

## ***CAPÍTULO 2: TERMODINÂMICA DE SISTEMAS GASOSOS***

Neste capítulo será dada uma introdução ao estudo termodinâmico de sistemas gasosos, visando aplicação de seus conceitos aos gases constituintes da atmosfera e também introduzir conceitos importantes da termodinâmica utilizados em várias disciplinas da agronomia. A Termodinâmica, no sentido geral da palavra, é a ciência da energia e de suas propriedades. Ela se relaciona com o estudo do calor, da temperatura e do trabalho mecânico. A Termodinâmica tem algumas qualidades que a distinguem de outros ramos da física:

- ela trata de processos e sistemas perceptíveis pelos nossos sentidos;
- ela não necessita de técnicas matemáticas sofisticadas;
- ela estuda sistemas macroscópicos e não é afetada por variações de conceitos microscópicos.

A linguagem da Termodinâmica é constituída por um vocabulário bastante reduzido, parte do qual devemos conhecer preliminarmente, ao mesmo tempo que vamos nos inteirando de seus “costumes”, isto é, do modo pelo qual a Termodinâmica encara os fenômenos que estuda. Assim, a Termodinâmica faz distinção entre o objeto de seu estudo e de tudo o mais que o cerca e que com ele tenha relações. O objeto de sua atenção é denominado *sistema* e tudo que o cerca, mantendo porém com ele relações que possam interferir em seu comportamento, é denominado de *meio*.

Uma vez escolhido e definido um sistema, a próxima etapa é descrevê-lo em termos de quantidades que sejam úteis na descrição de seu comportamento ou interações com o meio, ou ambos. Essas quantidades, usadas na descrição do *estado*, ou condições do sistema, são denominadas *coordenadas* do sistema.

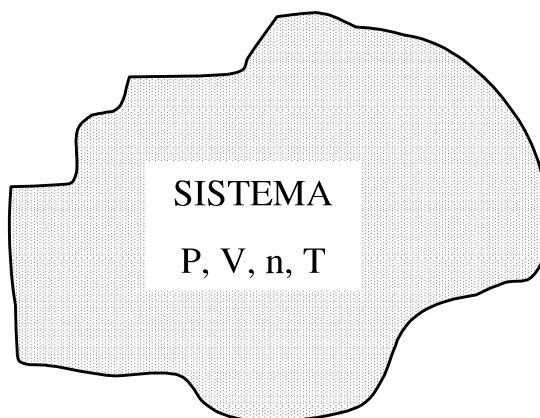


Figura 2.1 - Um sistema gasoso e seu meio

A escolha das coordenadas mais adequadas para a descrição de um dado sistema é escopo da experimentação. É a experiência que nos indicará quais as coordenadas necessárias e suficientes para uma descrição completa e adequada de um sistema. No caso de sistemas gasosos, a escolha mais comum é Pressão ( $P$ , Pa), Volume ( $V$ ,  $m^3$ ), Temperatura ( $T$ , K) e quantidade de matéria ( $n$ , mol).

As coordenadas que dependem da massa do sistema, isto é, da matéria nele contida, que por sua vez determina seu tamanho ou extensão, são chamadas de *variáveis extensivas*. Assim, o volume, sendo uma função da massa, é uma variável extensiva. Outros exemplos de variáveis extensivas são a energia interna e a entropia, que serão estudadas adiante. *Variáveis extensivas dependem da extensão do sistema*. Uma variável será *intensiva* quando seu valor for independente da massa do sistema. Como exemplo, podemos citar a pressão, a temperatura e a densidade. Para transformar uma variável extensiva em intensiva basta dividi-la pela massa do sistema ou então por qualquer grandeza proporcional à massa.

Assim, podemos transformar as duas variáveis extensivas *volume* ( $V$ ) e *massa* ( $m$ ) de um sistema na variável intensiva *volume específico* ( $v$ ,  $m^3 kg^{-1}$ ) ou *massa específica* ( $\rho$ ,  $kg m^{-3}$ ) mediante as relações:

$$v = \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \quad (2.2)$$

A massa específica, também denominada *densidade*, e o volume específico são variáveis intensivas. Se dividirmos o volume do sistema pelo número

## Capítulo 2: Termodinâmica de sistemas gasosos

de moles ( $n$ ) nele contido, que é proporcional à sua massa, obtemos o volume molar  $v$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ):

$$v = \frac{V}{n} \quad (2.3)$$

Geralmente, utiliza-se o mesmo símbolo  $v$  para as definições 2.1 e 2.3; a distinção é feita pelas unidades:  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  ou  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ .

### 2.1 A EQUAÇÃO UNIVERSAL DE GASES IDEAIS

Conceitua-se gás ideal como um gás cujas moléculas não interagem e não ocupam espaço no volume do recipiente que as contém. É claro que, na realidade, não existe um gás assim, pois sempre haverá alguma interação, por exemplo a já vista atração gravitacional, entre as suas moléculas. Além disso, as moléculas sempre ocuparão algum espaço, por menor que seja. No entanto, não é difícil entender que a interação será muito pequena quando a distância entre as moléculas for grande e que o volume ocupado será pequeno em relação ao volume do recipiente quando a molécula for uma molécula simples, composto por poucos átomos pequenos. Dessa forma, sabe-se que os gases compostos por átomos pequenos e com uma baixa densidade comportam-se praticamente como se fossem gases ideais. Esse é o caso para os gases da nossa atmosfera, como o  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , até pressões em torno de  $20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (20 atm).

Uma relação essencial no estudo de sistemas gasosos é a equação universal de gases ideais, também simplesmente denominada de equação universal de gases. A equação descreve as inter-relações entre as coordenadas que descrevem o sistema, no caso a pressão, o volume, o número de moles e a temperatura de um sistema composto por um gás ideal. Em 1662, a relação entre pressão ( $P$ ) e volume ( $V$ ), à temperatura constante, num gás ideal, foi descrita por Boyle: o volume é inversamente proporcional à pressão (*Lei de Boyle*):

$$V \sim \frac{1}{P} \quad \text{ou} \quad P \sim \frac{1}{V}$$

Conseqüentemente, para um sistema fechado a temperatura constante que passa de um estado inicial com  $P = P_1$  e  $V = V_1$  e para um final  $P = P_2$  e  $V = V_2$  temos

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = PV = \text{constante} \quad (2.4)$$

A *Lei de Gay-Lussac*, enunciada em 1802, estabelece a relação entre o volume ( $V$ ) e a temperatura absoluta ( $T$ ), a pressão constante de um gás ideal:

$$V \sim T$$

### LCE0200 Física do Ambiente Agrícola

Assim, para um sistema fechado a pressão constante que passa de um estado inicial com  $T = T_1$  e  $V = V_1$  e para um final  $T = T_2$  e  $V = V_2$  temos

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V}{T} = \text{constante} \quad (2.5)$$

Finalmente, a *Lei de Avogadro* de um gás ideal relacionou, em 1811, a relação entre o volume ( $V$ ) e o número de moles ( $n$ ), a pressão e temperatura constantes:

$$V \sim n$$

Combinando as três proporcionalidades obtemos:

$$V \sim \frac{nT}{P} \quad \text{ou} \quad pV \sim nT$$

Para passar desta proporcionalidade para uma igualdade, insere-se um *fator de proporção*, nesse caso chamado de *constante universal dos gases ideais* e indicado pela letra  $R$ :

$$pV = nRT \quad (2.6)$$

A expressão 2.6 é a equação universal dos gases ideais. É de fácil verificação que a unidade de  $R$  é  $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , ou  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , e o seu valor foi experimentalmente determinado em  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Como a equação 2.6 relaciona coordenadas importantes de sistemas gasosos, ela é utilizada com grande frequência nos estudos termodinâmicos desses sistemas.

#### Exemplo de aplicação:

- Qual é o volume ocupado por 1 mol de gás atmosférico quando a pressão é  $10^5 \text{ Pa}$  e a temperatura  $27^\circ \text{C}$ ?

Resposta:  $n = 1 \text{ mol}$ ;  $T = 300 \text{ K}$ ;  $P = 10^5 \text{ Pa}$ ;  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 300}{10^5} = 0,025 \text{ m}^3 = 25 \text{ litros}$$

- Considerando o ar atmosférico composto por 80% de  $\text{N}_2$  e 20% de  $\text{O}_2$ , qual é a densidade do ar nessas mesmas condições?

$$\text{Resposta: } \rho_{ar} = \frac{m_{ar}}{V_{ar}}$$

O volume de 1 mol de ar foi calculado acima. Basta saber a massa de 1 mol de ar. Um mol de ar é composto por 0,8 mol de  $\text{N}_2$  (massa:  $0,8 \cdot 0,028 = 0,0224 \text{ kg}$ ) e 0,2 mol de  $\text{O}_2$  (massa:  $0,2 \cdot 0,032 = 0,0064 \text{ kg}$ ). Massa total:  $0,0224 + 0,0064 = 0,0288 \text{ kg}$ . Portanto:

$$\rho_{ar} = \frac{0,0288 \text{ kg}}{0,025 \text{ m}^3} = 1,15 \text{ kg m}^{-3}$$

e seu volume específico é

$$v_{ar} = \frac{0,025 \text{ m}^3}{0,0288 \text{ kg}} = 0,87 \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$$

## 2.2 TRABALHO TERMODINÂMICO

Quando um gás se expande contra uma pressão externa do meio, ele gasta energia na forma de *trabalho* para realizar a expansão. Nesse caso, o sistema perde energia e, pela lei de conservação de energia, o meio ganha a mesma quantia. Ao contrário, quando um gás é comprimido por uma pressão externa, o meio perde energia e o sistema ganha. A fim de ilustrar esse fatos, consideremos que nosso sistema seja um gás no interior de um cilindro munido de um pistão móvel de massa  $m_p$  e área  $A_p$ , sem atrito, exercendo pressão sobre o gás (figura 2.2). Consideremos, também, por facilidade, que no espaço acima do pistão seja feito vácuo, pelo que ele é mantido em equilíbrio por seu próprio peso e pelo peso de um certo número de pequenas esferas de massa total  $M$ , no caso do estado 1 (situação da esquerda) da figura 2.2. Como pressão é força dividida por área, e a força gravitacional (peso) é a massa multiplicada pela aceleração da gravidade, temos que a pressão do gás nesse estado 1 é igual a

$$P_1 = \frac{(M + m_p)g}{A_p} \quad (2.7)$$

Pela equação universal dos gases (2.6), o volume correspondente,  $V_1$ , será igual a

$$V_1 = \frac{n.R.T}{P_1} \quad (2.8)$$

Se retirarmos, nessa situação, todas as bolinhas de sobre o pistão, a pressão externa  $P_e = P_1$  é drasticamente reduzida ao valor  $P_e = P_2$  e a pressão interna  $P_i$ , torna-se bem maior do que  $P_e$  (estado intermediário da figura 2.2). O pistão é empurrado para cima rapidamente, expandindo o gás até que  $P_e$  e  $P_i$  se equilibrem novamente no valor mais baixo de pressão  $P_2 = P_e = P_i$ , como no estado 2 (situação da direita) da figura 2.2. Considerando que mantemos a temperatura constante ao longo da expansão (ou seja, realizamos o processo isotermicamente), temos que

$$P_2 = \frac{m_p \cdot g}{A_p} \quad (2.9)$$

ou

$$V_2 = \frac{n.R.T}{P_2}$$

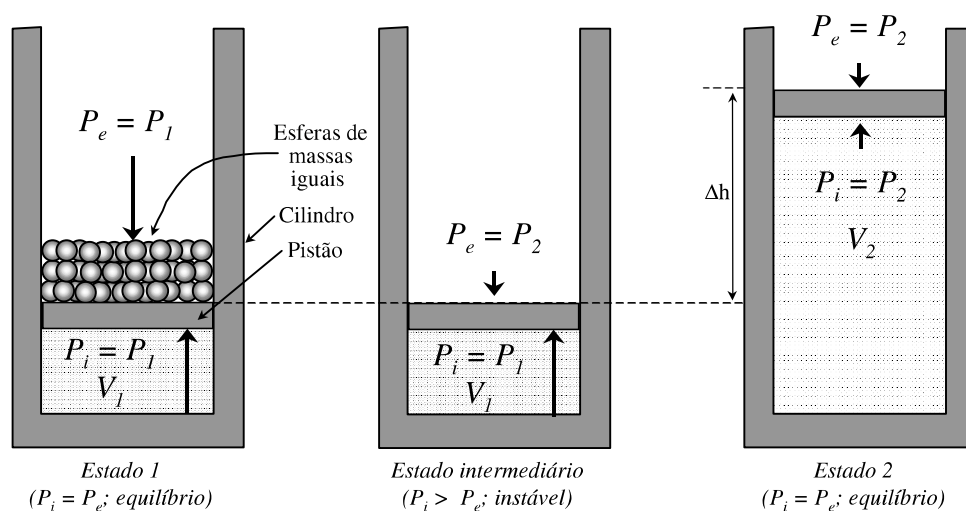


Figura 2.2 - Expansão isotérmica de um sistema gasoso

Nesse caso, *trabalho* ( $W$ , J) é realizado pelo gás sobre o pistão cuja energia potencial gravitacional aumenta entre o estado 1 e 2. Dessa forma:

$$W = F_g \cdot \Delta h = m_p \cdot g \cdot \Delta h \quad (2.10)$$

É evidente que durante essa expansão a *pressão externa* ( $P_{ex}$ , Pa) foi sempre igual a  $P_2$ , pelo que deduzimos da equação 2.9 que:

$$P_2 \cdot A_p = P_{ex} \cdot A_p = m_p \cdot g \quad (2.11)$$

Substituindo a equação 2.11 na 2.10 temos:

$$W = P_{ex} \cdot A_p \cdot \Delta h \quad (2.12)$$

Como  $A_p$  multiplicado por  $\Delta h$  nada mais é que a variação do volume entre o estado 1 e 2 ( $\Delta V$ ), reescrevemos a equação 2.12 como

$$W = P_{ex} \cdot \Delta V$$

Numa expansão,  $\Delta V$  será positivo e o sistema perde energia para o meio. Numa compressão,  $\Delta V$  será negativo e o sistema ganha energia do meio. A fim de convencionar o *sinal do trabalho*, definimos que, para uma expansão contra uma pressão externa maior do que 0, o trabalho é negativo (o sistema perde energia), e para uma compressão ele é positivo (o sistema ganha energia). Assim, acrescentamos à equação o sinal negativo:

$$W = -P_{ex} \cdot \Delta V \quad (2.13)$$

É claro que a equação 2.13 pode ser aplicada apenas para situações em que a pressão externa se mantém constante ao longo do processo.



entre  $P_2$  e  $V_2 - V_1 = \Delta V$  e representa, de acordo com a equação 2.13, o trabalho, desconsiderando seu sinal.

O processo de expansão representado na figura 2.3 é, claramente, um *processo irreversível*. Entendemos por um processo irreversível um processo que não se realiza pelo mesmo “caminho” em dois sentidos. Isso não quer dizer que não se pode, com o gás no estado 2 ( $P_2, V_2$ ), voltar ao estado 1 ( $P_1, V_1$ ). Apenas significa que não é possível comprimir o gás ao estado ( $P_1, V_1$ ) pelo mesmo caminho da expansão. A *irreversibilidade diz respeito ao caminho, não aos pontos*. Para entendermos melhor isso, analisemos, na figura 2.3, o caminho da expansão de ( $P_2, V_1$ ) a ( $P_2, V_2$ ). Esse processo ocorreu espontaneamente, devido à diferença de pressão interna e externa. Se quisermos reverter o processo pelo mesmo caminho, deveríamos imaginar uma “compressão espontânea” de ( $P_2, V_2$ ) a ( $P_2, V_1$ ), à baixa pressão externa  $P_2$  contra uma pressão interna que aumentaria com a redução do volume. É óbvio que seria impossível um processo assim ocorrer e, dessa forma, o caminho ( $P_2, V_1$ ) a ( $P_2, V_2$ ) é irreversível. Como procederíamos, então, para voltar ao estado ( $P_1, V_1$ )? Deveríamos aumentar a pressão externa e, em consequência, o gás seria comprimido, como mostra a seqüência de estados na figura 2.4. Note que o estado intermediário do processo de compressão é diferente do do processo de expansão (figura 2.2), evidenciando a diferença de caminho e, assim, a irreversibilidade.

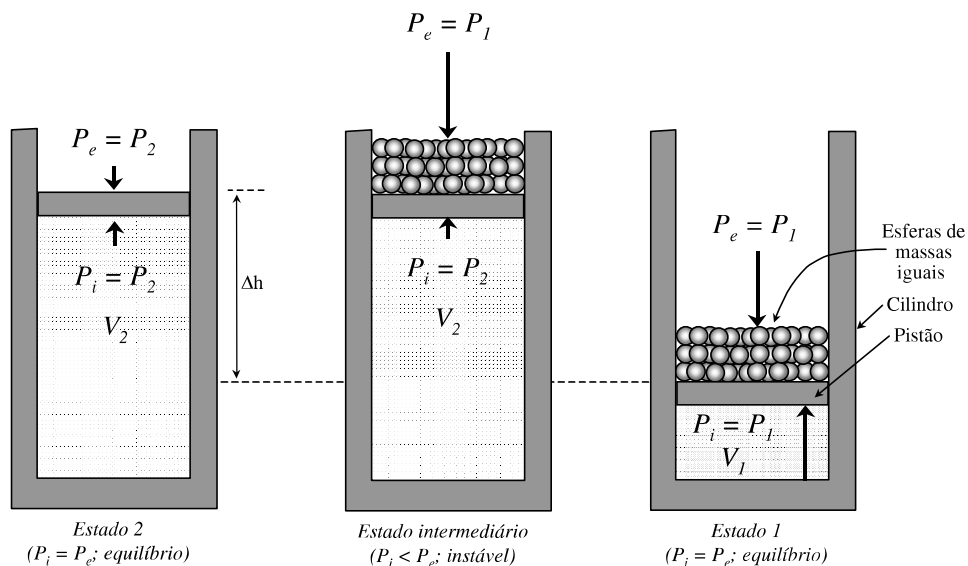


Figura 2.4 - Compressão isotérmica de um sistema gasoso

O diagrama PV da compressão (figura 2.5) mostra o aumento da pressão pela linha ( $P_2, V_2$ ) a ( $P_1, V_2$ ), seguido pela compressão entre ( $P_1, V_2$ ) e ( $P_1, V_1$ ). Como, ao longo da compressão, a pressão externa tem o valor de  $P_1$ , o trabalho calculado pela equação 2.13 será, em termos absolutos, maior do que na expansão, que ocorreu contra a pressão externa  $P_2$ , como fica também evidente quando se comparam as figuras 2.3 e 2.5.



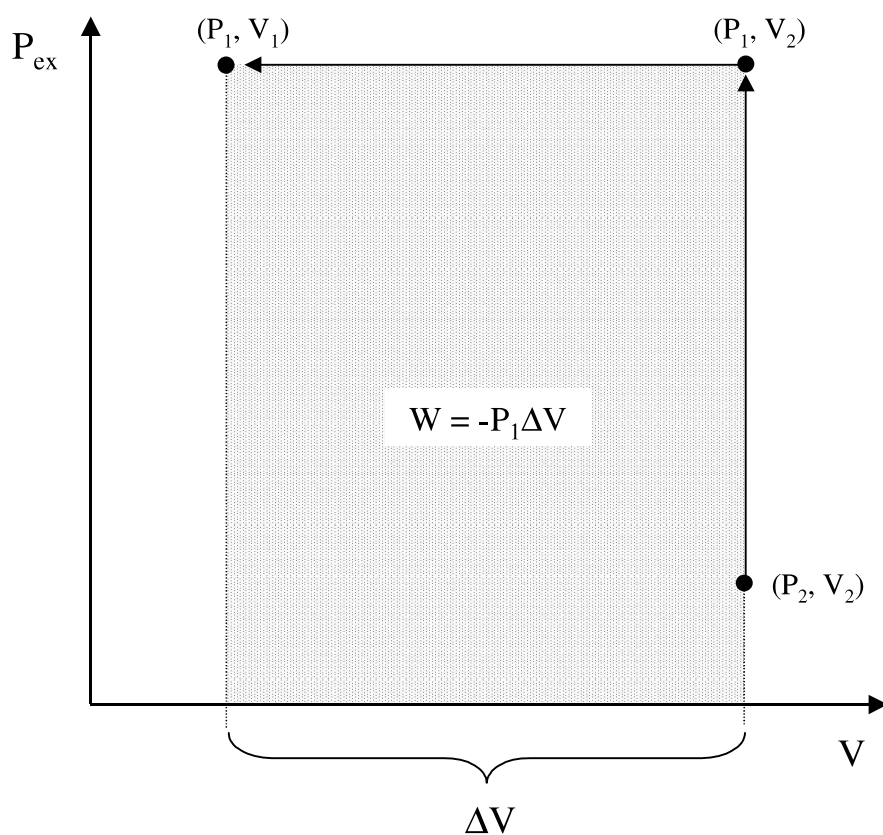


Figura 2.5 - Diagrama PV para a compressão

Se, ao invés de retirar (ou colocar) todas as bolinhas de uma vez só, realizarmos o processo de expansão (ou compressão) em duas etapas, isto é, retirando (ou colocando) inicialmente metade das bolinhas e, após o equilíbrio intermediário ( $P_3 = P_e = P_i$ ), retirando (ou colocando) a outra metade e esperando o equilíbrio final, o diagrama PV seria diferente. Na figura 2.6a mostra-se o diagrama PV para a redução (ou aumento) da pressão externa em uma vez só, como discutido acima. A figura 2.6b mostra o diagrama PV resultante do processo realizado em duas etapas. Note que os caminhos da expansão e compressão com este procedimento de duas etapas se tornam mais próximos entre si, em relação ao procedimento anterior de uma etapa única (figura 2.6a). O trabalho  $W$  dos processos em duas etapas torna-se a soma do trabalho de cada etapa.

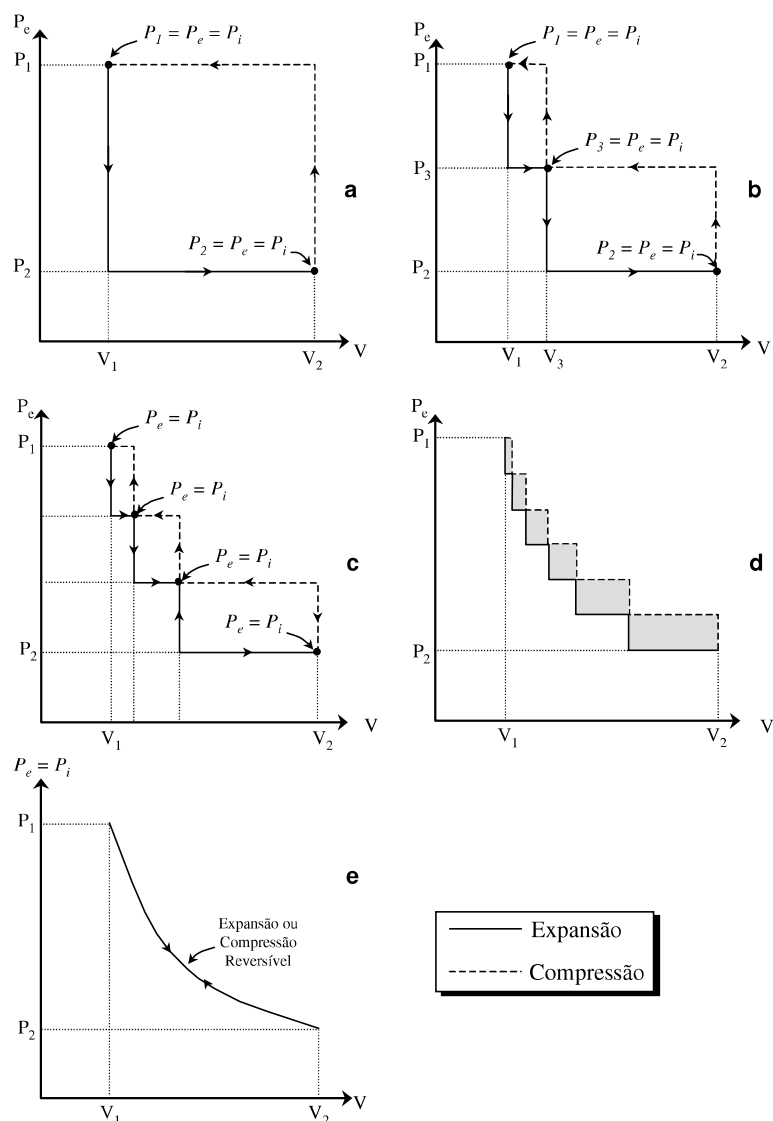


Figura 2.6 - Seqüência de situações mostrando diagramas PV de expansão e compressão de um gás ideal, desde o caso no qual o processo de transformação é extremamente rápido e irreversível (a) até o caso ideal no qual o processo de transformação é infinitamente lento e reversível (e), passando pelos estágios intermediários irreversíveis (b a d).

Se ao invés de duas etapas utilizarmos três, isto é, retirando (ou colocando) um terço das bolinhas na primeira, um terço na segunda e um terço na terceira, evidentemente, os processos vão se tornar mais lentos ainda e as linhas de compressão e expansão mais próximas entre si (figura 2.6c). Prosseguindo nesse raciocínio, isto é, aumentando o número de etapas, ou seja, retirando (ou colocando) cada vez menos bolinhas, os processos vão se tornando cada vez mais lentos e as

## Capítulo 2: Termodinâmica de sistemas gasosos

linhas de expansão e compressão cada vez mais próximas entre si (figura 2.6d). O trabalho  $W$  dos processos continua sendo a soma do trabalho das etapas que compõem o processo:

$$W = -\sum_{i=1}^n P_{ex,i} \Delta V_i \quad (2.14)$$

Nessa equação,  $P_{ex,i}$  é a pressão externa durante a etapa  $i$ ,  $\Delta V_i$  é a variação de volume durante a etapa  $i$  e  $n$  é o número de etapas.

Numa situação em que o número de etapas tende para o infinito (grande número de bolinhas de massas infinitamente pequenas retiradas ou colocadas uma a uma) as curvas de expansão e compressão praticamente se coincidem e, no limite, isto é, num tempo infinito,  $P_i = P_e$  ao longo da transformação e as curvas se tornam, teoricamente, idênticas (figura 2.6e). Somente sob tais circunstância é que a expansão ou a compressão isotérmicas do gás são reversíveis. Portanto, para se aproximar de um processo reversível, a transformação tem que se dar infinitamente devagar através de uma série de estados de equilíbrio.

É fácil perceber que *qualquer processo real é irreversível*, pois, um processo reversível levaria um tempo infinito para ser executado. Além disso, seria impossível reduzir a pressão externa por passos infinitamente pequenos, uma vez que a quantidade mínima de massa que poderíamos retirar por etapa do pistão seria a massa de uma molécula (ou de um átomo) do material que compõe as bolinhas.

### 2.4 TRABALHO DO PROCESSO REVERSÍVEL ISOTÉRMICO

Numa *transformação reversível*, no caso, expansão reversível isotérmica de um gás ideal, a pressão externa é sucessivamente reduzida de maneira que ela sempre se equilibra com a pressão interna e, então,

$$P_e = P_i = P = \frac{nRT}{V}$$

Nesse caso, o somatório da equação 2.14 se reduz para uma integral:

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (2.15)$$

### 2.5 ENERGIA TOTAL E ENERGIA INTERNA

Ao estudar, termodinamicamente, um sistema, seu meio e os processos aos quais estão sujeitos, freqüentemente estamos interessados nas transferências de energia envolvidas. Na primeira aula já havíamos verificado que existem as energias cinética ( $E_c$ ) e potencial ( $E_{pot}$ ). Em estudos termodinâmicos, esses dois tipos, no entanto, normalmente assumem um papel menos importante por serem considerados constantes ao longo dos processos. Nesses estudos, um terceiro

tipo de energia, a *energia* interna ( $U$ ), é a mais importante. A energia interna, como a energia potencial, pode ser subdividida em diferentes tipos, como, por exemplo, a *energia térmica*, a *energia nuclear* e a *energia química*. Dessa forma:

$$E_{tot} = E_c + E_{pot} + U \quad (2.16)$$

e como consideramos  $\Delta E_c = 0$  e  $\Delta E_{pot} = 0$  temos:

$$\Delta E_{tot} = \Delta U \quad (2.17)$$

$$U = E_{térmica} + E_{nuclear} + E_{química} + \dots \quad (2.18)$$

Nos assuntos abordados nesse capítulo consideramos que as energias nuclear e química serão constantes, ou seja, não haverá reações químicas ou nucleares. Em conseqüência, de acordo com as equações 2.17 e 2.18, temos:

$$\Delta E_{tot} = \Delta U = \Delta E_{térmica} \quad (2.19)$$

As variações na energia interna resultarão em variações da energia térmica e da temperatura, e vice versa, conforme visto anteriormente.

## 2.6 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Na aula anterior vimos que um sistema perde energia ao meio quando se expande e ganha energia do meio quando é comprimido. Chamamos essa forma de transferência de energia *Trabalho* ( $W$ ). Durante as primeiras aulas do semestre aprendemos que um corpo (sistema) pode emitir e/ou absorver radiação eletromagnética. Esse tipo de transferência de energia é chamado de *Calor* ( $Q$ ). *Calor e trabalho são os dois tipos de transferência de energia entre o sistema e o meio*. Existem, além da radiação eletromagnética, mais duas formas de calor: a *condução* e a *convecção*. Enquanto a transferência por radiação eletromagnética pode ocorrer pelo vácuo, a condução depende da presença de matéria, pois é realizada pela transferência de energia de molécula para molécula. A convecção é a transferência de energia por fluxo de matéria: uma quantidade de matéria do sistema, com a sua energia interna, se transfere para o meio. Essa última forma de transferência de energia é apenas possível em um sistema aberto de fluidos.

## 2.7 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A primeira lei da termodinâmica nada mais é do que uma interpretação termodinâmica do princípio de conservação de energia: a soma do calor e do trabalho definirá a variação da energia interna do sistema:

$$\Delta U = Q + W \quad (2.20)$$

Combinando a equação 2.20 com a 2.13, que define o trabalho:

$$W = -P_{ex} \cdot \Delta V$$

obtem-se

$$\Delta U = Q - P_{ex} \Delta V \quad (2.21)$$

## 2.8 O PROCESSO ISOBÁRICO E ENTALPIA

Uma grande gama de processos ao nosso redor ocorre sem limitação de volume e, portanto, a pressão durante esses processos se mantém constante, igual à pressão atmosférica. Esse tipo de processo, no qual a pressão não varia, é chamado *processo isobárico*. Verificamos, para esses processos, a partir da equação 2.21, que:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_p - P_{ex} \Delta V \Rightarrow \\ U_2 - U_1 &= Q_p - P_{ex} (V_2 - V_1) \Rightarrow \\ U_2 - U_1 &= Q_p - P_{ex} V_2 + P_{ex} V_1 \Rightarrow \\ Q_p &= (U_2 + P_{ex} V_2) - (U_1 + P_{ex} V_1) \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde  $Q_p$  é o calor do processo isobárico. A quantidade  $U + PV$  que aparece na equação 2.22 é denominada em termodinâmica de *entalpia (H)*, isto é, define-se, na termodinâmica, uma função chamada *entalpia* como a soma da energia interna e o produto de pressão e volume:

$$H = U + PV \quad (2.23)$$

Combinando a equação 2.22 com a 2.23 temos, para um processo isobárico:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.24)$$

Em palavras: o calor de um processo isobárico é igual à variação da entalpia. Daí a razão de ter-se definido a entalpia conforme a equação 2.23. Entendemos agora porque utilizamos, na química, tabelas com a entalpia de combustão, de formação, de ionização, de hidratação etc. É porque esses processos ocorrem, normalmente, a pressão constante e os valores da entalpia indicam, portanto, o calor liberado, ou consumido, pelo processo.

Em resumo temos que, para um processo isobárico ( $\Delta P = 0$ ):

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_p + W = Q_p - P \Delta V \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta PV = Q_p - P \Delta V + P \Delta V = Q_p \end{aligned}$$

## 2.9 O PROCESSO ISOCÓRICO (OU ISOVOLUMÉTRICO)

Alguns processos, principalmente aqueles que se realizam dentro de recipientes rígidos, ocorrem sem que haja alteração de volume. Um processo assim é chamado *processo isocórico ou isovolumétrico*. Para um processo isocórico, como  $\Delta V = 0$ , a equação 2.20 simplifica para:

$$\Delta U = Q_v \quad (2.25)$$

onde  $Q_v$  é o calor do processo isocórico. Como não há trabalho envolvido ( $\Delta V = 0$ ), a variação da energia interna é igual ao calor.

Em resumo temos que, para um processo isocórico:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_v + W = Q_v - P\Delta V = Q_v \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta PV = Q_v + V\Delta P \end{aligned}$$

## 2.10 CAPACIDADE CALÓRICA E CALOR ESPECÍFICO

Definimos uma grandeza extensiva chamada *capacidade calórica* ( $C$ ,  $\text{J K}^{-1}$ ) como sendo o calor por unidade de variação da temperatura de um sistema:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (2.26)$$

Em outras palavras, a capacidade calórica indica quanto calor será necessário para elevar a temperatura de um sistema de um grau Celsius ou Kelvin. Podemos transformar a capacidade calórica numa grandeza intensiva, dividindo seu valor ou pelo volume, ou pela massa ou pelo número de moles do sistema. Nesse caso, a grandeza é chamada de *calor específico* a base de volume ( $\bar{c}$ ,  $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$ ), a base de massa ( $\bar{c}$ ,  $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ) ou a base molar ( $\bar{c}$ ,  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ):

$$\bar{c} = \frac{C}{V} \quad \text{ou} \quad \bar{c} = \frac{C}{m} \quad \text{ou} \quad \bar{c} = \frac{C}{n} \quad (2.27)$$

No item anterior verificamos que o calor para um processo isobárico (equação 2.24) é diferente do de um processo isocórico (equação 2.25). Dessa forma, a capacidade calórica e o calor específico também serão diferentes, em função do tipo de processo. Assim, a *capacidade calórica isocórica* ( $C_v$ ,  $\text{J K}^{-1}$ ) é igual a

$$C_v = \frac{Q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (2.28)$$

e a *capacidade calórica isobárica* ( $C_p$ ,  $\text{J K}^{-1}$ ) é igual a

$$C_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (2.29)$$

Da mesma forma que definimos  $\bar{c}$  em função de  $C$  (equação 2.27), definimos  $\bar{c}_v$  em função de  $C_v$  e  $\bar{c}_p$  em função de  $C_p$ .

## 2.11 A RELAÇÃO ENTRE $\bar{c}_p$ E $\bar{c}_v$

É fácil entender que para sistemas gasosos  $\bar{c}_p$  será sempre maior que  $\bar{c}_v$  pois, ao aquecer um gás isobaricamente o seu volume aumenta, resultando em

## Capítulo 2: Termodinâmica de sistemas gasosos

perda de energia do sistema por trabalho. Assim, a mesma quantidade de calor resultará num  $\Delta T$  menor e, conseqüentemente, um  $\bar{c}$  maior. No caso de um processo isocórico o trabalho será 0. Deduzimos, a seguir, uma relação quantitativa para essa diferença.

A partir da definição de entalpia (equação 2.23) verificamos que

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV \quad (2.30)$$

Das equações 2.28 e 2.29 segue que

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (2.31)$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (2.32)$$

e da equação universal de gases (equação 2.6):

$$\Delta PV = \Delta nRT = nR\Delta T \quad (2.33)$$

Substituindo as equações 2.31, 2.32 e 2.33 na 2.30 obtemos:

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + nR\Delta T \Rightarrow C_p = C_v + nR \quad (2.34)$$

Como o calor específico molar ( $\bar{c}$ ) é a capacidade calórica ( $C$ ) dividida pelo número de moles ( $n$ ), podemos escrever a equação 2.34 como:

$$\bar{c}_p = \bar{c}_v + R \quad (2.35)$$

Verificamos que a diferença entre  $\bar{c}_v$  e  $\bar{c}_p$  é exatamente a constante universal de gases  $R$ , ou seja,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

O valor do calor específico de gases ideais pode ser deduzido teoricamente. Não detalhamos, aqui, essa dedução, mas apresentaremos apenas o resultado final:

para gases ideais monoatômicos:  $\bar{c}_v = \frac{3}{2}R$  e, pela equação 2.20,  $\bar{c}_p = \frac{5}{2}R$

para gases ideais diatômicos:  $\bar{c}_v = \frac{5}{2}R$  e, pela equação 2.20,  $\bar{c}_p = \frac{7}{2}R$

### 2.12 O PROCESSO ISOTÉRMICO

Um processo isotérmico é aquele em que não há variação de temperatura do sistema ( $\Delta T = 0$ ). Já vimos (equação 2.31) que

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

Portanto, para um processo isotérmico ( $\Delta T = 0$ ) resulta que  $\Delta U = 0$ . Conseqüentemente, em resumo:

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + nR\Delta T = 0 + 0 = 0$$