

Energia Interna, Entalpia e Primeira Lei da Termodinâmica

7.1. Conceitos gerais da Termodinâmica e energia interna

A Termodinâmica estuda o equilíbrio físico e químico de um sistema. No equilíbrio, a pressão e a temperatura permanecem constantes em todas as partes do sistema. Portanto, a temperatura e a pressão são as duas grandezas termodinâmicas fundamentais para o estudo de um sistema macroscópico.

Podemos introduzir escalas termométricas em função de certas propriedades físicas, como, por exemplo, a dilatação térmica dos materiais, a pressão de um gás mantido a volume constante, a resistência elétrica de um fio ou a força eletromotriz de um termopar.

Para construir um termômetro devemos usar uma das propriedades físicas citadas e estabelecer pontos de referência. A escala centígrada usa como pontos de referência a temperatura de fusão do gelo a uma atmosfera e a temperatura de vaporização da água à pressão de uma atmosfera.

As escalas *lineares* são adotadas por comodidade. A medida de uma propriedade física, que depende linearmente da temperatura, possibilita a imediata determinação da temperatura.

As escalas lineares internacionalmente adotadas são duas: a *escala centígrada* (ou escala Celsius) e a *escala absoluta* (ou escala Kelvin).

A temperatura de fusão do gelo a uma atmosfera corresponde a 0°C ou 273°K. A temperatura de vaporização da água à pressão atmosférica corresponde a 100°C ou 373°K. Como ambas são escalas lineares, conclui-se que o intervalo de um grau centígrado é igual ao intervalo de um grau Kelvin. Para se obter a transformação de graus centígrados para graus Kelvin (ou a transformação inversa), basta usar a relação:

$$T = t + 273$$

onde T é a temperatura em graus Kelvin e t é a temperatura em graus centígrados.

O sistema termodinâmico de maior interesse teórico e prático é o sistema constituído pelas moléculas de um gás, dentro de um recipiente fechado. Os sistemas gasosos mais simples são os gases ideais. Todo sistema gasoso, cuja pressão seja suficientemente baixa, pode ser considerado como um sistema ideal (gás ideal ou gás perfeito).

A equação de estado de um sistema termodinâmico é uma relação envolvendo as variáveis termodinâmicas do sistema. As principais variáveis termodinâmicas são: a pressão (p), a temperatura (T) e o volume (V). A equação de estado mais importante da Termodinâmica é a equação de estado do gás ideal:

$$pV = nRT \quad (7.1)$$

onde n é o número de moles da substância e R é a constante dos gases perfeitos, cujo valor no MKS é aproximadamente dado por:

$$R = 8,3 \times 10^3 \text{ J/kgmol} \cdot ^\circ\text{K}$$

Exprimindo a pressão em atmosferas, o volume em litros e usando o mol (ou g/mol), o valor de R é dado por:

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l/mol} \cdot ^\circ\text{K}$$

No sistema CGS, podemos escrever:

$$R = 8,3 \times 10^7 \text{ erg/mol} \cdot ^\circ\text{K}$$

Convém lembrar que o número de moles (n) é numericamente igual à razão entre a massa total da substância (m) e a massa molecular (M). No sistema MKS o mol corresponde ao kg.mol. No entanto, no CGS, não há necessidade de escrever g.mol, pois a palavra *mol* já subentende o uso do grama-mol. Assim, um mol de oxigênio corresponde a 32 g de oxigênio, 2 moles de O_2 correspondem a 64 g de oxigênio, n moles de O_2 correspondem a $n \times 32$ g de oxigênio. A equação de estado de um gás ideal ainda pode ser escrita em função do volume molar do seguinte modo:

$$p\bar{v} = RT$$

onde o volume molar é $\bar{v} = V/n$

Mantendo-se constante a pressão sobre um sistema e aumentando-se a temperatura, o material normalmente se dilata. O coeficiente de dilatação térmica de uma substância, a pressão constante, é definido por meio da equação:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.2)$$

Mantendo-se constante a temperatura e aumentando-se a pressão, o sistema se deforma. O coeficiente de compressibilidade isotérmica pode ser calculado pela relação:

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (7.3)$$

Considerando um processo reversível (ou quase-estático), podemos definir o trabalho pela integral da seguinte diferencial:

$$dW = p dV \quad (7.4)$$

O trabalho total será a integral de dW , desde o volume inicial até o volume final. O trabalho depende do processo de transformação do sistema, pois cada transformação reversível leva a uma dependência particular entre V e p .

O calor fornecido ao sistema (ou cedido pelo sistema) é a energia trocada com o ambiente. Tanto o trabalho quanto o calor são quantidades de energia que só podem ser definidas durante uma dada transformação. No equilíbrio termodi-

nâmico não tem sentido físico falar de trabalho e calor. Um sistema não possui calor, ele só pode *trocar calor* quando modificar o seu estado.

O primeiro princípio da Termodinâmica decorre da *lei da conservação da energia*. Seja Q o calor fornecido ao sistema e W o trabalho realizado pelo sistema. A lei da conservação da energia conduz à equação:

$$U_f - U_i = Q - W \quad (7.5)$$

onde U_f é a energia interna final e U_i é a energia inicial. Considerando uma transformação infinitesimal, podemos escrever a primeira lei da Termodinâmica na forma diferencial:

$$dU = dQ - dW = dQ - p \, dV \quad (7.6)$$

7.2. Calor específico e entalpia

Duas substâncias quando submetidas a um mesmo gradiente de temperatura absorvem calor de modo diverso. Dizemos que cada sistema possui uma capacidade própria para absorver calor. A capacidade calorífica de um sistema é obtida pela relação:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Como sabemos, o calor fornecido a um sistema depende do processo. Destarte, a capacidade calorífica de um sistema é também função da transformação. A forma mais comum de aquecimento é o fornecimento de calor, mantendo-se a pressão constante; neste caso podemos definir a capacidade calorífica a p constante por meio da relação:

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} \quad (7.7)$$

O índice p desta equação é para enfatizar que o processo de aquecimento é isobárico. De modo análogo podemos definir a capacidade calorífica a volume constante por meio da relação:

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT}$$

Quando o volume permanece constante, o trabalho é obviamente nulo. De acordo com a equação (7.6), podemos escrever:

$$dQ_v = dU_v$$

Logo,

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (7.8)$$

Esta relação permite calcular a capacidade calorífica de um sistema a volume constante.

A capacidade calorífica é uma grandeza extensiva. Na Física é preferível escrever as equações sob forma intensiva, a fim de se poder generalizar facilmente as conclusões delas provenientes. Exemplificando: massa é grandeza extensiva, logo, dividindo-se massa por volume, obtém-se uma grandeza intensiva.

denominada massa específica. A massa específica caracteriza univocamente a substância, ao passo que a massa total não determina qualitativamente a substância. Na caracterização das propriedades térmicas de um material, devemos mencionar a capacidade calorífica por unidade de massa ou por unidade de volume e não a capacidade calorífica total. *Calor específico* de uma substância é a capacidade calorífica por unidade de massa. O *calor molar* é a capacidade calorífica por mol da substância. O calor específico é dado pela relação:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

O calor específico a volume constante poderá ser calculado pela relação (7.8), ou seja:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Portanto, de acordo com a definição de capacidade calorífica a volume constante, podemos escrever para uma transformação *isocórica*

$$\Delta U = \int C_v \, dT$$

Contudo, a relação acima só pode ser usada para processo isovolumétrico. Se ocorrer variação de volume, não poderemos calcular a variação da energia interna pela relação acima. Entretanto, a experiência de *Joule* da expansão de um gás contra uma pressão nula mostrou que a energia interna de um gás *ideal* só depende da *temperatura*. Conseqüentemente, para gás ideal a expressão anterior vale *sempre*, mesmo quando a transformação *não* for isocórica.

A entalpia de um sistema é definida pela seguinte equação:

$$H = U + pV$$

Diferenciando esta equação e fazendo uso da primeira lei da Termodinâmica, obtemos:

$$dH = dQ + V \, dp \quad (7.9)$$

De acordo com a equação (7.9), teremos para um processo isobárico reversível:

$$dH_p = dQ_p$$

Integrando-se a relação anterior, tem-se:

$$\Delta H_p = Q_p$$

Deste modo, de acordo com a definição de capacidade calorífica a pressão constante, podemos escrever:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (7.10)$$

E o calor específico a volume constante será dado por:

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

onde o índice p é para enfatizar que o processo é isobárico. Numa reação química a pressão constante, o calor liberado (ou absorvido) na reação é numericamente igual à variação de entalpia ocorrida na reação química (calor da reação). Este resultado é geral e vale para qualquer transformação a p constante.

Joule e Thomson (Lord Kelvin) conceberam a chamada experiência do tampão poroso. O dispositivo experimental usado consiste num recipiente, isolado membrana porosa. Uma corrente de gás à pressão p_1 e à temperatura T_1 é forçada através do tampão e emerge a uma pressão p_2 e a uma temperatura T_2 .

Como sabemos, a entalpia fornece a energia macroscópica de um sistema, e como o sistema está isolado do exterior, no processo Joule-Kelvin, a entalpia total permanece constante. O coeficiente Joule-Kelvin é definido pela derivada (dT/dp) nos processos a entalpia constante (processos isentálpicos).

O processo Joule-Kelvin é usado para a liquefação de gases. Nos processos isentálpicos, a derivada (dT/dp) pode ser positiva ou negativa. Os pontos para os quais esta curva se anula constituem a chamada curva de inversão. Para se esfriar um gás por este processo é necessário que a pressão e a temperatura estejam nas vizinhanças da curva de inversão. Para alguns gases a pressão este pode ser a pressão atmosférica; mediante sucessivas passagens pela membrana porosa o gás vai se resfriando até se liquefazer. Para outros gases, como o hidrogênio e o hélio, por exemplo, a temperatura máxima de inversão é baixa; além disso, a temperatura crítica destes gases é inferior à temperatura ambiente; onde se conclui que não se pode liquefazer estes gases em condições normais. Portanto, para liquefazê-los, deve-se provocar um pré-resfriamento do sistema.

Se o leitor desejar se aprofundar mais nos estudos da Termodinâmica recomendamos o livro "Problemas de Termodinâmica Básica. Física e Química", de autoria de Horácio Macedo e Adir M. Luiz.

7.3. Problemas sobre conceitos gerais da Termodinâmica e sobre a primeira lei da Termodinâmica

Problema 7.1 Uma massa constante de ar está num cilindro provido de um êmbolo móvel. A pressão e o volume são, respectivamente, $1,7 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ e 28 . Qual o volume ocupado pelo ar, no final da expansão?

Solução. Sendo uma expansão isotérmica, a equação de estado dos gases ideais permite escrever,

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

que é a expressão analítica da lei de *Boyle-Mariotte*. Então, o volume procurado será:

$$v_2 = p_1 v_1 / p_2 = \frac{1,7 \times 10^6 \text{ (N/m}^2\text{)} \times 28 \text{ (l)}}{0,7 \times 10^6 \text{ (N/m}^2\text{)}} = 68,0 \text{ litros}$$

Problema 7.2 Um gás ideal tem, no estado inicial, as seguintes coordenadas: pressão = 1 atm, volume = 3 l, temperatura = 127 graus centígrados. No estado final a mesma quantidade de gás tem as seguintes coordenadas: pressão: 2 atm, volume = 9 litros. Calcular a temperatura final do sistema.

Solução. Preliminarmente devemos enfatizar que as coordenadas termodinâmicas devem ser usadas para a primeira lei da termodinâmica.

nâmicas de um sistema ideal devem ser obtidas mediante a aplicação da equação de estado do gás ideal. Podemos escrever:

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

Logo:

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$$

Donde:

$$T_2 = \frac{T_1 p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{400 \times 2 \times 9}{1 \times 3} = 2.400 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Problema 7.3 Um recipiente de 20 litros contém oxigênio a uma pressão de 0,1 atm e na temperatura de 27°C. Outro recipiente, também de 20 litros, contém nitrogênio sob pressão de 0,2 atm, na temperatura de 27°C. Os dois recipientes são ligados mediante conexão de volume desprezível. Qual a pressão dos dois gases depois do processo espontâneo de misturação? Qual a pressão parcial de cada um deles?

Solução. A misturação ocorre não só por estarem os dois gases em diferentes pressões, mas também por serem quimicamente diferentes. A pressão final será dada por (comportamento ideal):

$$p = nRT/V$$

onde n é o número total de moles (moles de oxigênio mais moles de nitrogênio) e V a soma dos volumes dos dois recipientes. O número de moles de oxigênio se calcula mediante a equação de estado do gás no primeiro recipiente.

$$n_{O_2} = \frac{0,1 \text{ (atm)} \times 20 \text{ (l)}}{8,205 \times 10^{-2} \text{ (atm} \cdot \text{l/}^\circ\text{K} \cdot \text{mol)} \times 300 \text{ (}^\circ\text{K)}} = 0,081 \text{ mol}$$

Da mesma maneira se obtém o número de moles de nitrogênio:

$$n_{N_2} = 0,162 \text{ mol}$$

Então, o número total de moles é 0,243, e a pressão será:

$$p = \frac{0,243 \text{ (mol)} \times 8,205 \times 10^{-2} \text{ (atm} \cdot \text{l/}^\circ\text{K} \cdot \text{mol)} \times 300 \text{ (}^\circ\text{K)}}{40 \text{ (l)}} = 0,15 \text{ atm}$$

As pressões parciais são obtidas multiplicando-se a pressão total pelas frações molares; logo, têm-se:

$$\bar{p}_{O_2} = 0,33 \times 0,15 \text{ (atm)} = 0,05 \text{ atm}$$

$$\bar{p}_{N_2} = 0,67 \times 0,15 \text{ (atm)} = 0,10 \text{ atm}$$

Problema 7.4 Considere uma mistura de gases ideais em equilíbrio termodinâmico. Deduza a lei de Dalton.

Solução. A mistura de gases ideais é também um gás ideal. Podemos então

aplicar a equação de estado do gás ideal para estudar a mistura ideal:

$$pV = nRT$$

Neste caso p é a pressão total da mistura, V é o volume do recipiente, n é o número de moles, ou seja:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots$$

onde i é o número do i -ésimo componente da mistura. Podemos escrever para qualquer componente:

$$\bar{p}_i V = n_i RT$$

onde \bar{p}_i é a chamada pressão parcial do gás considerado na mistura. Comparando as relações acima, temos:

$$p = \bar{p}_1 + \bar{p}_2 + \bar{p}_3 + \dots$$

Esta é a expressão matemática da lei de Dalton: a pressão total de um sistema ideal é igual à soma das pressões parciais dos gases ideais constituintes. Este resultado é de grande importância na determinação das propriedades das misturas gasosas. Porém, quando o sistema não é ideal, a lei de Dalton perde sua validade. Designando por x_i a fração molar do gás i , temos:

$$x_i = n_i/m$$

Em função das frações molares podemos determinar as pressões parciais do seguinte modo:

$$\bar{p}_i = x_i p$$

Problema 7.5 Considere uma mistura ideal em equilíbrio termodinâmico. Deduza a lei de *Amagat*.

Solução. Aplicando a equação do gás ideal na mistura ideal, temos:

$$V = (n_1 RT/p) + (n_2 RT/p) + \dots$$

Cada parcela do segundo membro é o volume parcial do respectivo gás. Podemos escrever genericamente:

$$\bar{V}_i = n_i RT/p$$

em outras palavras, o volume parcial do gás é o volume que ele ocupa quando submetido a uma pressão p e à temperatura T . O volume total da mistura é, portanto, igual à soma dos volumes parciais dos componentes (lei de *Amagat*). É fácil verificar que:

$$\bar{V}_i = x_i V$$

Esta relação serve para determinar o volume parcial em função da fração molar de cada componente da mistura.

Problema 7.6 A pressão parcial do CO_2 no ar é igual a 0,23 mmHg. Qual será o volume de ar que sob pressão de uma atmosfera contém um grama de

dióxido de carbono? (Massa molecular do dióxido = 44.)
Solução. Admitindo-se comportamento ideal, tem-se:

$$\bar{p}V = nRT$$

onde \bar{p} é a pressão parcial do dióxido de carbono no volume V de ar, que contém n moles de CO_2 . Portanto, se este número for o número de moles em um grama, $n = 1/44$, o volume V será:

$$V = \frac{(1/44) (\text{mol}) \times 8,205 \times 10^{-2} (\text{atm} \cdot \text{l}/^\circ\text{K} \cdot \text{mol}) \times 298 (^\circ\text{K})}{0,23 (\text{mmHg}) \times (1/760) (\text{atm}/\text{mmHg})} = 1,84 \times 10^3 \text{ l}$$

Problema 7.7 Deduza uma relação para a obtenção da massa específica de uma mistura de gases perfeitos.

Solução. Como sabemos, $n = m/M$, sendo m a massa total e M a massa molecular. Podemos escrever a equação de estado dos gases ideais na forma:

$$p = \rho RT/M$$

Seja \bar{M} a massa molecular média da mistura. Nestas circunstâncias a massa específica deverá ser obtida pela equação:

$$\rho = \bar{M}p/RT$$

Usando-se da lei de Dalton, obtém-se:

$$p = RT \left[\frac{\rho_1}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2} \right]$$

Lembrando que $n = m/\bar{M}$; $n_1 = m_1/M_1$, verifica-se através da pressão parcial que:

$$\rho_1/M_1 = n_1/V$$

Conclusão análoga pode ser tirada para o gás 2. Logo, pode-se verificar que:

$$\bar{M} = \frac{m_1 + m_2}{n_1 + n_2} = \frac{m}{n}$$

O resultado pode ser generalizado para um número qualquer de gases na mistura: a massa molecular média da mistura é igual à massa total da mistura dividida pelo número de moles total presente na mistura. Verifica-se facilmente que:

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$$

Podemos generalizar este resultado para um número qualquer de componentes mediante o seguinte somatório:

$$\bar{M} = \sum x_i M_i$$

onde a soma deve ser estendida para todos os gases constituintes da mistura.

Problema 7.8 Um gás ideal encontra-se num recipiente à pressão p_1 e à temperatura T . Outro gás ideal encontra-se em outro recipiente de volume V_2 , à

pressão p_2 e à mesma temperatura T . Obtenha uma expressão geral para calcular a pressão de equilíbrio.

Solução. Aplicando a equação de *Clapeyron*, temos:

$$p_1 V_1 = n_1 RT$$

$$p_2 V_2 = n_2 RT$$

Como as temperaturas iniciais são as mesmas, o processo de misturação será isotérmico e a temperatura final será a mesma. Portanto, a pressão final será:

$$p(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2)RT$$

Pelos resultados acima, tem-se:

$$n_1 = p_1 V_1 / RT; \quad n_2 = p_2 V_2 / RT$$

Substituindo-se estes valores na equação anterior, obtém-se a expressão:

$$p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Problema 7.9 Mostre que o coeficiente de dilatação volumétrica é igual ao triplo do coeficiente de dilatação linear.

Solução. O coeficiente de dilatação volumétrica foi definido pela equação (7.2). Supondo um processo isobárico, em vez de usar o símbolo da derivada parcial, podemos escrever o coeficiente de dilatação volumétrica do seguinte modo:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

Como $V = L^3$, obtém-se facilmente:

$$\beta = \frac{3}{L} \frac{dL}{dT}$$

O coeficiente de dilatação linear é dado pela seguinte equação:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$

Comparando-se as equações anteriores, tem-se:

$$\beta = 3\alpha$$

conforme queríamos demonstrar.

Problema 7.10 Um gás ideal no interior de um cilindro sofre uma expansão isotérmica reversível, de tal forma que o êmbolo se move contra a pressão atmosférica, suposta constante, até que a pressão interna seja igual à pressão externa. Calcule o trabalho realizado pelo gás, sabendo que o volume inicial é de 5 litros e o volume final é de 10 litros.

Solução. Como a transformação é reversível, podemos escrever:

$$dW_{rev} = p \, dV$$

onde o índice foi usado para enfatizar que a transformação é reversível. Nesta fórmula, p é a pressão interna ao sistema; a pressão externa não precisa ser levada em conta para o cálculo do trabalho reversível. Integrando, temos:

$$W_{rev} = nRT \ln(V_f/V_i)$$

Como $nRT = p_i V_i = p_f V_f$, podemos escrever:

$$W_{rev} = p_f V_f \ln 2$$

Substituindo-se os valores numéricos, obtém-se:

$$W_{rev} = 6,9 \text{ atm.l} = 690 \text{ Joules}$$

Problema 7.11 Um gás ocupa um volume de 1 litro e sofre uma expansão irreversível, por meio de uma explosão, triplicando seu volume inicial. Supondo que a pressão atmosférica externa permaneça constante, calcule o trabalho.

Solução. Durante uma expansão irreversível (numa explosão, por exemplo) a pressão interna ao sistema não pode ser definida, uma vez que não há equilíbrio, sendo assim não se pode calcular o trabalho realizado pela relação do problema anterior. Porém, como a pressão externa permaneceu constante durante o processo, podemos calcular o trabalho realizado pelo exterior sobre o sistema. Como a explosão é livre, o trabalho realizado pelo exterior é igual ao trabalho realizado pelo sistema. O trabalho é irreversível, não podendo ser calculado pelas coordenadas termodinâmicas do sistema. Porém, pelo raciocínio exposto, podemos calcular o trabalho irreversível pela relação:

$$W_{irrev.} = p_{ext.}(V_f - V_i) = 2p_{ext.}V_i$$

Substituindo-se os dados, tem-se:

$$W_{irrev.} = 2 \text{ atm.l} = 200 \text{ J}$$

Problema 7.12 Numa certa transformação, a variação de energia interna é de 100 J. O trabalho trocado é de 100 cal (trabalho realizado pelo sistema sobre o exterior). Calcule o calor trocado com o ambiente e diga se a transformação é exotérmica ou endotérmica.

Solução. A primeira lei da Termodinâmica fornece:

$$Q = \Delta U + W$$

Como o trabalho é realizado pelo sistema, o trabalho é positivo, portanto, o calor trocado com o ambiente será:

$$Q = 418 + 100 = 518 \text{ cal}$$

Como o calor é positivo, isto significa quantidade de energia fornecida ao sistema, ou seja, a transformação é endotérmica.

Problema 7.13 Um gás recebe do exterior Q calorías de calor e se expande

isotermicamente até duplicar seu volume inicial. Calcule a variação da energia interna sabendo que a pressão final é de 1 atm e o volume final é de 5 l. Qual é o valor de Q ?

Solução. O trabalho realizado pelo gás pode ser obtido pela expressão deduzida no problema 7.10:

$$W = p_f V_f \ln(V_f/V_i) = p_f V_f \ln 2$$

Substituindo-se os dados, tem-se:

$$W = 3,5 \text{ atm.l} = 350 \text{ J}$$

Usando a primeira lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U = Q - W = Q - 350 = 0$$

A variação de energia interna é nula porque a energia de um gás é função somente da temperatura e o processo é isotérmico. Logo, o exterior fornece ao sistema uma quantidade de calor igual a 350 J. Em todo processo isotérmico a variação de energia interna é nula, desde que o gás seja perfeito. Numa expansão isotérmica o sistema tende a se resfriar; portanto, para que a expansão permaneça isotérmica, o exterior fornece sempre uma certa quantidade de calor.

Problema 7.14 Num recipiente isolado existem dois compartimentos. Num deles se encontra um gás ideal e no outro existe o vácuo. Retirando-se a partição entre os dois compartimentos qual será o trabalho realizado pelo gás?

Solução. Joule foi um dos primeiros pesquisadores a fazer esta experiência. Ele verificou que a temperatura do gás não se modificava. Logo, o trabalho realizado pelo gás deve ser nulo. Quando um gás se expande contra uma pressão externa diferente de zero, o sistema realiza um trabalho sobre o exterior, portanto o gás se resfria. Contudo, quando a pressão externa é igual a zero, pela própria definição de trabalho, concluímos que o trabalho realizado pelo gás que se expande é igual a zero.

7.4. Problemas sobre calor específico, energia interna e entalpia

Problema 7.15 O calor específico a pressão constante de um material é constante e igual a c . Uma quantidade do material, de massa m_1 , e à temperatura T_1 , é posta em contato com outra quantidade do mesmo material, sendo a temperatura m_2 e a temperatura T_2 . Deduza uma expressão geral para o cálculo da temperatura final de equilíbrio.

Solução. Não há variação de energia interna, porque os dois corpos constituem um sistema isolado. O sistema também não interage mecanicamente com o exterior; ou seja, não há realização de trabalho. Portanto, de acordo com a primeira lei da Termodinâmica, podemos escrever, neste caso particular:

$$\text{Calor ganho} = \text{Calor perdido}$$

O calor ganho será dado pela integral:

$$Q_1 = \int m_1 c dT$$

Como a massa e o calor específico permanecem constantes durante o processo, teremos:

$$Q_1 = m_1 c (T_f - T_1)$$

Estamos supondo que T_2 seja maior que T_1 . Assim, a temperatura final (T_f) estará compreendida entre estes dois valores. O calor perdido pelo corpo quente será:

$$Q_2 = m_2 c (T_2 - T_f)$$

Como $Q_1 = Q_2$, obtém-se a temperatura de equilíbrio:

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

Problema 7.16 O calor específico molar de um gás é de 5 cal/°K (por mol do gás). Suponha que a transformação seja isovolumétrica. Calcular a variação de energia interna do sistema quando a temperatura variar de 20°C até 70°C. O número de moles é igual a 4.

Solução. Como a transformação é isovolumétrica o trabalho realizado é nulo; portanto a variação de energia interna é igual ao calor fornecido ao sistema:

$$\Delta U = Q_v = n c_v (T_f - T_i)$$

Nesta expressão, n é o número total de moles, c_v é o calor específico molar a volume constante. Lembrando que a diferença de temperatura pode ser determinada, seja em graus Kelvin ou em graus centígrados (um grau Kelvin de intervalo de temperatura = 1°C de diferença de temperatura), podemos escrever:

$$\Delta U = Q_v = 1 \text{ kcal} = 1.000 \text{ cal}$$

Problema 7.17 A capacidade calorífica de um sistema é dada em função da temperatura pela relação:

$$C' = AT - BT^2 + (C/T)$$

onde A , B , C são constantes e T é a temperatura. Determine a expressão do calor fornecido ao sistema quando a temperatura passar de um valor inicial de T_i até um valor final T_f .

Solução. O calor fornecido ao sistema é obtido pela integral:

$$Q = \int C' dT = \int (AT - BT^2 + CT^{-1}) dT$$

Integrando-se a relação acima nos limites considerados, tem-se:

$$Q = A(T_f^2 - T_i^2)/2 - B(T_f^3/3) + B(T_i^3/3) + C \ln(T_f/T_i)$$

Problema 7.18 Mostre que a entalpia de um gás ideal depende somente da temperatura absoluta. Verifique também que o coeficiente Joule-Kelvin de um gás ideal é igual a zero.

A entalpia de um sistema é dada por:

$$H = U + pV$$

Para um gás ideal, temos: $pV = nRT$. Já vimos que a energia interna de um gás ideal é função somente da temperatura. Logo:

$$H = U(T) + nRT = f(T)$$

Ou seja, a entalpia é função somente da temperatura do gás. A derivada (dT/dp) , quando H for constante, será nula. Ou seja, o coeficiente Joule-Kelvin de um gás ideal será nulo. Em outras palavras, se um gás ideal passa através de uma membrana porosa não ocorrerá variação de temperatura.

Problema 7.19 A variação de energia interna de um gás ideal é de 100 cal. A temperatura final é de 400°K, a temperatura inicial é de 350°K. Calcule a variação de entalpia sabendo que o sistema contém cinco moles.

Solução. Pelo exemplo anterior vimos que a entalpia de um gás ideal é dada por:

$$H = U + nRT$$

Logo, a variação de entalpia será:

$$\Delta H = \Delta U + nR(T_f - T_i) = 600 \text{ calorias}$$

Problema 7.20 Uma quantidade de água de massa m é misturada com igual massa de gelo a -40°C , num recipiente isolado. Calcule a temperatura final de equilíbrio.

Solução. O calor específico da água é igual a 1 cal/g.°C. O calor específico do gelo é igual a 0,5 cal/g.°C. O calor absorvido pelo gelo para se aquecer até 0°C será:

$$Q_1 = 20 m$$

O calor libertado pela água para atingir a temperatura de 0°C é dado por:

$$Q_2 = 50 m$$

onde estamos usando a mesma convenção do problema 7.15, ou seja, estamos considerando apenas o módulo do calor. O balanço de calor pode ser, então, facilmente determinado pela equação: calor ganho (em módulo) = calor perdido (em módulo). Pelas duas equações anteriores, vimos que o calor libertado pela água até zero graus é maior do que o calor absorvido pelo gelo; deste modo ainda existe uma quantidade de calor, libertado pela água, que fará a fusão do gelo a 0°C . O calor necessário para fundir o gelo todo é dado por:

$$Q_3 = mL_f = 80 m$$

onde L_f é o calor específico da fusão do gelo a uma atmosfera e 0°C ($L_f = 80$ cal/g). Como a quantidade de calor fornecida pela água foi de $50 m$ e a quantidade de calor absorvida pelo gelo para atingir a temperatura de 0°C foi de $20 m$, concluímos que ainda existe uma quantidade de calor disponível de 30°C para fundir o gelo; porém, de acordo com a relação anterior, é necessário uma quantidade de calor de $80 m$ para fundir o gelo todo. Portanto, somente uma fração da quantidade inicial de gelo será fundida. No equilíbrio existirá uma mistura de gelo e água a 0°C . Logo, a temperatura de equilíbrio procurada é igual a 0°C .

Problema 7.21 No problema anterior, qual é a fração x da massa m inicial

do gelo que se transforma em água?

Solução. O balanço de calor fornece:

$$Q_2 = Q_1 + L_f x$$

onde Q_2 é o calor libertado pela água para ela se resfriar até 0°C , Q_1 é o calor absorvido pelo gelo para ele se aquecer até 0°C . Substituindo-se os valores encontrados no problema anterior, tem-se:

$$50 m = 20 m + 80 x$$

Portanto,

$$x = 3 m/8$$

Problema 7.22 Prove que para um gás ideal vale a relação:

$$C_p = C_v + nR$$

onde C_p é a capacidade calorífica a pressão constante, C_v é a capacidade calorífica a volume constante e n é o número de moles.

Solução. Escreva a energia interna em função da temperatura e do volume, ou seja,

$$U = U(T, V) \quad (1)$$

Diferenciando-se a equação (1), tem-se:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2)$$

Porém, de acordo com a famosa experiência de Joule, sabemos que a energia interna de um gás ideal não depende do volume (ver o problema 7.14), logo:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (3)$$

Portanto, de acordo com o resultado (3), a diferencial (2) da energia interna, para o caso de um gás ideal se reduz a:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (4)$$

De acordo com a definição da capacidade calorífica a volume constante dada pela equação (7.8), podemos escrever a equação (4) na forma:

$$dU = C_v dT \quad (5)$$

De acordo com a definição de entalpia, temos para um gás ideal:

$$H = U + pV = U + nRT \quad (6)$$

A energia interna U de um gás ideal só depende da temperatura absoluta T ; consequentemente, pela relação (6), concluímos que a entalpia de um gás ideal

só depende da temperatura T . Então, você pode demonstrar, repetindo a demonstração anterior, escrevendo H em função de p e de T , que a diferencial da entalpia de um gás ideal é dada por:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dT \quad (7)$$

Substituindo-se na relação (7) a equação de definição da capacidade calorífica a pressão constante dada pela fórmula (7.10), tem-se:

$$dH = C_p dT \quad (8)$$

Diferenciando a equação (6), obtemos:

$$dH = dU + nR dT \quad (9)$$

Substituindo-se na equação (9) as relações (5) e (8), tem-se:

$$C_p dT = C_v dT + nR dT$$

Donde se conclui que:

$$C_p = C_v + nR \quad (10)$$

como queríamos demonstrar. Dividindo-se esta expressão pelo número de moles n , tem-se:

$$\bar{c}_p = \bar{c}_v + R \quad (11)$$

onde \bar{c}_p é o calor específico molar a pressão constante e \bar{c}_v é o calor específico molar a volume constante.

Problema 7.23 Obtenha expressões para a determinação das variações de energia interna e de entalpia de um gás ideal.

Solução. Para um gás ideal, a diferencial da energia interna é dada pela equação (5) do problema anterior, portanto, as variações de energia interna de um gás ideal podem ser determinadas mediante a integral:

$$\Delta U = U_f - U_i = \int_{T_i}^{T_f} C_v dT \quad (1)$$

A diferencial da entalpia de um gás ideal é dada pela equação (8) do problema anterior, portanto, as variações de entalpia podem ser calculadas mediante a seguinte integral:

$$\Delta H = H_f - H_i = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (2)$$

Como existe a relação (10) do problema anterior ligando a capacidade calorífica C_p com a capacidade calorífica C_v , não é necessário calcular separadamente estas duas variações. Uma vez determinada uma das duas variações indicadas pelas relações (1) e (2), a outra pode ser obtida mediante a equação, que liga as variações de energia e de entalpia de um gás ideal, ou seja:

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

Problema 7.24 Determine a variação de energia interna de um gás ideal, cuja capacidade calorífica a volume constante é dada por:

$$C_v = a + bT$$

onde a e b são constantes.

Solução. Como se trata de um gás ideal as variações de energia interna são dadas pela equação (1) do problema anterior. Portanto,

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} (a + bT) dT$$

Integrando esta equação, obtemos:

$$\Delta U = a(T_f - T_i) + (b/2)(T_f^2 - T_i^2)$$

Problema 7.25 A capacidade calorífica a pressão constante de um gás ideal é dada por:

$$C_p = C_0 + C_1 T$$

Determine a variação de entalpia entre o estado final e o estado inicial para uma transformação isocórica deste sistema, sendo T_f a temperatura final e T_i a temperatura inicial. Considere C_0 e C_1 constantes.

Solução. A variação de entalpia de um gás ideal entre dois estados caracterizados por T_f e T_i , não depende do processo entre os dois estados. Assim, tanto para uma transformação isocórica quanto para qualquer outra transformação, a variação de entalpia do gás ideal é sempre dada pela equação (2) do problema 7.23. Logo,

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} (C_0 + C_1 T) dT$$

donde se conclui que:

$$\Delta H = C_0 (T_f - T_i) + (C_1/2) (T_f^2 - T_i^2)$$

Problema 7.26 Qual é a equação que dá a dependência entre a temperatura e o volume de um gás ideal que sofre uma transformação adiabática reversível? Suponha o C_v do gás constante.

Solução. Em qualquer transformação adiabática, $dq = 0$, sendo a transformação reversível, $dU = -p dV$, e tratando-se de um gás ideal, $dU = C_v dT$, ou seja,

$$C_v dT = -p dV$$

é esta a equação diferencial do processo adiabático reversível. Fazendo com que $p = nRT/V$, temos

$$C_v dT = -nRT dV/V$$

ou seja, $(C_v/n) (dT/T) = -R dV/V$, o que é facilmente integrável, no caso de C_v ser constante:

$$(T) \bar{c}_v (V)^R = \text{constante}$$

onde \bar{c}_v é a capacidade calorífica molar do gás. Lembrando que R é igual a $\bar{c}_p - \bar{c}_v$ a equação anterior se transforma para;

$$(T)(V)^{\gamma-1} = \text{constante}$$

onde $\gamma = \bar{c}_p/\bar{c}_v$.

A equação obtida, conhecida às vezes por equação de *Poisson*, só vale nos processos adiabáticos reversíveis do gás ideal com capacidade calorífica C_v constante. O leitor mostrará sem dificuldade que a equação de *Poisson* pode ser escrita como:

$$pV^\gamma = \text{constante}; \text{ ou } T p^{(1-\gamma)} = \text{constante.}$$

Problema 7.27 Qual é a equação que relaciona as coordenadas de um gás ideal, com capacidade calorífica constante, ao longo de uma *politrópica* reversível?

Solução. Uma *politrópica* é uma transformação em que fica constante a razão entre a quantidade de calor cedida ao sistema e a variação de temperatura que esta quantidade provoca no sistema. Analiticamente,

$$dQ/dT = \text{constante} = C$$

No caso de a *politrópica* ser reversível, escreve-se, para o gás ideal:

$$C_p dT = C dT - p dV$$

ou seja,

$$(1/n)(C_p - C)(dT/T) = -R dV/V$$

que é facilmente integrável no caso de C_p constante. Logo, tem-se:

$$(T)(\bar{c}_v - \bar{c}) (V)^R = \text{constante}$$

Substituindo na equação acima

$$T = pV/nR$$

e usando as relações (10) e (11) do problema anterior, obtemos:

$$pV^a = \text{constante}$$

onde a é dado por:

$$a = (C_p - C)/(C_p - C) \quad (2)$$

A relação (1) é a equação característica de um processo *politrópico*. Note a semelhança entre a equação do processo *politrópico* de um gás ideal com a equação de *Poisson*, deduzida no problema anterior. Num processo *adiabático* temos $dQ = 0$, logo $C = 0$. Substituindo este resultado na equação (2), encontramos:

$$a = C_p/C_p = \gamma$$

ou seja, a equação da *politrópica* (1) se transforma na equação de *Poisson*, $pV = \text{constante}$. Observe que o processo *politrópico* descrito pela equação (1) abrange como casos *particulares* os diversos processos reversíveis de um gás ideal (o processo *adiabático*, o *isocórico*, o *isobárico* e o processo *isotérmico*). Para o processo *adiabático* já vimos que $a = \gamma$. Para o processo *isocórico*, a tende ao infinito. Para o processo *isobárico* $a = 0$ e para o processo *isotérmico* $a = 1$.

7.5. Problemas propostos

7.28 A fórmula usada para a transformação de graus Rankine ($^{\circ}R$) para graus Fahrenheit ($^{\circ}F$) é dada por:

$$^{\circ}R = ^{\circ}F + 459,67$$

(a) A quantos graus Fahrenheit correspondem $550^{\circ}R$? (b) A quantos graus Rankine correspondem $35^{\circ}F$?

Respostas: (a) $90,33^{\circ}F$. (b) $494,67^{\circ}R$.

7.29 A transformação de graus centígrados para graus Kelvin deve ser feita pela equação:

$$^{\circ}K = ^{\circ}C + 273,15$$

Desprezando a fração 0,15 para cada grau, responda: (a) a quantos graus Kelvin correspondem $-30^{\circ}C$? (b) a quantos graus centígrados correspondem $173^{\circ}K$?

Respostas: (a) $243^{\circ}K$; (b) $-100^{\circ}C$.

7.30 Em vez de definir a temperatura t como uma função linear de uma certa propriedade física X , podemos definir a temperatura t' como uma função logarítmica da forma:

$$t' = a \ln X + b$$

onde a e b são constantes e $\ln X$ é o logaritmo neperiano da propriedade X . Suponha $t' = 0^{\circ}$, no ponto do gelo, e $t' = 100^{\circ}$, no ponto do vapor. Calcule a temperatura t' , para $t = 50^{\circ}C$.

Resposta: $t' = 68,3$ graus.

7.31 Considere o problema anterior. Seja X o comprimento da coluna líquida de um termômetro de mercúrio. Tomemos como pontos de referência $X_i = 5$ cm e $t'_i = 0^{\circ}$, $X_f = 25$ cm e $t'_f = 100^{\circ}$. Ache as distâncias em centímetros entre os pontos $t' = 0^{\circ}$ e $t' = 10^{\circ}$ e entre os pontos $t' = 90^{\circ}$ e $t' = 100^{\circ}$.

Resposta: Entre 0° e 10° a distância é de 0,9 cm, aproximadamente. Entre 90° e 100° a distância é de 3,6 cm.

7.32 Considere um termômetro constituído por uma resistência elétrica de platina. A temperatura Celsius da escala deste termômetro é denominada temperatura da platina, t_{Pt} , e é definida do seguinte modo:

$$t_{Pt} = 100 \frac{R - R_i}{R_f - R_i}$$

onde R_1 é a resistência do termômetro no ponto do gelo, R_2 é a resistência do termômetro, no ponto do vapor, e R_3 é a resistência do termômetro na temperatura que queremos medir. A resistência de um termômetro deste tipo é de 10.000 ohms no ponto do gelo, 13.860 ohms no ponto do vapor e 26.270 ohms no ponto do enxofre (onde $t = 444,6^\circ\text{C}$). Calcule a temperatura da platina no ponto do enxofre.

Resposta: $t_{Pt} = 421,4$ graus.

7.33 A temperatura em graus Rankine (T_R) relaciona-se com a temperatura em graus Kelvin do seguinte modo:

$$T_R = 9T/5$$

A quantos graus Rankine correspondem: (a) 100°C ; (b) 0°C ; (c) 50°C .

Respostas: (a) 672°R ; (b) 492°R ; (c) 582°R .

7.34 A escala Fahrenheit é relacionada com a escala centígrada do seguinte modo:

$$t_F = \frac{9}{5}t + 32^\circ\text{F}$$

A quantos graus Kelvin correspondem: (a) 32°F ; (b) 212°F ; (c) 68°F .

Respostas: (a) 273°K ; (b) 373°K ; (c) 293°K .

7.35 Podemos construir um termômetro, medindo-se a pressão de um gás a volume constante. A pressão de um gás ideal mantido a volume constante é igual a:

$$p = AT$$

onde A é uma constante e T é a temperatura absoluta em $^\circ\text{K}$. Suponhamos que este termômetro seja calibrado para a pressão inicial de 1 atm e 0°C . Se a pressão medida for igual a 2 atm, qual será a temperatura?

Resposta: 546°K .

7.36 Sabemos que o número de partículas de um estado excitado é igual a:

$$n = n_0 \exp(-U/kT)$$

onde n_0 é o número de partículas no estado de equilíbrio (estado fundamental). Obtenha a temperatura absoluta em função do número de partículas do estado fundamental e do estado excitado.

Resposta: $T = - (U/k) \ln(n/n_0)$.

7.37 Calcule o volume ocupado por um gmol de um gás ideal nas seguintes condições: (a) 0°C e 1 atm; (b) 25°C e 1 atm; (c) 100°C e 1 atm.

Respostas: (a) 22,4 l; (b) 24,6 l; (c) 30,5 l.

7.38 Uma certa quantidade de ar, acha-se em um cilindro provido de êmbolo móvel. A pressão e o volume do ar no cilindro são, respectivamente: $1,7 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ e 28 l. O ar se expande isotermicamente até que a pressão se torna $7 \times$

10^6 N/m^2 , enquanto o êmbolo se move para cima, a fim de fazer aumentar o volume de ar. Qual o volume final de ar?

Resposta: 68 l.

7.39 O ar é mantido a pressão constante em um cilindro por meio de um êmbolo flutuante. Se o volume do ar cresce de $4,2 \text{ l}$ até $9,2 \text{ l}$ e se a temperatura inicial fosse de 50°C , qual seria a temperatura final?

Resposta: 437°C .

7.40 A densidade da água no CGS é de 1 g/cm^3 . Calcule: (a) a densidade no MKS; (b) o volume específico no MKS.

Respostas: (a) 10^3 kg/m^3 ; (b) $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.

7.41 A densidade do ar é aproximadamente igual a $0,0013 \text{ g/cm}^3$ e a massa molecular do ar é igual a 29. Calcule: (a) o volume específico do ar no MKS; (b) o volume específico molar do ar no MKS; (c) o volume específico molar no CGS.

Respostas: (a) $0,77 \text{ m}^3/\text{kg}$; (b) $22,4 \text{ m}^3/\text{kgmol}$; (c) $22,4 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{gmol}$.

7.42 Um vaso contém CO_2 a uma temperatura de 137°C . O volume específico molar do CO_2 é de $0,07 \text{ l/gmol}$. Calcule a pressão em atm supondo que o CO_2 seja um gás ideal.

Resposta: 480 atm.

7.43 Sabendo que $R = 0,082 \text{ atm.litro/mol.}^\circ\text{K}$, determine o valor de R em calorias/mol. $^\circ\text{K}$.

Resposta: $R = 2 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K}$ (valor aproximado) ou, para o valor exato, $R = 1,987 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K}$.

7.44 Um balão esférico de raio igual a 2 m contém hidrogênio à temperatura de 27°C e 1 atm de pressão. Calcule: (a) a quantidade em gramas de H_2 presente; (b) a força de empuxo total sobre o balão, supondo que o ar ambiente esteja à mesma temperatura e pressão que o H_2 .

Respostas: (a) $2,3 \times 10^3 \text{ g}$; (b) 229 N.

7.45 Determine a fração molar ($x_i = n_i/n$) para cada componente i de uma mistura isotérmica de gases ideais: (a) em função do volume parcial de cada componente; (b) em função da pressão parcial de cada componente.

Respostas: (a) $x_i = V_i/V$; (b) $x_i = p_i/p$.

7.46 Qual é o volume ocupado por um gás ideal que contém $3,2 \text{ g}$ de oxigênio, $2,8 \text{ g}$ de monóxido de carbono e $0,18 \text{ g}$ de vapor de água, sob pressão de meia atmosfera e a 20°C ? A massa molecular do oxigênio é 32, do monóxido de carbono é 28 e do vapor de água é igual a 18.

Resposta: 10,1 litros.

7.47 Determine: (a) a pressão num recipiente de 20 l, mantido na temperatura constante de 127°C e que contém $3,2 \text{ g}$ de oxigênio, $2,8 \text{ g}$ de nitrogênio e $0,2 \text{ g}$ de hidrogênio; (b) a pressão parcial de cada componente gasoso. Sugestão: use as fórmulas do problema 7.4.

Respostas: (a) 0,49 atm; (b) $p_1 = p_2 = p_3 = 0,16 \text{ atm}$.

7.48 Qual é a massa específica de um gás constituído por 45% (em volume) de hidrogênio, 40% de monóxido de carbono, e de 15% de vapor de água. A temperatura é de 27°C e a pressão é de 1 atm.

Resposta: $0,954 \text{ g/litro}$.

7.49 O volume de um sistema é dado em função da temperatura pela fórmula

$$V = V_0 \exp(2 \times 10^{-3} T)$$

Determine o coeficiente de dilatação volumétrica deste sistema.
Resposta: $\beta = 2 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

7.50 O volume de um sistema é dado em função da pressão pela fórmula:

$$V = V_0 \exp(-3 \times 10^{-4} p)$$

onde p é dada em atm. Determine o coeficiente de compressibilidade deste sistema.

Resposta: $k = 3 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$.

7.51 No problema 7.49 você determinou o coeficiente β a partir da expressão do volume em função da temperatura. Qual é a expressão que você deve usar para calcular a variação de volume em função da temperatura, conhecendo a dependência de β com a temperatura?
Resposta: $\ln V = \int \beta dT$

7.52 Suponha que o coeficiente β seja constante e muito pequeno. Determine: (a) a expressão exata do volume final V de um sistema em função do volume inicial V_0 e das temperaturas T_0 e T ; (b) a expressão aproximada, supondo βT muito menor do que 1, sendo T maior do que T_0 .
Respostas: (a) $V = V_0 \exp[\beta(T - T_0)]$; (b) $V = V_0 [1 + \beta(T - T_0)]$.

7.53 No problema 7.50 você determinou o coeficiente k a partir da dependência do volume com a pressão. Qual é a expressão que você deve usar para calcular a variação de volume com a pressão, sabendo a dependência entre k e p .
Resposta: $\ln V = - \int k dp$

7.54 Suponha que o coeficiente k seja muito pequeno. Determine: (a) a expressão exata do volume V em função do volume V_0 (para uma pressão p_0) e em função de p e p_0 ; (b) a expressão aproximada do volume, supondo kp muito menor do que 1, sendo p maior do que p_0 .
Respostas: (a) $V = V_0 \exp[-k(p - p_0)]$; (b) $V = V_0 [1 - k(p - p_0)]$.

7.55 Determine o coeficiente de dilatação térmica de um gás ideal.
Resposta: $\beta = 1/T$.

7.56 Determine o coeficiente de compressibilidade de um gás ideal.
Resposta: $k = 1/p$.

7.57 Obtenha uma expressão para o cálculo do comprimento de um fio em função da temperatura, supondo α muito pequeno.
Resposta: $L = L_0(1 + \alpha \Delta T)$.

7.58 Um fio possui comprimento igual a 3 m quando sua temperatura é de 50°C . O coeficiente de dilatação linear é igual a $10^{-5}/^\circ\text{K}$. Calcule a temperatura quando o comprimento do fio for igual a 3,005 m.
Resposta: $t = 116,67^\circ\text{C}$.

7.59 Um relógio de pêndulo simples consiste de uma haste fina de aço de

comprimento l . Este relógio mede corretamente o tempo para uma temperatura ambiente de 30°C . Se o relógio for transportado para um local onde a temperatura ambiente é igual a 10°C , de quanto deverá ser diminuído o tempo o comprimento l do pêndulo para que ele continue a marcar o tempo corretamente?

Resposta: O comprimento do pêndulo na nova localidade deverá ser *amentado* de uma quantidade ΔL , dada por: $\Delta L = l(1 + 20\alpha)$, onde α será o coeficiente de dilatação do aço.

7.60 O coeficiente de dilatação de um material é dado em função da temperatura em graus centígrados pela equação

$$\alpha = \alpha_0 + bt$$

onde $b = 2 \text{ } (^\circ\text{C})^{-2}$. Sendo L_0 o comprimento inicial, determine uma expressão aproximada para o cálculo do comprimento do fio em função da temperatura, supondo $t_0 = 0^\circ\text{C}$.

Resposta: $L = L_0[1 + \alpha_0 t + t^2]$.

7.61 Determine o coeficiente de dilatação volumétrico β do alumínio, sabendo que o coeficiente de dilatação linear é dado por: $\alpha = 24 \times 10^{-6} \text{ } (^\circ\text{C})^{-1}$.
Resposta: $\beta = 3\alpha = 7,2 \times 10^{-5} \text{ } (^\circ\text{C})^{-1}$.

7.62 O coeficiente de dilatação superficial α constante é definido pela equação:

$$\gamma = (1/A)(dA/dT)$$

Determine o coeficiente de dilatação superficial em função do coeficiente de dilatação linear.

Resposta: $\gamma = 2\alpha$.

7.63 Uma placa retangular de alumínio possui dimensões $a = 4 \text{ cm}$, $b = 8 \text{ cm}$. (a) Determine a variação da área A da placa em função da variação de temperatura. (b) Para uma variação de temperatura de 50°C , qual é a variação da área da placa?

Respostas: (a) $\Delta A = 2\alpha ab \Delta T$; (b) $\Delta A = 3,200\alpha \text{ cm}^2$.

7.64 Como se expressa o coeficiente de dilatação em função da derivada da densidade em relação à temperatura?

Resposta: $\beta = -(1/\rho) d\rho/dT$.

7.65 Como se exprime o coeficiente de compressibilidade em função da derivada da densidade em relação à temperatura?

Resposta: $k = (1/\rho) d\rho/dT$.

7.66 Uma haste metálica de comprimento r possui uma esfera de massa m e raio R em uma de suas extremidades. O momento de inércia em relação à outra extremidade é igual a I . Despreze a massa da haste. Sendo r muito maior do que R , calcule a variação do momento de inércia da esfera quando a temperatura da haste sofrer uma variação ΔT .

Resposta: $\Delta I = 2mr \Delta r = 2m\alpha r^2 \Delta T = 2\alpha I \Delta T$.

7.67 Considere um círculo de raio R e o diâmetro D . Para uma diferença de temperatura ΔT , determine a variação da área do círculo: (a) em função do diâ-

metro e da variação de temperatura; (b) em função da área A e da variação de temperatura; (c) em função da variação do raio e da variação de temperatura.

Respostas: (a) $\Delta A = \pi D^2 \alpha \Delta T / 2$; (b) $\Delta A = 2\alpha A \Delta T$; (c) $\Delta A_r = 2\pi R^2 \alpha \Delta T$.

7.68 Numa placa circular existe um orifício circular de diâmetro D_0 . Qual será o diâmetro D do orifício quando a temperatura aumentar de ΔT ?
Sugestão: tapando o buraco com um círculo do mesmo material da placa, você conclui facilmente que o diâmetro se dilata linearmente.
Resposta: $D = D_0(1 + \alpha \Delta T)$.

7.69 Uma das técnicas de ligar uma peça metálica com outra aproveita-se do efeito da dilatação térmica dos materiais. O diâmetro do eixo é ligeiramente maior do que o buraco. Resfriando-se o eixo ou aquecendo-se o buraco, o eixo poderá ser encaixado no buraco; quando a temperatura atingir o equilíbrio, o eixo estará rigidamente ligado à peça considerada. Suponha um eixo com um diâmetro de 4,01 cm e um buraco circular com um diâmetro igual a 4,00 cm. Qual deve ser a variação de temperatura mínima para que o eixo penetre no buraco. As duas peças são de alumínio, sendo $\alpha = 24 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$.
Resposta: 104,16 $^{\circ}\text{C}$.

7.70 Um gás se expande contra uma pressão externa constante e igual a duas atmosferas. O volume final é o quádruplo do volume inicial e igual a cinco atmosferas. O volume final é o quádruplo do volume inicial. O calor fornecido ao sistema é igual a 800 calorias. Calcule o volume inicial do sistema sabendo que a variação total de energia foi de 500 calorias.
Resposta: $V_i = 2,06$ litros.

7.71 Calcule o trabalho realizado quando 6 l de ar, inicialmente à pressão de 1 atm e à temperatura de 27 $^{\circ}\text{C}$, sofrem uma compressão até 10 atm, permanecendo constante o volume do ar.
Resposta: $W = 0$.

7.72 Calcule o trabalho realizado por um gás ao se expandir de um volume V_0 até um volume V_1 , permanecendo a pressão constante e a temperatura variando de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 30 $^{\circ}\text{C}$.
Resposta: $W = p(V_1 - V_0)$.

7.73 Um gás ideal inicialmente à pressão p_i e temperatura T_i , ocupando um volume V_i , expande-se isotermicamente até um volume V_f . Calcule o trabalho.
Resposta: $W = p_i V_i \ln(V_f / V_i)$

7.74 Uma quantidade de ar expande-se quase-estaticamente de uma pressão de $7 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ até $2 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. O volume e a temperatura iniciais são: 0,04 m 3 e 27 $^{\circ}\text{C}$. Determine o trabalho executado, visto que o caminho seguido pela expansão corresponde a $pV^{2/3} = \text{constante}$.
Resposta: $W = 7,6 \times 10^4 \text{ J}$.

7.75 Um gás perfeito e um bloco de aço têm volumes iguais à mesma temperatura e pressão. A pressão sobre ambos é aumentada quase-estática e isotermicamente até cinco vezes o seu valor inicial. Determine o trabalho realizado sobre o bloco e sobre o gás.
Resposta: O trabalho realizado sobre o bloco é nulo e o trabalho realizado sobre o gás é igual a $(P_i V_i \ln 5)$.

7.76 Se 3 kg de ar sofrem um processo isotérmico, qual deverá ser a pressão final, sabendo-se que a pressão inicial é de $5,16 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, que o volume inicial

é de 0,3 m 3 e que o trabalho realizado foi de $13,12 \times 10^4 \text{ J}$?
Resposta: $4,18 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

7.77 A equação de *Van der Waals*, para $a = 1$ e $b = 0$, reduz-se a: $(p + 1/v^2)v = RT$. Determine o trabalho realizado por este gás ao se expandir isotermicamente de um volume inicial (v_i) até um volume 10 vezes maior.
Resposta: $W = RT \ln 10 - (9/10)v_i$.

7.78 Uma bala de chumbo choca-se contra um bloco de madeira. Desprezando o aquecimento do bloco e o eventual deslocamento da bala no interior do bloco, calcule a velocidade da bala necessária para ocorrer fusão completa da bala durante o choque. Temperatura inicial da bala = 27 $^{\circ}\text{C}$. Temperatura de fusão do chumbo = 327 $^{\circ}\text{C}$. Calor de fusão do chumbo = 1,2 kcal/átomo-grama.
Resposta: $3,5 \times 10^4 \text{ cm/s}$.

7.79 Supondo que um homem possa transformar em trabalho 50% das calorias dos alimentos ingeridos, calcular a potência média que este homem pode desenvolver, admitindo-se que ele consome 5.000 kcal por dia.
Resposta: 120 watts.

7.80 Calcule a pressão exercida por 10 g de nitrogênio no interior de um recipiente de 1 litro, sendo a temperatura igual a 25 $^{\circ}\text{C}$ e admitindo que o nitrogênio seja um gás ideal.
Resposta: 8,7 atm.

7.81 Numa experiência de Joule, um corpo de massa de 6 kg cai de uma altura de 50 m e põe em rotação um sistema de pás agitando 0,6 kg de água. A água está a 15 $^{\circ}\text{C}$. De quanto se elevará a sua temperatura?
Resposta: Aproximadamente 1 $^{\circ}\text{C}$.

7.82 Suponha que a variação do calor específico de uma substância obedeça à equação:

$$c = A - Bt^2.$$

onde, A e B são constantes e t é dado em graus Celsius. Compare o calor específico médio desta substância entre 0 e t $^{\circ}\text{C}$, com o calor específico na temperatura média = $(t/2)$ $^{\circ}\text{C}$.

Resposta: Para a temperatura média $c = A - B(t^2/4)$. O calor específico médio = $A - B(t^2/3)$.

7.83 Mistura-se uma certa quantidade de água a 30 $^{\circ}\text{C}$ com igual quantidade de gelo a -40 $^{\circ}\text{C}$. Qual é a temperatura de equilíbrio?
Resposta: 0 $^{\circ}\text{C}$.

7.84 No problema anterior calcule a fração do gelo que se transforma em água.
Resposta: $x = m/8$.

7.85 O calor específico molar a volume constante de uma substância é definido por: $\bar{c}_V = C_V/n$, onde C_V é a capacidade calorífica a volume constante. O calor molar \bar{c}_V dos sólidos para baixas temperaturas é dado por:

$$\bar{c}_V = k(T/t)^3$$

relação esta conhecida por lei de Debye, onde k é a constante característica = $19,4 \times 10^5 \text{ J/kmol}^\circ\text{K}$ e t é uma temperatura característica, igual a 281°K para o NaCl. Calcule a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 2 moles de sal de rocha de 10°K até 50°K .
Resposta: $3,7 \times 10^6 \text{ J/kmol}^\circ\text{K}$.

7.86 A energia interna molar de um gás de Van der Waals é dada por:

$$u = aT - b/v$$

onde a e b são constantes e v é o volume molar. Calcule o valor específico molar a volume constante.
Resposta: $\tilde{c}_v = a$.

7.87 Um gás ideal sofre uma transformação isobárica, a seguir uma transformação isotérmica e finalmente uma transformação isocórica. (a) Em qual destes processos a variação da energia interna é nula? (b) Em qual destes processos o gás não realiza trabalho?
Resposta: (a) No processo isotérmico. (b) No processo isocórico.

7.88 Meio mol de um gás ideal se expande isotermicamente ($t = 23^\circ\text{C}$) contra uma pressão constante de uma atm, até duplicar o seu volume inicial. Calcule: (a) o calor fornecido ao gás para manter a temperatura constante; (b) a variação da energia interna neste processo.
Respostas: (a) 146 cal; (b) 0.

7.89 Determine a variação da energia interna de um mol de gás ideal quando sua temperatura passa de 400°K a 300°K . O calor específico molar a volume constante do gás é $\tilde{c}_v = 2,97 \text{ cal/}^\circ\text{K}\cdot\text{mol}$.
Resposta: -297 cal .

7.90 A entalpia específica molar para muitas substâncias pode ser calculada pela seguinte relação empírica:

$$h = aT + bT^2 - c/T + d$$

onde a , b , c e d são constantes. Calcule o calor específico molar a pressão constante para as substâncias que obedecem a esta relação.
Resposta: $\tilde{c}_p = a + 2bT + c/T^2$.

7.91 Uma mistura de hidrogênio e oxigênio é encerrada em um recipiente rígido e isolado e explodida por uma faísca. (a) Houve fluxo de calor para o sistema? (b) Foi executado algum trabalho pelo sistema? (c) Houve variação da energia interna U do sistema? (d) Houve variação da energia total do sistema? (e) Qual foi a variação de entalpia, sabendo-se que $p_f = 1.001 p_i$?
Respostas: (a) Não. (b) Não. (c) Não. (d) Não. (e) $\Delta H = 1.000 p_i V$.

7.92 Um mol de um gás ideal sofre as transformações indicadas na Fig. 25. O calor específico molar do gás é igual a $5 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$. A transformação ac é um processo isotérmico. Determine a variação de energia interna: (a) no processo ab ; (b) no processo bc ; (c) no processo cd ; (d) no processo da ; (e) no processo ac .
Respostas: (a) 1,22 kcal; (b) $-1,22 \text{ kcal}$; (c) -610 cal ; (d) 610 cal; (e) 0.

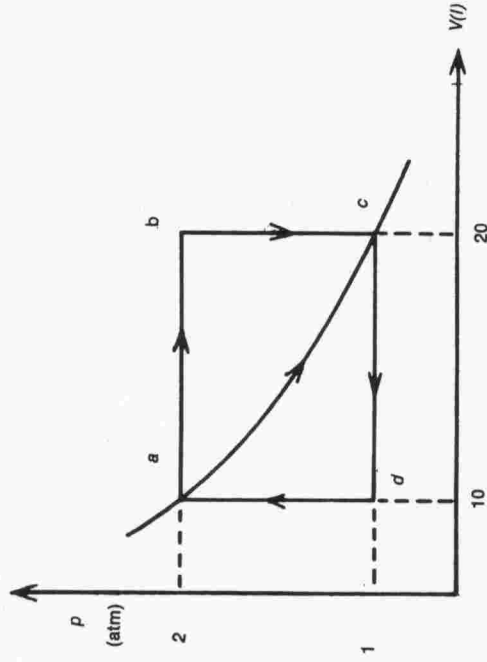


Fig. 25

7.93 Considere o problema anterior. Calcule o trabalho realizado pelo gás nos seguintes processos: (a) de a até b ; (b) de b até c ; (c) de c até d ; (d) de d até a ; (e) de a até c (processo isotérmico).
Respostas: (a) 20 atm.l; (b) 0; (c) -10 atm.l ; (d) 0; (e) 13,86 atm.l.

7.94 Considere o problema 7.92. Calcule o calor trocado pelo gás com o exterior nos seguintes processos: (a) de a até b ; (b) de b até c ; (c) de c até d ; (d) de d até a ; (e) no processo isotérmico ac .
Sugestão: use a primeira lei da Termodinâmica e os resultados dos problemas 7.92 e 7.93.
Respostas: (a) 1,7 kcal; (b) $-1,22 \text{ kcal}$; (c) -852 cal ; (d) 610 cal; (e) 335 cal.

7.95 Considere o problema 7.92. Determine a variação de entalpia nas seguintes etapas da transformação: (a) de a até b ; (b) de b até c ; (c) de c até d ; (d) de d até a .
Respostas: (a) 1,7 kcal; (b) $-1,7 \text{ kcal}$; (c) 0.

7.96 Para temperaturas elevadas o valor de C_p para os metais pode ser aproximado por uma relação linear simples:

$$\tilde{C}_p = a + bT$$

onde a e b são constantes e \tilde{C}_p é o calor específico molar a p constante. Determine a entalpia molar dos metais para altas temperaturas.
Resposta: $h = aT + b(T^2/2) + \text{constante}$.

7.97 A capacidade calorífica molar a pressão constante de um gás varia com a temperatura de acordo com a equação:

$$C_p = a + b/T^2$$

onde a e b são constantes. Calcule o calor que é fornecido ao gás num processo isobárico em função da temperatura.
Resposta: $q = (aT - b/T) + \text{constante}$.