

PROCESSOS REVERSÍVEIS



areia $F = pA = P_{areia}$

(i) processo se realiza muito lentamente
 ("quase-estático", $t_{relaxamento}$ é curto)

(ii) o atrito é desprezível

$$dW = Fdx = pAdx = pdV$$

* O processo deve ser "infinitamente lento" para que o sistema passe por uma sucessão de estados de equilíbrio $\Rightarrow T \Rightarrow (p, V) \rightarrow$ diagrama de fase.

- Caso oposto: expansões livre do gás
- turbulento \rightarrow variáveis termodinâmicas se modificam
 - os estados intermediários não são de equilíbrio
 - processo é irreversível

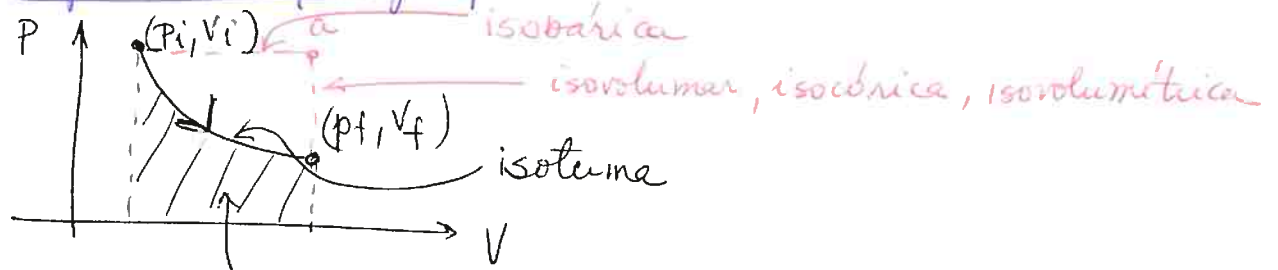
* $P'_{externa} < P$ se há atrito $P'dV < PdV \Rightarrow$ diferença e o calor gerado pelo atrito.

* Processo de expansões "quase-estático" é reversível. $\Delta Q = 0$

$$\left. \begin{array}{l} \text{pelo sistema} \Rightarrow dW = pdV \text{ (expansão)} > 0 \Rightarrow \Delta U < 0 \\ \text{sobre o sistema} \Rightarrow dW = pdV \text{ (compressão)} < 0 \Rightarrow \Delta U > 0 \end{array} \right\} \Delta U = -W$$

* Reversível $\Rightarrow W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dW}{\text{caminho}} = \int_{V_i}^{V_f} \underbrace{pdV}_{\text{como } p \text{ varia com } V}$

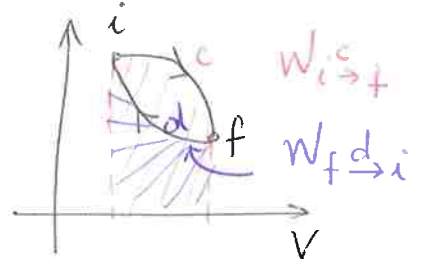
* Representação gráfica



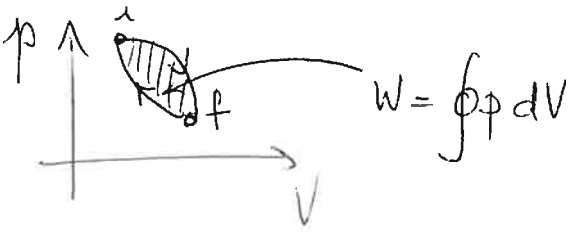
$W_{i \rightarrow f} = \text{Área} > 0$

$W_{i \rightarrow f} = - W_{f \rightarrow i}$ (reversível)

troca de calor

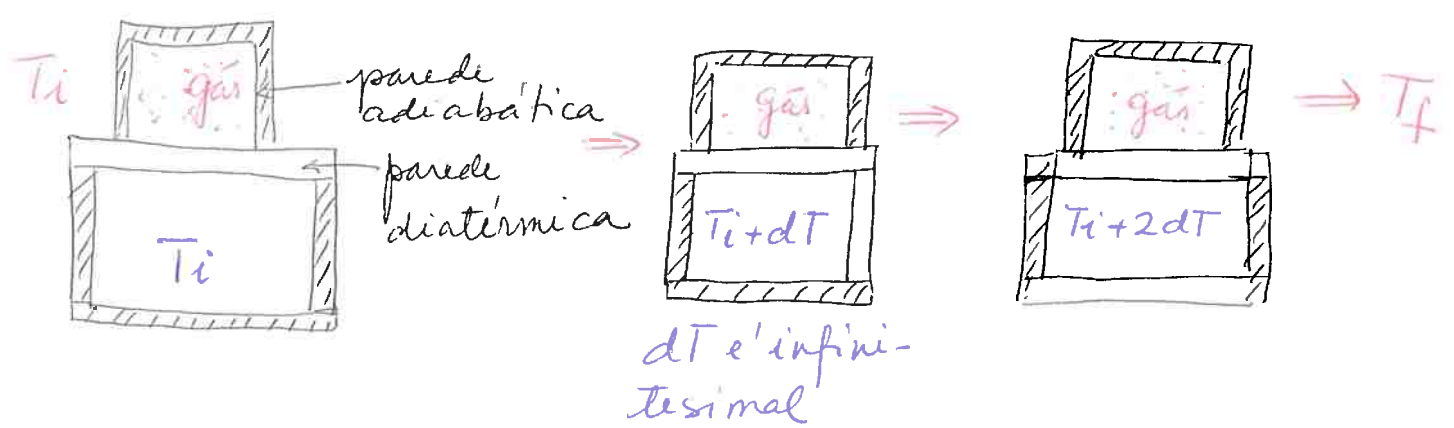


$W = W_{i \rightarrow f} + W_{f \rightarrow i} = W_{i \rightarrow f} - W_{i \rightarrow f} = 0$



$W > 0$ (ciclo no sentido horário)
 $W < 0$ (ciclo no sentido anti-horário)

* Calor num processo reversível



← volta (o reservatório térmico não é afetado por uma troca de calor infinitesimal)

$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = mc$ } caso limite ΔQ é transferido sem que a temperatura se altere apreciavelmente.

* Q também depende do caminho.

Ex: Uma panela de água colocada sobre a chama não é um processo reversível: é inútil esperar que a água quente devolva o calor à chama e se resfri

* Nas existe função de estado para W e Q

$$dU = d'Q - d'W \text{ (caminho)}$$

$$d'Q = C dT \text{ para um processo reversível}$$

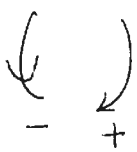
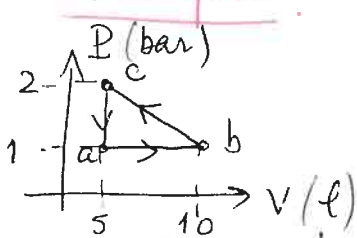
$$dU = C dT + p dV$$

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT$$

como C varia com T

* U nas pode ser identificado como "calor" ou "trabalho" (parte isso, parte aquilo) pois Q e W nas são funções de estado.

Exemplo:



$1l = 1 \times 10^{-3} m^3$
 $1bar = 0,1 MPa$

$$\boxed{\Delta U = Q - W}$$

Etapa	W (J)	Q (J)	ΔU (J)
ab	500	800	300
bc	-750	-950	-200
ca	0	-100	-100
ciclo (abca)	-250	-250	0

ciclo (abca)

$$W_{ab} = (10 - 5) \times 10^{-3} \times 1 \times 0,1 \times 10^6 = 5 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^5$$

104

$$W_{ab} = 500 \text{ J}$$

$$W_{bc} = - \frac{(10 - 5) \times 10^{-3}}{2} \times (1 + 2) \times 0,1 \times 10^6 = - \frac{5 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^5}{2}$$

$$W_{bc} = - 750 \text{ J} \Rightarrow \text{preencher tabela}$$

* Propriedades das fases

Fluido homogêneo em equilíbrio termodinâmico (P, V, T)

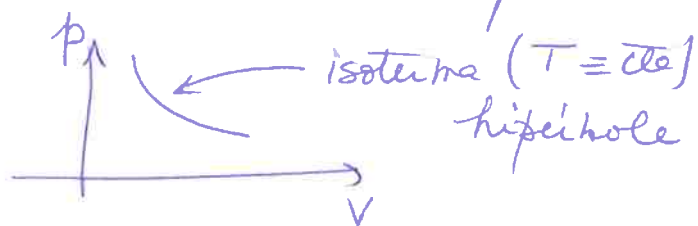
$$f(P, V, T) = 0 \Rightarrow \text{equação de estado}$$

Gás perfeito ou ideal

(a) Lei de Boyle (Mariotte)

$$PV = \text{constante} = k(T, \text{massa}) \quad T = \text{cte} \text{ (isoterma)}$$

"O volume de um gás à temperatura cte varia inversamente com a pressão"



(b) Lei de Charles

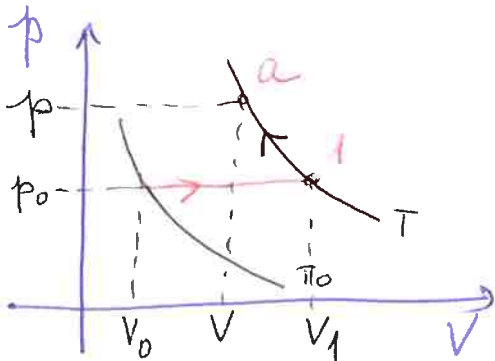
$$\frac{V(T)}{V(T_0)} = \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (P = P_0 = \text{cte})$$

"à pressão constante, o volume de um gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta".

(c) A Lei dos gases perfeitos

Combinação da Lei de Boyle com a Lei de Charles.

$(P_0, V_0, T_0) \longrightarrow (P, V, T)$



- 1º) 0 → a (pressão cte p_0)
- 2º) a → 1 (temperatura cte T)

0 → a ⇒ $(P_0, V_0, T_0) \rightarrow (P_0, V_1, T)$

Charles $\frac{V_1}{V_0} = \frac{T}{T_0}$ ($P = P_0 = cte$)

a → 1 ⇒ $(P_0, V_1, T) \rightarrow (P, V, T)$

Boyle $P_0 V_1 = P V$ ($T = cte$)

mas $V_1 = V_0 \frac{T}{T_0}$

$P_0 \cdot V_0 \frac{T}{T_0} = P V \Rightarrow$

$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P V}{T} = \text{constante}$

depende apenas da natureza do gás e de sua quantidade.

Resultado (Lei de Avogadro)

1 mol de um gás qualquer, nas condições NTP, ocupa sempre o mesmo volume ⇒ $V_0 = 22,415 \text{ l}$.

$$T = T_0 = 273,15 \text{ K}$$

$$P = P_0 = 1 \text{ atm}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de } H_2 = 2 \text{ g} \\ 1 \text{ mol de } O_2 = 32 \text{ g} \\ 1 \text{ mol de } H_2O = 18 \text{ g} \end{array} \right\}$$

(106)

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1,013 \times 10^5 \text{ (N/m}^2\text{)} \cdot 22,4 \times 10^{-3} \text{ (m}^3\text{)}}{273,15 \text{ (K)}} = R$$

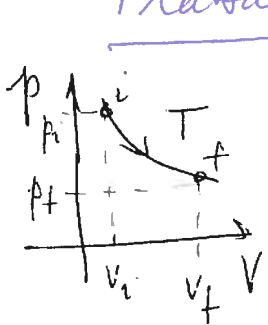
$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 1,986 \text{ cal / (mol K)}$$

$$\therefore \frac{PV}{T} = R \quad e \quad V = \frac{RT}{P} \quad (1 \text{ mol})$$

$$n \text{ moles} \Rightarrow n V_{1 \text{ mol}} \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$PV = nRT$ equação de estado dos gases ideais. Lei dos gases Perfeitos.

* Trabalho na expansão isotérmica de um gás ideal

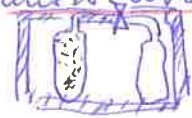


$$\left. \begin{array}{l} PV = nRT \\ P = \frac{nRT}{V} \end{array} \right\} W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$W_{i \rightarrow f} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \left. \begin{array}{l} V_i < V_f \Rightarrow W_{i \rightarrow f} > 0 \\ V_f < V_i \Rightarrow W_{i \rightarrow f} < 0 \end{array} \right\}$$

* Energia interna de um gás ideal (expansão livre)

(a) A experiência de Joule

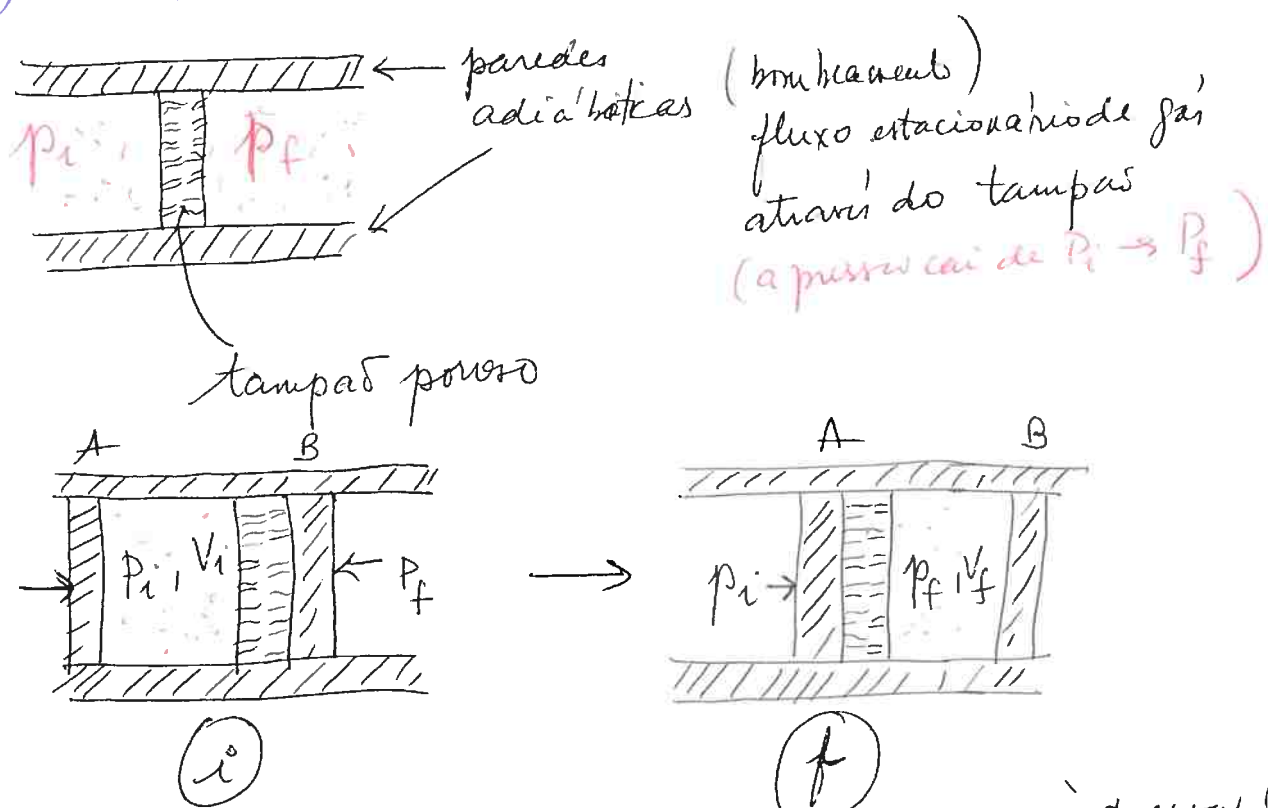


$$\underline{\Delta U = \Delta Q - \Delta W} \quad \text{expansão livre} \Rightarrow \Delta T = T_f - T_i = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} PV = nRT \\ P = nR \frac{T}{V} \end{array} \right.$$

$$\Delta U = 0 \quad \text{onde } U = U(V, T)$$

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T=0} \Delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=0} \Delta T \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial U}{\partial V} = 0 \\ \frac{\partial U}{\partial T} = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \boxed{U = U(T)}$$

(b) A experiência de Joule-Thomson (Lord Kelvin)



O gás à esquerda passa isobaricamente, à pressão P_i , do volume V_i para 0 $\therefore W_i = P_i (0 - V_i) = -P_i V_i$
 O gás à direita sofre uma expansão isobárica, à pressão P_f , do volume 0 para $V_f \therefore W_f = P_f (V_f - 0)$

$$W_{i \rightarrow f} = P_f V_f - P_i V_i$$

* Como as paredes são adiabáticas $\Rightarrow Q = 0$

$$\Delta U = U_f - U_i = -W_{if} = P_i V_i - P_f V_f$$

 * Joule-Thomson $\Rightarrow \Delta T = T_f - T_i = 0 \Rightarrow T_i = T_f$
 Para um gás ideal ^{Boyle} $\rightarrow P_i V_i = P_f V_f \Rightarrow \boxed{\Delta U = 0}$
 _{$T = cte$}
 Como $\Delta V \neq 0 \Rightarrow U = U(T)$ $\frac{P_i V_i}{T_i} = nR = \frac{P_f V_f}{T_f}$

"A energia interna de um gás ideal só depende de sua temperatura"

(C) Entalpia

$$U_f - U_i = P_f V_f - P_i V_i$$

$$U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$$

$$H_f = H_i \Rightarrow H \equiv \text{entalpia}$$

$$\underline{H = U + PV} \text{ funes de estado}$$

* A entalpia não varia quando um gás ideal sofre expansão atrás de um tímpano poroso

$$dH = dU + P dV + V dP$$

$$\boxed{dH = dQ + V dP} \text{ variação de entalpia em um processo infinitesimal reversível}$$

Se $dP = 0 \Rightarrow P = \text{cte} \Rightarrow dH = dQ$ (processo isobárico reversível)

Processos reversíveis (lentos) $\Rightarrow dU = dQ - dW$

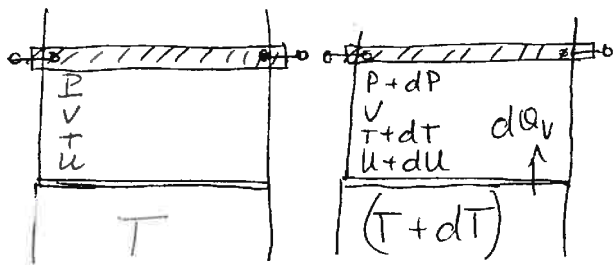
* Capacidades térmicas molares de um gás ideal

$$1 \text{ mol de substância} \Rightarrow dQ = \underbrace{C dT}_{\text{capacidade térmica molar}}$$

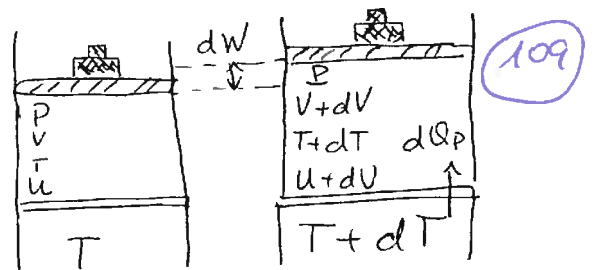
C depende do caminho pelo qual se efetua a transferncia de calor.

$$dQ_P = C_p dT \text{ (pressão constante)}$$

$$dQ_V = C_v dT \text{ (volume constante)}$$

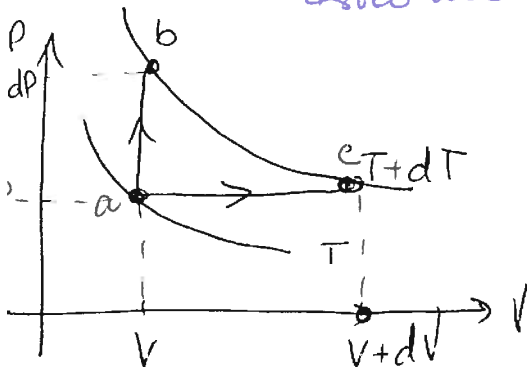


(a) Isovolumétrico
Isocórico



(b) Isobárico

109



(a) $dU_v = dQ_v - dW_v$

$dU_v = C_v dT$

(b) $dU_p = dQ_p - dW_p$

$dU_p = C_p dT - p dV$

* Como u só depende da temperatura $u(T)$

$dU_v = dU_p = dU$

$C_v dT = C_p dT - p dV$

1 mol $\Rightarrow PV = RT \Rightarrow p dV = R dT \Rightarrow$

Pcte $C_v = C_p - R \Rightarrow \boxed{C_p = C_v + R}$

* Energia interna de um gás ideal

$C_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU(T) = C_v(T) dT$

$U(T) - U(T_0) = \int_{T_0}^T C_v(T') dT'$

para um gás ideal é constante

$U(T) - U(T_0) = C_v (T - T_0)$

para n moles $\boxed{U(T) = n C_v T + U_0} \Rightarrow dU = n C_v dT$
(passo a passo)

* Processos adiabáticos num gás ideal

processo adiabático reversível $\Rightarrow dQ = 0$

$$dU = -PdV \quad (1)$$

para um gás ideal

$$dU = n C_V dT \quad (2)$$

$$-PdV = n C_V dT \quad (3)$$

$$PV = nRT \Rightarrow PdV + VdP = nRdT$$

$$VdP = nRdT - PdV$$

$$VdP = nRdT + n C_V dT$$

$$VdP = n(C_V + R)dT = n C_P dT \quad (4)$$

\therefore Dividindo (4) por (3)

$$-\frac{VdP}{PdV} = \frac{C_V}{C_P} \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V}$$

Vamos definir $\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

(C_V e C_P não dependem da temperatura para um gás ideal)

$$\int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = -\gamma \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\gamma \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\gamma} = \ln\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma}$$

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma} = \frac{V_0^{\gamma}}{V^{\gamma}}$$

$$\Rightarrow \boxed{PV^{\gamma} = P_0 V_0^{\gamma}} \text{ constante}$$

processo adiabático de um gás ideal

* Para gases monoatômicos $\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$ (111)
 gases diatômicos $\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$ (ar, $N_2 + O_2$)
 De onde veio? TCG

* Isotermas $PV \equiv \underline{cte}$ $P = \frac{k}{V}$ (hipérbole)

Adiabática $PV^\gamma = \underline{cte}$ $P = \frac{k}{V^\gamma}$ (cai + rapidamente)



Isoterma $\Rightarrow PV = nRT \Rightarrow PdV + VdP = 0 = \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$ (tangente)

Adiabática $\Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{\gamma P}{V}$ (tangente! $\gamma > 1$)
 ($dQ=0$)

* Outra forma de escrever (em funç. da temperatura)

$$PV = RT \Rightarrow P \propto \frac{T}{V} \text{ ou } V \propto \frac{T}{P}$$

$$\therefore PV^\gamma \equiv \underline{cte} \Rightarrow \frac{T}{V} V^\gamma \equiv \underline{cte} \Rightarrow \boxed{TV^{\gamma-1} \equiv \underline{cte}}$$

expansão adiabática a temperatura cai

$$P \left(\frac{T}{P^\gamma} \right) \equiv \underline{cte} \Rightarrow \boxed{\frac{T}{P^{\gamma-1}} \equiv \underline{cte}} \text{ ou } \boxed{\frac{T}{P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \equiv \underline{cte}}$$

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} \text{ com } \gamma = \gamma + 1$$

* Trabalho numa expansão adiabática

$$PV^\gamma = P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma = C \text{ (constante)}$$

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{C}{V^\gamma} dV = \frac{C V^{1-\gamma}}{(1-\gamma)} \Big|_{V_i}^{V_f}$$

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{C}{(1-\gamma)} \left[V_f^{(1-\gamma)} - V_i^{(1-\gamma)} \right]$$

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{1}{(1-\gamma)} \left[P_f V_f^\gamma V_f^{(1-\gamma)} - P_i V_i^\gamma V_i^{(1-\gamma)} \right]$$

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{(1-\gamma)} = - \frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{(\gamma - 1)}$$

$$W_{i \rightarrow f} = - \frac{nR (T_f - T_i)}{(\gamma - 1)} = - \frac{nR (T_f - T_i)}{\frac{C_p}{C_v} - 1}$$

$$W_{i \rightarrow f} = - \frac{nR C_v (T_f - T_i)}{C_p - C_v} = - n C_v (T_f - T_i)$$

$$W_{i \rightarrow f} = - (U_f - U_i)$$

Vamos analisar as relações de Cp e Cv nos gases

de moléculas monoatômicas e diatômicas (TCG)

* Para um gás de moléculas monoatômicas ideal

$$C_v = \frac{d}{dt} U_{\text{mol}}(T)$$

U_{mol} é a energia interna de 1 mol

Gás ideal \Rightarrow não há interação entre as moléculas e a única energia que elas têm é a cinética de translação ("esfera rígida sem rotação")

$$U_{\text{mol}}(T) = \frac{3}{2} RT \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Teorema da} \\ \text{equipartição de energia} \\ \text{(TCG)} \\ \frac{1}{2} RT (x) \quad \frac{1}{2} RT (y) \quad \frac{1}{2} RT (z) \end{array} \right.$$

* Para processos reversíveis $\Rightarrow dU = \frac{3}{2} R dT$
 n moles de 1 gás ideal monoatômico

$$\boxed{dU = \frac{3}{2} n R dT}$$

* Vimos que $U_{\text{mol}} = C_v T \Rightarrow C_v = \frac{3}{2} R$

$$C_p = C_v + R \Rightarrow C_p = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \quad (\sim 1,67)$$

$$C_v \approx 2,98 \text{ cal/(mol K)} \quad \text{e} \quad C_p \approx 4,97 \text{ cal/(mol K)}$$

Ex.: He $\Rightarrow \gamma = 1,66$

$$C_v = 2,98 \text{ cal/(mol K)}$$

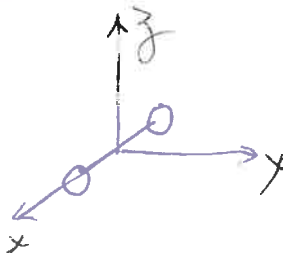
$$\frac{C_p}{C_v} \approx 1,001$$

* Para um gás de moléculas diatômicas ideal (114)

o—o haste rígida

além da translaçãõ há rotaçãõ e vibraçãõ

* Rotaçãõ em torno de seu próprio eixo:



podem rodar em torno de y e z

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$\frac{3}{2} + 1 = \frac{5}{2}$$

$$\Rightarrow dU = \frac{5}{2} n R dT$$

$$C_v = \frac{5}{2} R \text{ e } C_p = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

translaçãõ + rotaçãõ (rígida)

* Vibraçãõ \Rightarrow energia cinética de vibraçãõ $\rightarrow \frac{1}{2}$
 energia potencial de vibraçãõ $\rightarrow \frac{1}{2}$

$$\frac{5}{2} + 1 = \frac{7}{2}$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{7}{2} R \text{ e } C_p = \frac{9}{2} R$$

$$\left. \begin{array}{l} \gamma = 9/7 \\ \gamma = 1,29 \end{array} \right\}$$

P. ex.: N_2 $\Rightarrow \gamma = 1,40$ (rígida)

$$C_v = 4,96 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

$$\frac{C_p = C_v}{R} = 1,01$$

Substituindo que $R \approx 8,31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

$$1 \text{ J} = 0,239 \text{ cal}$$

$$R \approx 2 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$