

## AULA 8: TERMODINÂMICA DE SISTEMAS GASOSOS

Neste capítulo será dada uma introdução ao estudo termodinâmico de sistemas gasosos, visando aplicação de seus conceitos aos gases constituintes da atmosfera e também introduzir conceitos importantes da termodinâmica utilizados em várias disciplinas da agronomia. A Termodinâmica, no sentido geral da palavra, é a ciência da energia e de suas propriedades. Ela se relaciona com o estudo do calor, da temperatura e do trabalho mecânico. A Termodinâmica tem algumas qualidades que a distinguem de outros ramos da física:

- ela trata de processos e sistemas perceptíveis pelos nossos sentidos;
- ela não necessita de técnicas matemáticas sofisticadas;
- ela estuda sistemas macroscópicos e não é afetada por variações de conceitos microscópicos.

A linguagem da Termodinâmica é constituída por um vocabulário bastante reduzido, parte do qual devemos conhecer preliminarmente, ao mesmo tempo que vamos nos inteirando de seus “costumes”, isto é, do modo pelo qual a Termodinâmica encara os fenômenos que estuda. Assim, a Termodinâmica faz distinção entre o objeto de seu estudo e de tudo o mais que o cerca e que com ele tenha relações. O objeto de sua atenção é denominado *sistema* e tudo que o cerca, mantendo porém com ele relações que possam interferir em seu comportamento, é denominado de *meio*.

Uma vez escolhido e definido um sistema, a próxima etapa é descrevê-lo em termos de quantidades que sejam úteis na descrição de seu comportamento ou interações com o meio, ou ambos. Essas quantidades, usadas na descrição do *estado*, ou condições do sistema, são denominadas *coordenadas* do sistema.

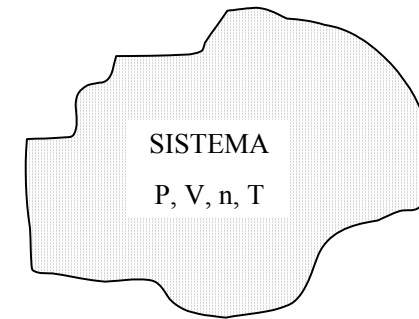


Figura 8.1 - Um sistema gasoso e seu meio

A escolha das coordenadas mais adequadas para a descrição de um dado sistema é escopo da experimentação. É a experiência que nos indicará quais as coordenadas necessárias e suficientes para uma descrição completa e adequada de um sistema. No caso de sistemas gasosos, a escolha mais comum é Pressão ( $P$ , Pa), Volume ( $V$ ,  $m^3$ ), Temperatura ( $T$ , K) e quantidade de matéria ( $n$ , mol).

As coordenadas que dependem da massa do sistema, isto é, da matéria nele contida, que por sua vez determina seu tamanho ou extensão, são chamadas de *variáveis extensivas*. Assim, o volume, sendo uma função da massa, é uma variável extensiva. Outros exemplos de variáveis extensivas são a energia interna e a entropia, que serão estudadas adiante. *Variáveis extensivas dependem da extensão do sistema*. Uma variável será *intensiva* quando seu valor for independente da massa do sistema. Como exemplo, podemos citar a pressão, a temperatura e a densidade. Para transformar uma variável extensiva em intensiva basta dividi-la pela massa do sistema ou então por qualquer grandeza proporcional à massa.

Assim, podemos transformar as duas variáveis extensivas *volume* ( $V$ ) e *massa* ( $m$ ) de um sistema na variável intensiva *volume específico* ( $v$ ,  $m^3 kg^{-1}$ ) ou *massa específica* ( $\rho$ ,  $kg m^{-3}$ ) mediante as relações:

$$v = \frac{V}{m} \quad (8.1)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \quad (8.2)$$

A massa específica, também denominada *densidade*, e o volume específico são variáveis intensivas. Se dividirmos o volume do sistema pelo número

### Aula 8: Termodinâmica de sistemas gasosos

de moles ( $n$ ) nele contido, que é proporcional à sua massa, obtemos o volume molar  $v$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ):

$$v = \frac{V}{n} \quad (8.3)$$

Geralmente, utiliza-se o mesmo símbolo  $v$  para as definições 8.1 e 8.3; a distinção é feita pelas unidades:  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  ou  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ .

### A EQUAÇÃO UNIVERSAL DE GASES IDEAIS

Conceitua-se gás ideal como um gas *cujas moléculas não interagem e não ocupam espaço* no volume do recipiente que as contém. É claro que, na realidade, não existe um gás assim, pois sempre haverá alguma interação, por exemplo a já vista atração gravitacional, entre as suas moléculas. Além disso, as moléculas sempre ocuparão algum espaço, por menor que seja. No entanto, não é difícil entender que a interação será muito pequena quando a distância entre as moléculas for grande e que o volume ocupado será pequeno em relação ao volume do recipiente quando a molécula for uma molécula simples, composto por poucos átomos pequenos. Dessa forma, sabe-se que os gases compostos por átomos pequenos e com uma baixa densidade comportam-se praticamente como se fossem gases ideais. Esse é o caso para os gases da nossa atmosfera, como o  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , até pressões em torno de  $20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (20 atm).

Uma relação essencial no estudo de sistemas gasosos é a *equação universal de gases ideais*, também simplesmente denominada de equação universal de gases. A equação descreve as inter-relações entre as coordenadas que descrevem o sistema, no caso a pressão, o volume, o número de moles e a temperatura de um sistema composto por um gás ideal. Em 1662, a relação entre pressão ( $P$ ) e volume ( $V$ ), à temperatura constante, num gás ideal, foi descrita por Boyle: o volume é inversamente proporcional à pressão (*Lei de Boyle*):

$$V \sim \frac{1}{P} \quad \text{ou} \quad P \sim \frac{1}{V}$$

Conseqüentemente, para um sistema fechado a temperatura constante que passa de um estado inicial com  $P = P_1$  e  $V = V_1$  e para um final  $P = P_2$  e  $V = V_2$  temos

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = PV = \text{constante} \quad (8.4)$$

A *Lei de Gay-Lussac*, enunciada em 1802, estabelece a relação entre o volume ( $V$ ) e a temperatura absoluta ( $T$ ), a pressão constante de um gás ideal:

$$V \sim T$$

### LCE-200 Física do Ambiente Agrícola

Assim, para um sistema fechado a pressão constante que passa de um estado inicial com  $T = T_1$  e  $V = V_1$  e para um final  $T = T_2$  e  $V = V_2$  temos

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V}{T} = \text{constante} \quad (8.5)$$

Finalmente, a *Lei de Avogadro* de um gás ideal relacionou, em 1811, a relação entre o volume ( $V$ ) e o número de moles ( $n$ ), a pressão e temperatura constantes:

$$V \sim n$$

Combinando as três proporcionalidades obtemos:

$$V \sim \frac{nT}{P} \quad \text{ou} \quad pV \sim nT$$

Para passar desta proporcionalidade para uma igualdade, insere-se um *fator de proporção*, nesse caso chamado de *constante universal dos gases ideais* e indicado pela letra  $R$ :

$$pV = nRT \quad (8.6)$$

A expressão 8.6 é a equação universal dos gases ideais. É de fácil verificação que a unidade de  $R$  é  $\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , ou  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , e o seu valor foi experimentalmente determinado em  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Como a equação 8.6 relaciona coordenadas importantes de sistemas gasosos, ela é utilizada com grande frequência nos estudos termodinâmicos desses sistemas.

#### Exemplo de aplicação:

➤ Qual é o volume ocupado por 1 mol de gás atmosférico quando a pressão é  $10^5 \text{ Pa}$  e a temperatura  $27^\circ \text{C}$ ?

Resposta:  $n = 1 \text{ mol}$ ;  $T = 300 \text{ K}$ ;  $P = 10^5 \text{ Pa}$ ;  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 300}{10^5} = 0,025 \text{ m}^3 = 25 \text{ litros}$$

➤ Considerando o ar atmosférico composto por 80% de  $\text{N}_2$  e 20% de  $\text{O}_2$ , qual é a densidade do ar nessas mesmas condições?

$$\text{Resposta: } \rho_{\text{ar}} = \frac{m_{\text{ar}}}{V_{\text{ar}}}$$

O volume de 1 mol de ar foi calculado acima. Basta saber a massa de 1 mol de ar. Um mol de ar é composto por 0,8 mol de  $\text{N}_2$  (massa:  $0,8 \cdot 0,028 = 0,0224 \text{ kg}$ ) e 0,2 mol de  $\text{O}_2$  (massa:  $0,2 \cdot 0,032 = 0,0064 \text{ kg}$ ). Massa total:  $0,0224 + 0,0064 = 0,0288 \text{ kg}$ . Portanto:

$$\rho_{ar} = \frac{0,0288 \text{ kg}}{0,025 \text{ m}^3} = 1,15 \text{ kg m}^{-3}$$

e seu volume específico é

$$v_{ar} = \frac{0,025 \text{ m}^3}{0,0288 \text{ kg}} = 0,87 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

### TRABALHO TERMODINÂMICO

Quando um gás se expande contra uma pressão externa do meio, ele gasta energia na forma de *trabalho* para realizar a expansão. Nesse caso, o sistema perde energia e, pela lei de conservação de energia, o meio ganha a mesma quantidade. Ao contrário, quando um gás é comprimido por uma pressão externa, o meio perde energia e o sistema ganha. A fim de ilustrar esse fato, consideremos que nosso sistema seja um gás no interior de um cilindro munido de um pistão móvel de massa  $m_p$  e área  $A_p$ , sem atrito, exercendo pressão sobre o gás (figura 8.2). Consideremos, também, por facilidade, que no espaço acima do pistão seja feito vácuo, pelo que ele é mantido em equilíbrio por seu próprio peso e pelo peso de um certo número de pequenas esferas de massa total  $M$ , no caso do estado 1 (situação da esquerda) da figura 8.2. Como pressão é força dividida por área, e a força gravitacional (peso) é a massa multiplicada pela aceleração da gravidade, temos que a pressão do gás nesse estado 1 é igual a

$$P_1 = \frac{(M + m_p)g}{A_p} \quad (8.7)$$

Pela equação universal dos gases (8.6), o volume correspondente,  $V_1$ , será igual a

$$V_1 = \frac{n.R.T}{P_1} \quad (8.8)$$

Se retirarmos, nessa situação, todas as bolinhas de sobre o pistão, a pressão externa  $P_e = P_1$  é drasticamente reduzida ao valor  $P_e = P_2$  e a pressão interna  $P_i$ , torna-se bem maior do que  $P_e$  (estado intermediário da figura 8.2). O pistão é empurrado para cima rapidamente, expandindo o gás até que  $P_e$  e  $P_i$  se equilibrem novamente no valor mais baixo de pressão  $P_2 = P_e = P_i$ , como no estado 2 (situação da direita) da figura 8.1. Considerando que mantemos a temperatura constante ao longo da expansão (ou seja, realizamos o processo isotermicamente), temos que

$$P_2 = \frac{m_p \cdot g}{A_p} \quad (8.9)$$

ou

$$V_2 = \frac{n.R.T}{P_2}$$

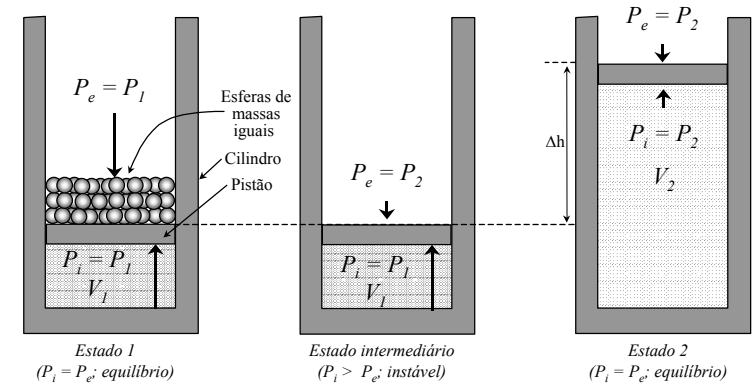


Figura 8.2 - Expansão isotérmica de um sistema gasoso

Nesse caso, *trabalho* ( $W$ , J) é realizado pelo gás sobre o pistão cuja energia potencial gravitacional aumenta entre o estado 1 e 2. Dessa forma:

$$W = F_g \cdot \Delta h = m_p \cdot g \cdot \Delta h \quad (8.10)$$

É evidente que durante essa expansão e *pressão externa* ( $P_{ex}$ , Pa) foi sempre igual a  $P_2$ , pelo que deduzimos da equação 8.9 que:

$$P_2 \cdot A_p = P_{ex} \cdot A_p = m_p \cdot g \quad (8.11)$$

Substituindo a equação 8.11 na 8.10 temos:

$$W = P_{ex} \cdot A_p \cdot \Delta h \quad (8.12)$$

Como  $A_p$  multiplicado por  $\Delta h$  nada mais é que a variação do volume entre o estado 1 e 2 ( $\Delta V$ ), reescrevemos a equação 8.12 como

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

Numa expansão,  $\Delta V$  será positivo e o sistema perde energia para o meio. Numa compressão,  $\Delta V$  será negativo e o sistema ganha energia do meio. A fim de convencionar o  *sinal do trabalho*, definimos que, para uma expansão contra uma pressão externa maior do que 0, o trabalho é negativo (o sistema perde energia), e

para uma compressão ele é positivo (o sistema ganha energia). Assim, acrescentamos à equação o sinal negativo:

$$W = -P_{ex} \Delta V \quad (8.13)$$

É claro que a equação 8.13 pode ser aplicada apenas para situações em que a pressão externa se mantém constante ao longo do processo.

### O DIAGRAMA PRESSÃO-VOLUME (PV)

Um gráfico que tem na sua abcissa a coordenada *volume* e na ordenada a coordenada *pressão externa* é chamado *diagrama pressão-volume* ou, simplesmente, *diagrama PV*. A figura 8.3 mostra um diagrama PV para a expansão do gás discutida anteriormente:

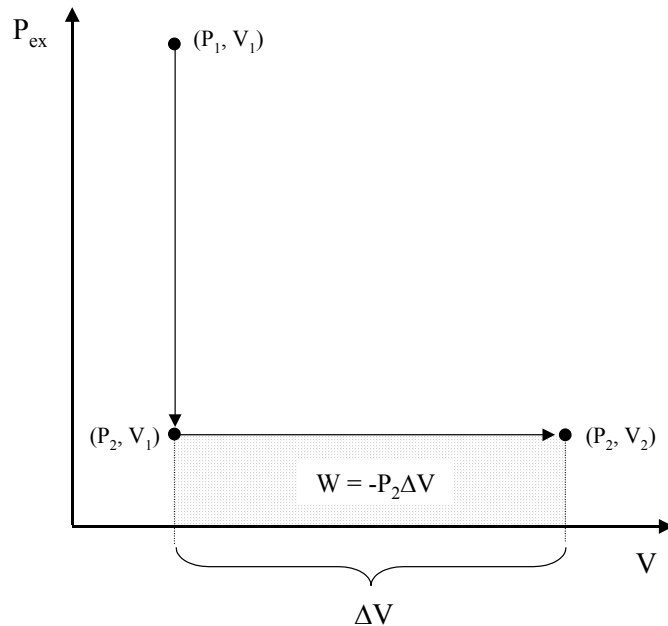


Figura 8.3 - Diagrama PV para a expansão

A primeira coordenada,  $(P_1, V_1)$ , refere-se ao estado 1, com pressão alta e volume pequeno. Quando foram retiradas as bolinhas de massa  $M$ , instantaneamente a pressão externa diminuiu. Essa situação é representada pela coordenada  $(P_2, V_1)$ . Note que, nessa situação, como o volume do sistema ainda não

mudou, a pressão *interna* permanece  $P_1$ , enquanto que a pressão *externa*, que é a representada no diagrama PV, reduziu de  $P_1$  para  $P_2$ . Daí a instabilidade da situação  $(P_2, V_1)$  em que, devido à diferença entre pressão interna e externa, ocorrerá a expansão, até o gás atinja o volume  $V_2$  para que a sua pressão interna se iguale a  $P_2$ , na coordenada  $(P_2, V_2)$  que corresponde ao estado 2 da figura 8.2

O *trabalho* realizado durante o processo pode ser visualizado no diagrama PV como a área abaixo da linha que representa o processo de expansão, entre  $(P_2, V_1)$  e  $(P_2, V_2)$ . Essa área, nesse caso uma área retangular, é igual ao produto entre  $P_2$  e  $V_2 - V_1 = \Delta V$  e representa, de acordo com a equação 8.13, o trabalho, desconsiderando seu sinal.

O processo de expansão representado na figura 8.3 é, claramente, um *processo irreversível*. Entendemos por um processo irreversível um processo que não se realiza pelo mesmo “caminho” em dois sentidos. Isso não quer dizer que não se pode, com o gás no estado 2  $(P_2, V_2)$ , voltar ao estado 1  $(P_1, V_1)$ . Apenas significa que não é possível comprimir o gás ao estado  $(P_1, V_1)$  pelo mesmo caminho da expansão. A *irreversibilidade diz respeito ao caminho, não aos pontos*. Para entendermos melhor isso, analisemos, na figura 8.2, o caminho da expansão de  $(P_2, V_1)$  a  $(P_2, V_2)$ . Esse processo ocorreu espontaneamente, devido à diferença de pressão interna e externa. Se quisermos reverter o processo pelo mesmo caminho, deveríamos imaginar uma “compressão espontânea” de  $(P_2, V_2)$  a  $(P_2, V_1)$ , à baixa pressão externa  $P_2$  contra uma pressão interna que aumentaria com a redução do volume. É óbvio que seria impossível um processo assim ocorrer e, dessa forma, o caminho  $(P_2, V_1)$  a  $(P_2, V_2)$  é irreversível. Como procederíamos, então, para voltar ao estado  $(P_1, V_1)$ ? Deveríamos aumentar a pressão externa e, em consequência, o gás seria comprimido, como mostra a seqüência de estados na figura 8.4. Note que o estado intermediário do processo de compressão é diferente do do processo de expansão (figura 8.2), evidenciando a diferença de caminho e, assim, a irreversibilidade.

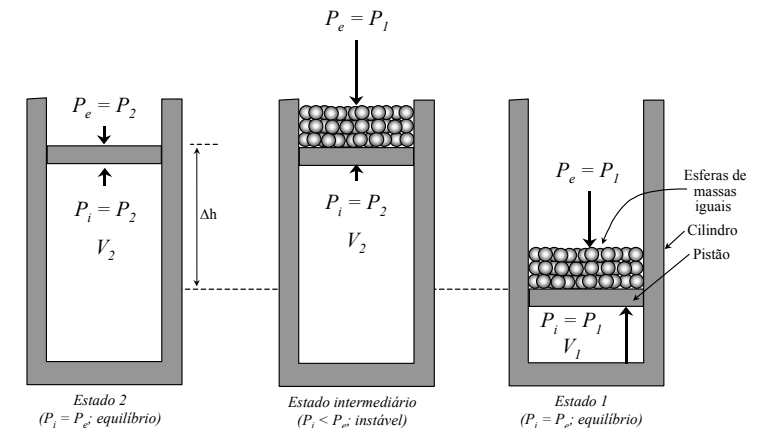


Figura 8.3 - Compressão isotérmica de um sistema gasoso

O diagrama PV da compressão (figura 8.5) mostra o aumento da pressão pela linha  $(P_2, V_2)$  a  $(P_1, V_2)$ , seguido pela compressão entre  $(P_1, V_2)$  e  $(P_1, V_1)$ . Como, ao longo da compressão, a pressão externa tem o valor de  $P_1$ , o trabalho calculado pela equação 8.13 será, em termos absolutos, maior do que na expansão, que ocorreu contra a pressão externa  $P_2$ , como fica também evidente quando se comparam as figuras 8.3 e 8.5.

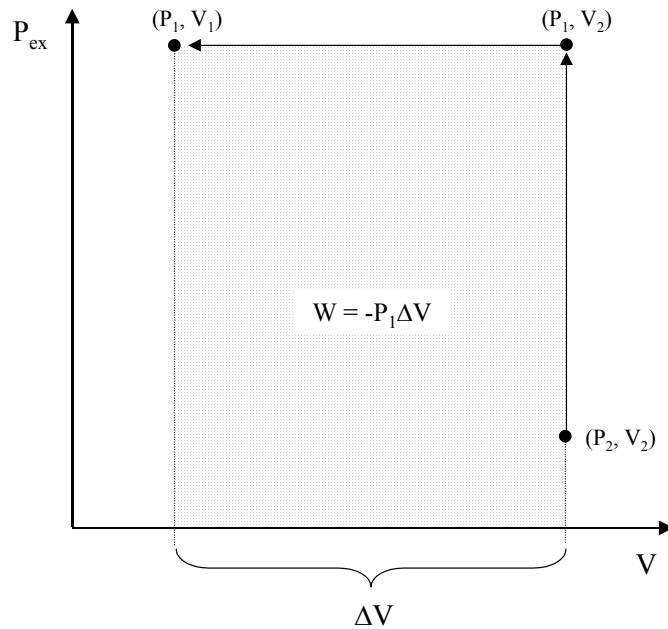


Figura 8.5 - Diagrama PV para a compressão

Se, ao invés de retirar (ou colocar) todas as bolinhas de uma vez só, realizarmos o processo de expansão (ou compressão) em duas etapas, isto é, retirando (ou colocando) inicialmente metade das bolinhas e, após o equilíbrio intermediário  $(P_3 = P_e = P_1)$ , retirando (ou colocando) a outra metade e esperando o equilíbrio final, o diagrama PV seria diferente. Na figura 8.6a mostra-se o diagrama PV para a redução (ou aumento) da pressão externa em uma vez só, como discutido acima. A figura 8.6b mostra o diagrama PV resultante do processo realizado em duas etapas. Note que os caminhos da expansão e compressão com este procedimento de duas etapas se tornam mais próximos entre si, em relação ao procedimento anterior de

uma etapa única (figura 8.6a). O trabalho  $W$  dos processos em duas etapas torna-se a soma do trabalho de cada etapa.

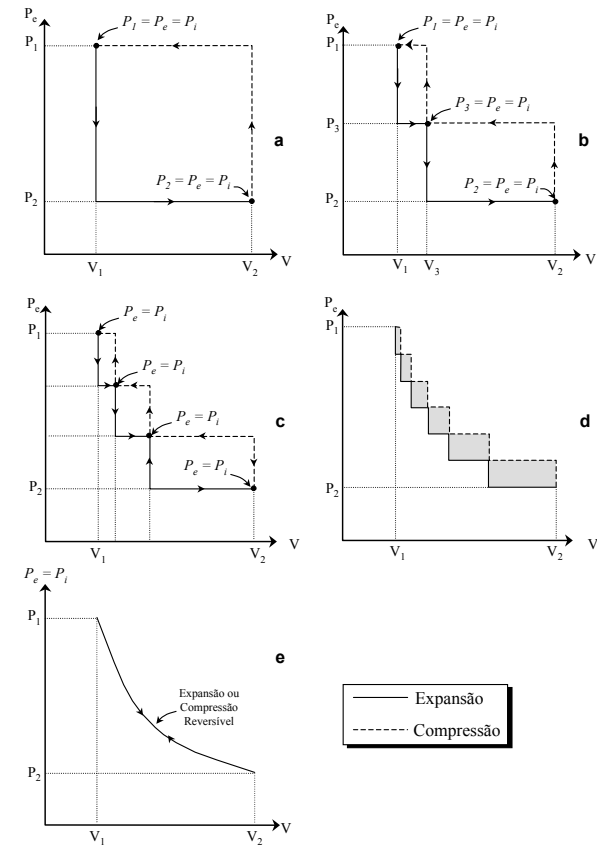


Figura 8.6 - Sequência de situações mostrando diagramas PV de expansão e compressão de um gás ideal, desde o caso no qual o processo de transformação é extremamente rápido e irreversível (a) até o caso ideal no qual o processo de transformação é infinitamente lento e reversível (e), passando pelos estágios intermediários irreversíveis (b a d).

Se ao invés de duas etapas utilizarmos três, isto é, retirando (ou colocando) um terço das bolinhas na primeira, um terço na segunda e um terço na terceira, evidentemente, os processos vão se tornar mais lentos ainda e a linhas de

compressão e expansão mais próximas entre si (figura 8.6c). Prosseguindo nesse raciocínio, isto é, aumentando o número de etapas, ou seja, retirando (ou colocando) cada vez menos bolinhas, os processos vão se tornando cada vez mais lentos e as linhas de expansão e compressão cada vez mais próximas entre si (figura 2d). O trabalho  $W$  dos processos continua sendo a soma do trabalho das etapas que compõem o processo:

$$W = -\sum_{i=1}^n P_{ex,i} \Delta V_i \quad (8.16)$$

Nessa equação,  $P_{ex,i}$  é a pressão externa durante a etapa  $i$ ,  $\Delta V_i$  é a variação de volume durante a etapa  $i$  e  $n$  é o número de etapas.

Numa situação em que o número de etapas tende para o infinito (grande número de bolinhas de massas infinitamente pequenas retiradas ou colocadas uma a uma) as curvas de expansão e compressão praticamente se coincidem e, no limite, isto é, num tempo infinito,  $P_i = P_e$  ao longo da transformação e as curvas se tornam, teoricamente, idênticas (figura 8.6e). Somente sob tais circunstância é que a expansão ou a compressão isotérmicas do gás são reversíveis. Portanto, para se aproximar de um processo reversível, a transformação tem que se dar infinitamente devagar através de uma série de estados de equilíbrio.

É fácil perceber que *qualquer processo real é irreversível*, pois, um processo reversível levaria um tempo infinito para ser executado. Além disso, seria impossível reduzir a pressão externa por passos infinitamente pequenos, uma vez que a quantidade mínima de massa que poderíamos retirar por etapa do pistão seria a massa de uma molécula (ou de um átomo) do material que compõe as bolinhas.

### TRABALHO DO PROCESSO REVERSÍVEL ISOTÉRMICO

Numa *transformação reversível*, no caso, expansão reversível isotérmica de um gás ideal, a pressão externa é sucessivamente reduzida de maneira que ela sempre se equilibra com a pressão interna e, então,

$$P_e = P_i = P = \frac{nRT}{V}$$

Nesse caso, o somatório da equação 8.16 se reduz para uma integral:

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (8.17)$$

### EXERCÍCIOS

1. Um mol de um gás ideal, sob pressão de  $5.10^5$  Pa e ocupando um volume de 5 litros, expande-se isotermicamente até o estado final, quando  $P_{ex}$  é de  $1.10^5$  Pa. Em seguida, o gás é comprimido, isotermicamente, de volta ao estado inicial.
  - a) Qual é o valor da temperatura durante o processo?
  - b) Representar, em diagrama PV, o processo de expansão e o trabalho realizado quando (i) a expansão se dá com redução abrupta de  $P_{ex}$  de  $5.10^5$  Pa a  $1.10^5$  Pa e (ii) quando a expansão se dá em duas etapas: na primeira  $P_{ex}$  reduzindo de  $5.10^5$  Pa a  $3.10^5$  Pa; na segunda, de  $3.10^5$  Pa a  $1.10^5$  Pa.
  - c) Calcular o trabalho realizado em ambos os casos do item b. Comparar os valores com o valor do trabalho do processo isotérmico reversível entre o estado inicial e final considerado.
  - d) Representar, no mesmo diagrama PV, o processo de compressão e o trabalho realizado quando (i) a compressão se dá com aumento abrupto de  $P_{ex}$  de  $1.10^5$  Pa a  $5.10^5$  Pa e (ii) quando a compressão se dá em duas etapas: na primeira  $P_{ex}$  aumentando de  $1.10^5$  Pa a  $3.10^5$  Pa e, na segunda, de  $3.10^5$  Pa a  $5.10^5$  Pa.
  - e) Calcular o trabalho realizado em ambos os casos do item d. Comparar os valores com o valor do trabalho do processo isotérmico reversível entre o estado inicial e final considerado.
  - f) Qual é o trabalho total realizado (a soma do trabalho da expansão e o da compressão) para o ciclo com expansão e compressão em uma etapa, em duas etapas e seguindo o caminho reversível?
  - g) Você acha que é possível executar o processo pelo caminho reversível? Por que?

**Respostas:** 1. a) 300,7 K; c) -2000 J; -2670 J; -4021 J; e) +10000 J; +6645 J; +4021 J; f) +8000 J; +3975 J; +0 J