

Termodinâmica

1 Introdução

Iniciamos a disciplina tratando de conceitos sobre os quais temos uma ideia intuitiva, como temperatura (T), calor (Q) e pressão (P). A palavra Termodinâmica é formada a partir do grego *therme* (calor) + *dynamis* (poder), seria o estudo do “poder do calor”, ou ainda, o “poder do fogo”, no contexto das máquinas a vapor, pois o estudo de máquinas térmicas no séc. XIX levou a criação desta disciplina, tendo seu nome sido cunhado por William Thomson (Lord Kelvin), por volta de 1854. Em Física, a “dinâmica” passou a fazer referência ao estudo do movimento e suas causas, por isso algumas pessoas podem dizer que existe pouca “dinâmica” na Termodinâmica.

Deve-se ressaltar que a Termodinâmica não lida com o movimento de objetos! Trata de interações onde ocorrem trocas de energia entre sistemas macroscópicos – interações que são mediadas por processos envolvendo calor e trabalho – e que podem resultar em mudanças de fases.

Na Dinâmica (dentro da Mecânica) lidamos com forças, acelerações, velocidades – dentre outras grandezas – assim como calculamos os tempos envolvidos nos processos. Na Termodinâmica não calculamos os tempos (nem as velocidades) envolvidos nas interações entre sistemas e suas transformações, o que distancia a Termodinâmica da Cinética Química.

A Termodinâmica é construída a partir da observação de fenômenos, através de experimentos. Por isso podemos dizer que é uma disciplina fenomenológica.

Isso faz da Termodinâmica uma teoria geral: é uma teoria abrangente, encontramos aplicações em sistemas mecânicos, elétricos, magnéticos, etc. (→ Faz praticamente o papel de um “Juiz Universal”).

Objetivo: obter informações gerais sobre os sistemas estudados, através de um número pequeno de grandezas mensuráveis.

A Termodinâmica é uma teoria clássica para sistemas macroscópicos em equilíbrio.

→ abordagem macroscópica : Termodinâmica (Clássica)

Clássica

→ abordagem microscópica : Mecânica Estatística (ou Termodinâmica Estatística) <

Quântica

Descrição macroscópica: “descrição das características grosseiras de um sistema, por meio de umas poucas de suas propriedades mensuráveis sugeridas mais ou menos diretamente pelo nosso senso de percepção.” ([1], pág. 3). Exemplos de propriedades: volume, pressão, temperatura...

Na Termodinâmica existem grandezas físicas sem uma interpretação sobre sua natureza (exemplo: T , P , S), elas são usadas como variáveis de estado para fins de cálculo. Ganham significado (microscópico) na Mecânica Estatística. [T : temperatura; P : pressão; S : entropia]

● Estado: condição em que se encontra um sistema, do ponto de vista macroscópico, descrita por suas variáveis ou propriedades termodinâmicas.

→ Apesar de existirem Leis da Termodinâmica, elas não são um guia para resolver problemas como estamos acostumados na Mecânica com as Leis de Newton, por exemplo.

Se imaginarmos um gás como um sistema de partículas, na Mecânica estamos acostumados a pensar nas coordenadas de posição e no momento linear (ou velocidade) de cada partícula do gás. Se tivermos um número N de partículas, por exemplo, um mol de partículas – ou $6,02 \times 10^{23}$ entes, em três dimensões (3D) teríamos que conhecer $3N$ coordenadas de posição e mais $3N$ coordenadas de momento!

No entanto, não é necessário usar este número enorme de coordenadas para caracterizar o estado deste sistema macroscópico em equilíbrio. Um número muito pequeno de variáveis é suficiente, o que é estranho e ao mesmo tempo fascinante! Estas poucas coordenadas são chamadas de “**coordenadas macroscópicas**”, “**coordenadas termodinâmicas**”, ou “**variáveis termodinâmicas**”, ou ainda, “**variáveis de estado**” ([1], pág 4; [2], pág. 5).

Isto ocorre porque os tempos envolvidos na dinâmica das partículas são muitas ordens de grandeza menores do que os tempos envolvidos em nossas medidas macroscópicas. Medimos médias temporais e espaciais. Isto viabiliza a Termodinâmica! Podemos dizer que estas poucas coordenadas que são suficientes para descrever o sistema são essencialmente independentes do tempo.

Candidatos óbvios para tais coordenadas termodinâmicas ou variáveis de estado são as grandezas conservadas no tempo, como por exemplo, a **energia**, contudo, veremos que pode existir uma grandeza não conservada e mesmo assim ser de extrema importância na Termodinâmica.

Há relações algébricas entre as **variáveis de estado** e estas relações são chamadas de **equações de estado**¹ (no Inglês: *Equations of State*, EoS).

As equações de estado, em diversas situações, não são deduções baseadas em princípios puramente teóricos, há uma conexão com experimentos, visto a Termodinâmica ser fenomenológica. Cada sistema possui a sua equação de estado com validade dentro de um certo intervalo de valores. Em outras palavras, não é da Termodinâmica que saem os modelos de onde obtemos as EoS, são externos a ela, a Termodinâmica nos mostra como obter informações a partir das EoS.

2 Definições

É importante deixar claro o significado de algumas palavras que serão constantemente empregadas ao longo do curso, a fim de evitar confusões.

Sistema: objeto principal da análise, normalmente é uma porção de matéria, mesmo que imaginária, tomada de forma separada e cujas propriedades nos interessam. Um sistema também pode ser dividido em subsistemas.

Vizinhança: todo o restante ao redor do “sistema”, também chamado de meio externo, exterior ou ambiente.

Universo: sistema + vizinhança.

Os sistemas podem interagir com a vizinhança de diversas formas, então podemos caracterizá-los da seguinte forma:

Sistema isolado: sem fluxo de energia e matéria (não troca energia nem matéria com a vizinhança).

Sistema fechado: troca energia com a vizinhança, sem trocar matéria.

Sistema aberto: troca tanto energia quanto matéria com a vizinhança.

Na Termodinâmica estamos interessados nos processos que ocorrem no **interior do sistema**, geralmente desprezando os efeitos em sua superfície. A energia de um bloco em movimento, energia cinética, \mathcal{K} , pode ser chamada de energia externa. Como estamos interessados no estado interno do sistema², precisamos conhecer as variáveis que podem alterar sua **energia interna** (U).

¹ Nem todas as fases termodinâmicas (por exemplo: sólido, líquido, vapor...) podem ser representadas pela mesma equação de estado.

² Mesmo sem sabermos sobre a natureza da matéria, o sistema pode mudar de fase em certas circunstâncias.

Sistema simples³: macroscopicamente **homogêneo**, **isotrópico**⁴, não carregado eletricamente, não magnetizado, muito grande (volume em relação à superfície → efeitos de superfície são ignorados), sem a presença de campos eletromagnéticos e gravitacionais, e quimicamente inerte. ([2] pág. 9)

Algumas grandezas físicas consideradas: $V, U, N_1, N_2, N_3, \dots$ ($V = \text{volume}$)
 \downarrow (nº de partículas do tipo 1, do tipo 2, etc)

As grandezas físicas representam as propriedades macroscópicas do sistema (aquilo que medimos), e são chamadas de propriedades do sistema ou ainda, variáveis de estado.

- **variáveis extensivas** (aditivas ou somáveis): dependem do tamanho ou da quantidade de matéria no sistema (ex.: V, U, N, S). Se o sistema estiver dividido em vários subsistemas, o valor de uma variável ou propriedade extensiva é igual à soma dos valores desta propriedade em cada subsistema.

- **variáveis intensivas**: invariantes de escala – não dependem do tamanho ou da quantidade de matéria no sistema (ex.: T, P, ρ, μ). Se juntarmos dois sistemas com temperaturas diferentes, a temperatura final não será a soma das duas.

Equilíbrio termodinâmico: um estado onde o sistema deve estar em equilíbrio químico, mecânico e térmico. Neste caso, suas variáveis de estado (propriedades macroscópicas) não mudam com o tempo. Não significa que o sistema permanece estático do ponto de vista microscópico.

(Importante ressaltar: equilíbrio térmico não é suficiente para se alcançar o equilíbrio termodinâmico. Podemos ainda nos referir ao estado como sendo de quase equilíbrio, ocorrendo um desvio infinitesimal do estado de equilíbrio, considerando de forma hipotética).

O equilíbrio pode ser **local** ou **global**. No caso do equilíbrio global, em todas as partes do sistema uma variável de estado apresenta o mesmo valor. Se o equilíbrio é local, valores das variáveis de estado podem mudar de ponto a ponto do sistema (exemplo, um perfil de temperaturas, representando uma variação ao longo de algumas regiões do sistema).

O sistema pode ser separado da vizinhança sendo envolto por paredes, também chamadas de fronteiras do sistema, por onde podem ocorrer fluxos de grandezas que podem alterar as características do sistema ([2] pág. 15). Uma parede pode ser:

- Adiabática: impermeável ao fluxo de energia térmica (calor).
- Diatérmica: permeável ao fluxo de energia térmica (calor).
- Impermeável: não deixa entrar ou sair partículas (fluxo de partículas).
- Permeável: permite fluxo de partículas.
- Rígida e não-rígida(móvel): permite ou não a realização de trabalho mecânico.

▶▶▶ Exemplo: parede rígida, impermeável e adiabática => sistema isolado.

Podemos ilustrar o sistema e a vizinhança da seguinte forma:

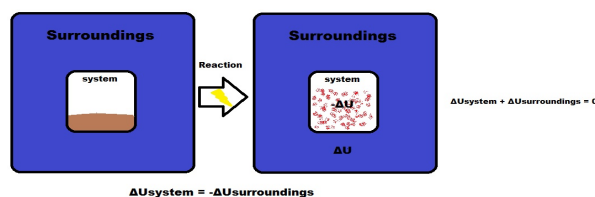


Figura 1: O sistema e a vizinhança.

³ Também chamado de sistema hidrostático simples. Um sistema hidrostático também pode ser heterogêneo ([1] pág. 27)

⁴ **Homogêneo**: apenas uma fase (estado físico da matéria). Apenas um componente: **substância pura**. Uma mistura homogênea tem diferentes substâncias mas não são distinguíveis. **Isotrópico**: sem direção preferencial.

Processos termodinâmicos: são transformações que produzem alterações nas variáveis termodinâmicas que definem o estado do sistema.

Imagine um gás em um recipiente, com um pistão (êmbolo) que varia o volume do recipiente. Ao mover o pistão, ondas de choque são criadas no gás e a pressão não é bem definida, podendo o tempo de relaxação do sistema ser grande. Deste modo imaginamos um processo ocorrendo de forma lenta, através de uma sucessão de pequenos intervalos, de tal modo que cada intervalo esteja muito próximo do equilíbrio termodinâmico, este é um processo “**quase estático**”.

Processo quase estático:

“Durante um processo quase estático, o sistema se encontra a todo o instante infinitesimalmente próximo a um estado de equilíbrio termodinâmico, e todos os estados pelos quais passa podem ser descritos por meio de coordenadas termodinâmicas que se refiram ao sistema como um todo. Para tais estados é válida, por conseguinte, uma equação de estado. Um processo quase estático é uma idealização aplicável a todos os sistemas termodinâmicos, incluindo os sistemas elétricos e magnéticos. As condições necessárias para tais processos nunca podem ser rigorosamente satisfeitas em um laboratório, porém podem ser alcançadas aproximadamente com o grau de precisão que desejamos.” ([1] pág. 50).

É uma sucessão de estados de equilíbrio onde cada parte do processo representa um desvio infinitesimal da condição de equilíbrio anterior. É algo idealizado, pois num **processo real** temos uma sucessão de estados de não equilíbrio e não uniformidade das propriedades do sistema.

Processo reversível⁵: quando um processo pode ocorrer em sentido invertido, ou seja, uma transformação no sistema dá-se através de uma sucessão de instantes que podem transcorrer em sentido inverso, voltando-se ao estado inicial. Este processo é idealizado. Para isso algumas condições devem ser satisfeitas, o processo deve:

- ser realizado lentamente (quase estático), ou seja, uma sucessão de estados de equilíbrio;
- ter atrito desprezível;
- satisfazer simultaneamente a 1ª e a 2ª leis da Termodinâmica;

Processo irreversível: uma vez atingido o estado final, não é possível fazer o sistema retornar ao estado inicial. Por exemplo, uma pedra solta de uma certa altura, ao se chocar com o solo, parte de sua energia é dissipada por atrito (como energia térmica), ondas sonoras, etc. Não é possível fazer com que a energia dissipada nas diversas formas retorne para a pedra e que a mesma volte para a altura em que foi liberada. Todos os processos termodinâmicos na natureza são irreversíveis.

Tipos de vizinhança⁶. A vizinhança pode ter diversas características, mas é importante definir um tipo de vizinhança, denominada reservatório, que será de grande utilidade em máquinas térmicas, na definição de potenciais termodinâmicos, de *ensembles* estatísticos e etc.

- Reservatório térmico: é um corpo com uma capacidade calorífica tão grande que pode absorver ou perder uma quantidade ilimitada de energia térmica sem que aconteça nenhuma mudança apreciável na sua temperatura. Por exemplo, a atmosfera ou o oceano podem se comportar como reservatórios térmicos. Quando um sistema está separado de um reservatório por meio de uma parede diatérmica, o sistema permanece com a temperatura constante, igual à do reservatório, independente de qualquer mudança nas outras variáveis termodinâmicas do sistema.

- Reservatório de pressão: é um corpo com um volume tão grande que pode aumentar ou diminuir o mesmo sem que aconteça nenhuma mudança apreciável na sua pressão. Quando um sistema está separado de um reservatório de volume por meio de uma parede móvel, o sistema permanece com a pressão constante e igual à do reservatório.

- Reservatório de partículas: é um corpo com um número de partículas tão grande que pode absorver ou perder partículas sem que haja uma mudança apreciável no seu potencial químico.

⁵ Há o processo isoentrópico ou **isentrópico**: um processo adiabático e reversível, com entropia constante.

⁶ http://professor.ufabc.edu.br/~german.lugones/site/FIS104_Fisica_Estatistica_files/revisao%20Termodinamica.pdf

3 Calor, Trabalho e Temperatura

Temos uma ideia intuitiva sobre “temperatura” como algo associado à nossa sensação de “quente” e “frio”. Nossos sentidos podem ser enganados, e assim, utilizamos propriedades de materiais que variam de acordo com nossa ideia de quente e frio em algumas situações, tomadas como referência, como o ponto de congelamento e ebulição da água (em uma dada pressão atmosférica). Uma propriedade usada é a dilatação térmica de substâncias. Assim, construímos um termômetro, com uma certa escala em uma dada unidade de medida. O conceito de temperatura será elaborado mais adiante no curso. Sabemos que corpos em diferentes temperaturas tendem a alcançar um estado de equilíbrio onde a temperatura final é diferente das temperaturas iniciais dos dois objetos.

→ **Energia**: é uma propriedade associada à condição ou o estado em que se encontra um sistema e suas possíveis transformações, deste ou de outro sistema através de interações⁷. (A palavra ‘estado’ é usada de forma generalizada, pode ser estado de movimento, estado físico da matéria; a transformação de estado também pode ser um decaimento radioativo, transição de fases, reação química, etc.).

→ **Trabalho** (\mathcal{W}): é uma medida da energia transferida por um sistema. A transferência de energia é um processo, ao que podemos dizer que trabalho é uma espécie de **fluxo de energia**. Quando calculamos o trabalho como a variação da energia, não se pode confundir trabalho com energia. O trabalho quantifica a variação que ocorreu na energia por meio de algum processo, energia que entrou ou saiu do sistema, por isso a ideia de “fluxo de energia”.

→ **Calor** (Q): é um tipo específico de fluxo de energia que ocorre espontaneamente entre sistemas com diferença de temperatura – do sistema com maior temperatura para o de menor. Podemos dizer que é um tipo de fluxo de energia que excita os modos “ocultos”⁸ de movimento de um sistema, ou seja, aquilo que não se consegue “ver” do ponto de vista mecânico e eletromagnético. Por isso nos referimos como “energia térmica em trânsito”, ou seja, segue a ideia de “fluxo de energia”. (Deste modo não tem sentido usar a expressão “fluxo de calor”⁹).

A energia é uma função de estado, enquanto que o calor e o trabalho são processos que implicam em mudanças no estado de um sistema, não são formas de energia, são processos (fluxos). **É importante ressaltar que a energia é conservada, o calor e o trabalho não**. Portanto, ao interpretar equações, deve-se ter cuidado com o significado de cada termo, apesar de estarem conectados por um sinal de igualdade (=).

3.1 Lei Zero da Termodinâmica

As quatro leis da Termodinâmica não surgiram na ordem em que são apresentadas, a lei Zero acabou surgindo *a posteriori* em função da necessidade de se definir o equilíbrio térmico. Considerando dois objetos, A e B com temperaturas diferentes, se forem colocados em contato térmico por tempo suficiente, observa-se que ambos alcançam uma temperatura semelhante, chamada de temperatura de equilíbrio. O contato térmico pode ocorrer quando os objetos estiverem cercados por meio de paredes adiabáticas, estando ambos os objetos isolados da vizinhança, deste modo, apenas trocam energia térmica entre si.

⁷ Não é adequado definir “energia” como “a capacidade de realizar trabalho”, há energia que não pode ser convertida em trabalho útil, como veremos ao estudar máquinas térmicas.

⁸ Ref. [2] pág. 8.

⁹ Conforme ref. [3] deve-se ter cuidado com expressões do tipo: “formas de propagação do calor (condução, convecção e irradiação)” pois “trata-se o calor como uma forma de energia. Deve-se usar a denominação: formas de propagação (ou transferência) de energia térmica, ou simplesmente formas de calor”. Assim como “calor cedido ou absorvido – novamente, o que se cede ou se absorve não é o calor e sim a energia térmica”.

Se os objetos forem separados e mantidos isolados da vizinhança, a temperatura de equilíbrio permanecerá indefinidamente, pois não deve variar no tempo, isto é ilustrado na Fig. 2.

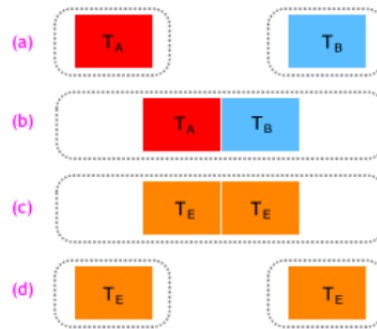


Figura 2: Objetos em contato térmico.

Se inserirmos um terceiro objeto ou sistema, C, não é evidente que os objetos estejam em equilíbrio entre si, por isso, tal observação deve resultar de experimentos. Considere o caso I da Fig. 3, onde os sistemas A e B estão isolados, mas ambos trocam energia térmica com C. Se A e B estão em equilíbrio térmico com C, ao serem isolados de C, caso II da Fig. 3, colando-se A e B em contato térmico, suas temperaturas permanecem constantes e igual à temperatura de C. Logo, A e B estão em equilíbrio térmico entre si.

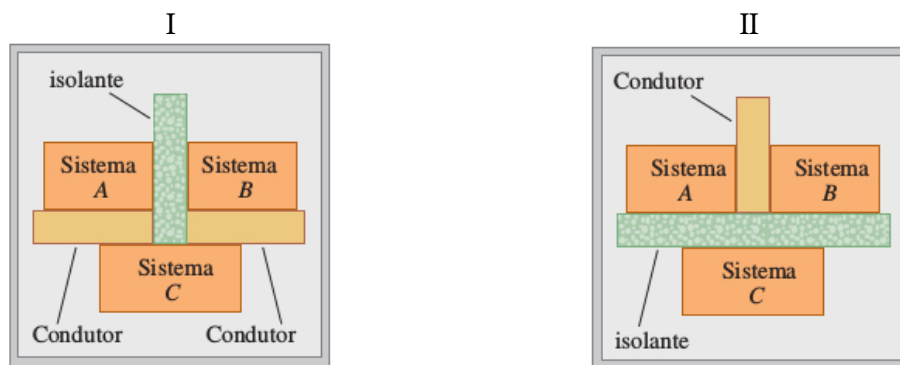


Figura 3: Sistemas isolados da vizinhança, em contato térmico entre si.

Lei Zero da Termodinâmica: Se um objeto C está em equilíbrio térmico com A e B separadamente, logo A e B estão em equilíbrio térmico entre si.

Este é um fato experimental, não é algo evidente. De maneira simplificada, se A é amigo de C, e B também é amigo de C, não significa que A seja amigo de B, eles podem não se conhecer.

“Para mostrar que este fato não decorre de nenhuma necessidade lógica, basta notar que um eletrodo de cobre em equilíbrio elétrico com uma solução diluída de ácido sulfúrico e um eletrodo de zinco em equilíbrio elétrico com a mesma solução não estão em equilíbrio elétrico entre si. Se os colocarmos em contato elétrico através de um fio de cobre, passará uma corrente elétrica de um eletrodo para o outro (pilha voltaica)” ([4] pág. 158).

Esta observação nos permite utilizar propriedades de objetos para indicar temperaturas, ou seja, nos permite usar objetos como termômetros, pois temos o seguinte:

Dois objetos em equilíbrio térmico entre si, estão na mesma temperatura.

3.2 1ª lei da Termodinâmica

Esta lei envolve a observação da variação da energia interna de um sistema em função da relação entre trabalho e calor envolvidos no processo. Está relacionada com a conservação da energia, contudo, deve-se ter cuidado na interpretação de sua relação matemática. Veremos mais à frente o contexto histórico do surgimento desta lei.

O trabalho realizado em alguns sistemas pode ser escrito em uma forma infinitesimal (com o devido cuidado na sua representação, como veremos mais tarde) como:

$$d\mathcal{W}_M = F dx \quad (\text{mecânico; } F = \text{força})$$

$$d\mathcal{W}_M = -P dV \quad (\text{mecânico; } P = \text{pressão})$$

$$d\mathcal{W}_E = \mathcal{E} dq \quad (\text{elétrico})$$

$$d\mathcal{W}_H = \mathcal{H} dM \quad (\text{magnético})$$

Vamos considerar agora dois casos para ilustrar a relação entre energia interna, calor e trabalho. Considere um recipiente com um gás, cujo volume pode variar através de um pistão:

I) Sistema com paredes adiabáticas:

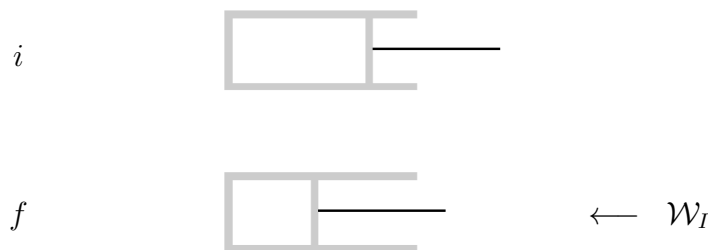


Figura 4: Sistema com paredes adiabáticas

$$\Delta U_I = U_f - U_i = \mathcal{W}_I$$

$$Q_I = 0$$

$$(\text{Trabalho adiabático} \Rightarrow \mathcal{W} = \Delta U)$$

II) Sistema com paredes adiabáticas e uma parte diatérmica:

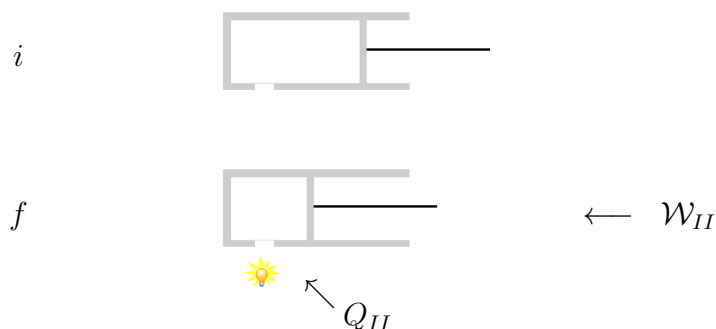


Figura 5: Sistema com paredes adiabáticas e uma parte diatérmica

$$\Delta U_{II} = U_f - U_i = Q_{II} + \mathcal{W}_{II}$$

Deste modo, podemos escrever de maneira geral:

$$\boxed{\Delta U = Q + \mathcal{W}} \quad , \quad (1)$$

que expressa matematicamente a **1ª lei da Termodinâmica**. A relação anterior não significa que a energia interna pode ser decomposta em duas partes, mas que a variação da energia interna deveu-se a dois tipos de fluxo de energia, calor e trabalho (que pode ser mecânico, elétrico, magnético, etc.).

Convenção dos sinais¹⁰ para Q e \mathcal{W} :

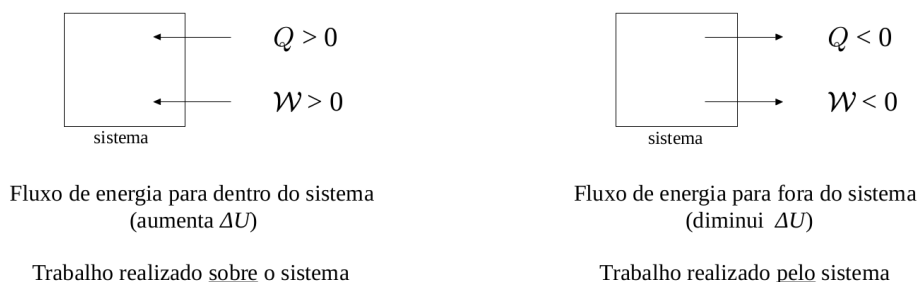


Figura 6: Sinais para Q e \mathcal{W}

Através de experimentos, verifica-se que a grandeza ΔU , independe do caminho em que o processo ocorre, já as quantidades Q e \mathcal{W} dependem do caminho adotado.

Na Fig. 7, vemos três exemplos de percursos onde podemos ir do ponto inicial i ao ponto final f pelos caminhos a , b e c . Os três caminhos têm em comum os estados inicial e final. Portanto, a energia interna tem a mesma variação. Contudo, os valores de Q e \mathcal{W} assumem intensidades diferentes em cada caminho, deste modo, não são grandezas adequadas para serem usadas como coordenadas termodinâmicas ou variáveis de estado. Fazendo uma analogia com a Mecânica, num sistema sem atrito, devemos lembrar da função energia potencial, que não depende do caminho, apenas do desnível entre dois pontos, da massa e da intensidade do campo gravitacional, possuindo uma relação com o trabalho mecânico. Apesar de independer do caminho, temos uma função de algumas propriedades envolvidas com tal sistema. Isto nos serve de exemplo para buscar algo análogo na Termodinâmica.

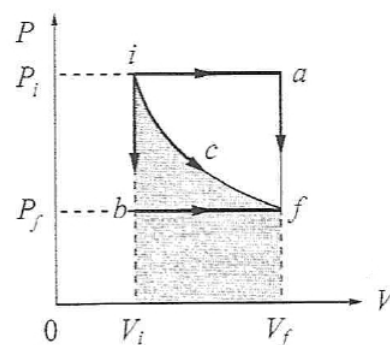


Figura 7: Diagrama PV , [4].

Assumindo que existe uma função energia interna (U), esta deve ser função de algumas propriedades termodinâmicas cujo número deve ser o mínimo necessário para caracterizar o sistema, ou seja, para definir o seu estado. Em muitos casos, o estado de um sistema pode ser determinado por três coordenadas termodinâmicas ou variáveis de estado, P , V e T . Dada uma certa equação de estado, umas das variáveis será função das outras duas. Neste caso, para muitos sistemas simples, a energia interna pode ser escrita como uma função de duas variáveis, ou seja, $U(P, V)$, $U(P, T)$ ou $U(V, T)$. Isto é proveniente de experimentos! Por exemplo, fixando P e V não se pode fixar T , este é dado pelo sistema, logo deve haver uma relação matemática entre P , V e T .

Vamos comentar sobre a 2ª lei da Termodinâmica mais adiante. A 3ª lei da Termodinâmica faz-se necessária no âmbito da Termodinâmica Estatística.

¹⁰ Pensando em termos de máquinas térmicas, o que interessa é o trabalho que sai do sistema, neste caso o trabalho é tomado como positivo e em alguns livros a 1ª lei aparece escrita na seguinte forma: $\Delta U = Q - \mathcal{W}$. Neste caso uma pequena quantidade de trabalho é expressa como $d\mathcal{W} = PdV$. Assim, quando $\Delta V > 0$ temos $\mathcal{W} > 0$. **No caso em que se adota a convenção $\Delta U = Q + \mathcal{W}$, como neste trabalho**, deve-se ter em mente que $d\mathcal{W} = -PdV$ e assim, **por consequência**, quando $\Delta V > 0$, $\mathcal{W} < 0$, ou seja, fluxo de energia deixando o sistema tem sinal negativo.

4 Mecanismos do calor

(Mecanismos de transferência da energia térmica)

Sabe-se por meio de experiências que objetos em diferentes temperaturas trocam energia térmica, que flui do corpo mais quente para o mais frio. Podemos nos perguntar: com qual taxa ocorre a transferência de energia térmica? Isto vai depender de vários fatores e de qual mecanismo ocorre tal transferência.

Podemos imaginar um processo quase estático por meio de diferenças infinitesimais de temperatura entre um objeto e o meio ao qual está em contato. Se o meio tiver extensão grande de forma que ao receber ou ceder um fluxo de energia térmica sua temperatura não mude, nem qualquer outra coordenada termodinâmica, tal meio é chamado de **reservatório térmico**. Se uma xícara com água quente for deixada em contato com a atmosfera, com o tempo sua temperatura baixa ao ceder energia térmica para a atmosfera, contudo, a temperatura da atmosfera não se altera, neste caso podemos considerar a atmosfera como um reservatório térmico. De maneira análoga o oceano pode ser um reservatório térmico, pois um cubo de gelo lançado no mesmo não altera sua temperatura, ou tal alteração é tão pequena que não pode ser detectada.

Deste modo, imagine um sistema em contato com diferentes reservatórios térmicos, um após o outro, em temperaturas infinitesimalmente diferentes, cobrindo temperaturas entre T_i e T_f . O processo infinitesimal implica em termos temperaturas uniformes em cada instante de tempo, com um fluxo de energia térmica (Q) ocorrendo de forma lenta, podendo ser calculado em termos de certas coordenadas termodinâmicas do sistema. Para tal vamos analisar os mecanismos de transferência de energia térmica em algumas situações, tais mecanismos são ilustrados na Fig. 8.

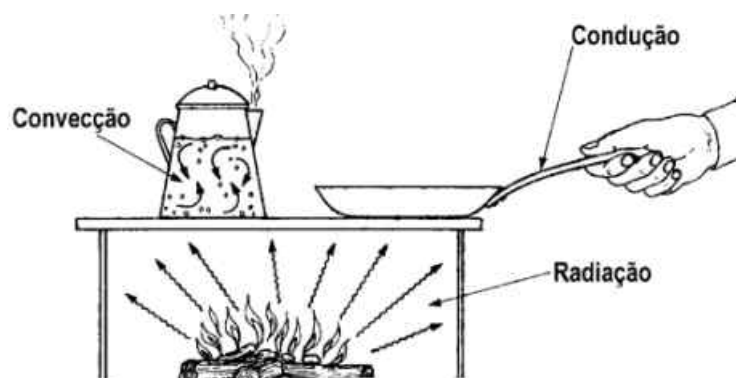


Figura 8: Mecanismos do calor

Principais características:

- **Condução:** dá-se através de um meio material sem que o mesmo se movimente, através de interações entre as partículas de um corpo, por meio de vibração na rede cristalina e também através dos elétrons de condução no caso dos metais. Ocorre entre objetos em contato físico.
- **Convecção:** ocorre através do transporte de matéria entre regiões de um fluido com diferença de temperatura (correntes de convecção).
- **Radiação:** ocorre através de ondas eletromagnéticas que não necessitam de um meio material para se propagar.

- Condução

Em sólidos a energia térmica pode fluir através de vibrações na rede e em metais ainda temos os elétrons de condução que além de serem bons condutores de eletricidade também transportam energia térmica. Assim, vemos que para o calor os elétrons de condução desempenham um papel muito mais importante do que a vibração na rede, que é um mecanismo menos eficiente.

Podemos fazer uma analogia com um circuito elétrico considerando que a corrente elétrica (i) num fio condutor de eletricidade circula em função de uma diferença de potencial (ΔV) entre suas extremidades, assim:

$$\Delta V = R \cdot i \quad , \quad (2)$$

sendo R a resistência elétrica do fio, que é dada em função das características do material, como resistividade elétrica (ρ), área da secção reta (A) e comprimento (l):

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad . \quad (3)$$

O fluxo de cargas elétricas, isto é, a corrente elétrica pode ser obtida a partir de (2):

$$i = \frac{\Delta V}{R} = \frac{A}{\rho l} \Delta V = \sigma \frac{A}{l} \Delta V \quad , \quad (4)$$

e o inverso da resistividade elétrica é chamado de condutividade elétrica σ . Lembrando que $i = q/\Delta t$, onde q é a carga elétrica. De forma análoga, para o calor (fluxo de energia térmica) temos uma diferença de temperatura (ΔT) entre dois sistemas ou entre um sistema e sua vizinhança, um meio por onde a energia térmica é conduzida, o qual possui uma certa resistência (ou condutividade) térmica.

Imagine uma janela que separa o interior de um quarto com temperatura T_Q , do meio externo com temperatura menor, T_F , com $\Delta T = T_Q - T_F$. A janela possui uma área A e o vidro uma espessura l . Neste caso, como em (2) podemos escrever:

$$\Delta T = R_T \cdot I \quad , \quad (5)$$

onde R_T é a resistência térmica e I representa uma corrente térmica. Deste modo:

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{\Delta T}{R_T} = k \frac{A}{l} \Delta T \quad , \quad (6)$$

sendo k um parâmetro chamado de condutividade térmica, e a resistência térmica é dada por:

$$R_T = \frac{l}{k A} \quad . \quad (7)$$

No caso de uma corrente elétrica, o sentido convencional, por razões históricas, é oposto ao sentido de circulação dos elétrons. Para uma “corrente térmica” a energia térmica flui da região de maior temperatura para a região de menor temperatura, e no caso infinitesimal, escrevemos:

$$\frac{dQ}{dt} = -k A \frac{dT}{dx} \quad , \quad (8)$$

onde o termo dT/dx é o gradiente de temperatura (em 1D), e o sinal negativo é necessário pois o gradiente nos retorna a direção de crescimento de uma grandeza e o fluxo de energia térmica segue no sentido inverso, da região de maior temperatura para a de menor. Esta é a **lei de Fourier** (1822).

Um material mau condutor de calor é um bom isolante térmico (tem um valor baixo de k), e um material que transfere facilmente a energia térmica é um bom condutor de calor, com um valor elevado para k . Podemos ter em mente que um parâmetro pode na verdade apresentar variações em seu valor, dependendo de características do material e da faixa de temperatura estudada.

Assim como em associações de resistores, também podemos fazer associações de materiais condutores térmicos, em série e paralelo, modelando perdas de energia térmica em uma residência, por exemplo, através das paredes, vidros das janelas, madeira das portas, etc.

Através de um estudo empírico Gustav Wiedemann e Rudolph Franz determinaram que a razão entre a condutividade térmica k e a condutividade elétrica σ era proporcional à temperatura, conhecida por **lei de Wiedemann-Franz** (1853):

$$\frac{k}{\sigma} \propto T \quad , \quad (9)$$

ou:

$$\frac{k}{\sigma} = LT \quad . \quad (10)$$

Em 1872 Ludvig Lorenz obteve a constante de proporcionalidade, conhecida como número de Lorenz:

$$L = \frac{k}{\sigma T} = 2,23 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2 \quad , \quad (11)$$

contudo, posteriormente verificou-se que o valor de L na verdade varia ligeiramente em determinadas temperaturas e para diferentes metais. Esta relação entre as condutividades térmica e elétrica deve-se basicamente aos elétrons de condução.

Com o advento da Mecânica Quântica foi possível compreender adequadamente a estrutura atômica, o comportamento coletivo de átomos em redes cristalinas, os elétrons de condução, a interação de elétrons e fônons, suas implicações nas condutividades térmica e elétrica, os valores observados para o número de Lorenz, etc.

– Convecção

Neste caso a transferência de energia térmica ocorre por meio do deslocamento de massas de fluido, e dependendo do processo que levou a tal deslocamento, podemos caracterizar como:

→ **Convecção natural**: ocorre em função de uma diferença na densidade causada por diferença de temperatura, que leva ao movimento do fluido (uma vez que se encontra em um campo gravitacional).

→ **Convecção forçada**: um fluido desloca-se ao ser impulsionado por um meio externo, como um ventilador ou por meio de bombeamento, por exemplo. Um equipamento vendido em algumas lojas para resfriar latas de bebidas utiliza o mecanismo de convecção forçada. No corpo humano o sangue bombeado pelo coração além de distribuir nutrientes também colabora para deixar a temperatura corporal quase uniforme.

Dependendo do caso pode ocorrer uma mistura destes dois tipos de mecanismos, tornando ainda mais difícil a descrição matemática do processo.

A formulação básica para a convecção é a **lei do resfriamento de Newton** (1701):

$$\frac{dQ}{dt} = h A \Delta T \quad , \quad (12)$$

onde h deve ser determinado, é o coeficiente de convecção, que basicamente depende das propriedades do fluido e das propriedades da superfície em contato com o mesmo. O termo ΔT neste caso é dado por $(T_s - T_\infty)$, onde T_s é a temperatura da superfície aquecida, T_∞ é a temperatura do fluido ao longe (longe da superfície de contato), e A é a área de troca, a área de contato do fluido com a superfície.

Como na convecção ocorre o deslocamento de massas de fluido, o tipo de regime de escoamento deve ser levado em conta, além da viscosidade do fluido, da geometria do sistema, tal que para o cálculo de transporte envolvido o tratamento matemático torna-se um tanto complexo. No caso de convecção forçada, o regime de escoamento laminar ou turbulento é dado pelo número de Reynolds (Re), também deve-se levar em conta o número de Prandtl (Pr) e ainda o número de Nusselt (Nu). Para a convecção natural, temos o número de Grashof (Gr) que desempenha papel semelhante ao número de Reynolds na convecção forçada. Para mais detalhes consultar a referência [5].

– Radiação

Neste processo ocorre troca de energia entre sistemas ou entre um sistema e o ambiente através de ondas eletromagnéticas, ou radiação térmica, onde não é necessário um meio material para a propagação das ondas.

A **taxa de emissão** (I_{rad}) de energia por parte de um objeto depende de sua temperatura T , da área A de sua superfície e de suas propriedades indicadas pela emissividade ε (um número entre 0 e 1):

$$I_{\text{rad}} = \frac{dQ}{dt} = \varepsilon \sigma A T^4 \quad , \quad (13)$$

onde $\sigma = 5,6704 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ é a constante de Stefan-Boltzmann¹¹.

Para o caso ideal de um corpo cuja superfície tem emissividade máxima ($\varepsilon = 1$), este é chamado de **corpo negro**, ou radiador de corpo negro, que representa um caso limite, importante em determinados estudos, será visto, por exemplo, nas aulas de introdução à Mecânica Quântica.

A **taxa de absorção** (I_{abs}) de energia térmica do ambiente, que está na temperatura absoluta T_{amb} , é dada por:

$$I_{\text{abs}} = \frac{dQ}{dt} = \varepsilon \sigma A T_{\text{amb}}^4 \quad , \quad (14)$$

Neste caso, um objeto irradia energia térmica para o ambiente ao mesmo tempo em que absorve, portanto, a **taxa líquida** de troca de energia térmica com o ambiente é:

$$I_{\text{liq}} = I_{\text{abs}} - I_{\text{rad}} = \varepsilon \sigma A (T_{\text{amb}}^4 - T^4) \quad , \quad (15)$$

onde I_{liq} será positiva se $T_{\text{amb}} > T$ (o corpo absorve mais energia do que emite) e I_{liq} será negativa se $T_{\text{amb}} < T$ (o corpo emite mais energia do que absorve). Um corpo que é um bom emissor, também deve ser um bom absorvedor de radiação térmica.

Se o corpo absorve mais energia do que emite, sua temperatura tende a subir a fim de estar em equilíbrio térmico com o ambiente. No caso do corpo emitir mais energia do que absorver, sua temperatura tende a diminuir até estar em equilíbrio térmico com o ambiente. Em ambos os casos, ao atingir o equilíbrio térmico a taxa de absorção e a taxa de emissão se igualam, neste caso um equilíbrio dinâmico é atingido.

→ **Aplicação:** garrafa térmica, inventada por James Dewar (1842–1923), em tal recipiente procura-se minimizar as trocas de energia térmica por condução, convecção e radiação, mantendo o conteúdo aquecido ou resfriado por um longo período de tempo.

¹¹ Josef Stefan (1879) que estudou experimentalmente a emissão de radiação térmica obtendo a lei da quarta potência da temperatura absoluta, e Ludwig Boltzmann (1884) que obteve a expressão através de considerações teóricas.

5 Diagramas de fases e características gerais de algumas substâncias

É comum a expressão “estado físico da matéria” e a pergunta “em que estado encontra-se a matéria?” Em Termodinâmica nos referimos constantemente ao estado de um sistema, e neste caso não se deve confundir com a condição física em que se encontra a matéria, para tal vamos nos referir à **fase** em que se encontra a matéria. Por exemplo, quando ocorrer uma transição de sólido para líquido, dizemos que ocorreu uma *mudança de fases*, ou, uma *transição de fases*. Como visto na Introdução:

- **Estado**: condição em que se encontra um sistema, do ponto de vista macroscópico, descrita por suas variáveis ou propriedades termodinâmicas.

Reservando deste modo a palavra “estado”, ao fazer-se referência ao estado de um sistema isto implica em apreciar os valores em que se encontram as variáveis termodinâmicas do referido sistema (P , V e T , por exemplo), e assim, quando ocorrer uma “mudança de estado” significa que ocorreu alguma alteração nos valores das variáveis termodinâmicas do sistema.

Através de experimentos determina-se o número mínimo de coordenadas ou variáveis termodinâmicas necessário para uma descrição macroscópica de um sistema. Estando o sistema em equilíbrio¹² os valores de suas variáveis permanecem constantes no tempo, e aquele conjunto de variáveis com determinados valores definem um estado do sistema. Qualquer alteração nestas variáveis implica em uma mudança de estado.

Para o caso de um sistema fora do equilíbrio, é possível dividir o sistema em vários subsistemas com pequenos elementos de massa, deste modo é possível “encontrar coordenadas termodinâmicas em função das quais resulte uma descrição macroscópica aproximada de cada elemento de massa” ([1] pág. 26).

O número de variáveis termodinâmicas depende do tipo de sistema estudado, quanto mais simples, menos variáveis serão necessárias. Podemos classificar alguns sistemas termodinâmicos como:

Substância pura: sistema constituído por apenas um componente químico, em equilíbrio e estando em uma fase (sólida, líquida ou gasosa) ou uma mistura de duas ou três fases. Neste caso, apenas um conjunto de variáveis deve ser usado.

Mistura homogênea: sistema constituído por mais de um componente químico na mesma fase, como por exemplo uma mistura de gases, inertes ou ativos, mistura de líquidos ou ainda uma solução (ex.: água + sal). Neste tipo de mistura, não é possível identificar as substâncias misturadas, por isso também é chamada de mistura monofásica (apenas uma fase). Nesse caso, cada tipo de substância terá o seu conjunto de variáveis termodinâmicas.

Mistura heterogênea: sistema constituído por mais de um componente químico em diferentes fases (polifásico), como por exemplo uma mistura de gases distintos em contato com uma mistura de líquidos. Neste tipo de mistura, as diferentes substâncias podem ser identificadas, e também, cada tipo de substância terá o seu conjunto de variáveis termodinâmicas.

Através da experiência sabe-se que as variáveis termodinâmicas não são independentes entre si, portanto, deve haver uma relação funcional entre elas, e tal relação recebe o nome de **equação de estado** (EoS). As equações de estado servem para descrever o sistema em suas diferentes fases (ou ainda prever o comportamento do sistema diante de mudanças nas variáveis termodinâmicas). Uma equação de estado possui abrangência limitada, podendo inclusive descrever apenas uma fase. Os estados de equilíbrio são representados por diagramas que apresentam as relações entre variáveis termodinâmicas e as possíveis diferentes fases do sistema. A forma do diagrama depende do tipo de sistema termodinâmico estudado.

¹² Quando não indicarmos um tipo específico de equilíbrio, estaremos nos referindo ao equilíbrio termodinâmico.

- Diagrama PV (ou $P \times V$) para uma substância pura

(escrever texto sobre cada figura)

- Gás ideal (sem transição de fases, apenas fase gasosa)

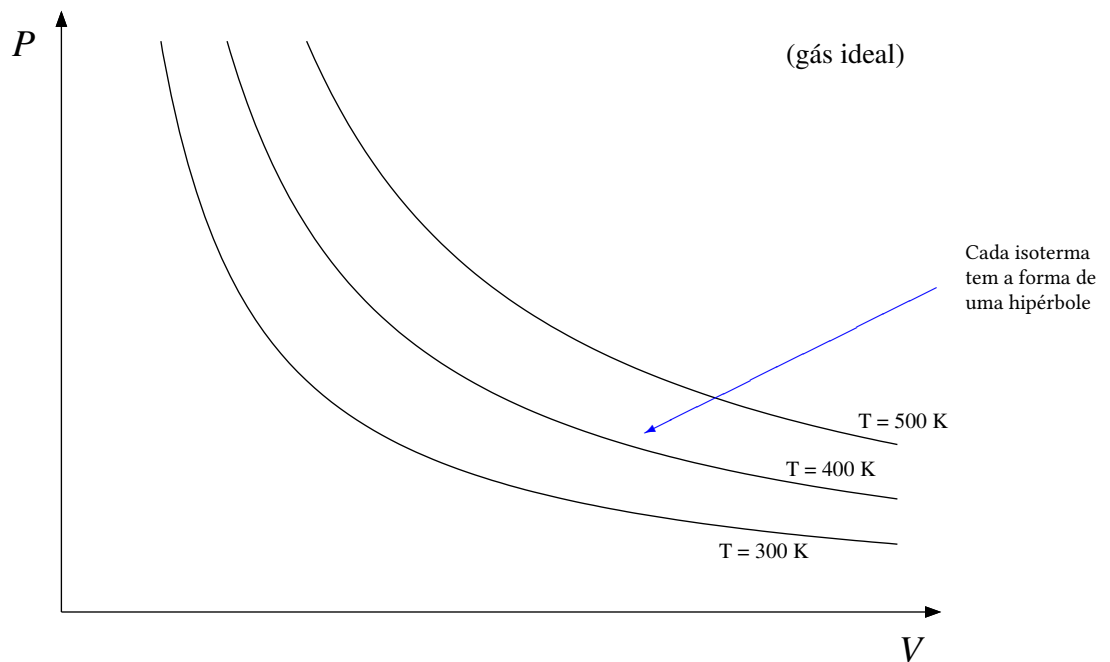


Figura 9: Diagrama $P \times V$ para um gás ideal.

- Gás real (com transição de fases)

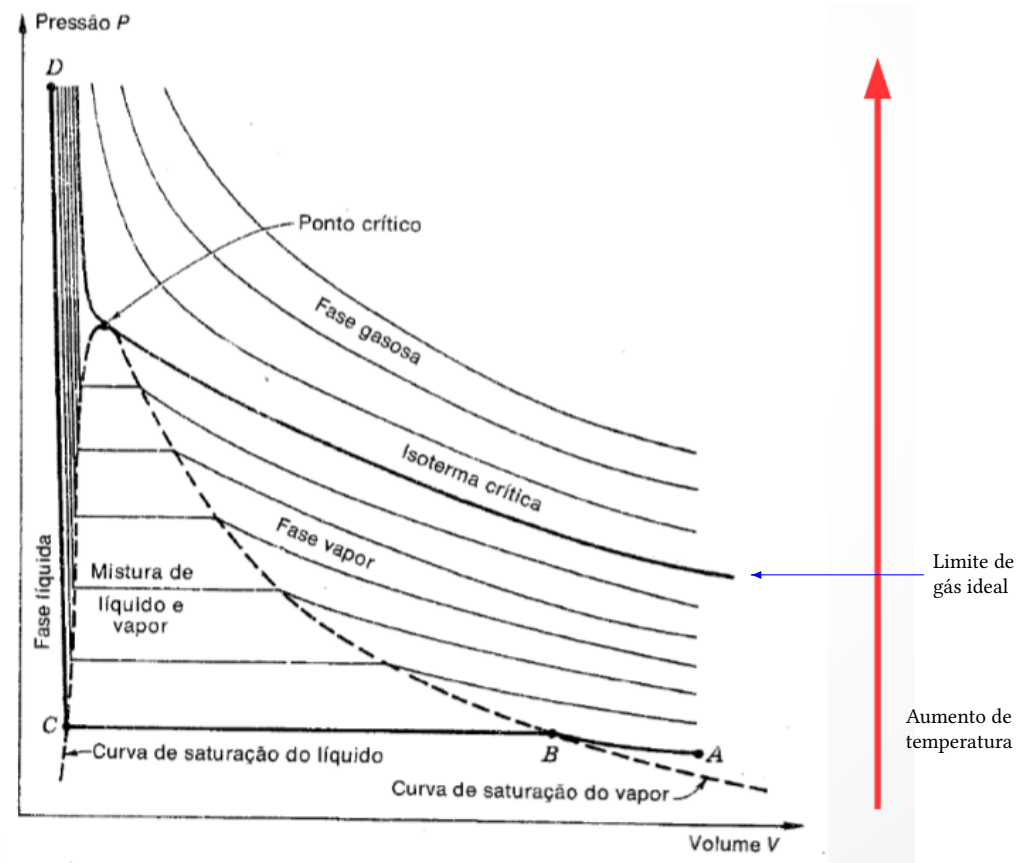


Figura 10: Diagrama $P \times V$ para uma substância pura, [1].

- Diagrama *PT* de uma substância pura

- O diagrama *PT* indica as fases de equilíbrio do sistema.
- A inclinação da linha de fusão (*melting*) em geral é positiva.
- A inclinação da linha de fusão pode ser **negativa** (**dilatação anômala**).
- As linhas de sublimação e vaporização têm inclinação positiva.
- Quando **três fases** se encontram, temos o chamado **ponto triplo**.

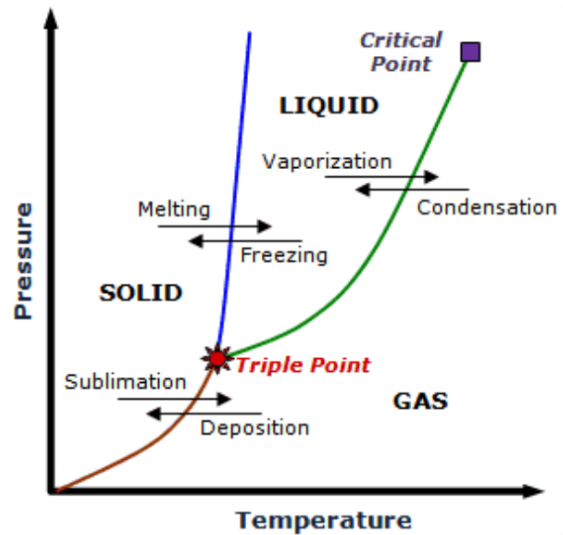


Figura 11: Diagrama de fases.

- Diagrama *PVT* de uma substância pura

(Gás ideal)

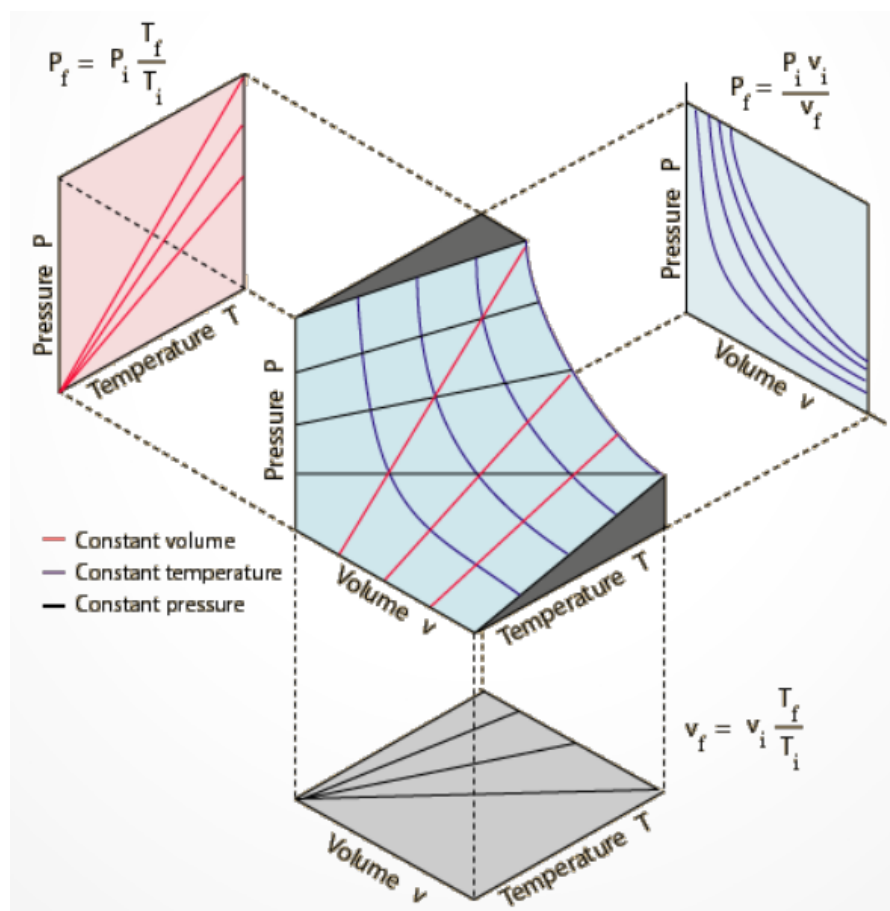


Figura 12: Diagrama *PVT* e suas projeções. [fonte]

- Diagrama *PVT* de uma substância pura

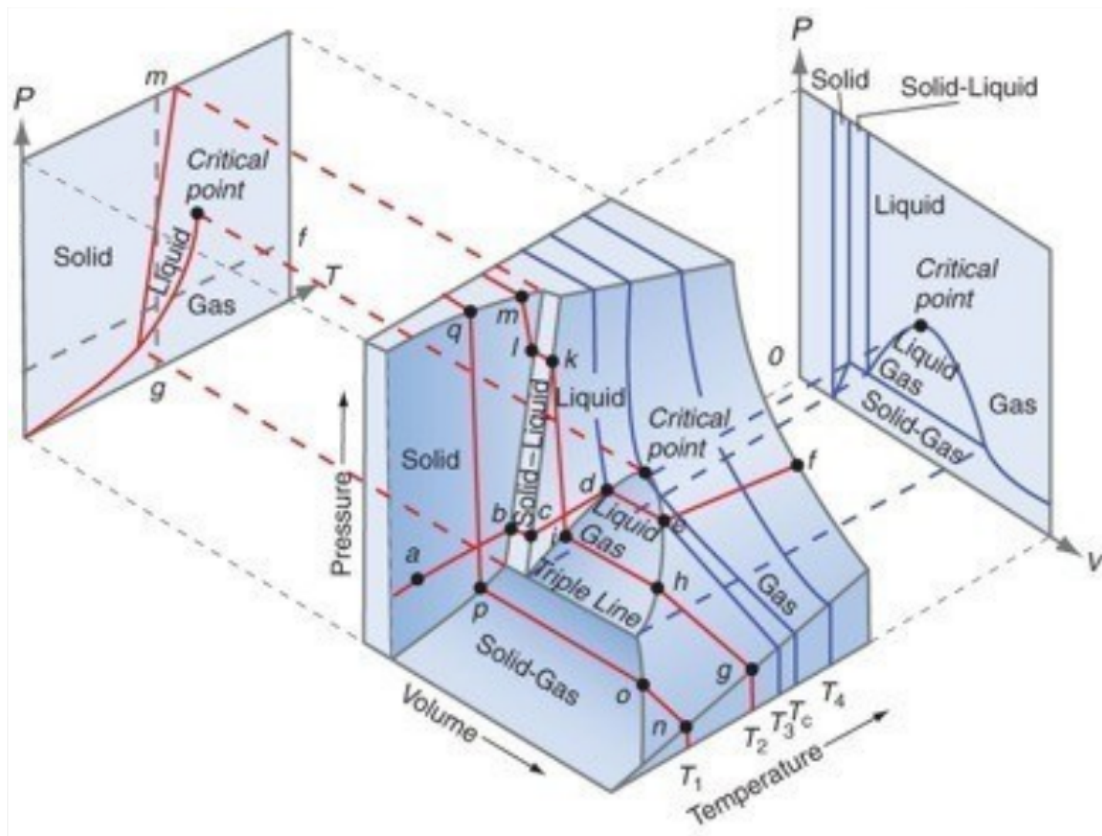
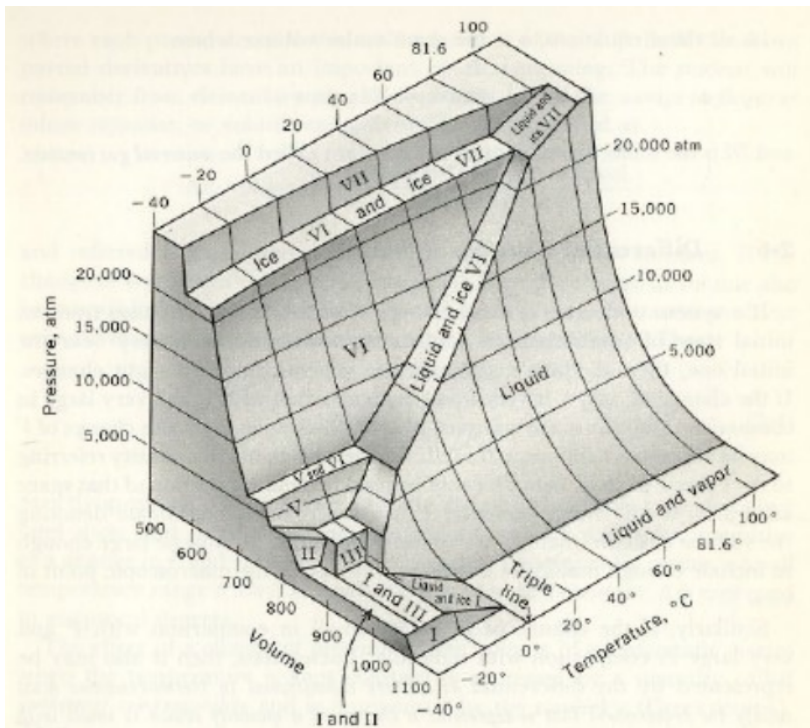


Figura 13: Diagrama de fases e suas projeções. [fonte]



Pontos triplos da água (1960)

Gelo I + líquida + vapor
0.01 °C 0.006 atm

Gelo I + líquida + Gelo III
-22 °C 2099 atm

Gelo I + Gelo II + Gelo III
-35 °C 2130 atm

Figura 14: Diagrama *PVT* para a água. [fonte]

- Diagrama PT para a água

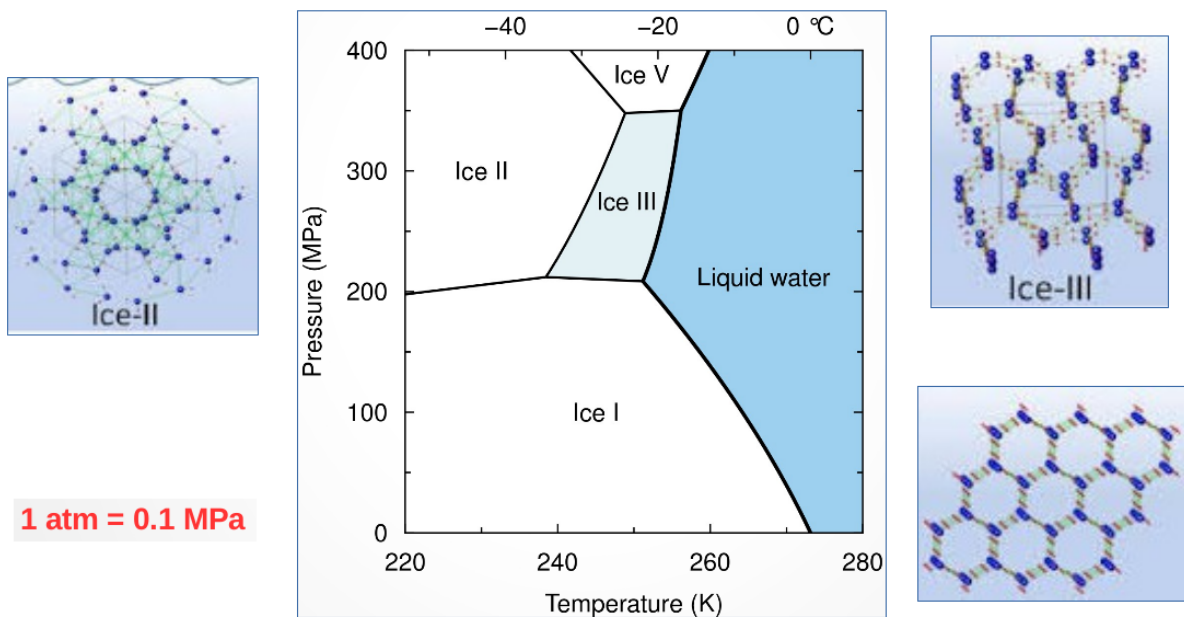


Figura 15: Diagrama PT para a água. [fonte]

Extra: Distribuição de Fermi-Dirac e Bose-Einstein

(Mecânica Estatística: gases quânticos)

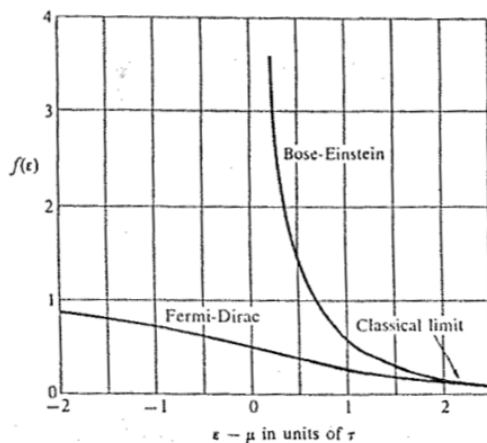


Figure 6.6 Comparison of Bose-Einstein and Fermi-Dirac distribution functions. The classical regime is attained for $(\epsilon - \mu) \gg \tau$, where the two distributions become nearly identical. We shall see in Chapter 7 that in the degenerate regime at low temperature the chemical potential μ for a FD distribution is positive, and changes to negative at high temperature.

([7] pág. 159)

Os estados do sistema num diagrama estão ligados por processos termodinâmicos. O processo deve ser lento o suficiente para permitir que o sistema evolua através de uma sucessão de estados de equilíbrio. A forma matemática de representar este processo deve ser do tipo **infinitesimal**.

Qualquer variação infinitesimal de uma grandeza termodinâmica deve satisfazer a exigência de que ela representa uma mudança pequena na grandeza do ponto de vista macroscópico, ao mesmo tempo tal mudança deve ser grande em comparação com o efeito produzido pelo comportamento de algumas moléculas.(→ O infinitesimal matemático não pode “ver” o micro, pois ainda deve ser macro).

→ Este é o chamado processo **quase estático**.

Por isso estudaremos mudanças de estado realizando cálculos envolvendo diferenciais de grandezas.

6 Funções de várias variáveis e derivadas parciais

Vamos relembrar algumas questões envolvendo variações e diferenciais de funções de uma e duas variáveis. Para função de uma variável temos o movimento retilíneo uniforme (MRU), com um exemplo de gráfico mostrado na figura 16. A inclinação da curva é constante por tratar-se de uma reta, e neste caso representa a velocidade:

$$v = \frac{ds}{dt} .$$

► Para ir de 1 → 2, um certo Δs é percorrido num certo Δt tal que podemos escrever:

$$\Delta s = v \Delta t ,$$

então:

$$\Delta s = \left(\frac{ds}{dt} \right) \Delta t , \quad \text{ou} \quad ds = \left(\frac{ds}{dt} \right) dt ,$$

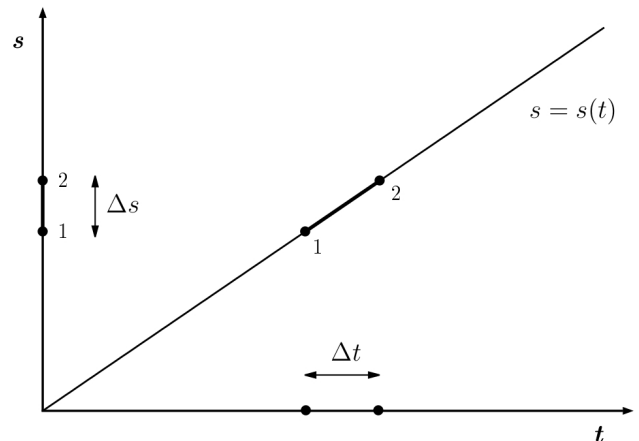


Figura 16: Exemplo de função de uma variável.

onde neste caso o termo (ds/dt) é uma constante, contudo, de maneira geral pode ser uma função e variar de ponto a ponto. No caso do MRU este termo fisicamente representa a velocidade escalar do móvel, ou melhor, sua rapidez, que é constante e está inserida na função horária $s = s(t)$.

No caso de uma função de duas variáveis, imagine uma superfície qualquer descrita pela função $z = z(x, y)$, ou mudando as variáveis, uma função do tipo $V = V(P, T)$, como ilustrada na figura 17. A superfície tem **inclinação** diferente em diferentes direções, variando de ponto a ponto, portanto é uma **função**. Podemos percorrer um caminho ao longo da superfície mantendo uma variável constante e variando a outra, por isso temos derivadas parciais em relação a uma dada variável, estando a(s) outra(s) constante(s).

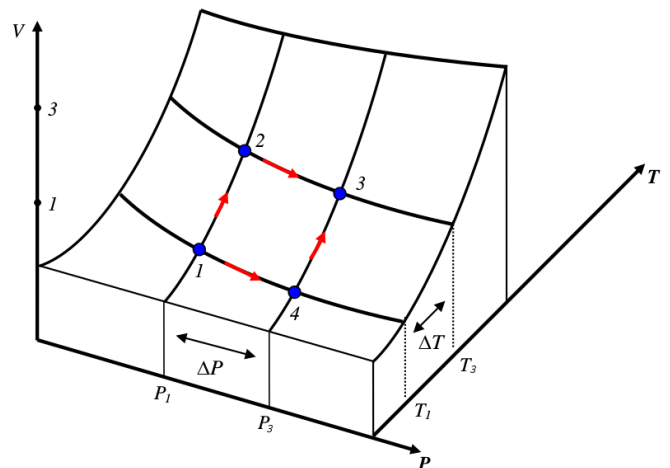


Figura 17: Exemplo de função de duas variáveis.

► Para ir de 1 → 3 podemos obter a variação no volume, ΔV , por dois caminhos diferentes:

- 1 → 2 → 3:

$$\Delta V_{123} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_3} \Delta P , \quad (16)$$

- 1 → 4 → 3:

$$\Delta V_{143} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_3} \Delta T . \quad (17)$$

De forma geral podemos escrever:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T , \quad (18)$$

e no caso diferencial:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad . \quad (19)$$

Seguindo pelos caminhos $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ou $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3$, a variação do volume não deve depender do caminho, logo:

$$\Delta V_{123} = \Delta V_{143} \quad , \quad (20)$$

então:

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_3} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} \right] \Delta T = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_3} - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} \right] \Delta P \quad , \quad (21)$$

ou ainda:

$$\frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_3} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} \right]}{\Delta P} = \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_3} - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} \right]}{\Delta T} \quad , \quad (22)$$

tomando o limite para pequenas variações, isto é, fazendo $\Delta P \rightarrow 0$ e $\Delta T \rightarrow 0$, a eq. (20) torna-se $dV_{123} = dV_{143}$, e usando a definição de derivada, vemos que a eq. (22) decorre em:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad , \quad (23)$$

ou seja, obtemos a segunda derivada em ambos os membros e o sinal de igualdade indica que o resultado independe da ordem em que ocorre a derivação. A eq. (23) pode ser escrita como:

$$\boxed{\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}} \quad . \quad (24)$$

A independência no caminho também pode ser evidenciada através de um processo cíclico, olhando novamente a figura 17 e percorrendo o caminho $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$, obtemos:

$$\oint dV = 0 \quad . \quad (25)$$

Observando a figura 7 vemos que o trabalho depende do caminho, por exemplo, percorrendo o percurso $i \rightarrow b \rightarrow f$ obtemos um determinado valor, que é diferente se o caminho escolhido for $i \rightarrow c \rightarrow f$ e assim por diante. No caso de um processo cíclico, temos que:

$$\oint dW \neq 0 \quad . \quad (26)$$

Por (25) e (26) podemos perceber a diferença entre uma diferencial “exata” de uma diferencial “ine-xata”, assunto que trataremos na seção 9.

Grandezas usadas para caracterizar um sistema termodinâmico devem ser bem definidas e não devem depender do caminho. Neste caso temos funções de estado e funções de processo, onde as funções de estado servem para caracterizar o sistema e as funções de processo dependem do caminho, fornecendo valores para cada tipo de processo pelo qual passa o sistema.

7 Funções de estado, mudanças de estado diferencial e identidades termodinâmicas

É possível imaginar uma relação entre as variáveis termodinâmicas como representando uma superfície num certo espaço de variáveis. Por exemplo, dada a descrição matemática de uma superfície esférica em 3D:

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \quad , \quad (27)$$

onde R representa o raio, podemos reescrever a equação como:

$$x^2 + y^2 + z^2 - R^2 = 0 \quad , \quad (28)$$

ou de maneira geral na forma de uma função:

$$f(x, y, z) = 0 \quad . \quad (29)$$

Assim, podemos proceder de forma análoga com as coordenadas termodinâmicas, representando uma relação entre as mesmas em uma superfície num dado espaço de variáveis:

$$f(P, V, T) = 0 \quad . \quad (30)$$

A energia que nos interessa é a energia interna (U) do sistema, que é uma função de estado. Como vimos, podemos descrever a energia em termos de variáveis termodinâmicas como uma função de várias variáveis. Neste caso devemos empregar aquilo que estudamos no cálculo de funções de várias variáveis.

Seja uma função diferenciável $f = f(x, y)$, com $x = F(r, s)$ e $y = G(r, s)$, pela regra da cadeia, temos que:

$$\frac{\partial f}{\partial r} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right)_s + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial r} \right)_s \quad , \quad (31)$$

$$\frac{\partial f}{\partial s} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial s} \right)_r + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s} \right)_r \quad . \quad (32)$$

Seja uma função $h = h(x, y)$, sendo x e y diferenciáveis por uma única variável t , então h é função de t , e a **derivada total** da função h com respeito a t é dada por:

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_y \left(\frac{dx}{dt} \right) + \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)_x \left(\frac{dy}{dt} \right) \quad . \quad (33)$$

Dada uma função $w = w(x, y)$, então a **diferencial total** de w é dada por:

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x dy \quad , \quad (34)$$

além disso:

$$\Delta w = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \Delta y \quad . \quad (35)$$

Com isto em mente, podemos imaginar relações entre as funções de estado e as variáveis de estado, explorar variações infinitesimais, e assim por diante.

Nas aulas de Física Básica ou Física Geral ao entrarmos em contato com fenômenos térmicos aprendemos sobre expansão linear, superficial e volumétrica. Para os sistemas com um comprimento L ou um volume V , temos que:

$$\Delta L = \alpha L \Delta T \quad , \quad (36)$$

e

$$\Delta V = \beta V \Delta T \quad , \quad (37)$$

onde podemos escrever (37) como:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad . \quad (38)$$

Se tomarmos uma pequena variação no volume (do ponto de vista macroscópico), com relação a uma pequena variação na temperatura, e isto ocorrendo com pressão constante, por exemplo, na pressão atmosférica, a eq. (38) pode ser escrita como:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad , \quad (39)$$

onde β é o **coeficiente de dilatação volumétrica**. Como podemos ver, β é função de T e P , para um dado V . Experimentalmente sabe-se que o valor de β varia pouco em determinadas faixas de T e ainda menos com certas variações de P . Em um certo intervalo de T , podemos tomar tal coeficiente como sendo constante. Se considerarmos um caso onde o volume varia com a pressão, sendo mantida a temperatura constante, então temos o **coeficiente de compressibilidade isotérmica**¹³:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad , \quad (40)$$

onde o sinal de menos é usado para deixar o coeficiente positivo, um aumento na pressão implica na diminuição do volume. (A compressibilidade, ou módulo de compressibilidade é dada por $K = 1/\kappa_T$).

Voltando para a eq. (29), se escrevermos x como função de y e z , e usando (34) temos que:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad . \quad (41)$$

Se escrevermos y como função de x e z , então temos:

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \quad , \quad (42)$$

onde podemos agora substituir (42) em (41), obtendo:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad , \quad (43)$$

tal que:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz \quad . \quad (44)$$

¹³ Ainda há o coeficiente de compressibilidade adiabática (isentrópica) κ_S , onde a entropia é mantida constante.

Se x e z forem escolhidos como coordenadas independentes, e se $dz = 0$ e $dx \neq 0$, então a partir da eq (44) temos que:

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1} \quad , \quad (45)$$

ou ainda:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z} \quad . \quad (46)$$

Agora, se tomarmos $dz \neq 0$ e $dx = 0$, então a partir de (44) temos que:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \quad , \quad (47)$$

assim:

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \quad . \quad (48)$$

Se em lugar de (29) tomarmos (30), ou seja, fazendo $x = P$, $y = V$ e $z = T$, então a partir da eq. (48) temos que:

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad , \quad (49)$$

de modo que através de (39) e (40) podemos identificar:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa_T} \quad , \quad (50)$$

que pode ser escrita em termos de grandezas físicas, ou seja, quantidades mensuráveis. Tomando a pressão como função do volume e da temperatura, $P = P(V, T)$, podemos escrever uma variação infinitesimal na pressão, como em (34), representando um processo quase estático:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad , \quad (51)$$

tal que:

$$dP = \frac{\beta}{\kappa_T} dT - \frac{1}{\kappa_T V} dV \quad , \quad (52)$$

o que nos leva a dois casos:

i) mantendo V constante ($dV = 0$):

$$dP = \frac{\beta}{\kappa_T} dT \quad . \quad (53)$$

ii) mantendo T constante ($dT = 0$):

$$dP = -\frac{1}{\kappa_T V} dV \quad . \quad (54)$$

Para o caso **i)** vemos que aparecem os coeficientes que podem ser considerados constantes em certos intervalos. A integração resulta em:

$$P_f - P_i = \frac{\beta}{\kappa_T}(T_f - T_i) \quad . \quad (55)$$

Exemplo: Uma massa de mercúrio está em temperatura de 0°C e pressão de 1 atm. Se a temperatura for elevada para 10°C e o volume for mantido o mesmo, qual deve ser a pressão final? Os parâmetros β e κ_T são praticamente constantes no intervalo entre 0°C e 10°C , seus valores são: $\beta = 181 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $\kappa_T = 3,87 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ([1], pág. 38). Neste caso:

$$P_f - P_i = \frac{181 \times 10^{-6}}{3,87 \times 10^{-6}}(10) \quad ,$$

$$P_f = \frac{181 \times 10^{-6}}{3,87 \times 10^{-6}}(10) + 1 \quad ,$$

$$P_f = 469 \text{ atm} \quad .$$

O caso **ii)** envolve uma variação no volume com temperatura constante, logo implica na realização de trabalho em um processo isotérmico.

Exemplo: Uma massa m de 10 g de cobre é mantida em temperatura constante de 0°C enquanto a pressão (manométrica) varia de zero até 1000 atm. Qual o trabalho envolvido neste processo? ([1], pág. 55). Neste caso:

$$\mathcal{W} = - \int P dV \quad ,$$

A partir de (54) podemos escrever:

$$dV = -\kappa_T V dP \quad ,$$

assim:

$$\mathcal{W} = \int_{P_i}^{P_f} \kappa_T V P dP \quad .$$

resultando em:

$$\mathcal{W} = \frac{\kappa_T V}{2} (P_f^2 - P_i^2) \quad .$$

Como $\rho = m/V$, então:

$$\mathcal{W} = \frac{\kappa_T m}{2\rho} (P_f^2 - P_i^2) \quad .$$

Tomando os valores para as grandezas $\rho = 8,93 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\kappa_T = 0,725 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$, além de $m = 0,01 \text{ kg}$, $P_i = 0$ e $P_f = 1000 \text{ atm}$, então:

$$\mathcal{W} = 0,406 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 = 0,406 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{L} \quad .$$

Considerando que $1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 101,3 \text{ J}$, então:

$$\boxed{\mathcal{W} = 0,0411 \text{ J}} \quad .$$

O resultado do exemplo anterior indica que ao realizarmos um trabalho sobre um recipiente contendo um gás, o trabalho sobre o material do recipiente pode normalmente ser desprezado.

Exercício: faça para $V = V(P, T)$ o mesmo efetuado para $P = P(V, T)$ em (51).

- Aplicação para um fio esticado

Vamos ver uma aplicação em outro tipo de sistema simples, um fio esticado, onde podemos desprezar as variações de volume sendo a pressão a que está sujeito o fio a pressão atmosférica, isto é, uma pressão constante de 1 atm.

Podemos então considerar como um sistema fechado, ou até mesmo isolado, pois temos pressão e volume constantes, podendo ainda ter a temperatura constante. Assim, uma função das variáveis termodinâmicas, $f = (P, V, T)$, para o caso de um fio esticado pode ser escrita em termos de $f = (\mathcal{F}, L, T)$, onde \mathcal{F} é a tração ou tensão (em newtons [N]) e L o comprimento (em metros [m]). Considerando T constante, dentro do limite elástico temos a lei de Hooke $F = -k\Delta x$, deste modo a tração ou tensão no fio é dada por:

$$\mathcal{F} = \text{cte} \cdot \Delta L \quad . \quad (56)$$

Para determinarmos uma equação de estado para o comprimento do fio, isto é, $L = L(\mathcal{F}, T)$, podemos fazer para L algo análogo ao procedimento efetuado em (51), assim:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}} \right)_T d\mathcal{F} \quad , \quad (57)$$

onde as derivadas parciais são funções de T e \mathcal{F} . Assim como em (39) e (40) podemos perceber que as derivadas parciais em (57) também estão relacionadas com grandezas físicas, deste modo através de (36) temos que o coeficiente de dilatação linear é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} \quad . \quad (58)$$

que pode ser considerado constante num certo intervalo de temperaturas, e usando o módulo de Young (isotérmico):

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_T \quad , \quad (59)$$

sendo A a seção reta do fio, (57) torna-se:

$$\boxed{dL = \alpha L dT + \frac{L}{YA} d\mathcal{F}} \quad , \quad (60)$$

ou:

$$\frac{dL}{L} = \alpha dT + \frac{1}{YA} d\mathcal{F} \quad , \quad (61)$$

integrando:

$$\int \frac{dL}{L} = \int \alpha dT + \int \frac{1}{YA} d\mathcal{F} \quad , \quad (62)$$

obtemos:

$$\ln \left(\frac{L}{L_0} \right) = \alpha \Delta T + B \Delta \mathcal{F} \quad , \quad (63)$$

onde $B = 1/YA$. Caso $\Delta \mathcal{F} = 0$ (ou ainda $d\mathcal{F} = 0$), a eq. (63) resulta em:

$$L = L_0 e^{\alpha \Delta T} \quad . \quad (64)$$

Usando a expansão em série de Taylor para a função exponencial:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad , \quad (65)$$

e considerando valores pequenos de x , isto é, $x \ll 1$, podemos tomar os dois primeiros termos da expansão, assim a eq. (64) torna-se:

$$L = L_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad , \quad (66)$$

ou ainda:

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \quad . \quad (67)$$

Deste modo, vemos que a relação anterior é válida dentro de certas condições, ou seja, dentro de uma faixa de valores de temperatura e também em tal intervalo α deve ser constante ou aproximadamente constante. Para aplicações em outros sistemas, veja referências [1] e [2].

8 Variáveis intensivas e extensivas

Vimos anteriormente nas definições que as variáveis extensivas dependem do tamanho, da quantidade de matéria, ou ainda, da massa do sistema, e que as variáveis intensivas não dependem. A quantidade de matéria pode ser o número de partículas (N) ou o número de mols (n), enquanto a massa (m) indica a inércia do sistema. Se imaginarmos um sistema dividido em duas partes iguais, as grandezas que permanecerem constantes, como pressão, temperatura e densidade, são intensivas, e aquelas em que os valores passaram a ser a metade são as extensivas.

Levando em conta exemplos vistos anteriormente, além de outros sistemas simples, podemos classificar algumas grandezas conforme a tabela 1.

Tabela 1: Grandezas intensivas e extensivas para alguns sistemas simples ([1], pág. 44).

Sistemas simples	Grandezas intensivas		Grandezas extensivas	
Sistema hidrostático	Pressão	P	Volume	V
Fio esticado	Tensão	\mathcal{F}	Comprimento	L
Película	Tensão superficial	\mathcal{S}	Área	A
Pilha elétrica	Tensão elétrica (ddp)	\mathcal{E}	Carga elétrica	q
Sólido paramagnético	Intensidade magnética	\mathcal{H}	Magnetização	M

– Valor específico de uma variável extensiva

Propriedades extensivas dependem do tamanho, da massa (inércia) ou da quantidade de matéria do sistema, no entanto, em diversas situações é conveniente utilizar grandezas redefinidas onde são tomados seus valores específicos, isto é, por unidade de massa, ou ainda por quantidade de partículas ou número de mols. Assim, apesar da grandeza original ser extensiva, a nova grandeza passa a não depender da massa ou da quantidade de matéria no sistema. Por exemplo, para o volume podemos escrever:

► grandeza definida por unidade de massa (volume específico):

$$v = \frac{V}{m} \quad . \quad (68)$$

► grandeza definida por unidade de partícula (volume por partícula):

$$v = \frac{V}{N} \quad . \quad (69)$$

► grandeza definida por unidade de mol (volume molar):

$$v = \frac{V}{n} \quad . \quad (70)$$

Não há problema em usar a mesma letra nos três casos para indicar uma grandeza, toda vez que se fizer uso de tal recurso será indicado a qual caso se refere a grandeza (valor específico, molar ou por partícula). No caso do volume específico (68), lembrando da definição de densidade ou massa específica, temos que:

$$v = \frac{1}{\rho} \quad , \quad (71)$$

relação que é conveniente em alguns casos. Ainda usando o volume específico, como $V = m v$, podemos escrever (39) como:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{m v} \left(\frac{\partial(m v)}{\partial T} \right)_P = \frac{m}{m v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad , \quad (72)$$

isto é, uma equação definida em função de uma grandeza extensiva, funciona da mesma forma para o valor específico desta grandeza. Podemos fazer o mesmo para demais grandezas extensivas com seus valores específicos, por mol ou por partícula.

– Obtendo a equação de estado a partir de dados experimentais (uma ilustração simples)

Um exemplo simples que nos permite fazer um caminho inverso e a partir de dados experimentais termos uma ideia sobre a forma da equação de estado para um sistema. A relação (52) foi obtida quando consideramos a pressão como função do volume e da temperatura, $P = P(V, T)$.

A partir de (52) podemos escrever:

$$\kappa_T dP = \beta dT - \frac{dV}{V} \quad , \quad (73)$$

caso seja determinado experimentalmente que $\beta = 1/T$ e $\kappa_T = 1/P$ para um sistema em determinadas condições, então podemos fazer:

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \quad , \quad (74)$$

e assim:

$$\ln(P) = \ln(T) - \ln(V) + \ln(\text{cte}) \quad , \quad (75)$$

ou:

$$\ln(P) + \ln(V) - \ln(T) = \ln(\text{cte}) \quad , \quad (76)$$

tal que:

$$\ln \left(\frac{P V}{T} \right) = \ln(\text{cte}) \quad , \quad (77)$$

resultando em:

$$\frac{P V}{T} = \text{cte} \quad , \quad (78)$$

que nos dá uma ideia da forma da equação de estado para o sistema em questão. Resta conhecer a constante (verificar se realmente é constante ou se é um parâmetro que depende da quantidade de matéria no sistema, temperatura, etc), e tentar escrevê-la em termos de constantes fundamentais, como ocorre em outras situações.

9 Forma diferencial da 1ª lei da Termodinâmica

No caso da 1ª lei da Termodinâmica, eq. (1), a forma diferencial pode ser escrita como:

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}\mathcal{W} \quad , \quad (79)$$

onde o símbolo \bar{d} é usado para representar uma “diferencial inexata” ou “imperfeita”, um artifício matemático que usaremos, pois Q e \mathcal{W} não são funções de estado, tais quantidades dependem do caminho, então dizemos que são **funções de processo**. A notação apenas indica quantidades infinitesimais de calor e trabalho (infinitesimais do ponto de vista macroscópico, mas ainda grandes do ponto de vista microscópico). Alguns autores usam δ no lugar de \bar{d} . É importante ressaltar que não há variação de calor ou trabalho. Uma diferencial inexata pode tornar-se exata (e integrável, resultando em um parâmetro de estado) quando multiplicada por um termo, conhecido como **fator integrante**¹⁴, que será abordado no próximo tópico.

Com base em (1) ou (79), podemos enumerar alguns casos específicos:

Tabela 2: Alguns processos específicos.

Processo	Restrição	Consequência
Adiabático	$Q = 0$	$\Delta U = \mathcal{W}$
Isocórico	$\mathcal{W} = 0$	$\Delta U = Q$
Cíclico	$\Delta U = 0$	$Q = -\mathcal{W}$
Expansão livre	$Q = \mathcal{W} = 0$	$\Delta U = 0$

Em um processo cíclico, como na Fig. 7, partindo de i podemos percorrer diferentes caminhos até voltar a i a fim de completar o ciclo. Deste modo, o cálculo do trabalho envolvido no processo é dado por:

$$\mathcal{W} = \oint \bar{d}\mathcal{W} \quad , \quad (80)$$

não sendo nulo, onde fica claro pela notação que o processo depende do caminho (trajetória). Mesmo o processo não sendo cíclico, \mathcal{W} e Q dependem do caminho adotado e não apenas dos pontos inicial e final do processo. Isso enfatiza nosso uso do termo “diferencial inexata”.

A relação (79) pode ser escrita na forma geral como:

$$dU = \bar{d}Q + \sum_{i=1}^n Y_i dx_i \quad , \quad (81)$$

onde grandezas de diversos tipos de sistemas podem aparecer, como por exemplo, campos elétricos e magnéticos, tensões, etc.

A tabela 3 exemplifica alguns casos onde grandezas de diferentes tipos de sistemas aparecem. Se o sistema possui diversas formas de atuação, devemos lembrar que:

$$\bar{d}\mathcal{W} = \bar{d}\mathcal{W}_M + \bar{d}\mathcal{W}_E + \bar{d}\mathcal{W}_H + (\dots) \quad . \quad (82)$$

¹⁴ Ver pág. 77 da referência [1]. Isto é inspirado em equações diferenciais exatas e inexatas, seu fator integrante e o critério de Euler.

Tabela 3: Primeira lei para sistemas simples ([1], pág. 77).

Sistema	Primeira lei	U é uma função de duas quaisquer das propriedades seguintes:
Sistema hidrostático	$dU = \delta Q - P dV$	P, V, T
Fio esticado	$dU = \delta Q + \mathcal{F} dL$	\mathcal{F}, L, T
Película superficial	$dU = \delta Q + \mathcal{S} dA$	\mathcal{S}, A, T
Pilha elétrica	$dU = \delta Q + \mathcal{E} dq$	\mathcal{E}, q, T
Sólido paramagnético	$dU = \delta Q + \mathcal{H} dM$	\mathcal{H}, M, T

(\mathcal{F} = tração ; \mathcal{S} = tensão superficial ; \mathcal{E} = campo elétrico ; \mathcal{H} = campo magnético)

– Fator integrante

Como comentado anteriormente, caso exista um fator integrante é possível uma diferencial inexata transformar-se em uma diferencial exata. Vamos apresentar um exemplo simples para ilustrar este processo, observando o caminho de integração na figura 18. Partindo de uma certa diferencial inexata:

$$\delta G = c dx + g \frac{x}{y} dy \quad ,$$

sendo c e g constantes, para obter o valor de G , podemos ir de i para f por dois caminhos:

► caminho $i \rightarrow a \rightarrow f$:

($i \rightarrow a : dx = 0 ; a \rightarrow f : dy = 0$)

$$\int_{i a f} \delta G = \int_1^2 g \frac{1}{y} dy + \int_1^2 c dx \quad ,$$

que resulta em:

$$\boxed{\int_{i a f} \delta G = g \ln(2) + c} \quad . \quad (83)$$

► caminho $i \rightarrow b \rightarrow f$:

($i \rightarrow b : dy = 0 ; b \rightarrow f : dx = 0$)

$$\int_{i b f} \delta G = \int_1^2 c dx + \int_1^2 g \frac{2}{y} dy \quad ,$$

onde:

$$\boxed{\int_{i b f} \delta G = 2g \ln(2) + c} \quad . \quad (84)$$

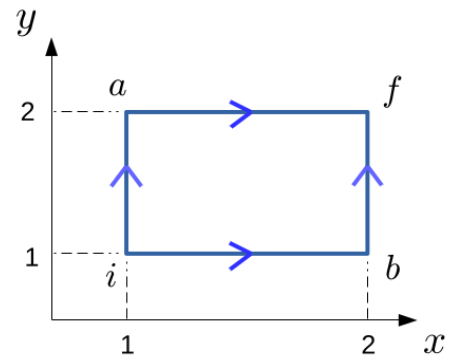


Figura 18: Um dado caminho de integração

Observa-se que os resultados (83) e (84) são diferentes, pois a grandeza G depende do caminho, visto que sua diferencial é inexata. Neste caso é possível usar um fator integrante de modo a obter-se uma diferencial exata e a nova grandeza não terá seu valor dependente do caminho. Podemos fazer:

$$dG \cdot \frac{1}{x} = dF \quad , \quad (85)$$

assim:

$$dF = \frac{dG}{x} = \frac{c}{x} dx + \frac{g}{y} dy \quad . \quad (86)$$

Agora podemos calcular o valor da grandeza F efetuando a integração e observando os caminhos possíveis na figura 18:

► caminho $i \rightarrow a \rightarrow f$:

$$\int_{i \ a \ f} dF = \int_1^2 g \frac{dy}{y} + \int_1^2 c \frac{dx}{x} \quad , \quad (87)$$

assim:

$$\int_{i \ a \ f} dF = g \ln(2) + c \ln(2) \quad , \quad (88)$$

resultando em:

$$\boxed{\int_{i \ a \ f} dF = (c + g) \ln(2)} \quad . \quad (89)$$

► caminho $i \rightarrow b \rightarrow f$:

$$\int_{i \ b \ f} dF = \int_1^2 \frac{c}{x} dx + \int_1^2 \frac{g}{y} dy \quad , \quad (90)$$

então:

$$\int_{i \ b \ f} dF = c \ln(2) + g \ln(2) \quad , \quad (91)$$

assim:

$$\boxed{\int_{i \ b \ f} dF = (c + g) \ln(2)} \quad . \quad (92)$$

Vemos então que o termo $1/x$ é o fator integrante de dG . Temos ainda que:

$$d\mathcal{W} = -P dV \quad , \quad (93)$$

ou seja:

$$\frac{d\mathcal{W}}{-P} = dV \quad . \quad (94)$$

de modo que $-1/P$ é o fator integrante de $d\mathcal{W}$, com a diferencial exata temos o volume e a grandeza associada ao fator integrante é a pressão. Neste caso cabe uma pergunta: se existir, qual seria o fator integrante associado a dQ ? Qual o significado físico da grandeza associada à diferencial exata? Vamos investigar isto na **seção YY**.

10 Energia interna (U) e as capacidades térmicas

Se a energia interna for dada por $U = U(T, V)$, então, usando (34) e (79), podemos escrever:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad . \quad (95)$$

Caso tenhamos a energia interna dada por $U = U(T, P)$, então:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \quad , \quad (96)$$

e assim, devemos identificar as grandezas entre parêntesis e seus respectivos significados físicos.

Um exemplo corrente é a **capacidade térmica**, que indica a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma substância em um grau:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad , \quad (97)$$

sendo esta uma grandeza que depende da quantidade de matéria envolvida. Por conta disso é comum utilizar uma grandeza calculada por unidade de massa, como o “**calor**” **específico**:

$$c = \frac{C}{m} \quad , \quad \text{ou seja :} \quad c = \frac{Q}{m \Delta T} \quad . \quad (98)$$

Se utilizarmos (1) no cálculo do calor específico, obtemos uma ambiguidade:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U - W}{\Delta T} \quad , \quad (99)$$

pois o trabalho depende do processo adotado. É possível efetuar dois tipos de escolhas em função das condições em que se pode realizar uma medida:

i) volume constante: $C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V \quad ,$

($\Delta V = 0 \rightarrow W = 0$)

ii) pressão constante: $C_P = \left(\frac{\Delta U - (-P\Delta V)}{\Delta T}\right)_P = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_P + P \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P \quad ,$

com os índices V e P indicando volume e pressão constantes. Se tomarmos pequenas quantidades de calor, trabalho e variação da energia interna, podemos escrever:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad , \quad (100)$$

e

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad , \quad (101)$$

assim temos em (100) a **capacidade térmica a volume constante** e em (101) a **capacidade térmica a pressão constante**, dadas em [J]/[K]. É comum em tabelas expressar tais quantidades também em termos molares, isto é, [J]/[mol.K]. Novamente nos deparamos com variações infinitesimais de uma grandeza física em relação à outra, por isso devemos conhecer as relações entre as mesmas.

Seguindo o que fizemos anteriormente em (44), a partir de (79) e (95) podemos escrever:

$$\delta Q = dU - \delta W \quad , \quad (102)$$

com:

$$\delta Q = dU + PdV \quad , \quad (103)$$

assim:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \quad , \quad (104)$$

então:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad , \quad (105)$$

ou ainda:

$$\boxed{\frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT}} \quad . \quad (106)$$

Vemos a partir de (97) que (106) representa uma capacidade térmica. Sendo assim, em cada processo devemos especificar qual grandeza será mantida constante. Deste modo (106) resulta em:

i) volume constante ($dV = 0$):

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \quad , \quad (107)$$

que é a já conhecida capacidade térmica a volume constante (C_V).

ii) pressão constante:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad , \quad (108)$$

então, através de (39) e (107) podemos identificar em (108):

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \beta V \quad , \quad (109)$$

tal que:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_P - C_V}{\beta V} - P} \quad , \quad (110)$$

e assim, podemos relacionar a grandeza $(\partial U/\partial V)_T$ com grandezas mensuráveis como C_P , C_V e β .

11 Expansão livre de um gás: experimentos de Gay-Lussac/Joule e Joule-Thomson

Os estudos envolvendo a expansão livre de um gás foram conduzidos por Joseph Louis Gay-Lussac no início do século XIX (1807) e mais tarde por James Prescott Joule (1842) que obteve resultados similares aos de Gay-Lussac. A expansão livre de um gás normalmente aparece nos livros como a “**experiência de Joule**”. Mais tarde (1852), a fim de buscar melhor precisão experimental, Joule e William Thomson (Lord Kelvin) realizaram experimentos de expansão livre de um gás por meio de uma parede porosa, e assim, tem-se a “**experiência de Joule-Thomson**” ou ainda a “**experiência de Joule-Kelvin**”.

Joule procurava medir o equivalente mecânico da calor, hoje conhecido como o equivalente mecânico do calor. Em um dos experimentos, Joule investigou como a energia interna de um gás varia com o volume, utilizando como gás o ar a uma determinada pressão. Dois recipientes foram mergulhados em um calorímetro pequeno com pouca água. Um dos recipientes continha ar e o outro fora evacuado. O esquema que ilustra a expansão livre pode ser visto na figura 19. Este é um processo irreversível. Dentro da precisão dos instrumentos usados por Joule, não foi observada variação na temperatura. (Com instrumentos mais precisos, posteriormente uma pequena variação pode ser observada.)

As capacidades térmicas da água e do material do calorímetro são muito maiores do que a capacidade térmica da massa de ar. Uma pequena variação na temperatura do ar implicaria em uma minúscula variação na temperatura do calorímetro e da água, difícil de ser percebida com o termômetro usado. Hoje há instrumentos capazes de perceber esta variação em T neste experimento.

Esta pequena variação em T ocorre em função do comportamento dos gases reais (cujas partículas interagem). Dependendo das condições, o comportamento de um gás real é muito próximo de um gás ideal, e assim $\Delta T \approx 0$. Neste caso podemos inferir que para um gás ideal teríamos $\Delta T = 0$.

A fim de melhorar o experimento, reduzindo qualquer dificuldade de se medir a variação da temperatura na experiência de Joule, outro aparato foi montado onde a expansão livre deu lugar à expansão através de uma parede porosa, esta é a experiência de Joule-Thomson, figura 20 (análogo a forçar o gás a passar por uma placa de orifício, por um estrangulamento ou bocal). Neste caso a variação da temperatura não foi tão pequena quanto na experiência anterior, para o ar a 20°C com $P_i = 2\text{ atm}$ e $P_f = 1\text{ atm}$, mediu-se $\Delta T \approx -0,26^\circ\text{C}$ [4], mais fácil de se perceber com instrumentos da época. Dependendo do gás $\Delta T \approx 0$. (Uma redução na temperatura já nos indica que tal efeito está relacionado ao desenvolvimento da refrigeração, envolvendo a variação da temperatura de um gás quando o mesmo sofre uma queda na pressão).

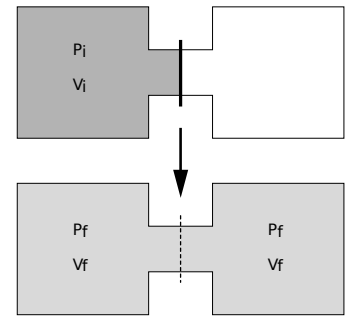


Figura 19: Expansão livre.

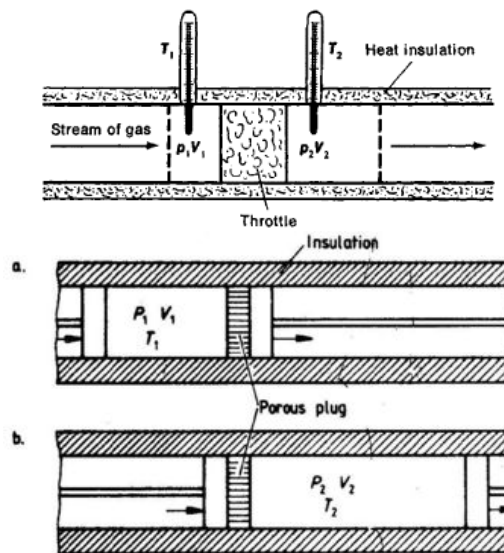


Figura 20: Experimento de Joule-Thomson.

Com paredes adiabáticas, temos $Q = 0$, além disso, o processo é feito com pressão e temperatura constantes em cada compartimento. Neste caso, temos:

$$\Delta U = W_{1 \rightarrow 2} \quad . \quad (111)$$

Para o compartimento 1 temos:

$$P_i, V_i, T_i \rightarrow P_i, 0, T_i \quad . \quad (112)$$

Para o compartimento 2 temos:

$$P_f, 0, T_f \rightarrow P_f, V_f, T_f \quad . \quad (113)$$

Como:

$$\Delta V_1 = 0 - V_i = -V_i \quad ; \quad \Delta V_2 = V_f - 0 = V_f \quad , \quad (114)$$

dado que:

$$\mathcal{W}_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{W}_1 + \mathcal{W}_2 \quad , \quad (115)$$

e

$$\mathcal{W}_1 = -P_i \Delta V_1 \quad ; \quad \mathcal{W}_2 = -P_f \Delta V_2 \quad , \quad (116)$$

temos:

$$\mathcal{W}_1 = P_i V_i \quad ; \quad \mathcal{W}_2 = -P_f V_f \quad . \quad (117)$$

Então, a eq. (111) pode ser escrita como:

$$\Delta U = \mathcal{W}_1 + \mathcal{W}_2 = P_i V_i - P_f V_f \quad . \quad (118)$$

A energia interna de um gás pode ser dividida em energia potencial (interações), além de energia cinética (translacional, vibracional e rotacional) das moléculas. Quando ocorrem colisões entre partículas há uma alteração na relação entre energia cinética e potencial. Se há trabalho envolvido no processo, um fluxo de energia pode entrar ou sair do sistema, também alterando o balanço entre energia cinética e potencial. Ao considerar um sistema isolado, a energia total é constante. Quando ocorre uma expansão livre ($Q = 0$ e $\mathcal{W} = 0$), a relação entre interações e colisões durante a expansão pode alterar a relação entre energia cinética e potencial médias do gás, alterando sua temperatura final (mesmo com $Q = 0$ e $\mathcal{W} = 0$), pois em gases reais há interações entre as partículas do sistema. Isto pode ser visualizado através do **coeficiente de Joule-Thomson e a temperatura de inversão**.

(leitura complementar ou seminário? Poderia ser sobre como se obtém nitrogênio líquido e outros gases e porque não se faz o mesmo para hidrogênio e hélio)

12 Gás ideal

12.1 Gás ideal nas experiências de Joule (1842) e Joule-Thomson (1852)

Considerando um gás ideal, teríamos $\Delta T = 0$, ou seja, $T_i = T_f$. Pela a lei de Boyle para um gás ideal (processo isotérmico), $P_i V_i = P_f V_f$, logo (118) resulta em:

$$\Delta U = 0 \quad , \quad (\text{gás ideal}) \quad (119)$$

assim, infere-se que U possa ser uma função da temperatura e do volume, $U = U(T, V)$, para um gás ideal. Como $\Delta V \neq 0$, pois $V_f \neq V_i$, somos levados a pensar que talvez $U = U(T)$, ou seja, função somente da temperatura. Para resolvermos esta questão, vamos voltar ao exercício matemático feito anteriormente. Utilizando a eq. (35) e assumindo que $U = U(T, V)$, podemos escrever:

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T \quad . \quad (120)$$

Para um gás ideal na expansão livre temos: $\Delta U = 0$; $\Delta T = 0$, então:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V = 0 \quad , \quad (121)$$

e como $\Delta V \neq 0$, logo, na expansão livre de um gás ideal temos que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad , \quad (122)$$

e assim, concluímos que para um gás ideal:

$$\boxed{U = U(T)} \quad , \quad (123)$$

a energia interna de um gás ideal depende somente da temperatura!

A partir de (118) também podemos contemplar outra questão. Por não haver termos cruzados, é possível reescrevê-la da seguinte forma:

$$U_f - U_i = P_i V_i - P_f V_f \quad , \quad (124)$$

ou ainda:

$$U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i \quad , \quad (125)$$

indicando que há uma grandeza que foi conservada no processo. Tal grandeza é chamada de **Entalpia**:

$$\boxed{H = U + PV} \quad , \quad (126)$$

de modo que no experimento de Joule-Thomson, dizemos que a entalpia foi mantida constante. Agora podemos escrever (101) como:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_P (U + PV) \quad , \quad (127)$$

ou seja:

$$\boxed{C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad . \quad (128)$$

Escrevendo (126) na forma diferencial:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad , \quad (129)$$

usando (103) em (129):

$$dH = \delta Q + VdP \quad . \quad (130)$$

Em um processo reversível isobárico (pressão constante) temos $dP = 0$, então:

$$dH = \delta Q \quad , \quad (131)$$

ou seja, em processo isobárico reversível, a entalpia equivale à energia térmica transferida. Muitos processos em Física, Química e nas Engenharias ocorrem com pressão constante, geralmente na pressão atmosférica, tal que, a entalpia desempenha um papel importante em diversas situações.

Caso outras formas de trabalho estejam presentes no sistema, então escrevemos (81) como:

$$dU = \delta Q - PdV + \delta W_{\text{outro}} \quad , \quad (132)$$

assim:

$$dU + PdV = \delta Q + \delta W_{\text{outro}} \quad , \quad (133)$$

num processo com pressão constante ($dP = 0$):

$$dH = \delta Q + \delta W_{\text{outro}} \quad , \quad (134)$$

onde as outras formas de trabalho podem ser trabalho elétrico, magnético, etc.

Voltaremos a tratar da entalpia quando abordarmos os potenciais termodinâmicos (secção XYZ)

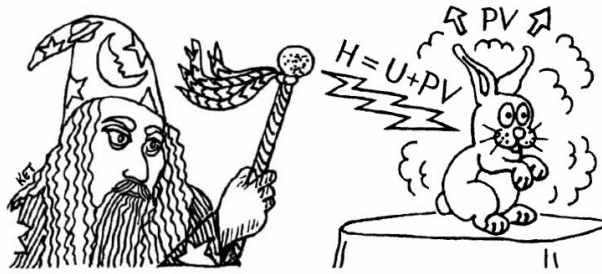


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The total energy required is the **enthalpy**, $H = U + PV$.

Figura 21: Entalpia. Fonte: [6]

12.2 Características da equação de estado para um gás ideal

Em baixas pressões diferentes gases tendem a se comportar de maneira similar, pois neste caso temos gases rarefeitos e deste modo as interações entre as partículas diminuem bastante. Assim, podemos imaginar um sistema composto por partículas pontuais (sem dimensão) e não interagentes. Sabe-se que um mol de um gás ideal é descrito pela seguinte equação de estado:

$$PV = \mathcal{R}T \quad , \quad (135)$$

se considerarmos o número de mols, n , então temos¹⁵:

$$\boxed{PV = n\mathcal{R}T} \quad , \quad (136)$$

e lembrando de (122):

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0} \quad , \quad (137)$$

podemos escrever:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad . \quad (138)$$

Usando (136) podemos calcular:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{n\mathcal{R}T}{V^2} = -\frac{PV}{V^2} = -\frac{P}{V} \quad , \quad (139)$$

e substituindo (137) e (139) em (138), tem-se que:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0} \quad , \quad (140)$$

onde concluímos que para um gás ideal, $U = U(T)$. Para pressões abaixo de 2 atm, gases reais podem ser tratados como gases ideais com boa aproximação, [4].

Lembrando que a capacidade térmica a volume constante dada pela eq. (100):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad , \quad (141)$$

para um gás ideal onde a energia interna é função somente da temperatura, $U = U(T)$, a derivada parcial acaba sendo equivalente a uma derivada total, então:

¹⁵ $PV - n\mathcal{R}T = 0$. Lembrando que em geral temos uma função $f(P, V, T) = 0$.

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad . \quad (142)$$

A partir de (79) e (142) temos:

$$\delta Q = dU - \delta W \quad , \quad (143)$$

então:

$$\delta Q = dU + P dV \quad , \quad (144)$$

resultando em:

$$\boxed{\delta Q = C_V dT + P dV} \quad . \quad (145)$$

Escrevendo (136) para um processo infinitesimal, temos que:

$$P dV + V dP = n \mathcal{R} dT \quad . \quad (146)$$

Usando (146) em (145), obtemos:

$$\delta Q = (C_V + n\mathcal{R}) dT - V dP \quad , \quad (147)$$

dividindo por dT :

$$\frac{\delta Q}{dT} = C_V + n\mathcal{R} - V \frac{dP}{dT} \quad . \quad (148)$$

Se um processo for realizado com pressão constante ($dP = 0$), então temos:

$$\boxed{C_P = C_V + n\mathcal{R}} \quad , \quad (\text{fórmula de Mayer}) \quad (149)$$

ou:

$$C_P - C_V = n\mathcal{R} \quad , \quad (c_P - c_V = \mathcal{R}) \quad (150)$$

onde $C_P > C_V$ em pressão constante. A partir de (142) temos C_V que é função de T , então, por (149) vemos que C_P também é função de T . Ainda a partir de (142) podemos escrever:

$$dU = C_V dT \quad , \quad (151)$$

usando a capacidade térmica molar a volume constante $c_V = C_V / n$, temos que:

$$\int_{U_i}^{U_f} dU = \int_{T_i}^{T_f} n c_V dT \quad , \quad (152)$$

resultando em:

$$U(T) = n c_V (T - T_0) + U_i(T_i) \quad , \quad (153)$$

de modo geral:

$$\boxed{U = n c_V T + U_0} \quad , \quad (154)$$

ou:

$$\boxed{u = c_V T + u_0} \quad , \quad (155)$$

deste modo, para um gás ideal, a energia interna é uma função linear da temperatura.

12.3 Determinação experimental das capacidades térmicas

Ver págs. 112 a 114 do Zemansky, ref. [1]. **(Seminário)**

12.4 Gás ideal - mistura gasosa

A equação para o gás ideal vista anteriormente, eq. (136), refere-se ao caso de um gás ideal simples, isto é, composto por apenas uma substância. A equação pode ser escrita de outra maneira, tal que, podemos escrever:

$$P V = n \mathcal{R} T \quad , \quad (156)$$

como:

$$P V = N k_B T \quad , \quad (157)$$

onde N representa o número de partículas (ou moléculas), n o número de mols, \mathcal{R} é a constante do gás ideal e k_B é a constante de Boltzmann. Sabendo que a densidade é dada por:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad , \quad (158)$$

e que:

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{ou} \quad n = \frac{N}{N_A} \quad , \quad (159)$$

onde m é a massa da amostra, M a massa molar e N_A o número ou constante de Avogadro. Deste modo, a partir de (159) podemos escrever (156) como:

$$P V = \frac{m}{M} \mathcal{R} T \quad \rightarrow \quad P = \frac{m \mathcal{R} T}{V M} \quad , \quad (160)$$

ou seja:

$$\boxed{P = \rho \frac{\mathcal{R} T}{M}} \quad , \quad (161)$$

ou ainda:

$$\boxed{\rho = \frac{M P}{\mathcal{R} T}} \quad . \quad (162)$$

De forma análoga, a partir de (159) em (157) temos que:

$$P V = N k_B T \quad \rightarrow \quad P V = n N_A k_B T \quad , \quad (163)$$

tal que podemos identificar:

$$\boxed{\mathcal{R} = N_A k_B} \quad (164)$$

12.4.1 Substância pura

Considerando um gás puro, isto é, composto apenas por uma substância, suas partículas (ou moléculas) possuem a mesma massa, logo é possível escrever:

$$m = N \cdot m_{1p} \quad , \quad (165)$$

onde m_{1p} é a massa de 1 partícula (ou molécula) do gás. Deste modo, a partir de (159) e (165) podemos verificar que:

$$\frac{m}{M_m} = \frac{N}{N_A} \quad \rightarrow \quad m = \frac{N M_m}{N_A} = N \frac{M_m}{N_A} \quad , \quad (166)$$

assim, por (165) vemos que:

$$\boxed{m_{1p} = \frac{M}{N_A}} \quad . \quad (167)$$

Ainda a partir de (159) ou (166) podemos escrever:

$$N = m \frac{N_A}{M} \quad , \quad (168)$$

e usando (168) em (157), combinando com (167) obtemos:

$$PV = N k_B T \quad \rightarrow \quad PV = m \frac{N_A}{M_m} k_B T \quad \rightarrow \quad PV = m \frac{1}{m_{1p}} k_B T \quad , \quad (169)$$

ou seja:

$$\boxed{P = \rho \frac{k_B T}{m_{1p}}} \quad . \quad (170)$$

- Densidade (de massa) e densidade de partículas:

Assim como temos a densidade de um gás, que é dada em função da massa e seu volume, eq. (158), podemos definir uma **densidade de partículas**, observando também (157), de modo que:

$$P = \frac{N}{V} k_B T \quad \rightarrow \quad P = \rho_p k_B T \quad , \quad (171)$$

assim, podemos definir:

$$\rho_p = \frac{N}{V} \quad , \quad (172)$$

neste caso, podemos combinar (158) com (165) e obter:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N m_{1p}}{V} \quad , \quad (173)$$

onde:

$$\boxed{\rho = \rho_p m_{1p}} \quad . \quad (174)$$

12.4.2 Mistura gasosa

Considerando um sistema que resulta de uma mistura de gases, cada qual com partículas (ou moléculas) do tipo 1, 2, 3..., temos então um número N_m de partículas (ou moléculas), ou simplesmente chamar de N (da mistura), dado por:

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum_i N_i \quad , \quad (175)$$

e a partir de (159) temos:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{1}{N_A} (N_1 + N_2 + N_3 + \dots) \quad , \quad (176)$$

ou seja:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_i n_i \quad , \quad (177)$$

assim como a massa total:

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots = \sum_i m_i \quad , \quad (178)$$

ao que podemos escrever, novamente a partir de (159):

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{N_i}{N_A} \quad . \quad (179)$$

Na descrição do sistema constituído por uma mistura gasosa, leva-se em conta:

► **análise gravimétrica** (fração mássica):

$$x_i = \frac{m_i}{m} \quad , \quad (180)$$

► **análise molar** (fração molar):

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad . \quad (181)$$

A partir de (177) podemos notar que:

$$1 = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots = \sum_i \frac{n_i}{n} \quad , \quad (182)$$

usando (181), tem-se que:

$$y_1 + y_2 + y_3 + \dots = \sum_i y_i = 1 \quad . \quad (183)$$

De maneira análoga, a partir de (178) e combinando com (180), é possível concluir que:

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots = \sum_i x_i = 1 \quad . \quad (184)$$

Podemos agora obter a **massa molar** (ou molecular) **média da mistura**, \overline{M}_m ou vamos apenas usar o símbolo M_m , combinando (159) e (179):

$$M_m = \frac{m}{n} = \frac{\sum_i m_i}{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n} \quad , \quad (185)$$

$$M_m = \frac{\sum_i m_i}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{n} = \sum_i \frac{n_i}{n} M_i \quad , \quad (186)$$

usando (181) temos que:

$$\boxed{M_m = \sum_i y_i M_i} \quad . \quad (187)$$

Uma vez conhecida a massa molar (média) de uma mistura gasosa (187), podemos calcular o equivalente a massa (média) de “uma partícula” ou “uma molécula” da mistura gasosa, este equivalente \overline{m}_{1p} (ou simplesmente usar o símbolo m_{1p}) para uma mistura pode ser calculado de maneira análoga a (167), combinando agora com (187), neste caso:

$$m_{1p} = \frac{M_m}{N_A} = \frac{1}{N_A} \sum_i y_i M_i \quad . \quad (188)$$

Para uma mistura gasosa, podemos escrever a eq. (174) como:

$$\rho_{mistura} = \rho_{p_{mistura}} \overline{m}_{1p} \quad , \quad (189)$$

podemos omitir índices e lembrar que \overline{m}_{1p} , a massa média de “uma partícula” (ou “uma molécula”) da mistura, pode ser representada simplesmente por m_{1p} por questão de simplicidade da notação, e assim mantemos a forma dada pela eq. (174), não esquecendo que para uma mistura gasosa devemos atentar para o significado de cada variável.

A atmosfera terrestre^a é composta por cerca de 78,084% de nitrogênio (N₂), 20,946% de oxigênio (O₂), 0,934% de argônio (Ar) e os 0,036% restantes de dióxido de carbono (CO₂), neônio (Ne), hélio (He), metano (CH₄), hidrogênio molecular (H₂), ozônio (O₃), etc. Para efeito de cálculo, podemos considerar apenas:

$$N_2 : 78\% \quad ; \quad O_2 : 21\% \quad ; \quad Ar : 1\% \quad .$$

Neste caso, a massa molar (média) do ar atmosférico terrestre é dada por:

$$M_{ar} = y_{N_2} M_{N_2} + y_{O_2} M_{O_2} + y_{Ar} M_{Ar} \quad , \quad (190)$$

sabendo que $M_{N_2} = 28$ g/mol, $M_{O_2} = 32$ g/mol e $M_{Ar} = 40$ g/mol, temos que::

$$M_{ar} = (0,78 \cdot 28 \text{ g/mol}) + (0,21 \cdot 32 \text{ g/mol}) + (0,01 \cdot 40 \text{ g/mol}) \quad , \quad (191)$$

tal que:

$$\boxed{M_{ar} = 28,96 \text{ g/mol} \approx 29,0 \text{ g/mol}} \quad . \quad (192)$$

Qual a massa que seria equivalente a “uma partícula” ou “uma molécula” de ar? Através da eq. (167) construímos o equivalente para uma mistura, eq. (188), assim obtemos:

$$m_{1p}^{ar} = \frac{28,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4,809 \cdot 10^{-23} \text{ g} \quad . \quad (193)$$

Lembrando^b que 1 mol de hidrogênio (H) tem 1,0078 g, então a massa de uma partícula de hidrogênio é dada por:

$$m_{1p}^H = m_H = \frac{1,0078 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,6735 \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad , \quad (194)$$

assim como a massa de uma “partícula” de gás hidrogênio (H₂), ou seja, uma molécula, cuja massa molar é 2,0156 g/mol, resulta em:

$$m_{1p}^{H_2} = m_{H_2} = \frac{2,0156 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,3470 \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad , \quad (195)$$

no caso do hélio (He) onde a massa molar é de 4,0026 g/mol, temos que:

$$m_{1p}^{He} = m_{He} = \frac{4,0026 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 6,6465 \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad , \quad (196)$$

e assim por diante. É interessante notar que:

$$m_{He} = 3,972 m_H \quad \Rightarrow \quad \boxed{m_{He} \approx 4 m_H} \quad . \quad (197)$$

^a NASA: <<https://climate.nasa.gov/news/2915/the-atmosphere-getting-a-handle-on-carbon-dioxide>>.

^b PROHASKA, T., et al. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 94(5), 573-600, 2022 <<https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>>.

Veja também: <<https://www.ciaaw.org/hydrogen.htm>>.

Em misturas gasosas é necessário observar o comportamento das variáveis termodinâmicas do sistema, tal que a partir de (156) e (163), observamos que:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots \quad , \quad (198)$$

assim:

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_1 V_1}{R T_1} + \frac{P_2 V_2}{R T_2} + \frac{P_3 V_3}{R T_3} + \dots \quad , \quad (199)$$

de onde podemos ter as seguintes situações, os gases ocupam o mesmo volume V e estão na mesma temperatura T , ou os gases podem estar em compartimentos separados cada um na mesma pressão P e mesma temperatura T , e então são colocados em contato somando os volumes, neste caso a partir de (199) temos:

a) Lei de Dalton (pressões parciais), mesmos V e T :

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad , \quad (200)$$

onde:

$$1 = \frac{P_1}{P} + \frac{P_2}{P} + \frac{P_3}{P} + \dots \quad , \quad (201)$$

e através de (156) e (181) podemos notar que:

$$\frac{P_1}{P} = \frac{\frac{n_1 \mathcal{R} T}{V}}{\frac{n \mathcal{R} T}{V}} = \frac{n_1}{n} = y_1 \quad , \quad (202)$$

ou seja:

$$y_i = \frac{P_i}{P} \quad , \quad (203)$$

assim, através de (201), como obtivemos em (183), concluimos que:

$$y_1 + y_2 + y_3 + \dots = 1 \quad . \quad (204)$$

Neste caso, podemos escrever (200) como:

$$P = y_1 P + y_2 P + y_3 P + \dots \quad . \quad (205)$$

Quando consideramos o mesmo volume, como visto anteriormente, então (175) e (178) podem ser escritas como:

$$\frac{N}{V} = \frac{N_1}{V} + \frac{N_2}{V} + \frac{N_3}{V} + \dots = \sum_i \frac{N_i}{V} \quad , \quad (206)$$

e:

$$\frac{m}{V} = \frac{m_1}{V} + \frac{m_2}{V} + \frac{m_3}{V} + \dots = \sum_i \frac{m_i}{V} \quad , \quad (207)$$

que podem ser escritas respectivamente como:

$$\rho_p = \rho_{p1} + \rho_{p2} + \rho_{p3} + \dots = \sum_i \rho_{pi} \quad , \quad (208)$$

e:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \dots = \sum_i \rho_i \quad . \quad (209)$$

De maneira análoga ao procedimento visto anteriormente ao apresentar a lei de Dalton, a partir de (199) podemos ter:

b) Lei de Amagat (volumes parciais), mesmos P e T :

$$\boxed{V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots} \quad , \quad (210)$$

onde:

$$1 = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} + \frac{V_3}{V} + \dots \quad , \quad (211)$$

e através de (156) e (181) podemos notar que:

$$\frac{V_1}{V} = \frac{\frac{n_1 \mathcal{R} T}{P}}{\frac{n \mathcal{R} T}{P}} = \frac{n_1}{n} = y_1 \quad , \quad (212)$$

ou seja:

$$\boxed{y_i = \frac{V_i}{V}} \quad . \quad (213)$$

De modo geral em misturas gasosas é comum fazer mais uso da lei de Dalton, do mesmo modo, será mais comum utilizar a fração molar ao invés da fração mássica, contudo deve-se perceber cada situação e avaliar quais as grandezas mais convenientes para se utilizar na análise.

→ Escrever sobre mistura de gases ionizados [fazer uma ponte com a parte da evolução estelar]

— * — * — * — * —

12.5 Processos adiabáticos reversíveis e irreversíveis

Num processo adiabático não há calor envolvido, seja porque o sistema está isolado ou porque o processo ocorre de forma rápida (não reversível).

12.5.1 Processo adiabático (quase-estático) para um gás ideal

Como se comporta um gás ideal em um processo adiabático reversível? Tal processo pode ser uma compressão ou uma expansão. Juntando (147) com (149) e lembrando de (145), podemos escrever:

$$\vec{d}Q = C_V dT + P dV \quad , \quad (214)$$

e:

$$\vec{d}Q = C_P dT - V dP \quad . \quad (215)$$

Como vimos na tabela 2, para um processo adiabático temos que $\vec{d}Q = 0$, então:

$$P dV = -C_V dT \quad , \quad (216)$$

e:

$$V dP = C_P dT \quad , \quad (217)$$

dividindo (217) por (216) e rearranjando os termos:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} \quad , \quad (218)$$

onde podemos definir $\boxed{\gamma = C_P/C_V}$, chamado de índice adiabático, assim:

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad . \quad (219)$$

De modo geral, C_P e C_V podem variar com a temperatura, contudo pode haver uma faixa de temperaturas onde as variações sejam desprezíveis¹⁶ e tais grandezas podem ser tomadas como constantes. Vimos que para um gás ideal, C_P e C_V são constantes e assim, γ também é constante. Pela fórmula de Mayer (149) vemos que $\gamma > 1$. Integrando a eq. (219) do estado inicial (P_i , V_i) ao estado final (P , V), obtemos:

$$\int_{P_i}^P \frac{dP}{P} = -\gamma \int_{V_i}^V \frac{dV}{V} \quad , \quad (220)$$

tal que:

$$\ln \left(\frac{P}{P_i} \right) = -\gamma \ln \left(\frac{V}{V_i} \right) \quad , \quad (221)$$

ou ainda:

$$\ln \left(\frac{P}{P_i} \right) = \ln \left[\left(\frac{V_i}{V} \right)^\gamma \right] \quad , \quad (222)$$

resultando em:

$$\frac{P}{P_i} = \left(\frac{V_i}{V} \right)^\gamma \quad \text{ou} \quad PV^\gamma = P_i V_i^\gamma \quad , \quad (223)$$

de modo geral:

$$\boxed{PV^\gamma = \text{cte}} \quad . \quad (224)$$

(gás ideal, processo adiabático reversível ; quase estático)

¹⁶ "... para gases monoatômicos, γ é constante, enquanto que, para gases diatômicos e poliatômicos, γ pode variar com a temperatura. É necessário, entretanto, uma variação muito grande de temperatura para produzir uma mudança apreciável em γ . Por exemplo, no caso do monóxido de carbono, a elevação de temperatura de 0 a 2000°C produz uma diminuição em γ de 1,4 para 1,3. A maior parte dos processos adiabáticos com os quais lidamos não envolve uma variação de temperatura tão grande como esta." ([1], pág. 115)

12.5.2 Trabalho no processo adiabático reversível e irreversível

a) Processo adiabático reversível (quase estático):

A partir de (224) e (136), podemos obter:

$$T V^{\gamma-1} = \text{cte} \quad , \quad (225)$$

ou ainda:

$$\frac{T}{P^{\gamma-1}} = \text{cte} \quad . \quad (226)$$

Para um gás ideal considerando uma compressão adiabática reversível, ou seja, quase-estática, usando a eq. (224), temos que o trabalho é dado por:

$$P V^{\gamma} = \text{cte} \quad \rightarrow \quad P_i V_i^{\gamma} = P_f V_f^{\gamma} = C_0 \quad , \quad (227)$$

considerando:

$$\mathcal{W} = - \int P dV \quad , \quad (228)$$

$$\mathcal{W} = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{C_0}{V^{\gamma}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} C_0 V^{-\gamma} dV \quad , \quad (229)$$

$$\mathcal{W} = - C_0 \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_i}^{V_f} = - \frac{1}{1-\gamma} (C_0 V_f^{1-\gamma} - C_0 V_i^{1-\gamma}) \quad , \quad (230)$$

assim:

$$\boxed{\mathcal{W}_{rev} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}} \quad . \quad (231)$$

Podemos também usar (216) e obter:

$$d\mathcal{W} = C_V dT \quad , \quad (232)$$

deste modo:

$$\mathcal{W} = \int d\mathcal{W} = \int C_V dT \quad , \quad (233)$$

$$\boxed{\mathcal{W} = C_V \Delta T} \quad . \quad (234)$$

Durante uma compressão adiabática, o trabalho é realizado sobre o gás, tal que sua energia interna aumenta, levando também a um aumento da temperatura. Em uma expansão adiabática, o trabalho é realizado pelo gás e sua energia interna diminui, levando a uma diminuição de sua temperatura.

Exemplo: Um litro de oxigênio à temperatura de 27 °C e a uma pressão de 10 atm se expande adiabaticamente até quintuplicar de volume. Quais são a pressão e a temperatura finais? Qual o trabalho realizado pelo gás na expansão? [$\gamma = 1,4$] ([4], pág. 201).

Por (227) temos que:

$$\frac{P_i}{P_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma} = \left(\frac{5 V_i}{V_i} \right)^{\gamma} = 5^{1,4} \approx 9,52 \quad ,$$

$$P_f = \frac{10}{9,52} \approx 1,05 \text{ atm} \quad .$$

A temperatura inicial é 300 K, então por (225):

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1} = 5^{0,4} \approx 1,90 \quad ,$$

assim:

$$T_f = \frac{T_i}{1,90} = \frac{300}{1,90} \approx 157,89 \text{ K} = -115,26 \text{ }^\circ\text{C} \quad .$$

Como a temperatura de liquefação do oxigênio a 1 atm é $\sim 90 \text{ K} = -183 \text{ }^\circ\text{C}$, abaixo de T_f , a aproximação de gás ideal ainda é razoável à temperatura T_f . Para o trabalho, temos:

$$P_i = 10 \text{ atm} \approx 1,013 \times 10^6 \text{ Pa} \quad \rightarrow \quad V_i = 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3 \quad ,$$

$$P_f = 1,05 \text{ atm} \approx 1,064 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \rightarrow \quad V_f = 5 \text{ L} = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad ,$$

então:

$$\mathcal{W} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} = \frac{532 - 1013}{0,4} = -1,202 \times 10^3 \text{ J} \quad .$$

(gás ideal, proc. isotérmico: $-1,63 \times 10^3 \text{ J}$)

Imagine um gás ideal em um recipiente com parede adiabática e um êmbolo móvel. A pressão do gás (P) no recipiente, inclusive sobre o êmbolo, inicialmente é igual a pressão externa (P_{ext}) sobre o êmbolo, neste caso o sistema está em equilíbrio mecânico com o meio externo. Então realizamos uma variação infinitesimal na pressão externa, diminuindo-a, neste caso o volume do gás irá aumentar em uma quantidade infinitesimal, enquanto a pressão do gás irá reduzir de modo infinitesimal até se igualar ao novo valor da pressão externa, sem causar perturbações perceptíveis no sistema (do ponto de vista macroscópico), de tal modo que as variáveis termodinâmicas sejam bem definidas durante esta mudança infinitesimal. Através de sucessivas variações infinitesimais, levamos o sistema do volume V_i até V_f por um processo quase estático, passando por sucessivos estados de equilíbrio tendo as variáveis termodinâmicas valores bem definidos tal que podemos traçar o gráfico da figura 22 (a), bem como calcular o trabalho durante a expansão adiabática reversível, tomando como base a eq. (231) em sentido inverso (agora é uma expansão):

$$\boxed{\mathcal{W}_{rev} = - \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}} \quad . \quad (235)$$

b) Processo adiabático irreversível:

No caso de um processo adiabático não reversível, ou irreversível, uma mudança brusca leva o sistema a evoluir de forma diferente, em relação ao processo reversível. Caso o êmbolo seja movido rapidamente de V_i para V_f em função de uma rápida diminuição da pressão externa, neste caso as variáveis termodinâmicas não são bem definidas ao longo do processo, assim, o sistema passa do estado inicial com pressão P_i e evolui por um estado turbulento até atingir o equilíbrio na nova configuração, com a pressão final (P_f), agora bem definida e igual a nova pressão externa. Neste caso o trabalho na expansão adiabática irreversível, como pode ser visto na figura 22 (b), será dado por:

$$\boxed{\mathcal{W}_{irr} = - P_f \Delta V} \quad . \quad (236)$$

Sabendo que no processo adiabático, então, e como, percebe-se que o estado final do gás no processo reversível terá energia interna diferente do processo irreversível, isto é, se exigirmos que a pressão final P_f seja igual nos dois casos, então os volumes finais não serão os mesmos, ou se impormos que V_f seja o mesmo nos dois casos, as pressões finais não serão as mesmas, ou ainda, as temperaturas finais não serão as mesmas.

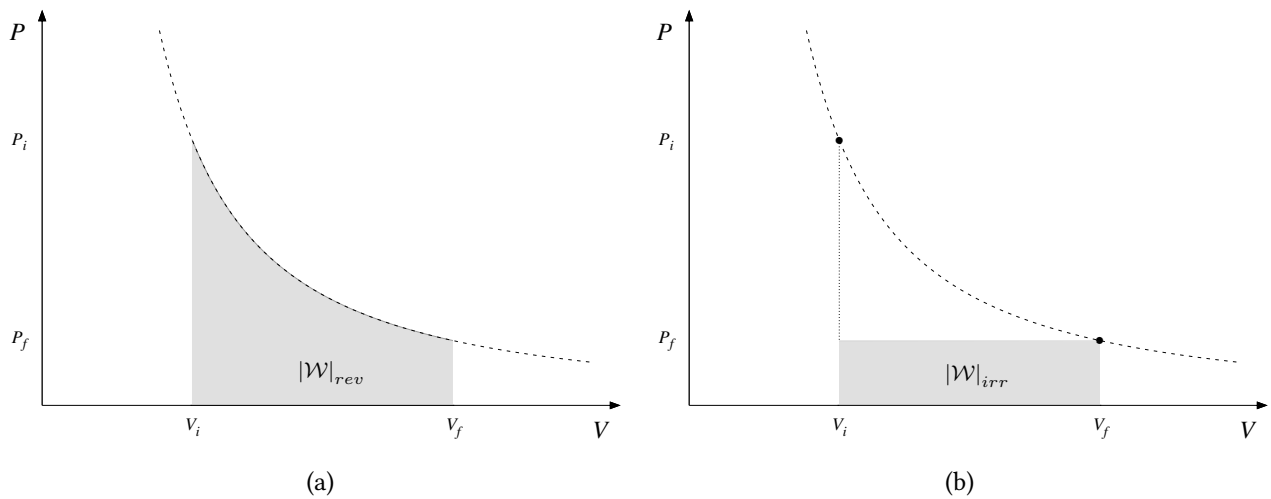


Figura 22: Expansão adiabática: (a) **reversível** - processo quase estático; (b) **irreversível**, mudança brusca.

12.6 Adiabáticas, isotermas e o Ciclo de Carnot

A expansão livre (Fig. 19) é um processo adiabático porém não é quase estático, não é um processo reversível, de modo que a eq. (224) não se aplica. Para um processo isotérmico vimos (lei de Boyle) que $PV = P_i V_i$, e para um processo adiabático reversível obtemos (224), juntamente com a eq. (146) fazendo $dT = 0$ e a eq. (219), podemos fazer uma analogia entre estes processos:

$$\boxed{PV = \text{cte}} \quad ; \quad \boxed{PV^\gamma = \text{cte}} \quad , \quad (237)$$

(processo isotérmico) (processo adiabático)

$$\boxed{\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}} \quad ; \quad \boxed{\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}} \quad . \quad (238)$$

(isotérma) (adiabática)

Através de (238) podemos avaliar a inclinação da curva num diagrama $P \times V$, percebe-se que a declividade da adiabática é γ vezes maior do que da isotérma. Isto pode ser melhor observado no gráfico da Fig. 23, um diagrama $P \times V$ para o gás ideal (como visto na figura 9), onde as cinco curvas contínuas representam processos isotérmicos, e cada curva, uma **isoterma**, representa um processo com temperatura em ordem crescente ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$) e as curvas tracejadas representam processos adiabáticos para o gás ideal, cada curva é chamada de **adiabática**. Sabe-se que para um gás ideal monoatômico, $\gamma = 5/3 = 1,67$, no caso diatômico $\gamma = 7/5 = 1,40$. Visto que o ar é em grande parte uma mistura de N_2 e O_2 , o valor 1,40 é uma boa aproximação para o ar atmosférico, que em certas condições comporta-se como um gás ideal¹⁷.

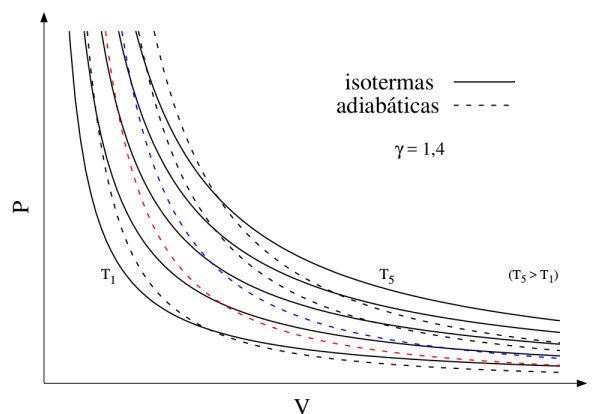


Figura 23: Curvas isotermas e adiabáticas (gás ideal).

Na Fig. 23 percebemos pontos de intersecção entre isotermas e adiabáticas, tal que na Fig. 24 (a) são evidenciados alguns pontos entre as isotermas T_2 e T_3 . Iniciando em um dos pontos, pode-se percorrer um processo cíclico passando por duas isotermas e duas adiabáticas, tal processo é representado na Fig. 24 (b) através dos limites da área sombreada e é conhecido como ciclo de Carnot. A área sombreada representa o trabalho sendo o sinal (positivo ou negativo) dado em função do sentido percorrido durante o ciclo.

¹⁷ Métodos para determinação de γ podem ser vistos em [1], págs. 116 a 127. [\(Seminário?\)](#)

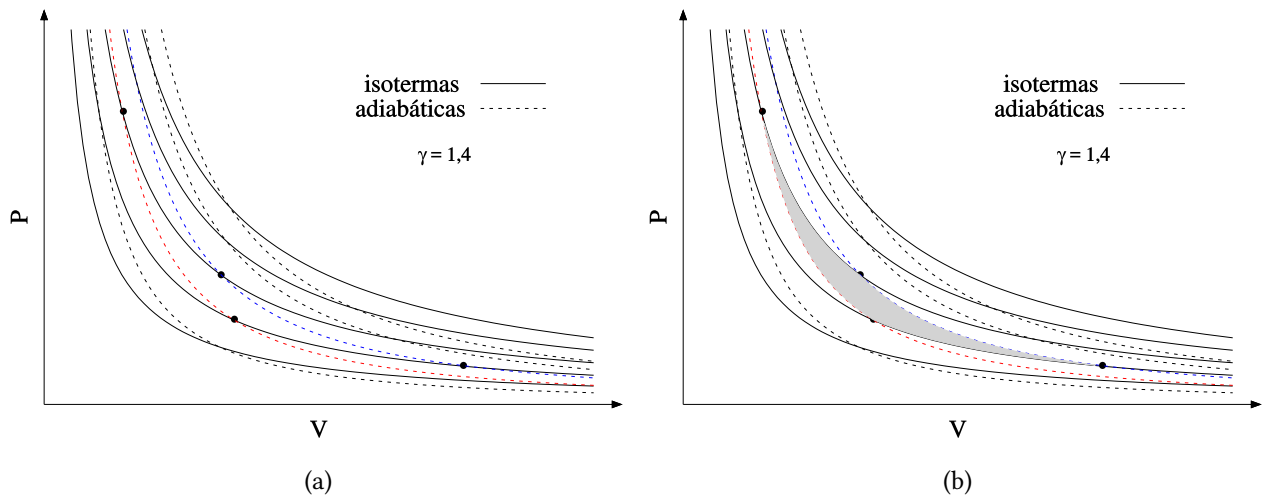


Figura 24: Diagramas $P \times V$, pontos de cruzamento (a) e construção de um processo cíclico (b) Ciclo de Carnot.

No exemplo acima uma grandeza foi mantida constante e outras duas puderam variar, então o diagrama $P \times V$ é um caso particular, pois estamos lidando com três grandezas, sendo uma projeção de um gráfico em 3D (como visto na figura 12). As projeções mostradas na figura 23 podem ser visualizadas na figura 25 que apresenta uma superfície no espaço PVT para um gás ideal, evidenciando mais uma vez o cruzamento das curvas isotermas e adiabáticas. Neste caso, um gráfico PV é uma projeção em 2D de um gráfico PVT , e assim, podemos fazer projeções diversas fixando uma variável e observando como outras duas se comportam.

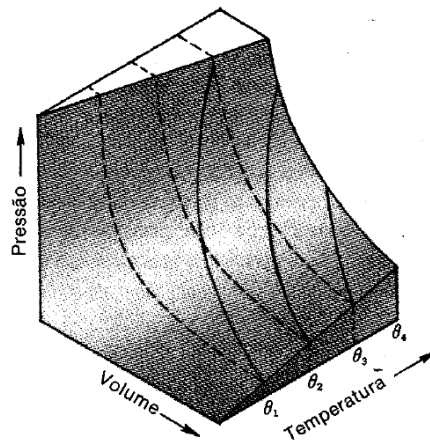


Figura 25: Superfície PVT para um gás ideal, mostrando isotermas (curvas tracejadas) e adiabáticas (curvas contínuas). ([1], pág. 116)

Um questionamento que podemos fazer é o seguinte: se em uma isoterma há uma grandeza termodinâmica que permanece constante (T), qual seria a grandeza análoga em uma adiabática¹⁸?

Antes de estudarmos o ciclo de Carnot, máquinas térmicas e entrarmos na 2a Lei da Termodinâmica, vamos analisar brevemente equações de estado para gases reais, isto é, situações onde a equação para o gás ideal deixa de ser uma boa aproximação.

– Determinação experimental de γ

Ver págs. 116 a 127 do Zemansky, ref. [1]. (Seminário?)

— * — * — * — * —

¹⁸ Se o processo for adiabático e reversível, então a entropia será constante.

13 Correção ao limite de gás ideal: equação de van der Waals (1873)

Através de experimentos com diferentes gases observou-se a ocorrência de transição da fase de vapor para uma fase líquida em diferentes situações, identificando-se também uma temperatura crítica, conforme vimos na figura 10. Observações foram feitas por Thomas Andrews em 1869, sobre a existência de ponto crítico em fluidos, estudando inicialmente isotermas do ácido carbônico [8] :

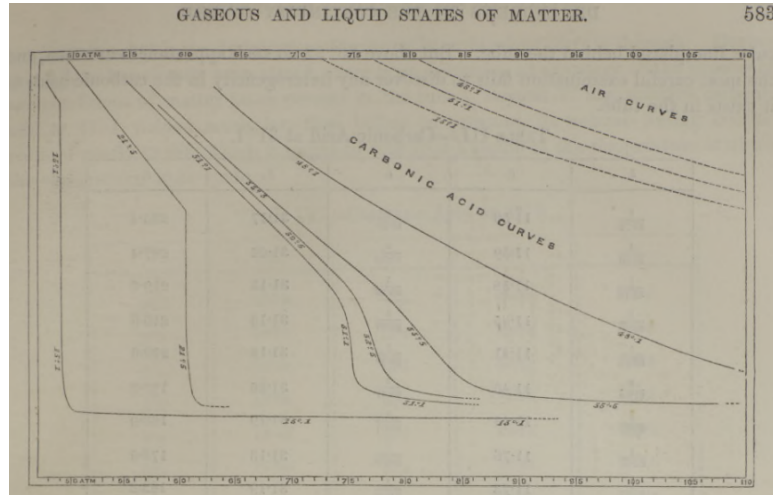


Figura 26: Diagrama $V \times P$ para o ácido carbônico, Andrews (1869), [8].

Estas observações não eram contempladas através da equação de estado do gás ideal, que teria validade apenas para temperaturas acima da temperatura crítica e para um gás rarefeito. Em 1873 Johannes Diderik van der Waals publicou sua tese [9] onde propôs uma explicação para tais observações e uma equação para descrever quantitativamente estas mudanças em relação ao gás ideal, hoje tal equação é conhecida como equação de van der Waals:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = n \mathcal{R} T \quad , \quad (239)$$

ou ainda:

$$\boxed{\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \mathcal{R} T} \quad , \quad (240)$$

onde:

$$v = \frac{V}{n} \quad , \quad (241)$$

A eq. (240) também pode ser escrita como:

$$\left(P + \frac{a'}{v^2}\right)(v - b') = N k_B T \quad , \quad (242)$$

neste caso:

$$v = \frac{V}{N} \quad . \quad (243)$$

Inspirado em um trabalho de Clausius de 1857 onde considerava-se um gás como sendo constituído por partículas, ou “pontos materiais” (para alguns cientistas da época a constituição corpuscular do gás era apenas uma hipótese usada para fins de cálculo), van der Waals buscou descrever as partículas de um gás real contendo um certo volume, tal que, um volume menor do que V estaria acessível ao movimento das partículas do gás, por isso:

$$V \rightarrow V - N b' \quad , \quad (244)$$

onde o parâmetro b' estaria relacionado ao volume ocupado por uma partícula do gás. Considerando a interação entre as partículas, por exemplo, através de uma força de atração entre as mesmas, que ocorreria em curtas distâncias, isto causaria uma mudança na pressão do gás. As partículas no interior do gás sofreriam uma atração para todos os lados que na média se cancelaria, contudo, as partículas próximas das paredes do recipiente sofreriam uma certa atração alterando o choque das mesmas com o recipiente, levando a uma redução na pressão do gás em relação ao caso ideal, assim:

$$P = P_{\text{gas ideal}} - P_{\text{int}} \quad , \quad (245)$$

ou seja:

$$P_{\text{gas ideal}} = P + P_{\text{int}} \quad . \quad (246)$$

Assumindo que o termo dado em função da interação é proporcional aos choques entre as partículas e destas com as paredes do recipiente, ou seja, à frequência com que ocorrem tais choques, e isto depende da densidade de partículas no gás. A força de atração que as partículas próximas das paredes sentem em direção ao interior do gás, também é proporcional à densidade do gás. Deste modo:

$$P_{\text{int}} \propto \rho^2 \quad , \quad (247)$$

como:

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{1}{v} \quad , \quad (248)$$

podemos escrever:

$$P_{\text{int}} = a' \frac{N^2}{V^2} = a' \frac{1}{v^2} \quad , \quad (249)$$

sendo a' uma constante de proporcionalidade para o gás em questão, ou, um parâmetro que depende do tipo de gás quanto poderia depender da temperatura, pois a temperatura altera a frequência dos choques entre as partículas e destas com as paredes do recipiente. A variação com a temperatura pode ser pequena em uma determinada faixa de temperaturas, tal que, os valores dos parâmetros podem ser tomados como constantes para um dado gás em determinadas condições.

Assim, a equação do gás ideal após tais considerações para um gás real, passa ser escrita como:

$$P_{\text{gas ideal}} V_{\text{gas ideal}} = N k_B T \quad , \quad (250)$$

$$P_{\text{ideal}} = \frac{N k_B T}{V_{\text{ideal}}} \quad , \quad (251)$$

$$P + a' \frac{N^2}{V^2} = \frac{N k_B T}{V - N b'} \quad , \quad (252)$$

$$\left(P + \frac{a'}{v^2} \right) = \frac{k_B T}{(v - b')} \quad , \quad (253)$$

ou ainda:

$$\boxed{\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \mathcal{R} T} \quad , \quad (254)$$

onde $a = N_A^2 a'$, $b = N_A b'$, $\mathcal{R} = N_A k_B$ e $n = N/N_A$, sendo o volume por partícula substituído pelo volume molar. Esta equação foi muito útil no estudo da transição líquido-gás, rendendo o prêmio Nobel para van der Waals em 1910 [10].

Na tabela 4 estão listados os valores dos parâmetros a e b para alguns gases. É possível encontrar em *Handbooks* de Físico-Química valores para diversos gases assim como pontos críticos e diversas outras informações. Na figura 27 está uma amostra de diagramas desenhados por van der Waals em sua tese de 1873.

Tabela 4: Constantes de van der Waals para alguns gases [11].

Substância	a ($L^2 \text{ atm/mol}^2$)	b (10^{-2} L/mol)
He	0,0341	2,37
Ne	0,205	1,67
Ar	1,337	3,20
Kr	5,125	1,06
Xe	4,137	5,16
H ₂	0,2420	2,65
N ₂	1,352	3,87
O ₂	1,364	3,19
Cl ₂	6,260	5,42
H ₂ O	5,464	3,05
CH ₄	2,273	4,31
CO ₂	3,610	4,29
SO ₂	6,775	5,68
NH ₃	4,169	3,71



Figura 27: Diagramas desenhados por van der Waals (1873), [9].

Exemplo: Um mol de CO_2 ocupa um volume de 1,32 L sob a pressão de 18,4 atm. Calcule a temperatura usando: (a) a equação de gas ideal (b) a equação de van der Waals. Como $v = V/n$, $n = 1 \text{ mol}$, sabendo que $\mathcal{R} = 8,314 \text{ J/mol.K} = 0,08206 \text{ L atm/mol.K}$ e considerando os valores para o CO_2 da tabela 4, temos:

(a)

$$T = \frac{PV}{n\mathcal{R}}$$

$$T = \frac{(18,4 \text{ atm})(1,32 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(0,08206 \text{ L atm/mol.K})} = 295,98 \text{ K}$$

(b)

$$T = \frac{1}{\mathcal{R}} \left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)$$

$$T = \frac{1}{0,08206} \left(18,4 + \frac{3,610}{(1,32)^2} \right) (1,32 - 0,0429) = 318,60 \text{ K}$$

Exemplo: Qual o volume, em m^3 e litros, ocupado por 300 g de dióxido de enxofre (SO_2), a uma temperatura de 200°C , sob pressão de 30 bar? ($30 \text{ bar} = 30 \times 10^5 \text{ Pa}$, massa molar: $M = 64,066 \text{ g/mol}$).

A partir de:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \mathcal{R}T$$

obtemos:

$$Pv^3 - (bP + \mathcal{R}T)v^2 + av - ab = 0$$

Usando os valores acima e os parâmetros da tabela 4, em unidades SI, onde temos que: $a = 0,6775 \text{ J.m}^3/\text{mol}^2$ e $b = 5,68 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$:

$$3 \cdot 10^6 v^3 - 4,1042 \cdot 10^3 v^2 + 0,6775 v - 3,8482 \cdot 10^{-5} = 0$$

O termo ab é desprezível em relação aos demais, então:

$$3 \cdot 10^6 v^2 - 4,1042 \cdot 10^3 v + 0,6775 = 0$$

cujas raízes são: $1,176 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ e $0,192 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$.

A segunda raiz implica em um volume muito pequeno, portanto, escolhemos a primeira raiz, assim:

$$v = \frac{V}{n} = 1,176 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Como

$$n = \frac{m}{M} = \frac{300 \text{ g}}{64,066 \text{ g/mol}} = 4,683 \text{ mol}$$

Temos que:

$$V = (1,176 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol})(4,683 \text{ mol}) = 5,507 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

ou:

$$V \approx 5,51 \text{ L}$$

(gás ideal: $V = 6 \text{ L}$)

Falta: Pontos críticos na eq. de van der Waals.

14 Correção ao limite de gás ideal: expansão do virial (1902)

A equação de estado de um gás real contém mais elementos do que a equação do um gás ideal em função do tamanho finito das partículas (dimensão não-nula), das interações entre as partículas ou moléculas constituintes do gás, que em certas condições, implicam na ocorrência de transições de fases. Deste modo, podemos expressar uma equação de estado por meio de séries de potências do inverso do volume molar do gás, considerando pequenos desvios em relação ao gás ideal. Tal prática é conhecida como desenvolvimento do virial¹⁹ realizada por Heike Kamerlingh Onnes [12] em um de seus trabalhos, onde escreve-se:

$$Pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right) , \quad (255)$$

sendo os coeficientes A , B , C , D , etc., dependentes da temperatura e da natureza do gás. Chama-se o parâmetro A de o primeiro virial, B o segundo virial (associado a interações entre dois corpos), C o terceiro virial (associado a interações entre três corpos), e assim por diante.

Quando $v \rightarrow \infty$ os termos com inverso do volume molar em (255) tendem a zero, assim, em baixa densidade temos a equação de um gás ideal:

$$A = \mathcal{R}T , \quad (256)$$

então:

$$\frac{Pv}{\mathcal{R}T} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots , \quad (257)$$

podemos denotar a razão $Pv/\mathcal{R}T = Z$, onde Z é chamado de **fator de compressibilidade** (reflete as propriedades das forças interatômicas/intermoleculares), e pode ser visto na figura 28 para algumas substâncias ($Z \sim 1$, gás ideal).

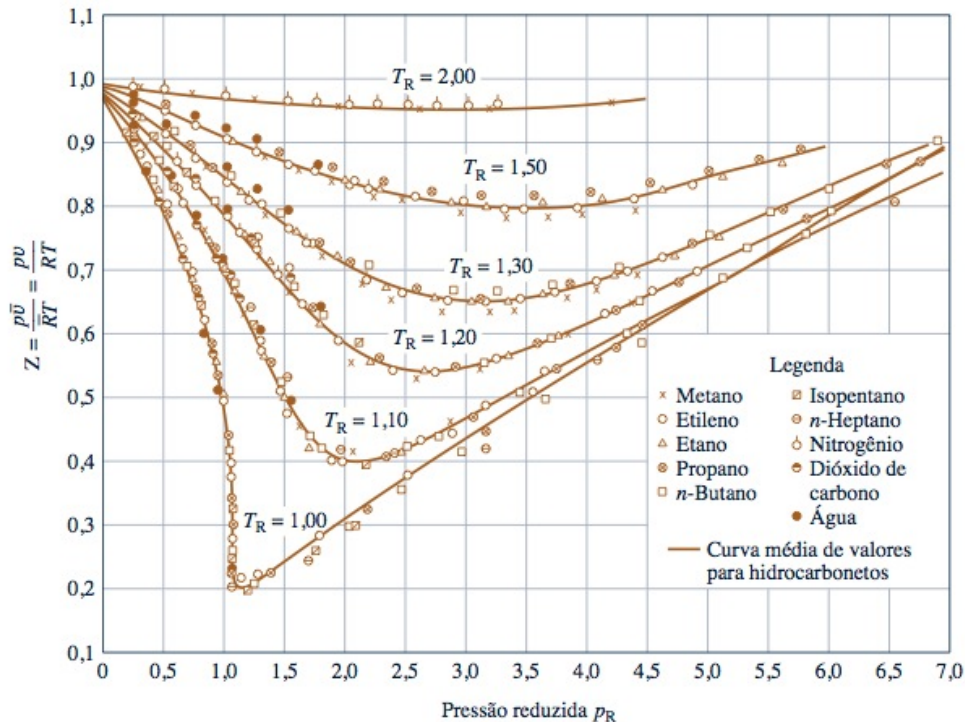


Figura 28: Fator de compressibilidade para várias substâncias [13].

¹⁹ Não confundir com teorema do virial, devido a Clausius em 1870, envolvendo a média temporal da energia cinética e potencial em certas condições. O termo virial deriva do Latim, *vis, vires*, palavra que significa força.

Também podemos escrever (257) como:

$$\left(\frac{Pv}{\mathcal{R}T} - 1\right) v = B + \frac{C}{v} + \frac{D}{v^2} + \dots, \quad (258)$$

que para valores maiores de v ou na região de baixa densidade, o termo $1/v^2$ e termos de ordem maior podem ser desprezados, resultando em um comportamento linear em uma certa faixa de valores, região de baixa densidade, como pode ser visto na figura 29, lembrando que os coeficientes também dependem da temperatura, o que é evidenciado na tabela 5. É possível notar que as curvas cortam o eixo y da figura em valores que estão de acordo com os valores de B na referida tabela.

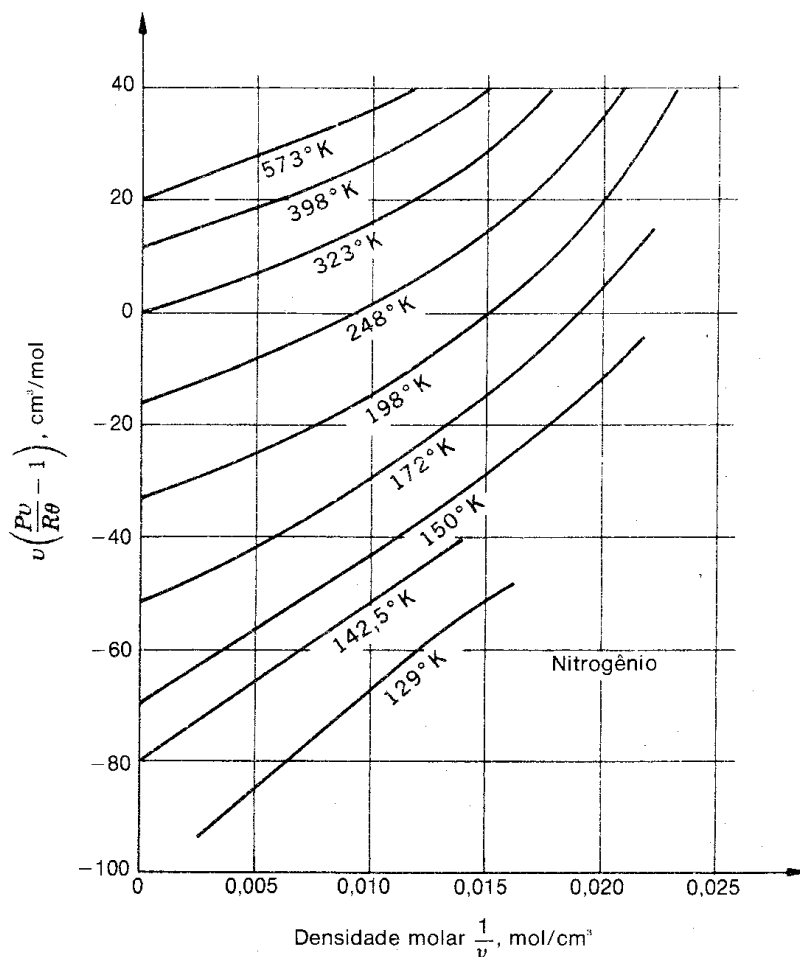


Figura 29: Representação gráfica dos coeficientes do virial para o N_2 [1].

Tabela 5: Coeficientes do virial para o nitrogênio (N_2) [1].

$T,$ <i>em</i> °K	$B,$ cm^3/mol	$C,$ $10^2 cm^6/mol^2$	$D,$ $10^4 cm^9/mol^3$	$E,$ $10^5 cm^{12}/mol^4$	$F,$ $10^7 cm^{15}/mol^5$
80	-250,80	210	-2.000		
90	-200,50	135	-1.000		
100	-162,10	85	-600		
110	-131,80	65	-200		
120	-114,62	48	-27		
150	-71,16	22	13	-123	41
200	-34,33	12	14	-118	36
273	-9,50	8,2	16	-75	-16

Podemos escrever a eq. de van der Waals em termos de uma expansão do virial, escrevendo a eq. (254) da seguinte maneira:

$$P = \frac{\mathcal{R}T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad , \quad (259)$$

$$Pv = \frac{\mathcal{R}Tv}{v-b} - \frac{a}{v} \quad , \quad (260)$$

$$Pv = \mathcal{R}T \underbrace{\left(\frac{v}{v-b} - \frac{a}{\mathcal{R}Tv} \right)}_{=f(v)} \quad , \quad (261)$$

então:

$$Pv = \mathcal{R}T f(v) \quad , \quad (262)$$

onde:

$$f(v) = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{\mathcal{R}Tv} \quad , \quad (263)$$

ou ainda:

$$f(v) = \frac{1}{1-b/v} - \frac{a}{\mathcal{R}Tv} \quad , \quad (264)$$

fazendo $x = 1/v$ obtemos:

$$f(x) = \frac{1}{1-bx} - \frac{ax}{\mathcal{R}T} \quad . \quad (265)$$

Agora podemos efetuar uma expansão de $f(x)$ em série de Taylor (ou de Maclaurin):

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!} f''(0)x^2 + \dots \quad , \quad (266)$$

tal que:

$$\boxed{f(0) = 1} \quad , \quad (267)$$

$$f'(x) = \frac{b}{(1-bx)^2} - \frac{a}{\mathcal{R}T} \quad \rightarrow \quad \boxed{f'(0) = b - \frac{a}{\mathcal{R}T}} \quad , \quad (268)$$

$$f''(x) = \frac{2b^2}{(1-bx)^3} \quad \rightarrow \quad \boxed{f''(0) = 2b^2} \quad , \quad (269)$$

Deste modo:

$$f(x) = 1 + \left(b - \frac{a}{\mathcal{R}T} \right) x + b^2 x^2 + \dots \quad , \quad (270)$$

ou:

$$f(v) = 1 + \left(b - \frac{a}{\mathcal{R}T} \right) \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \quad , \quad (271)$$

substituindo (271) em (262):

$$Pv = \mathcal{R}T \left[1 + \left(b - \frac{a}{\mathcal{R}T} \right) \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \right] \quad , \quad (272)$$

comparando com (255) na forma:

$$Pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right) \quad , \quad (273)$$


podemos identificar:

$$A = \mathcal{R}T \quad , \quad (274)$$

$$B = b - \frac{a}{\mathcal{R}T} \quad , \quad (275)$$

$$C = b^2 \quad . \quad (276)$$

Em função das limitações da eq. de van der Waals a partir de certos limites deve-se levar em conta termos de ordem mais elevada na expansão do virial, como vimos na tabela 5. Gases mais complexos também necessitam de mais parâmetros em sua descrição. Há outras equações de estado usadas em diferentes contextos, algumas destas equações podem ser vistas na figura 30.



$$PV = nRT$$

(gás ideal)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

(eq. de Van der Waals)

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)}$$

(eq. de Redlich-Kwong)

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

(eq. de Peng-Robinson)

$$P - \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}\right) \rho^2$$

$$+ \left(bRT - a - \frac{d}{T}\right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T}\right) \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2)$$

(eq. de Benedict-Webb-Rubin)

Figura 30: Algumas equações de estado. (Adaptado de figura da internet)

– Estados metaestáveis, instabilidade, transição de fases na eq. de van der Waals e a construção de Maxwell

Ver Apêndice B (em construção)

Referências

- [1] ZEMANSKY, Mark W., **Calor e Termodinâmica**, 5a edição, Guanabara Dois, 1978.
- [2] CALLEN, Herbert B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**, 2nd ed., John Wiley and Sons, 1987.
- [3] BUCUSSI, Alessandro A. **Introdução ao Conceito de Energia**, Textos de Apoio ao Professor de Física, v. 17, n. 3, Porto Alegre, UFRGS, 2006.
- [4] NUSSENZVEIG, Herch. Moysés. **Curso de Física Básica**, vol 2, 4a edição rev., São Paulo, Edgard Blücher, 2002.
- [5] INCROPERA, F. P. WITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 6a ed. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 2008.
- [6] SCHROEDER, Daniel V. **An Introduction to Thermal Physics**, Addison Wesley, 1999.
- [7] KITTEL, Charles. KROEMER, Herbert. **Themal Physics**, 2000.
- [8] ANDREWS, Thomas. The Bakerian Lecture - **On the Gaseous State of Matter**, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 159: 575–590, (1869). doi:10.1098/rstl.1869.0021
- [9] WAALS, J. D. van der. **Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeïstoestand** [Sobre a continuidade dos estados líquido e gasoso da matéria], Leiden, 1873. <https://www.lorentz.leidenuniv.nl/history/nobel_theses/sources/vanderWaals_1873.pdf>
- [10] WAALS, J. D. van der. **Nobel Lecture**. 1910. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1910/waals/lecture/>> ; <<https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/waals-lecture.pdf>>
- [11] ATKINS, Peter W., PAULA, Júlio de. **Físico-Química**, vol. 1, 8a ed. Rio de Janeiro, LTC, 2008.
- [12] ONNES, Heike Kamerlingh. **Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series**, in: KNAW, Proceedings, 4, 1901-1902, Amsterdam, 1902, pp. 125-147. <<https://www.dwc.knaw.nl/DL/publications/PU00014258.pdf>>
- [13] MORAN, M. J., SHAPIRO H. N., et al., **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**, 7a ed, Rio de Janeiro, LTC, 2013.
- [14] xx

Referências das Figuras

- Figura 1: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Thermodynamics/Energies_and_Potentials/Internal_Energy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Energies_and_Potentials/Internal_Energy)
- Figura 2 (Apostila): Termodinâmica e Transmissão de Calor, Prof. Aldie Trabachini, 2009.
- Figura 3 (adaptada de): YOUNG, Hugh. FREEDMAN, Roger, University Physics, SEARS-ZEMANSKY, vol 2, 12th Ed., Pearson, 2009.
- Figura 7: ref. [4]
- Figura 8: <https://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/cap2/Image119.jpg>

- Figura 11: (ver site)
- Figuras 12 e 13: YOUNG, Hugh. FREEDMAN, Roger, University Physics, SEARS-ZEMANSKY, vol 2, 12th Ed., Pearson, 2009.
- Figura 14: (ver site)
- Figura 15: (ver site)
- Figura 17 (adaptada de): Notas de Aula, Termodinâmica, Prof. José Garcia Vivas Miranda, UFBA, 2007.
- Figura 19: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/10/JouleExpansion.svg>
- Figuras 20:
 - (1) https://img.tfd.com/ggse/9b/gsed_0001_0008_0_img1772.png
 - (2) <https://wikieducator.org/images/thumb/c/cf/Rrpage1.JPG/350px-Rrpage1.JPG>

[H] n

Tabela 1.1 Unidades de pressão		
Nome	Símbolo	Valor
pascal	1 Pa	$1 \text{ N m}^{-2}, 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosfera	1 atm	101,325 kPa
torr	1 Torr	$(101\,325/760) \text{ Pa} = 133,32 \dots \text{ Pa}$
milímetro de mercúrio	1 mmHg	133,322 ... Pa
libra por polegada quadrada	1 psi	6,894 757 ... kPa

Figura 32: Atkins, vol. 1, 8ª Ed.

(Atkins, vol. 1, 8ª Ed.)