

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Departamento de Química, ICEX, Setor de Físico-Química



FÍSICO-QUÍMICA I

Termodinâmica do Equilíbrio

Prof. Wellington Ferreira de MAGALHÃES,
Departamento de Química, e-mail: welmag@ufmg.br

Prof. Nelson Gonçalves Fernandes,
Departamento de Química, e-mail: ngfernandes@ufmg.br

Prof. Amary Cesar,
Departamento de Química, e-mail: yrra@qui.ufmg.br

Aula 11

Transformações Adiabáticas e Isobáricas

Propósito:

Estudo de duas transformações comuns que um sistema termodinâmico pode sofrer: transformações adiabáticas e isobáricas. Essas transformações mostraram-se muito úteis para fornecer metodologias e estratégias para determinação experimental propriedades de interesse de um sistema termodinâmico. Para os processos isobáricos iremos reconhecer a origem, e caracterizar algumas propriedades simples, de uma nova função de estado de um sistema termodinâmico, a entalpia H .

Objetivo:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

- 1- Reconhecer e estabelecer as condições corretas para a descrição das transformações termodinâmicas do tipo adiabáticas e isobáricas.
- 2- Realizar análises adequadas para um sistema termodinâmico e calcular os valores do calor, trabalho e energia interna envolvidos nas transformações termodinâmicas adiabáticas e isobáricas para um gás ideal.
- 3- Reconhecer a validade e importância do primeiro princípio da termodinâmica no estudo de transformações termodinâmicas elementares.
- 4- Familiarizar-se com a função Entalpia de um sistema termodinâmica e os métodos que podem ser utilizados para se determinar expressões que permitem o cálculo de seus valores numéricos nas transformações termodinâmicas simples.

1. Introdução

Na aula 10 deste livro, uma série de processos termodinâmicos elementares foi utilizada para a determinação do calor e trabalhos envolvidos em uma transformação que produz uma mudança de estado de um sistema termodinâmico. Nesta aula vamos especializar em duas transformações

comuns que um sistema termodinâmico pode sofrer: transformações adiabáticas e isobáricas. Aplicaremos as expressões gerais para a obtenção do trabalho (Aula 7), calor (Aula 8) e variação da energia interna (Aula 10) para cada uma dessas transformações termodinâmicas. Processos reversíveis ocorrendo em um gás ideal serão sistematicamente analisados. Para essas transformações termodinâmicas, a validade do primeiro princípio da Termodinâmica será invariavelmente assegurada. Essas transformações, como veremos, mostraram-se muito úteis para fornecer metodologias e estratégias para determinação experimental propriedades de interesse de um sistema termodinâmico. Para os processos isobáricos iremos reconhecer a origem e caracterizar algumas propriedades simples de uma nova função de estado de um sistema termodinâmico, a entalpia. A função entalpia H é tem uma interpretação física totalmente equivalente à da energia interna U , mas os valores numéricos medidos para essas duas funções termodinâmicas são, em geral, diferentes entre si. Uma das razões para este resultado se deve às condições como entalpia e energia interna são experimentalmente medidas: a variação de entalpia ΔH de uma transformação termodinâmica é medida sob a condição de se ter constante uma **pressão** aplicada ao sistema investigado enquanto que a variação de energia interna ΔU é medida nas condições experimentais de se ter constante o **volume** do sistema observado. Isso não quer dizer que a variação da entalpia só ocorra em processos isobáricos e que a variação da energia interna só ocorra em processos isovolumétricos, essas são apenas as condições experimentais para as quais é mais fácil medir a variação da entalpia e da energia interna.

2. Mudanças de estado adiabáticas

Como já discutido na seção 3.4 da Aula 10, e mostrado nas eqs. 10.38 e 10.39, o valor da variação da energia em uma mudança de estado adiabática é igual ao valor do trabalho envolvido nessa mudança de estado. Novamente enfatizamos que essa igualdade é apenas numérica pois, energia e trabalho são grandezas distintas, medidas de formas distintas, mesmo que seus valores sejam iguais entre si. O que define uma grandeza, como já discutido anteriormente, é o seu procedimento de medição e não seu valor numérico. Esse último é apenas um dos valores possíveis de serem assumidos pela grandeza. Vamos usar essas equações para analisar uma das experiências feita por Joule nos três primeiros anos da década de 40 do século XIX.

2.1 Expansão livre adiabática com gás ideal, o experimento de Joule

Além do experimento do equivalente mecânico, um outro experimento importante para a termodinâmica realizado por Joule entre os anos de 1841 e 1843 foi aquele envolvendo a expansão livre de um gás. Nesse experimento, duas grandes esferas ocas metálicas são interligadas através de uma válvula. Em uma dessas esferas é feito vácuo e na outra é injetado uma certa quantidade de um gás ou mistura de gases, como o ar atmosférico. Essas esferas são então submersas em um banho de água de uma caixa isolada termicamente, Figura 11.1. Depois que a temperatura do banho de água e das esferas se estabiliza, a válvula entre as duas esferas é aberta e parte do gás contido em uma das esferas expande espontaneamente para a esfera anteriormente vazia até que o equilíbrio mecânico (pressões iguais nas duas esferas) do sistema seja alcançado.

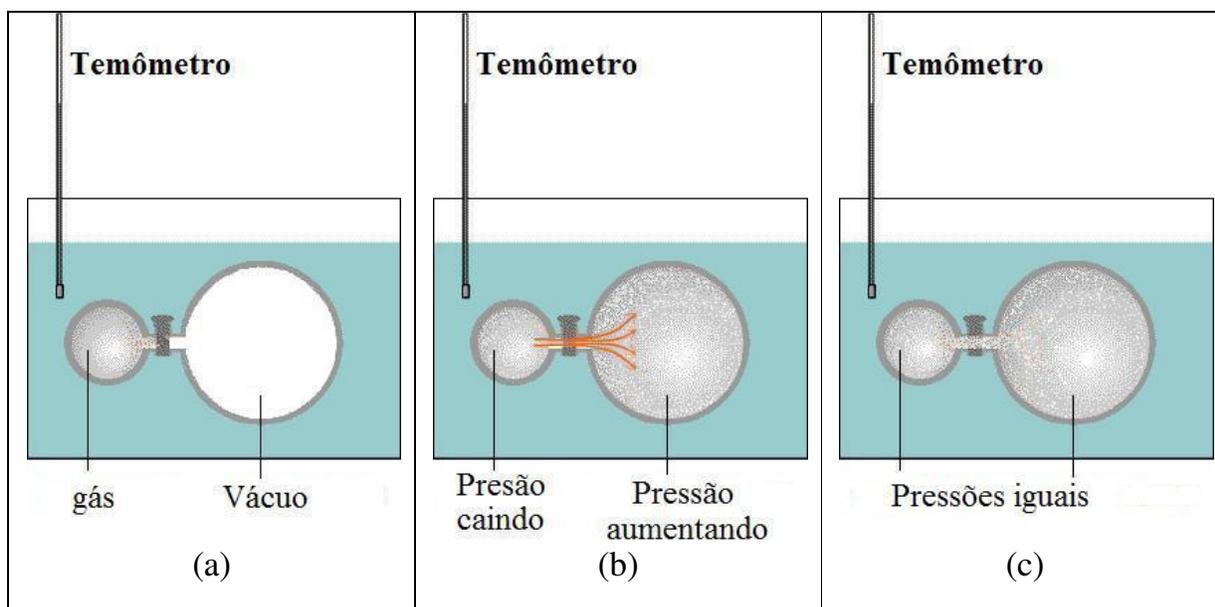


Figura 11.1: Aparato experimental da experiência de Joule para a expansão livre de um gás em três instantes consecutivos da experiência.

- (a) a esfera menor contém um gás e a esfera maior está evacuada. A temperatura do banho está estabilizada
- (b) a válvula entre as esferas é aberta e o gás se expande livremente para também ocupar o volume da esfera maior. Enquanto o fluxo de gás ocorre, a pressão no interior da esfera menor diminui e a pressão na esfera maior aumenta. A temperatura do banho não se altera.
- (c) O fluxo de gás cessa e as pressões do gás nas duas esferas se igualam. A temperatura do banho de água continua a mesma do início do experimento, antes da abertura da válvula.

Joule observou que a temperatura do banho não se altera durante o experimento, mantendo-se a mesma antes e após a abertura da válvula. A interpretação dada por Joule ao resultado desse experimento foi a seguinte: como as paredes (externas) da caixa contendo o sistema e a água são adiabáticas, a única troca de calor possível é entre o gás e a água através das paredes metálicas e diatérmicas das esferas. Uma vez que a temperatura da água do banho não foi alterada no experimento, conclui-se que nenhum calor foi trocado entre o sistema gasoso e a água, suas vizinhanças imediatas, durante a expansão livre do gás. Assim para essa mudança de estado pode-se escrever: $q = 0$, e a mudança de estado é adiabática, apesar de envolver fronteiras diatérmicas. Uma vez que nesse experimento ocorre uma expansão livre de uma massa de gás, *i.e.*, uma expansão contra uma pressão nula, o trabalho realizado nessa expansão também é nulo, $w = 0$, como já visto na seção 2.1 da aula 7. Combinando esses dois valores nulos na eq. 10.35 obtemos que, nesse experimento, a variação de energia interna do gás também é nula: $\Delta U = 0 + 0 = 0$.

Adicionalmente, uma vez que o gás mudou seu volume isotermicamente Joule concluiu que a energia interna U de um gás não depende de seu volume, mas tão somente de sua temperatura. Esse é o enunciado da lei de Joule para o gás ideal. A dependência da energia interna de um gás com a temperatura foi estudado nas Aulas 9, seção 6, e essa propriedade foi explorada em diversas situações ao longo da Aula 10.

O enunciado da lei de Joule é válido apenas para um gás ideal, entretanto. Sabemos, hoje, que a conclusão anunciada por Joule de seu experimento não é exatamente válida para um gás real. Evidentemente Joule não usou um gás ideal em seu experimento, já que esse gás não existe, ele usou na verdade o ar. O experimento de expansão livre de Joule feito atualmente com termômetros de alta sensibilidade, usando um líquido de baixa capacidade térmica, ao invés de água, como banho térmico, mostram que pode ocorrer tanto um ligeiro abaixamento com um ligeiro aumento da temperatura do banho; variações da ordem de alguns milésimos de grau centígrados. No entanto, repetindo o experimento de Joule com um gás real em uma pressão inicial muito baixa, verifica-se experimentalmente que a variação de temperatura do banho é muito pequena, um valor que tende a zero à medida que a pressão inicial do gás tende a zero. Como todo gás real tende a se comportar como gás ideal à medida que sua pressão diminui (ver discussão na seção 1, da aula 6)) somos levados a concluir que a lei de Joule é absolutamente válida para um gás ideal.

A lei de Joule para o gás ideal pode ser enunciada da seguinte forma:

A variação ΔU da energia interna de um gás ideal não depende da variação de seu volume em processos isotérmicos. Equivalentemente, podemos afirmar: a energia de um gás ideal depende somente de sua temperatura e não de seu volume.

O enunciado acima nos permite escrever uma equação matemática para a lei de Joule para o gás ideal da seguinte forma:

$$\left(\frac{\Delta U^{id}}{\Delta V}\right)_T = 0 \quad [11.1]$$

A igualdade da eq. 11.1 deve ser lida como: para um gás ideal a variação da sua energia interna por unidade de variação de seu volume em processo isotérmicos é nula. Essa equação pode ser escrita em sua forma diferencial (envolvendo variações infinitesimais de volume e energia interna) do seguinte modo:

$$\left(\frac{\partial U^{id}}{\partial V}\right)_T = 0 \quad [11.2]$$

O expoente “*id*” nessas duas últimas equações enfatiza que elas somente são corretas para um gás ideal.

A lei de Joule para o gás ideal tem uma importante consequência: a energia de um gás ideal somente varia se sua temperatura variar. Dessa forma se uma quantidade de gás ideal tiver sua temperatura e volume variados, a variação total de sua energia interna será a mesma se esse gás tivesse apenas sua temperatura variada, em um processo a volume constante. Nesse caso a variação total da energia interna é equivalente ao calor trocado a volume constante, como foi mostrado pela eq. 10.44 ou 10.45, seção 3.5 da Aula 10. Portanto para um gás ideal, podemos sempre escrever:

$$\Delta U^{id} = C_v^{id} \Delta T = mc_v^{id} \Delta T = nc_{v,m}^{id} \Delta T \quad [11.3]$$

Ou na sua forma diferencial e mais correta:

$$dU^{id} = C_v^{id} dT = mc_v^{id} dT = nc_{v,m}^{id} dT \quad [11.4]$$

Usaremos essas equações na próxima seção, para analisar as mudanças de estado adiabáticas utilizando gases ideais como um sistema termodinâmico.

2.2 Mudanças de estado adiabáticas irreversíveis e reversíveis com gás ideal

Vimos pela eq.10.38 ou 10.39 da seção 10.4 da Aula 10 que a variação da energia em uma mudança de estado adiabática é igual ao trabalho nela envolvido. Inserindo nessas equações a eq. 11.3 e 11.4, respectivamente, obtemos:

$$C_v^{id} \Delta T = -p_{viz} \Delta V \quad [11.5]$$

ou na sua forma diferencial:

$$C_v^{id} dT = -p_{viz} dV \quad [11.6]$$

A forma diferencial 11.6 é mais correta para uma análise matemática da transformação termodinâmica uma vez que nela podemos incluir, se necessário, os efeitos das variações na temperatura e volume na capacidade térmica C_v^{id} do gás ideal e da pressão que atua no sistema. Esses efeitos são totalmente desconsiderados quando a equação 11.5 é escrita. Evidentemente, como na eq. 11.3 e na eq. 11.4, podemos usar na eq. 11.5 e 11.6 o produto da massa pela capacidade térmica específica a volume constante mc_V ou o produto da quantidade de matéria pela capacidade térmica molar a volume constante $nc_{V,m}$ no lugar da capacidade térmica do sistema C_V .

A partir das eqs. 11.5 ou 11.6 pode-se ver que se um gás ideal sofre uma expansão adiabática, portanto com $dV > 0$, a sua energia interna e a sua temperatura reduzirão, ou seja variarão negativamente ($dU^{id} < 0$ e $dT < 0$), uma vez que a capacidade térmica e a pressão de oposição nas vizinhanças são sempre positivas. Logo o gás ideal se resfria ao sofrer uma expansão adiabática. Ao contrário, se o gás ideal é comprimido adiabaticamente ($dV < 0$) sua energia interna e sua temperatura aumentam, e o gás se aquece. Como a maior pressão de oposição nas vizinhanças possível durante uma expansão é a pressão do sistema quando a expansão é reversível e o trabalho produzido é máximo (ver seção 2.4, Aula 7), então essas equações implicam que o resfriamento em uma expansão adiabática é máximo quando ela é reversível. De forma análoga como o menor trabalho destruído em uma compressão é quando ela é reversível e a pressão de oposição nas vizinhanças é igual à pressão do sistema, então o aquecimento em uma compressão adiabática é mínimo quando ela é reversível. Essas conclusões como veremos mais adiante, após estudarmos o segundo princípio, são também verdadeiras para um gás real, embora a equação relacionando a variação de volume com a variação da temperatura não seja tão simples quanto essas duas últimas equações. Dessa forma elas podem ser resumidas na seguinte frase:

O resfriamento em uma expansão adiabática reversível é máximo enquanto o aquecimento em uma compressão adiabática reversível é mínimo.

2.3 Mudanças de estado de expansão-compressão adiabáticas irreversíveis com um gás ideal

Nas expansões ou compressões irreversíveis, a pressão do sistema não é igual à pressão de oposição nas vizinhanças em todo o instante da mudança de estado, conforme já foi estudado na

seção 2.4 da Aula 10. Sendo assim não podemos substituir a pressão de oposição nas vizinhanças pela pressão do sistema na eq. 11.4 ou na eq. 11.5 e elas devem ser usadas como estão escritas.

2.3.1 Mudanças de estado de expansão-compressão adiabáticas irreversíveis com um gás ideal e pressão de oposição nas vizinhanças constante.

Se a pressão de oposição for um constante durante toda a mudança de estado, e como a capacidade térmica a volume molar do gás ideal também não varia com a temperatura, então uma integração simples da eq. 11.6 resulta trivialmente na eq. 11.7:

$$\int_{T_i}^{T_f} C_V dT = \int_{V_i}^{V_f} -p_{viz} dV \Rightarrow C_V \int_{T_i}^{T_f} dT = -p_{viz} \int_{V_i}^{V_f} dV \Rightarrow C_V \Delta T = -p_{viz} \Delta V \quad [11.7]$$

Os resultados obtidos até então nesta aula são válidos apenas se um gás ideal está sofrendo uma transformação adiabática. Isto tem sido enfatizado pelo uso do sobrescrito “*id*” incluído na variação da energia interna e nas capacidades térmicas C_V . Daqui para frente prescindiremos deste cuidado, e não faremos mais uso do sobrescrito “*id*”, mas continuaremos tratando apenas um gás ideal. Sempre que um resultado mais geral, válido para qualquer sistema gasoso, líquido ou sólido, for obtido, uma menção do fato será feita explicitamente.

Da eq. 11.7, podemos escrever:

$$C_V (T_f - T_i) = -p_{viz} (V_f - V_i) \quad [11.8]$$

Assim se conhecermos três entre os quatro valores T_i , T_f , V_i e V_f , de temperatura e pressão que um gás ideal assume durante uma transformação adiabática, então o quarto valor pode ser calculado pela eq. 11.8. Uma vez que o volume de um gás ideal está relacionado à sua pressão e temperatura através da equação de Clapeyron, $V = nRT/p$, podemos, utilizando essa equação, transformar a eq. 11.8 em:

$$C_V (T_f - T_i) = -nR p_{viz} \left(\frac{T_f}{p_f} - \frac{T_i}{p_i} \right) \quad [11.9]$$

Deve ser notado que nas análises feitas acima está presente a capacidade térmica a volume constante C_V , e não a capacidade térmica específica a volume constante c_V ou a capacidade térmica molar a volume constante $c_{V,m}$. Essas duas últimas capacidades térmicas específicas são, em geral,

as propriedades térmicas de substâncias mais comumente conhecidas e relatadas na literatura. Assim, usando $C_V = nc_{V,m}$ a eq. 11.9 pode ser reescrita como:

$$c_{V,m}(T_f - T_i) = -R p_{viz} \left(\frac{T_f}{p_f} - \frac{T_i}{p_i} \right) \quad [11.10]$$

Nos casos em que a mudança de estado é feita em duas ou mais etapas, cada uma delas com uma dada pressão de oposição nas vizinhanças diferente. Então tratamos cada etapa como se fosse uma mudança de estado independente da outra, usando uma das três equações acima para cada etapa conforme for o caso. Nesse tratamento o estado final da mudança de estado uma dada etapa é o estado inicial da mudança de estado da etapa seguinte, e assim sucessivamente até a última etapa.

Exemplo 11.1:

Considere 2 mol de gás ideal inicialmente a 273,15 K e 1 atm que sofre uma expansão adiabática contra uma pressão de oposição constante de 0,1 atm até dobrar seu volume, ver Esquema 11.1. **CALCULE** a temperatura final do sistema, o trabalho de expansão e a variação de energia do sistema.

Etapa única:

<i>Gás ideal</i>	<i>proc. irreversível</i>	<i>Gás ideal</i>
(2 mol; 1 atm; 44,828 L; 273,15 K)	$\xrightarrow{p_{viz}=0,1 \text{ atm}}$	(2 mol; 0,46667 atm; 89,656 L; 254,94 K)
<i>Estado inicial</i>	<i>expansão adiabática</i>	<i>Estado final</i>

Esquema 11.1: Mudança de estado de uma expansão adiabática irreversível sobre uma amostra de 2 mol de gás ideal inicialmente a 0°C e 1atm até dobrar seu volume.

Solução:

Uma vez que a pressão de oposição é constante, então a expansão é irreversível além de ser adiabática. Temos dois raciocínios lógicos para resolver esse problema.

i- no primeiro raciocínio lógico calculamos o volume inicial do sistema usando a equação de Clapeyron e sua pressão e temperatura inicial. Duplicando esse valor ficamos conhecendo o volume final. Como nesse ponto já conhecemos a temperatura e o volume iniciais e o volume final, podemos calcular o a temperatura final através da eq. 11.8, assumindo um valor para a capacidade térmica molar a volume constante do gás ideal conforme o consideremos mono ou diatômico, ver Aula 9. Fazendo os cálculos necessários, obtemos:

$$V_i = \frac{nRT_i}{p_i} = \frac{2 \text{ mol} \times 0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \times 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 44,828 \text{ L}$$

logo, o volume final será o dobro desse valor: $V_f = 2 \times 44,828 \text{ L} = 89,656 \text{ L}$. Assumindo que o gás ideal é monoatômico, sua capacidade térmica molar a volume constante é $c_{v,m} = 3/2 R$, conforme discutido na seção 6.1 da Aula 9, inserindo os devidos valores na eq. 11.8:

$$2 \text{ mol} \times 3/2 \times 0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (T_f - 273,15 \text{ K}) = -0,1 \text{ atm} \times (89,656 - 44,828 \text{ L}) \Rightarrow$$

$$0,246172 \text{ atm L K}^{-1} \times T_f - 67,242 \text{ atm L} = -4,4828 \text{ atm L} \Rightarrow$$

$$0,246172 \text{ atm L K}^{-1} \times T_f = 62,759 \text{ atm L} \Rightarrow$$

$$T_f = \frac{62,759 \text{ atm L}}{0,246172 \text{ atm L K}^{-1}} = 254,94 \text{ K}$$

O resultado final, $T_f = 254,94 \text{ K}$, como esperado, mostra um resfriamento do sistema.

Apresentamos, nesta solução, todas as etapas dos cálculos necessários, com os arredondamentos numéricos sendo adequadamente considerados para todos os resultados das multiplicações, divisões somas e subtrações. Os números de algarismos significativos retidos, no máximo o **número de algarismos significativos** do fator de menor número de algarismos significativos nas multiplicações e divisões, e, nas somas e subtrações, o número de algarismos significativos retido é igual ao da parcela de menor número de algarismos significativos.

Esse primeiro raciocínio lógico, embora correto, gera muitas operações matemáticas e, desta forma, aumenta as chances de erro nos cálculos se algum valor for anotado indevidamente ou erradamente digitado. Some-se a isto, os erros de arredondamento indevidos, com a retenção de poucos algarismos significativos nos cálculos intermediários, gerando um erro apreciável no resultado final. Como diz o ditado popular: “quem é apressado come cru”. Por exemplo, refazendo os cálculos acima arredondando todos os valores intermediários apresentados para apenas duas casas decimais e o resultado obtido será $251,04 \text{ K}$, quase 4 K a menos! Arredondamentos ainda mais acentuados levariam a resultados mais fortemente discrepantes: $(67,2 - 4,5)/0,2 = 313,5 \text{ K}$, isso sem arredondar para uma casa decimal os valores da primeira linha do cálculo acima, caso em que o valor de R se tornaria $0,1 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a temperatura inicial seria $273,2 \text{ K}$ e a temperatura final seria: $(82,0 - 4,5)/0,3 = 258,3 \text{ K}$!

ii- Uma segunda seqüência de raciocínio, mais simples e elegante, de resolver a primeira parte do problema, assim como de muitos outros em termodinâmica, é trabalhar primeiramente de forma algébrica com as equações úteis para se chegar à solução do problema, até que uma equação explícita da grandeza que se deseja calcular seja obtida.

Na presente problema, deseja-se determinar a temperatura final atingida por 2 mol de gás ideal que sofre uma expansão adiabática. Dessa forma, usando as informações dadas no enunciado do problema

O volume final: $V_f = 2V_i$

para o gás ideal monoatômico temos : $C_V = nc_{V,m}$ e $c_{V,m} = 3/2 R$ logo $C_V = 3nR/2$

Inserindo esses resultados na eq. 11.8, obtemos:

$$\frac{3}{2}nR(T_f - T_i) = -p_{viz}(2V_i - V_i) = -p_{viz}V_i \Rightarrow$$

$$T_f - T_i = -\frac{2p_{viz}V}{3nR} \Rightarrow$$

$$T_f = T_i - \frac{2p_{viz}V_i}{3nR}$$

O volume inicial é dado pela equação de Clapeyron, $V_i = \frac{nRT_i}{p_i}$, que inserido na equação anterior

fornece:

$$T_f = T_i - \frac{2p_{viz} \times nRT_i}{3nR \times p_i} \Rightarrow T_f = T_i - \frac{2p_{viz}T_i}{3p_i}$$

$$T_f = 273,15 \text{ K} - \frac{2 \times 0,1 \text{ atm} \times 273,15 \text{ K}}{3 \times 1 \text{ atm}} = 254,94 \text{ K}$$

Este procedimento resulta em um número menor de operações de cálculo numérico a fazer, reduzindo as probabilidades de erros. Podemos agora calcular a pressão final usando a equação de estado dos gases ideais: $p_f = nRT_f/V_f = 0,46667 \text{ atm}$ e representar a mudança de estado indicada no Esquema 11.1.

O restante do exemplo é de fácil solução. Para calcular o trabalho usamos a eq. 7.16 (Aula 7) e para calcular a energia usamos a consequência da lei de Joule dada pela eq. 11.3:

$$w = -p_{viz}\Delta V = -p_{viz}(V_f - V_i) = -p_{viz}(2V_i - V_i) = -p_{viz}V_i = -p_{viz} \frac{nRT_i}{p_i}$$

$$= -0,1 \text{ atm} \times \frac{2 \text{ mol} \times 0,0820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = -4,4828 \text{ atm L} = -454,22 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= nc_{v,m}\Delta T = n\frac{3}{2}R\Delta T = \\ &= 2\text{ mol}\times\frac{3}{2}\times 0,0820574\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\times(254,94\text{ K} - 273,15\text{ K}) = \\ &= -4,4828\text{ atm L} = -454,22\text{ J}\end{aligned}$$

O resultado mostra que o trabalho e a variação da energia são ambos negativos e iguais entre si, pois trabalho é produzido à custa da energia interna do sistema que é reduzida, uma vez que ele não pode absorver calor para compensar o trabalho produzido, visto que a transformação é adiabática. Na verdade a execução do cálculo da variação da energia acima era completamente desnecessária, pois como o calor é nulo o primeiro princípio da termodinâmica, eq. 10.35 da Aula 10 implica na igualdade dos valores do trabalho e da variação da energia, $\Delta U = w$.

Exemplo 11.2:

Vamos retomar aqui o exemplo 8.3 da seção 6 da Aula 8 para a compressão adiabática do ar representada pelo Esquema 11.2a :

Etapa única:

<i>Gás ideal</i>	<i>proc. irreversível</i>	<i>Gás ideal</i>
(1 mol; 1 atm; 22,414 L; 273,15 K)	$\xrightarrow{p_{\text{viz}}=10\text{ atm}}$	(1 mol; 5 atm; $V_f = ?$; $T_f = ?$)
<i>Estado inicial</i>	<i>compressão adiabática</i>	<i>Estado final</i>

Esquema 11.2a: Mudança de estado de uma compressão adiabática irreversível sobre uma amostra de ar, considerada como um gás ideal. A temperatura e o volume finais são desconhecidos e são as variáveis de estado do gás que se deseja conhecer, juntamente com o trabalho envolvido e a variação da energia interna do sistema.

Solução:

Ao retomar esse exemplo queremos esclarecer algumas passagens teóricas que não podíamos detalhar nos textos precedentes. Confirmaremos quantitativamente a afirmação feita na discussão daquele exemplo de que o volume do sistema diminui e sua temperatura aumenta, embora nenhum calor seja trocado.

Nesse problema, como conhecemos a pressão inicial e a pressão final a solução é mais rápida usando a eq. 11.9. Note que durante a mudança de estado a pressão do sistema nunca é igual à

pressão de oposição nas vizinhanças. Não havendo o equilíbrio mecânico entre sistema e vizinhança em todos os instantes da mudança de estado então a transformação termodinâmica é irreversível.

Iniciaremos a solução do problema encontrando a temperatura final do sistema para em seguida calcular o volume final, o trabalho destruído, já que se trata de uma compressão, e a sua variação de energia. Vamos usar aqui a estratégia de deduzir a equação da temperatura final para o problema em pauta, observando que a pressão final é cinco vezes a pressão inicial, $p_f = 5p_i$, e supondo que o gás, no caso o ar, se comporta como um gás ideal diatômico de molécula rígida (o maior constituinte do ar atmosférico é o nitrogênio, N_2) para o qual a capacidade térmica a volume constante é considerada como $5/2$ da constante dos gases ideais; $C_V = n(5/2)R$ (para o nitrogênio, à temperatura ambiente $C_{V,m} = 20,79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ que é, aproximadamente, $(5/2)R$). Substituindo essas equações na eq. 11.9 obtemos:

$$\begin{aligned}
 nC_{V,m}(T_f - T_i) &= -nR p_{\text{viz}} \left(\frac{T_f}{5p_i} - \frac{T_i}{p_i} \right) \Rightarrow \frac{5}{2}R(T_f - T_i) = -R p_{\text{viz}} \left(\frac{T_f}{5p_i} - \frac{T_i}{p_i} \right) \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{5}{2}T_f - \frac{5}{2}T_i = -p_{\text{viz}} \frac{T_f}{5p_i} + p_{\text{viz}} \frac{T_i}{p_i} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{5}{2}T_f + p_{\text{viz}} \frac{T_f}{5p_i} = +p_{\text{viz}} \frac{T_i}{p_i} + \frac{5}{2}T_i \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \left(\frac{5}{2} + \frac{p_{\text{viz}}}{5p_i} \right) T_f = \left(\frac{p_{\text{viz}}}{p_i} + \frac{5}{2} \right) T_i \Rightarrow \\
 &\Rightarrow T_f = \frac{\left(\frac{p_{\text{viz}}}{p_i} + \frac{5}{2} \right)}{\left(\frac{5}{2} + \frac{p_{\text{viz}}}{5p_i} \right)} T_i \Rightarrow \\
 &\Rightarrow T_f = \frac{\left(1 + \frac{2p_{\text{viz}}}{5p_i} \right)}{\left(1 + \frac{2p_{\text{viz}}}{25p_i} \right)} T_i
 \end{aligned}$$

Substituindo nessa última equação os valores numéricos das respectivas grandezas obtemos:

$$T_f = \frac{1 + \frac{2p_{viz}}{5p_i}}{1 + \frac{2p_{viz}}{25p_i}} T_i \Rightarrow T_f = \frac{1 + \frac{2 \times 10 \text{ atm}}{5 \times 1 \text{ atm}}}{1 + \frac{2 \times 10 \text{ atm}}{25 \times 1 \text{ atm}}} 273,15 \text{ K} = \frac{1 + \frac{20}{5}}{1 + \frac{20}{25}} 273,15 \text{ K} = \frac{5}{1,8} 273,15 \text{ K} = 758,75 \text{ K}$$

Como já prevíamos a temperatura aumentou durante a compressão adiabática saindo de seu valor inicial de 0°C para 485,60°C sem envolver absorção ou liberação de calor. Sabido a temperatura final calculamos o volume final usando a equação de Clapeyron para os gases ideais:

$$V_f = \frac{nRT_f}{p_f} = \frac{1 \text{ mol} \times 0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 758,75 \text{ K}}{5 \text{ atm}} = 12,4522 \text{ L}$$

Portanto nessa compressão adiabática o volume caiu para quase metade de seu valor inicial. Agora usando a eq. 7.16 da Aula 7 podemos calcular o trabalho envolvido nessa mudança de estado, que é também igual à variação da energia do sistema, uma vez que o calor é nulo.

$$w = -p_{viz} \Delta V = -p_{viz} (V_f - V_i) = -p_{viz} \left(\frac{nRT_f}{p_f} - V_i \right)$$

$$= -10 \text{ atm} \times (12,4522 \text{ L} - 22,414 \text{ L}) = 99,618 \text{ atm L} = 10.094 \text{ J} \cong 10 \text{ kJ}$$

O trabalho é positivo uma vez que na compressão o sistema destrói trabalho. Evidentemente poderíamos ter calculado o trabalho como fizemos no Exemplo 11.1, sem calcular previamente o volume final, mas inserindo a equação de Clapeyron para o volume final na equação do trabalho, como mostrado na última igualdade da equação acima. Podemos agora completar o Esquema 11.2 substituindo os valores desconhecidos pelos resultados acima calculados.

Etapa única:

<i>Gás ideal</i>	<i>proc. irreversível</i>	<i>Gás ideal</i>
(1 mol; 1 atm; 22,414 L; 273,15 K)	$\xrightarrow{p_{viz}=10 \text{ atm}}$	(1 mol; 5 atm; 12,4522 L; 758,75 K)
<i>Estado inicial</i>	<i>compressão adiabática</i>	<i>Estado final</i>

Esquema 11.2b: Mudança de estado de uma compressão adiabática irreversível sobre uma amostra de ar, também representada no Esquema 11.2a . A temperatura e o volume finais foram calculados supondo que o ar se comporta como um gás ideal diatômico.

Vale lembrar que as equações deduzidas nesses dois exemplos têm aplicação específica para a solução dos problemas envolvidos, pois elas incluem restrições específicas de cada problema. Elas não são de uso geral e por isso não foram numeradas.

Exercício 11.1:

O argônio, considerado aqui como um gás ideal, contido em um cilindro de aço (uma bala de gás comprimido) de 50,00 L e sob uma pressão inicial de 193,6 atm e temperatura de 25°C, vaza rapidamente e irreversivelmente para a atmosfera quando a válvula da bala de gás é aberta. No curto intervalo de tempo de seu vazamento o gás não consegue trocar uma quantidade significativa de calor com a vizinhança (a atmosfera), sofrendo, assim, uma expansão adiabática contra a pressão de oposição constante de 1 atm. **CALCULE** a temperatura final do gás imediatamente após seu vazamento.

Observe que neste exercício é considerado como estado final aquele em que o gás ainda está frio, logo após sua expansão. Por hipótese, não é dado ao sistema tempo suficiente para o gás se esquentar pela troca de calor da atmosfera e, desta forma, terminando na temperatura ambiente.

Exercício 11.2:

Considere agora que o gás do Exemplo 11.1, tendo alcançado o estado final da expansão adiabática, sofra agora uma segunda expansão adiabática contra uma pressão de oposição de 0,4 atm, até que sua pressão final seja igual à pressão de oposição.

- (a) **CALCULE** a temperatura final dessa segunda etapa, o trabalho nela produzido e a sua variação de energia.
- (b) **CALCULE** também o trabalho total produzido e a variação total da energia nas duas etapas. Esses últimos valores seriam o trabalho e a variação da energia para a mudança de estado adiabática global em duas etapas.
- (c) **Faça** um diagrama pV incluindo a mudança de estado do Exemplo 11.1 como primeira etapa e a mudança de estado desse exercício como segunda etapa, indicando com setas numeradas com algarismos romanos as etapas I e II e com algarismos arábicos os estados intermediários 1, 2 e 3, iniciais e finais de cada etapa.

Exercício 11.3:

Considere o estado inicial do Exemplo 11.1 e que o gás nesse estado sofra uma expansão adiabática em uma única etapa contra uma pressão de oposição nas vizinhanças de 0,4 atm até que sua pressão final seja igual a pressão de oposição.

- (a) **CALCULE** a temperatura final dessa mudança de estado. **INDIQUE** se o estado final dessa mudança de estado é o mesmo daquele da mudança de estado global em duas etapas do Exercício 3.33. **JUSTIFIQUE** sua resposta.
- (b) **Calcule** o trabalho e a variação da energia dessa mudança de estado.
- (c) **INDIQUE** se o estado final dessa mudança de estado é igual ou diferente do estado final da mudança de estado do Exercício 11.2, que pode ser considerada uma segunda etapa de uma mudança de estado que tem como primeira etapa a mudança de estado do Exemplo 11.1.
- (d) **INCLUA** no diagrama pV feito no item (c) do Exercício 11.2 uma seta indicando a mudança de estado desse exercício de forma a mostrar graficamente a sua resposta ao item (c) desse exercício.

2.3.2 Mudanças de estado de expansão-compressão adiabáticas reversíveis com gás ideal

Quando da mudança de estado de um sistema, no qual não está ocorrendo uma reação química, a pressão e a temperatura do sistema são mantidas em equilíbrio com a pressão e a temperatura das vizinhanças durante todo o caminho da mudança de estado, então sistema e vizinhanças estão em equilíbrio mecânico e a mudança de estado é dita reversível (ver seção 2.6 da Aula 7). No caso das mudanças de estado adiabáticas para que a mudança de estado seja reversível, basta que haja o equilíbrio mecânico entre sistema e suas vizinhanças, visto que não pode haver equilíbrio térmico devido às fronteiras adiabáticas que os separa. Para a expansão ou compressão adiabática ser reversível é então necessário e suficiente que as pressões do sistema e das vizinhanças sejam iguais em todo instante da mudança de estado, logo $p = p_{viz}$. Inserindo essa condição na eq. 11.6 obtemos:

$$\begin{aligned}dU &= dw \\C_v dT &= -p_{viz} dV \\nc_{v,m} dT &= -pdV\end{aligned}$$

A passagem da primeira para a segunda linha das igualdades acima implica que $dU = C_V dT$ o que é válido apenas para um gás ideal, de acordo com os resultados que leva à lei de Joule para o gás ideal discutidos seção 2.1 desta Aula: a variação da energia interna de um sistema constituído de um gás ideal só depende da variação da temperatura,

Inserindo no lugar da pressão na equação acima o seu valor determinado pela equação de Clapeyron para o gás ideal, obtemos:

$$nc_{V,m}dT = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$c_{V,m}\frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V}$$

Essa última equação é reconhecida, no Cálculo Diferencial e Integral, com uma **equação diferencial ordinária de variáveis separáveis**. Uma equação como esta tem, nos dois lados da igualdade, termos que são funções de uma única variável. Acima, o termo do lado esquerdo da igualdade depende apenas da temperatura T , enquanto que o termo do lado direito depende apenas do volume V . A capacidade térmica molar a volume constante só depende da temperatura, *i.e.*, $c_{V,m} \equiv c_{V,m}(T)$. Equações diferenciais como essa podem ser resolvidas por integração direta e independente dos termos dos dois lados da igualdade:

$$c_{V,m} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\frac{c_{V,m}}{R} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad [11.11]$$

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Para aliviar um pouco a notação, na última equação foi introduzida a constante c , definida como:

$$c \equiv \frac{c_{V,m}}{R} = \frac{nc_{V,m}}{nR} = \frac{C_V}{nR} \quad [11.12]$$

Prosseguindo, a última das equações 11.11 pode ser escrita como:

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \Rightarrow V_i T_i^c = V_f T_f^c \quad [11.13]$$

Note a semelhança da eq. 11.13, validada para relacionar dois estados termodinâmicos conectados por uma transformação **adiabática** com a expressão $V_i T_i = V_f T_f$, válida para relacionar dois estados termodinâmicos conectados por uma transformação **isobárica**.

Para finalizar, sabendo que a relação entre as capacidades térmicas molares a pressão constante $c_{p,m}$ e a volume constante $c_{v,m}$ **para um gás ideal** é igual a constante universal dos gases ideais R ,

$$c_{p,m} - c_{v,m} = R \quad (\text{válido apenas para gases ideais}) \quad [11.14]$$

Dividindo esta igualdade por $c_{v,m}$, definindo uma nova constante $\gamma = \left(\frac{c_{p,m}}{c_{v,m}}\right)$, e rearranjando os termos temos,

$$\frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} - 1 = \gamma - 1 = \frac{R}{c_{v,m}} = c^{-1} \quad [11.15]$$

Inserindo a relação da eq. 11.15 na última das equações de 11.11, obtemos uma expressão freqüentemente encontrada na literatura termodinâmica:

$$\begin{aligned} V_i T_i^{\frac{1}{\gamma-1}} &= V_f T_f^{\frac{1}{\gamma-1}} \\ \text{ou} \\ T_i V_i^{\gamma-1} &= T_f V_f^{\gamma-1} \end{aligned} \quad [11.16]$$

Finalmente, substituindo nessa equação as temperaturas inicial e final pelas suas expressões dadas pela equação de Clapeyron para os gases ideais, $T = pV/(nR)$, obtemos :

$$\left(\frac{p_i}{p_f}\right) = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^\gamma \quad \text{ou} \quad p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \quad [11.17]$$

Da eq. 11.17, temos um resultado central que se aplica às transformações **adiabáticas** envolvendo gases ideais; durante uma transformação **adiabática reversível** os estados termodinâmicos de um gás ideal representados por uma pressão e um volume satisfazem a igualdade

$$pV^\gamma = cte \quad [11.18a].$$

Esta equação implica que a pressão é inversamente proporcional ao volume elevado a γ e tem como curva uma hipérbole, denominada **adiabática**, em um diagrama indicador (um gráfico mostrando a relação entre a pressão e o volume de um sistema termodinâmico). Hipérbole essa semelhante à de **uma isoterma**, dada pela lei de Boyle para transformações isotérmicas envolvendo gases ideais:

$$pV = cte \quad [11.19].$$

As constantes que aparecem nas eqs. 11.18 e 11.19 não têm, necessariamente, os mesmos valores numéricos. Para valores adequados dessas constantes, uma **adiabática** cruza sempre com uma **isoterma** para alguma ponto de cruzamento (p_0, V_0) . Tendo em vista que γ é um número positivo maior que 1, para valores de volume menores que V_0 , o volume do cruzamento, a **isoterma** de Boyle está abaixo da **adiabática**. Este comportamento é invertido, contudo, para valores de volumes maiores que o volume V_0 : a isoterma de Boyle passa a ficar acima da adiabática, ver ilustração da Figura 11.2.

Verifica-se experimentalmente, inclusive com gases reais, que nos processos de expansão ou compressão aproximadamente reversíveis, a exemplo daqueles da área de engenharia com bombas e compressores, é sempre possível encontrar uma constante k tal que o produto pV^k seja também constante. Tais processos reversíveis são chamados de **processos politrópicos** ou de **mudanças de estado politrópicas** ou **transformações de estado politrópicas**. Para as transformações politrópicas valem aproximadamente as equações :

$$p_i V_i^k \cong p_f V_f^k \quad \text{ou} \quad pV^k \cong \text{cte} \quad [11.18b).$$

As transformações reversíveis isobáricas, isotérmicas, adiabáticas (isoentrópicas) e isovolumétricas são casos particulares das transformações politrópicas para as quais os valores de k são, respectivamente, 0, 1, $\gamma > 1$ e ∞ (infinito), ver ilustração da Figura 20b.

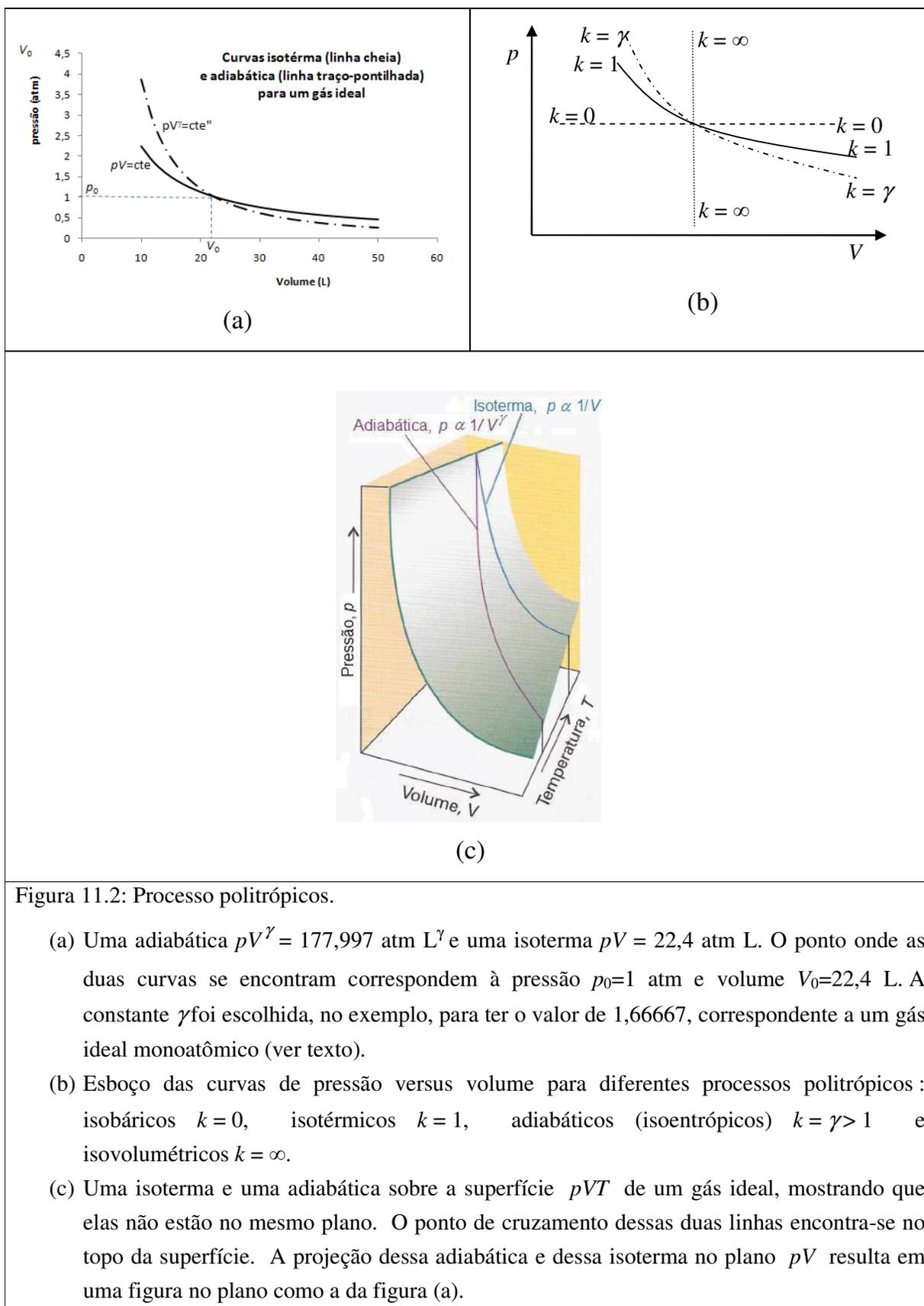


Figura 11.2: Processo politrópicos.

- (a) Uma adiabática $pV^\gamma = 177,997 \text{ atm L}^\gamma$ e uma isotérma $pV = 22,4 \text{ atm L}$. O ponto onde as duas curvas se encontram correspondem à pressão $p_0 = 1 \text{ atm}$ e volume $V_0 = 22,4 \text{ L}$. A constante γ foi escolhida, no exemplo, para ter o valor de 1,66667, correspondente a um gás ideal monoatômico (ver texto).
- (b) Esboço das curvas de pressão versus volume para diferentes processos politrópicos: isobáricos $k = 0$, isotérmicos $k = 1$, adiabáticos (isoentrópicos) $k = \gamma > 1$ e isovolumétricos $k = \infty$.
- (c) Uma isotérma e uma adiabática sobre a superfície pVT de um gás ideal, mostrando que elas não estão no mesmo plano. O ponto de cruzamento dessas duas linhas encontra-se no topo da superfície. A projeção dessa adiabática e dessa isotérma no plano pV resulta em uma figura no plano como a da figura (a).

Exemplo 11.3:

Considere 2 mol de gás ideal inicialmente a 273,15 K e 1 atm que sofre uma expansão adiabática reversível até dobrar seu volume, ver Esquema 11.3 abaixo. **CALCULE** a temperatura final do sistema, o trabalho de expansão e a variação de energia do sistema.

Solução:

Essa mudança de estado é muito semelhante a estudado no Exemplo 11.1 e Esquema 11, pois o estado inicial é o mesmo, o volume final também é o mesmo, mas, como demonstraremos adiante, por se tratar agora de um processo reversível, o estado final não é o mesmo. Para resolver esse problema o caminho mais curto é usar a eq. eq. 11.17 para encontrar a pressão final do sistema, uma vez que a mudança de estado é adiabática e reversível e conhecemos o p_i , V_i e V_f . Tendo então a pressão final e o volume final conhecidos, calcula-se a temperatura final em seguida, como foi feito no Exemplo 11.1, calcula-se o trabalho e a energia. Mas atenção, no presente exemplo, o trabalho é reversível e não irreversível como foi o caso tratado no Exemplo 11.1. Assumindo que o gás ideal é monoatômico temos:

$$\gamma = \frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} = \frac{c_{v,m} + R}{c_{v,m}} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

ou, com 5 decimais, $\gamma = 1,66667$. Inserindo esse resultado na eq. 11.17 e usando o volume inicial de 44,826 L calculado no Exemplo 11.1, obtemos:

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \Rightarrow p_f = \frac{p_i V_i^\gamma}{V_f^\gamma} = p_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma = p_i \left(\frac{V_i}{2V_i} \right)^\gamma = p_i (1/2)^\gamma \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p_f = 1 \text{ atm} \times \left(\frac{44,828 \text{ L}}{89,656 \text{ L}} \right)^{5/3} = 0,31498 \text{ atm}$$

Agora calculamos a temperatura final, usando a equação de estado dos gases ideais de Clapeyron:

$$T_f = \frac{p_f V_f}{nR} = \frac{0,31498 \text{ atm} \times 89,656 \text{ L}}{2 \text{ mol} \times 0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 172,07 \text{ K}$$

Note que a temperatura final, 172,07 K, calculada para a expansão reversível é menor que a temperatura de 354,94 K obtidos para a expansão adiabática irreversível do Exemplo 11.1 confirmando numericamente a discussão do final da seção 2.2 desta Aula de que o resfriamento é máximo nas expansões adiabáticas quando elas são reversíveis. Nesse ponto já temos todos os

valores das quatro propriedades de estado básicas no estado final e podemos representar a mudança de estado através do Esquema 11.3 a seguir.

Etapa única:

<i>Gás ideal</i>	<i>processo</i>	<i>Gás ideal</i>
(2 mol; 1 atm; 44,828 L; 273,15 K)	$\xrightarrow{\text{reversível}}$	(2 mol; 0,31498 atm; 89,656 L; 172,07 K)
<i>Estado inicial</i>	<i>compressão</i> <i>adiabática</i>	<i>Estado final</i>

Esquema 11.3: Mudança de estado de uma expansão adiabática reversível sobre uma amostra de 1 ml de gás ideal, inicialmente à temperatura de 0°C e pressão de 1 atm. Na expansão adiabática o gás terá o seu volume inicial dobrado.

Para calcular o trabalho produzido nessa expansão adiabática reversível usando a eq. 7.14 (Aula 7), teríamos de conhecer como a pressão varia com o volume em cada estado intermediário entre o volume inicial e final, *i.e.*, teríamos de conhecer a função $p = p(V)$, para poder resolver a integral da eq. 7.14 (Aula 7). Foi dessa forma que procedemos no caso do cálculo do trabalho envolvido no Caminho A na seção 2.4 da Aula 10, quando conhecíamos a função $p(V)$ (lê-se p de V) dada pela eq. 10.15 (Aula 10) e pudemos fazer a integração da eq. 7.14 (aula 7) através da eq. 10.16 (Aula 10). Como no presente caso não conhecemos a função $p(V)$ usamos o fato de que nas transformações adiabáticas o trabalho é igual à variação da energia da mudança de estado, eq. 11.3, e calculamos de fato esta última, usando a lei de Joule como no Exemplo 11.1:

$$\begin{aligned}
 w = \Delta U &= nc_{v,m} \Delta T = n \frac{3}{2} R \Delta T = \\
 &= 2 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 0,0820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (172,07 \text{ K} - 273,15 \text{ K}) = \\
 &= -24,8831 \text{ atm L} = -2.521,3 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Exercício 11.4:

CALCULE a temperatura final da mudança de estado do Exercício 11.1, mas agora considerando que a expansão adiabática em um curto intervalo de tempo da expansão do gás seja reversível. **INDIQUE** se o estado final da mudança de estado desse exercício é igual ou diferente do estado final da mudança de estado do Exercício 11.1.

Exercício 11.5

CALCULE a temperatura final da expansão adiabática reversível com gás ideal da primeira etapa do Caminho D representada pela seta VI na Figura 10.2b e no Esquema 10.6, confirmando o valor 172,0737 K que lá aparece.

Exercício 11.6:

O método de Clement-Desormes para a determinação de γ , a razão entre as capacidades térmicas molares a pressão e a volume constante de um gás, consiste em realizar uma mudança de estado de expansão isotérmica, através de um caminho não isotérmico constituído de duas etapas a saber :

Etapa I: Partindo do estado inicial 1 (n, p_1, V_1, T_1) o sistema sofre uma expansão adiabática reversível do estado para o estado 2 (n, p_2, V_2, T_2).

Etapa II: Em seguida o sistema sofre um aquecimento isovolumétrico até o estado final 3 (n, p_3, V_3, T_3) = (n, p_3, V_2, T_1) de tal modo que o sistema volta à sua temperatura inicial do estado 1, $T_3 = T_1$, e mantém o volume do estado 2, $V_3 = V_2$.

FAÇA o que se pede:

- FAÇA** um diagrama pV indicando com setas numeradas com algarismos romanos as etapas I e II e com algarismos arábicos os estados intermediários 1, 2 e 3, iniciais e finais de cada etapa.
- Usando a eq. 11.17 e a relação entre as pressões e os volumes entre o estado 1 e o estado 3, que são estados isotérmicos de um gás ideal, **MOSTRE** que γ é dado pela equação :

$$\gamma = \frac{\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\ln\left(\frac{p_3}{p_1}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)}{\ln\left(\frac{p_1}{p_3}\right)} \quad [11.20]$$

Exercício 11.7:

MOSTRE a partir da eq. 11.17 e usando a equação dos gases ideais que para uma expansão adiabática reversível com gás ideal vale a seguinte equação:

$$\left(\frac{T_i}{T_f}\right)^\gamma = \left(\frac{p_f}{p_i}\right)^{1-\gamma} \quad \text{ou} \quad T_i^\gamma p_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma p_f^{1-\gamma} \quad [11.21]$$

2.4 Mudanças de Estado isobáricas

Até esse ponto, analisamos apenas as mudanças de estado adiabáticas e as isovolumétricas do ponto de vista do primeiro princípio da termodinâmica. Na primeira identificamos a variação da energia com o trabalho adiabático, eq. 10.38 e eq. 10.39 (Aula 10), enquanto que na segunda a identificamos com o calor a volume constante eq. 10.44 e eq. 10.45 (Aula 10). Vamos agora analisar as mudanças de estado isobáricas do ponto de vista do primeiro princípio da termodinâmica, reescrevendo-o a partir da eq. 10.36 (Aula 10), mas adicionando o índice p ao símbolo do calor, para enfatizar que o calor envolvido é aquele em um caminho isobárico, já que o calor é uma propriedade que depende do caminho.

$$dU = dq_p + dw$$

Além do mais, como o processo é isobárico então o sistema tem de estar em equilíbrio mecânico com suas vizinhanças o que implica na igualdade entre a pressão do sistema e a pressão de oposição nas vizinhanças. Logo temos que o diferencial do trabalho definido na eq. 7.13 (Aula 7) implica em

$$dw = -p_{\text{viz}} dV = -pdV$$

Inserindo essa equação na anterior obtemos:

$$dU = dq_p - pdV$$

Rearranjando essa última equação de modo a explicitar o diferencial do calor à pressão constante obtemos:

$$dq_p = dU + pdV = dU + d(pV) = d(U + pV) \quad [11.22]$$

Acima usamos duas propriedades analíticas de uma diferencial: a primeira propriedade é que a diferencial do produto pV , $d(pV)$, onde (no caso presente) p é uma constante, é igual a constante p versus a diferencial da função V , *i.e.* $d(pV) = pdV$ (p uma constante). A segunda propriedade utilizada é que a diferencial de uma soma, $d(U + pV)$, é igual à soma das diferenciais $dU + d(pV)$ dos elementos parcelas da soma.

Os termos do lado direito do sinal de igualdade da eq. 11.22 só envolve diferenciais de variáveis de estado (dU e $d(pV)$), na verdade é a soma de duas diferenciais exatos. Logo, essa soma de diferenciais exatos só pode ser o diferencial exato de alguma nova propriedade de estado

do sistema termodinâmico. Vamos chamar de **entalpia** essa nova propriedade de estado, e dar-lhe o símbolo H . Por definição, a entalpia de um sistema termodinâmico é dada por:

$$H = U + pV \quad [11.23]$$

A diferencial dessa nova propriedade de estado é dH , calculada como:

$$dH = dU + Vdp + pdV = dU + d(pV) = d(U + pV) \quad [11.24]$$

Com a definição da entalpia H , inserindo-a na eq. 11.22 obtemos :

$$dH = dq_p \quad [11.25]$$

Integrada, a eq. 11.25 resulta em:

$$\Delta H = q_p \quad [11.26]$$

A eq. 11.26 mostra que a variação da entalpia de uma mudança de estado isobárica é igual ao calor isobárico envolvido nessa mudança de estado. Novamente a igualdade apresentada nas duas últimas equações é apenas numérica, e representa a equivalência entre a variação de uma propriedade de estado e uma propriedade dependente do caminho. Uma vez que o calor a pressão constante pode ser calculado através da eq. 8.20 (Aula 8), a inserimos na equação anterior obtendo para uma mudança de estado isobárica a expressão:

$$\Delta H = q_p = \int_i^f dq_p = \int_{T_i}^{T_f} mc_p dT = \int_{T_i}^{T_f} nc_{p,m} dT = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad [11.27]$$

A eq. 11.24 que define a variação infinitesimal da entalpia dH pode também ser integrada nos seus dois lados do sinal de igualdade, resultando na variação finita da entalpia ΔH :

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U - w \quad [11.28]$$

A eq. 11.28 juntamente com a eq. 11.26 mostra que, em módulo, a variação da entalpia e o calor transferido é maior que a variação da energia em processos isobáricos, Figura 11.3.

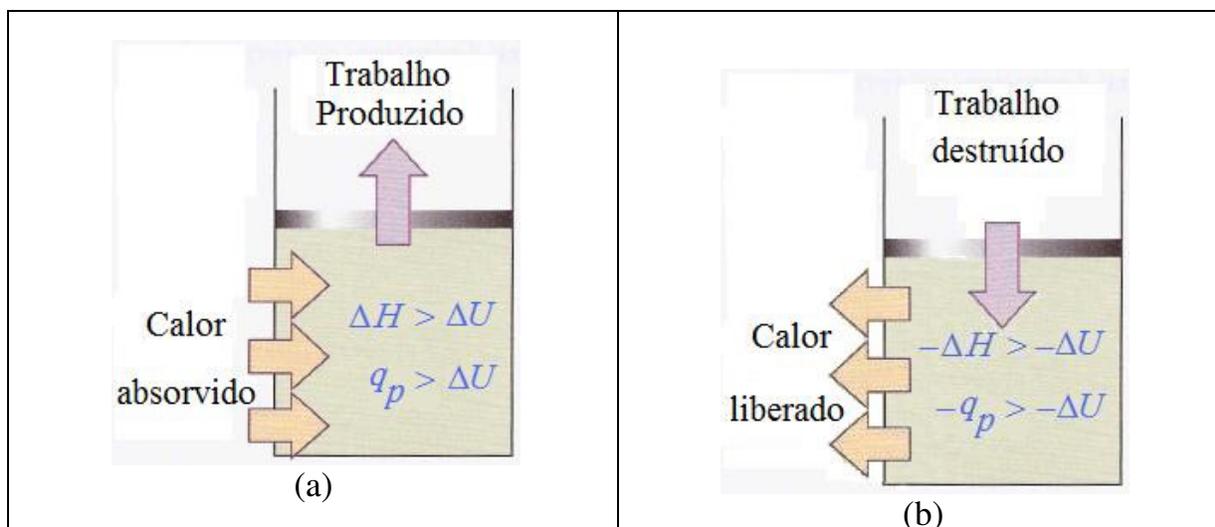


Figura 11.3: Relação entre a variação da entalpia e a variação da energia em processos isobáricos. Figuras adaptadas da referência bibliográfica [ATKINS 2006].

- (a) O calor absorvido por um sistema a pressão constante é maior que sua variação de energia, pois parte desse calor é transformada em trabalho para aumentar o volume do sistema, *i.e.*, O aumento da entalpia é maior que o aumento da energia.
- (b) O módulo do calor liberado por um sistema a pressão constante é maior que o módulo sua variação de energia, pois parte desse trabalho destruído para reduzir o volume do sistema é transformado em calor, *i.e.*, O decréscimo da entalpia é maior que o decréscimo da energia.

Exemplo 11.4:

Calcule a variação da entalpia ΔH e da energia interna ΔU quando 3 mol de gás ideal monoatômico é aquecido isobaricamente a 1 atm da temperatura de 0°C até a temperatura ambiente de 25°C .

Solução:

Como o gás ideal é monoatômico sua capacidade térmica molar a volume constante é $(3/2)R$ e da eq. 11.14 temos:

$$c_{p,m} - c_{v,m} = R \Rightarrow c_{p,m} = c_{v,m} + R \Rightarrow c_{p,m} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

Inserindo esse resultado na eq. 11.27 calculamos:

$$\Delta H = q_p = \int_{T_i}^{T_f} n c_{p,m} dT = \int_{T_i}^{T_f} n \frac{5}{2} R dT = n \frac{5}{2} R \int_i^f dT = n \frac{5}{2} R (T_f - T_i) \quad \therefore$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= 3 \text{ mol} \times 2,5 \times 0,0820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (298,15 \text{ K} - 273,15 \text{ K}) = \\ &= 3 \text{ mol} \times 2,5 \times 0,0820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 25 \text{ K} = \mathbf{15,386 \text{ atm L} \equiv 1.558,96 \text{ J}} \end{aligned}$$

Para calcular a variação da energia interna usamos a eq. 11.3 que usa a capacidade térmica a volume constante, embora o processo não seja isovolumétrico e sim isobárico, isso por causa da lei de Joule para o gás ideal que prevê que a variação da energia desse gás só depende da variação da temperatura.

$$\begin{aligned} \Delta U &= n c_{v,m} \Delta T = n \frac{3}{2} R \Delta T = n \frac{3}{2} R (T_f - T_i) \\ &= 3 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 0,0820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (298,15 \text{ K} - 273,15 \text{ K}) = \\ &= \mathbf{9,2315 \text{ atm L} = 935,38 \text{ J}} \end{aligned}$$

Note que como o tamanho da unidade de temperatura kelvin é igual ao do grau Celsius. Portanto, não era preciso fazer a mudança de unidades para temperatura mostradas no cálculo acima, pois variação de temperatura em kelvin é numericamente igual à variação de temperatura em graus Celsius. Note, também, que a variação da entalpia 1.559 J e, portanto, também o calor absorvido, é maior que os 935 J de variação da energia dessa mudança de estado, conforme previsto acima e na Figura 11.3(a) para processos isobáricos, confirmando numericamente aquelas assertivas.

Exemplo 11.5:

Considere 2 mol de gás ideal inicialmente a 273,15 K e 1 atm que sofre uma expansão adiabática reversível até dobrar seu volume (ver Esquema 11.3). **CALCULE** a temperatura final do sistema, o trabalho de expansão, a variação da energia e a variação da entalpia do sistema. Essa é a mesma mudança de estado do Exemplo 11.3.

Solução:

A temperatura final, a variação da energia e o trabalho dessa mudança de estado já foram calculados no Exemplo 11.3. Note que, como a transformação é adiabática, nenhum calor é transferido entre o sistema e suas vizinhanças, mas como o sistema mudou de estado então sua entalpia também variou, e nesse caso não corresponde ao calor envolvido, pois o processo não é isobárico.

Na resolução deste problema, usamos a eq. 11.28 e a variação de energia dessa mudança de estado já calculada no Exemplo 11.3. Assim,

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_f V_f - P_i V_i) = \\ &= -24,8831 \text{ atm L} + (0,31498 \text{ atm} \times 89,656 \text{ L} - 1 \text{ atm} \times 44,828 \text{ L}) = \\ &= -24,8831 \text{ atm L} + (28,2398 \text{ atm L} - 44,828 \text{ atm L}) = \\ &= -24,8831 \text{ atm L} + (-16,5882 \text{ atm L}) = \mathbf{-41,4713 \text{ atm L} = -4.202,08 \text{ J}}\end{aligned}$$

Note que a variação da entalpia $-4.202,08 \text{ J}$ é em módulo maior que a variação de $-2.520,96 \text{ J}$ ($= -24,8831 \text{ atm L}$) da energia interna porém, contrariamente à discussão da Figura 11.3(b), trabalho não foi destruído, mas sim, produzido. Isso parece numericamente contrariar as análises acima incluídas na Figura 11.3(b). Essa aparente contradição não existe, pois a análise e a figura citadas só valem para processos isobáricos, o que não é o caso da expansão adiabática do presente exemplo. Veremos posteriormente que existe outra maneira mais simples de calcularmos essa variação de entalpia.

Exercício 11.8:

Faça o que se pede.

- CONSTRUA** o diagrama pV para a expansão isobárica do Exemplo 11.4 e **CALCULE** o trabalho produzido, verificando que ele corresponde à diferença entre a variação da energia pela variação da entalpia como previsto pela eq. eq. 11.28.
- CALCULE** a variação da entalpia da segunda etapa (seta V) do Caminho C da mudança de estado entre os estados 1 e 2 representada na Figura 10.2(a) e no Esquema 10.23 da seção 2.1 da Aula 10..
- CALCULE** a variação da entalpia da primeira etapa (seta VIII) do Caminho E da mudança de estado entre os estados 1 e 2 representada na Figura 10.2(b) e no Esquema Esquema 10.3 da seção 2.2 da Aula 10.
- CALCULE** a variação da entalpia ΔH_A da etapa única (seta I) do Caminho A da mudança de estado entre os estados 1 e 2 representada na Figura 10.2(a) da seção 2.4 da Aula 10..
- CALCULE** a variação da entalpia da primeira etapa (seta VI) do Caminho D da mudança de estado entre os estados 1 e 2 representada na Figura 10.2(b) e no Esquema 10.6 da seção 2.6 da Aula 10.

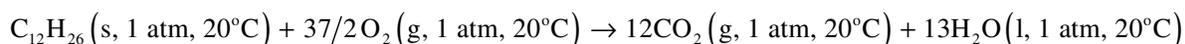
- (f) **CALCULE** a variação da entalpia da segunda etapa (seta VII e seta IX) do Caminho D da mudança de estado entre os estados **1** e **2** representada na Figura 10.2(b) e no Esquema 10.6 da seção 2.6 da Aula 10..
- (g) **SOME** as variações de entalpia da primeira e da segunda etapa do Caminho D calculadas nos itens (e) e (f), essa soma corresponde à variação da entalpia para a mudança de estado pelo Caminho D ΔH_C . **COMPARE** essa soma com a variação de entalpia do Caminho A ΔH_A calculada no item (d). **EXPLIQUE** conceitualmente a relação encontrada entre ΔH_A e ΔH_C .

A variação da entalpia ΔH envolvida em uma transformação termodinâmica corresponde à variação de uma propriedade de estado muito importante do ponto de vista prático. A razão é que a grande maioria dos processos físicos e químicos que ocorrem na natureza ocorrem à uma pressão constante, normalmente a pressão atmosférica. Quando acendemos uma fogueira ou uma chama de um fogão a gás ou de uma vela, há uma reação de combustão na qual um combustível e o oxigênio do ar, ambos à pressão atmosférica, reagem para formar, à pressão atmosférica fixa, os produtos principais o gás carbônico e água, além de outros subprodutos como o carvão (fuligem), monóxido de carbono, derivados nitrogenados e sulfonados, dependendo do tipo e qualidade da madeira, gás de cozinha ou da cera do material combustível. Dessa forma tanto os reagentes como os produtos, que representam o estado inicial e o estado final de uma mudança de estado química se encontram à mesma pressão, e a reação química que ocorre é **isobárica**. Nesse caso se medirmos o calor envolvido em uma reação química à pressão constante estamos medindo a variação de **entalpia** do processo reativo.

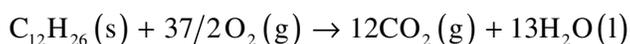
Se além de isobárica a reação também for isotérmica, então o calor a pressão e a temperatura constante medido para a reação é chamado de **calor de reação** ou de **entalpia da reação**, cujo símbolo é $\Delta_r H$, e corresponde à variação da entalpia do processo reativo isobárico e isotérmico. Essa definição mostra o quão importante é a propriedade de estado entalpia para os químicos.

Vamos novamente enfatizar que dizer que uma reação química (ou uma transformação física em geral) é uma mudança de estado isobárica e isotérmica não significa que a sua pressão e a sua temperatura permaneceram inalteradas em todos os instantes da reação. Nas reações de combustão em geral, como no caso da vela, os reagentes, a parafina e o oxigênio do ar estão antes da combustão à pressão e temperatura ambiente. No estado final, depois que a combustão cessou (e a vela se apagou), e que tenhamos esperado um tempo suficientemente grande para que os produtos

da combustão se resfriem, voltando à temperatura ambiente, então tanto o estado inicial como o final estarão na mesma temperatura, o que caracteriza uma mudança de estado isotérmica, embora durante a combustão (enquanto a vela estava acesa) os produtos gasosos da combustão estiveram momentaneamente em temperaturas muito altas. Portanto a reação de combustão nesses termos constitui mais um exemplo de mudança de estado isotérmica de caminho não isotérmico. Durante a combustão, as pressões dos gases envolvidos estiveram sempre na pressão atmosférica, portanto nesses termos a reação de combustão constitui um exemplo de mudança de estado isobárica de caminho isobárico. Nessa discussão consideramos a combustão como ocorrendo em um sistema aberto para a atmosfera, ou em um sistema fechado constituído de um cilindro com êmbolo móvel sem atrito movendo-se contra a pressão atmosférica. Vale lembrar que nessas condições a água produzida na combustão está no estado gasoso quando de sua imediata formação na chama a altas temperaturas, mas no estado final da reação isotérmica à temperatura ambiente ela estará líquida. Assim consideremos o exemplo da queima do dodecano $C_{12}H_{26}$, um alcano contendo 12 átomos de carbonos presente na parafina, ocorrendo à temperatura e pressão ambiente. Os estados inicial e final dessa reação serão representados através de uma equação de reação da seguinte forma:



Ou, de forma simplificada, como é costume encontrarmos na literatura:



Em certos casos de reações químicas envolvendo sólidos que podem apresentar mais de uma estrutura cristalina, é necessário especificar qual delas está reagindo. Esse é o caso de uma reação de combustão do carbono, por exemplo, que apresenta as formas cristalinas grafita e diamante. As combustões isotérmica e isobárica dessas duas formas cristalinas não têm a mesma entalpia de reação.

O ramo da termodinâmica que estuda as entalpias das reações químicas é chamada de **termoquímica** e seu estudo detalhado será objeto da Aula 13.

Vimos até esse ponto que a simples análise fenomenológica do primeiro princípio nos permitiu definir duas novas propriedades de estado, além das quatro básicas p , T , V e n já conhecidas, a saber: a energia U e a entalpia H . Na próxima aula exploraremos os aspectos matemáticos dessas duas novas propriedades de estado, considerando-as funções de duas propriedades de estado quaisquer entre as quatro básicas.

2.5 Bibliografia

[ATKINS 2008] Peter W. ATKINS, Julio de PAULA, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8^aed., Rio de Janeiro.

[CASTELLAN 1996] CASTELLAN, G., “Fundamentos de Físico-Química”, 1^a ed., Livros Técnicos e Científicos, 1986, 5^a reimpressão 1995.

[PILLA 2006] PILLA, Luiz, (2006). “Físico-Química I, Termodinâmica química e equilíbrio químico”, Segunda edição revisada e atualizada por José Schifino, série graduação, UFRGS Editora, Porto Alegre.