

## Termodinâmica

Neste Capítulo, continuaremos a lidar com as grandezas macroscópicas, pressão, volume, temperatura, calor e energia. Discutiremos, também, aplicações práticas como motores à gasolina e seus rendimentos.

### 13-1 Primeira Lei da Termodinâmica

A Primeira Lei da Termodinâmica é apenas outra versão da Lei da Conservação da Energia. Agora, que já definimos energia interna e energia de fluxo de calor, podemos classificar a energia de um corpo em duas partes, uma macroscópica e uma microscópica. A energia macroscópica é a energia de movimento coletivo, que chamamos energia mecânica, e a microscópica é a energia "escondida" das partículas, que chamamos energia interna. Quando dois corpos ou sistemas em diferentes temperaturas são postos em contato, energia térmica  $\Delta Q$  flui do mais quente para o mais frio. De acordo com a Lei da Conservação da Energia, o calor que flui para dentro de um sistema deve ser igual ao acréscimo na energia interna do sistema mais o trabalho realizado pelo sistema sobre seu meio externo:

$$\left( \begin{array}{c} \text{calor adicionado} \\ \text{ao sistema} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{acréscimo de} \\ \text{energia interna} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{trabalho} \\ \text{realizado} \\ \text{pelo} \\ \text{sistema} \end{array} \right)$$

ou:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (13-1)$$

(1ª Lei da Termodinâmica).

Esta lei funciona também no sentido inverso: se for realizado trabalho sobre o sistema, pode fluir calor para fora do sistema — então, tanto  $\Delta W$  como  $\Delta Q$  seriam negativos. É importante observar aqui uma inconsistência na notação:  $\Delta Q$  e  $\Delta U$  são alterações no sistema, enquanto que  $\Delta W$  não é o trabalho realizado sobre o sistema, mas sim o trabalho realizado pelo sistema. Poderia ser mais fácil de memorizar se tivéssemos definido  $\Delta W$  como o trabalho realizado sobre o sistema, mas é importante, neste caso, aderir ao uso e convenções usuais. A Eq. 13-1 frequentemente aparece na forma:

$$dU = dQ - dW. \quad (13-2)$$

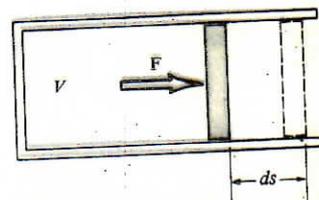


Figura 13-1. Um gás empurra um pistão com força  $F$ . O gás realiza trabalho  $Fds$  ao empurrar o pistão uma distância  $ds$ .

Se o sistema em estudo for um cilindro com gás que empurra um pistão com força  $F$ , como mostra a Fig. 13-1,

$$dW = F ds = \frac{F}{A}(A ds) = P dV$$

será o trabalho realizado pelo gás. Teremos, então:

$$dU = dQ - P dV. \quad (13-3)$$

### 13-2 Hipótese de Avogadro

Na Termodinâmica, trabalha-se freqüentemente com moles e com o número de Avogadro. Dedicaremos esta Seção à definição dessas grandezas.

#### O Mol

O mol é uma quantidade padrão de gás ou outra substância, que é especialmente utilizada pelos químicos. Um mol de gás ou outro elemento químico ou composto, é definido como uma quantidade que tem uma massa em gramas igual ao seu peso molecular:

$$1 \text{ mol} \equiv \text{peso molecular em gramas} \\ (\text{definição de mol}).$$

O peso molecular de um composto é a soma do peso atômico de seus constituintes. Uma tabela de pesos atômicos é dada no Cap. 27, vol. 2. O peso atômico do isótopo de carbono, chamado carbono 12 (símbolo,  $^{12}\text{C}$ ) é, por definição, 12. O hidrogênio tem peso atômico 1,008, o que significa que a razão entre as massas do hidrogênio e do carbono 12 é:

$$\frac{M(^1\text{H})}{M(^{12}\text{C})} = \frac{1,008}{12}.$$

Portanto, um mol de  $^{12}\text{C}$  tem uma massa de 12 g, e um mol do gás hidrogênio ( $^1\text{H}_2$ ) tem uma massa de  $(2 \times 1,008) \text{ g} = 2,016 \text{ g}$ .

#### Número de Avogadro

Nos últimos Capítulos, aprenderemos as técnicas pelas quais as massas das partículas elementares como prótons e elétrons são medidas. O resultado para o átomo de hidrogênio é  $m_H = 1,673 \times 10^{-24} \text{ g}$ . Seja  $N_0$  o número de átomos em um mol de hidrogênio atômico ( $M = 1,008 \text{ g}$ ), então:

$$N_0 = \frac{M \text{ g/mol}}{m_H \text{ g/átomo}} \\ = \frac{1,008 \text{ g/mol}}{1,673 \times 10^{-24} \text{ g/átomo}} \\ = 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}.$$

Este número é chamado número de Avogadro e é o número de moléculas de qualquer composto químico em um mol desse composto.

**Exemplo 1.** Que volume é ocupado por um mol de gás ideal à pressão atmosférica e  $T = 273 \text{ K}$  ( $0^\circ\text{C}$ )?

Resposta: Faça  $N = N_0$  na Eq. 12-5 e explicita para  $V$ :

$$V = \frac{N_0 k T}{P_0} \\ = \frac{(6,02 \times 10^{23})(1,38 \times 10^{-23})(273)}{(1,01 \times 10^5)} \text{ m}^3 \\ = 2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 22,4 \text{ litros}.$$

Um litro é  $10^3 \text{ cm}^3$  ou  $10^{-3} \text{ m}^3$ .

Em 1811, Avogadro propôs que quaisquer dois gases à mesma temperatura, pressão e volume contêm o mesmo número de partículas. Essa proposta foi (e ainda é) conhecida como hipótese de Avogadro. Usando a Eq. 12-5, temos:

$$N_1 = \frac{P_1 V_1}{k T_1} \quad \text{e} \quad N_2 = \frac{P_2 V_2}{k T_2}.$$

Se  $P_1 =$   
Vemos  
quência  
A lei  
torna-se:

$PV =$

onde o  
constant

$R \equiv$

13-3 C

O calor  
grama ou  
caso. O  
quantida  
grau a ter

Se  $P_1 = P_2$ ,  $V_1 = V_2$  e  $T_1 = T_2$ , temos  $N_1 = N_2$ . Vemos que a hipótese de Avogadro é uma consequência direta da lei dos gases ideais.

A lei dos gases ideais aplicada a um mol de gás torna-se:

$$PV = N_0 k T \quad (\text{para um mol de gás ideal}),$$

onde o produto  $N_0 k$  é comumente chamado a constante  $R$  do gás:

$$\begin{aligned} R &\equiv N_0 k = (6,02 \times 10^{23})(1,38 \times 10^{-23}) \\ &= 8,31 \text{ J}/(\text{mol}^\circ\text{K}) \\ &= 1,99 \text{ cal}/(\text{mol}^\circ\text{K}) \end{aligned}$$

### 13-3 Calor Específico

O calor específico é definido como  $dQ/dT$  por grama ou por mol do material, conforme seja o caso. O calor específico molar de um gás é a quantidade de calor necessária para elevar de um grau a temperatura de um mol de gás.

#### Calor Específico a Volume Constante

É comum usar-se o símbolo  $C_v$  para o calor específico de um mol de um gás mantido a volume constante. Fazendo  $dV = 0$  na Eq. 13-3, temos  $dQ = dU$ , de modo que,

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

Vimos, na Eq. 12-12, que  $U = \frac{3}{2}N_0 k T$  para um mol de um gás ideal monoatômico; logo,  $dU/dT = \frac{3}{2}N_0 k$ , ou:

$$C_v = \frac{3}{2}R = 3 \text{ cal}/(\text{mol}^\circ\text{K})$$

Como as moléculas diatômicas têm a forma de um haltere, poderíamos esperar 3 graus de liberdade rotacionais adicionais, de modo que  $U$  seria igual a  $3N_0 k T$  e  $C_v$  seria  $3R$ , ou seja, duas vezes maior do que para um gás monoatômico. Todavia, medidas de  $C_v$  à temperatura ambiente fornecem  $C_v \approx \frac{5}{2}R$  para cada mol de um gás diatômico, o que faria sentido se um dos graus de liberdade rotacionais estivesse faltando. Veremos, ao estudarmos Mecânica Quântica, que, para que os átomos na molécula diatômica se encontrem nos seus estados fundamentais, eles não poderão ter mo-

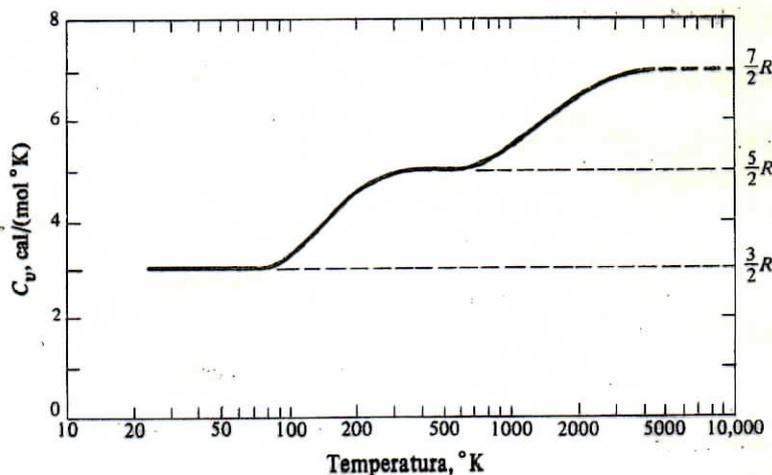


Figura 13-2. Calor específico molar a volume constante do gás hidrogênio, em função de  $T$ .

mento angular em relação a nenhum eixo. Isso corresponderia ao modelo clássico de halteres lisos. Por outro lado, as moléculas poliátômicas possuem os 3 graus de liberdade rotacionais previstos, de modo que  $C_v = 3R$ .

Uma outra dificuldade da Mecânica Clássica é que, apesar dela prever que o calor específico deve independe de  $T$ , à exceção dos gases monoatômicos,  $C_v$  aumenta com a temperatura. O calor específico de  $H_2$  em função da temperatura está mostrado na Fig. 13-2. A temperaturas abaixo de  $100^\circ K$ ,  $C_v \approx \frac{3}{2}R$ , o que indica que não existem graus de liberdade rotacional em temperaturas tão baixas. Novamente, a Mecânica Quântica deve ser invocada para explicar por que colisões entre moléculas de  $H_2$  em baixas temperaturas não excitam qualquer movimento rotacional. Como veremos no Cap. 26 sobre Mecânica Quântica, se uma molécula tiver momento angular, o seu valor mínimo será  $L_{\min} = h/2\pi \approx 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$ , onde  $h$  é a constante de Planck. De acordo com a Fig. 10-21, a energia cinética de rotação correspondente é  $(K_{\text{rot}})_{\min} = \frac{1}{2} L_{\min}^2 / I$ , onde  $I$  é o momento de inércia da molécula. Se  $\frac{1}{2} kT$  for menor que esse valor, a energia de colisão não será suficiente para produzir movimento rotacional, em uma colisão típica.

**Exemplo 2.** Qual é a temperatura em que  $\frac{1}{2} kT$  é igual à energia rotacional mínima permitida para a molécula de hidrogênio?

Resposta: Temos:

$$\frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} \frac{L_{\min}^2}{I}$$

$$T = \frac{L_{\min}^2}{kI} \quad (13-4)$$

onde  $I = 2mR^2$  é o momento de inércia. Na molécula de  $H_2$ ,  $m = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$  e  $R \approx 5 \times 10^{-11} \text{ m}$ . Então:

$$I = 2(1,67 \times 10^{-27})(5 \times 10^{-11})^2 = 8,3 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2.$$

Avaliando a Eq. 13-4:

$$T = \frac{(10^{-34})^2}{(1,38 \times 10^{-23})(8,3 \times 10^{-48})} = 87^\circ K.$$

Vemos, através do Exemplo 2, por que o calor específico a volume constante,  $C_v$ , para o  $H_2$  começa a aumentar por volta de  $100^\circ K$ .

Para temperaturas acima de  $2000^\circ K$ , o calor específico  $C_v$  para o  $H_2$  tem outro aumento: desta vez de  $\sim \frac{5}{2}R$  para  $\sim \frac{7}{2}R$ . Este resultado experimental sugere que mais dois graus de liberdade se tornam acessíveis. Como foi explicado na Seção 11-5, sobre pequenas oscilações, deveremos esperar que os dois átomos de Hidrogênio oscilem com uma frequência determinada pela curvatura do gráfico da energia potencial. Como foi explicado no Exemplo 4 do Cap. 11, essas frequências de vibração molecular estão tipicamente na região do infravermelho ou  $\sim 10^{14} \text{ Hz}$ . No Cap. 26, veremos que o movimento de vibração também é quantizado, com  $(E_{\text{vib}})_{\min} = hf$ . Para  $f = 10^{14} \text{ Hz}$ , o seu valor é  $(E_{\text{vib}})_{\min} \approx 6 \times 10^{-20} \text{ J}$ . Se a energia cinética média por molécula for maior que esse valor, devemos esperar que o movimento de vibração seja excitado. Esta situação ocorre quando  $kT \approx 6 \times 10^{-20} \text{ J}$  ou  $T \approx 4 \times 10^3 \text{ K}$ . Portanto, a temperaturas acima de  $4000^\circ K$  a Lei de Equipartição da Energia nos diz que a energia cinética média  $K_{\text{vib}}$  por molécula será  $\frac{1}{2} kT$ . Além de energia cinética de vibração, existe também a energia potencial de vibração. Vimos à página 163 que a energia potencial de vibração média é igual à energia cinética de vibração média, de modo que a energia interna média por molécula é:

$$U = \bar{K}_{\text{trans}} + \bar{K}_{\text{rot}} + \bar{K}_{\text{vib}} + \bar{U}_{\text{vib}}$$

$$U = \frac{3}{2} kT + \frac{2}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT \quad (\text{por molécula})$$

$$U = \frac{7}{2} N_0 kT = \frac{7}{2} RT \quad (\text{para 1 mol})$$

e:

$$C_v = \frac{7}{2} R.$$

Nossas previsões para calores específicos para diferentes gases estão resumidas na primeira coluna da Tab. 13-1. A Tab. 13-2 mostra que eles estão bem de acordo com as medidas experimentais.

**\* Exemplo 3.** Qual deveria ser o calor específico molar de um cristal sólido?

Re:  
geli  
mo  
reç  
ene  
um  
de  
áto  
 $C_v$   
me  
Lei

O  
dos g  
conh  
Quân  
T. É  
foi c  
cânic

Tabela 13-1

Tipo de gás	$C_v$	$C_p$	$C_p/C_v = \gamma$
Monoatômico	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
Diatômico com rotação	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$
Diatômico com rotação e vibração	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	$\frac{9}{7}$
Poliatômico com rotação e sem vibração	$3R$	$4R$	$\frac{4}{3}$

Resposta: Neste caso, cada átomo está "congelado" em uma rede cristalina e pode ter movimento de vibração em todas as três direções, as quais contribuem com  $\frac{3}{2}kT$  de energia cinética por átomo. Como existe uma quantidade igual de energia potencial de vibração, a energia interna média por átomo é  $U = \frac{6}{2}kT$  por mol,  $U = 3N_0kT$  e  $C_v = 3R = 6 \text{ cal}/(\text{mol } ^\circ\text{K})$ , independentemente do peso atômico, que é a chamada Lei de Dulong e Petit (veja a Tab. 13-2).

Tabela 13-2

Substância	$C_v$	$C_p$	$C_p/C_v$
<b>Gás Monoatômico</b>			
He	2,98	4,97	1,67
Ar	2,98	4,97	1,67
<b>Gás Diatômico</b>			
H <sub>2</sub>	4,88	6,87	1,41
N <sub>2</sub>	4,96	6,95	1,40
<b>Gás Poliatômico</b>			
CO <sub>2</sub>	6,80	8,83	1,30
NH <sub>3</sub>	6,65	8,80	1,31
<b>Sólidos</b>			
Al		5,82	
Cu		5,85	
Ag		6,09	

O comportamento, em relação à temperatura, dos graus de vibração rotacional e vibracional eram conhecidos bem antes da descoberta da Mecânica Quântica, através das medidas de  $C_v$  em função de  $T$ . É claro que esse comportamento "estranho" só foi compreendido após o desenvolvimento da Mecânica Quântica.

*Calor Específico à Pressão Constante*

Se um mol de um gás for mantido à pressão constante, como na Fig. 13-3, e permite-se que flua calor para dentro do gás, haverá um acréscimo de volume e uma quantidade de calor igual a  $P\Delta V$  será convertida em trabalho mecânico. De acordo com a Eq. 13-3:

$$dQ = dU + P dV.$$

Como  $U$  depende apenas da temperatura, temos  $dU = C_v dT$  e:

$$dQ = C_v dT + P dV. \quad (13-5)$$

Para um gás ideal:

$$V = \frac{RT}{P}$$

e:

$$dV = \frac{R}{P} dT.$$

Substituindo na Eq. 13-5:

$$dQ = C_v dT + P \left( \frac{R}{P} dT \right).$$

Dividindo ambos os membros por  $dT$ , temos:

$$\frac{dQ}{dT} = C_v + R$$

que, por definição, é  $C_p$  o calor específico à pressão constante. Portanto,

$$C_p - C_v = R \quad (\text{para um gás ideal}). \quad (13-6)$$

Esta previsão concorda muito bem com os valores medidos, alguns dos quais estão mostrados na Tab. 13-2.

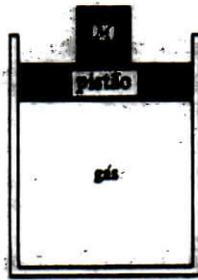


Figura 13-3. Um gás em um cilindro é mantido sob pressão constante. O pistão está livre para mover-se sempre que o gás for aquecido ou resfriado.

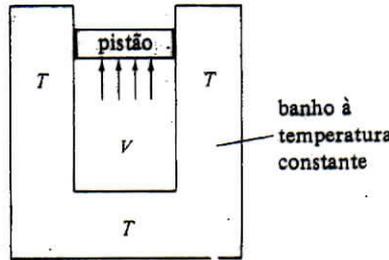


Figura 13-4. Expansão isotérmica. O gás no cilindro está continuamente em equilíbrio térmico com o banho.

o gás em expansão, de modo a manter fixa a sua temperatura. O fluxo de calor deve ser igual ao trabalho mecânico realizado pelo gás. Este resultado também pode ser obtido da Primeira Lei da Termodinâmica,  $dQ = dU + PdV$ . Como  $dU = 0$  para uma expansão isotérmica, temos:

$$dQ = PdV = dW$$

$$\Delta Q = \Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Para um gás ideal, substituímos  $P = NkT/V$  no integrando:

$$\Delta Q = \Delta W = \int \left( \frac{NkT}{V} \right) dV = NkT \int \frac{dV}{V}$$

$$\Delta Q = \Delta W = NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13-7)$$

(expansão isotérmica de um gás ideal).

### 13-5 Expansão Adiabática

Normalmente, se se permite que o pistão se expanda rapidamente quando o gás está sob pressão, não haverá tempo suficiente para que o gás fique em equilíbrio térmico com as paredes do cilindro; entretanto, ele ficará em equilíbrio térmico consigo mesmo, a não ser que a expansão seja rápida demais, o que não é usual. Então, para a maior

### 13-4 Expansão Isotérmica

A base de funcionamento da maioria dos motores é um cilindro contendo gás e com um pistão, como na Fig. 13-3. O gás pode ser uma mistura de vapor de um hidrocarboneto e ar. Quando em ignição, este gás estará sob pressão e empurrará o pistão para fora. O pistão poderia estar ligado através de um mecanismo a uma manivela, convertendo a energia mecânica  $PdV$  em energia rotacional.

Desejamos calcular o trabalho mecânico entregue ao meio externo, quando o pistão move-se para fora, de modo que o volume aumenta de  $V_1$  para  $V_2$ . Vamos considerar duas condições comuns: (1) expansão isotérmica (a temperatura do gás é mantida constante) e (2) expansão adiabática (o gás está isolado termicamente de seu meio externo).

Para haver uma expansão isotérmica como mostra a Fig. 13-4, as paredes do cilindro devem ser mantidas à temperatura constante e o pistão deve mover-se vagorosamente, de modo a dar tempo ao gás para manter-se em equilíbrio térmico com as paredes. Se permitirmos que o gás se expanda rapidamente, ele tenderá a se resfriar durante a expansão, já que parte da energia interna do gás será convertida em energia mecânica,  $W = \int PdV$ . É claro que, para uma expansão isotérmica, deve fluir calor do banho à temperatura constante para

parte das expa  
suficiente para  
lindro para o  
equação  $dQ =$

Substituindo  $d$

$$C_v dT +$$

Podemos obter  
do  $RT = PV$ :

R

Resolvendo pa

$$C_v \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$$

$$\left( \frac{C_v + R}{R} \right)$$

A seguir, usame  
por  $C_p$ :

C

onde

Integrando:

Y

Y1

parte das expansões em motores, não existe tempo suficiente para que o calor flua das paredes do cilindro para o gás e, podemos fazer  $dQ = 0$  na equação  $dQ = dU + PdV$ :

$$dU + P dV = 0.$$

Substituindo  $dU$  por  $C_v dT$ :

$$C_v dT + P dV = 0 \quad (\text{por mol}). \quad (13-8)$$

Podemos obter uma expressão para  $dT$  diferenciando  $RT = PV$ :

$$R dT = P dV + V dP$$

Resolvendo para  $dT$  e substituindo na Eq. 13-8:

$$C_v \left( \frac{P dV}{R} + \frac{V dP}{R} \right) + P dV = 0$$

$$\left( \frac{C_v + R}{R} \right) P dV + \frac{C_v V}{R} dP = 0.$$

A seguir, usamos a Eq. 13-6 para substituir  $(C_v + R)$  por  $C_p$ :

$$C_p P dV + C_v V dP = 0$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0,$$

onde

$$\gamma \equiv C_p / C_v.$$

Integrando:

$$\gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = 0.$$

$$\gamma \ln V + \ln P = \ln K$$

onde  $\ln K$  é uma constante de integração.

$$\ln(PV^\gamma) = \ln K$$

$$PV^\gamma = K.$$

Mostramos que, para um gás ideal, o produto  $P$  vezes  $V^\gamma$  deve permanecer constante durante uma expansão adiabática. Logo:

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma \quad (13-9)$$

(expansão adiabática de um gás ideal).

Será útil construir um gráfico da pressão contra o volume para uma quantidade fixa de gás. A Fig. 13-5 mostra uma expansão isotérmica e uma adiabática de  $V_1$  a  $V_2$ . Para a expansão adiabática  $P \propto 1/V^\gamma$ , onde  $\gamma$  é sempre maior que 1, de forma que  $P$  cai mais rapidamente que  $1/V$  e assim a curva adiabática fica abaixo da isotérmica.

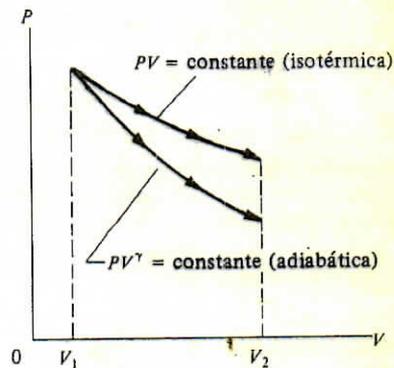


Figura 13-5. Comparação de expansões isotérmica e adiabática, ambas partindo do mesmo volume e pressão.

No caso de uma expansão isotérmica, vimos que o calor foi convertido em trabalho mecânico. De fato, a quantidade de trabalho realizado ao expandir 1 mol de um gás ideal de  $V_1$  a  $V_2$  é, de acordo com a Eq. 13-7:

$$\Delta W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13-10)$$

(expansão isotérmica de 1 mol).

Numa expansão adiabática, parte da energia interna do gás é convertida em trabalho mecânico. O trabalho realizado por 1 mol de gás ideal ao expandir-se de  $V_1$  para  $V_2$  é:

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (13-11)$$

que é a área sombreada sob a curva na Fig. 13-6. Como  $PV^\gamma = P_1V_1^\gamma$ ,

$$P = (P_1V_1^\gamma)V^{-\gamma}.$$

Substituindo este valor de  $P$  na Eq. 13-11:

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_{V_1}^{V_2} [(P_1V_1^\gamma)V^{-\gamma}] dV \\ &= P_1V_1^\gamma \left[ \frac{1}{-\gamma+1} V^{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2} \\ \Delta W &= \frac{P_1V_1^\gamma}{\gamma-1} \left[ \frac{1}{V_1^\gamma} - \frac{1}{V_2^\gamma} \right] \\ \Delta W &= \frac{P_1V_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (13-12) \end{aligned}$$

(para expansão adiabática de um gás ideal).

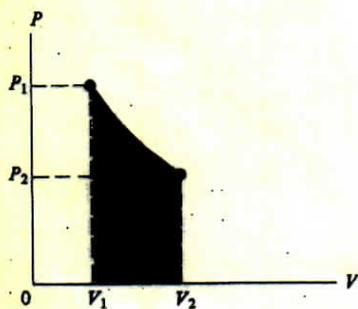


Figura 13-6. A área sombreada é o trabalho realizado pelo gás ao expandir-se adiabaticamente de  $V_1$  a  $V_2$ .

**Exemplo 4.** Um motor a gasolina tem uma taxa de compressão de 8 por 1, isto é,  $V_2/V_1 = 8$ . Qual é a razão entre a temperatura de saída e a temperatura de combustão?

Resposta: Supomos uma expansão adiabática de um gás ideal:

$$\begin{aligned} P_2V_2^\gamma &= P_1V_1^\gamma \\ \frac{P_2}{P_1} &= \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \end{aligned}$$

De acordo com a lei do gás ideal:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1T_2}{V_2T_1}$$

Igualando este resultado a  $(V_1/V_2)^\gamma$ , temos:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (13-13)$$

O gás é principalmente ar, que é diatômico e que, de acordo com a Tab. 13-1, tem  $\gamma = 1,4$ ; logo:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{1}{8} \right)^{0,4} = 0,435.$$

**Exemplo 5.** Um motor de motocicleta tem uma razão de compressão de 6 por 1 e deslocamento máximo (volume) de  $200 \text{ cm}^3$ . Quando ele funciona a 3000 rpm (50 Hz), qual a potência que está sendo liberada, enquanto o gás está se expandindo? Suponha que a expansão é adiabática, que o gás é ideal e que  $P_1 = 20 \text{ atm} \approx 2 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ .

Resposta: Usando a Eq. 13-2, temos:

$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{(2 \times 10^6 \text{ N/m}^2)(200 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{1,4 - 1} \times \\ &\times \left[ 1 - \left( \frac{1}{6} \right)^{0,4} \right] = \\ &= 511 \text{ J.} \end{aligned}$$

Este  $\Delta t =$

$P$

durante foi re: sendo de 34 próximo ser us: fria de dia fin:

Vemos pode ser: prever o tros deve desenvolv: mos mud cessário p desenhar:

Compress

Expans reversíveis expansão o que é v É claro q: está send: caso de c cional apa As Eqs. 1 uma expar

13-6 C

Nesta Seç: rendimento: tempos us: quatro ter: baixo duas

Este trabalho é feito durante o tempo  $\Delta t = 10^{-2}$  s. Portanto, a potência é:

$$P = \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{511}{0,01} = 5,1 \times 10^4 \text{ W}$$

$$= 68 \text{ hp.}$$

durante a expansão. Se nenhum trabalho foi realizado sobre o gás enquanto estava sendo comprimido, a potência média seria de 34 hp. Entretanto, como veremos na próxima Seção, parte dessa potência deve ser usada para comprimir uma nova mistura fria de gasolina e ar. Assim, a potência média final pode ser  $\sim 10$  hp.

Vemos que a teoria simples que desenvolvemos pode ser aplicada a especificações de motores para prever o seu desempenho. Sabemos que parâmetros devemos mudar para aumentar a potência desenvolvida e, o mais importante, por que devemos mudá-los. Este entendimento básico é necessário para os tecnólogos que estejam tentando desenhar melhores máquinas.

#### Compressão de um Gás

Expansões isotérmicas e adiabáticas são ditas reversíveis. Isto significa que se alguém filma a expansão e então passa o filme no sentido inverso, o que é visto na tela é uma possibilidade física. É claro que se o pistão for empurrado para dentro, está sendo realizado trabalho sobre o gás, e no caso de compressão adiabática, essa energia adicional aparece como um aumento de temperatura. As Eqs. 13-7 e 13-13 são válidas, seja o processo uma expansão ou uma compressão.

### 13-6 O Motor a Gasolina

Nesta Seção, estudaremos o funcionamento e o rendimento do motor a gasolina comum de quatro tempos usado em automóveis. Ele é chamado de quatro tempos, porque o pistão move-se para baixo duas vezes e para cima duas vezes durante

cada ciclo completo. Os diferentes estágios de um ciclo completo são mostrados na Fig. 13-7. Os estágios são os seguintes:

- a* A mistura comprimida de combustível-ar sofre ignição pela vela.
- a*  $\rightarrow$  *b* A pressão aumenta subitamente após a ignição.
- c* Fim da expansão adiabática, quando, então, a válvula de escape é aberta.
- c*  $\rightarrow$  *d* O gás aquecido e pressurizado escapa rapidamente pela válvula de escape aberta.
- e* O pistão expulsa o resto do gás utilizado, quando, então, a válvula de escape se fecha e a válvula de admissão se abre.
- f* Uma nova mistura de combustível e ar é admitida e a válvula de admissão se fecha.
- f*  $\rightarrow$  *a* A nova mistura é comprimida adiabaticamente.

Uma mistura gasolina-ar libera 7,4 kcal de energia térmica por grama de combustível queimado. É de grande importância saber que fração desse combustível pode ser convertida em energia mecânica útil. Essa fração é chamada o rendimento do motor:

$$\epsilon \equiv \frac{\Delta W}{\Delta Q_{ab}},$$

onde  $\Delta W$  é o trabalho mecânico total realizado pelo motor em um ciclo, e  $\Delta Q_{ab}$  é o calor de combustão do combustível usado em um ciclo. Usando a Eq. 13-12, o trabalho total realizado é:

$$\Delta W = \frac{P_b V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] - \frac{P_a V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

$$= \frac{(P_b - P_a) V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right].$$

Para cada mol de gás,  $(P_b - P_a) V_1 = R(T_b - T_a)$ . Logo:

$$\Delta W = \frac{R(T_b - T_a)}{(C_p - C_v)/C_v} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

$$\Delta W = C_v(T_b - T_a) \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]. \quad (13-14)$$

na tem uma  
1, isto é,  
e a tempera-  
combustão?

ão adiabáti-

$V_2)^\gamma$ , temos:

(13-13)

é diatômico  
13-1, tem

35.

ocicleta tem  
por 1 e des-  
le 200 cm<sup>3</sup>.  
pm (50 Hz),  
liberada, en-  
do? Suponha  
que o gás é  
 $\times 10^6$  N/m<sup>2</sup>.

emos:

$10^{-6}$  m<sup>3</sup>)  $\times$

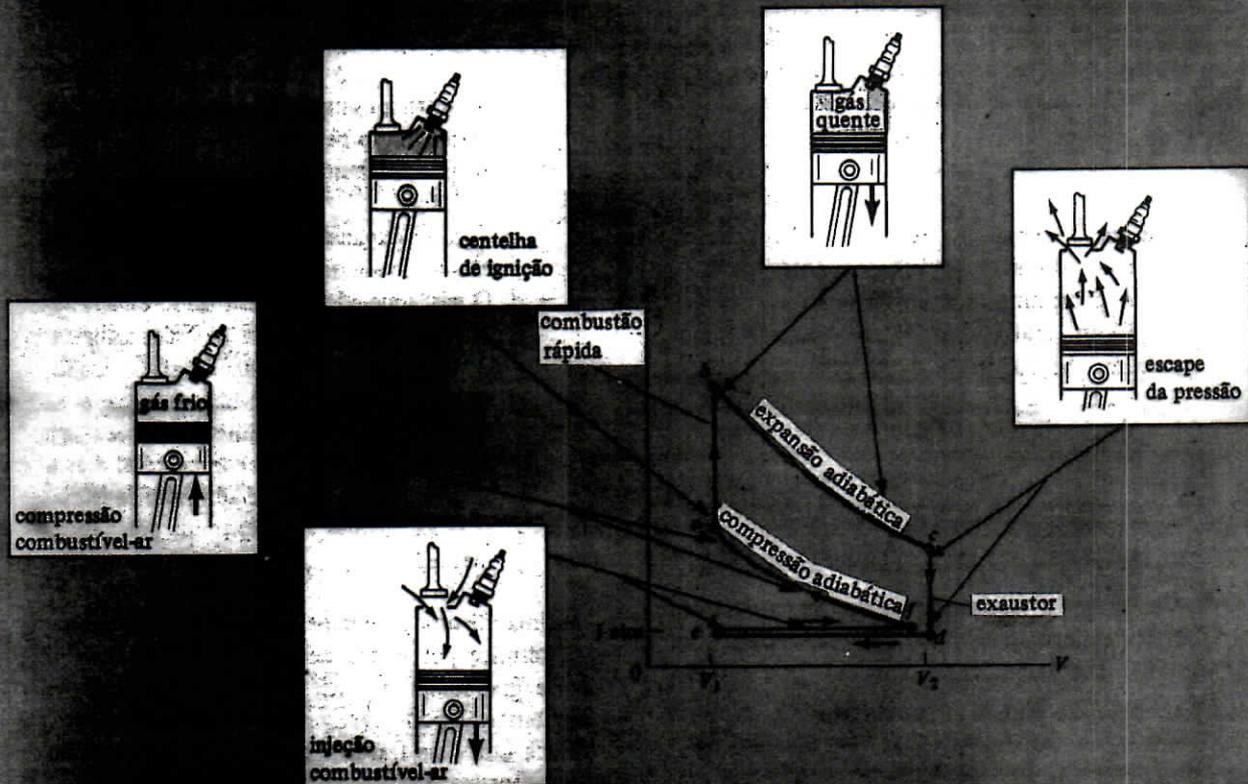


Figura 13-7. Diagrama PV do ciclo Otto (motor a gasolina de quatro tempos). As ilustrações mostram a posição do pistão e válvulas de admissão e escape.

Onde nós usamos a relação  $R = (C_p - C_v)$  da Eq. 13-6. O calor necessário para elevar um mol de gás de  $T_a$  a  $T_b$  é:

$$\Delta Q_{ab} = C_v(T_b - T_a).$$

O rendimento é obtido dividindo a Eq. 13-14 por esta última:

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad (13-15)$$

**Exemplo 6.** Qual é o rendimento teórico de um motor a gasolina com uma taxa de compressão de 8 por 1?

Resposta: Fazendo  $V_1/V_2 = \frac{1}{8}$  e  $\gamma = 1,4$  na Eq. 13-15, temos:

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{1}{8}\right)^{0,4} = 0,56.$$

É importante notar, no Exemplo 6, que 56% é um limite superior teórico. Na prática, os motores a gasolina têm cerca de metade desse rendimento ou menos. Isto é devido a várias causas: nem todo o combustível é completamente queimado; as paredes do cilindro são resfriadas e, portanto, parte do calor flui para o sistema de refrigeração e ainda há atrito e turbulência. Um aquecedor a gasolina ou a óleo combustível pode estar próximo dos 100% de rendimento, ao converter o combustível

em energia térmica. Portanto, se g de combustível apenas ~ 25 energia mecânica estará sendo r

**Resumo**

A Primeira Lei da Termodinâmica estabelece o fluxo de calor e o trabalho realizado pelo sistema. Um mol de gás contém  $N_0 = N_A$  (de Avogadro). O calor específico a pressão constante  $C_p$  e a pressão constante  $C_v$  são dados por  $C_p - C_v = R$  e  $C_v = \frac{f}{2}R$ , onde  $f$  é o número de graus de liberdade das moléculas. A temperatura depende da temperatura.

Um mol de gás contém  $N_0 = N_A$  (de Avogadro). O calor específico a pressão constante  $C_p$  e a pressão constante  $C_v$  são dados por  $C_p - C_v = R$  e  $C_v = \frac{f}{2}R$ , onde  $f$  é o número de graus de liberdade das moléculas. A temperatura depende da temperatura.

O calor específico a pressão constante  $C_p$  e a pressão constante  $C_v$  são dados por  $C_p - C_v = R$  e  $C_v = \frac{f}{2}R$ , onde  $f$  é o número de graus de liberdade das moléculas. A temperatura depende da temperatura.

Se permitirmos que a temperatura oculte do gás é:

Se permitirmos que a temperatura oculte do gás é:

$$\Delta Q = NkT$$

Se o mesmo gás temos:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P$$

onde:  $\gamma \equiv C_p/C_v$

**Exercícios**

1. Um balão cheio de gás a uma profundidade

em energia térmica para aquecer um edifício; entretanto, se gasolina for utilizada em uma máquina de combustão interna, ela terá um rendimento de apenas ~ 25% ao converter o combustível em energia mecânica, já que a maior parte da energia estará sendo utilizada para aquecer o meio externo.

### Resumo

A Primeira Lei da Termodinâmica é um caso especial da Lei de Conservação da Energia, que leva em conta a energia interna do sistema. A Primeira Lei estabelece que  $\Delta Q = \Delta U + \Delta W$ , onde  $\Delta Q$  é o fluxo de calor para dentro de um sistema,  $\Delta U$  é o acréscimo de energia interna e  $\Delta W$  é o trabalho realizado pelo sistema. Para um gás empurrando um pistão,  $dW = PdV$ .

Um mol de um composto é o seu peso molecular em gramas. Um mol de qualquer composto contém  $N_0 = 6,02 \times 10^{23}$  moléculas (Número de Avogadro).

O calor específico por mol é  $dQ/dT$ , onde  $dQ$  é o calor que flui para dentro da substância.  $C_v$  é o calor específico por mol a volume constante e  $C_p$  à pressão constante. Para um gás ideal,  $(C_p - C_v) = N_0 k \equiv R = 1,99 \text{ cal/}^\circ\text{K}$ .

$C_v = \frac{3}{2}R$ , para um gás monoatômico e  $\frac{5}{2}R$ , para um gás diatômico. Devido a efeitos quânticos, as moléculas diatômicas não podem girar ou vibrar a temperaturas muito baixas; por essa razão,  $C_v$  depende da temperatura.

Se permitirmos que um gás ideal se expanda à temperatura constante, o calor que flui para dentro do gás é:

$$\Delta Q = NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{expansão isotérmica}).$$

Se o mesmo gás expande-se sem troca de energia, temos:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (\text{expansão adiabática}),$$

onde:  $\gamma \equiv C_p/C_v$ .

### Exercícios

- Um balão cheio de ar, de 20 cm de diâmetro, está a uma profundidade de 10 m debaixo d'água. Ele é

baixado um pouco, de modo que o seu diâmetro decresce para 19,8 cm. Usando a definição da página 187, quanto vale  $\Delta W$  para o balão? É positivo ou negativo?

- Se a energia interna do balão, no Exercício acima, aumentou 10 J enquanto ele estava descendo, qual o fluxo de calor  $\Delta Q$ ?
- Quantas moléculas existem em um grama de (a) gás hidrogênio; (b) água; (c) glicose ( $C_6H_{12}O_6$ )?
- (a) Uma bomba de vácuo pode fazer vácuo de até  $10^{-11}$  atm em uma jarra de 10 l. Quantas moléculas existiriam nessa jarra à temperatura ambiente?  
(b) Se um litro de um certo gás possui uma massa de 0,0894 g a  $0^\circ\text{C}$  e pressão de 1 atm, qual é esse gás?
- O melhor vácuo que o homem pode conseguir na Terra é cerca de  $10^{-14}$  cm de mercúrio. A  $T = 300^\circ\text{K}$ , quantas moléculas ainda permanecem em 1  $\text{cm}^3$  desse "vácuo"? O vácuo do espaço interestelar contém cerca de 1 próton por  $\text{cm}^3$ .
- O peso atômico do oxigênio é 16. Considere 8 g de  $O_2$  contidas em um vaso de 8 litros. A pressão é 1 atm.  
(a) Quantos moles de gás oxigênio ( $O_2$ ) existem no vaso?  
(b) Quantas moléculas de ( $O_2$ ) existem no vaso?  
(c) Qual é a temperatura e qual é a energia cinética total das moléculas?
- Qual é o calor específico por grama de hélio, hidrogênio e nitrogênio, quando esses gases são mantidos a volume constante?
- Compare a energia rotacional mínima possível permitida pela Mecânica Quântica, com a energia de vibração mínima possível para a molécula de  $H_2$ .
- Considere uma molécula poliátômica que tem dois modos de vibração independentes. Qual seria  $C_v$  para um mol desse gás?
- Qual é o calor específico por grama do cobre?
- Repita o Exemplo 4, para uma taxa de compressão de 6 para 1.
- Qual o ganho teórico no rendimento de um motor a gasolina ao passarmos de uma taxa de compressão de 6 por 1, para uma de 8 por 1?
- Considere 1 mol de um gás ideal monoatômico e um mol de um gás ideal diatômico, comprimidos adiabaticamente, separadamente, pela mesma razão volumétrica. Supondo que ambos estivessem inicialmente à mesma temperatura, compare as temperaturas após a compressão.
- Prove que  $(T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}) = (T_2^\gamma P_2^{1-\gamma})$  para uma expansão adiabática.

### Problemas

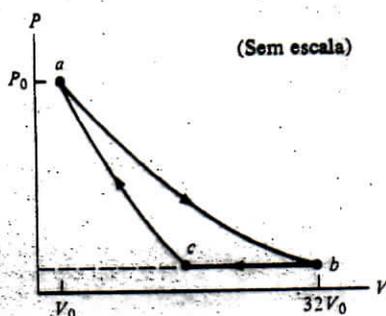
- (a) Se um mol de gás oxigênio é misturado com 2 moles de hidrogênio, qual é o calor específico a volume constante de 18 g dessa mistura?  
(b) Se a mistura em (a) sofre ignição para formar 18 g de vapor d'água, qual é o calor específico a volume constante?



1,4 na

que 56% é  
s motores  
ndimento  
nem todo  
do; as pa-  
nto, parte  
fo e ainda  
a gasolina  
ximo dos  
mbustível

16. Suponha que a equação de estado para um mol de um gás não ideal é  $P(V - V_0) = RT$ , onde  $V_0$  é o volume das  $N_0$  moléculas. Quanto vale  $(C_p - C_v)$  para esse gás?
17. No Probl. 16, quanto é  $\Delta Q$ , quando o gás se expande isotermicamente de  $V_1$  a  $V_2$ ?
18. Para o gás dos Probls. 16 e 17, mostre que a relação entre  $P$  e  $V$ , para uma expansão adiabática,  $P(V - V_0)^\gamma$  é uma constante.
19. Um mol de gás  $N_2$ , com  $V_1 = 22,4$  l e à pressão atmosférica, é expandido adiabaticamente até um volume  $V_2 = 2V_1$ , sendo, então, comprimido isotermicamente de volta ao seu volume inicial.
- Quanto valem  $P_2$  e  $T_2$ ?
  - Quanto vale  $\Delta W_{12}$ , o trabalho realizado durante a expansão adiabática?
  - Quanto vale  $\Delta W_{23}$ , o trabalho realizado durante a compressão isotérmica?
  - Qual é o trabalho total transferido para o meio externo?
  - Quanto vale  $T_3$ , a temperatura final?
  - Quanto vale  $C_p(T_1 - T_2)$ ?
20. Um mol de gás  $N_2$ , sob pressão atmosférica e  $V_1 = 22,4$  l, é comprimido adiabaticamente até um volume  $V_2 = \frac{1}{2}V_1$ , expandindo-se, a seguir, isotermicamente até o seu volume inicial.
- Quanto valem  $P_2$  e  $T_2$ ?
  - Qual o trabalho total transferido ao meio externo?
  - Quanto vale  $T_3$ , a temperatura final?
  - Quanto vale  $C_p(T_2 - T_1)$ ?
21. Vamos considerar um gás onde as partículas são pequenas esferas ásperas, ao invés de lisas. (Elas podem adquirir movimento de rotação.) Elas possuem massa  $m$ .
- Quantos graus de liberdade por partícula existem?
  - No equilíbrio, qual seria a razão entre a energia cinética média de rotação e a de translação?
  - Qual seria  $C_p$  (calor específico por mol a volume constante)? Dê a resposta em função da constante dos gases  $R$ .
  - Quanto seria  $C_p$ , em função de  $R$ ?
  - A velocidade quadrática média é  $v_0$ . Qual é a temperatura, em função de  $v_0$  e quaisquer outras constantes necessárias?
22. Um mol de um gás ideal monoatômico sofre o ciclo reversível ilustrado na figura. O gás está inicialmente a  $P_0$ ,  $V_0$  e  $T_0$  em um ponto  $a$ . O volume do gás em  $b$  é  $V = 32V_0$ .



- $a \rightarrow b$  processo a  $T$  constante  
 $b \rightarrow c$  processo a  $P$  constante  
 $c \rightarrow a$  compressão adiabática.

[1; ln 2; ponha ur

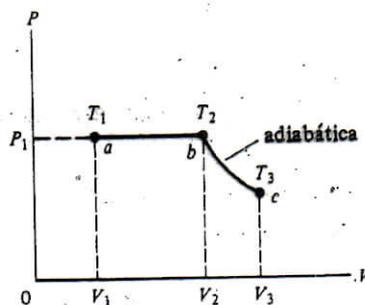
- (a) Complete a Tabela seguinte, em função de  $P_0, V_0, R$  e  $T_0$ .

	$\Delta U$	$\Delta Q$	$\Delta W$
$a \rightarrow b$			
$b \rightarrow c$			
$c \rightarrow a$			
$a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$			

- (b) Complete a Tabela seguinte usando, entre outros dados, as informações da Tabela em (a).

	$P$	$V$	$T$
$a$	$P_0$	$V_0$	$T_0$
$b$		$32V_0$	
$c$			

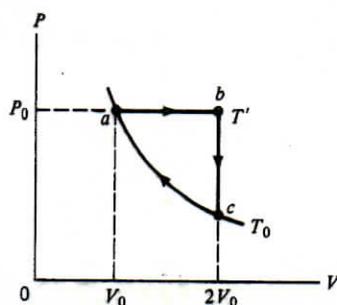
23. Um mol de gás ideal monoatômico expande-se, à pressão constante  $P_1$ , de  $a$  para  $b$ .
- Qual o valor de  $T_2$ , em função de  $T_1, V_1$  e  $V_2$ ?
  - Qual o trabalho realizado pelo gás ao se expandir de  $a$  para  $b$ ? Dê a resposta em função de  $P_1, V_1$  e  $V_2$ .
  - Qual o calor fornecido ao gás para ir de  $a$  para  $b$ ? Dê a resposta em função de  $R, T_1$  e  $T_2$ .
  - Qual o valor de  $V_3$ , em função de  $V_2, T_2$  e  $T_3$ ?



24. Uma máquina térmica tem ciclo  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$ . A trajetória  $c \rightarrow a$  é ao longo de uma isoterma. No ponto  $c$ , a pressão é  $P_0$  vezes  $[\frac{1}{2}; 1/\sqrt{2}; \ln 2; 1 - \ln 2]$ . No ponto  $b$ , a temperatura  $T' = T_0$  vezes  $[\ln 2; \sqrt{2}; 2; 2\sqrt{2}]$ . O calor absorvido pela máquina ao ir de  $a$  para  $b$  é  $[C_p(T' - T_0); C_v(T' - T_0); \int_a^b PdV; \text{nenhum desses}]$ . A energia mecânica liberada em um ciclo é  $P_0V_0$  vezes

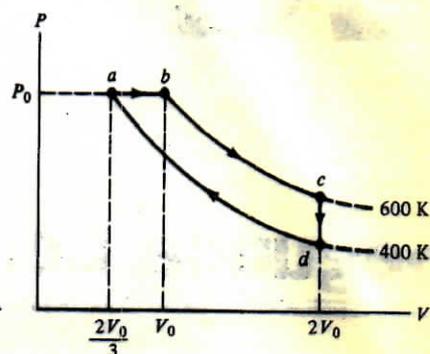
25. Qual é a  
 linha do E  
 em hp.  
 26. Qual o va  
 27. Considere  
 atômico  
 litros;  $P_0$   
 Os passos  
 1-Uma  
 ( $a \rightarrow b$ )  
 2-Uma e;  
 ( $b \rightarrow c$ )

[1;  $\ln 2$ ;  $1/\sqrt{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ;  $1 - \ln 2$ ; nenhum desses]. Suponha um gás ideal.)



25. Qual é a potência média liberada pelo motor a gasolina do Exemplo 5, sobre o ciclo Otto? Dê a resposta em hp.
26. Qual o valor de  $T_1$  no Exemplo 5? (Veja a Fig. 13-7).
27. Considere o ciclo reversível de um gás ideal monoatômico esquematizado no diagrama  $PV$ .  $V_0 = 100$  litros;  $P_0 = 1$  atm;  $R = 0,082$  litro atm  $(\text{mol}^\circ\text{K})^{-1}$ . Os passos consistem em:
  - 1- Uma expansão isobárica (pressão constante) ( $a \rightarrow b$ ) a  $P = P_0$ .
  - 2- Uma expansão isotérmica (temperatura constante) ( $b \rightarrow c$ ) a  $T = 600^\circ\text{K}$ .

- 3- Um resfriamento isocórico (volume constante) ( $c \rightarrow d$ ) a  $V = 2V_0$ .
- 4- Uma compressão isotérmica (temperatura constante) ( $d \rightarrow a$ ) a  $T = 400^\circ\text{K}$ .



- (a) Encontre  $W_{ab}$ ;  $W_{bc}$ ;  $W_{cd}$ .
- (b) Sendo dado  $W_{da} = -(200/3) \ln 3$  atm-litro.
  - (i) Encontre  $Q_{ab}$ ,  $Q_{bc}$ ,  $Q_{cd}$  e  $Q_{da}$  (tomados como grandezas positivas).
  - (ii) Indique se o calor é absorvido ou rejeitado pelo sistema para cada 0.
- (c) Escreva uma expressão para o rendimento em função dos símbolos  $Q_{ab}$ ,  $Q_{bc}$ ,  $Q_{cd}$  e  $Q_{da}$ . Dê valores numéricos.

ante  
ante  
tica.

, em função de

$\Delta Q$	$\Delta W$

usando, entre ou  
Tabela em (a).

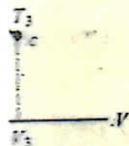
	$T$
	$T_0$

rico expande-se, à

o de  $T_1$ ,  $V_1$  e  $V_2$ ?  
o gás ao se expan-  
osta em função de

is para ir de  $a$  para  
le  $R$ ,  $T_1$  e  $T_2$ .  
ão de  $V_2$ ,  $T_2$  e  $T_3$ ?

adiabática



$a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$ . A  
uma isoterma. No  
s [ $\frac{1}{2}$ ;  $1/\sqrt{2}$ ;  $\ln 2$ ;  
temperatura  $T' = T_0$ .  
calor absorvido pe-  
é  $[C_p(T' - T_0)]$ ;  
em Jesses]. A ener-