Termodinâmica

Gases Ideais

Lucy V. C. Assali

Física II – 2016 - IO

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.

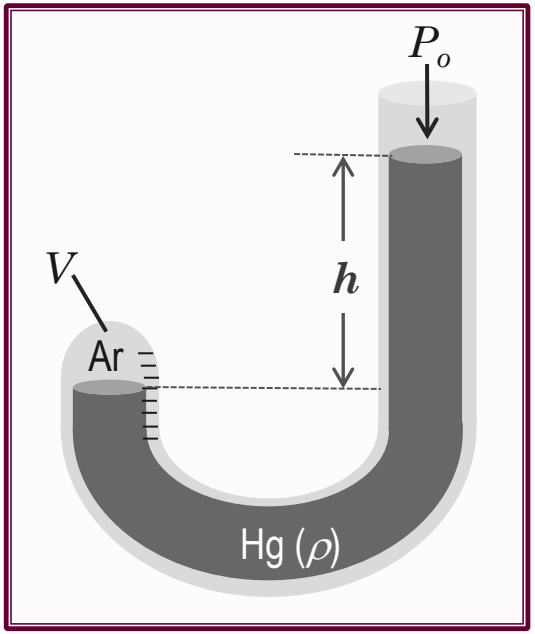
$\Rightarrow$ Um gás real pode ser tratado como um gás ideal no limite de rarefação extrema. Quanto mais distante a temperatura do gás em relação a seu ponto de liquefação e quanto menor a pressão, mais ele se aproxima do comportamento de um gás perfeito.

Equação de Estado dos Gases Ideais

(1) A Lei de Boyle: relação entre P e V (T=constante)

A pressão P exercida sobre o volume V de ar é

$$P = P_o + \rho_{Hg}\, g\, h$$



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:

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

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*, $\beta \approx 1/273$ ($^oC^{-1}$). Assim, escrevendo a equação da dilatação volumétrica de um gás, utilizando a escala absoluta de temperatura (T_o = 273K), temos que

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

Lei de Charles (1787): *O volume de um gás, a pressão constante, é diretamente proporcional à temperatura absoluta (OBS.: no limite $P \rightarrow 0$, esta lei 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

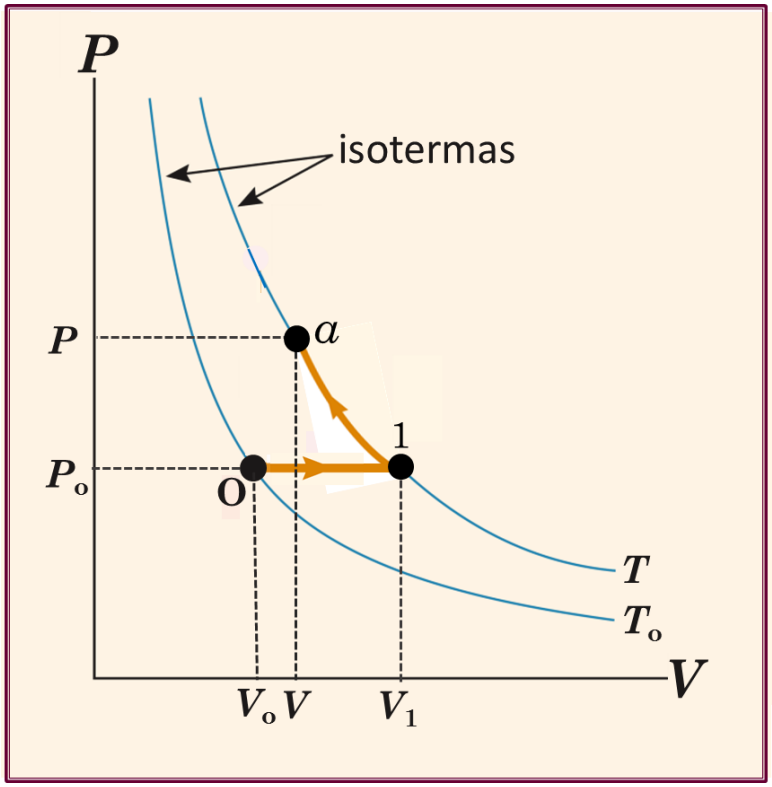
No estudo do termômetro de gás a volume constante encontramos que

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

A Lei dos Gases Ideais

Combinando as três relações, podemos saber como passar de um estado (P_o, V_o, T_o) para um estado (P, V, T). Para isso vamos utilizar um gráfico P x 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 O para o ponto a seguindo primeiro o caminho $\mathrm{O} \rightarrow 1$ (pressão constante P_o) e depois o caminho $1 \rightarrow a$ (temperatura constante T).

1º) $\mathrm{O}\ (P_o, V_o, T_o) \rightarrow 1\ (P_o, V_1, T)$:

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{T}{T_0} \rightarrow V_1 = \frac{V_0\, T}{T_0}$$

2º) $1\ (P_o, V_1, T) \rightarrow a\ (P, V, T)$: $\Rightarrow$

$$P_0 V_1 = PV$$

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

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: $V_0 = 22{,}415\ \ell$. Assim, para um mol de gás, temos que

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

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

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*

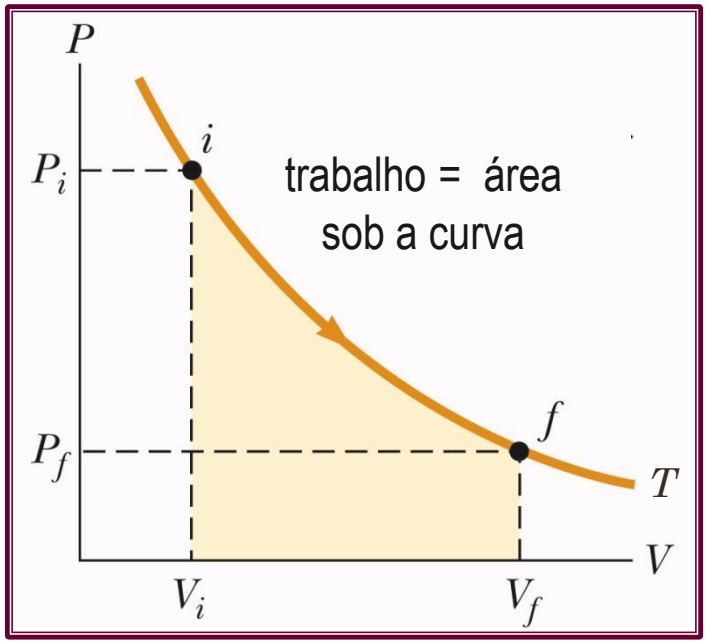
$$PV = nRT$$

lei dos gases perfeitos

Expansão Isotérmica de um Gás Ideal: Trabalho

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

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



Pela equação de estado, para T = constante, temos que

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

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

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

Parênteses Matemático

Se $f(x,y) = Z$, então uma pequena variação de Z será

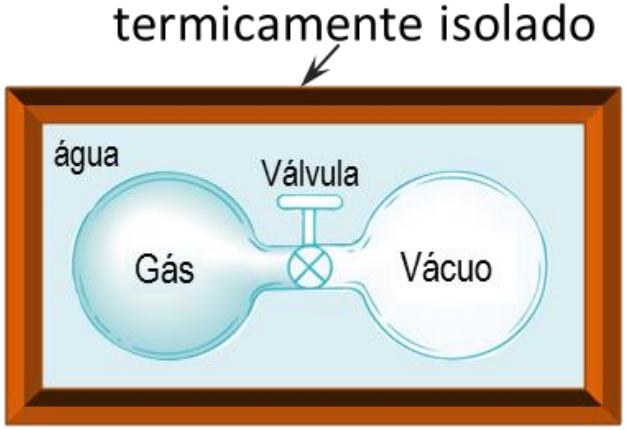
$$\Delta Z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \Delta y$$

derivada parcial de f em relação à x, mantendo y fixo

derivada parcial de f em relação à y, mantendo x fixo

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

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

(ΔU e ΔT: =0; ΔV: ≠0)

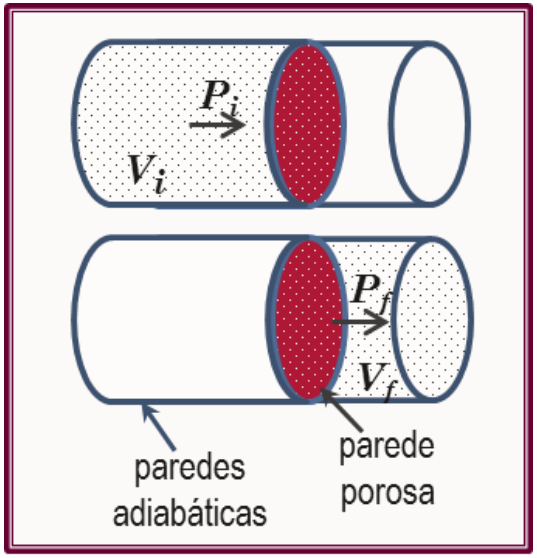
energia interna de um gás não depende do volume $\Rightarrow$ $U = U(T)$

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:



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

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)

Lucy V. C. Assali

Entalpia de um Gás Ideal

$\Rightarrow$ 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

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$đQ \Rightarrow dH = đQ + VdP$$

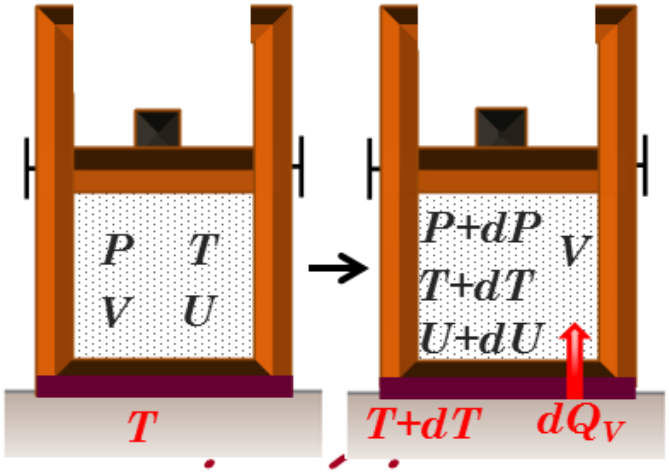
variação de entalpia em um processo infinitesimal reversível

se isobárico (P = constante) $\Rightarrow$ $dH = đQ$

Capacidade Térmica Molar: Gás Ideal

Transferência de calor à V constante:

$$đQ_V = C_V dT$$

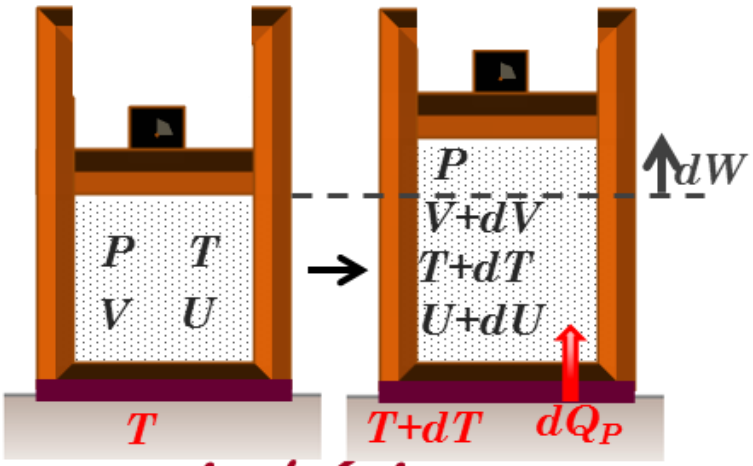


isocórico

$$dU = đQ_V = C_V dT$$

Transferência de calor à P constante:

$$đQ_P = C_P dT$$



isobárico

$$dU = đQ_P - đW$$

$$dU = C_P dT - PdV$$

Como $U=U(T) \Rightarrow C_V\, dT = C_P\, dT - PdV$

Lucy V. C. Assali

Capacidade Térmica Molar: Gás Ideal

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

$$\Rightarrow \quad PdV + \underbrace{V\,dP}_{=0 \text{ (processo isobárico)}} = RdT \Longrightarrow \boxed{PdV = RdT}$$

$\Rightarrow$ *Utilizando que:* $\boxed{C_V\,dT = C_P\,dT - PdV}$

$$C_V\,dT = C_P\,dT - R\,dT \Longrightarrow \boxed{C_P = C_V + R}$$

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

$$dU = đQ_V = C_V\,dT$$

processo isocórico

Para n moles de gás temos, então

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

Gás Ideal

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

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

Lucy V. C. Assali

Processos Adiabáticos (đQ=0): Gás Ideal

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

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

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

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

$\Rightarrow PdV + VdP = n\,R\,dT \longrightarrow VdP = -PdV + n\,R\,dT$ (4)

Substituindo (3) em (4): $VdP = n(C_V + R)dT = n\,C_P\,dT$ (5)

$\Rightarrow$ Multiplicando e dividindo (5) por C_V e utilizando (3):

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

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

Processos Adiabáticos (đQ=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):

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

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

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

processo adiabático
gás ideal

(ondas sonoras: processo adiabático)

Gás Ideal: Diagrama P x V

Processos Isotérmicos ($i \rightarrow a$):

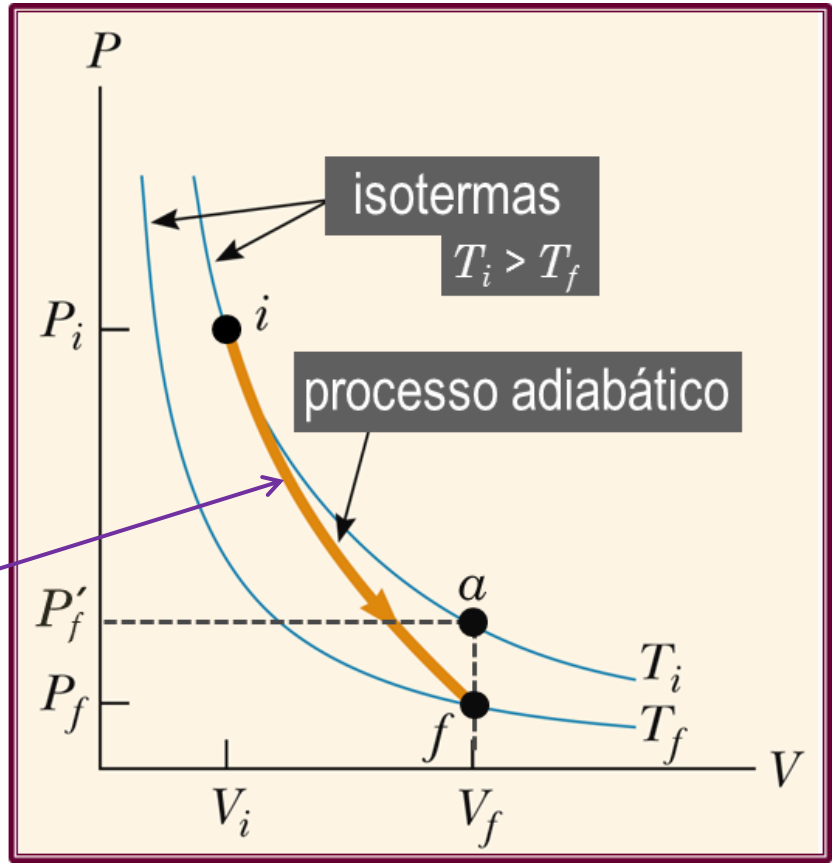
$$PdV + VdP = nRdT \longrightarrow VdP = -PdV \ (\text{isoterma } dT = 0)$$

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

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

$$PV^{\gamma} = \text{constante} = \xi \longrightarrow P = \frac{\xi}{V^{\gamma}}$$

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

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

$$\boxed{W_{i\to f} = -\frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{\gamma - 1}} \qquad \text{onde} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Expansão Adiabática: Trabalho (verificação)

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

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

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

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

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)

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

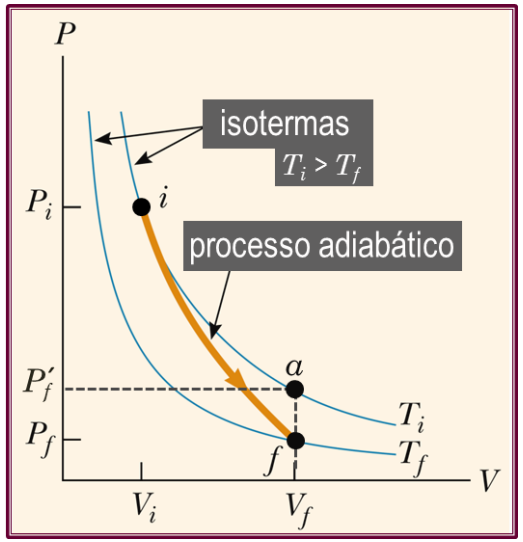
$$W_{i\rightarrow f} = -\frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{\gamma - 1} = -\frac{0,532 - 1,013}{0,4} \times 10^3 = \underline{1,2 \times 10^3 \text{ J}}$$

Expansão Isotérmica

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

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

$$\Rightarrow W_{i\rightarrow f} = n\,R\,T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = P_i V_i \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \approx 1,013\times10^3(1,61) \approx 1,63\times10^3 \text{ J}$$

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.