

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Depto. de Química, ICEX, Setor de Físico-Química



# FÍSICO-QUÍMICA I

## Termodinâmica do Equilíbrio

**Prof. Wellington Ferreira de MAGALHÃES,**  
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail: [welmag@ufmg.br](mailto:welmag@ufmg.br)

**Prof. Nelson Gonçalves Fernandes,**  
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail: [ngfernandes@ufmg.br](mailto:ngfernandes@ufmg.br)

**Prof. Amary Cesar Ferreira,**  
Depto. de Química, sala 121 D.Q, tel.: 3409-5718, e-mail: [yrra@qui.ufmg.br](mailto:yrra@qui.ufmg.br)

## Aula 7

### Trabalho em Termodinâmica

#### Propósito:

Nessa aula apresentaremos as definições operacionais de trabalho em termodinâmica. Também serão desenvolvidas as relações matemáticas entre essas propriedades

#### Objetivo:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

- 1- Compreender e interpretar fisicamente o conceito de trabalho em Físico-Química.
- 2- Calcular a quantidade de trabalho trocada nas transformações de estado termodinâmicas.
- 3- Compreender e interpretar fisicamente os conceitos de transformações reversíveis e irreversíveis.

#### 1. Introdução

O ser humano está sempre procurando alcançar um estado de maior conforto. A ciência procura, através do conhecimento, satisfazer essa necessidade básica do ser humano. Nos dias frios do inverno procuramos aquecer nossa casa enquanto nos dias quentes do verão queremos esfriá-la, sempre procurando manter a sua temperatura próxima  $25^{\circ}\text{C}$ . Se temos um pesado objeto a levantar ou empurrar ao longo de um percurso procuramos uma máquina que o eleve ou o transporte em nosso lugar, enquanto a assistimos folgadoamente assentados fazer o nosso trabalho. Por esse motivo o ser humano está sempre interessado em conhecer e descobrir as diferentes

formas de se obter calor e trabalho, assim como o processo de conversão de um no outro. Um dos exemplos de máquina que revolucionou o modo de vida do ser humano foi justamente aquela que aparece na capa de nosso material didático: a máquina a vapor. Inventada na primeira metade do século XVIII ela permitiu, através da conversão da energia potencial química, armazenada nos combustíveis, em calor, e da conversão deste em trabalho mecânico impulsionar a máquinas da revolução industrial e transportar rapidamente e por longas distâncias os produtos dessa indústria e de outras atividades humanas.

A **termodinâmica** é justamente a parte da Físico-Química que estuda as diversas formas de transferência (troca) da energia entre o sistema termodinâmico e as suas vizinhanças, durante as mudanças de estados do sistema. Chamamos de **mudança de estado** ou **transformação de estado** uma alteração da configuração do sistema que ocorre dentro de um dado intervalo de tempo (ver também definições na Aula 03). A alteração configuracional do sistema durante uma mudança de estado, pode ser simplesmente uma mudança de sua posição, ou a mudança das posições relativas de partes constitutivas do sistema. Esse tipo de mudança de estado é geralmente denominada de uma **mudança de estado físico**. São exemplos o deslocamento de um objeto ou as mudanças de estado físico de fusão, vaporização, sublimação, solidificação, condensação, etc. O químico, no entanto, está naturalmente interessado nas **mudanças de estado químicas**, nas quais alterando as posições relativas dos átomos que constituem as moléculas, ligações químicas velhas são quebradas e novas ligações químicas são formadas, através das **reações químicas**. Assim uma reação química é uma mudança de estado química e nelas substâncias químicas são transformadas em outras substâncias químicas. Dessa forma, diferentemente das transformações de estado físicas, nas transformações de estado químicas a estrutura atômico-molecular do sistema é alterada. Costumo brincar dizendo que as mudanças de estado químicas são muito mais complexas que as mudanças de estado físicas, dizendo que um exemplo típico de mudança de estado física é aquela que observamos quando um carrinho inicialmente em repouso

descendo uma rampa até alcançar um dado nível de altura mais baixo em relação à superfície da terra. O problema físico a resolver é de calcularmos a velocidade do carrinho quando alcança o nível de altura final. Enquanto isso, uma mudança de estado química pode ser exemplificada pelo mesmo carrinho descendo a rampa ao qual ateamos fogo no instante inicial de sua queda. O problema químico que queremos resolver é aquele de saber o que teremos no estado final quando a matéria do carrinho alcançar o nível final de altura. Há, não nos esqueçamos, e com que velocidade?

Como já foi dito na aula 3, para caracterizarmos uma mudança de estado basta que relacionemos os valores no estado inicial e final da transformação de estado das quatro propriedades básicas da termodinâmica: a pressão, o volume, a temperatura e a quantidade de matéria. Nas mudanças de estado químicas, devido a sua maior complexidade, temos também de relatar quais são as substâncias químicas e os seus estados físicos envolvidos.

No nosso estudo da termodinâmica, trataremos basicamente de duas formas de transferência da energia, a saber: o calor e o trabalho. Uma outra forma de transferência de energia é através da radiação ou irradiação eletromagnética, como por exemplo as ondas de luz solar ou de rádio ou ainda a radiação gama emitida por um radioisótopo. Diferentemente do calor e do trabalho, que para sua transferência entre o sistema e a vizinhança, exige o contato mecânico entre essas duas partes, a irradiação prescinde desse contato. Por causa disso a radiação eletromagnética consegue transferir a energia de um ponto para outro através do vácuo, e é isso que garante a existência da vida na terra, que recebe energia luminosa do sol. Em um forno de microondas o alimento se aquece sem absorver calor. Ao invés disso, ele absorve onda eletromagnética de ondas curtas (com comprimento de onda da ordem de centímetros) emitidas pelo forno. A energia absorvida dessa forma aumenta a energia cinética das vibrações das ligações OH das moléculas de água, que é posteriormente, através de choques inelásticos entre moléculas de água vibracionalmente excitadas, convertida em energia cinética de translação das

moléculas de água do alimento, aumentando a velocidade médias dessas moléculas e, portanto, a sua temperatura.

## 2. Trabalho uma Propriedade Termodinâmica Dependente do Caminho

Einstein considerava que uma grandeza física só tem existência real se for definida operacionalmente. Uma **definição operacional** de uma grandeza é aquela que determina o procedimento de medição seu valor. Vamos nessa seção desenvolver a definição operacional de trabalho e mostrar que a quantidade de trabalho envolvida em uma transformação de estado termodinâmica depende do caminho, isto é, da maneira, que essa transformação ocorre.

A mecânica clássica de Newton define que o trabalho da ação de uma força resultante sobre um corpo é igual à variação de sua energia cinética. Em um campo de força conservativo o trabalho pode também ser definido como a variação da energia potencial desse corpo. Essa última vertente será usada posteriormente na definição termodinâmica de trabalho.

A física nos ensina, já no ensino médio, que o trabalho realizado por uma força constante, é o produto dessa força pelo deslocamento causado por ela. De uma forma mais completa essa definição pode ser anunciada da seguinte forma: o trabalho é igual ao produto da força constante aplicada a um corpo na direção e sentido de seu movimento pelo deslocamento. O significado da expressão “força constante” é o de que o valor da força não se altera durante o deslocamento do corpo. Essa definição pode ser expressa através da equação matemática:

$$w = |\vec{F}_\parallel| \times |d| \quad [7.1]$$

Onde,  $w$  é o trabalho,  $\vec{F}_\parallel$  é a força aplicada na direção e sentido do movimento e  $d$  é o deslocamento sofrido pelo corpo ou a distância percorrida durante a aplicação da força (Anteriormente, foi utilizado o símbolo  $l$  ao invés de  $d$  para representar o

deslocamento, isso foi feito para evitar alguma confusão com o símbolo  $d$  usado para o diâmetro de uma esfera ou de um círculo. Em geral  $l$  é usado para a grandeza comprimento [IUPAC GB 1993]). O índice com o sinal de igual no símbolo da força foi usado para enfatizar o paralelismo das direções e a igualdade do sentido da força e do deslocamento. As setas sobre as letras  $F$  e  $d$  dos símbolos de força e deslocamento indicam que essas duas grandezas físicas são vetoriais e portanto possuem módulo, direção e sentido, enquanto as linhas verticais paralelas de cada lado da letra significa que nesse produto tomamos o valor do módulo do vetor, *i.e.*, seu comprimento. A eq. 7.1 pode ser escrita com uma notação simplificada usando apenas  $F$  e  $d$  para representar os módulos da força no sentido do deslocamento e da distância, respectivamente, da seguinte forma:

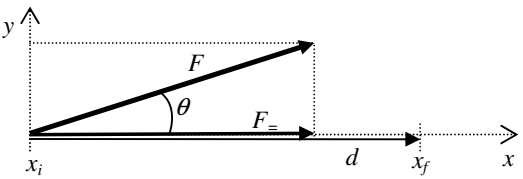
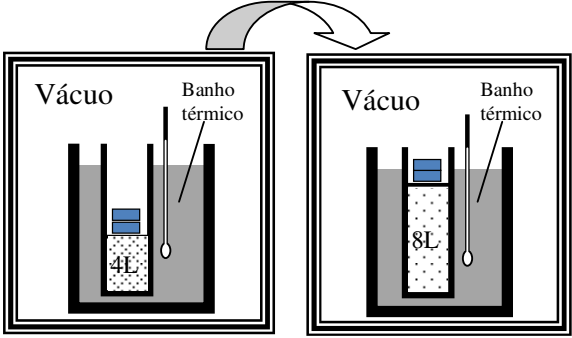
$$w = Fd \quad [7.2]$$

Essa definição como veremos a seguir apresenta duas simplificações. Em primeiro lugar uma força pode ser aplicada em uma direção e sentido diferente daquele do deslocamento do corpo, e em segundo lugar ela pode variar seu valor durante o deslocamento do corpo. Dessa forma uma definição mais geral de trabalho deverá corrigir essas limitações. Iniciamos essa correção considerando uma força aplicada sobre o corpo em uma direção e sentido qualquer de módulo constante durante o deslocamento. Como pela eq. 7.1 somente a força no sentido do movimento realiza o trabalho então para o caso de uma força qualquer temos que considerar para efeito de cálculo do trabalho, somente a sua projeção na direção do movimento, assim modificamos a eq. 7.1 introduzindo o cosseno do ângulo  $\theta$  entre a direção da força e do deslocamento (ver Figura 7.1), obtendo :

$$w = |\vec{F}| \times |\vec{d}| \times \cos \theta \quad [7.3]$$

No entanto a eq. 7.3 é justamente aquela que define o produto escalar de dois vetores. Assim podemos reescrever essa equação na notação vetorial como :

$$w = \vec{F} \cdot \vec{d} \quad [7.4]$$

	
<p><b>Figura 7.1</b> : diagrama vetorial envolvido no produto escalar que define o trabalho exercido por uma força <math>F</math> aplicada a um dado corpo que sofre um deslocamento <math>d = \Delta x = x_f - x_i</math> na direção do eixo coordenado <math>x</math>.</p>	<p><b>Figura 7.2</b> :Expansão isotérmica de um gás contra uma força de oposição constante efetuada pela força peso da massa do êmbolo e da massa sobre ele.</p>

Para corrigir a segunda simplificação da eq. 7.1, considere agora que durante o deslocamento de distância  $d$  a força não seja constante e altere o valor de seu módulo em cada instante, *i.e.*, em cada posição intermediária  $x$  desde a posição inicial  $x_i$  até a posição final  $x_f$ . Nesse caso consideramos que a força é uma função da posição  $F(x)$ . Tomemos uma posição intermediária qualquer em um dado instante do deslocamento. Se nesse instante o objeto sofre um deslocamento infinitesimal  $dx$  sobe a ação da força constante  $F(x)$  dentro desse deslocamento infinitesimal, então essa força realizou um quantidade infinitesimal de trabalho  $dw$ . Dada pela equação para a definição diferencial do trabalho:

$$dw = \vec{F}(x) \cdot d\vec{x} \quad [7.5]$$

Para o objeto sair da sua posição inicial e alcançar a posição final ele deverá fazer uma sucessão de infinitos deslocamentos infinitesimais iguais a considerado anteriormente, assim o trabalho total realizado pela foca variável para deslocar o objeto será um somatório de infinitas parcelas de trabalhos infinitesimais. Esse

somatório é a definição de uma integral de linha. Assim a equação mais completa para definir o trabalho deve usar o conceito de integração através da equação:

$$w = \int_{x_i}^{x_f} dw = \int_{x_i}^{x_f} \vec{F}(x) \cdot d\vec{x} = \int_{x_i}^{x_f} |\vec{F}(x)| \times \cos(\theta) |d\vec{x}| \quad [7.6]$$

Até aqui, consideramos que nenhuma força se opunha ao movimento do corpo no sentido de seu deslocamento. Consideremos agora que uma **força de oposição**  $F_{op}$  age sobre o corpo na direção oposta de seu movimento a partir do instante que aplicamos a força no sentido do movimento. Essa força de oposição é exercida pelo meio externo ao corpo, ou seja, pela sua vizinhança. Assim também podemos chamar essa força de oposição de **força externa**,  $F_{ext}$ , ou de **força de oposição da vizinhança**,  $F_{viz}$ . Essa última denominação é particularmente interessante para aplicação na termodinâmica. Se aplicamos a um corpo, inicialmente em repouso, uma força  $F$  na direção do movimento na presença da força de oposição da vizinhança duas situações podem ocorrer: *i*- Se a força  $F$  for menor que a força de oposição da vizinhança  $F_{viz}$ , então pela lei da inércia ou o corpo permanece em repouso ou se movimenta no sentido da força oposta. *ii*- Se a força  $F$  for maior que a força de oposição da vizinhança  $F_{viz}$ , então o corpo entrará em movimento na direção da força que aplicamos. Se consideramos que quem aplica a força  $F$  é o sistema termodinâmico e estamos interessados no trabalho que o sistema realiza contra essa força de oposição da vizinhança então a definição diferencial de trabalho pode ser enunciada como : uma quantidade infinitesimal de trabalho é igual ao produto da força de oposição da vizinhança pelo deslocamento com o sinal trocado. E a equação matemática associada a essa definição é:

$$dw = \vec{F}_{viz}(x) \cdot d\vec{x} = |\vec{F}_{viz}(x)| \times \cos(\theta) |d\vec{x}| \quad [7.7]$$

Considerando agora que a força de oposição da vizinhança faz um ângulo de  $120^\circ$  com a direção do movimento e que o cosseno desse ângulo é  $-1$  e, para simplificar a



notação, simbolizando o módulo da força apenas de  $F_{viz}(x)$ , sem a seta da notação de vetor, e o módulo do deslocamento diferencial apenas de  $dx$ , obtemos:

$$dw = -F_{viz}(x) \cdot dx \quad [7.8]$$

Na sua forma integrada a equação que define uma quantidade finita de trabalho se torna:

$$w = \int_{x_i}^{x_f} dw = - \int_{x_i}^{x_f} F_{viz}(x) \cdot dx \quad [7.9]$$

A vantagem da definição do trabalho usando a força de oposição da vizinhança ou externa reside no fato de que se um sistema provoca o deslocamento de um corpo sem que haja essa força de oposição da vizinhança então o trabalho realizado pelo sistema é nulo, i.e., nenhum trabalho é realizado.

Vamos agora aplicar essa definição ao caso de um sistema termodinâmico que sofre uma variação isotérmica de seu volume, seja ela uma expansão ou uma compressão sobre a ação de uma força externa ao sistema. Consideremos um experimento pensado no qual o sistema é um gás preso no interior de um cilindro munido de um êmbolo móvel de área  $A$ . Esse cilindro está imerso em um **banho térmico** (por exemplo um banho de água ou de areia, ou outro substância ou corpo qualquer à temperatura constante) com o qual o sistema pode trocar calor Figura 7.2. O gás (o sistema) sofre uma expansão isotérmica contra uma força de oposição da vizinhança e externa ao sistema, que é aplicada pela vizinhança sobre o êmbolo tentando comprimir o gás. Por exemplo, essa força de oposição da vizinhança à expansão do gás pode ser o peso do êmbolo mais o peso de algum corpo sobre esse êmbolo. Nesse experimento pensado, o cilindro está em posição vertical dentro de uma caixa evacuada como mostrado na Figura 7.2. Uma outra fonte de força de oposição da vizinhança, no caso de o sistema não se encontrar no interior de uma caixa evacuada, é a pressão atmosférica externa ao cilindro e êmbolo (ao sistema) que exerce uma força sobre o êmbolo que se adiciona à força peso do êmbolo e do corpo sobre ele. É importante notar que tanto a força peso da massa do êmbolo e da massa

do corpo sobre ele, assim como a força resultante da pressão atmosférica têm a mesma origem comum na força da gravidade, que atrai todas as massas, inclusive das moléculas de ar, em direção ao centro da terra. Simbolizaremos por  $p_{viz}$  a pressão que a vizinhança exerce sobre o êmbolo resultante da soma de toda as forças oriundas das vizinhanças que agem sobre o gás, agindo sobre o êmbolo do cilindro. De acordo com a definição de pressão (vide eq. 3.10, Aula 3) podemos escrever a equação da força de oposição da vizinhança exercida sobre o gás como:

$$F_{viz} = p_{viz} \times A \quad [7.10]$$

Inserindo a eq. 7.10 nas equações eq. 7.8 e eq. 7.9 obtemos as seguintes expressões :

$$dw = -p_{viz} A dx \quad [7.11]$$

$$w = \int_{x_i}^{x_f} dw = - \int_{x_i}^{x_f} p_{viz} A dx \quad [7.12]$$

Considerando que o produto da área  $A$  do êmbolo pelo variação infinitesimal de posição  $dx$  corresponde a uma variação infinitesimal de volume  $dV$ , obtemos as seguintes definições diferencial e integral para o trabalho de expansão :

$$dw = -p_{viz} dV \quad [7.13]$$

$$w = \int_{V_i}^{V_f} dw = - \int_{V_i}^{V_f} p_{viz} dV \quad [7.14]$$

Notar que, diferentemente da eq. 7.12 os limites de integração da eq. 7.14 são agora os volumes inicial e final da mudança de estado do sistema.

Na verdade, podemos usar as equações eq. 7.13 e eq. 7.14 tanto para calcular o trabalho de expansão como o de compressão, quando a força de oposição da vizinhança de fato não se opõe ao movimento do êmbolo do cilindro mas, de fato, é que o empurra para comprimir o gás. Assim devemos entender a força de oposição da vizinhança, não necessariamente como uma força que se opõe ao movimento, mas como a força realizada pelo lado oposto do sistema, ou seja, pela vizinhança, e que é

sempre na direção oposta da força aplicada pelo sistema sobre a vizinhança. Dessa forma denominamos esse tipo de trabalho calculado por essas equações e realizado pelo sistema quando ele muda de volume de **trabalho de expansão-compressão**. Note que, de acordo com essas equações, quando o sistema expande o trabalho tem sinal negativo, pois  $p_{viz}$  é sempre positivo e  $dV$  na expansão também é positivo, uma vez que o volume está crescendo e o produto dos dois também é positivo, que trocando de sinal fica negativo. Quando o sistema expande, dizemos que o sistema produziu trabalho e isso pode fazer com que uma certa massa nas vizinhanças se eleve em relação ao seu nível de altura anterior, ver Figura 7.2. Assim **trabalho produzido tem sinal negativo**. Por outro lado quando o sistema sofre uma compressão o trabalho terá sinal positivo uma vez que nesse caso a variação infinitesimal de volume é negativa. Quando o sistema comprime, dizemos que o sistema destruiu trabalho fazendo com que uma certa massa nas vizinhanças se abaixe em relação ao seu nível de altura anterior (o contrário do que é mostrado na Figura 7.2). Assim **trabalho destruído tem sinal positivo**. No discurso da termodinâmica, as expressões “trabalho realizado”, trabalho trocado”, “trabalho envolvido” têm em geral o duplo significado de qualquer trabalho produzido ou destruído pelo sistema.

As observações do experimento pensado representado pela Figura 7.2, assim com as equações resultantes de sua análise, podem ser usadas para se obter uma definição operacional de trabalho, que pode ser enunciada da seguinte forma:

Para a termodinâmica, trabalho é uma quantidade que escoar através das fronteiras de um sistema, durante uma mudança de estado, que pode ser inteiramente convertida na elevação ou no abaixamento de uma massa nas vizinhanças do sistema sob a ação da força de atração gravitacional.

A definição de trabalho acima foi inspirada naquela que aparece nos livros de Físico-Química, por exemplo de Gilbert Castellan [CASTELLAN 1986] que cita J.A.

Beattie como fonte da definição. Aqui a completamos com a inclusão da referência à força gravitacional. Na verdade, qualquer campo de forças conservativo pode ser usado para definir o trabalho, e não somente o campo de força gravitacional. Campos de força elétrico, magnético, nuclear, *etc.*, também poderiam ser usados para essa definição. No entanto, a simplicidade do campo gravitacional e a familiaridade dos estudantes com esse campo de força desde o ensino fundamental facilitam a compreensão da definição. Podemos então definir vários tipos de trabalho: trabalho elétrico, trabalho magnético, trabalho mecânico de extensão devida a força de tensão elástica, trabalho mecânico expansão superficial devido a força de tensão superficial, *etc.* As equações envolvidas nessas diversas formas de trabalho são semelhantes às equações eq. 7.13 e eq. 7.14 e envolvem sempre um produto de um fator intensivo pela variação de um fator extensivo. A título de exemplo as equações diferenciais para o trabalho elétrico  $dw_{\text{elet}}$  de tensão elástica  $dw_{\text{elast}}$  e de expansão superficial  $dw_{\text{sup}}$  de um líquido são, respectivamente :  $dw_{\text{elet}} = \phi dq$ ,  $dw_{\text{elast}} = fdl$  e  $dw_{\text{sup}} = \gamma dA$ , onde,  $\phi$ ,  $\kappa$  e  $\gamma$  são o potencial elétrico, a força elástica da lei de Hook e a tensão superficial, enquanto  $dq$ ,  $dl$  e  $dA$  são a variação infinitesimal de carga elétrica de comprimento de um material elástico (uma mola ou uma borracha, *etc.*) e de área superficial do líquido, respectivamente. Em termodinâmica em geral estamos interessados no trabalho mecânico de expansão-compressão, por isso costumamos chamar os demais tipos de trabalho de **trabalhos extras** ou **trabalhos especiais**.

A definição termodinâmica de trabalho merece uma maior discussão de algumas de suas características:

- i-* Trabalho só aparece durante uma mudança de estado do sistema. O sistema não tem trabalho, assim podemos dizer que ele é criado durante a mudança de estado.
- ii-* O trabalho é transferido entre sistema e vizinhanças através das fronteiras do sistema

iii- O trabalho se revela nas vizinhanças. Ou seja, os efeitos do trabalho trocado entre o sistema e as vizinhanças (trabalho produzido ou destruído pelo sistema) são observados nas vizinhanças onde massas podem ter sido elevadas ou abaixadas de nível no campo de forças gravitacional. Isso implica que a simples observação da variação do volume do sistema não implica necessariamente de que trocou (realizou) algum trabalho.

iv- O trabalho transferido durante uma mudança de estado é proporcional à massa  $m$  que nas vizinhanças sofre uma variação de altura  $h = \Delta z = z_f - z_i$  e a constante de proporcionalidade é a aceleração da gravidade  $g$ . E corresponde à variação da energia potencial da massa que nas vizinhanças tem o seu nível de altura alterado.

Da última discussão acima, podemos obter a partir da eq. 7.9 uma equação para o trabalho da seguinte forma:

$$w = -\int_{z_i}^{z_f} F_{viz} dz = -\int_{z_i}^{z_f} mg dz = -mg \int_{z_i}^{z_f} dz = -mg (z_f - z_i) = -mgh = \Delta U_{potviz} \quad [7.15]$$

Onde  $z$  foi usado no lugar de  $x$  que aparece na eq. 7.9 porque o deslocamento é em altura (altitude). Nesse desenvolvimento matemático, a retirada do produto  $mg$  de dentro do operador integração, só pode ser feita se supomos que nem a massa nem a aceleração da gravidade variam quando a massa na vizinhança sai de seu nível de altura inicial  $z_i$  e vai ao nível final  $z_f$ . Essa hipótese é correta reativamente à massa, mas é apenas uma aproximação com relação à aceleração da gravidade, que altera continuamente seu valor com a altitude. Portanto o produto  $mgh$  é uma expressão aproximada para o trabalho e para a variação da energia potencial  $\Delta U_{potviz}$  da massa na vizinhança. Essa aproximação será tão mais exata quanto menor for a variação de altitude da massa, *i.e.*, quanto mais próximos forem  $z_i$  e  $z_f$  e portanto, menor o valor de  $h$ .

**Exercício 7.1** : Faça o que se pede:

- (a) Faça uma análise dimensional da eq. 7.2 e **INDIQUE** algumas das unidades que podem ser usadas para expressar o trabalho.
- (b) Faça uma análise dimensional da eq. 7.15 e **INDIQUE** se as unidades que podem ser usadas para expressar a trabalho obtido por essa equação são compatíveis com aquelas obtidas no item (a).
- (c) Considerando que no experimento representado na Figural 7.2 o êmbolo e o corpo sobre ele têm juntos uma massa de 100 kg, que o êmbolo suba de uma altura de 10 cm e que no local do experimento a aceleração da gravidade é  $9,7838 \text{ m s}^{-2}$ . **CALCULE** o trabalho realizado pelo sistema gasoso no interior do cilindro. **INDIQUE** se esse trabalho foi produzido ou destruído.

Vamos a seguir proceder ao cálculo do trabalho envolvido em certos tipos de transformações.

## 2.1 Trabalho isotérmico contra pressão de oposição da vizinhança constante

Consideremos um sistema sofrendo uma expansão contra uma pressão na vizinhança constante. Por exemplo, no experimento representado na Figura 7.2 considerando que a aceleração da gravidade não varia com o aumento da altura do êmbolo e do corpo sobre ele podemos então considerar que a força peso sobre o gás no interior do cilindro efetuada pelas massas do êmbolo e do corpo sobre ele é constante. Considerando ainda que a área do êmbolo não varia enquanto ele sobe, então concluímos que a pressão exercida pela vizinhança sobre o gás (o sistema) é constante. Para calcular o trabalho usamos a eq. 7.5 da seguinte forma:

$$w = \int_{V_i}^{V_f} dw = - \int_{V_i}^{V_f} p_{viz} dV = -p_{viz} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{viz} (V_f - V_i) = -p_{viz} \Delta V \quad [7.16]$$

Portanto para obter o valor do trabalho nessas condições temos de conhecer os valores da pressão de oposição da vizinhança e dos volumes inicial e final do gás,

antes e após a sua mudança de estado. Notar que durante a mudança de estado que levou à variação do volume outras propriedades de estado do sistema podem ter variado ou ficado constantes. Por exemplo, se o cilindro for mantido em um banho de água à temperatura constante e houver o equilíbrio térmico entre o sistema e a água nas suas vizinhanças então a mudança de estado do sistema será uma expansão isotérmica. Mas se durante a expansão do gás estivéssemos continuamente aquecendo a água do banho com uma chama ou um aquecedor elétrico, mantendo o equilíbrio térmico entre o banho e o sistema, então a temperatura do gás aumentaria à medida que seu volume aumentasse. Em ambos os casos o trabalho continuaria sendo calculado utilizando a eq. 7.16, e resultaria no mesmo valor para a mesma variação de volume e pressão de oposição nas vizinhanças.

**Exemplo 7.1:** Um mol de gás ideal a  $0^\circ\text{C}$  e  $1\text{ atm}$ , sofre uma expansão isotérmica até dobrar de volume, contra uma pressão de oposição nas vizinhanças de  $0,5\text{ atm}$ . Em seguida o sistema sofre uma compressão isotérmica até retornar ao seu estado inicial contra uma pressão de oposição nas vizinhanças de  $1\text{ atm}$ , realizando assim uma mudança de estado cíclica. Calcule o trabalho,  $w_I$  e  $w_{II}$ , envolvido em cada uma das duas etapas desse ciclo e o trabalho total do ciclo  $w_{\text{cíc}}$ .

**Solução:**

Como é sabido de todos nós, e é fácil demonstrar a partir da equação dos gases ideais, o volume inicial dessa mudança de estado é  $V_i = 22,414\text{ L}$ , portanto o volume final será  $V_f = 44,828\text{ L}$ . Podemos representar as duas etapas desse ciclo usando a mesma notação das equações de reações químicas da seguinte forma:

**Etapa I, Expansão isotérmica:**

1 mol de gás ideal ( $20,5^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm}$ ,  $22,414\text{ L}$ )  $\rightarrow$  1 mol de gás ideal ( $20,5^\circ\text{C}$ ,  $0,5\text{ atm}$ ,  $44,828\text{ L}$ )

### **Etapa II, Compressão isotérmica:**

1 mol de gás ideal (20,5°C, 0,5 atm, 44,828 L) → 1 mol de gás ideal (20,5°C, 1 atm, 22,414 L)

Evidentemente, nenhuma reação ocorreu, o mesmo gás presente no estado inicial é encontrado no estado final. As únicas alterações que ocorreram no sistema foram aquelas nos valores de seu volume e pressão, que sublinhamos na notação acima apenas para chamar atenção das alterações ocorridas. Se por exemplo quiséssemos fazer esse ciclo com o gás nitrogênio, considerando-o como um gás ideal, então o uso dessa representação ficaria ainda mais assemelhado à representação de uma reação química (que não ocorreu).

### **Etapa I, Expansão isotérmica:**

1 N<sub>2</sub> (20,5°C, 1 atm, 22,414 L) → 1 N<sub>2</sub> (20,5°C, 0,5 atm, 44,828 L)

### **Etapa II, Compressão isotérmica:**

1 N<sub>2</sub> (20,5°C, 0,5 atm, 44,828 L) → 1 N<sub>2</sub> (20,5°C, 1 atm, 22,414 L)

Assim o trabalho  $w_I$  para a primeira etapa do ciclo é um trabalho de expansão e é produzido. Seu valor será dado pela eq. 7.16 como sendo:

$$w_I = -0,5 \text{ atm} \times (44,828 \text{ L} - 22,414 \text{ L}) = -0,5 \text{ atm} \times 22,414 \text{ L} = -11,207 \text{ atm L}$$

Já o trabalho  $w_{II}$  para a segunda etapa do ciclo é um trabalho de compressão e é destruído. Seu valor será dado pela eq. 7.16 como sendo:

$$w_{II} = -1,0 \text{ atm} \times (22,414 \text{ L} - 44,828 \text{ L}) = -0,5 \text{ atm} \times (-22,414 \text{ L}) = 11,207 \text{ atm L}$$



O trabalho do ciclo será a soma dos trabalhos de suas duas etapas, logo,

$$w_{ci} = w_I + w_{II} = -11,207 \text{ atm L} + 22,414 \text{ atm L} = 11,207 \text{ atm L}.$$

Note que o trabalho do ciclo é positivo, logo o ciclo destrói trabalho. Portanto, apesar de um sistema ter retornado ao estado inicial, as vizinhanças não retornaram ao seu estado inicial, uma vez que massas nas vizinhanças devem estar em níveis de altura mais baixos em relação ao centro da terra. Esse resultado será muito importante nas discussões que faremos adiante, e principalmente quando da apresentação do segundo princípio da termodinâmica.

Consideremos o experimento em que uma certa quantidade de um gás ideal sofre uma expansão isotérmica, contra uma pressão de oposição da vizinhança constante, a partir de um dado volume inicial  $V_i$ , até um volume final  $V_f$ , como aquela mostrada na Figura 7.2. Consideremos que não há atrito entre o êmbolo e o cilindro no experimento da Figura 7.2. Como o volume aumenta nessa mudança de estado, a pressão  $p$  do gás (pressão do sistema) diminui do seu valor inicial  $p_i$  mais alto até o seu valor final  $p_f$  mais baixo, como mostrado pela seta sobre a isoterma de um gás ideal na Figura 7.3. Se o êmbolo foi deixado livre até ele parar de subir sozinho, então a pressão final do gás é igual a pressão da vizinhança:  $p_f = p_{viz}$ . Nesse caso o trabalho é igual a  $w = p_{viz} \Delta V = p_f \Delta V$ , que corresponde numericamente à área sombreada na Figura 7.3. No entanto Para o sistema sair do mesmo estado inicial mostrado na Figura 7.3 e expandir até o mesmo estado final, pode-se aplicar uma força de oposição na vizinhança menor que a pressão final dos sistema  $p_{viz} < p_f$ . Assim quando o êmbolo chegar no mesmo volume final da Figura 7.3 seguramos o êmbolo, de tal modo que embora a pressão do sistema tenha sido maior que a pressão de oposição nas vizinhanças até aquele instante, o êmbolo não pode mais subir. Nesse segundo caso o trabalho é igual a  $w = p_{viz} \Delta V < p_f \Delta V$ , que corresponde numericamente à área sombreada na Figura 7.4, e é menor que o trabalho do caso anterior. Dessa forma demonstramos de forma inclusive gráfica que o trabalho para

uma mesma mudança de estado pode ter valores diferentes, demonstrando e concluindo que o trabalho não é uma propriedade de estado, dependendo da maneira com que ela é feita, *i.e.*, dependendo do caminho da transformação. Podemos ainda enfatizar essa demonstração e sua conclusão dizendo que se a mesma expansão fosse feita contra uma pressão nula, nenhum trabalho seria produzido. Assim o maior trabalho produzido em uma expansão isotérmica em uma única etapa com pressão de oposição nas vizinhanças constante é aquele quando a pressão de oposição é igual à pressão final do sistema.

Esses resultados seriam os mesmos para qualquer gás real, ou mesmo líquidos ou sólidos, e até para expansões não isotérmicas. Com raciocínio semelhante, é fácil mostrar que se comprimimos um gás em uma única etapa de um volume grande e pressão baixa para um volume pequeno e pressão alta, o menor trabalho destruído será aquele em uma compressão com pressão de oposição nas vizinhanças constante e igual à pressão final do sistema. Desta forma podemos concluir essa seção com a frase:

O trabalho produzido em uma expansão em uma única etapa com pressão de oposição nas vizinhanças constante é máximo quando a pressão de oposição nas vizinhanças é igual à pressão final, enquanto na compressão o trabalho destruído em uma única etapa com pressão de oposição nas vizinhanças constante é mínimo quando a pressão de oposição é igual à pressão final.

**Exercício 7.2:** Faça o que se pede:

- (a) Lembrando que para se conseguir comprimir um gás, a pressão de oposição nas vizinhanças tem de ser maior que a do sistema ou no mínimo igual, quando o sistema atinge o estado final. **FAÇA** os esboços de duas figuras análogas às Figura 7.3 e Figura 7.4 e **DEMONSTRE** a segunda parte da frase acima.

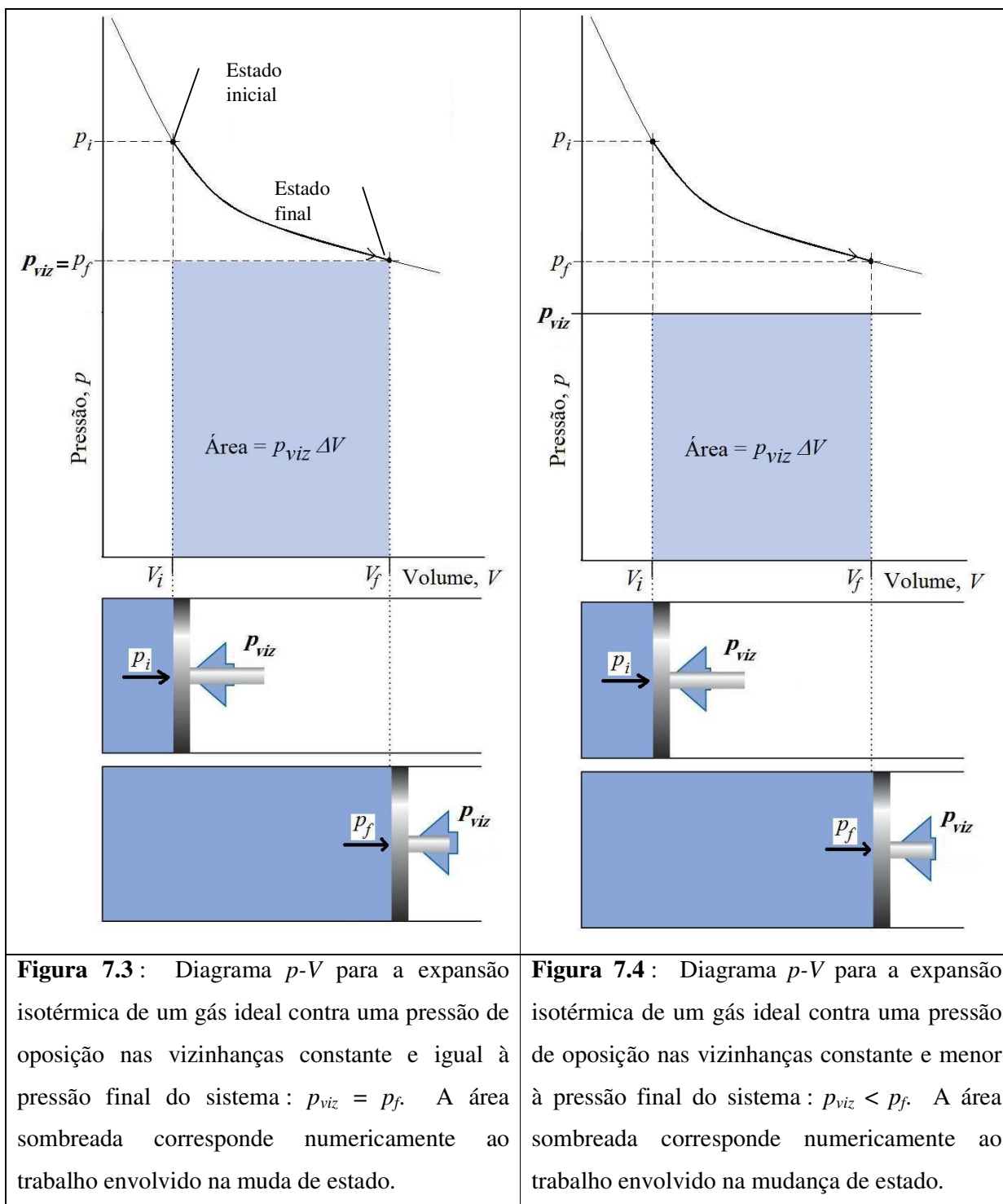
(b) Considerando os volumes inicial e final mostrados na Figura 7.2 e que a temperatura do banho de água e do sistema fosse  $25^{\circ}\text{C}$  e o trabalho calculado no Exercício 3.1.c. **CALCULE** o valor da pressão de oposição nas vizinhanças em pascals e em atmosferas. **CALCULE** também a variação de altura sofrida pelo êmbolo e as massas sobre ele se o diâmetro interno do cilindro é de 20 cm.

**Exercício 7.3:** Considere um sistema constituído de 2 mol de um gás ideal, inicialmente a  $25^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. O sistema sofre uma expansão isotérmica em uma única etapa até dobrar de volume. Faça o que se pede.

- (a) **CALCULE** o trabalho envolvido nessa transformação se a pressão de oposição nas vizinhanças for de 0,5 atm.
- (b) **CALCULE** o trabalho envolvido nessa transformação se a pressão de oposição nas vizinhanças for de 0,1 atm.

**Exercício 7.4 :** para a mudança de estado cíclica do Exemplo 3.1, faça o que se pede:

- (a) **REFAÇA** os cálculos dos trabalhos da etapa I,  $w_I$ , da etapa II,  $w_{II}$ , e do ciclo,  $w_{ci}$ , mas agora considerando que a expansão ocorre contra pressão de oposição de 0,1 atm e a compressão com pressão de oposição de 2 atm.
- (b) **ESBOCE** um diagrama  $p$ - $V$  como aquele da Figura 3.4 no qual você sombreará uma área equivalente ao trabalho destruído pelo ciclo.
- (c) **COMPARE** o trabalho do ciclo calculado aqui com aquele calculado no Exemplo 3.1. **EXPLIQUE** o motivo da diferença observada entre esses dois trabalhos embora a mudança de estado cíclica aqui nesse exercício e no Exemplo 3.1 seja a mesma.
- (d) Baseando-se no resultado da comparação do item (c), **INDIQUE** qual será o valor mínimo do trabalho destruído nesse ciclo e qual será o valor máximo do trabalho que esse ciclo pode destruir. **JUSTIFIQUE** suas indicações.



Um caso particular de expansão contra pressão constante é a chamada **expansão livre**, na qual a pressão de oposição nas vizinhanças é nula. Consideremos por exemplo o seguinte experimento: duas esferas metálicas ocas de volumes

quaisquer estão unidas entre si através de uma válvula inicialmente fechada. Uma das esferas contém uma certa quantidade de um gás em uma dada temperatura e pressão, a outra esfera está completamente evacuada. Ao abrirmos a válvula observamos que o gás se expande espontaneamente até preencher completamente as duas esferas com uma pressão final menor que a inicial. Qual o trabalho realizado pelo gás nessa expansão? Como o vácuo não exerce pressão de oposição ao gás que se expande temos  $p_{viz} = 0$ , logo o produto  $p_{viz}dV$  que define o trabalho infinitesimal será nulo para qualquer  $dV$ . Assim a integral de  $dw$  será também nula. Uma forma mais simples de se chegar a esse resultado é lembrando que nesse caso a pressão de oposição nas vizinhanças é constante e nula, assim substituindo  $p_{viz}$  na eq. 7.16 por zero, o trabalho será dado pelo produto de zero pela variação de volume, dessa forma qualquer que seja a variação do volume, que nesse experimento corresponde ao volume da esfera evacuada, esse produto será nulo e também o trabalho envolvido na expansão livre.

**Exemplo 7.2:** Um fornecedor de gases especiais fornece cilindros de 50 L contendo gás hélio 99,0% m/m a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $190 \text{ kgf/cm}^2$  de pressão. **CALCULE** o trabalho envolvido se todo o gás do cilindro escapar para a atmosfera a  $1 \text{ atm}$  e  $25^{\circ}\text{C}$ . Considere o gás hélio como sendo um gás ideal.

(a) **INDIQUE** se o trabalho será produzido ou destruído.

**Solução:**

Para resolver esse problema precisamos primeiro definir quem é o sistema, e quais são os estados inicial e final do sistema. Vamos então definir como sistema todo o gás que estava no interior do cilindro ocupando inicialmente o volume de 50 L. Assim podemos calcular a quantidade de matéria a partir dos dados iniciais. Embora o gás escape do cilindro, continuamos considerando como sistema todas as moléculas que estavam dentro do cilindro antes de abrirmos a válvula e o gás escapar. Dessa forma esse gás agora na pressão e temperatura ambiente ocupa o volume muito maior

que no estado inicial. Com essa definição de sistema, concluímos que a mesma quantidade de matéria que o sistema tinha no estado inicial dentro do cilindro ele tem no estado final, só que espalhada pela atmosfera. Apesar do vazamento e do gás agora estar espalhado o sistema é considerado um sistema fechado, e esse exemplo mostra como a definição do sistema é aquela que mais convém para analisar o fenômeno. Como o gás que estava no cilindro no estado inicial agora ocupa um maior volume no estado final, o sistema se expandiu, e teve de expulsar moléculas de ar da atmosfera de onde se encontravam para tomar o seu lugar. Essa expansão se faz contra a pressão da atmosfera, e o sistema produziu trabalho de expansão compressão.

(b) **CALCULE** o trabalho envolvido nessa mudança de estado.

**Solução:**

Para calcularmos a quantidade de matéria do sistema precisamos da pressão, da temperatura e do volume inicial, esse dados são fornecidos no enunciado do problema, mas primeiro temos de colocá-los todos nas mesmas unidades da constante universal dos gases  $R$  que usaremos. Como o volume inicial está em litros vamos usar o seguinte valor dessa constante:  $R = 0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Assim temos de passar as unidades da pressão de  $\text{kgf/cm}^2$  para atm.

$$1 \text{ kgf} = F = m \times a = m \times g = 1 \text{ kg} \times 9,8 \text{ m/s}^2 = 9,8 \text{ kg m/s}^2 = 9,8 \text{ N};$$

$$1 \text{ cm}^2 = 0,0001 \text{ m}^2,$$

Logo,

$$1 \text{ kgf/cm}^2 = 9,8 \text{ N} / 0,0001 \text{ m}^2 = 9,8 \times 10^4 \text{ N/m}^2 = 9,8 \times 10^4 \text{ Pa}.$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ atm} \rightarrow 101325 \text{ Pa} \\ x \rightarrow 9,8 \times 10^4 \text{ Pa} \end{array} \right\} \Rightarrow x = \frac{9,8 \times 10^4 \text{ Pa} \times 1 \text{ atm}}{101325 \text{ Pa}} = 0,9672 \text{ atm}$$

Então,

$$1 \text{ kgf/cm}^2 = 0,9672 \text{ atm}$$

Logo, a pressão inicial será:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ kgf cm}^{-2} \rightarrow 0,9672 \text{ atm} \\ 190 \text{ kgf cm}^{-2} \rightarrow p_i \end{array} \right\} \Rightarrow p_i = \frac{190 \text{ kgf cm}^{-2} \times 0,9672 \text{ atm}}{1 \text{ kgf cm}^{-2}} = 183,8 \text{ atm}$$

$$p_i = 190 \text{ kgf/cm}^2$$

$$T / \text{K} = \theta / ^\circ\text{C} + 273,15 = 25^\circ\text{C} + 273,15 = 298,15 \Rightarrow T = 298,15 \text{ K}$$

Usando a equação dos gases ideais, a equação de Clapeyron, obtemos:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{183,8 \text{ atm} \times 50 \text{ L}}{0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}} = 375,6 \text{ mol}$$

Agora calcularemos o volume final do sistema que contem 1,9767 mol de hélio e suas impurezas espalhados pela atmosfera, mas que ainda pertencem ao nosso sistema, na temperatura e pressão ambientes, logo:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{375,6 \text{ mol} \times 0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 9189 \text{ L} \cong 9 \text{ m}^3$$

Como a expansão do gás do cilindro de 50 L para 9189 L se faz contra a pressão atmosférica que é constante enquanto o gás escapa do cilindro, o trabalho será dado pela eq. 7.16:

$$w = -p_{\text{viz}}(V_f - V_i) = 1 \text{ atm} \times (9189 \text{ L} - 50 \text{ L}) = -9139 \text{ atm L}$$

O problema está resolvido e seu resultado final é que são produzidos 9139 atm L de trabalho. Podemos, no entanto, converter as unidades desse resultado para as unidades de trabalho do SI que é o joule. Assim usando o fator de conversão da Tabela 3.2 da aula 3, , temos que  $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ , como  $1 \text{ L} = 0,001 \text{ m}^3$  obtemos:

$$1 \text{ atm L} = 101\,325 \text{ Pa} \times 0,001 \text{ m}^3 = 101,325 \text{ Pa m}^3 = 101,325 \text{ kg m/s}^2 \text{ m}^3 = 101,325 \text{ kgm}^2/\text{s}^2 = 101,325 \text{ J}$$

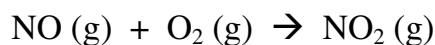
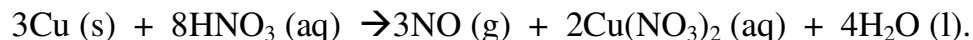
Logo,

$$w = -9139 \text{ atm L} \times 101,325 \text{ J/ (atm L)} = -926\,009 \text{ J} = -926 \text{ kJ}$$

**Observação:** uma forma prática de se encontrar o fator de conversão de atm L para joule é dividindo a constante dos gases ideais contendo a unidade joule pelo seu valor contendo a unidade atm L. Fator de conversão atm L para J:

$$8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} / 0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 101,325 \text{ J atm}^{-1} \text{ L}^{-1}.$$

**Exercício 7.5:** O dióxido de nitrogênio gasoso  $\text{NO}_2(\text{g})$ , um gás marrom, é produzido através das seguintes reações envolvendo o ácido nítrico, o cobre metálico e o oxigênio do ar :



Em um em uma proveta de 100 mL ou em um tubo de ensaio 24×250 (diâmetro externo e comprimento em mm) de capacidade de 100 mL, coloque um pedaço de fio elétrico de cobre (sem revestimento plástico ou verniz) de massa igual a 0,1899 g (enrole em um lápis aproximadamente 27 mm de um fio de 1 mm de diâmetro, já que a densidade do cobre é  $8,96 \text{ g/cm}^3$ ). Adicione 3 mL de ácido nítrico concentrado. O dióxido de nitrogênio é produzido, borbulhando a partir do fio de



cobre no interior de um tubo de ensaio. Uma nuvem marrom avermelhada do gás vai aos poucos subindo e preenchendo o tubo de ensaio, até que todo o fio seja consumido na reação, quando a nuvem gasosa para de subir. Com a quantidade de cobre usada o gás não enche completamente o tubo, ficando o nível superior da nuvem gasosa marrom a alguns centímetros abaixo da boca do tubo de ensaio ou da proveta. Se o experimento for feito em um tubo de ensaio, pode-se medir o volume de gás produzido, medindo-se a distância entre o nível do ácido e o nível superior da nuvem de gás.

- (a) **ESCREVA** a reação total dessa síntese do dióxido de nitrogênio.
- (b) **INDIQUE** de que o sistema é constituído nos seus estados inicial e final.
- (c) **CALCULE** o volume de dióxido de nitrogênio formado a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $1015\text{ hPa}$  (hPa=hectopascal).

Desprezando o volume do cobre, o volume inicial do sistema era  $3\text{ mL}$ .

**INDIQUE** o volume final do sistema.

- (d) **CALCULE** a densidade do dióxido de nitrogênio.
- (e) Para preencher o tubo, o dióxido de nitrogênio, mais denso que o ar, expulsa o ar do local onde ele estava para níveis mais altos da atmosfera. Logo para reagir, a reação deve realizar um trabalho. **CALCULE** o trabalho realizado por essa reação nas condições experimentais descritas acima.

## 2.2 Trabalho contra pressão de oposição constante em uma única etapa

Vimos acima, que se uma expansão ocorre contra uma única pressão de oposição das vizinhanças, o maior trabalho que se poderá obter dessa mudança de estado é aquele em que a pressão de oposição é igual à pressão final, conforme indicado pela área do retângulo sombreada na Figura 7.3. Isto decorre do fato de que a maior pressão de oposição única, fisicamente possível, para uma expansão em uma

única etapa, é a pressão final do sistema. Mostraremos na seção seguinte, porém, que se a expansão entre os mesmos estados for feita em duas etapas podemos obter mais trabalho dessa transformação.

### 2.3 Trabalho contra pressão de oposição constante em duas ou mais etapas

Vamos retomar o experimento da expansão isotérmica de um gás representado na Figura 7.2, envolvendo os mesmos estados iniciais e finais, mas agora feito em duas etapas consecutivas, conforme representado na Figura 7.5. Em cada uma dessas etapas a pressão de oposição nas vizinhanças é constante durante a realização da etapa, mas diferentes entre as etapas. Na Etapa I, o gás no estado 1 inicial, passa de seu volume inicial  $V_1$  para o volume intermediário  $V_2$ , atingindo o estado 2 intermediário, elevando duas massas, iguais ou não entre si, que se encontram sobre o êmbolo e exercem juntas uma pressão de oposição nas vizinhanças  $p_{vizI}$ . Ao alcançar o volume intermediário, no qual a pressão de oposição nas vizinhanças é igual à do sistema  $p_{vizI} = p_2$ , retira-se uma das massas sobre o êmbolo para se reduzir a pressão de oposição nas vizinhanças para um novo valor  $p_{vizII}$ . Então, permite-se que o sistema sofra a mudança de estado da Etapa II, expandindo-se até atingir o estado 3 final no qual seu volume é  $V_3$ , e a pressão de oposição nas vizinhanças é novamente igual à pressão do sistema  $p_{vizI} = p_3$ . Essas etapas podem ser representada pelo seguinte esquema:

**Etapa I :** Gás no estado 1  $(p_1, V_1, T, n) \xrightarrow[p_{vizI}]{\text{Etapa I}}$  Gás no estado 2  $(p_2, V_2, T, n)$

**Etapa II :** Gás no estado 2  $(p_2, V_2, T, n) \xrightarrow[p_{vizII}]{\text{Etapa II}}$  Gás no estado 3  $(p_3, V_3, T, n)$

O trabalho total  $w$  para se sair do estado 1 inicial e alcançar o estado 3 final é a soma dos trabalhos da etapa I,  $w_I$ , e da etapa II,  $w_{II}$ . Como em cada etapa a pressão de oposição nas vizinhanças é constante, para se calcular cada um desses trabalhos usamos a eq. 7.16. Assim o trabalho total na mudança de estado será :

$$w = w_I + w_{II} = -p_{vizI}\Delta V_I - p_{vizII}\Delta V_{II} = -p_{vizI}(V_2 - V_1) - p_{vizII}(V_3 - V_2) \quad [7.17]$$

È fácil perceber que esse trabalho corresponde à soma das áreas dos dois retângulos representados no diagrama  $p$ - $V$  da 7.6, e que essa área, e portanto também o trabalho, é maior que aquele que seria realizado em uma expansão em uma única etapa, unindo os mesmos estados inicial e final, como mostrado na Figura 7.3 e na Figura 7.2.

Consideremos que fizéssemos a mesma mudança de estado da Figura 7.2 e Figura 7.3 ou da Figura 7.5 e Figura 7.6 em três etapas, então teríamos dois estados intermediários. Esse novo caminho em três etapas poderia ser representado pelo esquema:

**Etapa I :** Gás no estado 1  $(p_1, V_1, T, n) \xrightarrow[p_{vizI}]{\text{Etapa I}}$  Gás no estado 2  $(p_2, V_2, T, n)$

**Etapa II :** Gás no estado 2  $(p_2, V_2, T, n) \xrightarrow[p_{vizII}]{\text{Etapa II}}$  Gás no estado 3  $(p_3, V_3, T, n)$

**Etapa III :** Gás no estado 3  $(p_3, V_3, T, n) \xrightarrow[p_{vizIII}]{\text{Etapa III}}$  Gás no estado 4  $(p_4, V_4, T, n)$

Seguindo o mesmo raciocínio da mudança de estado em duas etapas que resultou na eq. 7.17 temos que o trabalho realizado nesse novo caminho seria a soma dos trabalhos de cada uma das três etapas e seria dado por:

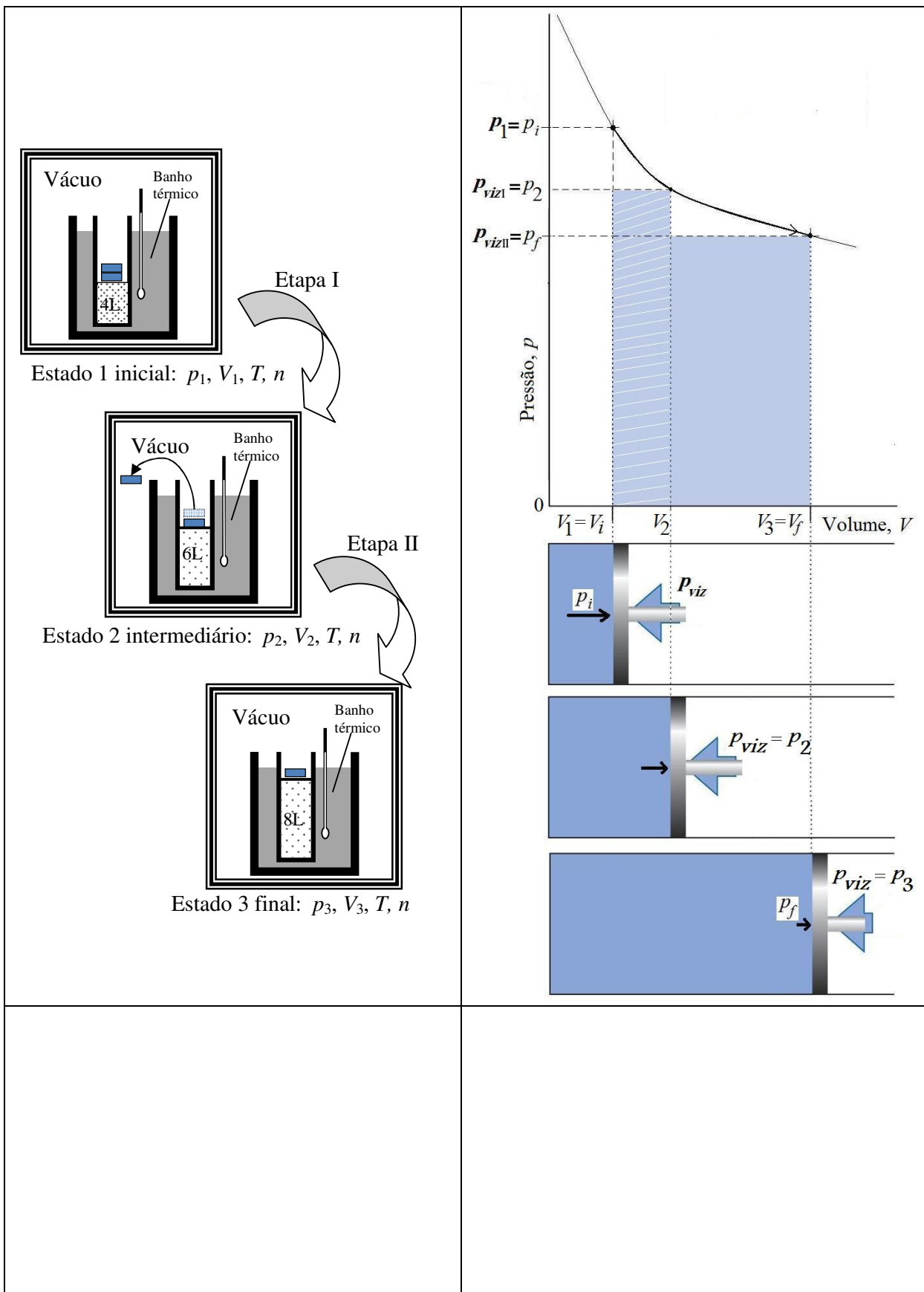
$$\begin{aligned} w = w_I + w_{II} + w_{III} &= -p_{vizI}\Delta V_I - p_{vizII}\Delta V_{II} - p_{vizIII}\Delta V_{III} = \\ &= -p_{vizI}(V_2 - V_1) - p_{vizII}(V_3 - V_2) - p_{vizIII}(V_4 - V_3) \end{aligned} \quad [7.18]$$

Escolhendo as três pressões de oposição na vizinhança, respectivamente, iguais às pressões do sistema no fim de cada etapa :  $p_{vizI} = p_2$ ,  $p_{vizII} = p_3$  e  $p_{vizIII} = p_4$ , é

fácil perceber através da área sombreada na Figura 7.7, que o trabalho total será ainda maior que aquele envolvido em duas etapas e corresponde numericamente à soma das áreas do três retângulos sombreados e hachurados na Figura 7.7 .

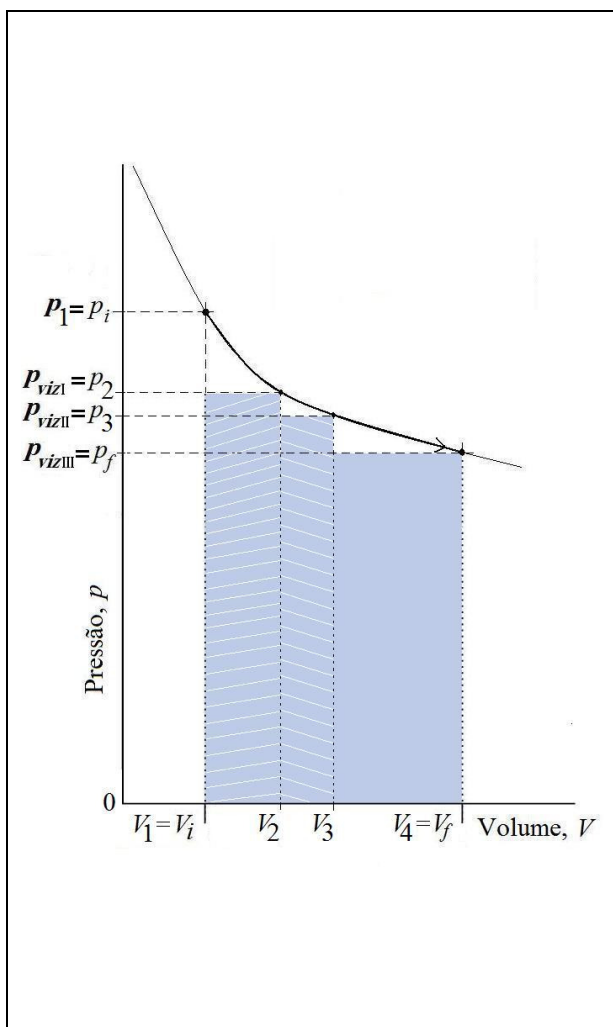
Se repetirmos a mesma mudança de estado aumentando o número de etapas, então o número de retângulos correspondente ao trabalho também aumenta. As larguras na base  $\Delta V_i = V_{i+1} - V_i$  vão se tornando cada vez menores com o aumento de etapas, mas suas alturas vão se tornando em média maiores, desta forma o trabalho total envolvido na mudança de estado vai ficando cada vez maior.

O mesmo raciocínio feito para a expansão isotérmica pode ser feito para a compressão isotérmica entre dois estados inicial e final bem definidos, mas por diferentes caminhos em uma, duas, três ou mais etapas. Nesse caso a compressão em uma única etapa pode destruir desde uma quantidade muito grande de trabalho até uma quantidade mínima se a pressão de oposição nas vizinhanças for igual à pressão final do sistema. A compressão em duas etapas destruirá menos trabalho e aquela em três etapas menos ainda. Se aumentarmos o número de etapas da compressão o trabalho destruído vai diminuindo com o aumento do número de etapas, Figura 7.8.

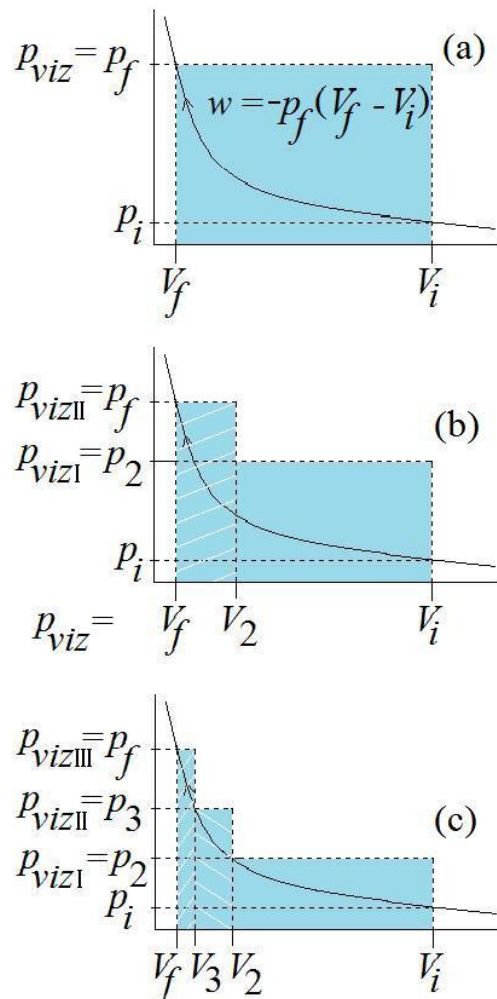


**Figura 7.5:** Expansão isotérmica de um gás em duas etapas, cada uma contra uma força de oposição constante efetuada pela força peso da massa do êmbolo e de diferentes massas colocadas sobre ele.

**Figura 76:** Diagrama  $p$ - $V$  para a expansão isotérmica de um gás ideal em duas etapas, cada etapa com uma pressão de oposição nas vizinhanças constante e diferentes entre si. A pressão de oposição primeira etapa é igual a pressão do sistema no estado 2 intermediário  $p_{vizI} = p_2$ , e a da segunda etapa igual à pressão final do sistema:  $p_{vizII} = p_f = p_3$ . As áreas dos retângulos sombreados hachurado e contínuo no diagrama  $p$ - $V$  correspondem numericamente aos trabalhos envolvidos em cada etapa. Esses retângulos têm altura  $p_2$  e  $p_f = p_3$  e larguras  $\Delta V_I = V_2 - V_1$  e  $\Delta V_{II} = V_3 - V_2$ . A área total dos dois retângulos corresponde ao trabalho envolvido na mudança de estado do estado 1 ao estado 3.



**Figura 7.7:** Diagrama  $p$ - $V$  para a expansão isotérmica de um gás ideal em três etapas, cada etapa com uma pressão de oposição nas vizinhanças constante e diferentes entre si. As pressões de oposição são iguais a pressão do sistema ao final de cada etapa.



**Figura 7.8 :** Diagrama  $p$ - $V$  para a compressão isotérmica de um gás ideal em (a) uma ou (b) duas ou (c) três etapas, cada etapa com uma pressão de oposição nas vizinhanças constante e diferentes entre si. As pressões de oposição são iguais a pressão do sistema ao final de cada etapa.

## 2.4 Trabalho contra pressão de oposição constante em múltiplas e em infinitas etapas

Vemos através do raciocínio descrito na seção anterior e representado na Figura 7.3, Figura 7.6 e Figura 7.7, que se o número de etapas para uma dada expansão for aumentando, o trabalho produzido nessa mudança de estado vai aumentando e tendendo para o valor máximo constante. O trabalho dessa mudança de estado de expansão será dado por um somatório com a seguinte forma:

$$w = -\sum_{i=1}^N p_{viz_i} \Delta V_i = -\sum_{i=1}^N p_{viz_i} (V_{i+1} - V_i) \quad [7.19]$$

Nessa equação,  $i$  representa os números das etapas, *i.e.*,  $i = I, II, III, IV, \dots, N$ .

De forma análoga, para uma compressão, o mesmo raciocínio representado na Figura 3.8 mostra que se o número de etapas para uma dada compressão for aumentando, o trabalho destruído nessa mudança de estado vai diminuindo e tendendo para o valor mínimo constante. O trabalho dessa mudança de estado de compressão será dado pelo mesmo somatório da eq. 7.19.

## 2.5 Mudanças de estado reversível e irreversível

Se o número de etapas da expansão ou da compressão, discutido na seção anterior, tender a infinito,  $N \rightarrow \infty$ , então o somatório da eq. 3.19 terá infinitas parcelas para as quais as variações de volume  $\Delta V_i$  tendem a ser infinitesimais, logo  $\Delta V_i \rightarrow dV$ . Ao mesmo tempo as pressões de oposição nas vizinhanças tendem todas a diferir apenas infinitesimalmente da pressão final de cada etapa infinitesimal, *i.e.*,  $p_{viz_i} = p + dp$ . O limite desse somatório é exatamente a definição da integração, ou numa linguagem mais matemática, a definição do operado integração:



$$\begin{aligned}w &= -\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N p_{viz_i} \Delta V_i \\ &= -\int_{V_i}^{V_f} (p + dp) [(V_i + dV) - V] = -\int_{V_i}^{V_f} (p + dp) [(V_i + dV) - V_i] = \\ &= -\int_{V_i}^{V_f} (p + dp) dV = -\int_{V_i}^{V_f} (pdV + dpdV)\end{aligned}\quad [7.20]$$

Como o produto dos dois infinitésimos  $dpdV$  é um infinitésimo de ordem superior, ele pode ser desprezado. Assim o trabalho de expansão ou de compressão em infinitas etapas é dado pela integral:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} pdV \quad [7.21]$$

Uma vez que geometricamente falando a integral definida de uma função é a área sobre a curva gráfica dessa função, então descobrimos que o valor para o qual tendem as somas dos vários retângulos mencionados na seção anterior é exatamente a área sobre a curva, dada pelo valor da integral da eq. 7.21. Essa mudança de estado isotérmica de expansão ou compressão feita por um caminho constituído de infinitas etapas é um exemplo de mudança de estado que chamamos de **mudança de estado reversível**. Dessa forma descobrimos que o trabalho máximo que podemos obter em uma expansão isotérmica, ou o trabalho mínimo destruído em uma compressão isotérmica é aquele envolvido se a mudança de estado for feita reversivelmente. Essa conclusão vale mesmo para uma mudança de estado não isotérmica. Assim podemos estabelecer a seguinte regra:

O trabalho máximo produzido em uma expansão e o trabalho mínimo destruído em uma compressão entre dois estados inicial e final bem definidos, é aquele envolvido, respectivamente, na expansão ou compressão reversível entre esses dois estados.

Qualquer mudança de estado feita em um número finito de etapas é dita uma **mudança de estado irreversível**. Um exemplo extremo de irreversibilidade é aquele da expansão livre apresentado anteriormente. A expansão livre é feita em uma única etapa e contra pressão de oposição nas vizinhanças nula dessa forma ela ocorre muito rapidamente. Durante a expansão livre em momento nenhum a pressão do sistema é igual a aquela nas vizinhanças, que é nula, assim em nenhum instante durante essa mudança de estado sistema e vizinhança estão em equilíbrio mecânico. Além do mais, o próprio sistema não está internamente em equilíbrio mecânico entre suas partes, isso porque a rápida expansão cria regiões de pressão mais baixas que o restante do sistema, próximo da fronteira que se move rapidamente. Então não podemos dizer que a propriedade intensiva pressão tem um mesmo valor em todos os pontos do sistema durante essa rápida mudança de estado e, conseqüentemente não podemos, a rigor, estabelecer a sucessão de estados intermediários (o caminho) pelo quais o sistema passa durante essa mudança de estado. Devido à falta de equilíbrio mecânico entre as regiões internas do sistema durante a expansão livre, ondas de choque se desenvolvem em seu interior, gerando também diferenças de temperaturas entre essas regiões, dessa forma o sistema também não está em equilíbrio térmico consigo mesmo durante essa mudança de estado. Essa falta de equilíbrio termodinâmico (falta de equilíbrio mecânico, térmico e as vezes até equilíbrio químico) entre as regiões internas de um sistema, também ocorrem, com menor intensidade, nas mudanças de estado em uma, duas, ou qualquer número finito de etapas, com pressões de oposição nas vizinhanças constantes em cada etapa, o que as caracteriza como mudanças de estado irreversíveis.

O conceito de mudança de estado reversível ou transformação de estado reversível é um dos conceitos mais complicados de se compreender da termodinâmica, isso porque ele trata do conceito de infinitésimo, ou de limite para zero, que assim como o conceito de infinito é abstrato e estranho ao nosso cotidiano.

Uma mudança de estado é dita reversível quando o sentido da transformação pode ser invertido por uma variação infinitesimal de qualquer propriedade de estado do sistema ou de suas vizinhanças no sentido oposto ao que vinha ocorrendo.

Vamos agora explorar as várias características de uma mudança de estado reversível.

- i)* Toda mudança de estado reversível ocorre por um caminho constituído de uma sucessão de infinitas etapas infinitesimais. Como um número infinito de etapas gastaria um tempo infinito para ocorrer, podemos dizer que uma mudança de estado reversível é infinitamente lenta. Isso leva ao conceito de mudança de estado “quase estática”. Mas não basta à mudança de estado ser quase estática para ela ser reversível.
- ii)* Em uma mudança de estado reversível, as propriedades de estado intensivas do sistema diferem apenas infinitesimalmente daquelas das vizinhanças, enquanto as propriedades de estado extensivas do sistema apenas variam infinitesimalmente o seu valor e em sentidos opostos. Por exemplo, enquanto a pressão do sistema é apenas infinitesimalmente maior que a pressão de oposição nas vizinhanças durante uma expansão reversível, o volume do sistema cresce infinitesimalmente, enquanto o da vizinhança diminui infinitesimalmente.
- iii)* Para que uma mudança de estado seja reversível, não pode haver atrito entre as suas regiões internas ou nas suas vizinhanças imediatas. A título de exemplo se nas expansões de um gás no interior de um cilindro, representadas na Figura 7.2 e na Figura 7.5, houver atrito entre o êmbolo e o cilindro que contém o gás, a mudança de estado será irreversível. Para demonstrar isso basta considerarmos que o êmbolo, inicialmente parado, não se move se apenas uma redução infinitesimal da pressão de oposição nas vizinhanças ocorrer. Para que ele se mova, é necessário uma redução da pressão externa suficientemente

grande para tornar a força exercida pelo gás sobre o êmbolo maior que a força de atrito desse com as paredes do cilindro. Também, uma vez iniciado o movimento do êmbolo, um aumento infinitesimal da pressão não fará com que o sistema passe a sofrer imediatamente uma compressão, não conseguindo inverter o sentido da transformação que estava ocorrendo. Portanto para que uma mudança de estado seja reversível é necessário que se possa de inverter o seu sentido apenas por variação infinitesimal das propriedades das vizinhanças ou do sistema, e isso é impossível na presença do atrito ou de qualquer outra força dissipativa, como viscosidade por exemplo.

*iv)* Nas transformações de estado feitas em um número infinito de etapas é possível manter as regiões internas do sistema em equilíbrio termodinâmico entre elas, e também com a vizinhança. Dessa forma as mudanças de estado reversíveis se constituem de uma sucessão de estados de equilíbrio entre o sistema e suas vizinhanças. Assim podemos afirmar que há uma equivalência entre os conceitos de equilíbrio termodinâmico e reversibilidade.

Das discussões realizadas nos itens acima, podemos concluir que do ponto de vista prático, nenhuma mudança de estado real é reversível, assim podemos dizer que uma mudança de estado reversível é uma mudança de estado ideal ou idealizada (pensada), assim como o é o movimento sem atrito, idealizado (pensado) na física. Podemos inclusive dizer que o conceito de mudança de estado reversível está para a termodinâmica assim como o conceito de movimento sem atrito está para a física. Ambos os conceitos apenas nos permitem calcular de forma matematicamente simples valores máximos ou mínimos de quantidades termodinâmicas ou físicas, como por exemplo, a velocidade máxima com a qual um corpo em queda livre atinge o chão. Notar a semelhança não casual dos termos “expansão livre” e “queda livre”, ambos se referem a uma mudança de estado na ausência de atrito.

A grande vantagem na introdução do conceito de mudanças de estado reversíveis, é que elas simplificam o seu tratamento matemático ao permitirem o uso

das ferramentas do cálculo diferencial e integral, substituindo o uso de taxas de variações médias pelo de derivadas e o de extensos somatórios por integrais.

## 2.6 O trabalho reversível de expansão compressão de um gás

Vamos agora mostrar o cálculo do trabalho reversível envolvido em uma mudança de estado reversível de um gás demonstrando o uso do cálculo integral acima citado.

Consideremos uma expansão reversível isotérmica de um gás ideal de um volume inicial a outro final qualquer. Uma vez que ela é reversível então a pressão de oposição nas vizinhanças é apenas infinitesimalmente menor que a do sistema (ou a pressão do sistema é apenas infinitesimalmente maior que a da vizinhança). Assim podemos usar a eq. 7.21 para calcular o trabalho, ao invés de uma somatória de muitas parcelas. Como a pressão do gás ideal varia com o seu volume conforme ditado pela equação de Clapeyron calculamos:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln V \Big|_{V_i}^{V_f}$$

De onde obtemos a equação para o trabalho de expansão reversível de um gás ideal como:

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad [7.22]$$

**Exercício 7.6:** Calcule o trabalho envolvido na compressão reversível de 10 g de hidrogênio a 0°C e 1 atm, até que seu volume se reduza para metade de seu valor inicial. Considere o hidrogênio como um gás ideal.

Considere agora o cálculo do trabalho reversível de expansão compressão de um gás que obedece a equação do covolume  $p=nRT/(V-b)$ , equação 6.7 da aula 6:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V-b} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V-b} = -nRT \ln(V-b) \Big|_{V_i}^{V_f} = -nRT \ln \frac{V_f-b}{V_i-b} \quad [7.23]$$

**Exercício 7.7:** Faça o que se pede :

- (a) **OBTENHA** a equação para o cálculo do trabalho de expansão compressão reversível e isotérmico de um gás de van der Waals.
- (b) **REFAÇA** o cálculo do trabalho do Exercício 7.6, considerando o hidrogênio como um gás do covolume.
- (c) **REFAÇA** o cálculo do trabalho do Exemplo 7.6, considerando o hidrogênio como um gás de van der Waals.
- (d) Considere uma mudança de estado isotérmica e reversível, cujo caminho, não isotérmico, é a reta que une dois pontos de volumes inicial e final quaisquer, sobre a isoterma de um gás ideal. **OBTENHA** a equação do trabalho para essa mudança de estado.
- (e) **REFAÇA** o cálculo do trabalho do Exercício 7.6, considerando o hidrogênio como um gás ideal, mas realizado sobre o caminho do item (d). **EXPLIQUE** porque esse resultado é diferente daquele do Exercício 7.6.

## Bibliografia

1. [IUPAC GB 1993] International Union Of Pure And Applied Chemistry, “Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry”, the Green Book, Prepared for publication by: IAN MILLS, Reading, TOMISLAV CVITA, Zagreb, KLAUS HOMANN, Darmstadt NIKOLA KALLAY, Zagreb, KOZO KUCHITSU, Tokyo, Second Edition, Blackwell Science Ltd, 1993
2. [CASTELLAN 1995] CASTELLAN, G., “Fundamentos de Físico-Química”, 1<sup>a</sup> ed., Livros Técnicos e Científicos, 1986, 5<sup>a</sup> reimpressão 1995.
3. Peter W. Atkins, Julio de Paula, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8<sup>a</sup>ed., Rio de Janeiro.
4. [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, 2006.