

Esta aula tratará de gases e termodinâmica:

Estudando a matéria, os cientistas definiram o mol. Um mol corresponde a $6,02 \cdot 10^{23}$ unidades de algo, número conhecido por N_A , número de Avogadro. A importância desse número vem pelos conceitos de massa atômica. Estudando átomos, sabemos que alguns são mais pesados que outros, o que se estende a moléculas. Sendo, no entanto, a massa de átomos muito pequena, é necessário tratar de quantidades mensuráveis para estudar. O mol é tal que, dada a unidade de massa atômica, que, na prática, é a massa de um nêutron ou um próton:

1 mol de u = 1 grama

Isto é, dada a massa atômica do H = 1 u, e O = 16 u, por exemplo, a massa de 2 mols de H_2O valerá:

$M(\text{massa molecular}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ u}$, assim, sendo m (gramas) = n(número de mols)·M:

$$m = 2 \cdot 18 = 36g$$

Sabendo o conceito de mols, podemos começar a teoria dos gases ideais. Estudando a pressão o volume e a temperatura de gases, os cientistas chegaram a seguinte relação, dita equação de Clapeyron:

$$pV = nRT$$

Onde p é a pressão do gás, V o volume ocupado por esse, n o número de mols envolvidos, R a constante de proporcionalidade, dependendo das unidades de medida utilizadas nas grandezas tratadas e T a temperatura em kelvin. É aproximadamente correta para gases em altas temperaturas e baixas pressões, com forças intermoleculares não sendo tão fortes entre as moléculas. Na situação ideal de nulidade das forças intermoleculares (ideal), esses são ditos gases ideais.

Essa relação tem seu sentido lógico. Mantendo o volume constante, observe que a pressão crescerá ou se o número de mols de gás aumenta, havendo mais quantidade presa no volume, ou se a temperatura e, assim, a agitação das partículas aumenta, havendo mais força na colisão com as paredes, e assim, aumento de pressão. Dada pressão constante, mais gás deverá, a uma mesma temperatura ocupar um espaço maior, pois, em um espaço constante, a pressão nas paredes iria aumentar. Se a temperatura aumenta, o volume também deve aumentar para não aumentar a pressão. E assim, análises podem ser feitas, todas explicadas.

Aqui, uma fórmula secundária pode ser provada, a da densidade:

$$d = \frac{m}{V}$$

Sendo $m = nM$:

$$d = \frac{nM}{V}$$

Isolando n na equação de Clapeyron:

Aula do Curso Noic de Física, feito pela parceria do Noic com o Além do Horizonte

$$n = \frac{pV}{RT}$$

Usando:

$$d = \frac{pM}{RT}$$

Façamos duas questões:

(MACKENZIE) Qual é o volume ocupado por um mol de gás perfeito submetido à pressão de 5000N/m², a uma temperatura igual a 27°C?

Dado: 1atm=10000N/m² e R= 0,082 atm.l/mol.K

$$27^\circ\text{C} = 300^\circ\text{K}$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\frac{5000}{10000} \cdot V = 0,5 \cdot V = 1,0 \cdot 0,082 \cdot 300$$

$$V = 49,2 \text{ L}$$

Considere um gás de massa molar igual a 300 g/mol que está dentro de um recipiente a uma pressão de 2,0 atm e temperatura de 327°C. Qual é a densidade absoluta desse gás? Dado: R= 0,082 atm.l/mol.k

Usando $d = \frac{PM}{RT}$, sabendo que 327°C = 600K:

$$d = \frac{2 \cdot 300}{0,082 \cdot 600}$$

$$d = 12,19 \text{ g/L (aproximadamente)}$$

Depois desses exercícios, continuemos a teoria. Observe que, dada uma quantidade invariável de mols de um gás em certo sistema:

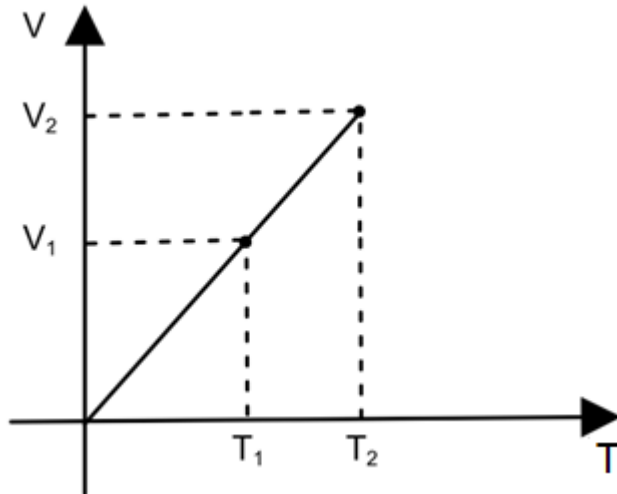
$$pV = nRT$$

$$\frac{pV}{T} = nR = \text{Constante}$$

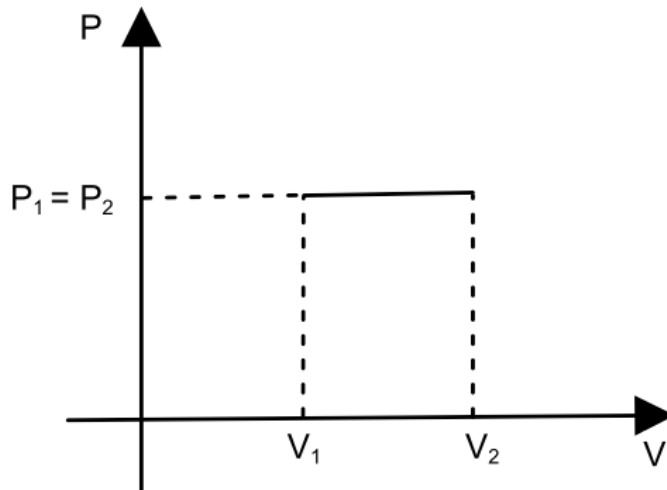
Logo, para cada ponto de uma certa transformação gasosa, os gases obedecem a relação supracitada, dita lei geral dos gases perfeitas. Para dois pontos distintos dessa:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Aqui, estudam-se alguns gráficos. Dada uma transformação de pressão constante, observe que o volume fica diretamente proporcional à temperatura. Fazendo um gráfico V x T:



No gráfico $p \times V$, o mais tratado em testes é:

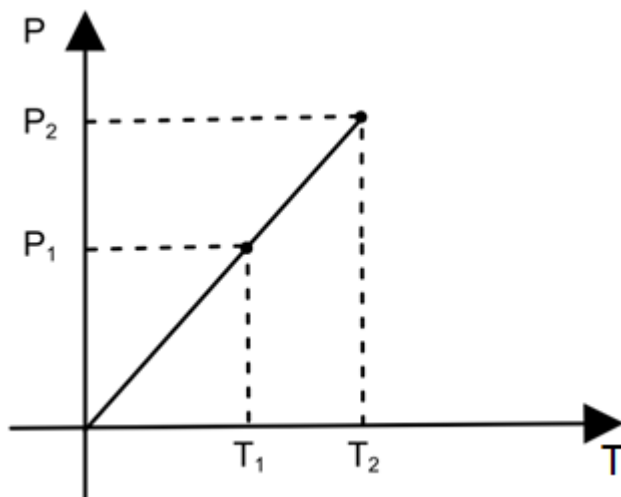


Dita transformação isobárica. A relação existente é conhecida como a lei de Gay-Lussac:

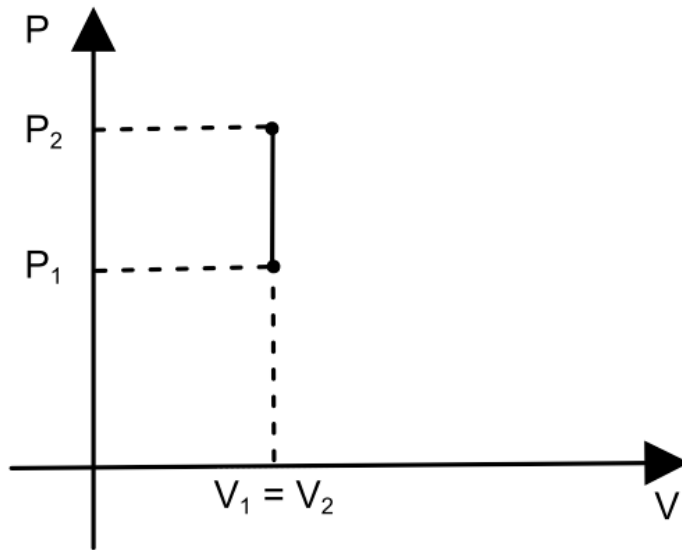
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

M.BR

Dada uma transformação de volume constante, observe que a pressão fica diretamente proporcional à temperatura. Fazendo um gráfico $P \times T$:



No gráfico p x V:



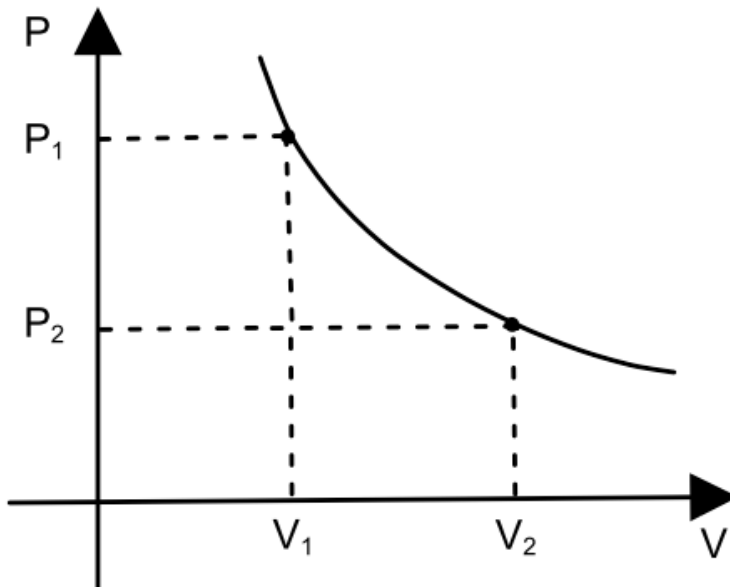
Dita transformação isocórica, isotérmica ou isovolumétrica. A relação existente é conhecida como a lei de Charles:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Finalmente, dada a temperatura constante, a relação é:

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

Chamada relação isotérmica, lei de Boyle-Mariotte. O gráfico p x V fica:



Nesse ponto, os cientistas foram estudar a energia total de um gás ideal, das partículas que o compõem, de tal forma que encontraram um interessante resultado:

$$E_c = anRT$$

Onde, para um gás monoatômica, $a = \frac{3}{2}$:

Aula do Curso Noic de Física, feito pela parceria do Noic com o Além do Horizonte

$$E_c = \frac{3}{2}nRT \text{ ou } \frac{3}{2}pv$$

Isto é, a energia associada à movimentação, á agitação e à velocidade dos gases depende apenas da temperatura do gás. Aqui pode-se calcular a energia por partícula de gás. Sabendo que o total de partículas é N:

$$N = n \cdot N_A$$

$$e_c = \frac{\frac{3}{2}nRT}{n \cdot N_A} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2}kT$$

Dado k a constante de Boltzmann, definida por:

$$k = \frac{R}{N_A}$$

Façamos agora a análise das transformações gasosas. Para isso, relembremos o conceito de trabalho. Imagine um gás preso com um êmbolo. Sabe-se, da definição de trabalho, que:

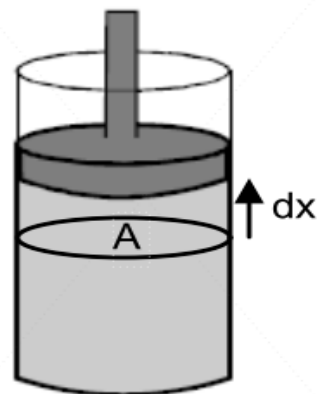
$$W = \int F dx$$

Usando que $\frac{F}{A} = P$, $F = P \cdot A$:

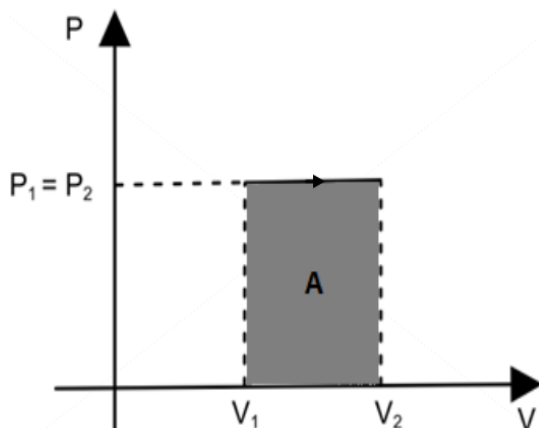
$$W = \int P \cdot A dx$$

Sendo $A \cdot dx = dV$ (um volume)

$$W = \int P \cdot dV$$



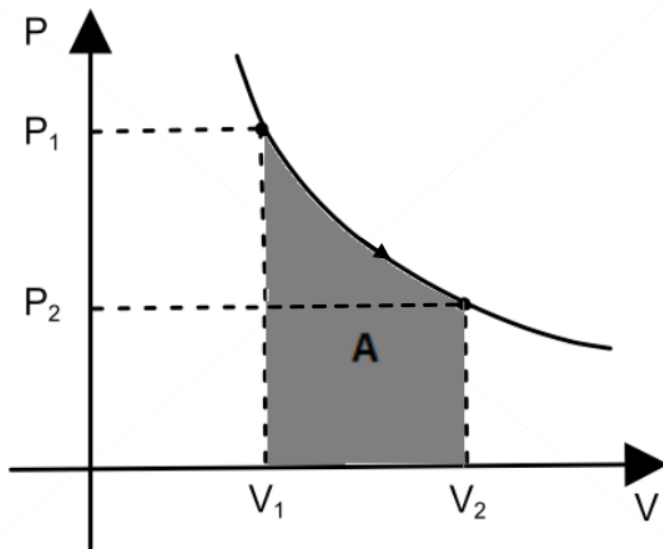
Isto é, a área embaixo do gráfico $p \times V$, o que o faz tão importante nos estudos de gases. Por exemplo, o trabalho mais simples, de uma transformação isobárica (pressão constante, integral = Δ) é:



$$W = P \cdot \Delta V \text{ (ou } nR\Delta T)$$

$$W = P_1 \cdot (V_2 - V_1)$$

Trabalho realizado pelo sistema. Uma isovolumétrica no entanto, já não tem trabalho, pois a variação de volume é nula. O trabalho da isotérmica é um pouco mais difícil de ser provado. Os cálculos levam ao resultado:



$$W = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = p_1 V_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Ou $p_2 \cdot V_2$, já que $p \cdot V$ é constante

Observe que trabalhos podem ser realizados sobre o sistema (gás) ou esse pode realizá-lo (sobre a dita vizinhança). No gráfico, a setinha sobre a linha da transformação indica isso, o sinal do trabalho. Isto é, quando o sistema realiza trabalho, esse perde energia, quando trabalho é realizado sobre esse, ele ganha. Além do trabalho, há uma outra forma de transferência de energia importante na termodinâmica. O calor. Quando seu sinal é positivo, o sistema ganha energia. Quando negativo, o mesmo perde. Em suma, tem-se a primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta U = Q - W$$

Onde ΔU é a variação de energia interna, da energia das partículas, por isso valendo $\frac{3}{2}nR\Delta T$ (para gases monoatômicos) Q é o calor envolvido e W o trabalho, com a análise de sinais acima exposta. Observe o seguinte exemplo:

Um corpo recebe 500 J de calor, realizando um trabalho total de 300 J contra um embolo. Diga qual a variação de energia interna no gás e de quanto esse sobe sua temperatura. Sabe-se que $n = 2$ mols e $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = 500 - 300 = 200 \text{ J}$$

$$\frac{3}{2}nR\Delta T = \Delta U = 200$$

$$1,5 \cdot 2 \cdot 8,31 \cdot \Delta T = 200$$

$$\Delta T = 8,02 \text{ K (aproximadamente)}$$

Nesse ponto, é importante fazer a seguinte análise. Dado o calor para fazer um gás subir de uma primeira temperatura, menor, para uma segunda, maior, esse será maior ou menor quando o processo for a pressão constante ou volume constante?

Observe que, à pressão constante, há a necessidade de o calor dado, além de servir para aumentar a energia interna (e assim a temperatura), precisa empurrar o êmbolo, realizar trabalho. Logo o calor no processo isobárico será maior. Veja:

$$\text{(Isocórica - } W = 0) \Delta U = Q$$

Logo, todo o calor que precisa ser dado é simplesmente (para um gás monoatômico):

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = Q = nC_V\Delta T$$

Onde C_V é o calor específico molar a volume constante. Assim:

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

Já na transformação isobárica, de pressão constante, pela primeira lei da termodinâmica:

$$\text{(Isobárica - } W = p\Delta V) \Delta U = Q - p\Delta V$$

$$\text{Mas (usando Clapeyron) } p\Delta V = pV_2 - pV_1 = nRT_2 - nRT_1 = nR\Delta T$$

$$\Delta U = Q - nR\Delta T$$

$$Q = \Delta U + nR\Delta T$$

$$\text{(Usando o valor de } \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T) Q = \frac{3}{2}nR\Delta T + nR\Delta T$$

$$Q = \frac{5}{2}nR\Delta T \quad n = nC_P\Delta T$$

Onde C_P é o calor específico molar a pressão constante. Assim:

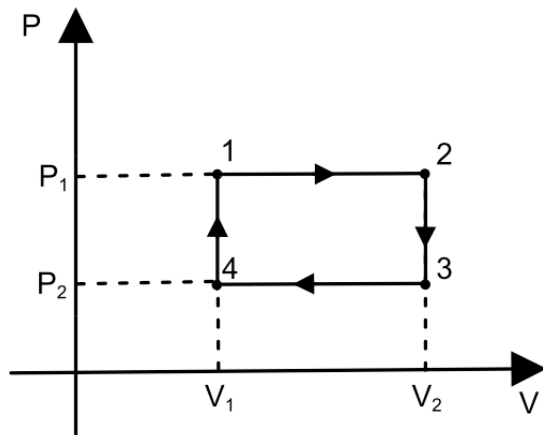
$$C_P = \frac{5}{2}R$$

De tal forma que retiramos a importante relação válida para gases de todos os tipos (não só monoatômicos):

$$C_P - C_V = R$$

Dita relação de Mayer

De posse dessas informações, podemos introduzir a análise de ciclos termodinâmicos, no contexto das máquinas térmicas. Em um ciclo termodinâmico, sempre se volta para o mesmo estado inicial, isto é, tem-se um ciclo como o abaixo. Logo, pela primeira lei, sendo a temperatura inicial igual a final, tem-se:

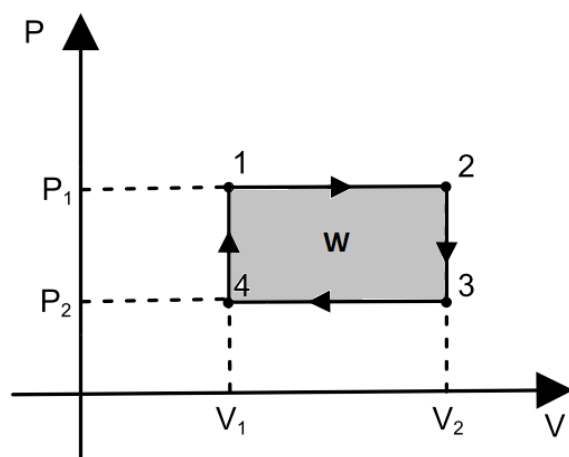


$$\Delta U = 0 = Q - W$$

$$Q = W$$

Mas esse calor, na verdade é o calor líquido do ciclo, no caso o que entra, menos o que sai. No geral, o funcionamento de uma máquina térmica consiste em realizar trabalho com o calor que vem de uma fonte quente para uma fonte fria, sem nunca ser possível transformá-lo por completo em trabalho.

Observe o trabalho total da máquina. Nos processos 4-1 e 2-3 não há trabalho sendo realizado (processos isovolumétricos). De 1-2 há um trabalho positivo enquanto de 3-4 este é negativo. Em suma, o trabalho é a área do gráfico mesmo (abaixo indicada).



Observe que esse valerá (sendo positivo):

$$W = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1)$$

Podendo ser calculado também pelo calor que entra no ciclo menos o que sai, isto é:

$$1-2 \text{ (Processo isobárico } Q>0) \quad Q = nC_p\Delta T = \frac{5}{2}nR(T_2 - T_1)$$

$$2-3 \text{ (Processo isocórico } Q<0) \quad Q = nC_v\Delta T = \frac{3}{2}nR(T_3 - T_2)$$

$$3-4 \text{ (Processo isobárico } Q>0) \quad Q = nC_p\Delta T = \frac{5}{2}nR(T_4 - T_3)$$

$$4-1 \text{ (Processo isocórico } Q<0) \quad Q = nC_v\Delta T = \frac{3}{2}nR(T_1 - T_4)$$

Somando:

$$Q_{\text{Tot}} = nR(T_2 - T_1) - nR(T_3 - T_4)$$

Usando Clapeyron:

$$Q_{\text{Tot}} = p_1(V_2 - V_1) - p_2(V_2 - V_1)$$

$$Q_{\text{Tot}} = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1) = W$$

Em suma, é interessante notar que, tanto melhor será uma máquina quanto mais trabalho puder ser realizado com menor quantidade de calor entrando (total que vem da fonte quente). Define-se o rendimento de uma máquina térmica como:

$$\eta = \frac{W}{Q_Q}$$

Sendo Q_Q o calor da fonte quente. Usando que $W = Q_Q - Q_F$, Q_F o calor da fonte fria:

$$\eta = \frac{Q_Q - Q_F}{Q_Q} = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q}$$

Uma máquina térmica realmente importante de estudar é a máquina que opera o chamado ciclo de Carnot. Esse ciclo precisa de uma última teoria antes de ser estudado. É a teoria da transformação adiabática.

Uma transformação adiabática é uma transformação que não envolve calor, isto é $Q = 0$. Pela primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta U = Q - W$$

$$\text{(Usando } Q = 0) \quad \Delta U = -W$$

$$W = -\Delta U$$

$$W = -nC_v\Delta T$$

Definindo $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$:

$$\gamma - 1 = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{R}{C_V}$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$W = \frac{-nR\Delta T}{\gamma - 1}$$

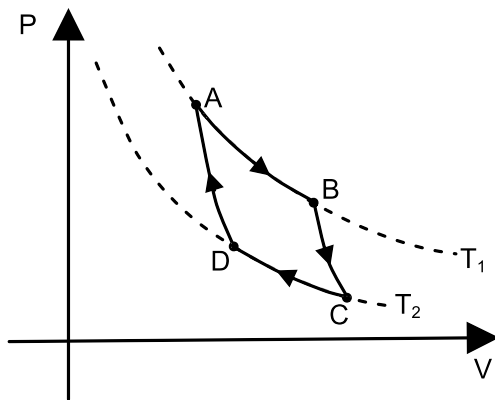
Ou, por Clapeyron (para qualquer tipo de gás, dependendo do seu γ):

$$W = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{\gamma - 1}$$

Uma linha adiabática é um pouco mais inclinada que a hipérbole isotérmica. Consulte o gráfico do ciclo de Carnot abaixo e confira. Sabe-se ainda que essas transformações têm uma relação importantíssima válida, mas complicada de ser demonstrada dada por:

$$p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$$

Finalmente, voltemos ao ciclo de Carnot. Dada duas temperaturas, os cientistas descobriram que esse é o ciclo de maior rendimento. Esse é composto por duas adiabáticas e por duas isotérmicas. Abaixo seu gráfico:



Tratando seu rendimento, sabendo que o calor que entra vem na isotérmica AB e que sai na DC, usando o trabalho de isotérmicas, as relações adiabáticas e isotérmicas:

$$\eta = 1 - \left| \frac{Q_F}{Q_Q} \right| = 1 - \frac{nRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$

Usando os fatos conhecidos de transformações adiabáticas:

$$p_C V_C^\gamma = p_B V_B^\gamma$$

$$p_D V_D^\gamma = p_A V_A^\gamma$$

Dividindo as equações:

$$\frac{p_C V_C^\gamma}{p_D V_D^\gamma} = \frac{p_B V_B^\gamma}{p_A V_A^\gamma}$$

Usando a relação da isotérmica:

$$p_A V_A = p_B V_B$$

$$p_C V_C = p_D V_D$$

Implicando:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{p_B}{p_A}$$

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{p_C}{p_D}$$

Voltando para o as relações adiabáticas:

$$\frac{V_D V_C^\gamma}{V_C V_D^\gamma} = \frac{V_A V_B^\gamma}{V_B V_A^\gamma}$$

$$\frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} = \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}}$$

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

Isto é, no logaritmo natural das expressões do trabalho, há um cancelamento, de tal forma que, o importante resultado abaixo é conseguido:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Isto é, o rendimento de uma máquina de Carnot só depende das temperaturas absolutas entre as quais o ciclo opera (em Kelvin). Esse é teórico, pois dependeria de condições ideais. Uma questão exemplo é:

Uma máquina de Carnot tem por temperatura de sua fonte quente 27° C e fria – 173° C. Qual o máximo rendimento teórico dessa?

$$T_1 = -173 + 273 = 100 \text{ K}$$

$$T_2 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

Tal que o rendimento de Carnot vale:

$$\eta = 1 - \frac{100}{300} = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$$

$$\eta = \mathbf{66,67\%} \text{ (aproximadamente)}$$

Na termodinâmica, um estudo que ainda pode ser feito é sobre a espontaneidade dos fenômenos. Na natureza, isso se expressa como a segunda lei da termodinâmica, que fala que a desordem no universo sempre tende a aumentar, os fatos seguem nesse sentido.

A entropia pode ser simplificada como uma medida de desordem. Quando em um sistema isolado há dois corpos, um mais quente e um mais frio, é natural que haja troca de calor, vindo do mais quente para o mais frio. A entropia deve aumentar. Em suma, essa lei termodinâmica pronuncia que:

À medida que o tempo passa e a natureza realiza seus processos, a entropia aumenta.

Também há outros enunciados derivados da lei, como, por exemplo, o enunciado das máquinas térmicas, que assegura o aumento de entropia:

É impossível construir uma máquina que, operando ciclicamente, transforme integralmente calor em trabalho.



NOIC.COM.BR