

CAPÍTULO 2: TERMODINÂMICA DE SISTEMAS GASOSOS

Neste capítulo será dada uma introdução ao estudo termodinâmico de sistemas gasosos, visando aplicação de seus conceitos aos gases constituintes da atmosfera e também introduzir conceitos importantes da termodinâmica utilizados em várias disciplinas da agronomia. A Termodinâmica, no sentido geral da palavra, é a ciência da energia e de suas propriedades. Ela se relaciona com o estudo do calor, da temperatura e do trabalho mecânico. A Termodinâmica tem algumas qualidades que a distinguem de outros ramos da física:

- ela trata de processos e sistemas perceptíveis pelos nossos sentidos;
- ela não necessita de técnicas matemáticas sofisticadas;
- ela estuda sistemas macroscópicos e não é afetada por variações de conceitos microscópicos.

A linguagem da Termodinâmica é constituída por um vocabulário bastante reduzido, parte do qual devemos conhecer preliminarmente, ao mesmo tempo que vamos nos inteirando de seus “costumes”, isto é, do modo pelo qual a Termodinâmica encara os fenômenos que estuda. Assim, a Termodinâmica faz distinção entre o objeto de seu estudo e de tudo o mais que o cerca e que com ele tenha relações. O objeto de sua atenção é denominado *sistema* e tudo que o cerca, mantendo porém com ele relações que possam interferir em seu comportamento, é denominado de *meio*.

Uma vez escolhido e definido um sistema, a próxima etapa é descrevê-lo em termos de quantidades que sejam úteis na descrição de seu comportamento ou interações com o meio, ou ambos. Essas quantidades, usadas na descrição do *estado*, ou condições do sistema, são denominadas *coordenadas* do sistema.

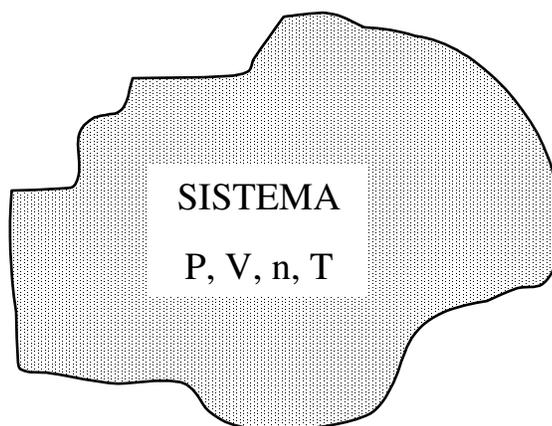


Figura 2.1 - Um sistema gasoso e seu meio

A escolha das coordenadas mais adequadas para a descrição de um dado sistema é escopo da experimentação. É a experiência que nos indicará quais as coordenadas necessárias e suficientes para uma descrição completa e adequada de um sistema. No caso de sistemas gasosos, a escolha mais comum é Pressão (P , Pa), Volume (V , m^3), Temperatura (T , K) e quantidade de matéria (n , mol).

As coordenadas que dependem da massa do sistema, isto é, da matéria nele contida, que por sua vez determina seu tamanho ou extensão, são chamadas de *variáveis extensivas*. Assim, o volume, sendo uma função da massa, é uma variável extensiva. Outros exemplos de variáveis extensivas são a energia interna e a entropia, que serão estudadas adiante. *Variáveis extensivas dependem da extensão do sistema*. Uma variável será *intensiva* quando seu valor for independente da massa do sistema. Como exemplo, podemos citar a pressão, a temperatura e a densidade. Para transformar uma variável extensiva em intensiva basta dividi-la pela massa do sistema ou então por qualquer grandeza proporcional à massa.

Assim, podemos transformar as duas variáveis extensivas *volume* (V) e massa (m) de um sistema na variável intensiva *volume específico* (v , $m^3 \text{ kg}^{-1}$) ou *massa específica* (ρ , kg m^{-3}) mediante as relações:

$$v = \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \quad (2.2)$$

A massa específica, também denominada *densidade*, e o volume específico são variáveis intensivas. Se dividirmos o volume do sistema pelo número

Capítulo 2: Termodinâmica de sistemas gasosos

de moles (n) nele contido, que é proporcional à sua massa, obtemos o volume molar v ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$):

$$v = \frac{V}{n} \quad (2.3)$$

Geralmente, utiliza-se o mesmo símbolo v para as definições 2.1 e 2.3; a distinção é feita pelas unidades: $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ou $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$.

2.1 A EQUAÇÃO UNIVERSAL DE GASES IDEAIS

Conceitua-se gás ideal como um gás *cuja moléculas não interagem e não ocupam espaço* no volume do recipiente que as contém. É claro que, na realidade, não existe um gás assim, pois sempre haverá alguma interação, por exemplo a já vista atração gravitacional, entre as suas moléculas. Além disso, as moléculas sempre ocuparão algum espaço, por menor que seja. No entanto, não é difícil entender que a interação será muito pequena quando a distância entre as moléculas for grande e que o volume ocupado será pequeno em relação ao volume do recipiente quando a molécula for uma molécula simples, composto por poucos átomos pequenos. Dessa forma, sabe-se que os gases compostos por átomos pequenos e com uma baixa densidade comportam-se praticamente como se fossem gases ideais. Esse é o caso para os gases da nossa atmosfera, como o N_2 , O_2 , H_2O e CO_2 , até pressões em torno de $20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (20 atm).

Uma relação essencial no estudo de sistemas gasosos é a *equação universal de gases ideais*, também simplesmente denominada de equação universal de gases. A equação descreve as inter-relações entre as coordenadas que descrevem o sistema, no caso a pressão, o volume, o número de moles e a temperatura de um sistema composto por um gás ideal. Em 1662, a relação entre pressão (P) e volume (V), à temperatura constante, num gás ideal, foi descrita por Boyle: o volume é inversamente proporcional à pressão (*Lei de Boyle*):

$$V \sim \frac{1}{P} \quad \text{ou} \quad P \sim \frac{1}{V}$$

Conseqüentemente, para um sistema fechado a temperatura constante que passa de um estado inicial com $P = P_1$ e $V = V_1$ e para um final $P = P_2$ e $V = V_2$ temos

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = PV = \text{constante} \quad (2.4)$$

A *Lei de Gay-Lussac*, enunciada em 1802, estabelece a relação entre o volume (V) e a temperatura absoluta (T), a pressão constante de um gás ideal:

$$V \sim T$$

Assim, para um sistema fechado a pressão constante que passa de um estado inicial com $T = T_1$ e $V = V_1$ e para um final $T = T_2$ e $V = V_2$ temos

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V}{T} = \text{constante} \quad (2.5)$$

Finalmente, a *Lei de Avogadro* de um gás ideal relacionou, em 1811, a relação entre o volume (V) e o número de moles (n), a pressão e temperatura constantes:

$$V \sim n$$

Combinando as três proporcionalidades obtemos:

$$V \sim \frac{nT}{P} \quad \text{ou} \quad pV \sim nT$$

Para passar desta proporcionalidade para uma igualdade, insere-se um *fator de proporção*, nesse caso chamado de *constante universal dos gases ideais* e indicado pela letra R :

$$pV = nRT \quad (2.6)$$

A expressão 2.6 é a equação universal dos gases ideais. É de fácil verificação que a unidade de R é $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ou $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e o seu valor foi experimentalmente determinado em $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Como a equação 2.6 relaciona coordenadas importantes de sistemas gasosos, ela é utilizada com grande frequência nos estudos termodinâmicos desses sistemas.

Exemplo de aplicação:

- Qual é o volume ocupado por 1 mol de gás atmosférico quando a pressão é 10^5 Pa e a temperatura 27°C ?

Resposta: $n = 1 \text{ mol}$; $T = 300 \text{ K}$; $P = 10^5 \text{ Pa}$; $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 300}{10^5} = 0,025 \text{ m}^3 = 25 \text{ litros}$$

- Considerando o ar atmosférico composto por 80% de N_2 e 20% de O_2 , qual é a densidade do ar nessas mesmas condições?

Resposta: $\rho_{ar} = \frac{m_{ar}}{V_{ar}}$

O volume de 1 mol de ar foi calculado acima. Basta saber a massa de 1 mol de ar. Um mol de ar é composto por 0,8 mol de N_2 (massa: $0,8 \cdot 0,028 = 0,0224 \text{ kg}$) e 0,2 mol de O_2 (massa: $0,2 \cdot 0,032 = 0,0064 \text{ kg}$). Massa total: $0,0224 + 0,0064 = 0,0288 \text{ kg}$. Portanto:

$$\rho_{ar} = \frac{0,0288 \text{ kg}}{0,025 \text{ m}^3} = 1,15 \text{ kg m}^{-3}$$

e seu volume específico é

$$v_{ar} = \frac{0,025 \text{ m}^3}{0,0288 \text{ kg}} = 0,87 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

2.2 TRABALHO TERMODINÂMICO

Quando um gás se expande contra uma pressão externa do meio, ele gasta energia na forma de *trabalho* para realizar a expansão. Nesse caso, o sistema perde energia e, pela lei de conservação de energia, o meio ganha a mesma quantia. Ao contrário, quando um gás é comprimido por uma pressão externa, o meio perde energia e o sistema ganha. A fim de ilustrar esse fatos, consideremos que nosso sistema seja um gás no interior de um cilindro munido de um pistão móvel de massa m_p e área A_p , sem atrito, exercendo pressão sobre o gás (figura 2.2). Consideremos, também, por facilidade, que no espaço acima do pistão seja feito vácuo, pelo que ele é mantido em equilíbrio por seu próprio peso e pelo peso de um certo número de pequenas esferas de massa total M , no caso do estado 1 (situação da esquerda) da figura 2.2. Como pressão é força dividida por área, e a força gravitacional (peso) é a massa multiplicada pela aceleração da gravidade, temos que a pressão do gás nesse estado 1 é igual a

$$P_1 = \frac{(M + m_p) \cdot g}{A_p} \quad (2.7)$$

Pela equação universal dos gases (2.6), o volume correspondente, V_1 , será igual a

$$V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P_1} \quad (2.8)$$

Se retirarmos, nessa situação, todas as bolinhas de sobre o pistão, a pressão externa $P_e = P_1$ é drasticamente reduzida ao valor $P_e = P_2$ e a pressão interna P_i , torna-se bem maior do que P_e (estado intermediário da figura 2.2). O pistão é empurrado para cima rapidamente, expandindo o gás até que P_e e P_i se equilibrem novamente no valor mais baixo de pressão $P_2 = P_e = P_i$, como no estado 2 (situação da direita) da figura 2.2. Considerando que mantemos a temperatura constante ao longo da expansão (ou seja, realizamos o processo isotermicamente), temos que

$$P_2 = \frac{m_p \cdot g}{A_p} \quad (2.9)$$

ou

$$V_2 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P_2}$$

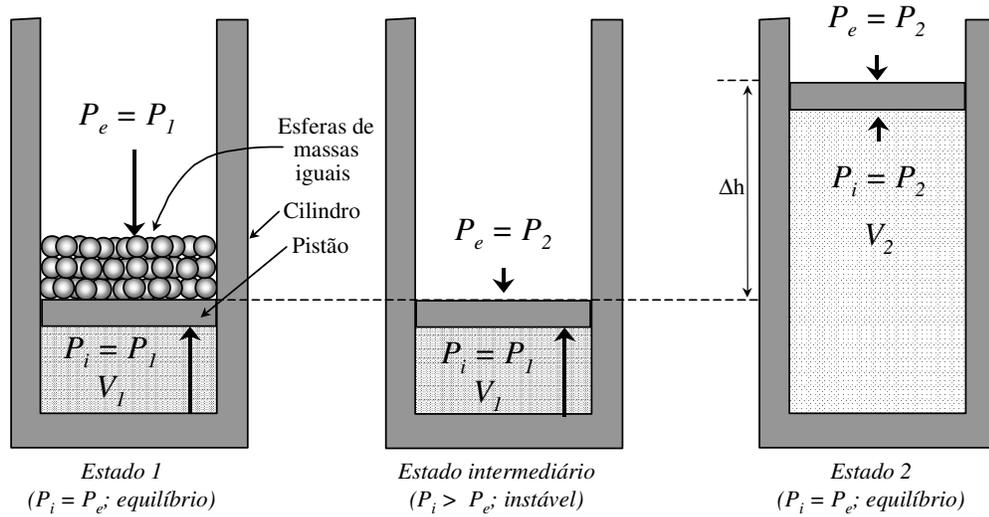


Figura 2.2 - Expansão isotérmica de um sistema gasoso

Nesse caso, *trabalho* (W , J) é realizado pelo gás sobre o pistão cuja energia potencial gravitacional aumenta entre o estado 1 e 2. Dessa forma:

$$W = F_g \cdot \Delta h = m_p \cdot g \cdot \Delta h \quad (2.10)$$

É evidente que durante essa expansão a *pressão externa* (P_{ex} , Pa) foi sempre igual a P_2 , pelo que deduzimos da equação 2.9 que:

$$P_2 \cdot A_p = P_{ex} \cdot A_p = m_p \cdot g \quad (2.11)$$

Substituindo a equação 2.11 na 2.10 temos:

$$W = P_{ex} \cdot A_p \cdot \Delta h \quad (2.12)$$

Como A_p multiplicado por Δh nada mais é que a variação do volume entre o estado 1 e 2 (ΔV), reescrevemos a equação 2.12 como

$$W = P_{ex} \cdot \Delta V$$

Numa expansão, ΔV será positivo e o sistema perde energia para o meio. Numa compressão, ΔV será negativo e o sistema ganha energia do meio. A fim de convencionar o *sinal do trabalho*, definimos que, para uma expansão contra uma pressão externa maior do que 0, o trabalho é negativo (o sistema perde energia), e para uma compressão ele é positivo (o sistema ganha energia). Assim, acrescentamos à equação o sinal negativo:

$$W = -P_{ex} \cdot \Delta V \quad (2.13)$$

É claro que a equação 2.13 pode ser aplicada apenas para situações em que a pressão externa se mantém constante ao longo do processo.

2.3 O DIAGRAMA PRESSÃO-VOLUME (PV)

Um gráfico que tem na sua abscissa a coordenada *volume* e na ordenada a coordenada *pressão externa* é chamado *diagrama pressão-volume* ou, simplesmente, *diagrama PV*. A figura 2.3 mostra um diagrama PV para a expansão do gás discutida anteriormente:

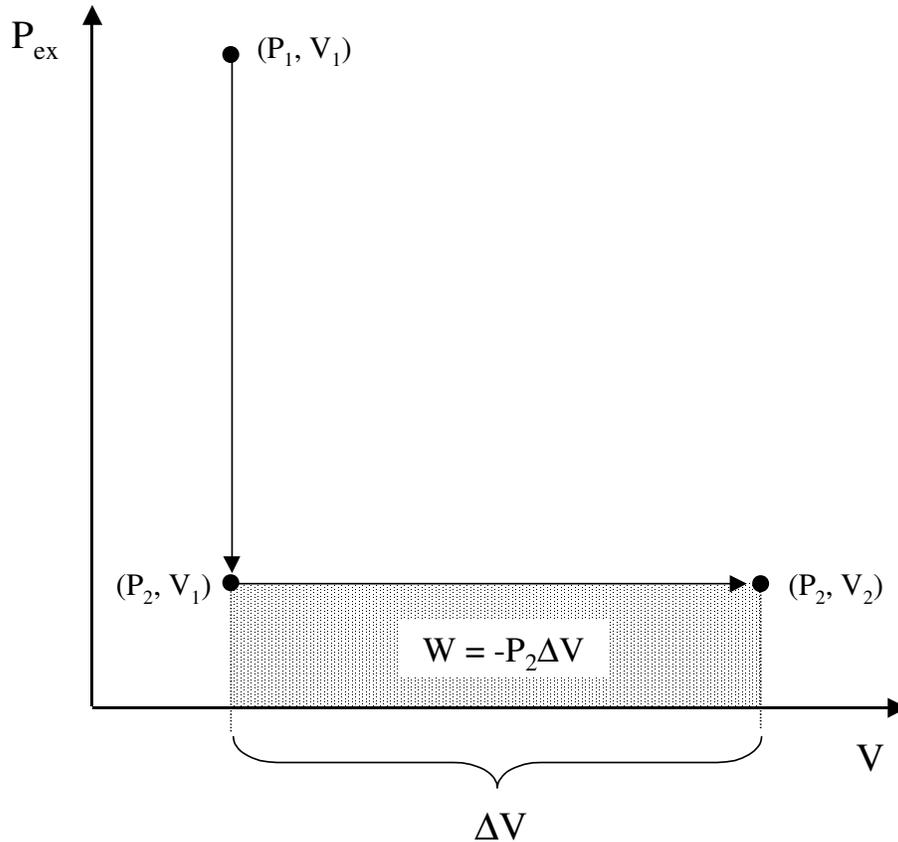


Figura 2.3 - Diagrama PV para a expansão

A primeira coordenada, (P_1, V_1) , refere-se ao estado 1, com pressão alta e volume pequeno. Quando foram retiradas as bolinhas de massa M , instantaneamente a pressão externa diminuiu. Essa situação é representada pela coordenada (P_2, V_1) . Note que, nessa situação, como o volume do sistema ainda não mudou, a pressão *interna* permanece P_1 , enquanto que a pressão *externa*, que é a representada no diagrama PV, reduziu de P_1 para P_2 . Daí a instabilidade da situação (P_2, V_1) em que, devido à diferença entre pressão interna e externa, ocorrerá a expansão, até o gás atinja o volume V_2 para que a sua pressão interna se iguale a P_2 , na coordenada (P_2, V_2) que corresponde ao estado 2 da figura 2.2

O *trabalho* realizado durante o processo pode ser visualizado no diagrama PV como a área abaixo da linha que representa o processo de expansão, entre (P_2, V_1) e (P_2, V_2) . Essa área, nesse caso uma área retangular, é igual ao produto

entre P_2 e $V_2 - V_1 = \Delta V$ e representa, de acordo com a equação 2.13, o trabalho, desconsiderando seu sinal.

O processo de expansão representado na figura 2.3 é, claramente, um *processo irreversível*. Entendemos por um processo irreversível um processo que não se realiza pelo mesmo “caminho” em dois sentidos. Isso não quer dizer que não se pode, com o gás no estado 2 (P_2, V_2), voltar ao estado 1 (P_1, V_1). Apenas significa que não é possível comprimir o gás ao estado (P_1, V_1) pelo mesmo caminho da expansão. A *irreversibilidade diz respeito ao caminho, não aos pontos*. Para entendermos melhor isso, analisemos, na figura 2.3, o caminho da expansão de (P_2, V_1) a (P_2, V_2). Esse processo ocorreu espontaneamente, devido à diferença de pressão interna e externa. Se quisermos reverter o processo pelo mesmo caminho, deveríamos imaginar uma “compressão espontânea” de (P_2, V_2) a (P_2, V_1), à baixa pressão externa P_2 contra uma pressão interna que aumentaria com a redução do volume. É óbvio que seria impossível um processo assim ocorrer e, dessa forma, o caminho (P_2, V_1) a (P_2, V_2) é irreversível. Como procederíamos, então, para voltar ao estado (P_1, V_1)? Deveríamos aumentar a pressão externa e, em consequência, o gás seria comprimido, como mostra a seqüência de estados na figura 2.4. Note que o estado intermediário do processo de compressão é diferente do do processo de expansão (figura 2.2), evidenciando a diferença de caminho e, assim, a irreversibilidade.

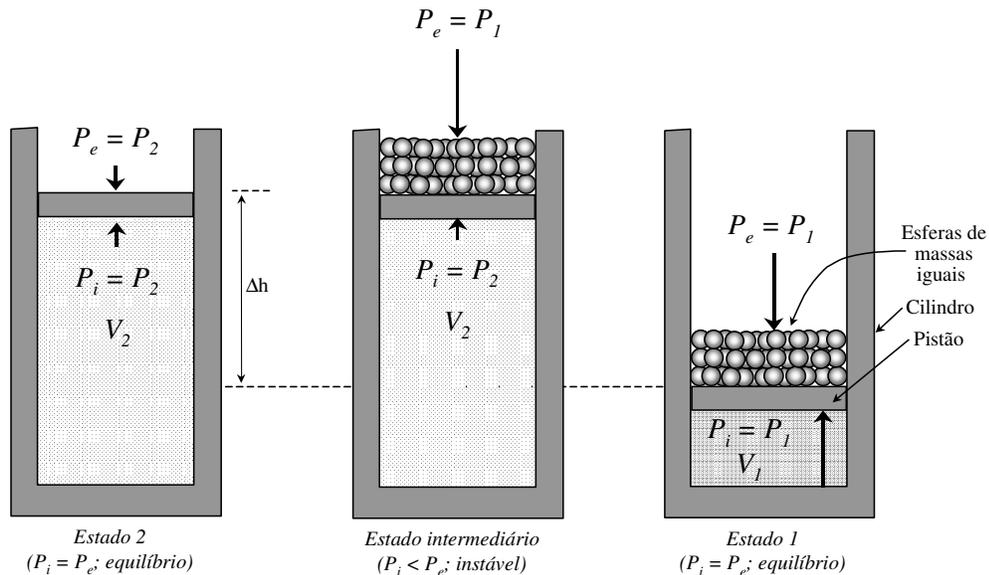


Figura 2.4 - Compressão isotérmica de um sistema gasoso

O diagrama PV da compressão (figura 2.5) mostra o aumento da pressão pela linha (P_2, V_2) a (P_1, V_2), seguido pela compressão entre (P_1, V_2) e (P_1, V_1). Como, ao longo da compressão, a pressão externa tem o valor de P_1 , o trabalho calculado pela equação 2.13 será, em termos absolutos, maior do que na expansão, que ocorreu contra a pressão externa P_2 , como fica também evidente quando se comparam as figuras 2.3 e 2.5.

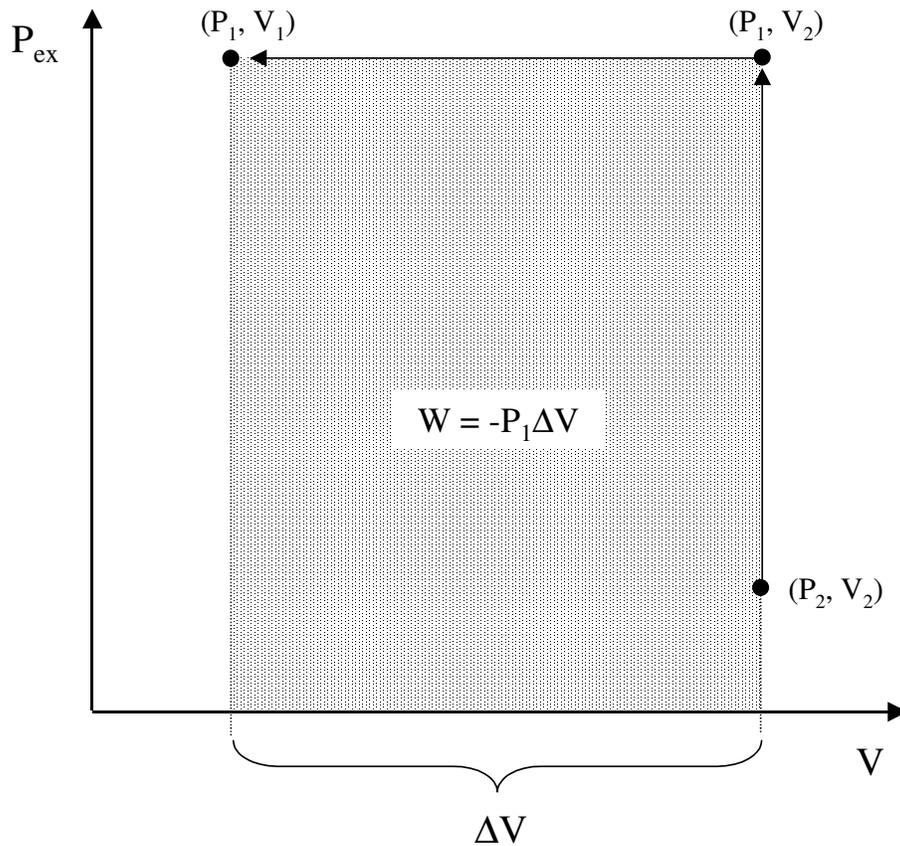


Figura 2.5 - Diagrama PV para a compressão

Se, ao invés de retirar (ou colocar) todas as bolinhas de uma vez só, realizarmos o processo de expansão (ou compressão) em duas etapas, isto é, retirando (ou colocando) inicialmente metade das bolinhas e, após o equilíbrio intermediário ($P_3 = P_e = P_i$), retirando (ou colocando) a outra metade e esperando o equilíbrio final, o diagrama PV seria diferente. Na figura 2.6a mostra-se o diagrama PV para a redução (ou aumento) da pressão externa em uma vez só, como discutido acima. A figura 2.6b mostra o diagrama PV resultante do processo realizado em duas etapas. Note que os caminhos da expansão e compressão se tornam mais próximos entre si, em relação ao procedimento anterior de uma etapa única (figura 2.6a). O trabalho W dos processos em duas etapas torna-se a soma do trabalho de cada etapa.

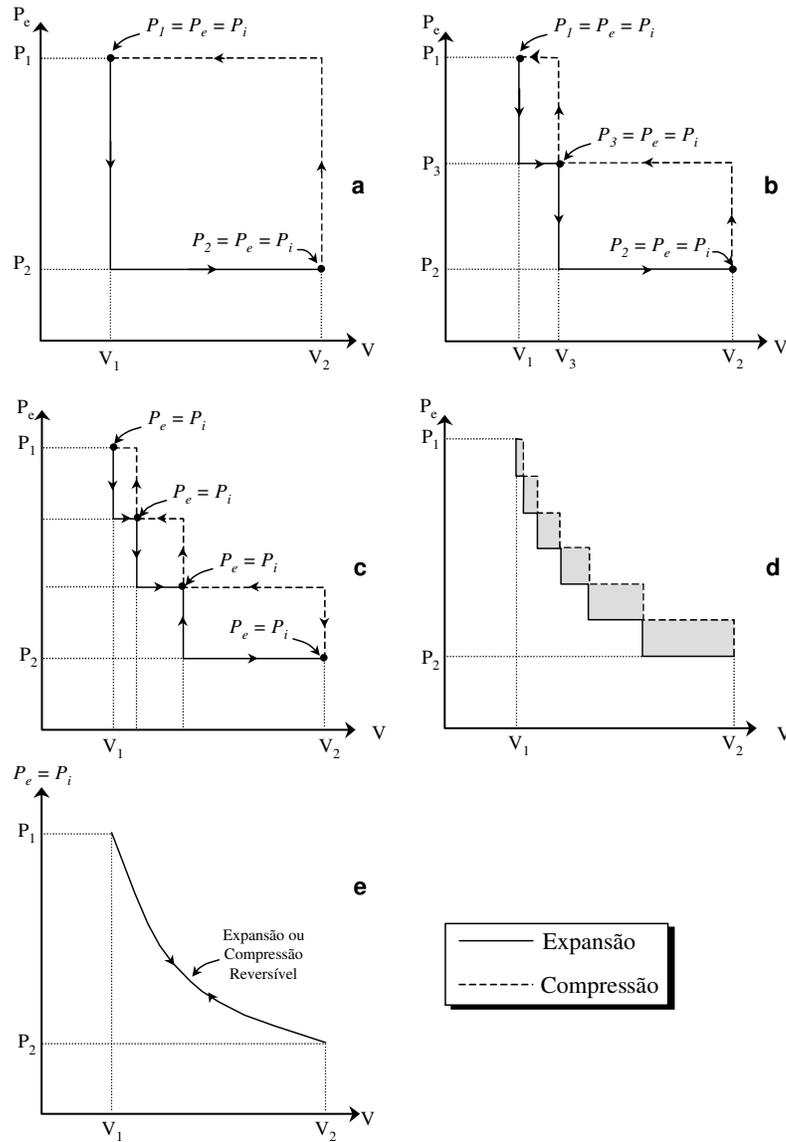


Figura 2.6 - Seqüência de situações mostrando diagramas PV de expansão e compressão de um gás ideal, desde o caso no qual o processo de transformação é extremamente rápido e irreversível (a) até o caso ideal no qual o processo de transformação é infinitamente lento e reversível (e), passando pelos estágios intermediários irreversíveis (b a d).

Se ao invés de duas etapas utilizarmos três, isto é, retirando (ou colocando) um terço das bolinhas na primeira, um terço na segunda e um terço na terceira, evidentemente, os processos vão se tornar mais lentos ainda e as linhas de compressão e expansão mais próximas entre si (figura 2.6c). Prosseguindo nesse raciocínio, isto é, aumentando o número de etapas, ou seja, retirando (ou colocando) cada vez menos bolinhas, os processos vão se tornando cada vez mais lentos e as

Capítulo 2: Termodinâmica de sistemas gasosos

linhas de expansão e compressão cada vez mais próximas entre si (figura 2.6d). O trabalho W dos processos continua sendo a soma do trabalho das etapas que compõem o processo:

$$W = -\sum_{i=1}^n P_{ex,i} \Delta V_i \quad (2.14)$$

Nessa equação, $P_{ex,i}$ é a pressão externa durante a etapa i , ΔV_i é a variação de volume durante a etapa i e n é o número de etapas.

Numa situação em que o número de etapas tende para o infinito (grande número de bolinhas de massas infinitamente pequenas retiradas ou colocadas uma a uma) as curvas de expansão e compressão praticamente se coincidem e, no limite, isto é, num tempo infinito, $P_i = P_e$ ao longo da transformação e as curvas se tornam, teoricamente, idênticas (figura 2.6e). Somente sob tais circunstâncias é que a expansão ou a compressão isotérmicas do gás são reversíveis. Portanto, para se aproximar de um processo reversível, a transformação tem que se dar infinitamente devagar através de uma série de estados de equilíbrio.

É fácil perceber que *qualquer processo real é irreversível*, pois, um processo reversível levaria um tempo infinito para ser executado. Além disso, seria impossível reduzir a pressão externa por passos infinitamente pequenos, uma vez que a quantidade mínima de massa que poderíamos retirar por etapa do pistão seria a massa de uma molécula (ou de um átomo) do material que compõe as bolinhas.

2.4 TRABALHO DO PROCESSO REVERSÍVEL ISOTÉRMICO

Numa *transformação reversível*, no caso, expansão reversível isotérmica de um gás ideal, a pressão externa é sucessivamente reduzida de maneira que ela sempre se equilibra com a pressão interna e, então,

$$P_e = P_i = P = \frac{nRT}{V}$$

Nesse caso, o somatório da equação 2.14 se reduz para uma integral:

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (2.15)$$

2.5 ENERGIA TOTAL E ENERGIA INTERNA

Ao estudar, termodinamicamente, um sistema, seu meio e os processos aos quais estão sujeitos, frequentemente estamos interessados nas transferências de energia envolvidas. Na primeira aula já havíamos verificado que existem as energias cinética (E_c) e potencial (E_{pot}). Em estudos termodinâmicos, esses dois tipos, no entanto, normalmente assumem um papel menos importante por serem considerados constantes ao longo dos processos. Nesses estudos, um terceiro

tipo de energia, a *energia* interna (U), é a mais importante. A energia interna, como a energia potencial, pode ser subdividida em diferentes tipos, como, por exemplo, a *energia térmica*, a *energia nuclear* e a *energia química*. Dessa forma:

$$E_{tot} = E_c + E_{pot} + U \quad (2.16)$$

e como consideramos $\Delta E_c = 0$ e $\Delta E_{pot} = 0$ temos:

$$\Delta E_{tot} = \Delta U \quad (2.17)$$

$$U = E_{térmica} + E_{nuclear} + E_{química} + \dots \quad (2.18)$$

Nos assuntos abordados nesse capítulo consideramos que as energias nuclear e química serão constantes, ou seja, não haverá reações químicas ou nucleares. Em conseqüência, de acordo com as equações 2.17 e 2.18, temos:

$$\Delta E_{tot} = \Delta U = \Delta E_{térmica} \quad (2.19)$$

As variações na energia interna resultarão em variações da energia térmica e da temperatura, e vice versa, conforme visto anteriormente.

2.6 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Na aula anterior vimos que um sistema perde energia ao meio quando se expande e ganha energia do meio quando é comprimido. Chamamos essa forma de transferência de energia *Trabalho* (W). Durante as primeiras aulas do semestre aprendemos que um corpo (sistema) pode emitir e/ou absorver radiação eletromagnética. Esse tipo de transferência de energia é chamado de *Calor* (Q). *Calor e trabalho são os dois tipos de transferência de energia entre o sistema e o meio*. Existem, além da radiação eletromagnética, mais duas formas de calor: a *condução* e a *convecção*. Enquanto a transferência por radiação eletromagnética pode ocorrer pelo vácuo, a condução depende da presença de matéria, pois é realizada pela transferência de energia de molécula para molécula. A convecção é a transferência de energia por fluxo de matéria: uma quantidade de matéria do sistema, com a sua energia interna, se transfere para o meio. Essa última forma de transferência de energia é apenas possível em um sistema aberto de fluidos.

2.7 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A primeira lei da termodinâmica nada mais é do que uma interpretação termodinâmica do princípio de conservação de energia: a soma do calor e do trabalho definirá a variação da energia interna do sistema:

$$\Delta U = Q + W \quad (2.20)$$

Combinando a equação 2.20 com a 2.13, que define o trabalho:

$$W = -P_{ex} \cdot \Delta V$$

obtem-se

$$\Delta U = Q - P_{ex} \Delta V \quad (2.21)$$

2.8 O PROCESSO ISOBÁRICO E ENTALPIA

Uma grande gama de processos ao nosso redor ocorre sem limitação de volume e, portanto, a pressão durante esses processos se mantém constante, igual à pressão atmosférica. Esse tipo de processo, no qual a pressão não varia, é chamado *processo isobárico*. Verificamos, para esses processos, a partir da equação 2.21, que:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_p - P_{ex} \Delta V \Rightarrow \\ U_2 - U_1 &= Q_p - P_{ex} (V_2 - V_1) \Rightarrow \\ U_2 - U_1 &= Q_p - P_{ex} V_2 + P_{ex} V_1 \Rightarrow \\ Q_p &= (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1) \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde Q_p é o calor do processo isobárico. A quantidade $U + PV$ que aparece na equação 2.22 é denominada em termodinâmica de *entalpia* (H), isto é, define-se, na termodinâmica, uma função chamada *entalpia* como a soma da energia interna e o produto de pressão e volume:

$$H = U + PV \quad (2.23)$$

Combinando a equação 2.22 com a 2.23 temos, para um processo isobárico:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.24)$$

Em palavras: o calor de um processo isobárico é igual à variação da entalpia. Daí a razão de ter-se definido a entalpia conforme a equação 2.23. Entendemos agora porque utilizamos, na química, tabelas com a entalpia de combustão, de formação, de ionização, de hidratação etc. É porque esses processos ocorrem, normalmente, a pressão constante e os valores da entalpia indicam, portanto, o calor liberado, ou consumido, pelo processo.

Em resumo temos que, para um processo isobárico ($\Delta P = 0$):

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_p + W = Q_p - P \Delta V \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta PV = Q_p - P \Delta V + P \Delta V = Q_p \end{aligned}$$

2.9 O PROCESSO ISOCÓRICO (OU ISOVOLUMÉTRICO)

Alguns processos, principalmente aqueles que se realizam dentro de recipientes rígidos, ocorrem sem que haja alteração de volume. Um processo assim é chamado *processo isocórico ou isovolumétrico*. Para um processo isocórico, como $\Delta V = 0$, a equação 2.20 simplifica para:

$$\Delta U = Q_v \quad (2.25)$$

onde Q_v é o calor do processo isocórico. Como não há trabalho envolvido ($\Delta V = 0$), a variação da energia interna é igual ao calor.

Em resumo temos que, para um processo isocórico:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_v + W = Q_v - P\Delta V = Q_v \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta PV = Q_v + V\Delta P \end{aligned}$$

2.10 CAPACIDADE CALÓRICA E CALOR ESPECÍFICO

Definimos uma grandeza extensiva chamada *capacidade calórica* (C , J K^{-1}) como sendo o calor por unidade de variação da temperatura de um sistema:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (2.26)$$

Em outras palavras, a capacidade calórica indica quanto calor será necessário para elevar a temperatura de um sistema de um grau Celsius ou Kelvin. Podemos transformar a capacidade calórica numa grandeza intensiva, dividindo seu valor ou pelo volume, ou pela massa ou pelo número de moles do sistema. Nesse caso, a grandeza é chamada de *calor específico* a base de volume (\bar{c} , $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$), a base de massa (\bar{c} , $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$) ou a base molar (\bar{c} , $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$):

$$\bar{c} = \frac{C}{V} \quad \text{ou} \quad \bar{c} = \frac{C}{m} \quad \text{ou} \quad \bar{c} = \frac{C}{n} \quad (2.27)$$

No item anterior verificamos que o calor para um processo isobárico (equação 2.24) é diferente do de um processo isocórico (equação 2.25). Dessa forma, a capacidade calórica e o calor específico também serão diferentes, em função do tipo de processo. Assim, a *capacidade calórica isocórica* (C_v , J K^{-1}) é igual a

$$C_v = \frac{Q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (2.28)$$

e a *capacidade calórica isobárica* (C_p , J K^{-1}) é igual a

$$C_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (2.29)$$

Da mesma forma que definimos \bar{c} em função de C (equação 2.27), definimos \bar{c}_v em função de C_v e \bar{c}_p em função de C_p .

2.11 A RELAÇÃO ENTRE \bar{c}_p E \bar{c}_v

É fácil entender que para sistemas gasosos \bar{c}_p será sempre maior que \bar{c}_v , pois, ao aquecer um gás isobaricamente o seu volume aumenta, resultando em

Capítulo 2: Termodinâmica de sistemas gasosos

perda de energia do sistema por trabalho. Assim, a mesma quantidade de calor resultará num ΔT menor e, conseqüentemente, um \bar{c} maior. No caso de um processo isocórico o trabalho será 0. Deduzimos, a seguir, uma relação quantitativa para essa diferença.

A partir da definição de entalpia (equação 2.23) verificamos que

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV \quad (2.30)$$

Das equações 2.28 e 2.29 segue que

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (2.31)$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (2.32)$$

e da equação universal de gases (equação 2.6):

$$\Delta PV = \Delta nRT = nR\Delta T \quad (2.33)$$

Substituindo as equações 2.31, 2.32 e 2.33 na 2.30 obtemos:

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + nR\Delta T \Rightarrow C_p = C_v + nR \quad (2.34)$$

Como o calor específico molar (\bar{c}) é a capacidade calórica (C) dividida pelo número de moles (n), podemos escrever a equação 2.34 como:

$$\bar{c}_p = \bar{c}_v + R \quad (2.35)$$

Verificamos que a diferença entre \bar{c}_v e \bar{c}_p é exatamente a constante universal de gases R , ou seja, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

O valor do calor específico de gases ideais pode ser deduzido teoricamente. Não detalhamos, aqui, essa dedução, mas apresentaremos apenas o resultado final:

para gases ideais monoatômicos: $\bar{c}_v = \frac{3}{2}R$ e, pela equação 2.20, $\bar{c}_p = \frac{5}{2}R$

para gases ideais diatômicos: $\bar{c}_v = \frac{5}{2}R$ e, pela equação 2.20, $\bar{c}_p = \frac{7}{2}R$

2.12 O PROCESSO ISOTÉRMICO

Um processo isotérmico é aquele em que não há variação de temperatura do sistema ($\Delta T = 0$). Já vimos (equação 2.31) que

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

Portanto, para um processo isotérmico ($\Delta T = 0$) resulta que $\Delta U = 0$. Conseqüentemente, em resumo:

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + nR\Delta T = 0 + 0 = 0$$

2.13 O PROCESSO ADIABÁTICO

Além dos processos ideais tratados na aula passada (isotérmico, isobárico e isocórico), um quarto tipo de processo tem grande importância na termodinâmica e, notadamente, na termodinâmica da atmosfera: o *processo adiabático*. Um processo adiabático é definido como aquele em que *não há troca de calor entre o sistema e o meio*, ou seja

$$Q = 0 \quad (2.36)$$

Nesse caso, a primeira lei (equação 2.20) se reduz para

$$\Delta U = W = -P_{ex} \Delta V \quad (2.37)$$

ou seja, a energia interna é alterada apenas por troca de energia na forma de trabalho. Como, numa expansão, o trabalho é negativo (o sistema perde energia), a sua energia interna diminui e conseqüentemente a sua temperatura. Numa compressão, por outro lado, a temperatura aumenta.

Pela definição, um processo adiabático não envolve nenhum fluxo de calor, ou seja, não ocorre troca de energia nem por radiação, nem por condução, nem por convecção. A única forma de realizar um processo adiabático perfeito seria com um corpo branco (não absorve nem emite radiação) no vácuo, eliminando a condução e a convecção. No entanto, diversos processos mais comuns ao nosso redor são considerados adiabáticos. Eles podem ser considerados adiabáticos quando

1. são *tão rápidos* que não há, praticamente, tempo para a troca de calor.

Isso ocorre, por exemplo, quando o ar se comprime (num compressor, numa bomba manual) e, como conseqüência, é aquecido. Contrariamente, um botijão de gás que é esvaziado rapidamente, congela; o ar numa garrafa de refrigerante apresenta uma névoa logo após abertura: o ar expandiu, esfriou e vapor de água condensou em conseqüência.

2. envolvem *volumes de matéria tão grandes* que a interface com o meio é relativamente pequena, não dando, praticamente, oportunidade para troca de calor

Esse é o caso, por exemplo, quando grandes massas de ar sobem ou descem na atmosfera terrestre, resultando em variações de pressão e de temperatura. Quando o ar sobe, a pressão diminui, ocorrendo uma expansão adiabática com conseqüente redução de temperatura.

A seguir deduziremos algumas relações de interesse para uma *expansão ou compressão gasosa reversível adiabática*, isto é, durante a qual não ocorre troca de calor e que é tão lento que podemos considerar que a pressão externa é igual à interna durante todo o processo, a exemplo do que vimos para o processo isotérmico reversível, em aula anterior. Sendo assim:

$$P_{ex} = P_{in} = \frac{nRT}{V} \quad (2.38)$$

e, substituindo essa relação na 2.37 temos:

Capítulo 2: Termodinâmica de sistemas gasosos

$$dU = -\frac{nRT}{V}dV \Rightarrow \frac{dU}{nT} = -\frac{R}{V}dV \quad (2.39)$$

Na relação 2.39 substituímos os símbolos Δ da equação 2.37 por d , indicando matematicamente que, no processo reversível, se trata de diferenças infinitamente pequenas.

Da mesma forma verificamos pela relação 2.31 que

$$dU = C_v dT \quad (2.40)$$

e a substituição da equação 2.40 na 2.39 resulta em

$$dU = -\frac{nRT}{V}dV \Rightarrow \frac{C_v}{nT}dT = \frac{\bar{c}_v}{T}dT = -\frac{R}{V}dV \quad (2.41)$$

A equação 2.41 é uma equação diferencial de fácil resolução, pois, integrando entre o estado inicial (T_1, V_1) e o final (T_2, V_2) obtemos:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{c}_v}{T}dT = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V}dV \quad (2.42)$$

cuja solução é

$$\bar{c}_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.43)$$

Como $\bar{c}_p - \bar{c}_v = R$ (equação 2.35) temos

$$\bar{c}_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -(\bar{c}_p - \bar{c}_v) \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -\left(\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} - 1\right) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.44)$$

O quociente \bar{c}_p/\bar{c}_v é, tradicionalmente, representado pela letra grega γ e, dessa forma:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (1 - \gamma) \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad (2.45)$$

Sabemos também que

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2.46)$$

e, combinando 2.46 com 2.45:

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \quad (2.47)$$

Da relação 2.45 extraímos que, para um processo adiabático reversível:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (2.48)$$

e, da equação 2.47 deduzimos a relação entre P e V para o mesmo processo:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow PV^\gamma = \text{constante} \quad (2.49)$$

Podemos ainda deduzir que a relação entre P e T será:

$$P_1^{\frac{1}{\gamma}-1} T_1 = P_2^{\frac{1}{\gamma}-1} T_2 \Rightarrow P^{\frac{1}{\gamma}-1} T = \text{constante} \quad (2.50)$$

O coeficiente γ que aparece em todas essas equações é, como já vimos:

$$\gamma = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = \frac{\bar{c}_v + R}{\bar{c}_v} = 1 + \frac{R}{\bar{c}_v}$$

Dessa forma, quanto maior o calor específico de um gás, menor o seu γ . Para gases monoatômicos, como o He e o Ar:

$$\gamma = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1,67$$

Para gases diatômicos como o ar, O_2 e N_2 :

$$\gamma = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,40$$

Gases compostos por moléculas maiores, que possuem calor específico maior, têm valores de γ menores: $\gamma_{CO_2} = 1,31$; $\gamma_{C_3H_8} = 1,13$; $\gamma_{H_2O} = 1,33$.

2.14 O TRABALHO DE UM PROCESSO ADIABÁTICO

Pela relação 2.20 verificamos que, para um processo adiabático:

$$W = \Delta U$$

Vimos também que:

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

Combinando as duas relações acima obtemos a expressão que permite calcular o trabalho de um processo adiabático:

$$W = C_v \Delta T \quad (2.51)$$

2.15 UM EXEMPLO DE UM PROCESSO ADIABÁTICO

Observemos agora, como exemplo, a expansão adiabática de 1000 mol de ar atmosférico ($\gamma=1,4$), ocupando inicialmente, à pressão P_1 de 500 kPa (aproximadamente 5 atm) um volume V_1 de 5 m^3 , expandindo até a pressão final P_2 de 100 kPa (aproximadamente 1 atm). Pergunta-se: *Quais as temperaturas inicial (T_1) e final (T_2) do processo, e qual o volume final (V_2)?*

Utilizando a equação universal de gases, calculamos a temperatura inicial T_1 :

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{500 \cdot 10^3 \cdot 5}{1000 \cdot 8,314} = 300,7 \text{ K}$$

Para calcular T_2 e V_2 temos dois caminhos alternativos. O primeiro é calcular T_2 pela equação 2.48 e depois V_2 pela equação universal de gases:

$$P_1^{\frac{1}{\gamma}-1} T_1 = P_2^{\frac{1}{\gamma}-1} T_2 \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}-1} = 300,7 \cdot \left(\frac{500 \cdot 10^3}{100 \cdot 10^3} \right)^{\frac{1}{1,4}-1} = 189,9 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1000 \cdot 8,314 \cdot 189,9}{100 \cdot 10^3} = 15,8 \text{ m}^3$$

Como caminho alternativo, podemos calcular V_2 pela equação 2.49 e depois T_2 pela equação universal de gases:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 5 \cdot \left(\frac{500 \cdot 10^3}{100 \cdot 10^3} \right)^{\frac{1}{1,4}} = 15,8 \text{ m}^3$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 15,8}{1000 \cdot 8,314} = 190,0 \text{ K}$$

Observa-se que os valores obtidos pelos dois caminhos são (praticamente) iguais, a pequena diferença devendo-se ao arredondamento de números.

Se realizarmos uma expansão com os mesmos parâmetros iniciais mas com um outro gás de \bar{c}_p , \bar{c}_v e, conseqüentemente, γ diferentes, teremos um outro caminho de expansão. Para um gás monoatômico ($\gamma=1,67$) verificamos, por exemplo, que $V_2 = 13,1 \text{ m}^3$ e $T_2 = 162,4 \text{ K}$. Para um gás com moléculas maiores, como por exemplo o propano (C_3H_8 , $\gamma=1,13$) calculamos, analogamente, que $V_2 = 20,8 \text{ m}^3$ e $T_2 = 250,2 \text{ K}$.

Essas três expansões (com $\gamma=1,13$, $\gamma=1,40$ e $\gamma=1,67$) podem ser vistas no diagrama PV da figura 2.7, conjuntamente com algumas linhas isotérmicas.

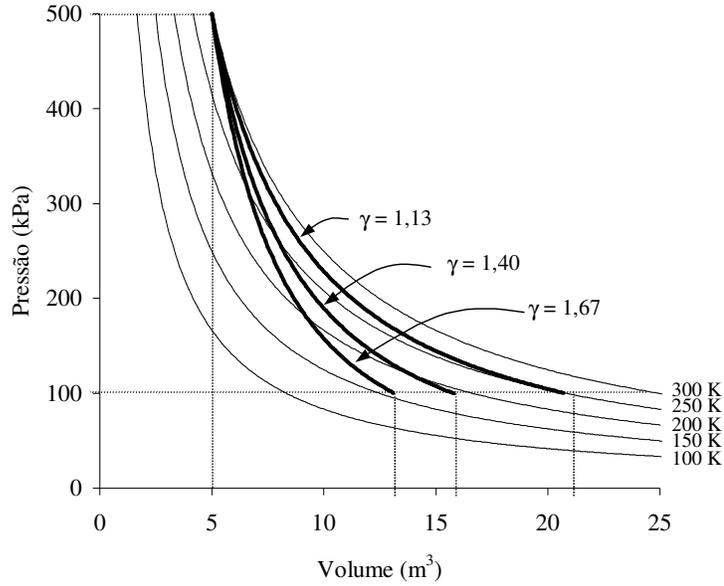


Figura 2.7 - Isotermas e adiabatas

Verifica-se, nessa figura, que a linha de um processo adiabático num diagrama PV cruza as isotermas. Vê-se também que, quanto maior γ (o que corresponde a \bar{c}_p e \bar{c}_v menores), maior o ângulo entre isotermas e adiabatas. Interpretando isso, quanto menor \bar{c}_p e \bar{c}_v , maior o decréscimo de temperatura em relação à variação do volume: aumentando o volume de um gás de uma determinada quantidade ΔV , se o seu calor específico for menor, a sua temperatura reduzirá mais.

Podemos deduzir o mesmo fato também pela teoria já vista. Combinando as equações 2.26 e 2.27 temos

$$\bar{c}_v = \frac{\Delta U}{n\Delta T}$$

e combinando essa equação com a 2.37 temos:

$$\bar{c}_v = \frac{-P_{ex} \Delta V}{n\Delta T} \Rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta V} = -\frac{P_{ex}}{n\bar{c}_v} \quad (2.52)$$

Essa equação mostra que, quanto maior \bar{c}_v (conseqüentemente, maior também \bar{c}_p e menor γ), menor será o quociente $\Delta T/\Delta V$, ou seja, menor a variação de temperatura por variação de volume, como vimos na figura 2.7.