

# Termodinâmica de gases ideais: calores específicos, isotérmicas, adiabáticas

Michael Fowler, 15/07/2008

## Introdução: o modelo do gás ideal, calor, trabalho e Termodinâmica

A representação de um gás segundo a Teoria Cinética é frequentemente denominada *Modelo do Gás Ideal*. Ignora interacções entre moléculas, e o tamanho finito destas. De facto, isso apenas se torna importante quando o gás está próximo da temperatura em que se torna líquido, ou quando sujeito a uma pressão extremamente elevada. Iremos analisar o comportamento dos gases no intervalo de temperaturas e pressões correspondente ao funcionamento de máquinas térmicas, e nesse intervalo o modelo dos gases ideais é uma excelente aproximação. Essencialmente, o programa aqui resume-se a aprender como é que os gases absorvem o calor e o transformam em trabalho, e *vice versa*. Este “jogo” calor-trabalho é chamado *termodinâmica*.

Julius Robert Mayer foi o primeiro a aperceber-se de que *existia* uma equivalência entre calor e trabalho mecânico. O caminho tortuoso que o levou a tal conclusão encontra-se descrito num outro documento, mas assim que lá chegou, apercebeu-se que de facto a equivalência numérica - quantos Joules se encontram numa caloria na terminologia actual - podia ser determinada facilmente a partir dos resultados de algumas medidas de calores específicos de gases realizadas por cientistas franceses. O ponto-chave é que eles tinham medido calores específicos a *volume* e *pressão* constantes. Mayer apercebeu-se que, no último caso, aquecer o gás aumentou necessariamente o seu volume, e dessa forma o gás realizou trabalho ao expandir-se no seu recipiente. Tendo-se convencido que o trabalho mecânico e o calor eram equivalentes, evidentemente o calor extra necessário para aumentar a temperatura do gás a pressão constante era exactamente o trabalho que o gás realizava no recipiente. (*Nota histórica*: apesar de ele ter feito o trabalho em 1842, não o publicou até 1845, e inicialmente estava mal calculado - mas posteriormente deu um valor 1% dentro do valor correcto de 4.2 joule por caloria.)

A maneira mais simples de ver o que se passa é imaginar o gás num cilindro, controlado por um pistão com um peso fixo, e capaz de se mover para cima e para baixo no cilindro de forma suave com um atrito desprezável. A pressão no gás é apenas o peso total (exercido pelo pistão) dividido pela área do pistão, e este peso total, obviamente, não irá sofrer alterações à medida que o pistão se move lentamente para cima ou para baixo: o gás encontra-se a *pressão constante*.

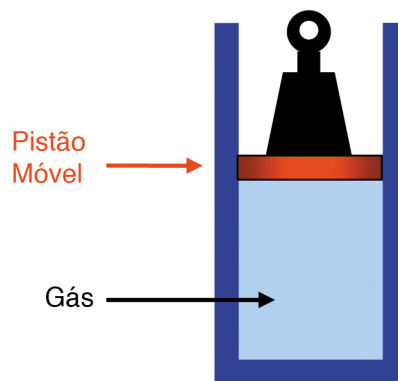


Figura 1: Gás a pressão constante.

## Os calores específicos de gases $C_V$ e $C_P$

Considere-se agora os dois calores específicos da mesma amostra de um gás, digamos uma mole:

Calor específico a volume constante,  $C_V$  (pistão “colado” no mesmo local),

Calor específico a pressão constante,  $C_P$  (pistão livre para se movimentar, sem atrito).

De facto, já se tinha determinado  $C_V$  na aula sobre a Teoria Cinética (ver documento *Teoria Cinética dos Gases*): à temperatura  $T$ , relembre-se que a energia cinética média por molécula é  $\frac{3}{2}kT$ , pelo que uma mole de gás - número de Avogadro de moléculas - terá uma energia cinética total, a qual se irá apelidar *energia interna*,

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2}kT \cdot N_A = \frac{3}{2}RT$$

(no caso mais simples, está-se a ignorar a possibilidade das moléculas terem a sua *própria* energia interna: elas podem estar a rodar ou a vibrar - incluir-se-à isso em breve)

O facto da energia interna ser  $\frac{3}{2}RT$  por mole imediatamente dará o calor específico de uma mole de gás num volume fixo,

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

sendo este o calor que deve ser fornecido para aumentar a temperatura em um grau.

No entanto, se o gás, em vez de estar confinado a uma caixa fixa, estiver num cilindro a pressão constante, a experiência confirma que *mais* calor deverá ser fornecido para aumentar a temperatura em um grau.

Como Mayer se apercebeu, a energia calorífica total que terá que ser fornecida para aumentar a temperatura do gás em um grau *a pressão constante* é  $\frac{3}{2}k$  por molécula *mais* a energia necessária para levantar o peso (do pistão).

O trabalho que o gás deverá realizar para levantar o peso é a força que o gás exerce no pistão multiplicada pela distância que este percorre.

Se a área do pistão é  $A$ , então o gás à pressão  $P$  exerce a força  $PA$ .

Se ao aquecer em um grau o pistão subir uma distância  $\Delta h$  o gás realiza trabalho

$$PA \cdot \Delta h = P\Delta V.$$

Agora, para uma mole de gás,  $PV = RT$ , por isso a  $P$  constante

$$P\Delta V = R\Delta T.$$

Dessa forma, o trabalho realizado pelo gás ao levantar o peso é simplesmente  $R\Delta T$ , o calor específico a pressão constante, a energia calorífica total necessária para subir a temperatura de uma mole em um grau,

$$C_P = C_V + R$$

De facto, esta relação é verdadeira quer as moléculas tenham energia interna associada à rotação ou vibração, ou não. (É conhecida por relação de Mayer.) Por exemplo, o calor específico do oxigénio a volume constante é

$$C_V(\text{O}_2) = \frac{5}{2}R$$

e isto é entendido como uma contribuição de  $\frac{3}{2}R$  da energia cinética, e  $R$  dos dois modos de rotação de uma molécula representável como um haltere (a explicação do facto de não haver contribuição da rotação em torno do terceiro eixo apenas pode ser entendida a partir da Mecânica Quântica). O calor específico do oxigénio a pressão constante é

$$C_P(\text{O}_2) = \frac{7}{2}R.$$

Vale a pena ter um símbolo padrão para o *rácio* dos calores específicos:

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma.$$

## Seguindo um gás no plano $(P, V)$ : isotérmicas e adiabáticas

Um gás ideal numa caixa tem três variáveis termodinâmicas:  $P$ ,  $V$ ,  $T$ . Mas se existir uma massa fixa de gás, fixando duas dessas variáveis irá fixar a terceira de acordo com  $PV = nRT$  (para  $n$  moles). Numa máquina térmica, o calor pode entrar no gás, e depois sair numa etapa distinta. O gás pode-se expandir ao realizar trabalho, ou contrair-se quando for realizado trabalho nele. Para seguir o que se passa enquanto uma máquina a gasolina canaliza calor para trabalho, devemos seguir o estado variável do gás. Fazemos isso ao traçar uma curva no plano  $(P, V)$ .

Fornecendo calor a um gás que consequentemente se irá expandir e realizar trabalho mecânico é a chave para o funcionamento de uma máquina térmica. Mas simplesmente saber que um gás se está a expandir e a realizar trabalho não é informação suficiente para seguir o seu trajecto no plano  $(P, V)$ . O caminho que este segue irá depender no facto de calor estar (ou não) a ser fornecido (ou retirado) ao mesmo tempo. Existem, no entanto, duas formas em particular em que um gás se pode expandir reversivelmente - significando que uma pequena variação nas condições externas seria suficiente para o gás seguir o seu trajecto no plano  $(P, V)$  ao contrário. É importante concentrarmo-nos em trajectos reversíveis porque, de acordo com o que Carnot provou e o que iremos discutir mais tarde, estes correspondem às máquinas mais eficientes. Os dois conjuntos de caminhos reversíveis são as *isotérmicas* e as *adiabáticas*.

**Comportamento isotérmico:** o gás é mantido a uma *temperatura constante* ao permitir o fluxo de calor nos dois sentidos com um objecto de grandes dimensões (um “reservatório de calor”) a uma temperatura  $T$ . De  $PV = nRT$ , é evidente que para uma massa fixa de gás, mantida à temperatura  $T$  mas sujeita a uma variação (constante) de pressão, as variáveis  $P, V$  irão seguir um trajecto parabólico no plano  $(P, V)$ .

Este caminho,  $PV = nRT_1$ , é denominado por *isotérmica* à temperatura  $T_1$ . Aqui estão dois exemplos de isotérmicas:

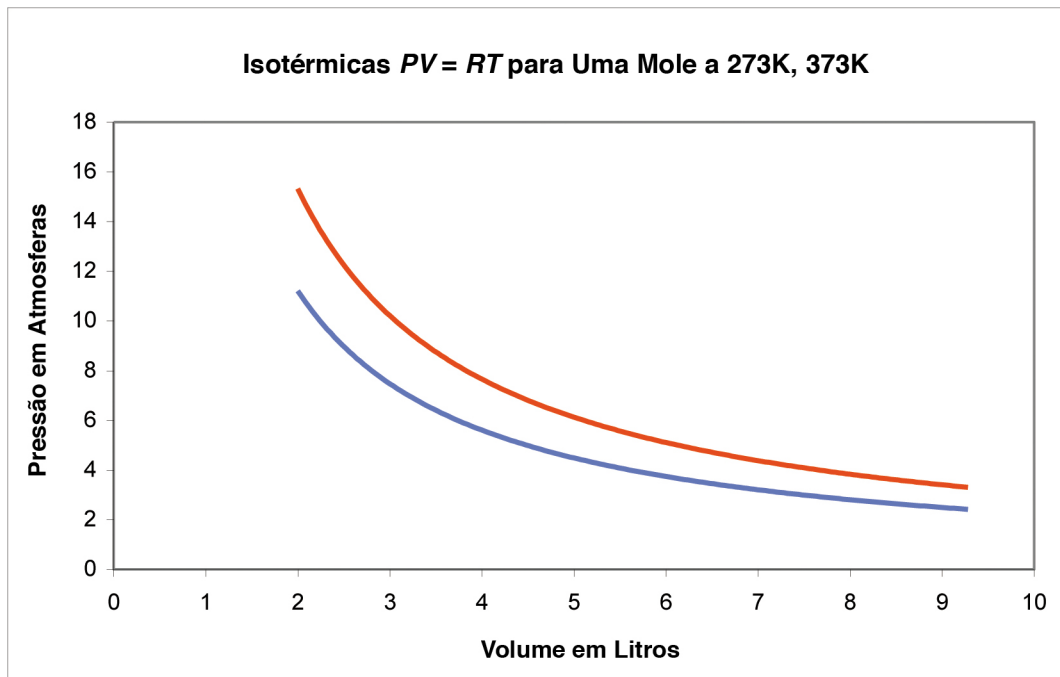


Figura 2: Isotérmicas  $PV = RT$  para uma mole a 273K, 373K.

**Comportamento adiabático:** “adiabático” significa “nada passa”, e neste caso *nenhum calor entra ou sai* do gás através das paredes. Por isso todo o trabalho realizado ao comprimir o gás terá que ir para a energia interna,  $E_{int}$ .

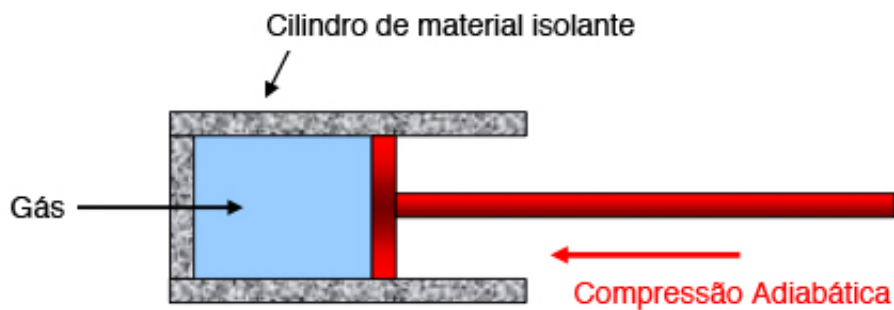


Figura 3: Esquema de compressão adiabática.

À medida que o gás for comprimido, este segue uma curva no plano  $(P,V)$  designada por *adiabática*. Para ver como uma adiabática difere de uma isotérmica, comecemos em algum ponto na isotérmica azul (a 273K) do gráfico acima, e apliquemos

pressão para que o gás se desloque para uma pressão superior e um volume mais baixo. Dado que a energia interna do gás está a aumentar, mas o número de moléculas permanece igual, a sua temperatura está necessariamente a aumentar, e ir-se-à mover na direcção da curva a vermelho, e depois para cima desta. Isto significa que *as adiabáticas são sempre mais inclinadas que as isotérmicas*.

No diagrama abaixo, adicionaram-se um par de adiabáticas às isotérmicas:

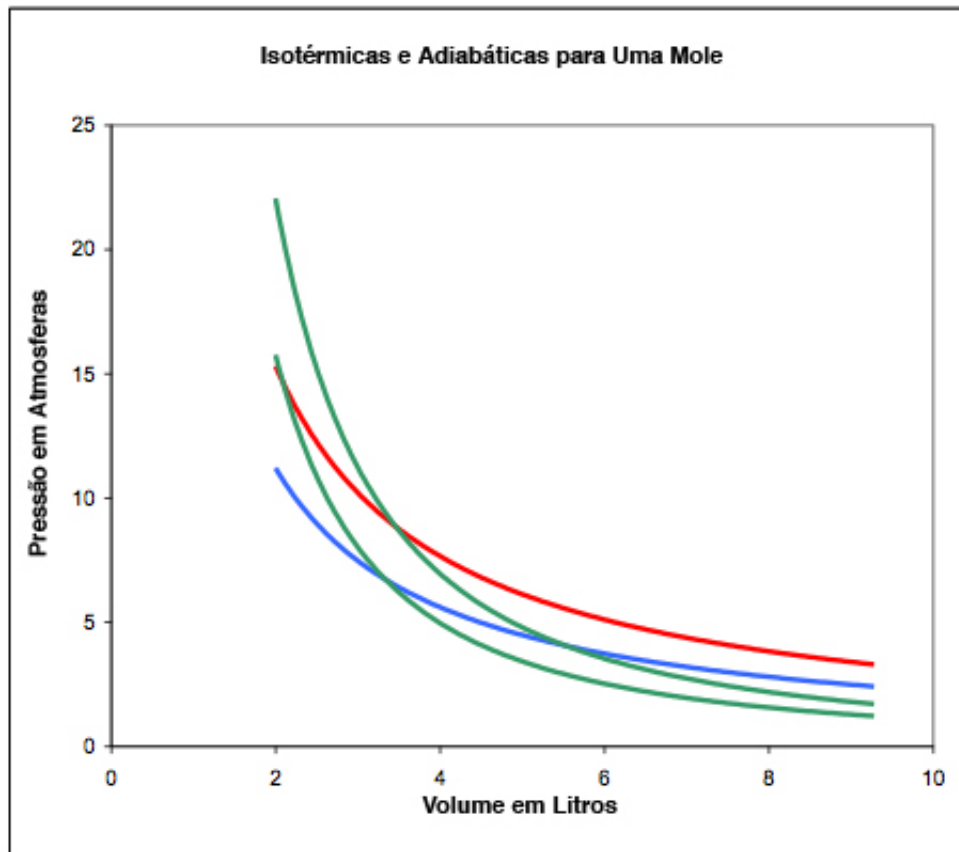


Figura 4: Isotérmicas e adiabáticas para uma mole.

## Equação para uma adiabática

Que equação para uma adiabática corresponde a  $PV = nRT_1$  para uma isotérmica?

Ao aumentar a temperatura em  $\Delta T$ , a alteração na *energia interna* - a soma da energia cinética, rotacional e vibracional molecular (se aplicável),

$$\Delta E_{int} = C_V \Delta T.$$

Isto é sempre verdade: quer o gás esteja ou não a variar o seu volume é irrelevante, tudo o que conta em  $E_{int}$  é a soma das energias das moléculas individuais (assumindo que as forças atractivas ou repulsivas entre moléculas são negligenciáveis).

Na compressão adiabática, todo o trabalho realizado pela pressão externa vai para a energia interna, portanto

$$-P\Delta V = C_V\Delta T.$$

(comprimir o gás dá obviamente um  $\Delta V$  negativo e um  $\Delta E_{int}$  positivo)

Para encontrar a equação da adiabática, tomamos o limite infinitesimal

$$-PdV = C_VdT$$

Dividindo o primeiro membro por  $PV$ , e o segundo por  $nRT$  (como  $PV = nRT$ , está tudo bem), encontra-se

$$-\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{nT}$$

Relembremos que  $C_P = C_V + nR$ , e  $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$ . Segue-se então que

$$\frac{nR}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \gamma - 1.$$

Assim sendo,

$$-(\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} = \int \frac{dT}{T}$$

e integrando tem-se

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const.}$$

Daqui retira-se que a equação de uma adiabática é

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

De  $PV = nRT$ , a equação  $P, V$  para uma adiabática pode ser encontrada ao multiplicar-se o primeiro membro desta equação pela constante  $\frac{PV}{T}$ , dando

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad \text{para uma adiabática,}$$

onde  $\gamma = \frac{5}{3}$  para um gás monoatômico, e  $\frac{7}{5}$  para um gás diatômico.



Tradução/Adaptação Casa das Ciências, 2009