

AULA 9: TERMODINÂMICA DE SISTEMAS GASOSOS (continuação)

ENERGIA TOTAL E ENERGIA INTERNA

Ao estudar, termodinamicamente, um sistema, seu meio e os processos aos quais estão sujeitos, freqüentemente estamos interessados nas transferências de energia envolvidas. Na primeira aula já havíamos verificado que existem as energias cinética (E_c) e potencial (E_{pot}). Em estudos termodinâmicos, esses dois tipos, no entanto, normalmente assumem um papel menos importante por serem considerados constantes ao longo dos processos. Nesses estudos, um terceiro tipo de energia, a *energia interna* (U), é a mais importante. A energia interna, como a energia potencial, pode ser subdividida em diferentes tipos, como, por exemplo, a *energia térmica*, a *energia nuclear* e a *energia química*. Dessa forma:

$$E_{tot} = E_c + E_{pot} + U \quad (9.1)$$

e como consideramos $\Delta E_c = 0$ e $\Delta E_{pot} = 0$ temos:

$$\Delta E_{tot} = \Delta U \quad (9.2)$$

$$U = E_{térmica} + E_{nuclear} + E_{química} + \dots \quad (9.3)$$

Nos assuntos abordados nesse capítulo consideramos que as energias nuclear e química serão constantes, ou seja, não haverá reações químicas ou nucleares. Em consequência, de acordo com as equações 9.2 e 9.3, temos:

$$\Delta E_{tot} = \Delta U = \Delta E_{térmica} \quad (9.4)$$

As variações na energia interna resultarão em variações da energia térmica e da temperatura, e vice versa (ver aula 5).

TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Na aula anterior vimos que um sistema perde energia ao meio quando se expande e ganha energia do meio quando é comprimido. Chamamos essa forma de transferência de energia *Trabalho* (W). Durante as primeiras aulas do semestre aprendemos que um corpo (sistema) pode emitir e/ou absorver radiação eletromagnética. Esse tipo de transferência de energia é chamado de *Calor* (Q). *Calor e trabalho são os dois tipos de transferência de energia entre o sistema e o*

meio. Existem, além da radiação eletromagnética, mais duas formas de calor: a *condução* e a *convecção*. Enquanto a transferência por radiação eletromagnética pode ocorrer pelo vácuo, a condução depende da presença de matéria, pois é realizada pela transferência de energia de molécula para molécula. A convecção é a transferência de energia por fluxo de matéria: uma quantidade de matéria do sistema, com a sua energia interna, se transfere para o meio. Essa última forma de transferência de energia é apenas possível em um sistema aberto de fluidos.

A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A primeira lei da termodinâmica nada mais é do que uma interpretação termodinâmica do princípio de conservação de energia: a soma do calor e do trabalho definirá a variação da energia interna do sistema:

$$\Delta U = Q + W \quad (9.5)$$

Combinando a equação 9.5 com a 7.15, que define o trabalho:

$$W = -P_{ex} \Delta V$$

obtem-se

$$\Delta U = Q - P_{ex} \Delta V \quad (9.6)$$

O PROCESSO ISOBÁRICO E ENTALPIA

Uma grande gama de processos ao nosso redor ocorrem sem limitação de volume e, portanto, a pressão durante esses processos se mantém constante, igual à pressão atmosférica. Esse tipo de processo, no qual a pressão não varia, é chamado *processo isobárico*. Verificamos, para esses processos, a partir da equação 9.6, que:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_p - P_{ex} \Delta V \Rightarrow \\ U_2 - U_1 &= Q_p - P_{ex} (V_2 - V_1) \Rightarrow \\ U_2 - U_1 &= Q_p - P_{ex} V_2 + P_{ex} V_1 \Rightarrow \\ Q_p &= (U_2 + P_{ex} V_2) - (U_1 + P_{ex} V_1) \end{aligned} \quad (9.7)$$

onde Q_p é o calor do processo isobárico. A quantidade $U + PV$ que aparece na equação 9.7 é denominada em termodinâmica de *entalpia* (H), isto é, define-se, na termodinâmica, uma função chamada *entalpia* como a soma da energia interna e o produto de pressão e volume:

$$H = U + PV \quad (9.8)$$

Aula 9: Termodinâmica de sistemas gasosos (continuação)

Combinando a equação 9.7 com a 9.8 temos, para um processo isobárico:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (9.9)$$

Em palavras: o calor de um processo isobárico é igual à variação da entalpia. Daí a razão de ter-se definido a entalpia conforme a equação 9.8. Entendemos agora porque utilizamos, na química, tabelas com a entalpia de combustão, de formação, de ionização, de hidratação etc. É porque esses processos ocorrem, normalmente, a pressão constante e os valores da entalpia indicam, portanto, o calor liberado, ou consumido, pelo processo.

Em resumo temos que, para um processo isobárico ($\Delta P = 0$):

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV = Q_p - P\Delta V + P\Delta V = Q_p$$

O PROCESSO ISOVOLUMÉTRICO

Alguns processos, principalmente aqueles que se realizam dentro de recipientes rígidos, ocorrem sem que haja alteração de volume. Um processo assim é chamado *processo isovolumétrico* ou *isocórico*. Para um processo isovolumétrico, como $\Delta V = 0$, a equação 9.6 simplifica para:

$$\Delta U = Q_v \quad (9.10)$$

onde Q_v é o calor do processo isovolumétrico. Como não há trabalho envolvido ($\Delta V = 0$), a variação da energia interna é igual ao calor.

Em resumo temos que, para um processo isovolumétrico:

$$\Delta U = Q_v + W = Q_v - P\Delta V = Q_v$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV = Q_v + V\Delta P$$

CAPACIDADE CALÓRICA E CALOR ESPECÍFICO

Definimos uma grandeza extensiva chamada *capacidade calórica* (C , J K^{-1}) como sendo o calor por unidade de variação da temperatura de um sistema:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (9.11)$$

Em outras palavras, a capacidade calórica indica quanto calor será necessário para elevar a temperatura de um sistema de um grau Celsius ou Kelvin. Podemos transformar a capacidade calórica numa grandeza intensiva, dividindo seu valor ou pelo volume, ou pela massa ou pelo número de moles do sistema. Nesse

LCE-200 Física do Ambiente Agrícola

caso, a grandeza é chamada de *calor específico* a base de volume (\bar{c} , $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$), a base de massa (\bar{c} , $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$) ou a base molar (\bar{c} , $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$):

$$\bar{c} = \frac{C}{V} \quad \text{ou} \quad \bar{c} = \frac{C}{m} \quad \text{ou} \quad \bar{c} = \frac{C}{n} \quad (9.12)$$

No item anterior verificamos que o calor para um processo isobárico (equação 9.7) é diferente do de um processo isovolumétrico (equação 9.10). Dessa forma, a capacidade calórica e o calor específico também serão diferentes, em função do tipo de processo. Assim, a *capacidade calórica isovolumétrica* (C_v , J K^{-1}) é igual a

$$C_v = \frac{Q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (9.13)$$

e a *capacidade calórica isobárica* (C_p , J K^{-1}) é igual a

$$C_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (9.14)$$

Da mesma forma que definimos \bar{c} em função de C (equação 9.12), definimos \bar{c}_v em função de C_v e \bar{c}_p em função de C_p .

A RELAÇÃO ENTRE \bar{c}_p E \bar{c}_v

É fácil entender que para sistemas gasosos \bar{c}_p será sempre maior que \bar{c}_v pois, ao aquecer um gás isobaricamente o seu volume aumenta, resultando em perda de energia do sistema por trabalho. Assim, a mesma quantidade de calor resultará num ΔT menor e, conseqüentemente, um \bar{c} maior. No caso de um processo isovolumétrico o trabalho será 0. Deduzimos, a seguir, uma relação quantitativa para essa diferença.

A partir da definição de entalpia (equação 9.8) verificamos que

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV \quad (9.15)$$

Das equações 9.13 e 9.14 segue que

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (9.16)$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (9.17)$$

e da equação universal de gases (equação 7.6):

$$\Delta PV = \Delta nRT = nR\Delta T \quad (9.18)$$

Substituindo as equações 9.16, 9.17 e 9.18 na 9.15 obtemos:

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + nR \Delta T \Rightarrow C_p = C_v + nR \quad (9.19)$$

Como o calor específico molar (\bar{c}) é a capacidade calórica (C) dividida pelo número de moles (n), podemos escrever a equação 9.19 como:

$$\bar{c}_p = \bar{c}_v + R \quad (9.20)$$

Verificamos que a diferença entre \bar{c}_v e \bar{c}_p é exatamente a constante universal de gases R , ou seja, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

O valor do calor específico de gases ideais pode ser deduzido teoricamente. Não detalhamos, aqui, essa dedução, mas apresentaremos apenas o resultado final:

para gases ideais monoatômicos: $\bar{c}_v = \frac{3}{2} R$ e, pela equação 9.20, $\bar{c}_p = \frac{5}{2} R$

para gases ideais diatômicos: $\bar{c}_v = \frac{5}{2} R$ e, pela equação 9.20, $\bar{c}_p = \frac{7}{2} R$

O PROCESSO ISOTÉRMICO

Um processo isotérmico é aquele em que não há variação de temperatura do sistema ($\Delta T = 0$). Já vimos (equação 9.16) que

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

Portanto, para um processo isotérmico ($\Delta T = 0$) resulta que $\Delta U = 0$. Consequentemente, em resumo:

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + nR \Delta T = 0 + 0 = 0$$

EXERCÍCIOS

- O ar atmosférico pode ser considerado um gás diatômico.
 - Calcule o calor específico a base molar, a base de massa e a base de volume, do ar atmosférica à pressão de 10^5 Pa ($\approx 1 \text{ atm}$) e à temperatura de 300 K .
 - Faça uma estimativa da quantidade de ar presente na sala de aula, e calcule sua capacidade calórica.
 - Quanto tempo um aquecedor de ar de 1000 W deveria ficar ligado para aumentar a temperatura do ar na sala em $10 \text{ }^\circ\text{C}$?
 - Quanto tempo um ebullidor com a mesma potência gasta para aumentar a temperatura de 1 m^3 de água ($\bar{c}_{p,\text{água}} = 4180 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) em $10 \text{ }^\circ\text{C}$?
- O volume molar de água líquida a 373 K e 10^5 Pa é de $1,88 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. O volume molar de vapor de água à mesma temperatura e pressão é de $3,06 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. O calor de vaporização nessas mesmas condições é de $40,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcular ΔH e ΔU para um mol de H_2O passando pelo seguinte processo:

$$\text{H}_2\text{O} (\text{líquido}, 373 \text{ K}, 10^5 \text{ Pa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{gás}, 373 \text{ K}, 10^5 \text{ Pa})$$
- Calcular a diferença entre ΔH e ΔU para a conversão de 1 kg de grafite ($\rho = 2250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) em 1 kg de diamante ($\rho = 3520 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), sabendo que essa conversão ocorre na crosta terrestre a pressões da ordem de grandeza de $20 \text{ }000 \text{ atm}$ (1 atm equivale a 10^5 Pa).

Respostas: 1. a) $29,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $1010 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $1164 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$; b) para 600 m^3 : 700 kJ K^{-1} ; c) ± 2 horas d) ± 12 horas; 2. a) $40,79 \text{ kJ}$; $37,73 \text{ kJ}$; 3. 320 kJ ;