

Diferença entre os calores específicos

havíamos deduzido que: $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{C_p - C_v}{\beta v} - p$

no caso do gás ideal: $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \Rightarrow C_p - C_v = p\beta v = \frac{p}{T} \cdot v = \frac{pv}{T} = R$

mt e' $\boxed{C_p - C_v = R}$ mt e' $C_v = C_v(T)$ e $C_p = C_p(T) = C_v(T) + R$

no caso do gás van der Waals, teríamos:

$\frac{C_p - C_v}{\beta v} = p + \frac{\partial u}{\partial v}'' = p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$, assim precisamos calcular β

$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{v} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = -\frac{1}{v} \frac{\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)_v}{\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)_T} = -\frac{1}{v} \frac{\frac{R}{v-b}}{-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}}$

ou seja $\beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$, e temos:

$C_p - C_v = \frac{RT}{v-b} \cdot \frac{Rv^3(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} = \frac{R^2 T v^3}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}$

Para gases reais (lembrando que $a \ll v$) temos $\frac{C_p - C_v}{R} \simeq 0,99$ a temp ambiente

Transformação adiabática (sem troca de calor e quasi-estática).

$dq = C_v dT + \left(p + \frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$

$dq_s = 0 = C_v dT_s + \left(p + \frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv_s$

gas ideal : $\frac{\partial u}{\partial v} = 0 \Rightarrow C_v dT_s + p dv_s = 0$

$\left(\frac{dv}{dT}\right)_s = -\frac{C_v}{p} = -\frac{C_v}{R T} v \Rightarrow \left[\frac{dv}{v}\right]_s = -\frac{C_v}{R} \frac{dT}{T}$ fórmula geral p/0 gas ideal em adiabática.

Se tivermos $C_v = C_v(T) = \text{constante} \rightarrow n$ depende de T
(gas ideal especial!)

luta

$d(\ln v)_s = -\frac{C_v}{R} d(\ln T)_s = -d[\ln(T^{C_v/R})]_s$ ou

$d(\ln[v T^{C_v/R}])_s = 0$, isto quer dizer que em uma adiabática quasi-estática $\boxed{v T^{C_v/R} = \text{cte}}$, como $T = \frac{p v}{R}$

tem-se $v \left(\frac{p v}{R}\right)^{C_v/R} = \text{cte} \Rightarrow p^{C_v/R} v^{(C_v/R + 1)} = \text{cte}'$

Como $C_p = C_v + R \Rightarrow p^{C_v/R} v^{C_p/R} = \text{cte}'$ e temos

$\boxed{p v^\gamma = \text{cte}''}$, sendo $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

ou $\boxed{T v^{\gamma-1} = \text{cte}}$ ou $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte} \Rightarrow \boxed{p T^{-\frac{C_p}{R}} = \text{cte}}$

gas de van der Waals: a/v^2

$C_v dT_s = -\left(p + \frac{\partial u}{\partial v}\right) dv_s = -\left(p + \frac{a}{v^2}\right) dv_s = -\frac{RT}{v-b} dv_s$

Se assumirmos $C_v = C_v(T) = \text{cte} \leftarrow$ gas de van der Waals especial

$\frac{C_v}{R} dT_s = -\frac{dv_s}{v-b} \Rightarrow \frac{C_v}{R} d(\ln T)_s = -d[\ln(v-b)]_s$

de onde tiramos que $T^{C_v/R} (v-b) = \text{cte}$ ou $(v-b)^{R/C_v} T = \text{cte}$
 $\gamma(R+a/v^2)(v-b)$

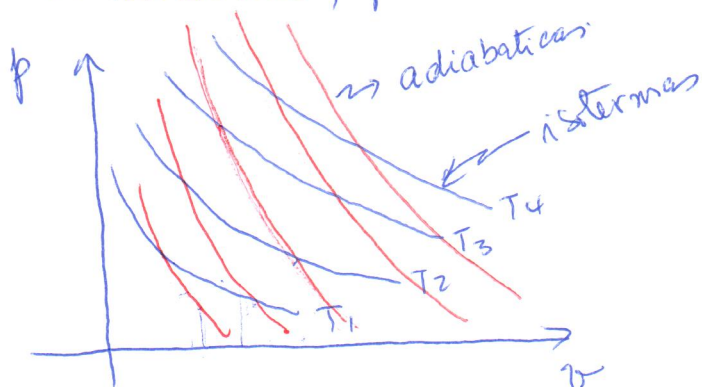
ou ainda

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)^{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)} = \text{cte.}$$

-19-

Exercício: Seja um gás ideal em que $C_v = \alpha T$ ($\alpha = \text{constante}$), calcule a equação da curva adiabática nos planos $v \times T$ e $p \times v$

Adiabáticas para o gás ideal: Como $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$, temos curva $p = \frac{\text{cte}}{v^\gamma}$ que caem mais rapidamente com v que as isótermas, pois estas $p = \frac{\text{cte}}{v}$, e o que temos é:



Quando o volume aumenta em uma adiabática vai a pressões menores que as isótermas implicando numa menor temperatura. Por outro lado, como ocorre no motor a diesel, o volume se contrai rapidamente (v_0 vai a $v_0/15$) a temperatura aumenta o suficiente para que o combustível exploda (daí a razão p/ os motores a diesel não precisarem de faísca para a ignição).

- final aula 6 -

O trabalho na expansão adiabática

gas ideal
(supondo $C_v = cte$)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = c \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \frac{c V^{-\gamma+1}}{1-\gamma} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{1-\gamma}$$

$$= \frac{R(T_2 - T_1)}{1-\gamma} = \frac{R}{1-\frac{C_p}{C_v}} (T_2 - T_1) = \frac{R}{\frac{C_p - C_v}{C_v}} (T_2 - T_1) = C_v (T_1 - T_2)$$

Poderíamos fazer este cálculo diretamente pela diferença de energia, já que $dQ = 0 \Rightarrow C_v = cte$. Logo

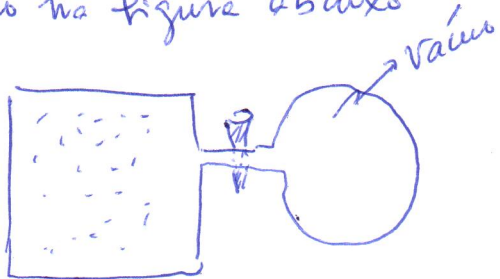
$$dU = -dW = C_v (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta W = C_v (T_1 - T_2)$$

gas van der Waals : $U = C_v T - \frac{a}{V} + cte$ (assumindo $C_v = cte$)

$$\Delta W = U_1 - U_2 = C_v (T_1 - T_2) - a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

58. O Experimento de Joule - Joule realizou estudo pormenorizado da energia interna de gases reais. Ele realizava experimentos em que os gases faziam uma expansão livre contra o vácuo (nas quasi-estáticas) de forma que o trabalho na expansão do gás era nulo porque a pressão oposta do gás, i.e., p_e era nula ($p_e = 0$). A expansão era feita de forma rápida de forma que a troca de calor era nula (ou praticamente) nula. Assim tínhamos $\Delta Q = \Delta W = 0$,

Como na figura abaixo



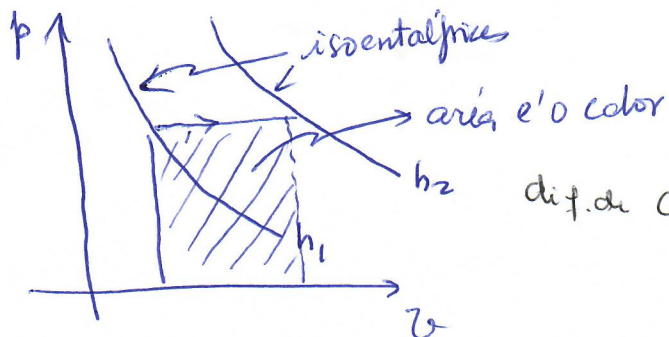
Usando a equação de van der Waals teríamos (assumindo $C_v = \text{constante}$)

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0 = C_v (T_2 - T_1) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

ou

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \rightarrow \begin{matrix} \text{se } V_2 > V_1 \\ \Downarrow \\ T_2 < T_1 \end{matrix}$$

graficamente temos



$$\text{dif. de calor} = dq_p = h_2 - h_1$$

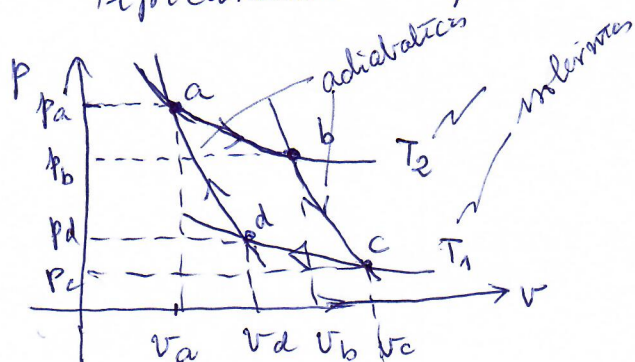
29-

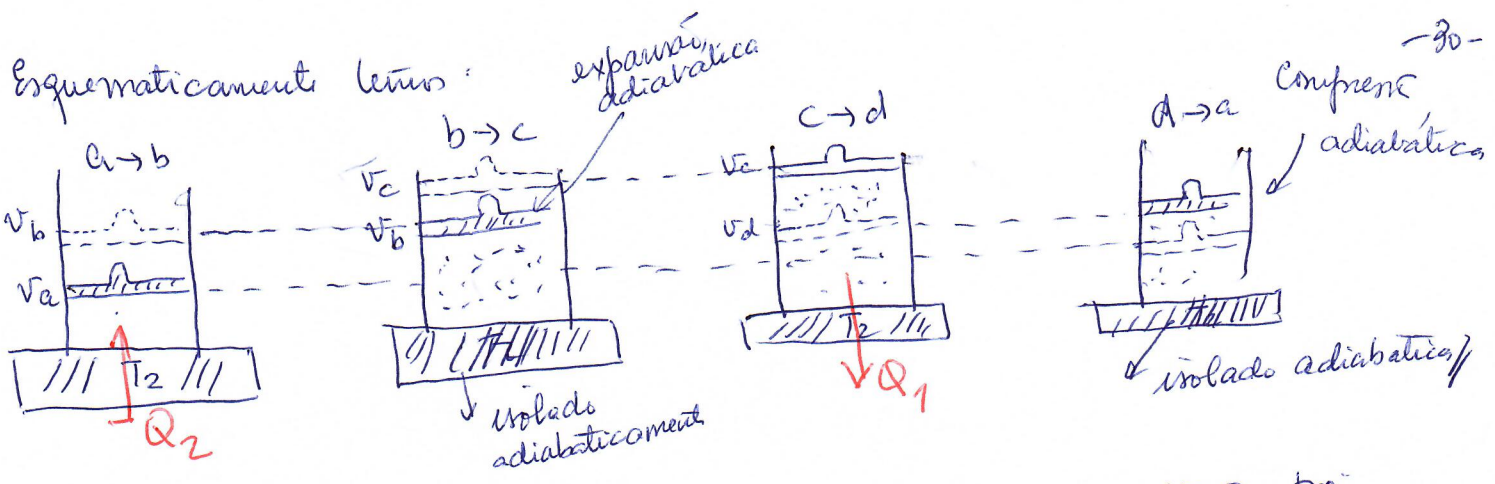
Assim enquanto $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_p$$

12. O ciclo de Carnot: É o ciclo reversível (isto é qdo o revertermos todo o universo - incluindo-se as fontes retornam à situação inicial) com apenas duas fontes de temperatura. A fonte quente (temperatura T_2) e a fonte fria (temperatura T_1). Para que tenhamos a reversibilidade (isto é, o processo pode ser refeito totalmente - o sistema e o meio que o circunda) é necessário que as trocas de calor sejam feitas a temperatura constante (intermes e quasi-estaticamente). A mudança após a troca de calor deve ser adiabática (quasi-estática). Isto é o processo é conectado por expansões e contrações adiabáticas, quasi-estáticas.

Típicamente o que temos no diagrama p-v é

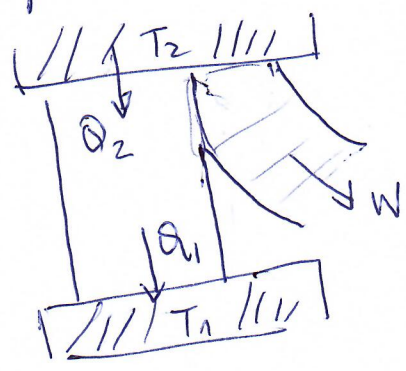




No ciclo temos $Q_2 + Q_1 - W = 0$ ($Q_2 > 0$, $Q_1 < 0$) e $W > 0$, pois sempre Q é calor absorvido pelo sistema e o trabalho é o feito pelo sistema.

Temos aqui a situação típica de uma máquina a vapor onde retira-se calor de uma fonte quente (T_2) executando trabalho (W) e doando calor à fonte fria (Q_1) a (T_1).

Representamos a máquina pelo diagrama



O rendimento da máquina é definido como

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1$$

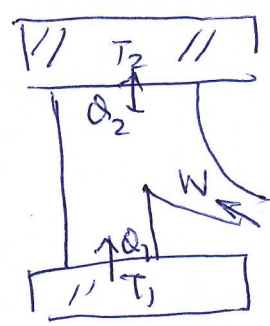
$Q_1 \rightarrow \text{negat}$
 $Q_2 \rightarrow \text{positivo}$

Como a máquina de Carnot é reversível, caso a invertermos a máquina térmica teremos um refrigerador onde calor Q_1 é retirado de uma fonte fria (T_1) ($Q_1 > 0$) e jogado uma quantidade Q_2 ($Q_2 < 0$) a uma fonte quente (T_2) recebendo para isto trabalho ($W < 0$).

O coeficiente de eficiência (não é rendimento, atenção!) do refrigerador é definido por

$$E = \frac{-Q_1}{W} = \text{positivo e termo}$$

$\begin{matrix} \swarrow (+) \\ Q_1 \\ \downarrow (-) \\ W \end{matrix}$



mas $\underbrace{|Q_2|}_{-Q_2} - \underbrace{|Q_1|}_{Q_1} = |W|$; $Q_2 + Q_1 = W$
 $-Q_2 - Q_1 = -W$

$$E = -\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

$\left. \begin{matrix} \text{Se } |Q_2| > |Q_1| \text{ a eficiência pode} \\ \text{ser maior que 1, diferentemente} \\ \text{do rendimento} \end{matrix} \right\}$

Se $|Q_2| = (1+E)|Q_1| \Rightarrow -Q_2 = (1+E)Q_1 \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -(1+E) \Rightarrow E = \frac{-1}{1-1-E} = \frac{1}{E}$

Se E é pequeno $E > 1$.

- O coeficiente de ^{rendimento de} uma máquina ou a eficiência de um refrigerador térmico é calculado sabendo-se os processos e as equações de estado das substâncias usadas no ciclo. Mostraremos adiante que neste sentido o ciclo de Carnot é especial, por ser reversível e que o rendimento ou eficiência é sempre o mesmo caso as fontes quente e fria estejam na mesma temperatura, independentemente da equação de estado da substância usada.

Assim podemos usar a substância mais simples que conhecemos (ou a equação de estado mais simples): o gás ideal.

Temos então os processos:

$a \rightarrow b$ (expansão isotérmica a temp. T_2)	$W_{a \rightarrow b} = \int_a^b p dv = RT_2 \int_a^b \frac{dv}{v} = RT_2 \ln \left(\frac{v_b}{v_a} \right)$
$b \rightarrow c$ (expansão adiabática de T_1 a T_2)	$W_{b \rightarrow c} = -\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$
$c \rightarrow d$ (compressão isotérmica a temp. T_1)	$W_{c \rightarrow d} = RT_1 \ln \left(\frac{v_d}{v_c} \right)$
$d \rightarrow a$ (compressão adiabática de T_2 a T_1)	$W_{d \rightarrow a} = -\Delta U = C_v(T_1 - T_2)$

Na expansão isotérmica de $a \rightarrow b$; $\Delta U = 0$ (p/º gás ideal) de forma

$$\text{que } Q_2 = W_{a \rightarrow b}$$

$$\text{Assim } \eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{W_{a \rightarrow b} + W_{b \rightarrow c} + W_{c \rightarrow d} + W_{d \rightarrow a}}{W_{a \rightarrow b}}$$

$$\eta = \frac{RT_2 \ln(v_b/v_a) + C_v(T_2 - T_1) + RT_1 \ln(v_d/v_c) + C_v(T_1 - T_2)}{RT_2 \ln(v_b/v_a)}$$

$$\eta = 1 + \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln(v_d/v_c)}{\ln(v_b/v_a)}$$

Mas os pontos b e c estão em adiabáticas $PV^\gamma = \text{cte}$ $\left\{ \begin{array}{l} PV^\gamma = \text{cte} \\ TV^{\gamma-1} = \text{cte} \end{array} \right\} \left(\frac{v_b}{v_c} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_c}{T_b} = \frac{T_1}{T_2}$

assim como os pontos d e a :

$$\left(\frac{v_d}{v_a} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_a}{T_d} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{logo } \frac{v_d}{v_a} = \frac{1}{v_b/v_c} = \frac{v_c}{v_b} \Rightarrow \frac{v_d}{v_c} = \frac{v_a}{v_b}, \text{ o que nos dá}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

Se fizermos o ciclo inverso (refrigerador de Carnot) teríamos

$$E = - \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}} = - \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Exercício: prove que a eficiência de um refrigerador de Carnot operando entre as temperaturas T_1 e T_2 ($T_1 < T_2$) é dada

$$\text{pela expressão acima } E = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Reparemos na interessante combinação

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

Analogamente

$$E = -\frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}} = -\frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

Isso é, as quantidades absorvidas e entregues às fontes são proporcionais às temperaturas absolutas das fontes.

Transformações politrópicas

São as transformações em que o calor específico é constante, isto é:

$$C = \left(\frac{dq}{dT} \right)_{pol} = \text{cte} = C$$

Qual a equação de uma politrópia?

$$dq = du + p dv = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + p dv = C_v dT + \left(p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right) dv$$

← constante da politrópia

Logo $dq_{pol} = C_v dT_{pol} + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv_{pol} = C dT_{pol}$,

Assim

$$\boxed{(C_v - C) dT_{pol} + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv_{pol} = 0} \quad \text{eq. geral para qualquer substância.}$$

No caso do gás ideal $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$ e $\frac{p}{T} = \frac{R}{v} = \frac{C_p - C_v}{v}$

de forma que

$$(C_v - C) \frac{dT_{pol}}{T} + \left(\frac{C_p - C_v}{v} \right) dv_{pol} = 0,$$