

Unidade XIII: Termodinâmica

A termodinâmica é a ciência que estuda as relações entre o calor e o trabalho, que ocorrem durante determinados fenômenos, tais como a expansão ou a compressão de um gás. Podemos aproveitar o comportamento do gás para realizar um certo trabalho. É isto que iremos estudar nesta unidade. Para isto é importantíssimo antes estudarmos os Gases.

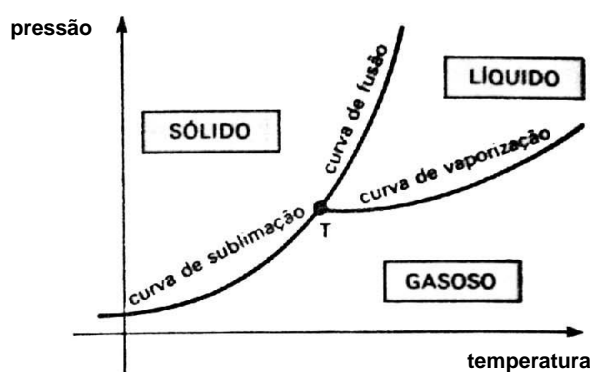
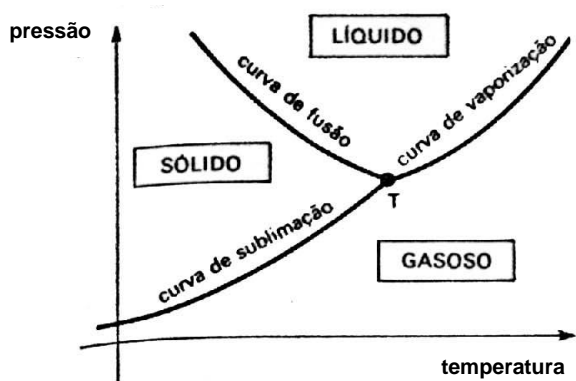
13.1 – Estudo dos Gases:

13.1.2- Diagrama de Estado:

Denomina-se diagrama de estado o gráfico da pressão em função da temperatura de uma determinada substância.

Temos dois casos:

- Substância que diminui de volume ao se fundir.
(água, prata, ferro, antimônio e bismuto)
- Substância que aumenta de volume ao se fundir.



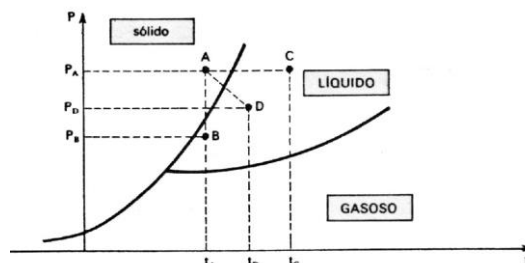
Observe que, conforme a pressão e a temperatura da substância, ela pode se apresentar nos estados: sólido, líquido ou gasoso.

Um ponto da curva de fusão representa as condições de existência dos estados sólido e líquido; da mesma forma, um ponto da curva de vaporização representa as condições de coexistência dos estados líquido e gasoso.

O ponto T chamado ponto triplo representa as condições de temperatura e pressão para as quais os estados sólidos, líquido e gasoso coexistem em equilíbrio.

Os gráficos mostram que podemos variar o estado físico de uma substância através de variações de pressão, de temperatura ou ambos.

Suponha por exemplo, uma substância no estado A (p_A , t_A) da figura:



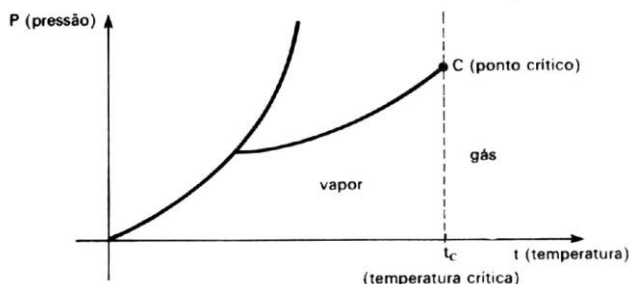
Essa substância, inicialmente no estado sólido, poderá passar ao estado líquido das seguintes maneiras:

- diminuindo-se a pressão ($p_A \rightarrow p_B$), mantendo-se a temperatura constante (t_A);
- aumentando-se a temperatura ($t_A \rightarrow t_C$) e mantendo-se a pressão (p_A);
- aumentando-se a temperatura ($t_A \rightarrow t_D$) e diminuindo-se a pressão ($p_A \rightarrow p_D$).

13.2 - Gás e Vapor:

A partir de uma determinada temperatura, característica de cada substância, denominada temperatura crítica (t_c), não pode mais ocorrer a vaporização e a condensação.

Isto é, para uma temperatura maior que a temperatura crítica, a substância encontra-se sempre no estado gasoso, qualquer que seja o valor da pressão.



Através da temperatura crítica podemos estabelecer a diferença entre gás e vapor:

Gás: é a substância que, na fase gasosa, se encontra em temperatura superior à sua temperatura crítica e que não pode ser liquefeita por compressão isotérmica.

Vapor: é a substância que, na fase gasosa, se encontra em temperatura abaixo de sua temperatura crítica e que pode ser liquefeita por compressão isotérmica.

13.3 - Estudo dos Gases:

Os gases são constituídos de pequenas partículas denominadas moléculas que se movimentam desordenadamente em todas as direções e sentidos.

O estado de um gás é caracterizado pelo valor de três grandezas físicas: o volume V , a pressão p e a temperatura T , que são denominadas variáveis de estado de um gás.

A pressão de um gás é devida aos choques das suas moléculas contra as paredes do recipiente, e a sua temperatura mede o grau de agitação de suas moléculas.

Em geral, a variação de uma dessas variáveis de estado provoca alteração em pelo menos uma das outras variáveis, apresentando o gás uma transformação e conseqüentemente um estado diferente do inicial.

As transformações mais conhecidas são:

Transformação	Isotérmica	Ocorre à temperatura constante
	Isobárica	Ocorre sob pressão constante.
	Isométrica ou Isocórica	Ocorre a volume constante.
	Adiabática	Ocorre sem troca de calor com o meio externo.

Obs: A pressão 1 atm e a temperatura 273K ou 0°C caracterizam as condições normais de pressão e temperatura que indicamos **CNPT**.

13.3.1 - Leis das Transformações dos Gases:

a) Lei de Boyle - Mariotte: Suponha que uma determinada massa gasosa contida em um recipiente de volume V é submetida à pressão p . Como já foi visto, esta pressão p é devido aos choques das moléculas do gás contra as paredes do recipiente. Se diminuirmos o volume V , a freqüência de choques aumenta e, portanto, a pressão também aumenta.

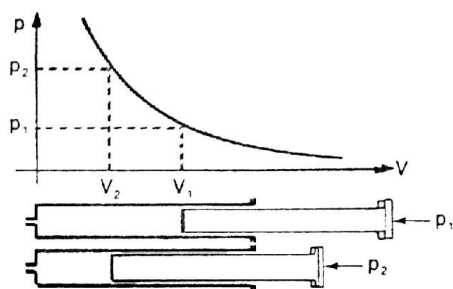
Se durante o processo mantivermos a temperatura T constante, pode-se verificar que a pressão varia de uma forma inversamente proporcional ao volume. Esta conclusão representa a lei de Boyle-Mariotte e pode ser enunciada da seguinte forma:

Em uma transformação isotérmica, a pressão de uma dada massa de gás é inversamente proporcional ao volume ocupado pelo gás.

$$PV = \text{constante}$$

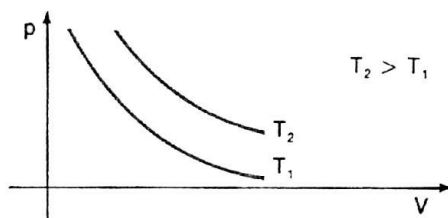
Esta constante depende da massa e da natureza do gás, da pressão e das unidades usadas.

A representação gráfica da pressão em função do volume é uma hipérbole equilátera chamada Isoterma.



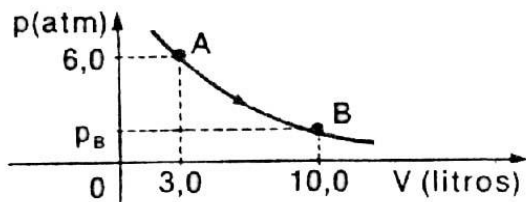
$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Com o aumento da temperatura, o produto $P \cdot V$ torna-se maior e as isotermas se afastam da origem dos eixos.



Exercícios Resolvidos: O gráfico ilustra uma isoterma de uma certa quantidade de gás que é levado do estado A para o estado B.

Determinar a pressão do gás no estado B.



Resolução: A transformação é isotérmica ($T_A = T_B$).

Estado A (inicial)

Estado B (final)

$p_A = 6,0 \text{ atm}$

$p_B = ?$

$V_A = 3,0 \text{ l}$

$V_B = 10,0 \text{ l}$

Pela lei de Boyle-Mariotte, temos:

$$p_A V_A = p_B V_B \Rightarrow 6,0 \cdot 3,0 = p_B \cdot 10,0$$

$$p_B = 1,8 \text{ atm}$$

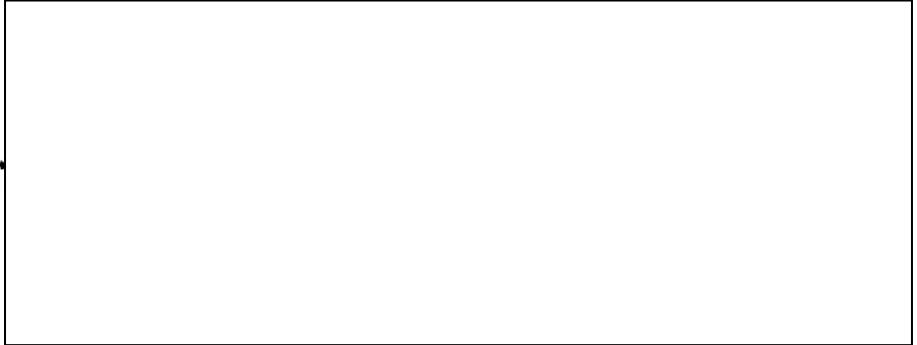
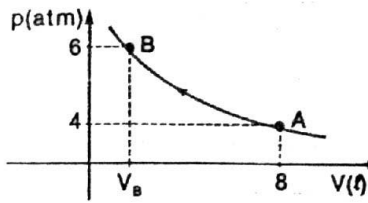
Resposta: 1,8atm

Exercícios de aprendizagem:

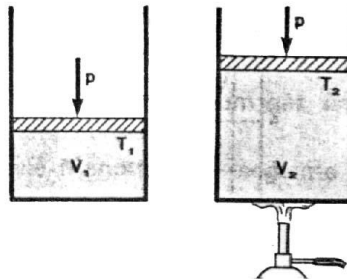
- 1) Um recipiente contém 6,0 litros de gás sob pressão de 3,0 atmosferas. Sem alterar a temperatura, qual o volume quando a pressão do gás for 0,6 atmosfera?

- 2) Um recipiente contém 20 litros de ar e suporta uma pressão de 3,0 atmosferas. Determine o volume ocupado pelo ar quando a pressão se reduzir a $1/5$ da pressão inicial, mantendo-se constante a temperatura.

3) O gráfico a seguir ilustra uma isoterma de uma certa quantidade de gás que é levado do estado A para o estado B. Determine o volume do gás no estado B.



b) **Lei de Gay - Lussac:** Suponha que uma determinada massa gasosa está contida em um cilindro provido de um êmbolo móvel, sujeito a uma pressão constante p exercida pela atmosfera.



Com o aquecimento do sistema, as moléculas do gás se agitam mais rapidamente, aumentando o número de choque contra as paredes do recipiente, deslocando o êmbolo móvel para cima até que haja um equilíbrio entre a pressão interna e a externa.

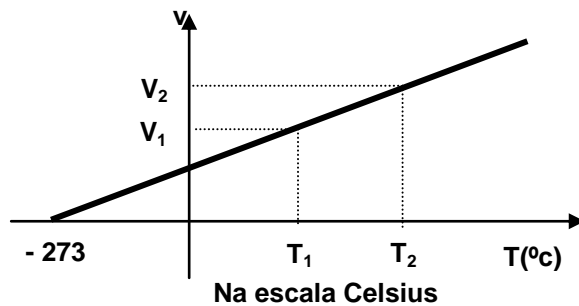
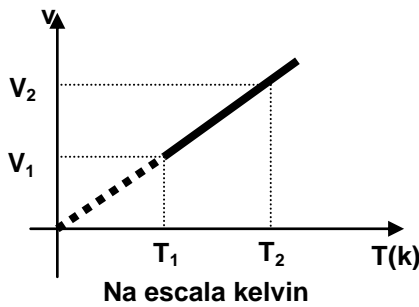
Desta maneira, à medida que aumentamos a temperatura do gás, ocorre aumento do volume por ele ocupado no cilindro, enquanto a pressão permanece constante.

Esta conclusão representa a lei de Gay-Lussac enunciada da seguinte forma:

Em uma transformação isobárica, o volume ocupado por uma dada massa gasosa é diretamente proporcional à temperatura.

$$\frac{V}{T} = \text{constante} \quad \text{Nessa fórmula a temperatura deve ser dada em Kelvin}$$

A representação gráfica de uma transformação isobárica é uma reta.



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

Exercício Resolvido: Uma certa massa de gás, no estado inicial A, passa para o estado final B, sofrendo a transformação indicada na figura. Determine T_B .

Resolução: A transformação é isobárica ($p_A = p_B = 5 \text{ atm}$)
 Estado A (inicial) Estado B (final)

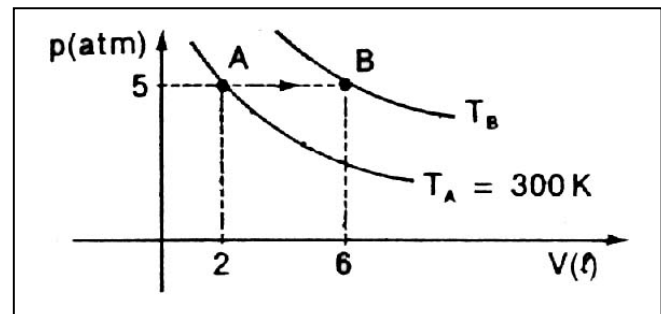
$V_A = 2 \ell$ $V_B = 6 \ell$
 $T_A = 300 \text{ K}$ $T_B = ?$

Pela lei de Gay-Lussac:

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{2}{300} = \frac{6}{T_B}$$

$T_B = 900 \text{ K}$

Resposta: 900K

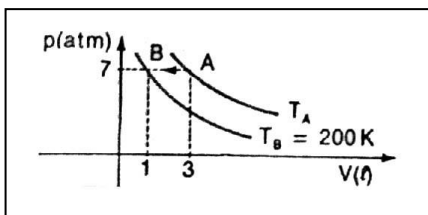


Exercícios de aprendizagem:

4) Um cilindro de paredes rígidas e êmbolo móvel sem atrito, contém um certo gás em seu interior. Quando a temperatura é de 27°C, o volume ocupado pelo gás é de 5 litros. Qual deve ser a temperatura para que o volume do gás seja de 8 litros, mantendo a pressão constante?

5) Um gás ideal ocupa um volume de 1500 cm³ a 27°C. Que volume ocupará a 73°C, sabendo que a transformação é isobárica?

6) Certa massa de gás sofre transformação do estado A para o estado B conforme indica a figura. Qual é a temperatura no estado A?



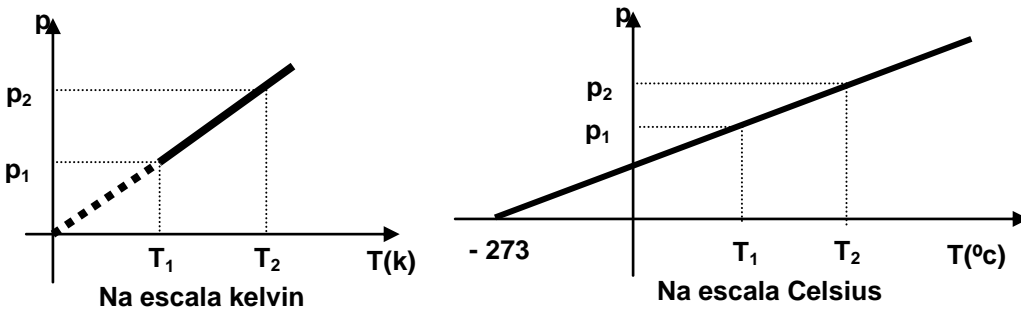
c) **Lei de Charles:** Esta lei diz respeito às transformações isocóricas ou isométricas, isto é, aquelas que se processam a volume constante, cujo enunciado é o seguinte:

O volume constante, a pressão de uma determinada massa de gás é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta, ou seja:

$$\frac{P}{T} = \text{constante}$$

Desta maneira, aumentando a temperatura de um gás a volume constante, aumenta a pressão que ele exerce, e diminuindo a temperatura, a pressão também diminui. Teoricamente, ao cessar a agitação térmica das moléculas a pressão é nula, e atinge-se o zero absoluto.

A representação gráfica da transformação isométrica é uma reta:



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

Exercício Resolvido: Dentro de um recipiente fechado existe uma massa de gás ocupando volume de 20 litros, à pressão de 0,50 atmosfera e a 27°C. Se o recipiente for aquecido a 127°C, mantendo-se o volume constante, qual será a pressão do gás?

Resolução:

Dados: $P_1 = 0,5 \text{ atm}$
 $T_1 = 27^\circ\text{C} = 300\text{K}$
 $T_2 = 127^\circ\text{C} = 400\text{K}$

Utilizando a lei de Charles, temos:

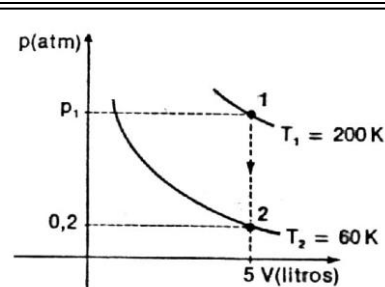
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow \frac{0,5}{300} = \frac{P_2}{400}$$

$$P_2 = \frac{2}{3} \text{ atm}$$

Exercícios de aprendizagem:

7) Dentro de um botijão existe determinada massa de gás ocupando o volume de 5 litros a 300K e sob pressão de 6 atmosferas. O botijão é esfriado até 200K. Determine a pressão final, supondo o volume do botijão seja invariável.

8) Um motorista calibrou os pneus de seu carro à temperatura de 27°C. Depois de rodar bastante, ao medir novamente a pressão, encontrou um resultado 20% superior ao valor da calibração inicial. Supondo que seja invariável o volume das câmaras, determine a temperatura que o ar comprimido deve ter atingido.



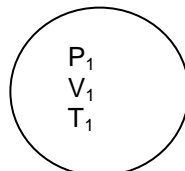
9) Uma certa massa de gás está no estado inicial 1 e passa para o estado final 2, sofrendo a transformação indicada na figura: Determine a pressão p_1

13.4- Equação Geral dos Gases Perfeitos:

Quando as três variáveis de estado de uma determinada massa de gás, pressão volume e temperatura, apresentarem variações, utiliza-se a equação geral dos gases que engloba todas as transformações vistas anteriormente.

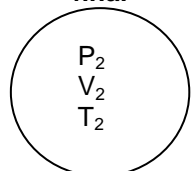
$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Estado inicial

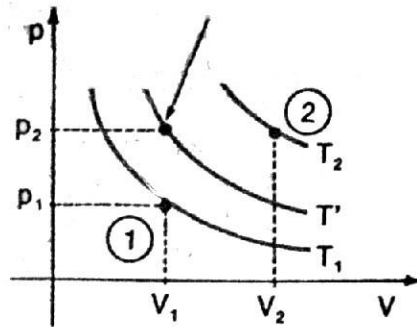


Transformação de uma mesma massa de gás.

Estado final



A representação gráfica desta transformação pode ser mostrada em um gráfico de dois eixos cartesianos, considerando-se um feixe de isotermas, cada uma delas correspondendo a uma temperatura.



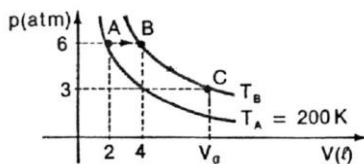
onde:

$$T_2 > T' > T_1$$

Obs. Para o estudo dos gases criou-se um modelo teórico, chamado gás perfeito ou ideal, com as seguintes características:

- O movimento das moléculas é caótico, isto é, não existem direções privilegiadas. Seu movimento é regido pelos princípios da Mecânica Newtoniana.
- Os choques entre as moléculas e as paredes e entre as próprias moléculas são perfeitamente elásticos.
- Não existem forças de atração entre as moléculas, e a força gravitacional sobre elas é desprezível.
- O diâmetro da molécula é desprezível em comparação com a distância média que percorre entre as colisões.

Exercício Resolvido: Determinada massa de gás num estado inicial A sofre as transformações indicadas no diagrama:



Determinar T_B e V_C

b) Cálculo de V_C

De $B \rightarrow C$ a transformação é isotérmica.

Estado B (final) Estado C (final)

$p_B = 6 \text{ atm}$

$p_C = 3 \text{ atm}$

$V_B = 4 \text{ l}$

$V_C = ?$

$T_B = 400 \text{ K}$

$T_C = T_B = 400 \text{ K}$

Pela equação dos gases perfeitos: $\frac{p_B V_B}{T_B} = \frac{p_C V_C}{T_C} \Rightarrow \frac{6 \cdot 4}{400} = \frac{3 \cdot V_C}{400} \Rightarrow V_C = 8 \text{ l}$

Resposta: $T_B = 400 \text{ K}$ e $V_C = 8 \text{ l}$

Exercícios de aprendizagem:

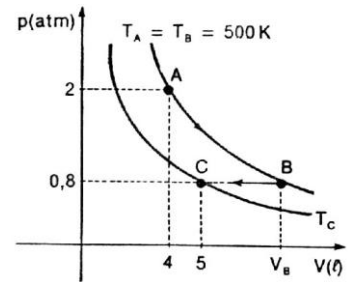
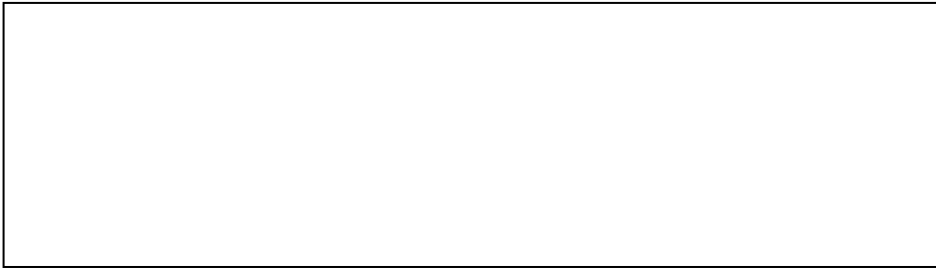
10) Certa massa de gás, sob pressão $P_A = 2,0$ atmosferas, ocupa um volume $V_A = 3,0$ litros à temperatura de $T_A = 27^\circ \text{C}$. Determinar:

a) o volume V_B do gás, à temperatura $T_B = 500 \text{ K}$, após sofrer uma transformação isobárica.

b) a pressão P_C do gás ao sofrer, a volume constante a partir de B, um abaixamento de temperatura até $T_C = 250 \text{ K}$

c) a temperatura T_d do gás, quando sua pressão triplicar ($P_d = 3 \cdot P_c$) e seu volume reduzir-se a metade ($V_d = V_c / 2$)

11) Determinada massa de gás num estado inicial A sofre as transformações indicadas no diagrama:
Determine o volume B e a temperatura em C.



13.5- Equação de Clapeyron:

A equação de Clapeyron relaciona as variáveis da pressão, do volume e da temperatura, incluindo também a massa m da substância gasosa como variável, durante uma transformação.

Para se chegar à sua expressão analítica, é necessário relembrar os seguintes conceitos:

- O mol de qualquer gás contém o mesmo número de moléculas, chamado número de Avogadro ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas)
- Moléculas-grama (M) é a massa em gramas de um mol, isto é, a massa em gramas de $6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas.
- Volume molar é o volume ocupado por um mol de gás, independentemente da natureza desse gás. Nas condições normais de pressão e temperatura, o volume de um mol de um gás perfeito vale 22,4 litros.
- O volume V_0 de um gás pode ser expresso pelo produto do número de moléculas-grama pelo volume molar do gás, ou seja: $V_0 = nv_0$ onde $n = n^\circ$ de moléculas grama do gás. v_0 = volume do mol
- O número de mols de uma determinada massa m de um gás pode ser expresso por: $n = m/M$, onde n = número de mols

M = massa da molécula-grama

m = massa do gás

Consideremos a transformação de uma massa m de gás, de um estado qualquer (p, V, T) para estado definido pelas condições normais de pressão e temperatura (p_0, V_0, T_0).

Aplicando a equação geral dos gases perfeitos, vem:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \Rightarrow \frac{pV}{T} = \frac{p_0 n v_0}{T_0} \Rightarrow \frac{pV}{T} = n \cdot \frac{p_0 v_0}{T_0}$$

As grandezas p_0, V_0 e T_0 são constantes, pois referem-se às condições normais de pressão e temperatura.

Logo, a expressão $\frac{p_0 v_0}{T_0}$ também é uma constante.

Fazendo-se $R = \frac{p_0 v_0}{T_0}$, vem $\frac{pV}{T} = nR$ ou $pV = nRT$ Equação de Clapeyron

Como $p_0 = 1,0 \text{ atm}$; $v_0 = 22,4 \text{ l}$ e $T_0 = 273 \text{ K}$, o valor de R é: $R = \frac{p_0 v_0}{T_0} \Rightarrow R = \frac{1,0 \cdot 22,4}{273}$

$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ Constante universal dos gases perfeitos

O valor de R é o mesmo para todos os gases, dependendo apenas das unidades a serem utilizadas.

Exercício Resolvido:

Um volume de 8,2 litros é ocupado por 64g de gás oxigênio, à temperatura de 27°C. Qual é a pressão no interior do recipiente?

Dados: 1 mol de $O_2 = 32 \text{ g}$ e $R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

Resolução:

Dados: $V = 8,2 \text{ l}$

$m = 64 \text{ g}$

$$M = 32g$$

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

Aplicando a equação de Clapeyron, temos:

$$pV = nRT \Rightarrow pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow p \cdot 8,2 = \frac{64}{32} \cdot 0,082 \cdot 300 \quad p = 6atm \quad \text{Resposta: 6atm}$$

Exercícios de aprendizagem:

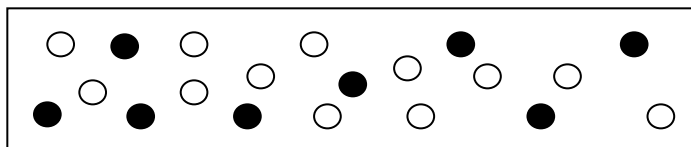
- 12) Sabe-se que 4 mol de um determinado gás ocupam um volume de 200 L à pressão de 1,64 atm. Dado $R = 0,082atm \cdot L/(K \cdot mol)$, determine a temperatura desse gás.

- 13) Um recipiente de capacidade $V = 2$ litros contém 0,02 mol de um gás perfeito a $27^{\circ}C$. Mantendo-se o volume constante, aquece-se o gás até $227^{\circ}C$. Determine as pressões inicial e final do gás.
Dados: $R = 0,082atm \cdot L/(mol \cdot K)$

13.6 - Lei de Dalton

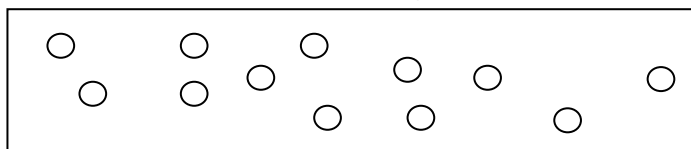
A Lei de Dalton refere-se às pressões parciais dos vários gases componentes de uma mistura gasosa.

Consideremos uma mistura gasosa contida em um recipiente rígido de volume V . Seja p a pressão exercida pela mistura.



Se por um processo qualquer deixamos no recipiente apenas as partículas de um dos gases componentes da mistura, retirando todas as outras, o gás que permaneceu ocupará sozinho todo o volume V do recipiente (propriedade dos gases) e exercerá uma pressão p_1 menor que p .

P_1 do gás 1



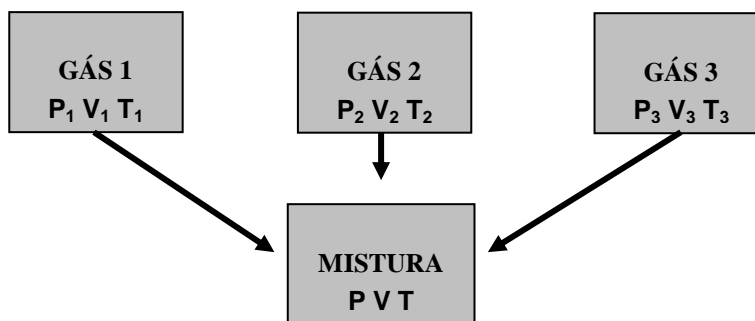
A esta pressão denominamos pressão parcial do gás 1 na mistura gasosa.

Pressão parcial de um gás é a pressão que este exerceria se ocupasse sozinho, a mesma temperatura, todo o volume da mistura gasosa a qual pertence.

Dalton chegou à conclusão que a soma das pressões parciais dos gases componentes de uma mistura gasosa é igual à pressão total exercida pela mistura, desde que os gases não reajam entre si.

$$P_{\text{total}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

Cálculo da Pressão Total: Num mesmo recipiente, misturamos os gases 1, 2 e 3 em diferentes condições, conforme indica a figura:



Determinemos a pressão total p da mistura gasosa, admitindo que os gases não reajam entre si. O número de mols total da mistura é: $n = n_1 + n_2 + n_3$ 1

Pela equação de Clapeyron, temos:

$$p_1V_1 = n_1RT_1 \rightarrow n_1 = \frac{p_1V_1}{RT_1}$$

Substituindo-se em 1 vem:

$$p_2V_2 = n_2RT_2 \rightarrow n_2 = \frac{p_2V_2}{RT_2}$$

$$\frac{pV}{RT} = \frac{p_1V_1}{RT_1} + \frac{p_2V_2}{RT_2} + \frac{p_3V_3}{RT_3}$$

$$p_3V_3 = n_3RT_3 \rightarrow n_3 = \frac{p_3V_3}{RT_3}$$

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_1V_1}{T_1} + \frac{p_2V_2}{T_2} + \frac{p_3V_3}{T_3}$$

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

EXERCÍCIO RESOLVIDO: Num recipiente de 10 litros são misturados 3 litros de oxigênio a 37°C , sob pressão de 4 atm, e 5 litros de nitrogênio a 77°C , sob pressão de 2atm. Determinar a pressão total da mistura a 27°C .

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_1V_1}{T_1} + \frac{p_2V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{p \cdot 10}{300} = \frac{4 \cdot 3}{310} + \frac{2 \cdot 5}{350}$$

Resolução:

$$\frac{p}{30} = \frac{12}{310} + \frac{1}{35}$$

$$P \cong 2\text{atm}$$

Exercícios de aprendizagem:

14) Dispõe-se de dois reservatórios de 5 litros e 6 litros de volume cheios de gás, sob pressões iguais a 4 atm e 8 atm, respectivamente, e de temperaturas iguais. Colocando-se estes reservatórios em comunicação por meio de um tubo de volume desprezível, de forma que a temperatura não varie, determine a pressão final da mistura.

13.7 - Teoria Cinética do Gás Perfeito:

a) Introdução: A teoria cinética do gás perfeito foi desenvolvida a partir da aplicação das leis da Mecânica de Newton a sistemas microscópicos dos gases, ou seja, às suas partículas.

b) Hipóteses: Algumas hipóteses forma atribuídas ao comportamento das moléculas de um gás perfeito:

- Todas as moléculas são idênticas, tendo a forma de "esferas rígidas"
- Todas as moléculas estão em movimento desordenado, em todas as direções.
- Os choques entre as moléculas e contra as paredes do recipiente são perfeitamente elásticos.
- Entre os choques as moléculas se movem em **MRU**.
- As moléculas não exercem forças de ação mútua entre si, exceto durante os choques.
- As moléculas têm dimensões desprezíveis em comparação com os espaços vazios que as separam.

Pressão de um gás: As moléculas de um gás estão em constante e desordenado movimento, chocando-se com as paredes do recipiente, causando o aparecimento de uma força **F**, que age contra as paredes.

A relação entre a força f e a área A da parede corresponde à pressão p que o gás exerce sobre o recipiente ($p = F/A$).

Esta pressão pode ser encontrada conhecendo-se também a massa de gás m a velocidade média das moléculas do gás v e o volume do recipiente onde se encontra o gás V :

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{V} \cdot v^2$$

onde: m = massa do gás.

V = volume da massa do gás.

v = velocidade média das moléculas do gás.

EXERCÍCIO RESOLVIDO: Num cilindro de aço de um extintor de incêndio de capacidade de 5 litros estão contidos 60g de gás CO_2 a 0°C a velocidade média das partículas de CO_2 é igual a 400 m/s. Determine a pressão em atmosfera indicada no manômetro acoplado ao cilindro do extintor. Admita o CO_2 comportar-se como um gás perfeito.

Resolução:

Dados: $V = 5 \text{ l} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

$m = 60 \text{ g} = 60 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

$v = 400 \text{ m/s}$

Em atmosferas, temos:

1atm $\underline{\underline{=}} 10^5 \text{ N/m}^2$

x $\underline{\underline{=}} 6,4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{V} \cdot v^2 \Rightarrow p = \frac{1}{3} \cdot \frac{60 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \cdot (400)^2$$

x = 6,4atm

$$p = 6,4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

Exercícios de aprendizagem:

15) Um cilindro fechado de capacidade 2 litros contém 15g de gás O_2 a 0°C . Sabe-se que a velocidade média das partículas do O_2 a 0°C é aproximadamente 460m/s. Determine em atm a pressão exercida pelo gás nas paredes internas do cilindro.



Aula de Física

Aula particular de Física pela internet, individual ou em grupo.

☎ (21) 98469-9906 - [Whatsapp](#)

Programas Skype ou [TeamViwer](#)

Veja como funciona em

www.medeirosjf.net