

BCJ0205-15

Fenômenos Térmicos

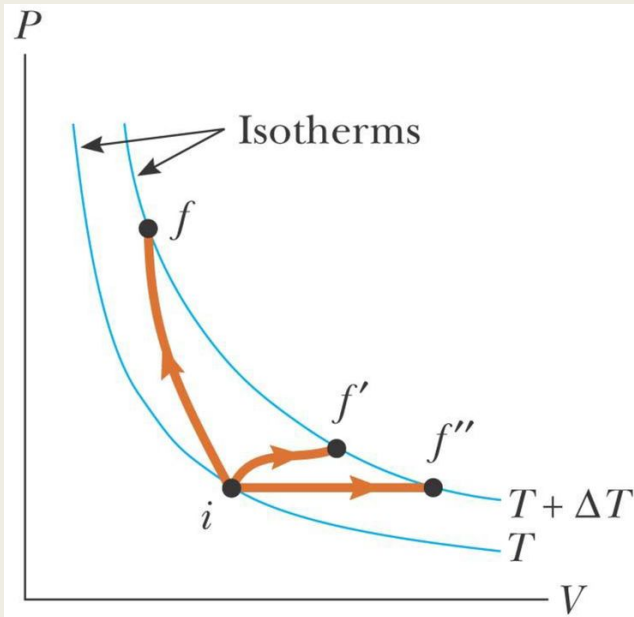
Prof. Paramita Barai

**Modulo 3: Energia em Processos Térmicos:
a Primeira Lei da Termodinâmica**

Capítulo 17 do livro texto
(Princípios de Física, Serway, Vol. 2)

Unidades 17.7, 17.8, 17.9 (páginas 176-181)

3.7 – Calores Específicos Molares de Gases Ideais



- Transferência de energia térmica necessária em n moles de gás ideal para elevar a temperatura de T_i para T_f
 - Variação de temperature : $\Delta T = T_f - T_i$
- Pode haver várias trajetórias diferentes da isotérmica T_i para a isotérmica T_f
 - ΔT e ΔE_{int} é os mesmos para todas as trajetórias.
- Mas (aplicando a Primeira Lei), o calor Q para cada trajetória é diferente
 - Porque W (o negativo da área sob a curva) é diferente para cada trajetória.

$$Q = \Delta E_{\text{int}} - W$$

- ✓ Energia necessária para produzir uma dada variação de temperatura não tem um valor único para um gás.

Calores Específicos Distintos para 2 Processos

- Calores específicos diferentes para os 2 processos são definidos.
- Medindo a quantidade de gás em mols,

- ❖ Calor Específico Molar em um Volume Constante, C_V

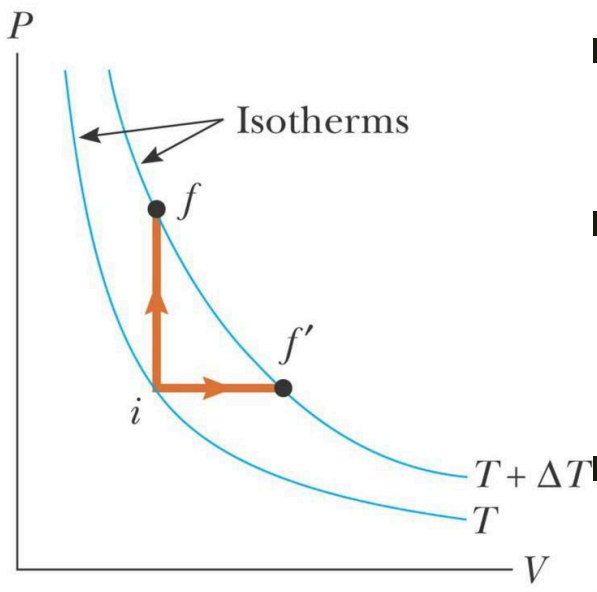
$$Q = n C_V \Delta T \quad (\text{isovolumétrico, volume constante})$$

- ❖ Calor Específico Molar a uma Pressão Constante, C_P

$$Q = n C_P \Delta T \quad (\text{isobárico, pressão constante})$$

$$E_{total} = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT$$

Gás Monoatômico (V-constante)



- Processo isovolumétrico $i \rightarrow f$
 - $\Delta T =$ Diferença entre duas isotérmicas.
- Energia Interna Total, E_{int} de N moléculas (ou n mols) de um gás ideal monoatômico :

$$E_{int} = (3/2) nRT$$

- Energia é transferida por calor
 - Toda a energia adicionada vai para aumentar a energia cinética translacional dos átomos.
 - Trabalho realizado = 0 (volume constante).

$$W = - \int P dV = 0$$

$$Q = \Delta E_{int} = (3/2) n R \Delta T$$

$$Q = n C_V \Delta T$$

$$C_V = (3/2) R = 12,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Qualquer Gás Ideal (V-constante)

- Processo isovolumétrico em um gás ideal:

- *Nenhum trabalho feito no gás.*

$$W = - \int P dV = 0$$

- *Usando a Primeira Lei da Termodinâmica,*

- Transferência de energia pelo calor =
Variação da energia interna.

$$Q = \Delta E_{\text{int}} = n C_v \Delta T$$

- No caso de variações infinitesimais:

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dE_{\text{int}}}{dT}$$

Qualquer Gás Ideal (P-constante)

- Processo isobárico $i \rightarrow f'$
 - $\Delta T =$ Diferença entre duas isotérmicas.

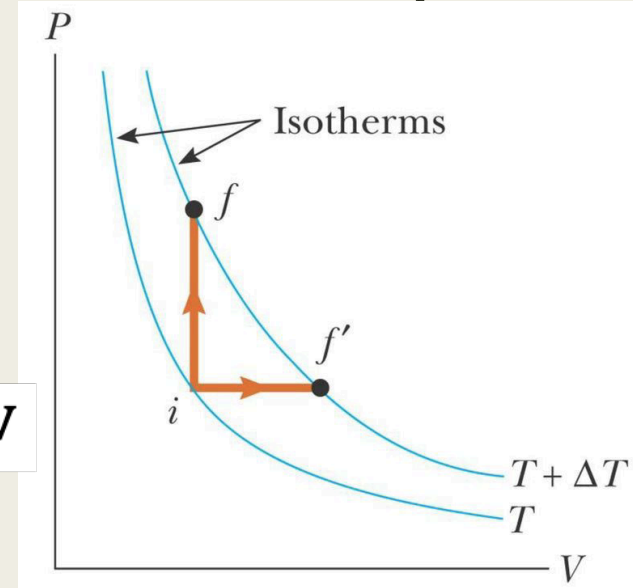
- Energia transferida ao gás para o calor:

$$Q = n C_p \Delta T$$

- Trabalho realizado no gás: $W = - \int P dV = -P \Delta V$

- Usando a Primeira Lei:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q + W = (n C_p \Delta T) - (P \Delta V)$$



- Para um processo de pressão constante em um gás ideal: $P \Delta V = n R \Delta T$

- Variação da energia interna para o processo $i \rightarrow f'$ é a mesma que para o $i \rightarrow f$
 - E_{int} depende apenas da temperatura para um gás ideal.
 - ΔT é o mesmo para ambos os processos.

- Combinando as equações: $\Delta E_{\text{int}} = (n C_p \Delta T) - (n R \Delta T) = n C_v \Delta T$

$$C_p - C_v = R$$

Calores Específicos Molares

- Gás ideal monoatômico: $C_V = (3/2) R = 12,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$C_P = C_V + R = (5/2) R = 20,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Definimos uma nova quantidade adimensional, a razão para esses calores molares específicos, γ :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

- Para um gás monoatômico:

$$\gamma_{\text{monoatômico}} = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1,67$$

3.8 – Processos Adiabáticos para um Gás Ideal

- Processos termodinâmicos em que uma variável de estado é mantida fixa:

- $P = \text{constante}$: *Isobárico*.
- $V = \text{constante}$: *Isovolumétrico*.
- $T = \text{constante}$: *Isotérmico*.

$$Q = 0$$

- O que é constante no processo adiabático?

- *Nenhuma energia é transferida entre o sistema e seus arredores pelo calor.*
 - Na realidade, processos verdadeiramente adiabáticos não podem ocorrer na Terra, porque não existe um isolante térmico perfeito.
 - Alguns processos são quase adiabáticos:
 - *Um gás é comprimido (ou expandido) rapidamente, muito pouca energia é transferida para fora (ou para dentro) do sistema pelo calor..*

- Quando um gás ideal passa por um processo adiabático:

- *Todas as três variáveis - P , V e T - mudam*
- *A combinação de algumas dessas variáveis permanece constante?*

$$P V = n R T$$

Processos Adiabáticos em um Gás Ideal

- Gás ideal se expandindo adiabaticamente em um recipiente termicamente isolado

$$Q = 0$$

$$dW = -P dV$$

- O trabalho feito no gás:

$$dE_{\text{int}} = n C_V dT$$

- Variação na energia interna:

$$dE_{\text{int}} = dQ + dW$$

- A Primeira Lei da Termodinâmica:

$$\rightarrow n C_V dT = 0 - P dV$$

- Diferencial da equação de gás ideal:

$$P V = n R T \quad (R = C_P - C_V)$$

$$\rightarrow P dV + V dP = nR dT = -R P dV / C_V = - (C_P - C_V) P dV / C_V$$

- Dividindo por PV :

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = - \left(\frac{C_P - C_V}{C_V} \right) \frac{dV}{V} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}$$

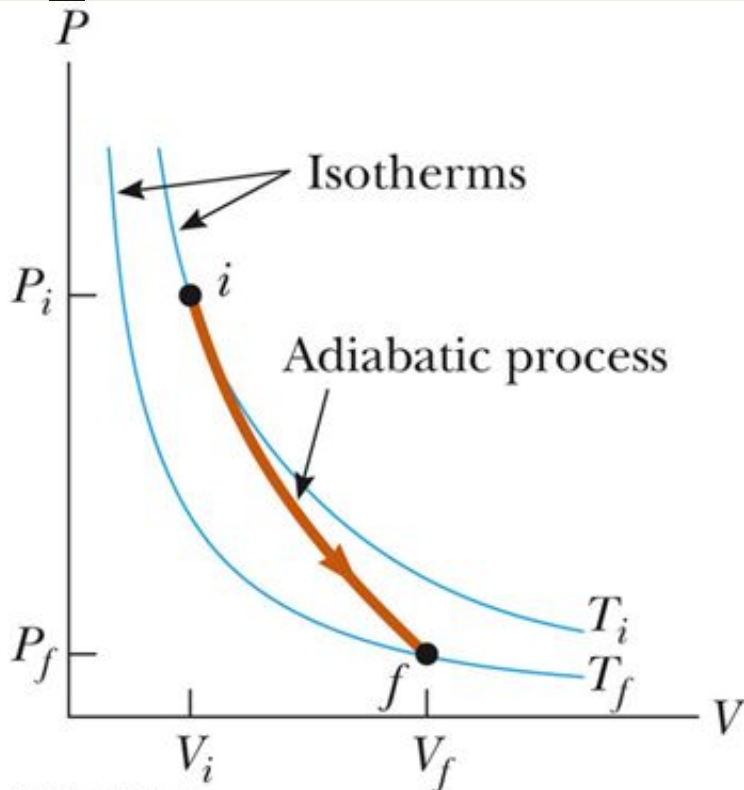
$$\rightarrow \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

- Integração desta expressão :

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{constante}$$

$$\rightarrow P V^\gamma = \text{constante}$$

Processos Adiabáticos em um Gás Ideal



- Processo Isotérmico : $PV = \text{constante}$.
- Processo Adiabático : $PV^\gamma = \text{constante}$.
- Curva PV para processo Adiabático é mais íngreme do que para processo Isotérmico.
 - $\because \gamma > 1$
- Expansão adiabática: $dV > 0$
 - $\Delta E_{\text{int}} < 0$, $\Delta T < 0 \rightarrow$ o gás esfria.
- Compressão adiabática: $dV < 0$, $\Delta T > 0$
- Em termos dos estados inicial e final:

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$dE_{\text{int}} = n C_V dT = -P dV$$

- Usando a lei dos gases ideais:

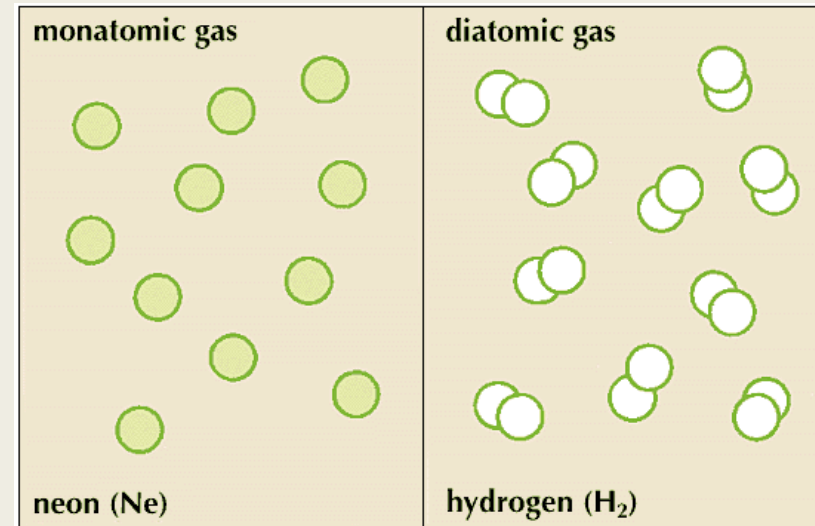
$$T V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

❖ Trabalho feito em um gás durante um processo adiabático :

$$W = \left(\frac{1}{\gamma - 1} \right) (P_f V_f - P_i V_i)$$

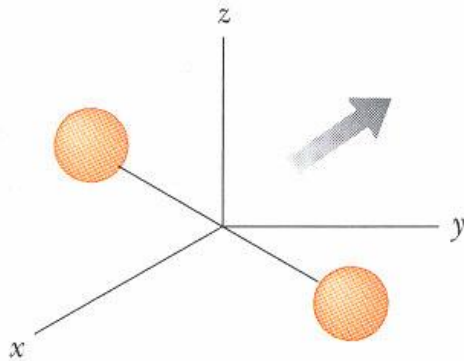
3.9 – Calores Específicos Molares e Equipartição de Energia

- Gás monoatômico (3 graus de liberdade):
 - *Energia interna = Energia cinética translacional das moléculas.*
- Equipartição de Energia:
 - ✓ Cada grau de liberdade contribui com energia $k_B T/2$ por molécula.
 - ✓ **Possíveis graus de Liberdade :**
Translação, Rotação e Vibração das moléculas.
- ❖ A análise em mecânica estatística mostra que a energia média de cada um desses graus de liberdade adicionais é a mesma da translação.
- **Energia interna** de um gás di- ou poli-atômico adicionalmente inclui contribuições dos movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas.
 - *Suficiente contar os graus de liberdade em cada caso.*

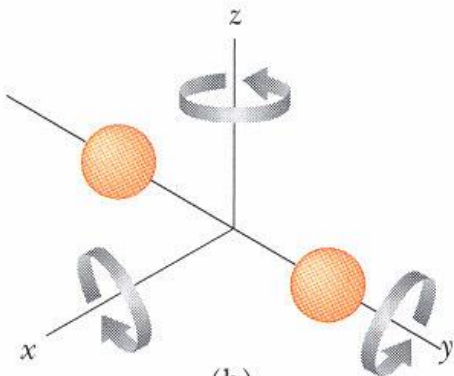


Gás Diatômico : Translação + Rotação

- Modelar uma molécula como um haltere
 - 2 átomos conectados um ao outro
- Centro de massa da molécula pode ter movimento translacional em direções x, y e z (Fig. a)
 - A molécula se comporta como uma partícula, exatamente como um átomo em um gás monoatômico.
 - 3 graus de liberdade.
- A molécula pode girar em três eixos perpendiculares (Fig. b)
 - Ignorar a rotação no eixo-y
 - Momento de inércia e a energia rotacional nesse eixo são insignificantes em comparação com aqueles associados aos eixos x e z.
 - 2 graus de liberdade.
- 5 graus de liberdade para translação + rotação.



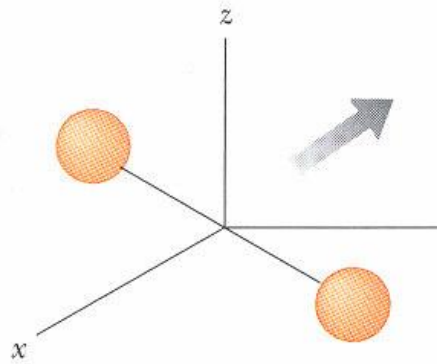
(a)



(b)

Gás Diatômico : Translação + Rotação

- Cada grau de liberdade contribui com energia $k_B T/2$ por molécula.
- Energia interna total para um gás diatômico de N moléculas, considerando translação + rotação :



(a)

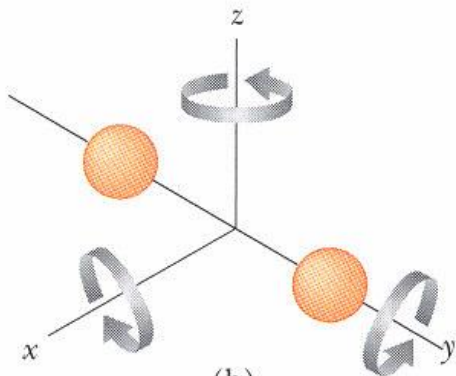
$$E_{\text{int}} = 3N \left(\frac{1}{2} k_B T \right) + 2N \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = \frac{5}{2} N k_B T = \frac{5}{2} n R T$$

- Calores específicos molares:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{\text{int}}}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left(\frac{5}{2} n R T \right) = \frac{5}{2} R = 20,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_P - C_V = R, \quad \text{ou,} \quad C_P = R + C_V = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma_{\text{diatômico}} = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2} R}{\frac{5}{2} R} = \frac{7}{5} = 1,40$$



(b)

+ Vibração em Gás Diatômico

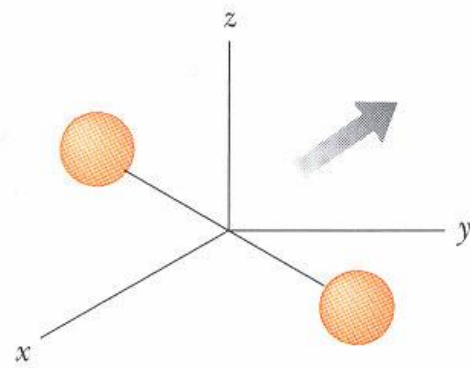
- Modelo estrutural para a molécula diatômica: os 2 átomos são unidos por mola imaginária (Fig. c).
 - *Partícula no movimento harmônico simples.*
- Mais 2 graus de Liberdade :
 - *Energia Cinética dos átomos,*
 - *Energia Potencial no modelo da mola.*
- = Total de 7 para translação + rotação + vibração.
- Energia interna total de N moléculas, incluindo todos os movimentos:

$$E_{\text{int}} = \frac{7}{2} N k_B T = \frac{7}{2} n R T$$

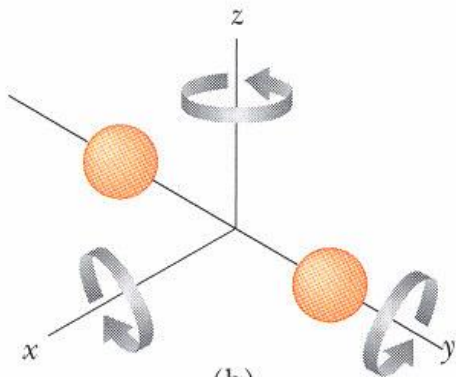
$$C_V = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left(\frac{7}{2} n R T \right) = \frac{7}{2} R = 29,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_P = R + C_V = \frac{9}{2} R$$

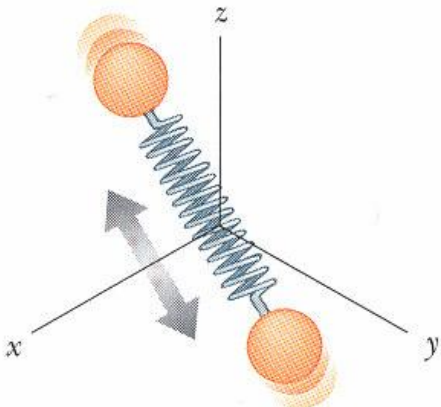
$$\gamma_{\text{diatômico}} = \frac{C_P}{C_V} = \frac{9}{7} = 1,29$$



(a)



(b)



(c)

Gases Diatômicos

- Comparamos essas previsões do C_V

$$C_{V(\text{trans+rot})} = \frac{5}{2}R = 20,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{V(\text{trans+rot+vib})} = \frac{7}{2}R = 29,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

com os valores experimentais na Tabela.

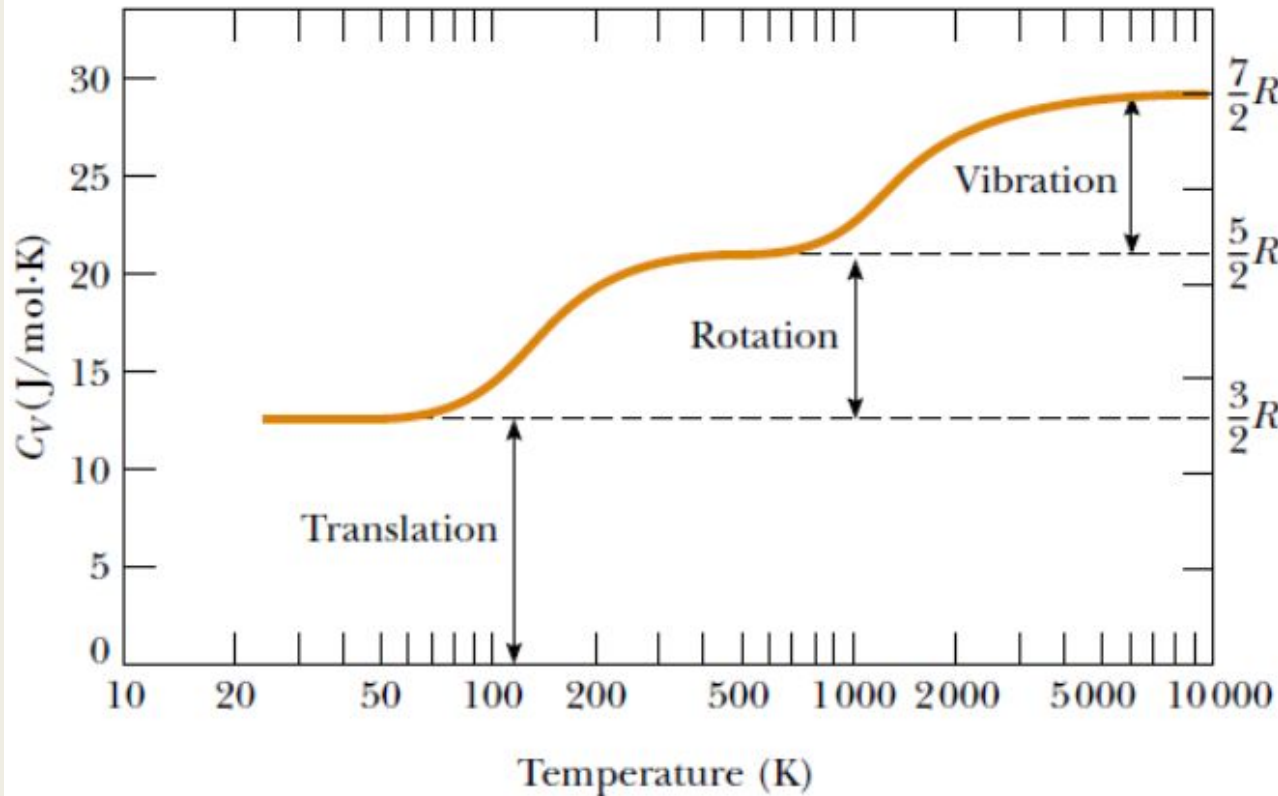
- Primeiros 4 gases (Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio, e Monóxido de Carbono): Valor de C_V está próximo ao previsto $C_{V(\text{trans+rot})}$, que não inclui vibração.
- Cloro está entre a previsão que inclui rotação e a que inclui rotação e vibração.
- Nenhum dos valores está de acordo com a $C_{V(\text{trans+rot+vib})}$.

TABELA 17.3 | Calor específico molar de vários gases

Gás	Calor específico molar (J/mol · K) ^a			
	C_p	C_V	$C_p - C_V$	$\gamma = C_p/C_V$
Gases monoatômicos				
He	20,8	12,5	8,33	1,67
Ar	20,8	12,5	8,33	1,67
Ne	20,8	12,7	8,12	1,64
Kr	20,8	12,3	8,49	1,69
Gases diatômicos				
H ₂	28,8	20,4	8,33	1,41
N ₂	29,1	20,8	8,33	1,40
O ₂	29,4	21,1	8,33	1,40
CO	29,3	21,0	8,33	1,40
Cl ₂	34,7	25,7	8,96	1,35
Gases poliatômicos				
CO ₂	37,0	28,5	8,50	1,30
SO ₂	40,4	31,4	9,00	1,29
H ₂ O	35,4	27,0	8,37	1,30
CH ₄	35,5	27,1	8,41	1,31

^aTodos os valores foram obtidos a 300K, exceto para água.

Calor Específico Molar do Hidrogênio



- Medidos em uma ampla faixa de temperatura.
- Curva (Calor Específico Molar do hidrogênio em função da temperatura) tem três platôs.

- Para baixas temperaturas: hidrogênio se comporta como um gás monoatômico.
- Quando a temperatura sobe: o calor molar está consistente com o gás diatômico, mas não incluindo vibração.
- Para altas temperaturas: está consistente com o modelo que inclui translação + rotação + vibração.

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

$$C_V = \frac{7}{2} R$$