

Ciclo:

Fluido

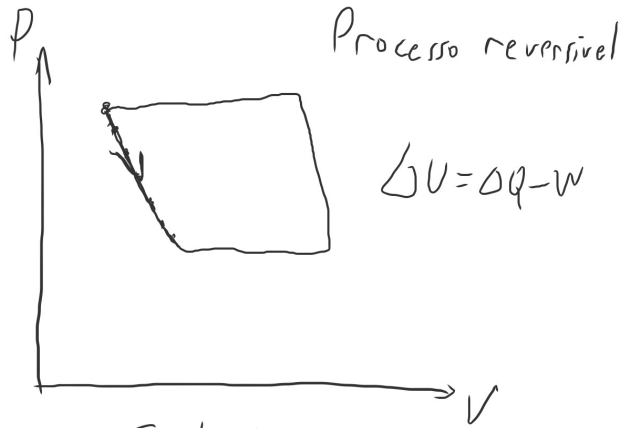
$$f(P, V, T) = 0$$

Eq. de estado

$$P, V \rightarrow T$$

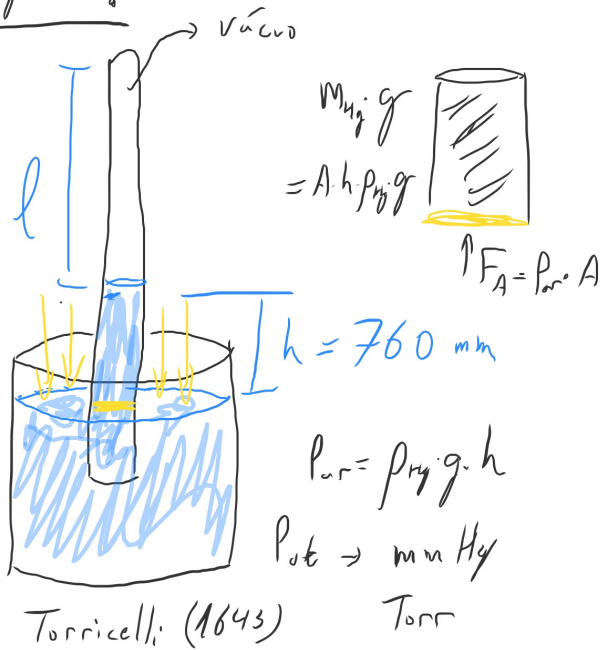
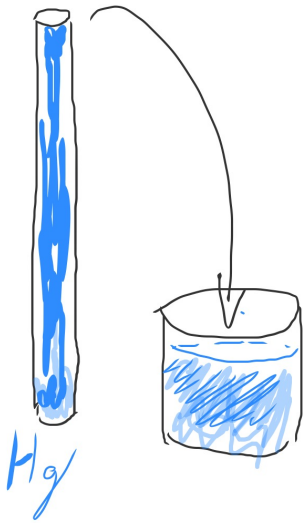
$$P, T \rightarrow V$$

$$T, V \rightarrow P$$



Ciclo Fechado $U_f = U_i$
 $U(P_f, V_f) = U(P_i, V_i)$
 $\Delta Q = W$
 \hookrightarrow reversible

Propiedades dos gases:



Pascal (1648)



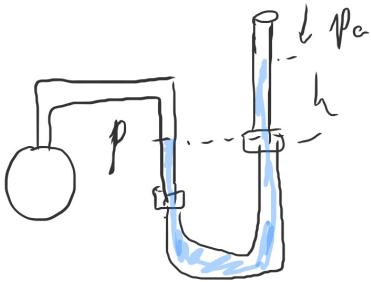
$$P_a \rightarrow [N/m^2]$$

$h \times$ altitudes

pressão do ar depende da altura \rightarrow nível do mar!

\leadsto Manômetro

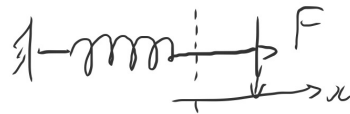
Termômetro a gás a volume cte



$$p = p_c + \rho_{\text{liq}} g h$$

(1662) Boyle

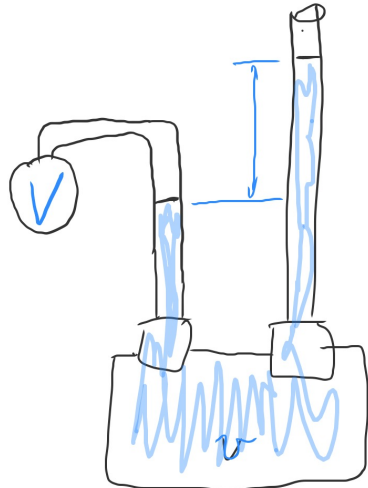
"Mola do ar"



$$\begin{aligned} F &= F(x) \\ &= -k(x - x_0) \\ &= -kx + F_0 \end{aligned}$$

arbitrários

Gases:



Mariotte
(1676)

$$P = P_0 + \rho g h$$

$$V \propto P$$

$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$\Rightarrow \boxed{P \cdot V = k \text{ cte}}$$

$$F \cdot A = \alpha \cdot A = \text{cte}$$

$$F \propto \frac{1}{\alpha}$$

Temperature
Constante

Relação Volume \rightarrow Temperatura

Coefficiente de dilatação volumétrica do gás
pressão constante

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V(T) - V(0)}{V(0)} = \beta \cdot T \quad \rightarrow \text{Celsius}$$

$$1787 \rightarrow \text{Jacques Charles} \rightarrow \beta \approx \frac{1}{273} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \left. \vphantom{\beta} \right\} \text{Vários gases } \updownarrow$$

$$1802 \rightarrow \text{Gay-Lussac} \quad \beta \approx \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$V(T) = V_0 (1 + \beta \cdot T_c) = \frac{V_0}{273,15} \cdot (T_c + 273,15)$$

↓
 $T_K \rightarrow$ escala absoluta
do termómetro - gás

$$\frac{V(T_K)}{T_K} = \frac{V(273,15 K)}{273,15 K}$$

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

Termómetro gás: $\frac{P(T)}{P(T_0)} = \frac{T}{T_0} \quad (V \rightarrow cte)$

$V \xleftrightarrow{\text{Charles}} T$
 Boyle ↓ P ↑ T Term. gás → Lei dos gases perfeitos

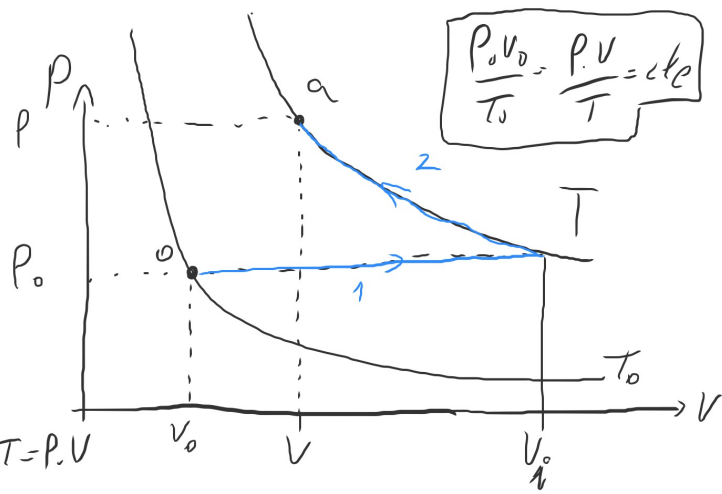
① $P = P_0$ (Charles)

$$\frac{V_i}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

$$\boxed{V_i} = \frac{T}{T_0} V_0$$

② $P_0 V_i = P \cdot V$
 (Boyle)

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



$\left| \frac{PV}{T} = \text{cte} \right. \rightarrow$ diferentes gases \rightarrow quantidade de gás?
 massa de gás
 massa padrão do gás

hidrogênio \rightarrow mol \rightarrow 2g

oxigênio \rightarrow mol \rightarrow 32g

argônio \rightarrow \rightarrow 40g

nitrogênio \rightarrow \rightarrow 28g

tipo de gás \longleftrightarrow massa de gás

molécula grama

$\rightarrow N_A$
de moléculas

massas molares
distintas

Um mol de gás: Volume de 22,4 l, $T = 273,15$ K

Condições normais de
temperatura e pressão

$P = 1$ atm

$$\text{cte} = \frac{P \cdot V}{T} = \frac{1,010^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 0,0224 \text{ m}^3}{273 \text{ K}} \rightarrow R = \frac{8314 \text{ J}}{\text{mol K}}$$

$$= 1,986 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$1 \text{ mol} \rightarrow PV = R \cdot T$$

n moles $\rightarrow PV = n \cdot R \cdot T \rightarrow$ eq. de estado dos
gases ideais

Empírico ∇ Não é perfeito ∇

T distante do ponto de liquefação
 $P \ll 1 \text{ atm} \rightarrow$ aproximação excelente

$H_2 \rightarrow T_c \sim -253^\circ\text{C}; T_f \sim 20\text{K}$

$H_c \rightarrow T_f \sim 4\text{K}$

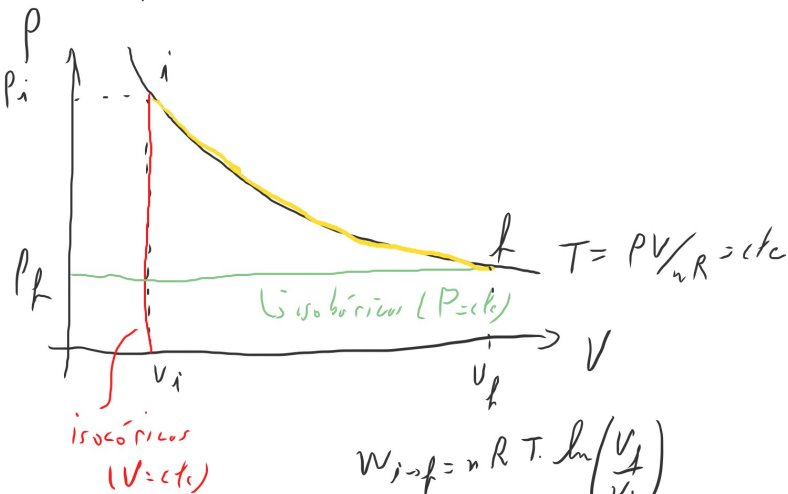
Trabalho em processo isotérmico

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{v_i}^{v_f} P \cdot dV$$

isotérmica
 $P = \frac{nRT}{V}$

$$W_{i \rightarrow f} = nRT \int_{v_i}^{v_f} \frac{1}{V} dV$$

$$= nRT [\ln(V)] \Big|_{v_i}^{v_f}$$



$$W_{i \rightarrow f} = nRT \cdot \ln\left(\frac{v_f}{v_i}\right)$$

Gás Ideal:

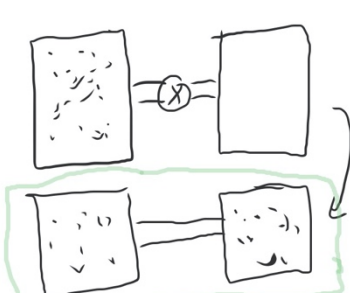
Eq. de Estado dos Gases:

- Empírica $PV = n \cdot R \cdot T$

- Tão mais precisa quanto menor a pressão

Energia Interna do Gás Ideal:

Expansão livre
Trabalho nulo



$\Delta T_c = \frac{\Delta Q}{C_c}$

processo de expansão $\rightarrow \Delta Q \rightarrow \Delta T_c$

$\Delta T_c \cdot C_c = C_c \cdot \Delta T_c$

Sensibilidade do processo de medida

$$\Delta T_c = \left(\frac{C_G}{C_c} \right) \Delta T_G$$

$$\Delta T_G = 0 \quad \Delta Q = 0$$
$$\Delta T_c = 0$$

$$U(V, T)$$

$$\Delta U(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V$$

$$\Delta V \neq 0, \quad \underline{W=0, \quad \Delta Q=0} \Rightarrow \Delta U=0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\boxed{U(V, T) = U(T)} \quad \text{Energia interna depende só de } T$$

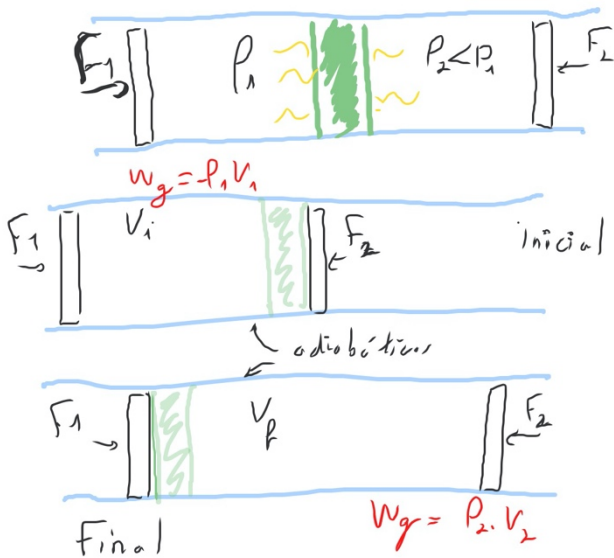
$$\frac{C_G}{C_c} \sim 10^{-3}$$

$$\Delta T_0 \sim 1^\circ\text{C} \rightarrow \Delta T_{\text{cal}} \sim 10^{-3}^\circ\text{C}$$

Falta sensibilidade

Mecanismo mais sofisticado para sustentar a o firmiação.

Experimento de Joule-Thomson



Trabalho no processo sobre o gás

$$W = P_1 \cdot V_i - P_2 \cdot V_f$$

$$\Delta U = -W_{\text{ext}} = P_1 V_i - P_2 V_f$$

$$\Delta Q = 0 \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$T_1 \quad T_2$$

Ar: $\Delta T \sim -0,2^\circ\text{C}$

$P_1 = 20 \text{ atm}, P_2 = 1 \text{ atm}, T \sim 20^\circ\text{C}$

$\text{H}_2 \rightarrow \Delta T \sim 10^{-2}^\circ\text{C}$

Eq. de Estado $PV = nRT$

$$\Delta U = U(T_f) - U(T_i)$$

$$\boxed{U(T)}$$

$$\Delta T \rightarrow 0$$

gás rarefeito

Demonstração empírica

U,
V,
P,
T

Variáveis de estado

Entalpia: Joule-Thomson

$$\Delta U = U_f - U_i = P_i V_i - P_f V_f = -W_{i \rightarrow f}$$

$$\underbrace{U_f + P_f V_f}_{\text{conserva no processo}} = \underbrace{U_i + P_i V_i}_{\text{conserva no processo}} \quad ; \quad \underline{\Delta Q = 0}$$

$$\underline{H \equiv U + P \cdot V} \rightarrow \text{cte. do sistema (Joule-Thomson)}$$