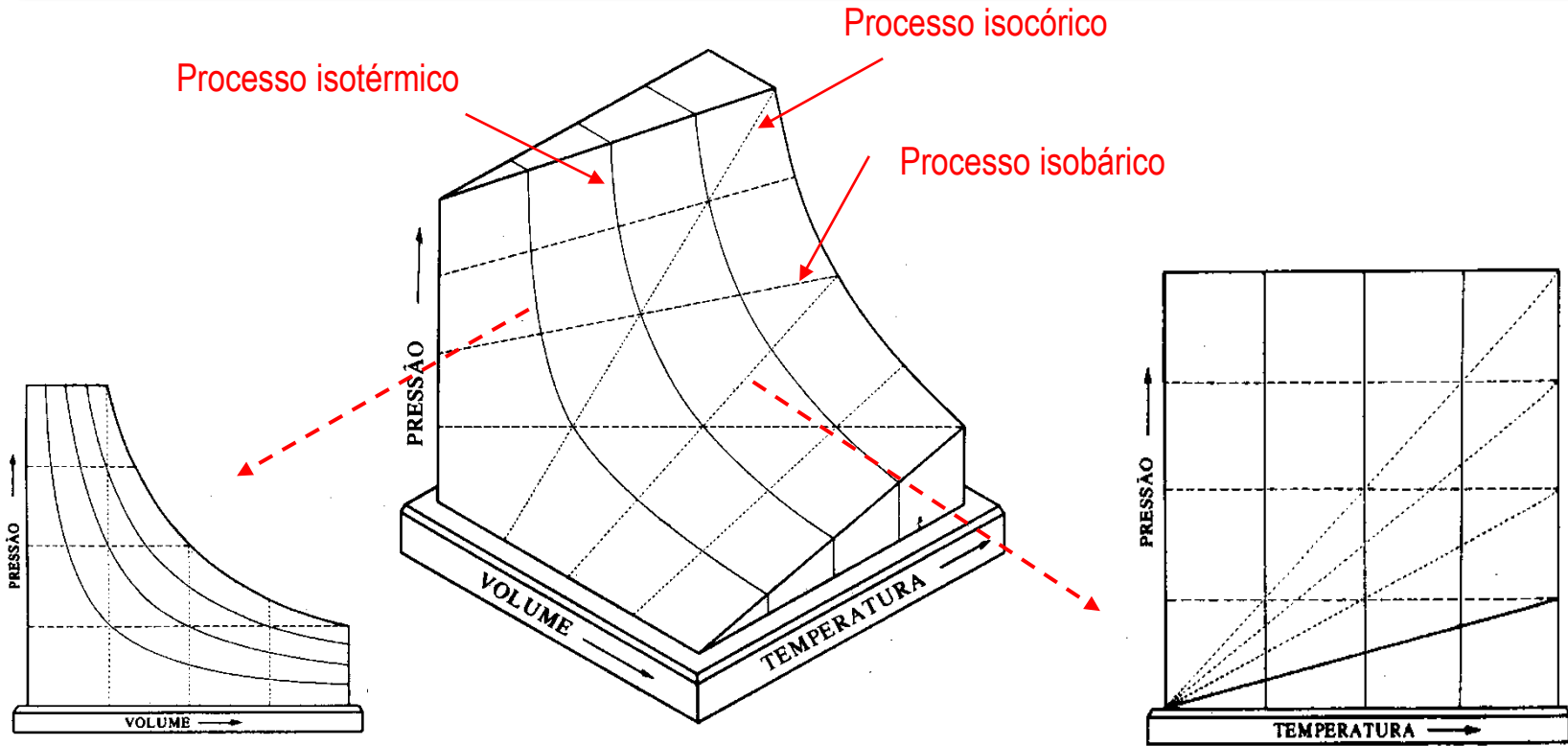


Gás ideal: superfície PVT



Cada **estado de equilíbrio** é representado por um ponto na superfície PvT e cada ponto na superfície representa um estado de equilíbrio possível.

Gás ideal: superfície PVT



Lei de Boyle-Mariotte:

$$Pv = const.$$

(hipérboles equiláteras)

Leis de Gay-Lussac:

$$\frac{P}{T} = cte$$

$$\frac{V}{T} = cte$$

(retas)

Exemplo 3

Trezentos gramas de metano estão confinados em um reservatório de trezentos litros de capacidade. Mediante a abertura de uma válvula o gás escapa para a atmosfera até sua pressão igualar-se à pressão externa. Determinar:

- a) a pressão inicial do metano;
- b) a massa de metano que ao final restará no reservatório. Admitir a temperatura constante e igual a $38\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tomar a pressão atmosférica igual a $1,01\text{ bar}$.

Resp.: a) $1,61\text{ bar}$;

b) 188 g .

Exemplo 3 - Solução

Os cálculos serão realizados imaginando-se o metano como gás ideal.

A equação a ser usada é a seguinte: $pV = nRT$.

No início, com as 300 g de metano contidas no reservatório, os parâmetros desta equação têm os seguintes valores:

$$V = 300 \text{ litros} = 0,300 \text{ m}^3 ; T = 311 \text{ K}; R = 8,31 \text{ J/mol.K e}$$

$$n = m/M = 300/16,04 = 18,70 \text{ moles}$$

Assim, obtém-se para a pressão inicial do metano:

$$p = nRT/V = 18,70 \times 8,31 \times 311 / 0,300 = 1,61 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,61 \text{ bar.}$$

Exemplo 3 - Solução

Após a abertura da válvula e o gás escapar para atmosfera, a pressão no interior do reservatório reduzir-se-á a 1,01 bar ($1,01 \times 10^5$ Pa) e o número de moles de metano ainda presente no reservatório

poderá ser calculado por:

$$n = pV/RT = 1,01 \times 10^5 \times 0,300 / 8,31 \times 311 = 11,72 \text{ moles,}$$

a que corresponderá a seguinte massa:

$$m = nM = 11,72 \times 16,04 = 188 \text{ g.}$$

Escapam, portanto, para atmosfera $300 - 188 = 112$ g de metano.

Observação: Devido aos valores moderados da pressão (em torno de 1 bar ou quase 1 atm) no início e no fim, é pertinente a suposição que se fez de comportamento de gás ideal para o metano.

Exemplo 4

Um cilindro provido de um pistão contém um gás sob as seguintes condições: $p = 1$ bar, $V = 10$ litros e $T = 300$ K. a) Qual será o volume ocupado pelo gás se ele expandir-se isotermicamente até ter a pressão reduzida à metade? b) Qual será a temperatura final se, a partir do estado inicial, o gás resfriar-se, a volume constante, até ter sua pressão reduzida à metade do valor inicial? c) Quais serão a temperatura e o volume finais se o gás expandir-se isotermicamente, desde o estado inicial, até a pressão de 0,75 bar e, a seguir, resfriar-se a volume constante até a pressão de 0,5 bar? d) Quais serão a temperatura e o volume finais se o gás, a partir do estado inicial, sofrer um resfriamento isocórico até 0,75 bar, seguido de uma expansão isotérmica até 0,5 bar? Representar os processos c e d no plano pV.

Resp.: a) 20 L; b) 150 K; c) 200K e 13,3 L; d) 225 K e 15 L.

Exemplo 4 - Solução

Em virtude dos baixos valores da pressão, adotar-se-á a equação dos gases perfeitos, $pV = nRT$, como a equação de estado do gás.

Segue-se a resolução item a item.

a) Expansão isotérmica, até a pressão reduzir-se à metade do valor inicial:

Em processos a T constante há a seguinte relação entre pressão e volume iniciais e finais (de gás ideal): $p_i V_i = p_f V_f$ ou $V_f = p_i V_i / p_f$.

Sendo $p_f = p_i / 2$, vem:

$$V_f = 2V_i = 2 \times 10 = 20 \text{ litros.}$$

O estado final do gás ficará representado, portanto, pelos seguintes valores: $p = 0,5 \text{ bar}$, $V = 20 \text{ litros}$ e $T = 300 \text{ K}$.

Exemplo 4 - Solução

b) Resfriamento isocórico, até a pressão reduzir-se à metade do valor inicial:

A V constante a relação entre pressão e temperatura iniciais e finais é:

$$p_i / p_f = T_i / T_f, \text{ ou } T_f = T_i (p_f / p_i)$$

Como $p_f = p_i / 2$, resulta:

$$T_f = T_i / 2 = 300 / 2 = 150 \text{ K}$$

O gás neste estado final estará com os seguintes valores das variáveis:

$$p = 0,5 \text{ bar}, V = 10 \text{ litros e } T = 150 \text{ K.}$$

Exemplo 4 - Solução

c1) Expansão isotérmica (a 300 K), em que a pressão do gás varia desde 1 bar até 0,75 bar:

Tem-se para o volume do gás na pressão de 0,75 bar:

$$V_i = p_f V_f / p_i = 1 \times 10 / 0,75 = 13,3 \text{ litros.}$$

c2) Resfriamento isocórico, desde 0,75 bar até 0,5 bar:

A temperatura ao final do resfriamento será:

$$T_f = T_i (p_f / p_i) = 300 \times (0,5 / 0,75) = 200 \text{ K.}$$

Ao final de todo o processo c, o gás estará sob as seguintes condições:

$$p = 0,5 \text{ bar, } V = 13,3 \text{ litros e } T = 200 \text{ K.}$$

Exemplo 4 - Solução

d1) Resfriamento isocórico, desde 1 bar até 0,75 bar:

Temperatura a 0,75 bar:

$$T_f = T_i(p_f/p_i) = 300(0,75/1) = 225 \text{ K.}$$

d2) Expansão isotérmica, desde 0,75 bar até 0,5 bar:

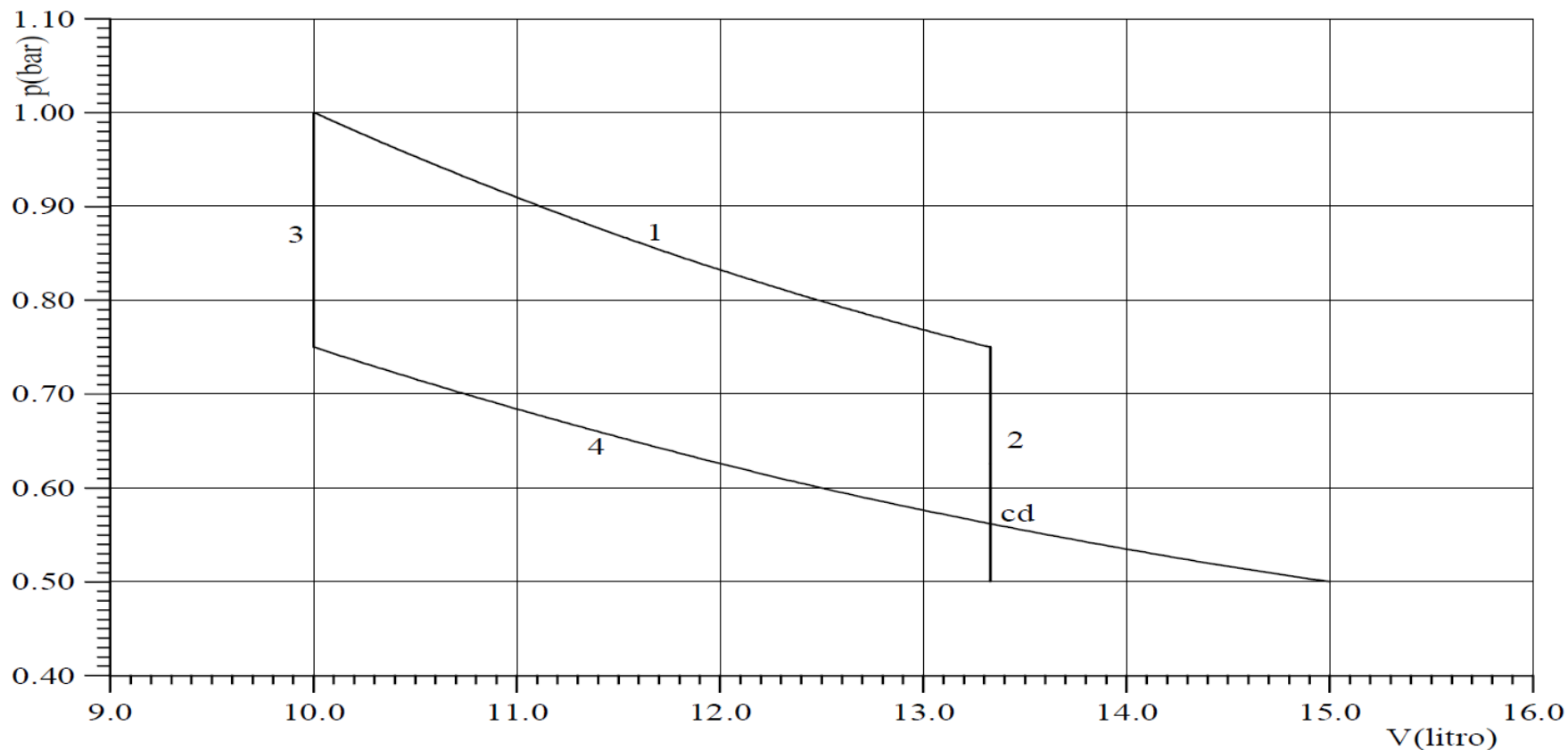
Volume a 0,5 bar:

$$V_f = p_i V_i / p_f = 0,75 \times 10 / 0,5 = 15 \text{ litros.}$$

Ao término de todo o processo o estado do gás será: $p = 0,5 \text{ bar}$, $V = 15 \text{ litros}$ e $T = 225 \text{ K}$.

Exemplo 4 - Solução

A seguir figuram as representações no plano pV.



As curvas 1 e 2 representam o processo c (expansão isotérmica seguida de resfriamento isocórico) e as curvas 3 e 4 representam o processo d (resfriamento isocórico seguido de expansão isotérmica).

Exemplo 5

9,1 litros de monóxido de carbono (medidos em CNTP) são introduzidos em um recipiente de volume constante e igual a 100 litros. Neste mesmo recipiente colocam-se 26,6 litros de hidrogênio (medidos a 25 °C e 1 bar). A mistura, assim obtida, é mantida a 27 °C.

A que pressão estará submetida?

Qual será sua massa específica?

Resp.: 0,368 bar e 0,135 kg/m³.

Exemplo 5 - Solução

Sendo dados a temperatura ($27\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o volume do recipiente que ao término conterá a mistura de CO e H_2 (100 litros), para o cálculo da pressão a que a mistura estará submetida basta determinar os números de moles dos gases que se misturam. Determinasse-os pelas condições em que cada volume inicial é medido.

Para o monóxido de carbono (em CNTP: $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1 atm):

$$n_{\text{CO}} = pV/RT,$$

com,

$$p = 1\text{ atm} = 1,01 \times 10^5\text{ Pa}, V = 9,1\text{ litros} = 9,1 \times 10^{-3}\text{ m}^3, T = 273\text{ K e } R = 8,31\text{ J/mol.K.}$$

Exemplo 5 - Solução

Logo,

$$n_{\text{CO}} = 1,01 \times 10^5 \times 9,1 \times 10^{-3} / 8,31 \times 273 = 0,405 \text{ mol.}$$

Para o hidrogênio (a 25 °C e 1 bar):

$$n_{\text{H}_2} = pV/RT ,$$

em que:

$$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, V = 26,6 \text{ litros} = 26,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3, T = 298 \text{ K e } R = 8,31 \text{ J/mol.K}$$

Portanto,

$$n_{\text{H}_2} = 10^5 \times 26,6 \times 10^{-3} / 8,31 \times 298 = 1,07 \text{ mol.}$$

Agora calcula-se a pressão da mistura:

$$p = n_t RT/V,$$

Exemplo 5 - Solução

$$p = n_t RT/V,$$

sendo:

$$T = 300 \text{ K}, V = 100 \text{ litros} = 0,100 \text{ m}^3 \text{ e } n_t = n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} = 0,405 + 1,07 = 1,475 \text{ mol},$$

$$p = 1,475 \times 8,31 \times 300 / 0,100 = 0,368 \times 10^5 \text{ Pa} = 0,368 \text{ bar}.$$

A massa específica da mistura gasosa pode ser calculada pela simples determinação da razão

entre a massa total e o volume da mistura,

$$\rho = m_t/V,$$

Exemplo 5 - Solução

$$\rho = \frac{m_t}{V},$$

em que a massa total da mistura sai dos números de moles, já determinados:

$$\begin{aligned} m_t &= m_{\text{CO}} + m_{\text{H}_2} = n_{\text{CO}} M_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 0,405 \times 28,01 + 1,07 \times 2,02 = 13,5 \text{ g} \\ &= 13,5 \times 10^{-3} \text{ kg}. \end{aligned}$$

Tem-se, então:

$$\rho = 13,5 \times 10^{-3} / 0,100 = 0,135 \text{ kg/m}^3.$$

Equação de Van der Waals

Em alternativa à equação de estado dos gases perfeitos (nos quais, recorde-se, as moléculas não têm dimensões e onde não há forças intermoleculares), o físico holandês J. van der Waals propôs (em 1872) uma equação de estado da forma:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

em que a e b são parâmetros ajustáveis para cada substância. O termo a/V_m^2 denomina-se **pressão interna** e o parâmetro b é designado por **covolume molar**.

Equação de Van der Waals

Enquanto o termo a/V_m^2 desempenha o papel de uma correção à pressão (em relação ao comportamento do gás perfeito), permitindo escrever:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) V_m = RT$$

Equação de Van der Waals

O parâmetro b é uma correção ao volume molar. Por outras palavras: se as moléculas dos gases reais se atraem umas às outras, é como se a pressão que sobre elas se exerce fosse maior do que a pressão que sobre elas se exerceria se não existissem forças intermoleculares (i. e., se o gás fosse um gás perfeito); e, por outro lado, se as moléculas dos gases reais não são pontuais (ocupando, portanto, um certo volume), então os centros moleculares não podem deslocar-se por todo o volume V_m : só uma parte ($V_m - b$) é acessível ao movimento molecular. Portanto no final teremos

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Equação de Van der Waals

$$PV = NkT \rightarrow \text{Gás Ideal}$$

(i) Interação repulsiva de contato

$$V \rightarrow V - Nb \rightarrow b - \text{Seria como o volume de cada molécula}$$

(ii) Interação atrativa de curta distância

$$\text{Para 1 molécula} \rightarrow \mu = -a \left(\frac{N}{V} \right) \rightarrow \text{Densidade de moléculas}$$

Onde μ corresponde a energia de cada molécula

$$U = N\mu = -a \frac{N^2}{V} \rightarrow \text{A energia total impacta na pressão}$$

Equação de Van der Waals

Sabemos que

$$\Delta P = - \frac{\partial U}{\partial V}$$

Como

$$U = -a \frac{N^2}{V} \rightarrow \Delta P = -a \frac{N^2}{V^2}$$

$$PV = NkT \rightarrow P = \frac{NkT}{V}$$

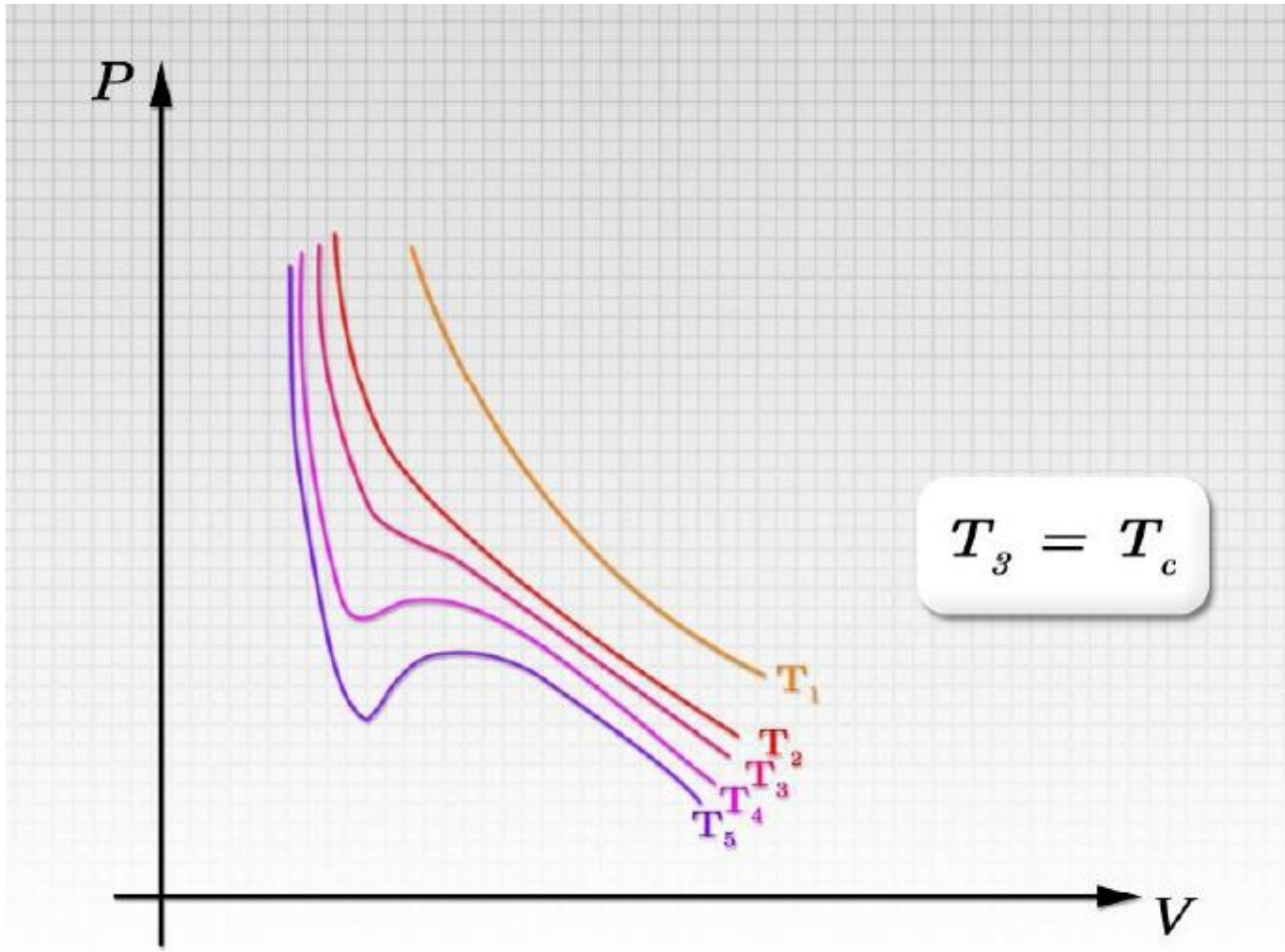
Logo

$$\Delta P = P - P_0 \rightarrow P = \Delta P + P_0$$

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}$$

$$(P + a \frac{N^2}{V^2})(V - nb) = NkT$$

Curvas isotermas para um gás de Van de Waals (gás real).



Curvas isotermas para um gás de Van de Waals (gás real).

Ao traçarmos curvas de P versus V , iremos obter curvas hiperbólicas, chamada de isotermas. Se fizermos isso para um gás real, obtemos que para baixas temperaturas começa a ocorrer um desvio desse comportamento, que está associado à interação entre as moléculas do gás. Esses desvios podem ser inicialmente explicados pela equação de Van der Waals, mas para certas condições de temperatura e pressão, o comportamento das curvas de Van de Waals leva a situações que não fazem sentido (não tem significado) físico. Isso está relacionado às transições de fases do gás (isto é, mudança para outros estados da matéria) que não estão incluídos naquele modelo. Esses pontos são chamados de pontos críticos do sistema.

Exemplo 6

Qual o volume ocupado por 300 g de dióxido de enxofre, a 200 °C, sob pressão de 30 bar?

Utilizar a equação de van der Waals, sabendo que as constantes a e b do dióxido de enxofre valem, respectivamente: $0,678 \text{ J}\cdot\text{m}^3/\text{mol}^2$ e $5,64 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Resp.: 5,48 L.

Exemplo 6 - Solução

O volume ocupado pelo gás poderá ser obtido resolvendo-se a equação cúbica em V , que resultará do desenvolvimento da equação de van der Waals, $(p + a/V^2)(V - b) = RT$.

Como esta forma da equação vale para um mol do gás, determinar-se-á primeiro seu volume molar.

Multiplicando entre si os dois termos do primeiro membro e também ambos os membros da equação por V^2 , obtém-se:

$$pV^3 + aV - pV^2 - ab = RTV^2,$$

ou

$$pV^3 - (bp + RT)V^2 + aV - ab = 0.$$

Exemplo 6 - Solução

$$pV^3 - (bp + RT)V^2 + aV - ab = 0.$$

Esta é a equação de van der Waals, na forma cúbica explícita em V . A substituição dos dados [$p = 30 \text{ bar} = 30 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T = 473 \text{ K}$, $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$, $a = 0,678 \text{ J.m}^3/\text{mol}^2$ e $b = 5,64 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$], produz:

$$3 \times 10^6 V^3 - 4,1 \times 10^3 V^2 + 0,678 V - 3,82 \times 10^{-5} = 0$$

que vem a ser a equação a resolver. É claro que esta equação pode ser imediatamente reduzida a um grau inferior, pois o termo constante ($3,82 \times 10^{-5}$) é absolutamente desprezível diante dos outros coeficientes. A equação do segundo grau, resultante, é:

$$3 \times 10^6 V^2 - 4,1 \times 10^3 V + 0,678 = 0$$

cujas raízes são: $1,17 \times 10^{-3}$ e $0,193 \times 10^{-3}$.

Exemplo 6 - Solução

Raízes: $1,17 \times 10^{-3}$ e $0,193 \times 10^{-3}$

À segunda raiz corresponde um volume excessivamente pequeno, incompatível com o estado do gás. O volume molar do gás é, portanto:

$$V = 1,17 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 1,17 \text{ litro/mol.}$$

Para as 300 g de dióxido de enxofre, tem-se: $V = 1,17n = 1,17(m/M) = 1,17 \times 300/64,0 = 5,48$ litros.

Observação: A aplicação da equação dos gases perfeitos ao SO_2 , nas condições referidas, produziria o resultado de 6,06 litros para o volume das 300 g.

Exemplo 7

Um mol de um gás está submetido à pressão de 40 bar, a 25 °C. Determinar o volume molar ocupado pelo gás, utilizando a equação dos gases perfeitos e a equação de van der Waals, nos seguintes casos:

1) o gás é o neônio [$a = 0,0213 \text{ J.m}^3 /(\text{mol})^2$ e $b = 1,7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$]; 2) o gás é o metano [$a = 0,228 \text{ J.m}^3 /(\text{mol})^2$ e $b = 4,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$]; 3) o gás é o amoníaco [$a = 0,421 \text{ J.m}^3 /(\text{mol})^2$ e $b = 3,7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$].

Resp.: 1) 0,628 L/mol; 2) 0,560 L/mol; 3) 0,375 L/mol.

Exemplo 7 - Solução

A utilização da equação dos gases perfeitos produzirá o mesmo volume para os três gases:

$$V_{\text{neônio}} = V_{\text{metano}} = V_{\text{amoniaco}} = RT/p = 8,31 \times 298 / 40 \times 10^5 = 0,000619 \text{ m}^3/\text{mol} = 0,619 \text{ litro/mol}$$

Quanto ao cálculo realizado mediante a equação de van der Waals,

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT,$$

resultará em valores distintos do volume, pois as constantes a e b são características de cada gás.

Reescreve-se a equação anterior na forma polinômica:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0,$$

e substituem-se os valores da pressão e temperatura e das constantes a e b .

Exemplo 7 - Solução

Para o neônio resultará:

$$40 \times 10^5 V^3 - 2,54 \times 10^3 V^2 + 0,0213 V - 3,62 \times 10^{-7} = 0$$

Pelo diminuto valor do termo constante, é evidente que esta equação pode ser reduzida ao segundo grau. A propósito, observando-se os valores do produto ab dos outros gases, a conclusão é a mesma - despreza-se o termo constante de cada equação cúbica.

Para o neônio:

$$40 \times 10^5 V^2 - 2,54 \times 10^3 V + 0,0213 = 0,$$

cuja resolução resultará no seguinte valor para o volume molar do neônio:

$$V_{\text{neônio}} = 0,000628 \text{ m}^3/\text{mol} = 0,628 \text{ litro/mol.}$$

Exemplo 7 - Solução

Para o metano, a substituição dos dados e a redução da equação levará a:

$$40 \times 10^5 V^2 - 2,65 \times 10^3 V + 0,228 = 0,$$

com o seguinte resultado:

$$V_{\text{metano}} = 0,000560 \text{ m}^3/\text{mol} = 0,560 \text{ litro/mol.}$$

Finalmente para o amoníaco:

$$40 \times 10^5 V^3 - 2,62 \times 10^3 V^2 + 0,421 = 0,$$

$$V_{\text{amoníaco}} = 0,000375 \text{ m}^3/\text{mol} = 0,375 \text{ litro/mol.}$$

Exemplo 7 - Solução

Observação:

As diferenças percentuais entre os volumes que resultaram da equação de van der Waals e o obtido pela equação dos gases perfeitos são: para o neônio: + 1,4%; para o metano: - 9,5% e para o amoníaco: - 39,4%.

O neônio, vê-se, virtualmente permanece como gás ideal, embora o valor da pressão seja moderadamente elevado; o metano e o amoníaco afastam-se muito mais do estabelecido para gás ideal.

Calor e Energia Interna

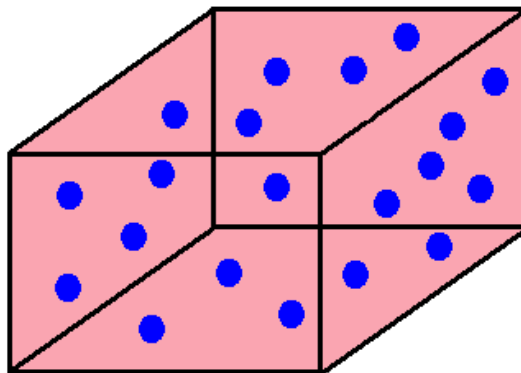
Até ~ 1850, a Termodinâmica e Mecânica eram considerados dois ramos distintos da Ciência

Experimentos realizados em meados do século XIX pelo físico inglês James Joule e outros cientistas, demonstraram que a energia pode entrar num sistema (ou abandoná-lo), através do calor e do trabalho

Hoje a energia interna é tratada como uma forma de energia que pode ser transformada em energia mecânica e vice-versa

Energia interna e calor

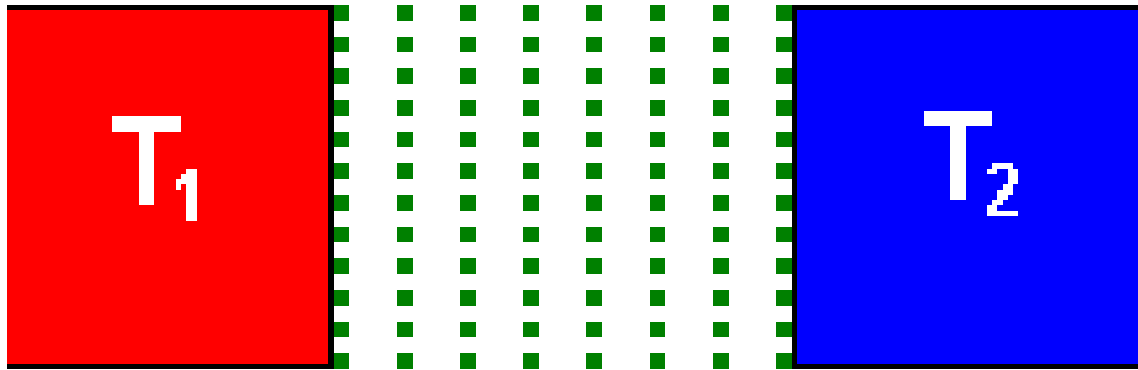
A energia interna, U é a energia associada aos componentes microscópicos de um sistema – átomos e moléculas



As partículas no modelo de gás ideal monoatômico são pontuais. Para estas partículas U está associado somente a energia cinética translacional total dos átomos – depende da temperatura

Energia interna e calor

Calor, Q é um mecanismo pelo qual a energia é transferida entre um sistema e seu ambiente por causa da diferença de temperatura entre eles



UM SISTEMA NÃO TEM CALOR UM SISTEMA NÃO TEM
TRABALHO

Unidades de calor

Antes dos cientistas reconhecerem que havia uma ligação entre a termodinâmica e a mecânica, o calor era definido em termos das variações de temperatura que ele produzia num corpo, e utilizava-se uma unidade separada de energia, a **caloria**, para o calor.

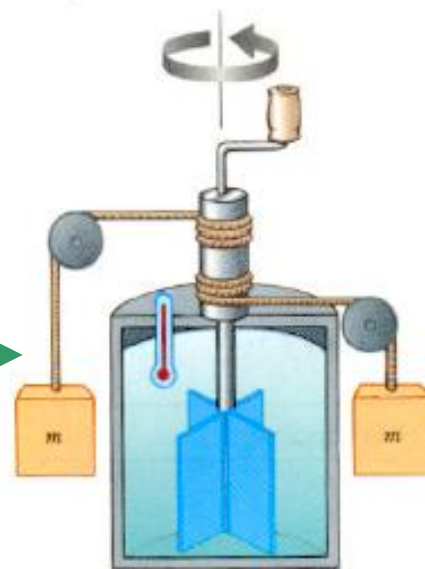
A caloria (cal) era definida como o calor necessário para elevar a temperatura de 1g de água de **14,5 °C para 15,5°C**.

Unidades de calor

Em 1948, os cientistas concordaram que, como o calor (assim como o trabalho) é uma medida da transferência de energia, e sua unidade no SI deveria ser o joule

Equivalente mecânico de calor: $1 \text{ cal} \equiv 4.186 \text{ J}$

Dispositivo de Joule para determinar a relação da calor e joule →



O trabalho realizado sobre a água pelos pesos em queda (em joules), rodam as pás produzindo um aumento de temperatura, equivalente à absorção, pela água, de uma determinada quantidade de calor (em calorias)

Quantidade de calor Q

A quantidade de calor infinitesimal $d'Q$ necessária para que a temperatura da massa m e uma dada substância passe de T para $T+dT$ é:

$$d'Q = mcdT$$

onde c é o calor específico à temperatura T .

Para uma variação de temperatura finita, desde T_1 até T_2 ,

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mcdT$$

Quantidade de calor Q

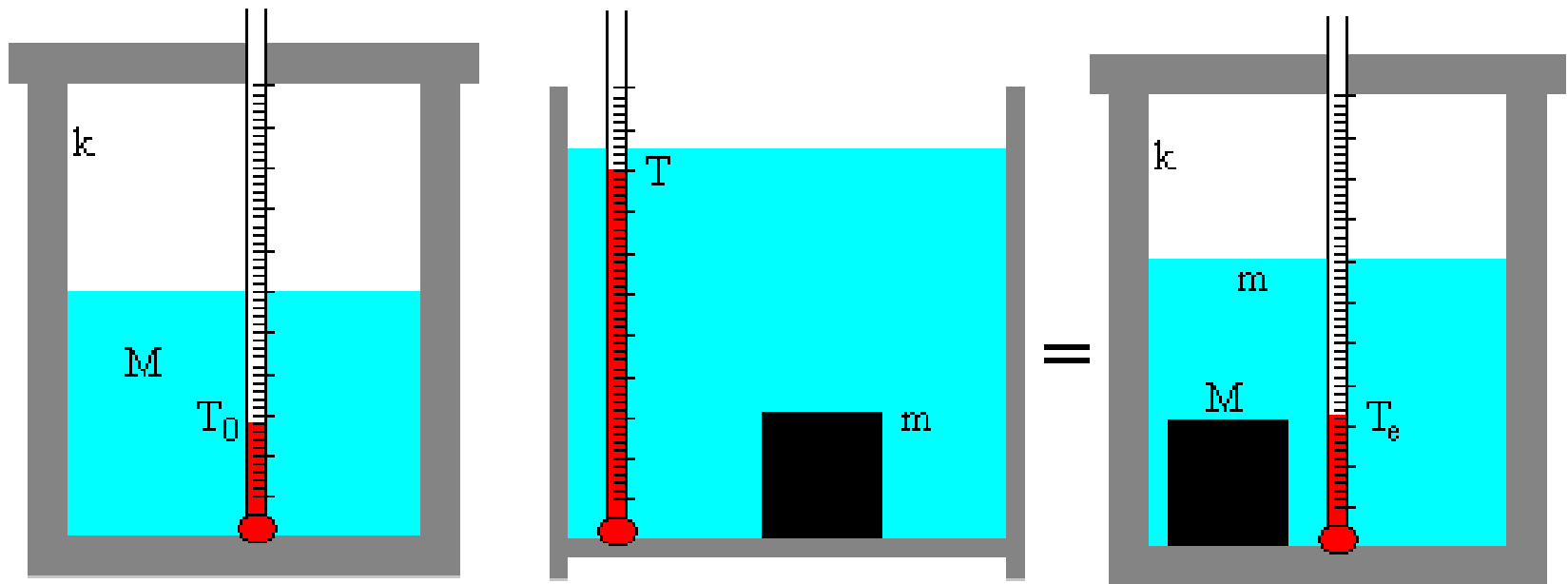
Para se determinar Q é preciso conhecer como c varia com T numa dada transformação, isto é, a forma da função $c=f(T)$. Se c =constante

$$Q = mc\Delta T$$

Para substâncias na fase gasosa utilizamos, geralmente, dois calores específicos: calor específico a volume constante c_v e calor específico a pressão constante c_p , respectivamente, para transformações a volume constante e a pressão constante.

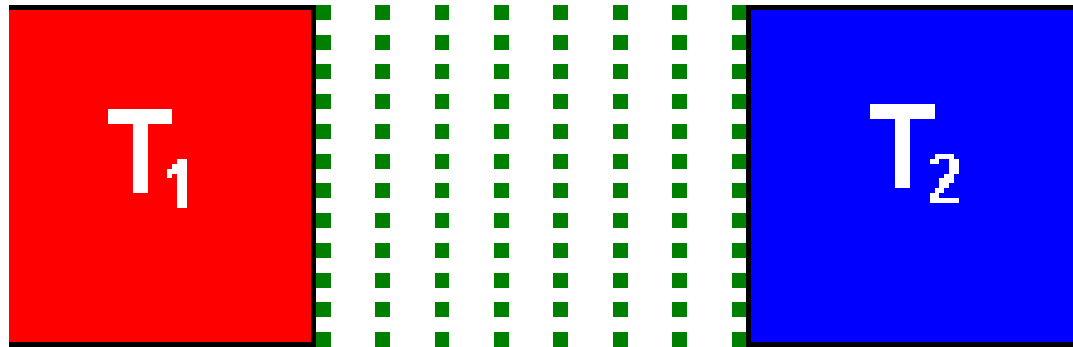
Calorimetria

Técnica para medir o calor específico de um sólido ou de um líquido



Calorimetria

O princípio de conservação de energia para esse sistema isolado requer que a energia que sai pelo calor da substância mais quente (de calor específico desconhecido) se iguale à energia que entra na água.



Logo, podemos escrever

$$Q_{\text{frio}} = -Q_{\text{quente}}$$

Calorimetria

Água de massa $M (m_a)$ $\longleftarrow Q_{\text{frio}} = -Q_{\text{quente}} \longrightarrow$ Corpo de massa $m (m_x)$

$$m_a c_a (T - T_a) = -m_x c_x (T - T_x)$$

c_a - calor específico da água

T_a - temperatura inicial da água

c_x - calor específico do corpo

T_x - temperatura inicial do corpo

T - temperatura de equilíbrio final após a água e a substância se combinarem

Obtemos o calor específico do corpo

$$c_x = \frac{m_a c_a (T - T_a)}{m_x (T_x - T)}$$

Para medidas mais precisas é necessário levar em conta o calorímetro

Exemplo 8

Um médico de dietas encoraja a ingestão de água bem gelada. Esta teoria considera que o corpo precisa queimar gordura para elevar a temperatura da água de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a temperatura do corpo ($37\text{ }^{\circ}\text{C}$). Quantos litros de água a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ precisam ser consumidos para queimar 454 g de gordura, supondo que este processo queime 3500 Cal (3500 kcal)? Um litro de água é igual a 10^3 cm^3 e a densidade da água é de $1,00\text{ g/cm}^3$.

Resposta: 94,60 litros

Exemplo 9

Dentro de um recipiente termicamente isolado, são misturados 200 g de alumínio cujo calor específico é $0,2 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$, à temperatura inicial de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, com 100 g de água, cujo calor específico é $1 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$, à temperatura inicial de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Determine a temperatura final de equilíbrio térmico.

Resposta: $50 \text{ }^\circ\text{C}$

Exemplo 10

Em um recipiente adiabático (que não troca calor com o meio exterior), juntamos 2000g de água a 22 °C, 400g de mercúrio a 60 °C e uma massa m de certa substância x a 42°C. Determine o valor da massa, sabendo-se que a temperatura final de equilíbrio térmico é 24 °C. (dado $C_{Hg} = 0,033 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$, $C_x = 0,113 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$).

Resposta: 1472 g

Exemplo 11

Uma vasilha adiabática contem 100g de água a 20°C , misturando 250g de ferro a 80°C , a temperatura atinge 33°C . Determine o calor específico do ferro. (Dado: calor específico da água $1\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$)

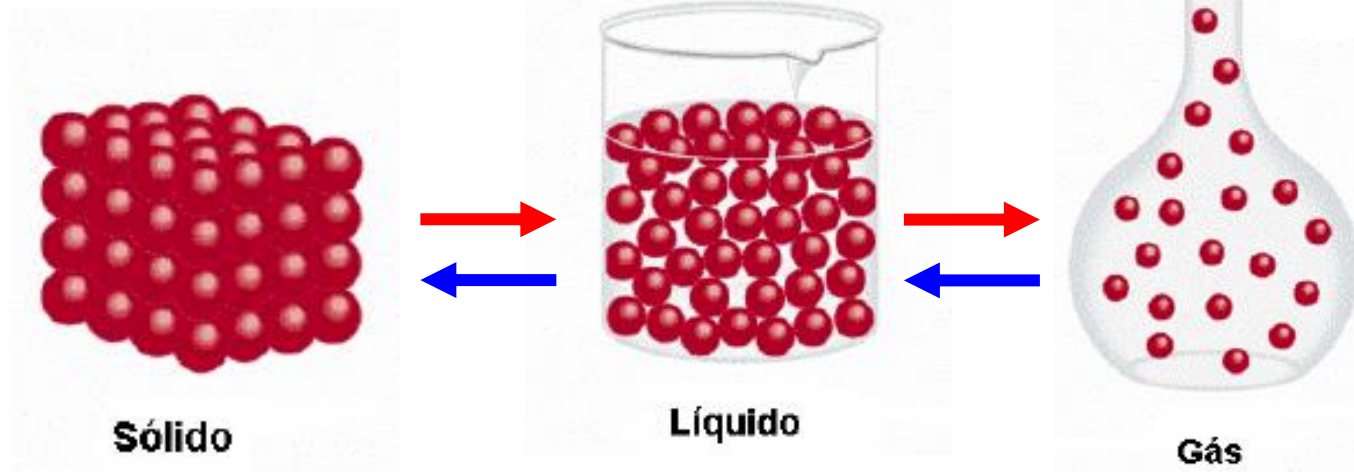
Resposta: $0.11\text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$

Calor Latente

Em algumas situações a transferência de energia para uma substância resulta em mudança de fase

Durante a mudança de fase a temperatura permanece constante


As mudanças de fase comuns são de sólido para líquido (fusão), líquido para gás (vaporização)



Calor Latente

A transferência de energia necessária para a mudança de fase de uma dada substância de massa m de uma substância pura é

$$Q = \pm mL$$

L - calor latente da substância  depende da natureza da mudança de fase e da substância

O calor latente de fusão é a energia necessária para romper todas as ligações intermoleculares num quilograma de uma substância de maneira a converter a fase sólida em fase líquida.

Calor Latente

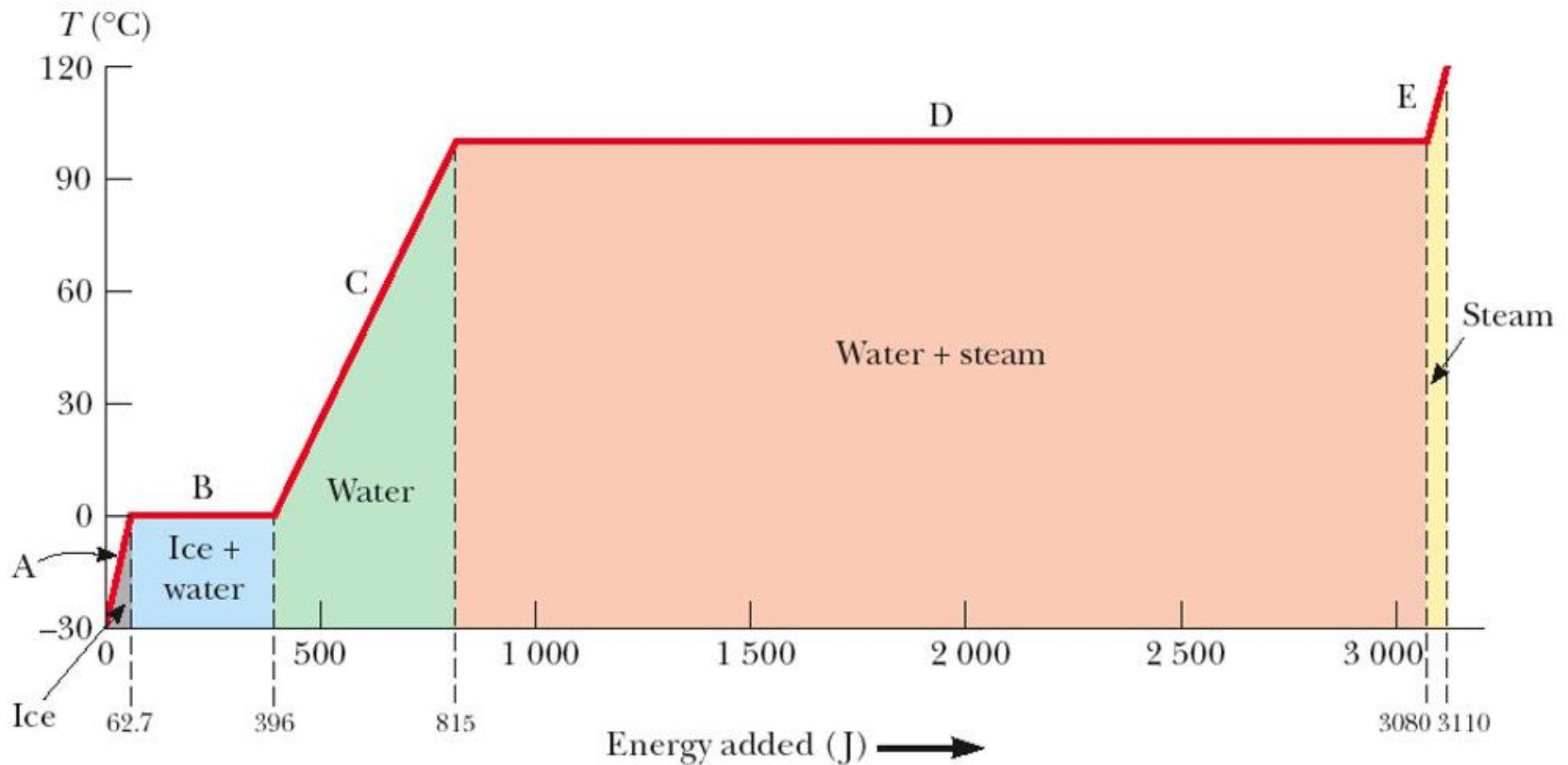
fusão ou solidificação \longrightarrow calor de fusão $\longrightarrow L_f$

O calor latente de vaporização é a energia que deve ser adicionada a um quilograma da fase líquida de uma substância para romper todas as ligações de maneira a formar um gás

vaporização ou condensação \longrightarrow calor de vaporização $\longrightarrow L_v$

Calor Latente

Temperatura *versus* energia fornecida, quando 1 g de gelo inicialmente a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ é convertido em vapor a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Exemplo 12

Colocam-se 80 g de gelo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ em 100 g de água a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Admitindo-se que não ocorreu troca de calor com o meio externo e sabendo-se que o calor latente de fusão do gelo é 80 cal/g e o calor específico da água é $1\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$, determine (a) qual a temperatura final da mistura? (b) qual a massa de água líquida após atingido o equilíbrio térmico?

Resposta: (a) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) 125 g

Exemplo 13

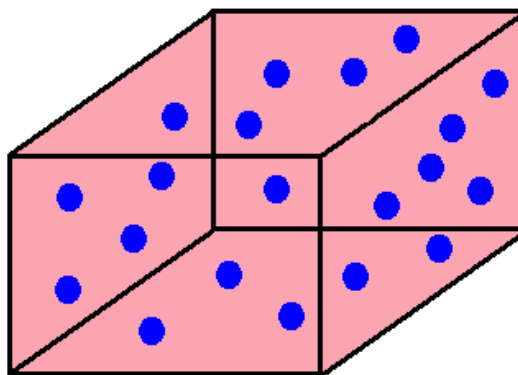
Uma garrafa térmica contém 130 cm^3 de café quente, à temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Nela, você põe uma pedra de gelo de 12 g , em seu ponto de fusão, para esfriar o café. Quantos graus o café esfria após o gelo ter derretido? Trate o café como se fosse água pura.

Resposta: $13,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Trabalho e Calor em Processos Termodinâmicos

Variáveis de estado → pressão, volume, temperatura e energia interna

O estado macroscópico de um sistema pode ser especificado apenas se o sistema estiver em equilíbrio térmico interno



Variáveis de transferência → trabalho e calor

Essas variáveis só têm valor diferente de zero se ocorrer um processo no qual a energia é transferida através da fronteira do sistema

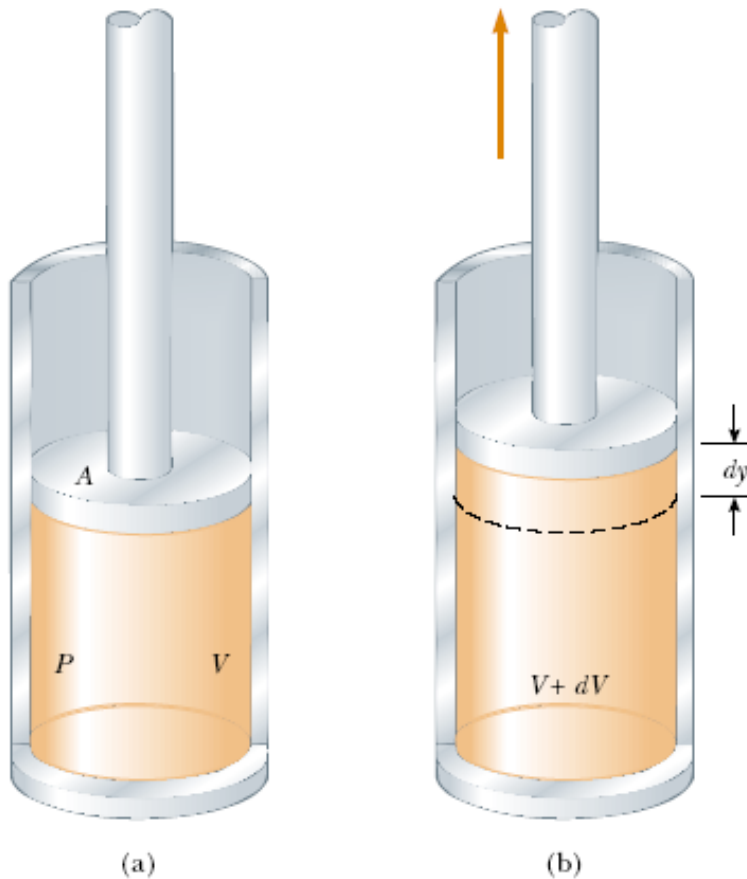
Trabalho realizado por um sistema deformável

❖ O trabalho realizado pelo gás sobre o pistão:

$$dW = Fdy = PAdy$$

ou

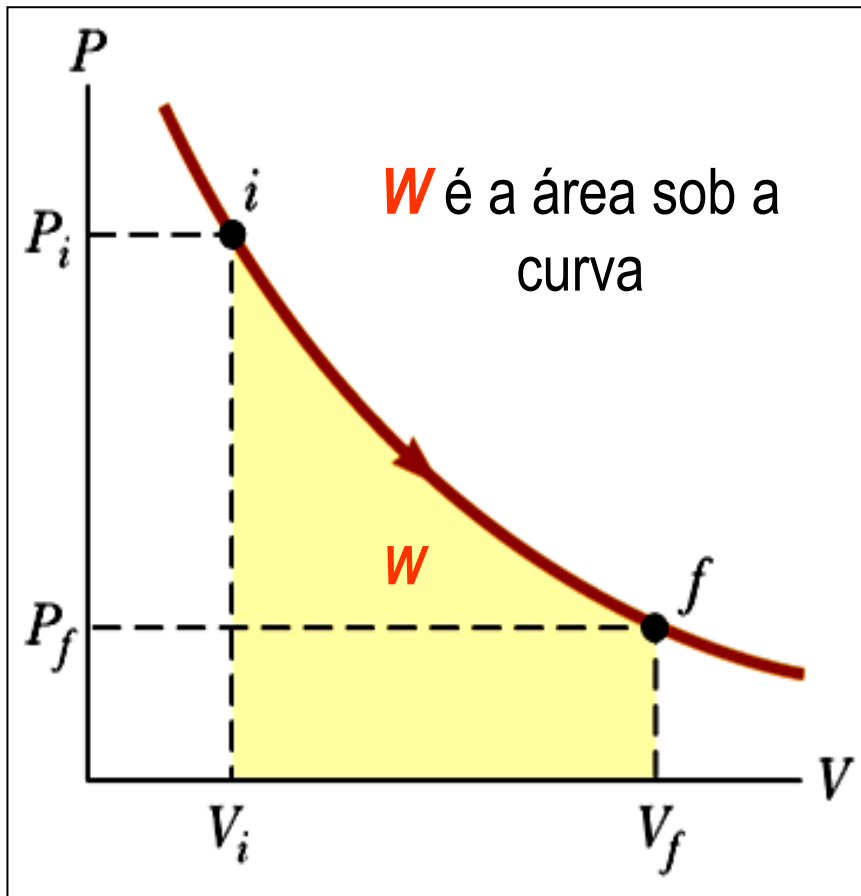
$$dW = PdV$$



O trabalho total realizado pelo gás à medida que o seu volume se altera de V_i para V_f é dado por

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

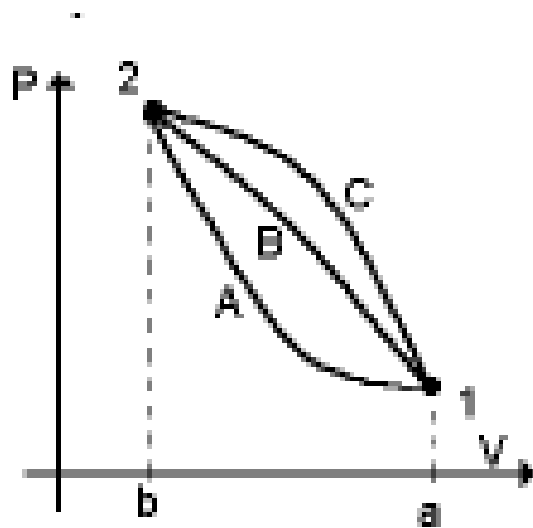
Trabalho realizado por um sistema deformável



$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Trabalho num processo quase-estático

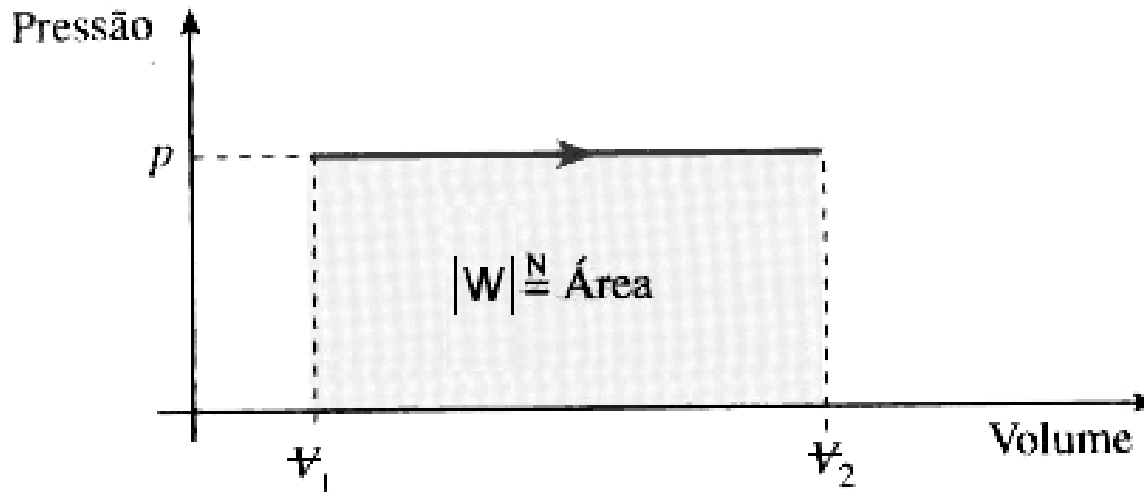
Uma nova consideração do diagrama $P \times V$, conduz a uma outra conclusão importante. É possível ir do estado 1 ao estado 2 por caminhos quase-estáticos muito diferentes, tais como A, B ou C. Como a área sob a curva representa o trabalho para cada processo é evidente que o trabalho envolvido em cada caso é uma função não somente dos estados iniciais e finais do processo, mas também, do caminho que se percorre ao ir de um estado a outro.



Trabalho num processo quase-estático

Por esta razão, o trabalho é chamado de função de linha, ou em linguagem matemática, ∂W é uma diferencial inexata, diferente das diferenciais exatas que dependem apenas do estado inicial e final ,como veremos é o caso da energia cuja diferencia é indicada como dE .

Processo quase-estático a pressão constante (isobárico).

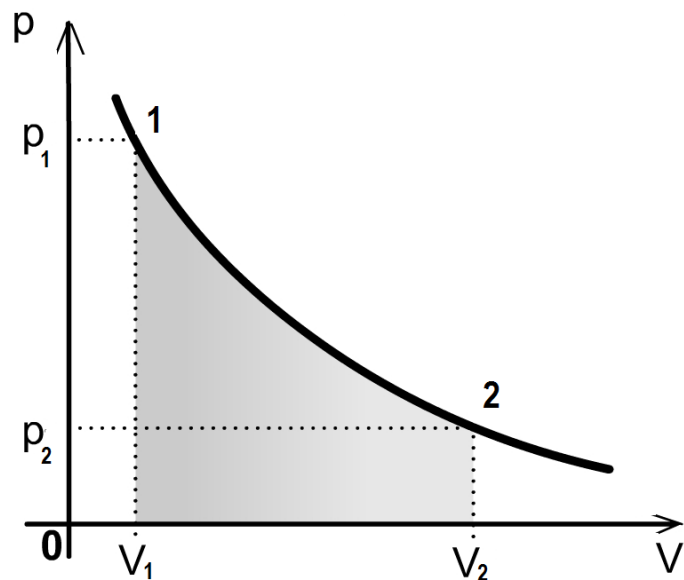


$$p = cte = p_1 = p_2$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_2}^{V_1} p dV = p(V_2 - V_1)$$

Processo a temperatura constante (isotérmico)

Considerando a expansão isotérmica $1 \rightarrow 2$



$$pV = cte = p_1V_1 = p_2V_2$$

$$pV = nRT$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{cte}{V} dV = p_1V_1 \ln(V_2/V_1)$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Processo politrópico.

$$pV^n = cte = p_1V_1^n = p_2V_2^n \quad \rightarrow \quad p = \frac{cte}{V^n}$$

Para calcularmos o trabalho envolvido numa transformação politrópica reversível de um gás perfeito, partimos (como não poderia deixar de ser) da definição de trabalho de expansão:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = cte \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = cte \left(\frac{1}{-n+1} \right) V^{-n+1} \Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$W = \frac{cte}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n})$$

$$W = \frac{1}{1-n} \left(p_2 V_2^{1-n} V_2^n - p_1 V_1^{1-n} V_1^n \right) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1}$$

Processo politrópico.

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - n} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}$$

Note-se que este resultado é válido para qualquer valor do expoente n , exceto $n = 1$. Para $n = 1$, tem-se;

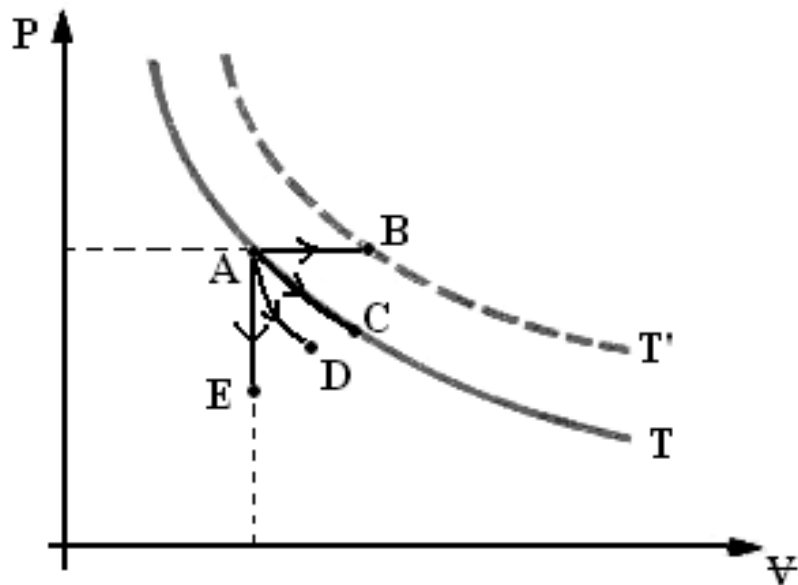
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{cte}{V} dV = P_1 V_1 \ln(V_2 / V_1)$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

O que corresponde a um processo isotérmico.

Processo politrónico.

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - n} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}$$



AB \Rightarrow Isobárico $\Rightarrow n = 0$

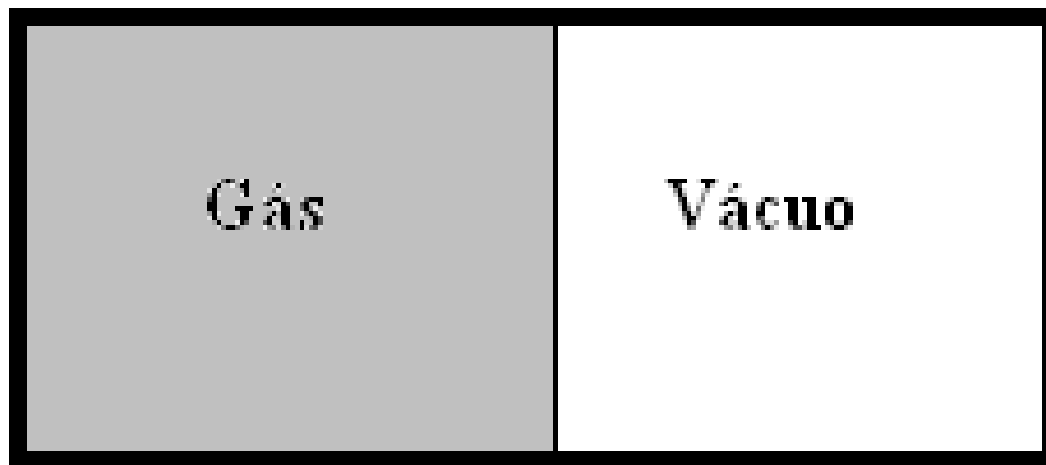
AC \Rightarrow Isotérmico $\Rightarrow n = 1$

AE \Rightarrow Isométrico $\Rightarrow n = \infty$

AD \Rightarrow Isoentrópico $\Rightarrow n = \frac{C_P}{C_V}$

Expansão Livre

Supondo que a membrana da figura rompa-se, permitindo que o gás expanda-se e preencha o volume com vácuo. Não há resistência a expansão do gás no contorno em movimento conforme ele preenche o volume. Portanto não há trabalho realizado, ainda que haja mudança no volume.



$$W = 0$$

Exemplo 14

Nitrogênio é comprimido dentro de um compressor alternativo. A pressão inicial é igual a 0,2 MPa ele ocupa um volume de 0,30 m³. Se a pressão final for de 6 Mpa e sabendo-se que o processo pode ser considerado como um processo politrópico de expoente $n = 1,2$. Qual é o trabalho trocado neste processo?

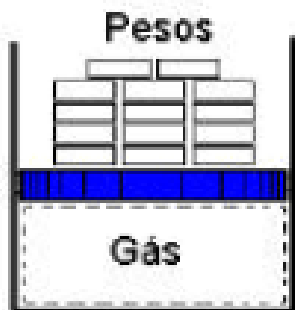
$$pV^n = cte = p_1V_1^n = p_2V_2^n$$

$$0,2 \cdot 0,30^{1,2} = 6 \cdot V_2^{1,2} \quad \rightarrow \quad V_2 = 0,0176 \text{ m}^3$$

$$W = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1 - n} = \frac{6000 \times 0,0176 - 200 \times 0,3}{1 - 1,2} = -228J$$

Exemplo 15

Considere como sistema o gás contido no cilindro mostrado na figura, provido de um êmbolo sobre o qual são colocados vários pesos pequenos. A pressão inicial é de 200 kPa e o volume inicial do gás é de 0,04 m³.



- a) Calcular o trabalho realizado pelo sistema durante esse processo se for colocado um bico de Bunsen embaixo do cilindro e deixa-se que o volume do gás aumente para 0,1 m³, enquanto a pressão permanece constante.

$$W_{12} = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p\Delta V = p(V_2 - V_1) = 200000 \times (0,1 - 0,04) = 12,0 \text{ kJ}$$

Exemplo 15

b) Considerando o mesmo sistema e as mesmas condições iniciais e finais, porém, ao mesmo tempo em que o bico de Bunsen está sob o cilindro e o êmbolo se levanta, removamos os pesos deste, de tal maneira que durante o processo a temperatura se mantém constante.

$$W = P_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 200000 \times 0,04 \times \ln \left(\frac{0,1}{0,04} \right) = 7,33 \text{ kJ}$$

Exemplo 15

c) Consideremos o mesmo sistema porém, durante a troca de calor removamos os pesos de tal maneira que a expressão, $\mathbf{PV}^{1,3} = \mathbf{constante}$, descreva a relação entre a pressão e o volume durante o processo. Novamente o volume final é $0,1 \text{ m}^3$. Calcular o trabalho envolvido.

$$p_1 V_1^{1,3} = p_2 V_2^{1,3}$$

$$200000 \times 0,04^{1,3} = p_2 \times 0,1^{1,3}$$

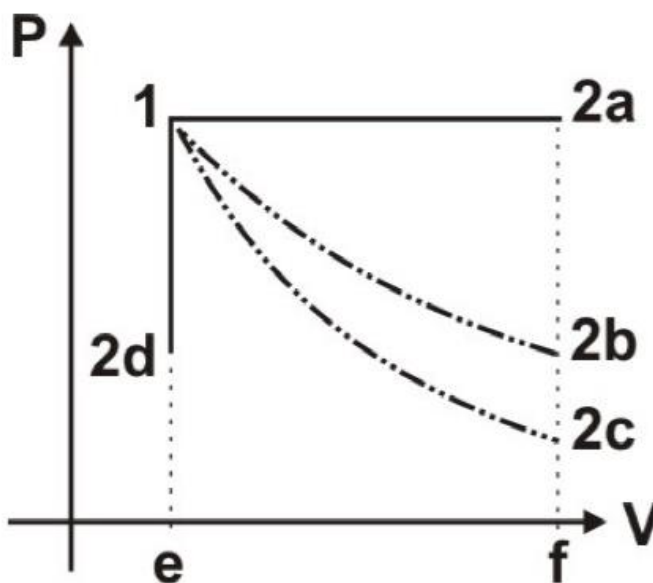
$$p_2 = 200000 \times \left(\frac{0,04}{0,10} \right)^{1,3} = 60,77 \text{ kPa}$$

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - n} = \frac{200000 \times 0,04 - 60773 \times 0,1}{1 - 1,3} = -6,41 \text{ kJ}$$

Exemplo 15

d) Consideremos o sistema e o estado inicial dado nos três primeiros exemplos, porém mantenhemos o êmbolo preso por meio de um pino, de modo que o volume permaneça constante. Além disso, façamos com que o calor seja transferido do sistema para o meio até que a pressão caia a 100 kPa. Calcular o trabalho.

Como $dW = P dV$, para um processo quase-estático, o trabalho é igual a zero porque, neste caso, não há variação do volume, isto é, $dV=0$.



Exemplo 16

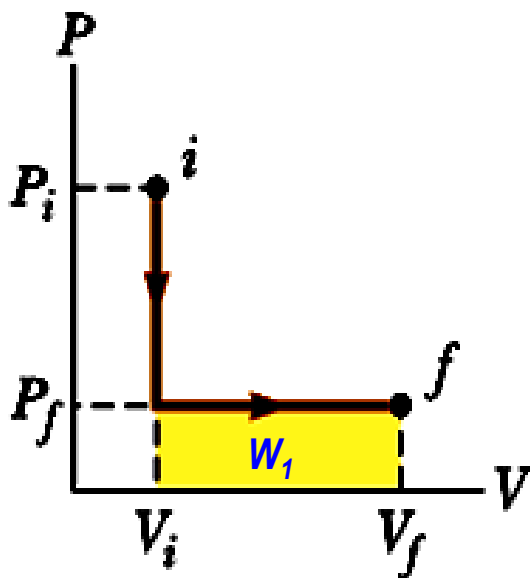
Um conjunto cilindro-pistão contém, inicialmente, $0,1 \text{ m}^3$ de um gás a 1 MPa e 500°C . O gás é então expandido num processo onde $pV = \text{constante}$. Admitindo que a pressão final seja igual a 100 kPa , determine o trabalho envolvido neste processo.

Solução: Como $PV = \text{constante}$, então é válido: $PV^n = \text{cte.}$ (politrópico) à $T = \text{cte.} \Rightarrow n = 1$

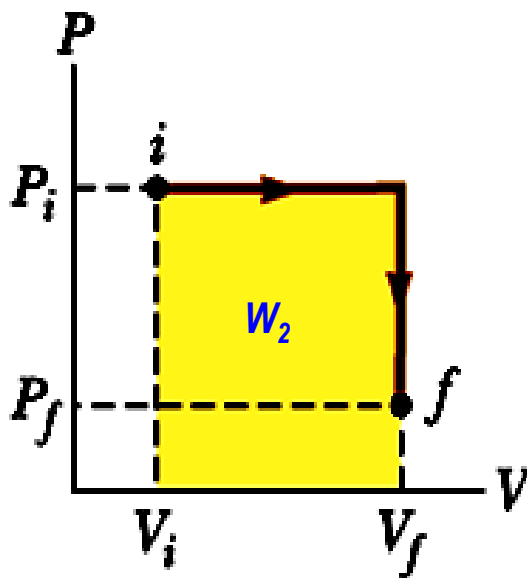
$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \rightarrow \quad V_2 = \frac{V_1 p_1}{p_2} = \frac{0,1 \cdot 1000}{100} = 1 \text{ m}^3$$

$$W = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 1000 \cdot 0,1 \ln \frac{1}{0,1} = 230,3 \text{ kJ}$$

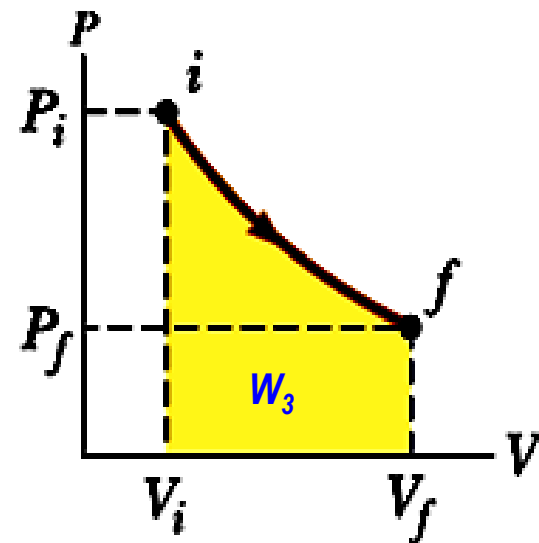
O trabalho realizado pelo gás depende da trajetória seguida entre os estados inicial e final



$$W_1 = P_f(V_f - V_i)$$



$$W_2 = P_i(V_f - V_i)$$



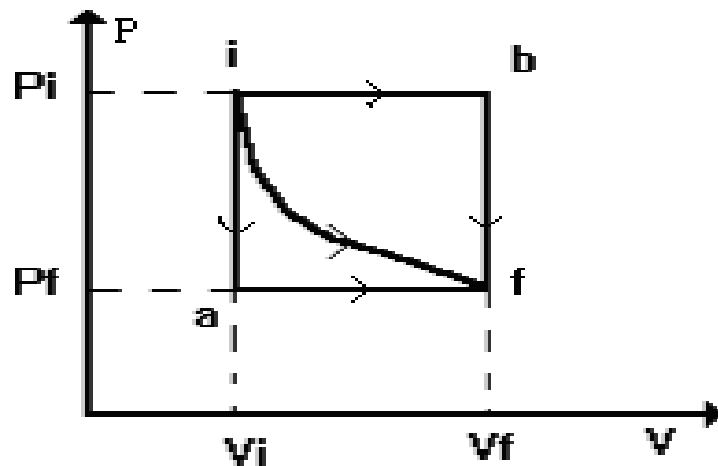
$$W_3 = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Para determinar o trabalho W_3 é preciso conhecer a função $P(V)$

$$W_1 < W_3 < W_2$$

Exemplo 17

O diagrama PV abaixo representa três possíveis processos pelos quais um gás pode ser expandido de um volume inicial V_i , a um volume final V_f .



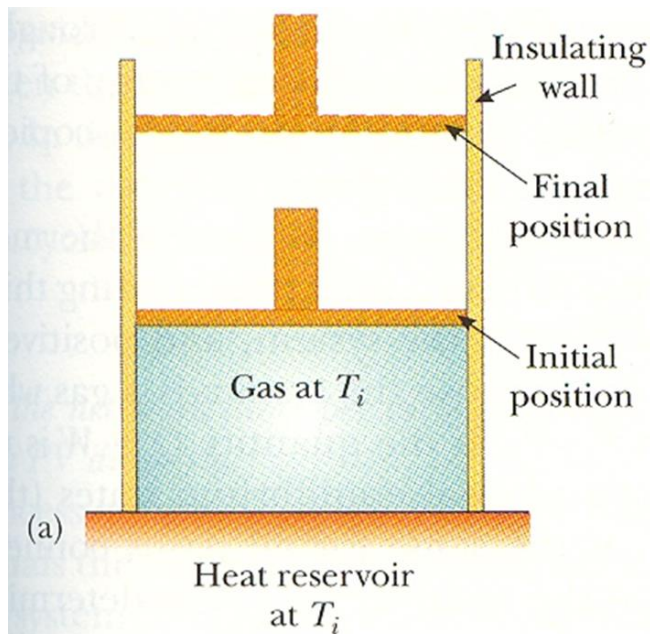
Podemos afirmar que o trabalho realizado pelo gás

- no processo ibf é menor do que no processo iaf.
- no processo ibf é igual ao no processo iaf.
- no processo if é maior do que no processo iaf.
- no processo if é maior do que no processo ibf.
- nos três processos, ibf, if e iaf é o mesmo.

• Calor em processos termodinâmicos

De maneira semelhante, também se descobre que a energia transferida na forma de calor para dentro ou para fora do gás depende do processo pelo qual é transferido

Comparemos dois processos onde o gás tem o mesmo V , T e P iniciais e é considerado ideal :



a) Um gás à temperatura T_i se expande lentamente absorvendo energia de um reservatório à mesma temperatura

A força no pistão é reduzida lentamente, de modo a manter a temperatura constante. Durante o processo, o gás realizou trabalho.

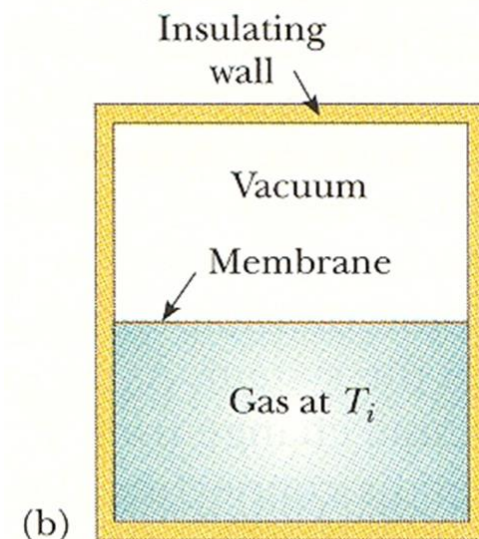
• Calor em processos termodinâmicos

b) Um gás expande rapidamente numa região onde se fez vácuo depois que uma membrana é rompida

Expansão Livre $\rightarrow W = 0$

A membrana é partida, de modo a permitir uma expansão rápida do gás.

O gás não realizou trabalho nem houve transferência de calor.



Primeiro Princípio da Termodinâmica

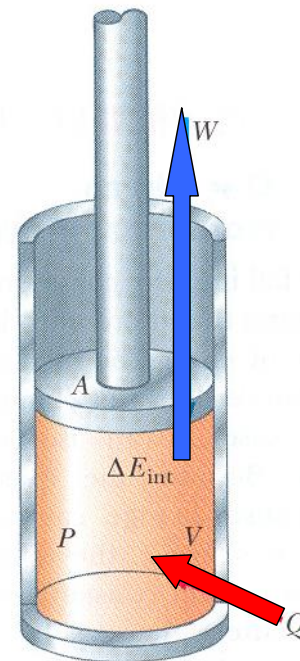
Caso especial do princípio da conservação de energia: a única variação na energia dum sistema é a variação na sua energia interna U , e os únicos mecanismos de transferência de energia são o calor Q e o trabalho W

Primeiro princípio da termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

Q é a energia transferida para o gás

W é o trabalho realizado pelo gás

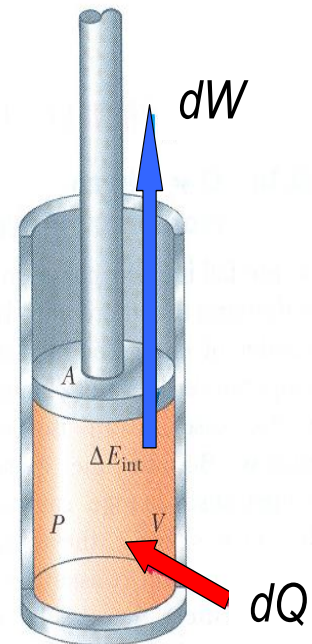


Significa que a variação da energia interna de um sistema, ΔU é igual à soma da energia transferida através da fronteira do sistema pelo calor e a energia transferida pelo trabalho

Primeiro Princípio da Termodinâmica

Quando um sistema é submetido a uma mudança infinitesimal em seu estado, tal que uma pequena quantidade de energia dQ transferida pelo calor e uma pequena quantidade de trabalho dW realizado pelo sistema, a energia interna também varia de uma quantidade pequena dU

$$dU = dQ - dW$$



Convenções de Sinais: Trabalho

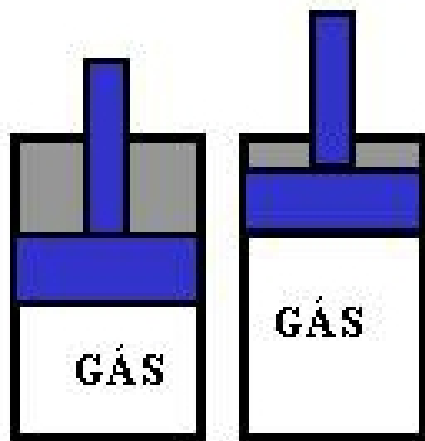
Em termodinâmica,

$W > 0$ → energia que sai do sistema

$W < 0$ → energia que entra no sistema

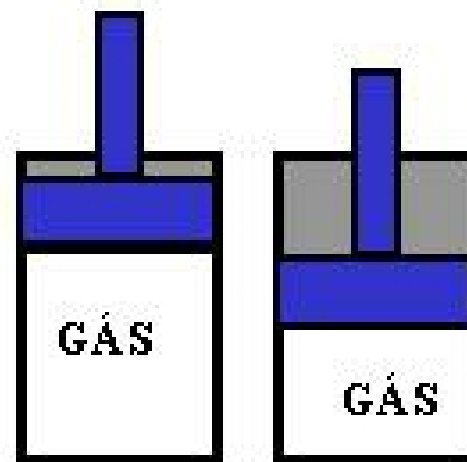
Expansão do gás

O trabalho realizado pelo gás
é positivo



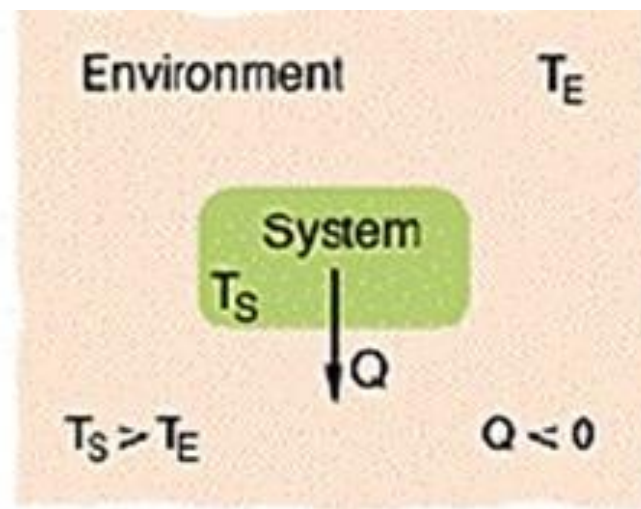
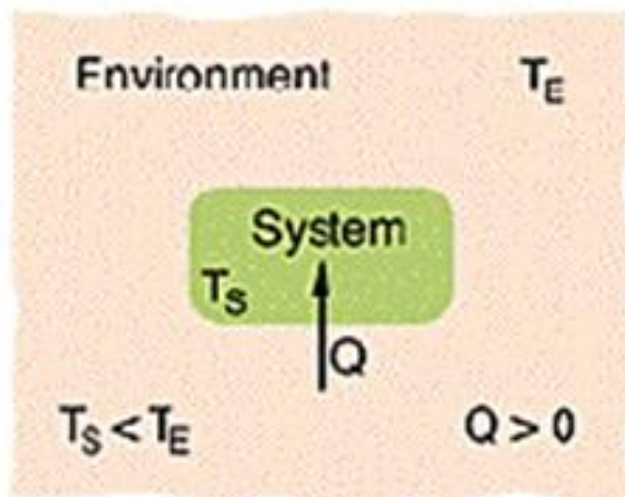
Compressão do gás

O trabalho realizado pelo gás
é negativo



Convenções de Sinais: Calor

Calor - Modo de transferência de energia resultante da diferença de temperatura entre dois sistemas (ou um sistema e a vizinhança):

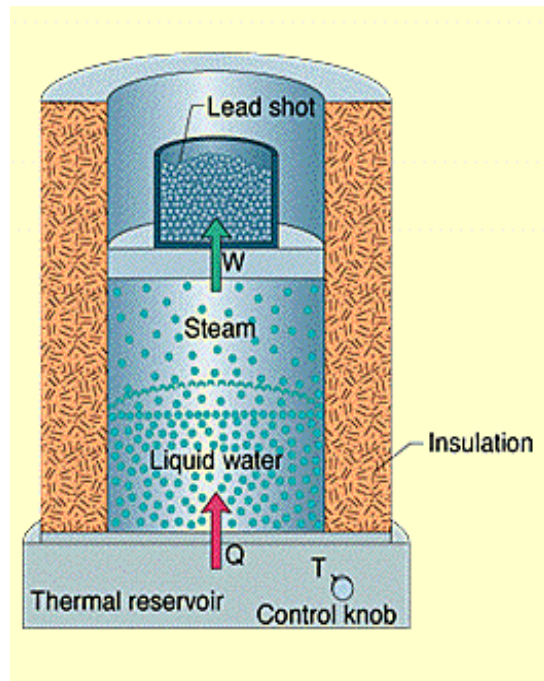


- $Q > 0$ → calor que entra no sistema
- $Q < 0$ → calor que sai do sistema

Exemplo 18

Deve-se converter 1 kg de água a 100 °C em vapor d'água na mesma temperatura à pressão atmosférica ($P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$). O volume da água varia de $1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ do líquido para $1671 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de gás. O calor de vaporização para essa pressão é $L_v = 2.256 \times 10^6 \text{ J/kg}$.

a) Qual o trabalho realizado pelo sistema?



$$w = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i)$$

$$w = 1,01 \cdot 10^5 (1,671 - 1,00 \cdot 10^{-3})$$

$$w = 1,69 \cdot 10^5 \text{ J} = 169 \text{ KJ}$$

Exemplo 18

b) Qual a variação da energia interna do sistema?

$$\Delta U = Q - W$$

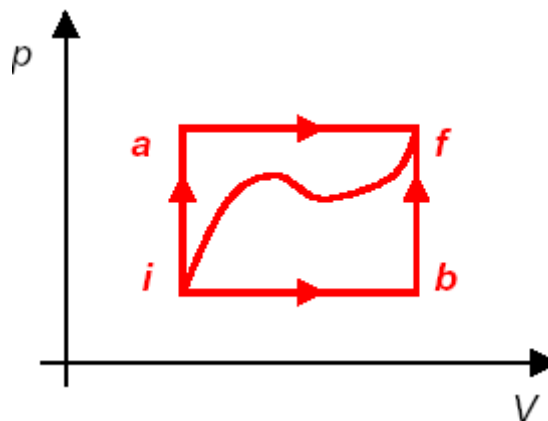
Sendo,

$$Q = mL_v = \left(2256 \text{ kJ}/\text{Kg}\right) (1,00\text{Kg}) = 2256\text{KJ}$$

$$\Delta U = Q - W = 2256\text{kJ} - 169\text{kJ} = 2290\text{kJ}$$

Exemplo 19

Quando um sistema é levado do estado i para o estado f ao longo da trajetória iaf na figura à seguir, $Q = 50\text{cal}$ e $W = 20\text{cal}$. Ao longo da trajetória ibf , $Q = 36\text{cal}$.



a) Qual o valor do trabalho ao longo da trajetória ibf ?

$$\Delta U_{if} = Q_{iaf} - W_{iaf} = 30\text{cal}$$

Mas por outro lado,

$$\Delta U = Q_{ibf} - W_{ibf} \rightarrow W_{ibf} = Q_{ibf} - \Delta U = 6\text{cal}$$

Exemplo 19

b) Se $W = -13\text{cal}$ para a trajetória de volta f_i , qual será Q para essa trajetória?

$$\Delta U_{if} = U_f - U_i \rightarrow \Delta U_{fi} = U_i - U_f$$

Assim,

$$\Delta U_{fi} = -\Delta U_{if} = -30\text{cal}$$

Logo,

$$Q_{fi} = \Delta U_{fi} + W_{fi} = -43\text{cal}$$

Aplicações do Primeiro Princípio da Termodinâmica

Processos termodinâmicos: adiabático, isométrico (ou isocórico), isotérmico e o cíclico

• Processo adiabático

Todas as superfícies do pistão são isolantes perfeitos, de maneira que a transferência de energia pelo calor não existe

$$Q = 0$$

Aplicando o primeiro princípio da termodinâmica

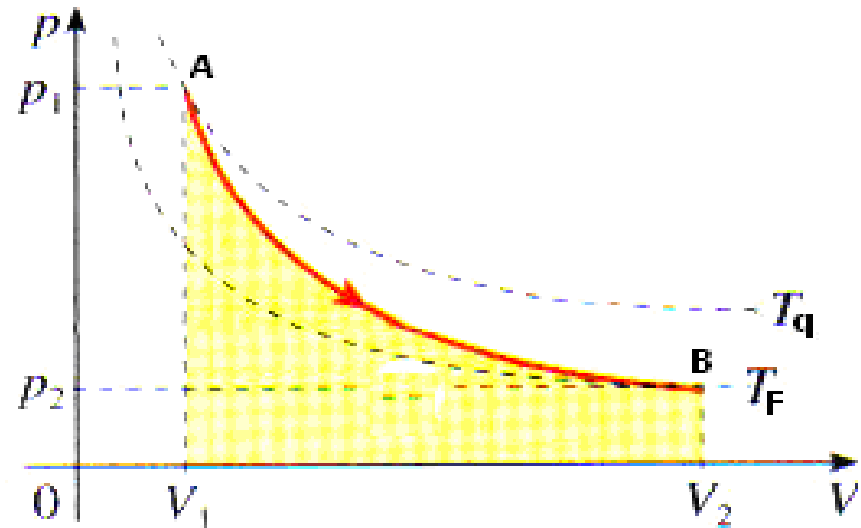
$$\Delta U = Q - W = 0 - W \quad \Rightarrow \quad \Delta U = -W$$



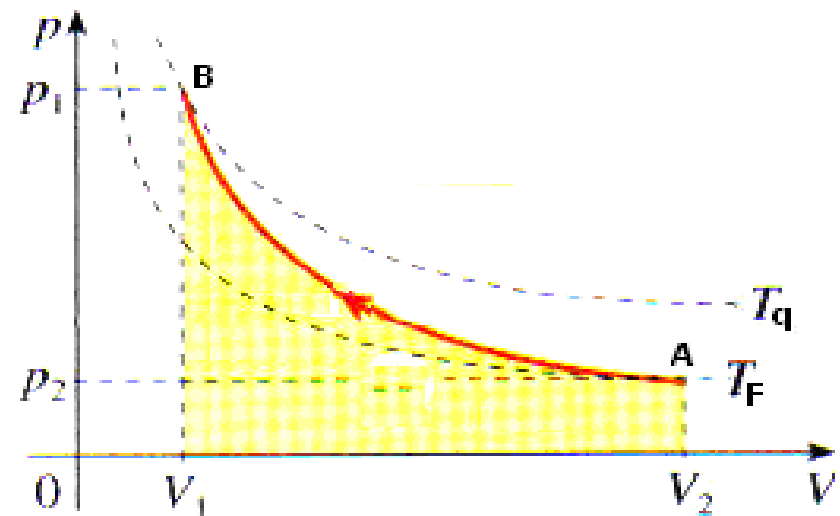
O trabalho realizado pelo gás é negativo, representando a transferência de energia para dentro do sistema, de maneira que a energia interna aumenta. E quando o gás se expande adiabaticamente, ΔU é negativo

Processo Adiabático

- **expansão adiabática:** a temperatura e a pressão diminuem.



- **compressão adiabática:** a temperatura e a pressão aumentam.

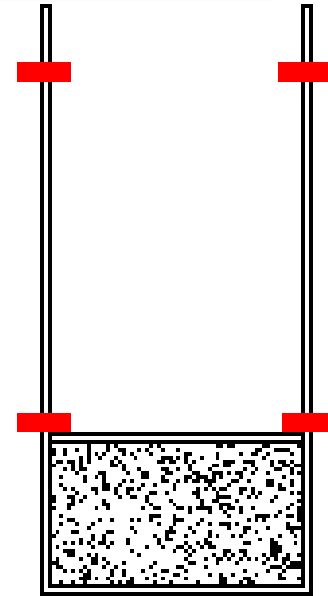
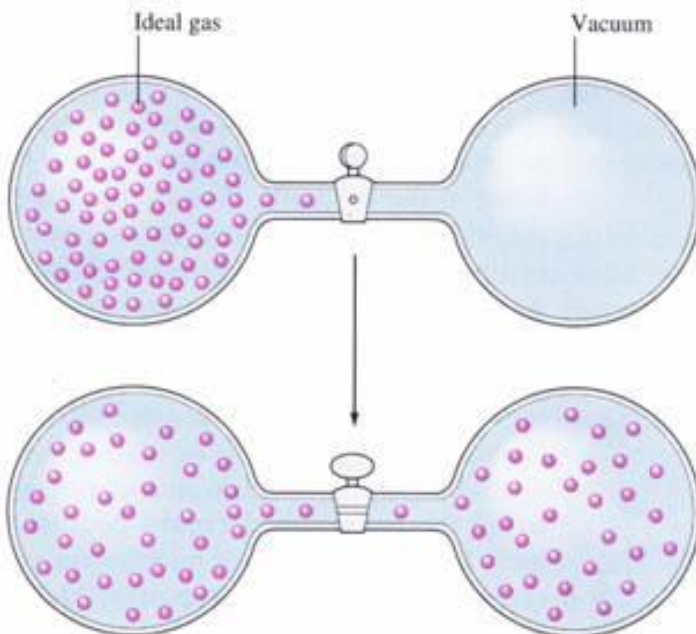


Expansão Livre

- **Expansão Livre**

A **expansão livre** é um processo adiabático único, em que nenhum trabalho é realizado sobre o gás. Como $Q=0$ e $W=0$ obtemos

$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad U_f - U_i = 0 \quad \Rightarrow \quad U_f = U_i$$

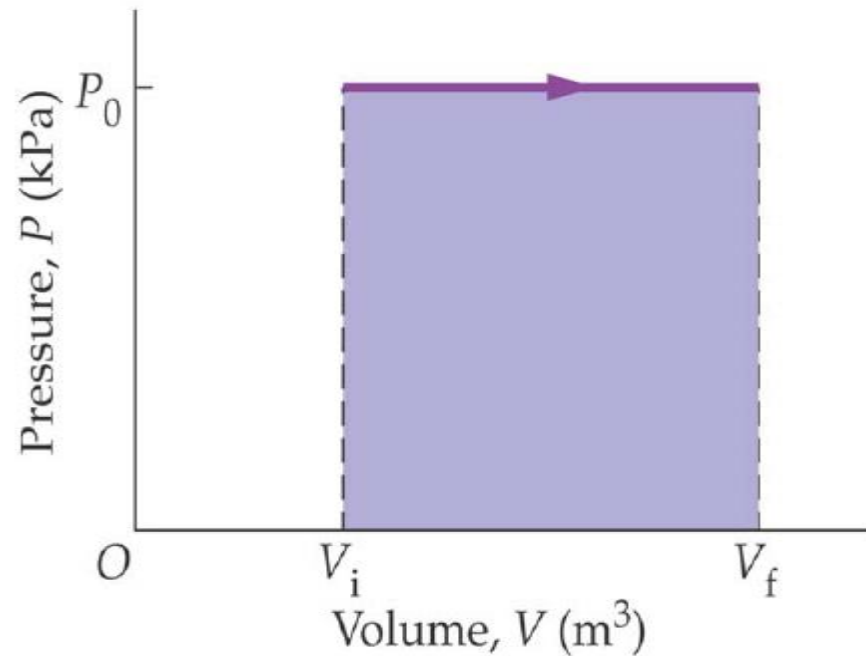


Não há variação na temperatura durante uma expansão livre adiabática

Processo isobárico

Processo que ocorre a uma pressão constante

$$W = P(V_f - V_i)$$



Aplicando o primeiro princípio da termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

Processo isométrico (ou isocórico)

No processo isométrico, o volume é constante e é criado segurando-se o pistão de maneira que ele não se mova.



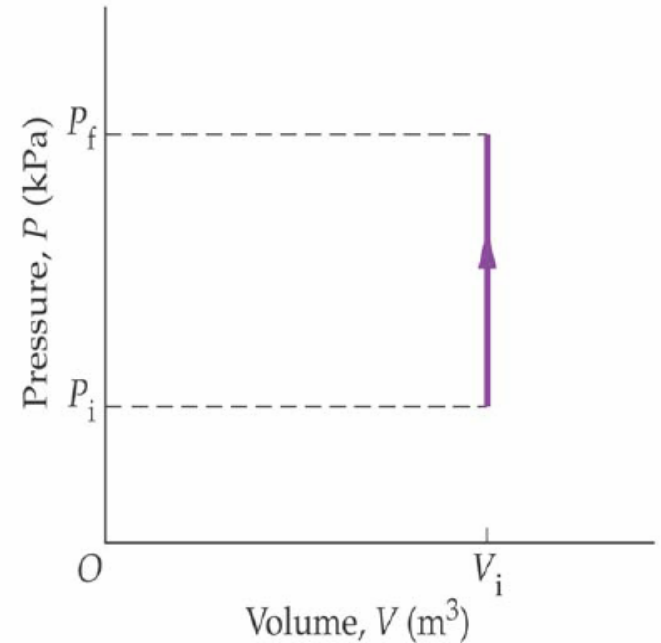
$$W=0$$

Aplicando o primeiro princípio da termodinâmica

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



$$\Delta U = Q$$



Toda a energia adicionada ao sistema por meio do calor, vai para o aumento da energia interna do sistema

Processo isotérmico

Num processo isotérmico a temperatura é constante $\rightarrow \Delta U = 0$

Aplicando o primeiro princípio da termodinâmica

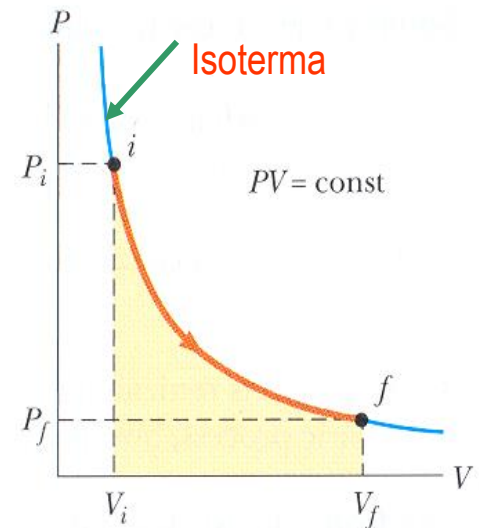
$$\Delta U = Q - W \Rightarrow 0 = Q - W \Rightarrow W = Q$$

A energia que entra no gás por meio do trabalho sai do gás por meio do calor, de modo que a energia interna permanece fixa

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = nRT \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} = nRT (\ln V_f - \ln V_i)$$

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$



Processo cíclico

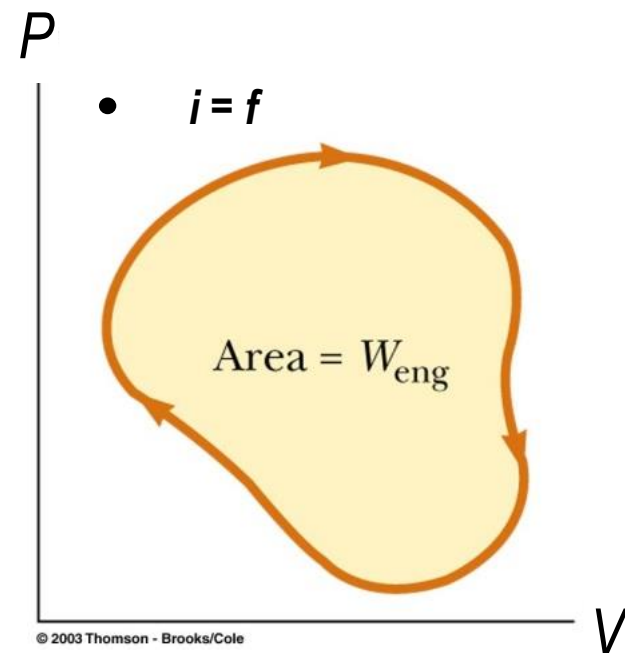
O sistema não isolado começa e termina no mesmo estado

$$U_f = U_i \quad \Rightarrow \quad \Delta U = 0$$

Aplicando o primeiro princípio da termodinâmica

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

$$\Rightarrow \quad Q = W$$



A energia adicionada ao sistema na forma de calor, deve ser igual ao trabalho realizado sobre o sistema durante o ciclo.

Os processos cíclicos são muito importantes na descrição das máquinas térmicas.

Exemplo 20

Um mol de um gás ideal, a 27 °C, se expande isotermicamente contra uma pressão externa constante igual a 1 atm, até duplicar o volume inicial. Calcular o calor necessário para manter constante a temperatura do gás, sabendo que a pressão final é de 1 atm.

Solução: Esse processo de expansão é irreversível, porém a 1º Lei vale tanto para processos reversíveis como irreversíveis.

$$\Delta U = Q - W$$

Exemplo 20

$$\Delta U = Q - W$$

$$T = cte \rightarrow U = cte \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = W$$

O trabalho corresponde a uma expansão sobre a pressão externa CTE. Temos que $V_f = 2V_i$

$$W = P_{ext}(V_f - V_i) = P_{ext}V_i$$

$$T = cte \rightarrow P \sim \frac{1}{V} \rightarrow V_f = 2V_i \rightarrow P_i = 2P_f = 2 \text{ atm}$$

$$PV = nRT \rightarrow V_i = \frac{nRT}{P_i} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082(\text{atm} \cdot \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \text{K}) \cdot 300\text{K}}{2 \text{ atm}} = 12,3 \text{ L}$$

$$W = P_{ext}V_i = 1 \text{ atm} \cdot 12,3 \text{ L} = 12,3 \text{ atm} \cdot \text{L} = 1,25 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$Q = W = 1,25 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Exemplo 20

OBS: O processo investigado foi uma expansão irreversível, uma vez que a pressão do gás e a pressão externa existia uma diferença finita. É interessante calcular o trabalho para uma expansão em um processo isotérmico reversível considerando o mesmo estado inicial e o mesmo estado final do processo isotérmico reversível. Nessas circunstâncias, a pressão externa não pode permanecer constante, mas é, a menos de um infinitésimo, sempre igual à pressão interna do gás. Neste caso,

$$W = nRT \ln \frac{P_i}{P_f} = 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) 300 \text{ K} \cdot \ln \frac{2P_f}{P_f} = 1,7 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$Q = W = 1,7 \cdot 10^3 \text{ J}$$

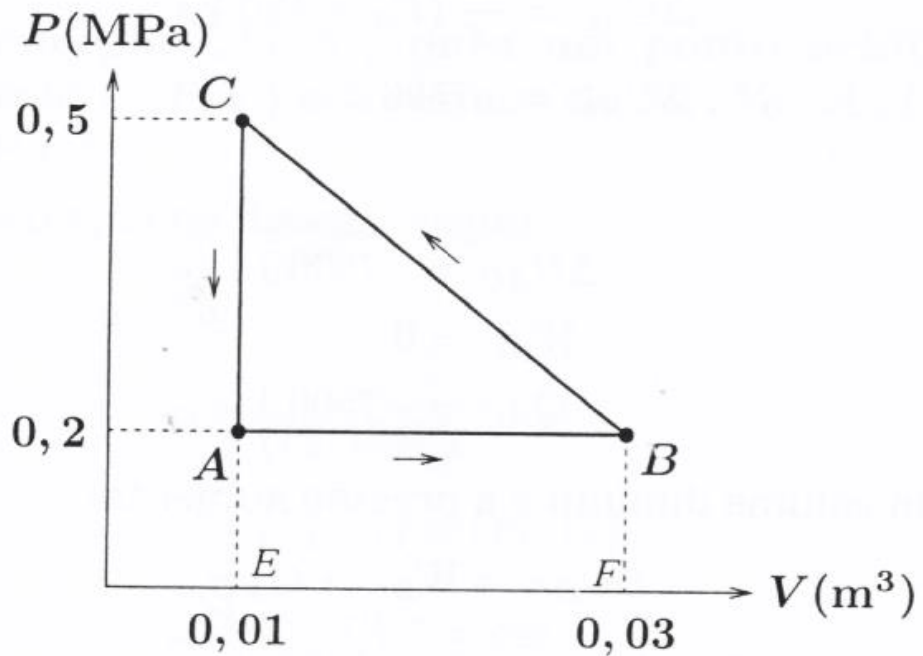
Exemplo 20

- O calor que se deve fornecer ao gás para manter a temperatura no processo isotérmico reversível é maior do que o fornecido para um processo irreversível, nas mesmas condições.
- O trabalho fornecido pelo sistema em uma expansão isotérmica reversível é **sempre maior** do que o trabalho fornecido pelo sistema em uma expansão isotérmica irreversível, considerando o mesmo estado inicial e o mesmo estado final.

Exemplo 21

Considere um sistema termodinâmico gasoso particular, com energia interna dada pela expressão $U = \frac{10}{4}PV + \text{constante}$.

O sistema está inicialmente num estado onde $P = 0,2 \text{ Mpa}$ e $V = 0,01 \text{ m}^3$. Este estado é representado pelo pontos **A** da figura. O sistema é levado através de um ciclo por meio de três processos ($A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ e $C \rightarrow A$) como mostra a figura. Calcule Q e W para cada um dos três processos.



Exemplo 21

Solução: retirando os dados, temos

$$P_A = 0,2 \text{ MPa} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \rightarrow V_A = 0,01 \text{ m}^3$$

$$P_B = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \rightarrow V_B = 0,03 \text{ m}^3$$

$$P_C = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \rightarrow V_C = 0,01 \text{ m}^3$$

Processo A \rightarrow B (isobárico: $P = \text{cte}$)

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB}$$

$$\Delta U_{AB} = \frac{10}{4} P \Delta V = \frac{10}{4} P_A (V_B - V_A) = 2,5 \cdot 2 \cdot 10^5 (0,03 - 0,01) = 10^4 \text{ J}$$

$$W_{AB} = P_A (V_B - V_A) = 2 \cdot 10^5 (0,03 - 0,01) = 4 \cdot 10^3 \text{ J}$$

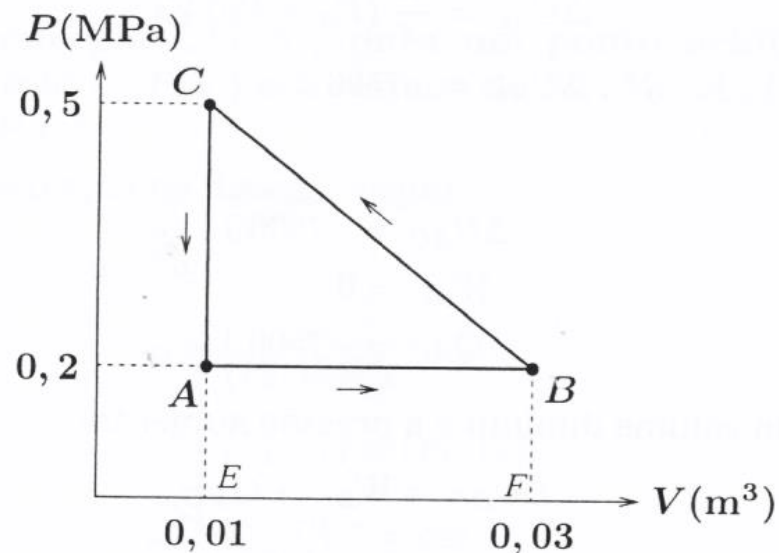
$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} + W_{AB} = 10^4 + 4 \cdot 10^3 = 1,4 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Exemplo 21

Processo C → A (isocórico: V = cte)

$$\Delta U_{CA} = Q_{CA} - W_{CA}$$

$$W_{CA} = 0$$



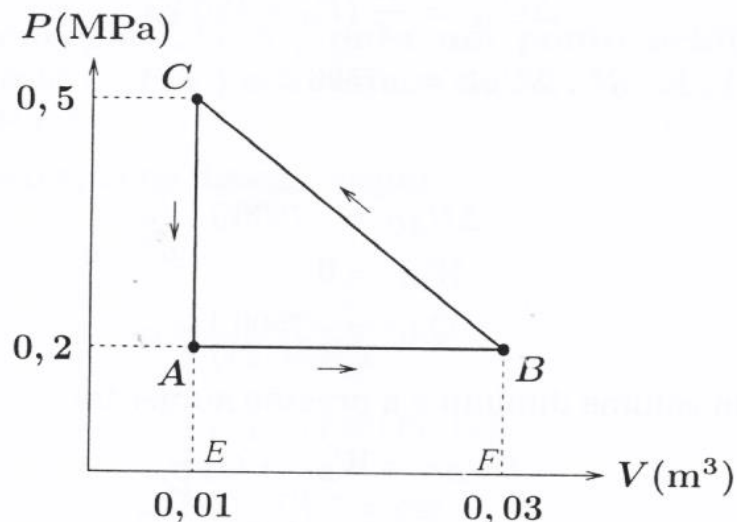
$$\Delta U_{CA} = \frac{10}{4} V_A (P_A - P_C) = 2,5 \cdot 0,01 \cdot (2 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5) = -7500J$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} + W_{CA} = -7500J$$

Exemplo 21

Processo B \rightarrow C (o volume diminui e a pressão aumenta)

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - W_{BC}$$



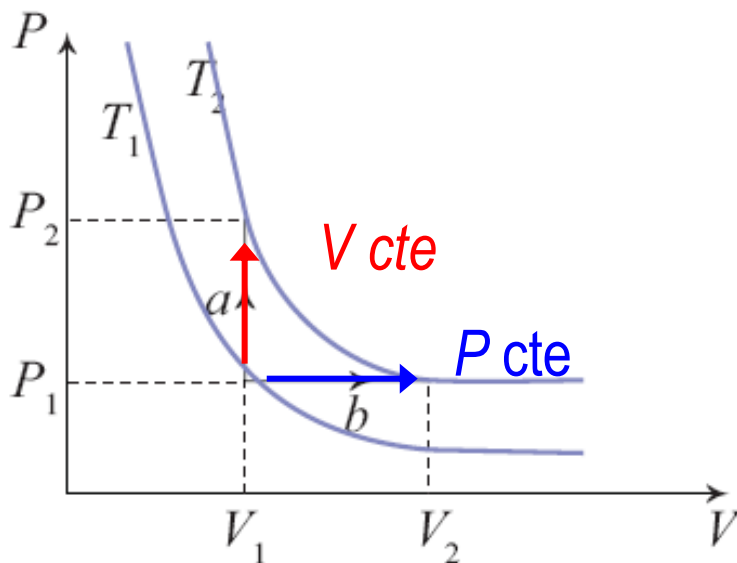
$$\Delta U_{ABCA} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0 \rightarrow \text{ciclo}$$

$$\Delta U_{BC} = -\Delta U_{AB} - \Delta U_{CA} = -10000 - (-7500) = -2500J$$

$$W_{BC} = A = \frac{(B + b)h}{2} = -\frac{(0,5 \cdot 10^6 + 0,2 \cdot 10^6)0,02}{2} = -7000J$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} + W_{BC} = -2500 + (-7000) = -9500 J$$

Calor Específico de Um Gás Ideal



Primeira lei:

$$dU = d'Q - d'W$$

$$dU = nC dT - P dV$$

$$dU_a = d'Q_V = nC_V dT$$

$$dU_b = d'Q_P - d'W = nC_P dT - P dV$$

Gás Ideal: U depende apenas da temperatura



$$dU_a = dU_b$$

Então:

$$C_P = C_V + R$$

Concorda para gases monoatômicos e diatômicos

Relação entre os calores específicos

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \rightarrow C_P > C_V, \text{ logo } \gamma \text{ é sempre maior que } 1.$$

Para um gás monoatômico, $C_V = \frac{3}{2}R$

$$C_P = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

Logo,

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1,67$$

Relação entre os calores específicos

Para um gás diatômico, $C_V = \frac{5}{2}R$

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

Logo,

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,4$$

Relação entre os calores específicos

Tipo de Gás	Gás	C_V (J/mol · K)	C_P (J/mol · K)	$C_P - C_V$ (J/mol · K)	$\gamma = C_P / C_V$
Monoatômico	He	12,47	20,78	8,31	1,67
	Ar	12,47	20,78	8,31	1,67
Diatômico	H ₂	20,42	28,74	8,32	1,41
	N ₂	20,76	29,07	8,31	1,40
	O ₂	20,85	29,17	8,31	1,40
	CO	20,85	29,16	8,31	1,40
Poliatômico	CO ₂	28,46	36,94	8,48	1,30
	SO ₂	31,39	40,37	8,98	1,29
	H ₂ S	25,95	34,60	8,65	1,33

OBS: em um gás ideal, a variação da energia interna em *qualquer tipo* de processo é dada por: $\Delta U = nC_v\Delta T$, independente de o volume ser ou não constante. Essa relação vale para outras substâncias (gases não ideais) *somente* em processos isocóricos.

Exemplo 22

Um quarto típico contém cerca de 2500 moles de ar. Calcule a variação da energia interna para essa quantidade de ar quando é resfriado de 23,9 °C até 11,6 °C mantendo-se a pressão constante igual a 1 atm. Considere o ar um gás ideal com $\gamma = 1,40$.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

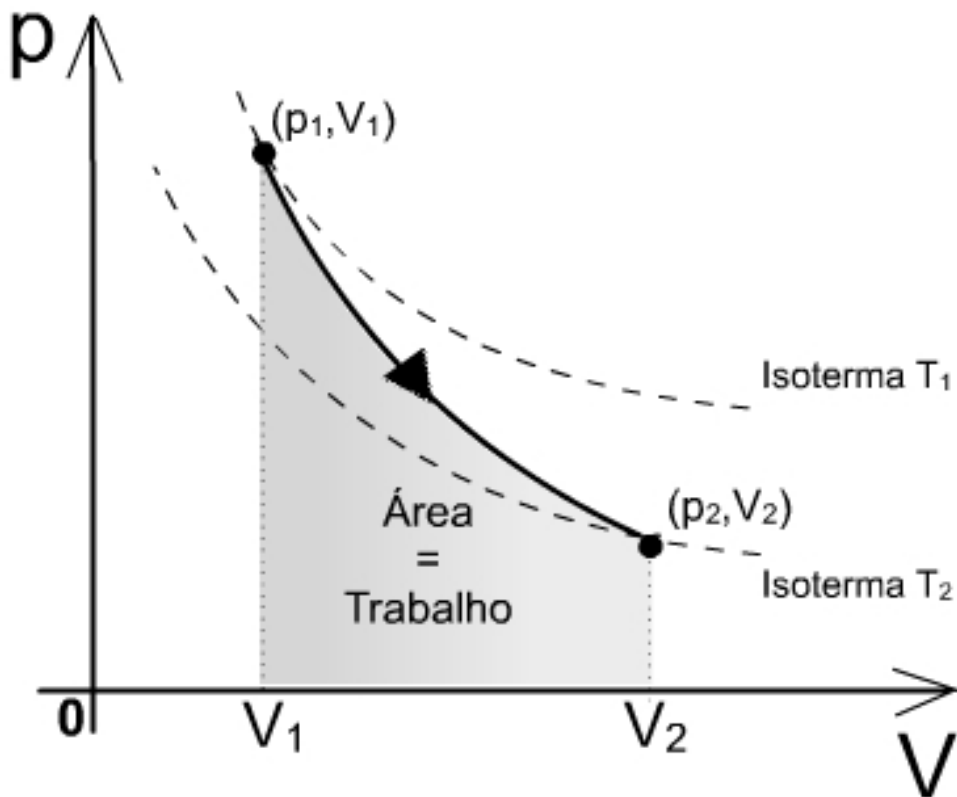
$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8,314 \frac{J}{molK}}{1,400 - 1} = \frac{20,79J}{molK}$$

$$\Delta U = nC_V\Delta T = 2500mol \cdot \frac{20,79J}{mol} \cdot (11,6^\circ C - 23,9^\circ C)$$

$$\Delta U = -6,39 \times 10^5 J$$

Processos adiabáticos no gás ideal

Pela primeira lei da termodinâmica, temos:



$$d'Q = 0$$
$$dU = -d'W$$

Processos adiabáticos no gás ideal

$$dU = -dW$$

$$dU = nC_V dT \quad \Rightarrow \quad \text{Para um gás ideal em qualquer processo com variação } dT.$$

$$nC_V dT = -PdV \rightarrow PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \gamma = \frac{C_P}{C_V} \rightarrow \frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \gamma - 1$$

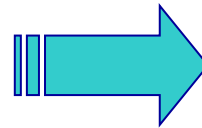
$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

Processos adiabáticos no gás ideal

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = cte$$

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = cte$$



$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = cte$$

$$TV^{\gamma-1} = cte$$

Processos adiabáticos no gás ideal

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$



$$T_2V_2^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}$$

$$PV = nRT \rightarrow T = \frac{PV}{nR}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \rightarrow \frac{PV}{nR} \cdot V^{\gamma-1} = \text{const} \rightarrow PV^\gamma = \text{const.}$$

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

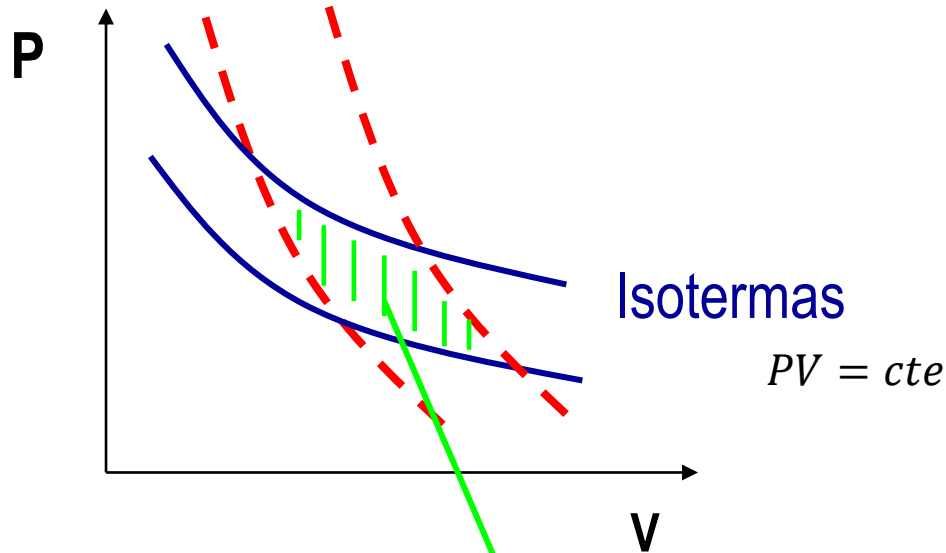


$$P_2V_2^\gamma = P_1V_1^\gamma = \text{const.}$$

Processos adiabáticos no gás ideal

Adiabáticas

$$PV^\gamma \rightarrow \gamma > 1$$



Isotermas

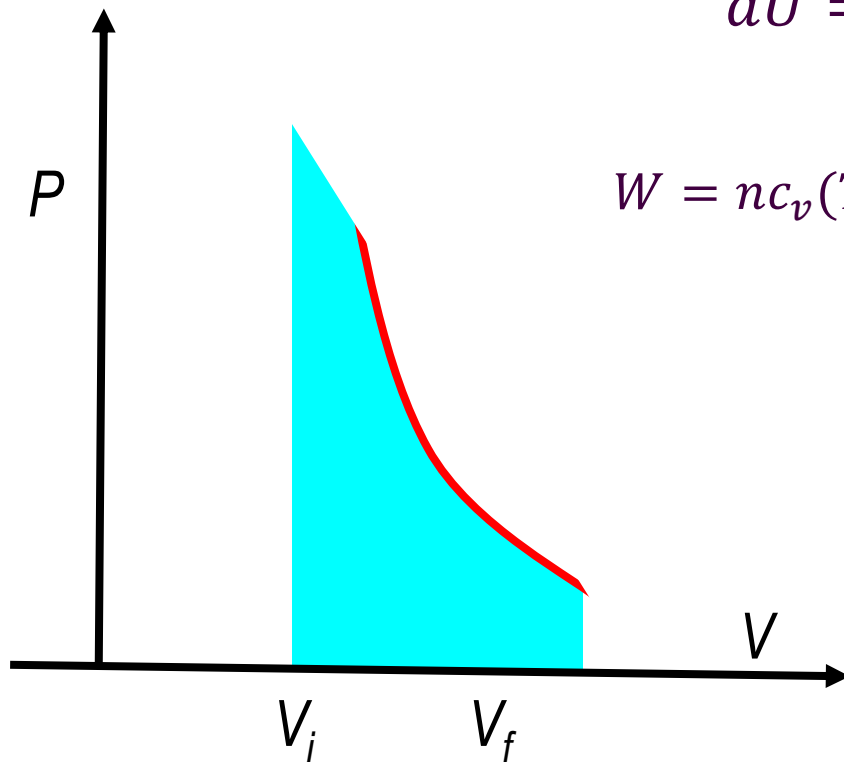
$$PV = cte$$

Curva adiabática sempre mais inclinada que curva isotérmica.

Ciclo de Carnot

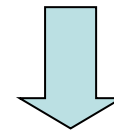
Processos adiabáticos no gás ideal

Trabalho realizado num processo adiabático



$$dU = -W \rightarrow nc_v dT = -W$$

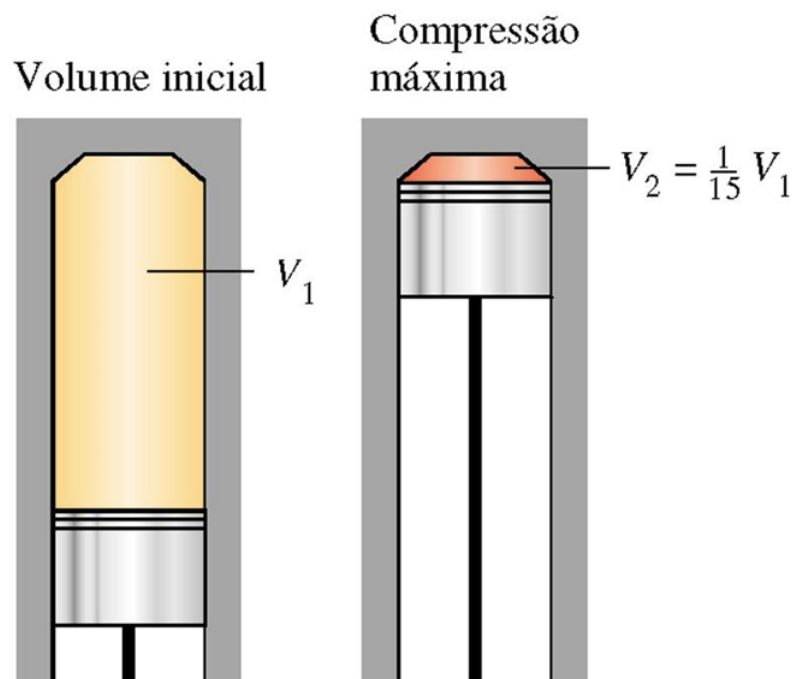
$$W = nc_v(T_1 - T_2) \rightarrow W = \frac{c_v}{R}(P_1V_1 - P_2V_2)$$



$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{(P_1V_1 - P_2V_2)}{\gamma - 1}$$

Exemplo 23

A razão de compressão de um motor diesel é de 15 para 1; isso significa que o ar é comprimido no interior do cilindro até um volume igual a $\frac{1}{15}$ do seu volume inicial. Sabendo que a pressão inicial é $1,01 \cdot 10^5$ Pa e que a temperatura inicial é 27°C , calcule a temperatura final e a pressão final depois da compressão. Considerar o ar um gás ideal diatômico com $\gamma = 1,40$.



Exemplo 23

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 300 \cdot (15)^{1,40-1} = 886 \text{ K} = 613 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = (1,01 \cdot 10^5)(15)^{1,40} = 44,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 44 \text{ atm}$$

OBS: Se a compressão fosse isotérmica, a pressão final seria igual 15 atm, mas como a temperatura também aumenta durante um processo adiabático, a pressão final é muito maior. Quando o combustível é injetado no cilindro perto do final do processo de compressão, o combustível explode espontaneamente sem a necessidade de centelha produzida por uma vela de ignição.

Exemplo 24

No exemplo anterior, qual é o trabalho realizado pelo gás durante a compressão, sabendo que o volume inicial do cilindro é $1,0 \text{ L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$? Considere $C_V = 20,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e $\gamma = 1,40$.

Solução: como o processo é adiabático, $Q = 0$.

$$\Delta U = Q - W \rightarrow Q = 0 \rightarrow \Delta U = -W = -nC_V\Delta T = nC_V(T_i - T_F)$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{1,01 \cdot 10^5 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 300} = 0,0405 \text{ mol}$$

$$W = nC_V(T_1 - T_2) = 0,0405 \times 20,8 \times (300 - 886) = -494 \text{ J}$$

Exemplo 24

Podemos confirmar o resultado usando a equação do trabalho realizado por um gás ideal em um processo adiabático:

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{1,01 \cdot 10^5 \times 1,0 \cdot 10^{-3} - 44,8 \cdot 10^5 \times \frac{1}{15} \cdot 10^{-3}}{1,4 - 1}$$

$$W = -494 \text{ J}$$

Exemplo 25

Numa transformação adiabática reversível, 20 g de um gás ideal evoluem de um estado em que a temperatura vale $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ para outro em que a temperatura vale $327\text{ }^{\circ}\text{C}$. Qual o trabalho realizado nessa transformação, em joules?

Use:

$$1\text{ cal} = 4,2\text{ J}$$

$$C_v = \text{calor específico em volume constante} = 1,6 \cdot 10^{-3}\text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$$

$$C_p = \text{calor específico em pressão constante} = 3,6 \cdot 10^{-3}\text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$$

Exemplo 25

$$W = Q_p - Q_v \text{ (relação de Mayer)}$$

$$W = m \cdot c_p \cdot \Delta T - m c_v \cdot \Delta T$$

$$W = 20 \times (3,6 \cdot 10^{-3}) \times 250 - 20 \times 1,6 \cdot 10^{-3} \times 250$$

$$W = 20 \times 250 \times (3,6 \times 10^{-3} - 1,6 \times 10^{-3})$$

$$W = 20 \times 250 \times 2 \times 10^{-3}$$

$$W = 10000 \times 10^{-3}$$

$$W = 10 \text{ cal}$$

$$W = 42 \text{ J}$$