

Física II

4302112

Lucy V. C. Assali

Escritório: Edifício Alessandro Volta, Bloco C, sala 210.

Fone: 3091-7041

e-mail: lassali@if.usp.br

Termodinâmica

3^a Parte

Gases Ideais

Propriedades dos Gases: Equação de Estado dos Gases Ideais

Fluido homogêneo: caracterizado por qualquer par das três variáveis $P, V, T \Rightarrow \exists$ uma relação funcional do tipo $f(P, V, T) = 0$, chamada equação de estado do fluido. Vamos encontrá-la para o caso mais simples, ou seja, para um gás ideal ou perfeito.

\Rightarrow Um gás real pode ser tratado como um gás ideal no limite de rarefação extrema. Quanto mais distante a temperatura do gás em relação a seu ponto de liquefação e quanto menor a pressão, mais ele se aproxima do comportamento de um gás perfeito.

Equação de Estado dos Gases Ideais

(1) A Lei de Boyle: relação entre P e V ($T=\text{constante}$)

A pressão P exercida sobre o volume V de ar é

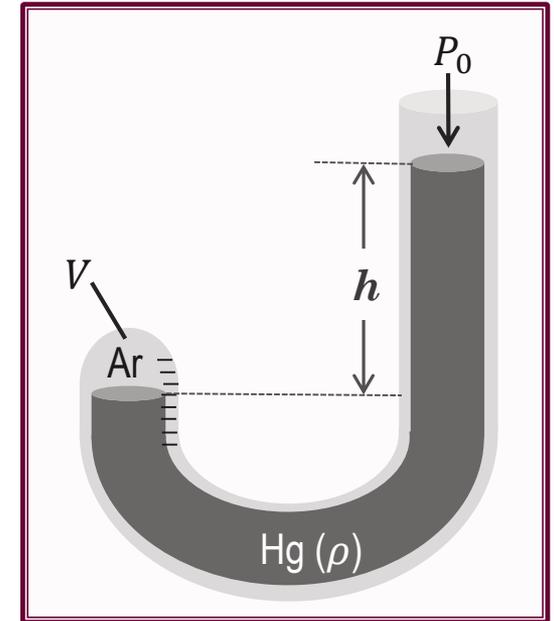
$$P = P_0 + \rho_{\text{Hg}} g h$$

Variando-se a coluna de Hg, mantendo fixos T e a massa m de ar, varia-se a pressão e o volume do ar aprisionado $\Rightarrow V$ inversamente proporcional a P :

$$V = \text{cte.}/P \Rightarrow PV = \text{constante} \quad (1)$$

onde a constante depende de T e de m

Lei de Boyle (1662): O volume de uma dada quantidade de gás, a temperatura constante, varia inversamente com a pressão (lei relativa à elasticidade do ar)



Equação de Estado dos Gases Ideais

(2) A Lei de Charles: relação entre V e T (P=constante)

(verificada posteriormente com maior precisão por Gay-Lussac)

Equivale a estudar o coeficiente de dilatação volumétrica β do gás. Charles observou que todos os gases têm, aproximadamente, o mesmo coeficiente de dilatação volumétrica, $\beta \approx 1/273$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$). Assim, escrevendo a equação da dilatação volumétrica de um gás utilizando a escala absoluta de temperatura ($T_0 = 273\text{K}$), temos que

$$\boxed{\frac{\Delta V}{V_0} = \beta \Delta T} \quad \rightarrow \quad \boxed{\frac{V(T)}{V(T_0)} = \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}} \quad (2)$$

Lei de Charles (1787): O volume de um gás, a pressão constante, é diretamente proporcional à temperatura absoluta (no limite $P \rightarrow 0$, pode ser usada para definir a escala termométrica de um termômetro de gás a pressão constante)

Equação de Estado dos Gases Ideais

(3) Relação entre P e T (V =constante): termômetro de gás a volume constante

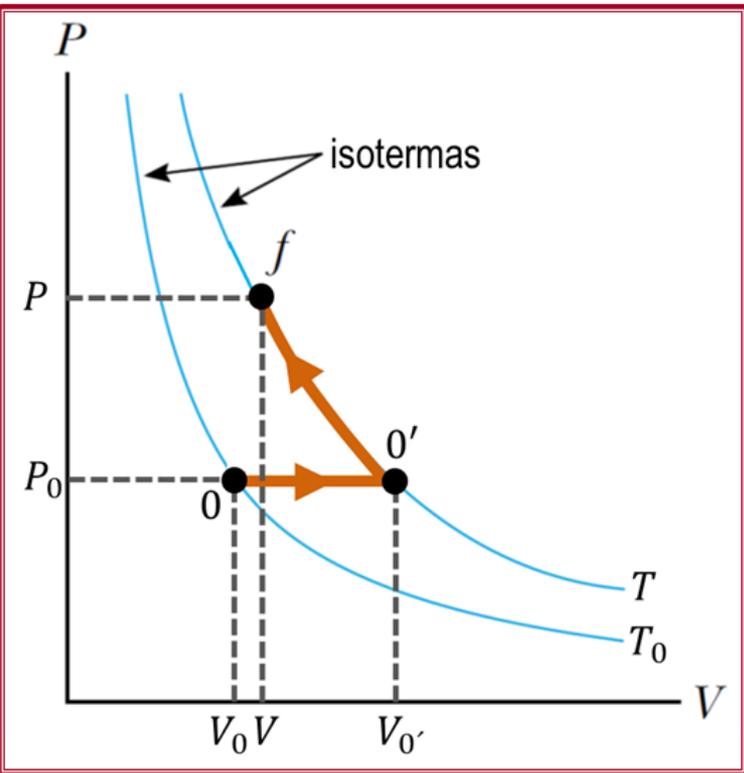
No estudo do termômetro de gás a volume constante encontramos que

$$\boxed{\frac{P(T)}{P(T_0)} = \frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0}} \quad (3)$$

A Lei dos Gases Ideais

Combinando as três relações, podemos saber como passar de um estado (P_0, V_0, T_0) para um estado (P, V, T) . Para isso vamos utilizar um gráfico $P \times V$

A Lei dos Gases Ideais



A figura mostra duas isotermas (lei de Boyle) no plano (P, V) , para uma dada massa de gás. Vamos passar do ponto 0 para o ponto 0' seguindo primeiro o caminho $0 \rightarrow 0'$ (pressão constante P_0) e depois o caminho $0' \rightarrow f$ (temperatura constante T).

1º) $0 (P_0, V_0, T_0) \rightarrow 0' (P_0, V_{0'}, T)$:

$$\frac{V_{0'}}{V_0} = \frac{T}{T_0} \Rightarrow V_{0'} = \frac{V_0 T}{T_0}$$

2º) $0' (P_0, V_{0'}, T) \rightarrow f (P, V, T)$: $\Rightarrow P_0 V_{0'} = PV$

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

A Lei dos Gases Ideais

A constante que aparece na equação depende apenas da natureza do gás e de sua quantidade. A lei de Avogadro diz que um mol de qualquer gás, nas CNTP ($T = T_0 = 273,15 \text{ K}$ e $P = P_0 = 1 \text{ atm}$), ocupa sempre o mesmo volume $V_0 = 22,415 \text{ l}$. Assim, para um mol de gás, temos que

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{(1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2) (0,0224 \text{ m}^3)}{2,73 \times 10^2 \text{ K}}$$

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

constante universal dos gases

A Lei dos Gases Ideais

A equação de estado encontrada, para um mol de gás é

$$PV = RT$$

Como o volume é proporcional à quantidade de gás, uma massa de n moles de gás ocupa um volume n vezes maior e obtemos a equação de estado dos gases ideais para n moles de gás

$$PV = nRT$$

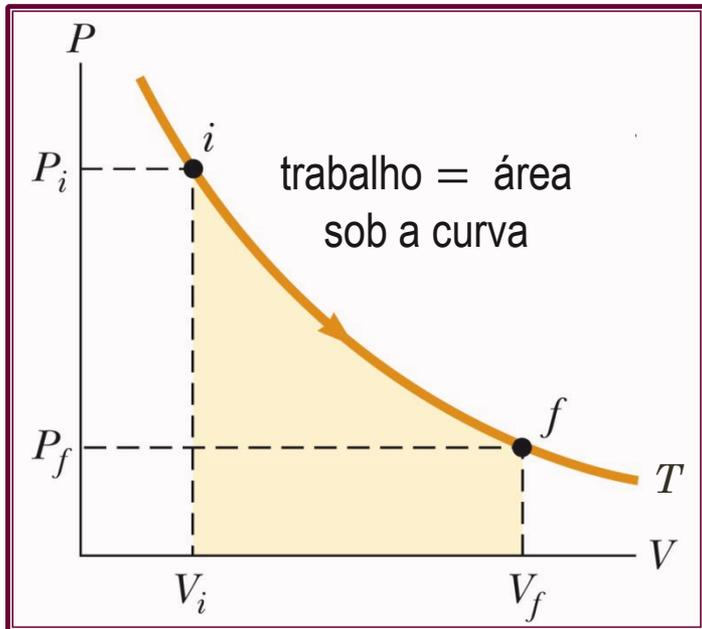


lei dos gases perfeitos

Expansão Isotérmica de um Gás Ideal: Trabalho

O trabalho $W_{i \rightarrow f}$ realizado na expansão isotérmica reversível, por um gás ideal, para ir de um volume V_i até V_f é

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$



Pela equação de estado, para $T = \text{constante}$, temos que

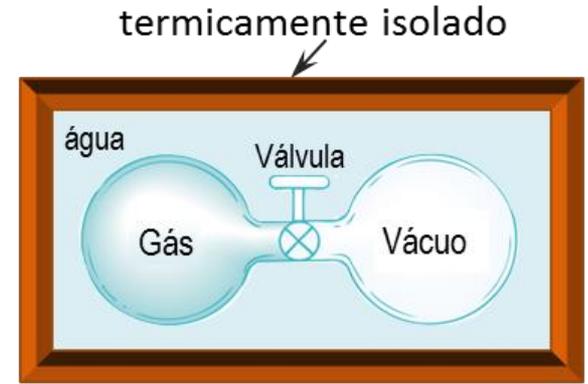
$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} n R T \frac{dV}{V} = n R T \ln \left[\frac{V_f}{V_i} \right]$$

$$\Rightarrow V_f > V_i \Rightarrow W_{i \rightarrow f} > 0 \quad (\text{expansão})$$

$$\Rightarrow V_f < V_i \Rightarrow W_{i \rightarrow f} < 0 \quad (\text{compressão})$$

Energia Interna de um Gás Ideal

1) A Experiência de Joule: Expansão livre ($\Delta U = 0$) dentro do calorímetro para verificar se a energia interna de um gás varia com seu volume. Com a válvula fechada, mediu T_i da água e, depois de aberta, mediu sua temperatura T_f . **Nenhuma variação de temperatura foi detectada:** $\Delta T = 0$



Que conclusão pode-se tirar deste resultado sobre a variação da energia interna de um gás com seu volume?

Escrevendo $U = U(V, T)$, então uma pequena variação ΔU será

$$\cancel{\Delta U} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \underbrace{\Delta V}_{\neq 0} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cancel{\Delta T} = 0 \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{=0} = 0$$

energia interna de um gás não depende do volume

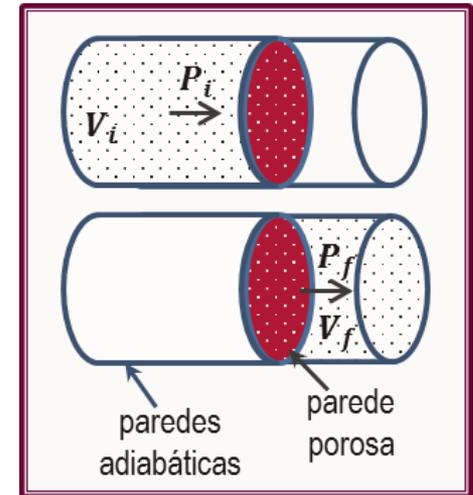
$$\Rightarrow U = U(T)$$

A energia interna do gás não depende de seu volume, dependendo somente de sua temperatura: $U = U(T)$

Energia Interna de um Gás Ideal

2) A Experiência de Joule-Thomson:

Expansão livre substituída por uma expansão através de uma parede porosa (que reduz a pressão do gás) em regime estacionário ($Q = 0$). O gás à esquerda sofre uma compressão isobárica, passando da condição inicial ($P_i V_i$) para ($P_i 0$) e o gás à direita, sofre uma expansão isobárica, passando da condição inicial ($P_f 0$) para ($P_f V_f$). A variação da energia interna do sistema é o trabalho total realizado pelo gás:



$$\Delta U = -W_{i \rightarrow f} = -P_f V_f + P_i V_i = n R (T_i - T_f)$$

Medidas de T_i e T_f do gás mostraram que $\Delta T \approx 0$ (extrapolando para um gás ideal tem-se $\Delta T = 0$) $\Rightarrow \Delta U = 0$. Como $V_i \neq V_f \Rightarrow U = U(T)$

A energia interna de um gás ideal só depende de sua temperatura: $U = U(T)$

Entalpia de um Gás Ideal

⇒ Da experiência de Joule-Thomson encontrou-se que

$$U_f - U_i = -P_f V_f + P_i V_i \longrightarrow U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$$

ou seja, a grandeza $H = U + PV$ assume o mesmo valor nos estados inicial e final. Como U , V e P são funções de estado, H também é uma função de estado e chama-se *entalpia do sistema*. A equação diferencial da entalpia é

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

$$\overset{\text{d}Q}{\underbrace{dU + P dV}} \Rightarrow dH = \overset{\text{d}Q}{\text{d}Q} + V dP$$

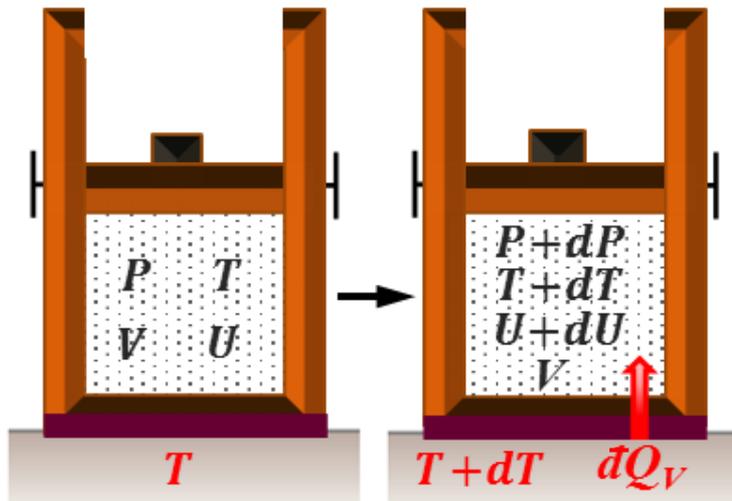
variação de entalpia em um processo infinitesimal reversível

se isobárico ($P = \text{constante}$) ⇒ $dH = \text{d}Q$

Capacidade Térmica Molar: Gás Ideal

Transferência de calor à V constante:

$$\delta Q_V = C_V dT$$

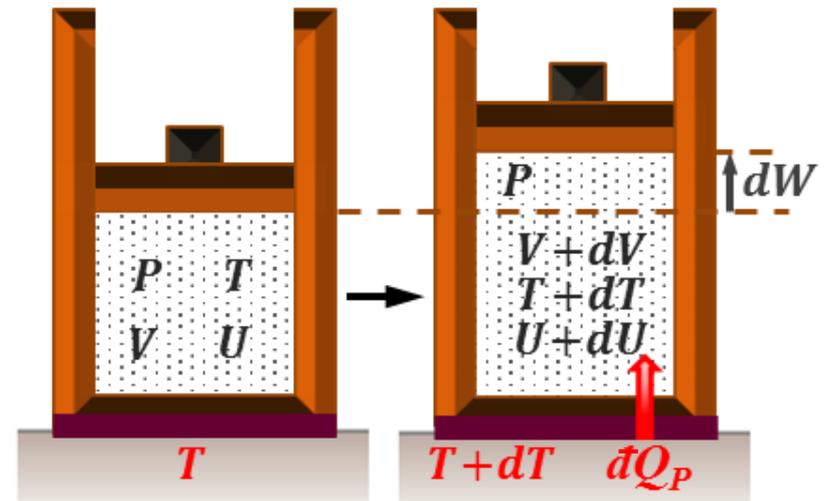


isocórico

$$dU = \delta Q_V = C_V dT$$

Transferência de calor à P constante:

$$\delta Q_P = C_P dT$$



isobárico

$$dU = \delta Q_P - \delta W$$

$$dU = C_P dT - PdV$$

$$\text{Como } U = U(T) \Rightarrow C_V dT = C_P dT - PdV$$

Capacidade Térmica Molar: Gás Ideal

Para um mol de um gás ideal: $PV = RT$

$$\Rightarrow PdV + \underbrace{VdP}_{= 0 \text{ (processo isobárico)}} = RdT \implies PdV = RdT$$

$$\Rightarrow \text{Utilizando que: } C_V dT = C_P dT - PdV$$

$$C_V dT = C_P dT - R dT \implies C_P = C_V + R$$

Para um gás ideal, a capacidade térmica molar a pressão constante (C_P) é maior que a capacidade térmica a volume constante (C_V), sendo a diferença dada pela constante universal dos gases R

Energia Interna de um Gás Ideal

Para um mol de um gás ideal, encontramos que a variação da energia interna do sistema, que depende só de T , é dada por

$$dU = \delta Q_V = C_V dT$$

← processo isocórico

Para n moles de gás temos, então

$$dU = n C_V(T) dT \implies U(T) = U(T_0) + n \int_{T_0}^T C_V(T') dT'$$

↓ Gás Ideal

Veremos que C_P e C_V , para um gás ideal, são constantes

⇒

$$U(T) = U_0 + n C_V T$$

Processos Adiabáticos ($\dot{d}Q=0$): Gás Ideal

⇒ Primeira lei da Termodinâmica: $dU = -PdV$ (1)

⇒ Para n moles de um gás ideal: $dU = n C_V dT$ (2)

⇒ De (1) e (2) encontramos: $-PdV = n C_V dT$ (3)

Diferenciando a equação de estado ($PV = nRT$):

⇒ $PdV + VdP = n R dT \rightarrow VdP = -PdV + n R dT$ (4)

Substituindo (3) em (4): $VdP = n \underbrace{(C_V + R)}_{C_P} dT = n C_P dT$ (5)

⇒ Multiplicando e dividindo (5) por C_V e utilizando (3):

$$VdP = \frac{C_P}{C_V} (n C_V dT) = -\frac{C_P}{C_V} PdV$$

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}, \quad \text{onde} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Processos Adiabáticos ($\dot{Q}=0$): Gás Ideal

Gás ideal: γ é constante e podemos integrar a equação entre um estado inicial (P_0, V_0) e um estado final (P, V):

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

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

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma = \text{constante}$$

← processo adiabático
gás ideal

(ondas sonoras: processo adiabático)

Gás Ideal: Diagrama $P \times V$

Processos Isotérmicos ($i \rightarrow a$):

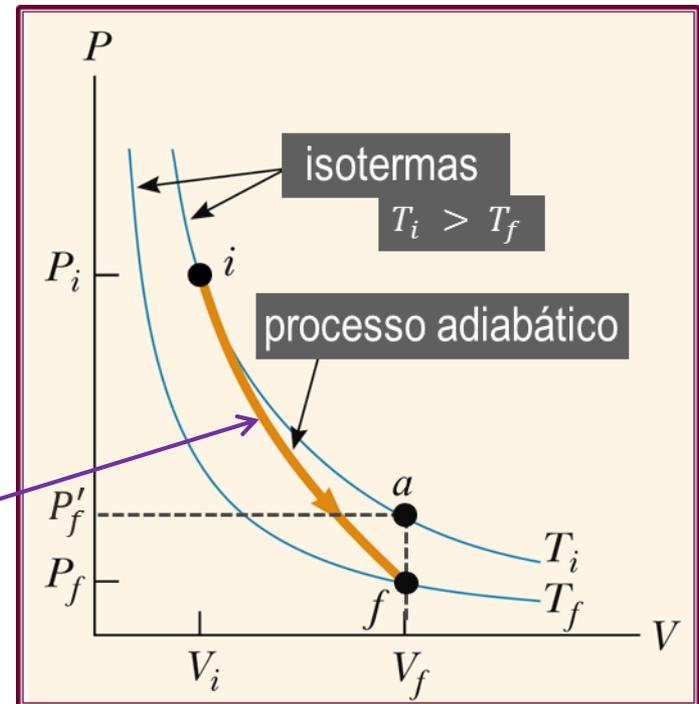
$$PdV + VdP = nRdT \longrightarrow VdP = -PdV \text{ (isoterma } dT = 0)$$

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

Processos Adiabáticos ($i \rightarrow f$):

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

Declividade mais abrupta para a adiabática do que para a isoterma e $P_f < P'_f$. Em uma expansão adiabática, a temperatura diminui.



Processos Adiabáticos: Gás Ideal

Podemos reescrever a equação das curvas adiabáticas em termos de (V, T) ou (P, T) , através da equação de estado dos gases ideais ($PV = nRT$):

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

→ T diminui quando V aumenta
expansão adiabática

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

→ T aumenta quando P aumenta
compressão adiabática

Expansão Adiabática: Trabalho

$$PV^\gamma = \text{constante} = \xi \longrightarrow P = \frac{\xi}{V^\gamma} \qquad W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

$$W_{i \rightarrow f} = \xi \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV = \xi \left. \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right|_{V_i}^{V_f} = \frac{1}{1-\gamma} \left(\xi V_f^{1-\gamma} - \xi V_i^{1-\gamma} \right)$$

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

expansão adiabática

onde $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

Expansão Adiabática: Trabalho (verificação)

Podemos reescrever a expressão do trabalho em uma expansão adiabática utilizando a equação de estado dos gases ideais:

$$W_{i \rightarrow f} = - \frac{n R}{\gamma - 1} (T_f - T_i) = - \frac{n R C_V}{\underbrace{C_P - C_V}_{= R}} (T_f - T_i)$$

$$W_{i \rightarrow f} = - n C_V (T_f - T_i) = - (U_f - U_i) \quad \checkmark$$

$$U(T) = U_0 + n C_V T$$

Expansão Adiabática

Ex.: Um litro de oxigênio ($\gamma = 1,40$) a temperatura de 27°C e a uma pressão de 10 atm se expande adiabaticamente até quintuplicar de volume. Quais são a pressão e a temperatura finais? Qual o trabalho realizado pelo gás na expansão? Se a expansão fosse isotérmica em vez de adiabática, qual seriam a pressão final e o trabalho realizado pelo gás?

Adiabática:

$$\Rightarrow \frac{P_f}{P_i} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^\gamma = 5^{-1,4} \rightarrow P_f = 10(0,105) = 1,05 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1} = 5^{-0,4} \rightarrow T_f = (273 + 27)(0,525) \approx 157\text{K} \approx -115^\circ\text{C}$$

temperatura de liquefação do O_2 : 90K (-183°C)

$$\Rightarrow \begin{cases} P_i = 10 \text{ atm} = 1,013 \times 10^6 \text{ N/m}^2 & \text{e } V_i = 1 \ell = 10^{-3} \text{ m}^3 \\ P_f = 1,05 \text{ atm} = 1,064 \times 10^5 \text{ N/m}^2 & \text{e } V_f = 5 \ell = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{cases}$$

$$W_{i \rightarrow f} = -\frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{\gamma - 1} = -\frac{0,532 - 1,013}{0,4} \times 10^3 = \underline{1,2 \times 10^3 \text{ J}}$$

Expansão Isotérmica

- Se a expansão fosse isotérmica em vez de adiabática, qual seriam a pressão final e o trabalho realizado pelo gás?

$$\Rightarrow \frac{P_f}{P_i} = \frac{V_i}{V_f} = \frac{1}{5} \rightarrow P_f = \frac{10}{5} = 2 \text{ atm} = 2,026 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$\Rightarrow W_{i \rightarrow f} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = P_i V_i \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \approx 1,013 \times 10^3 (1,61) \approx \underline{1,63 \times 10^3 \text{ J}}$$

maior que na expansão adiabática

Começando em um mesmo estado (P_i, V_i) e chegando ao mesmo volume V_f , a isoterma termina com uma pressão P_f maior que a adiabática e como o trabalho é a área sob a curva, ele é menor para a expansão adiabática do que para a expansão isotérmica.

