

## Unidade XIII: Termodinâmica

A termodinâmica é a ciência que estuda as relações entre o calor e o trabalho, que ocorrem durante determinados fenômenos, tais como a expansão ou a compressão de um gás. Podemos aproveitar o comportamento do gás para realizar um certo trabalho. É isto que iremos estudar nesta unidade. Para isto é importantíssimo antes estudarmos os Gases.

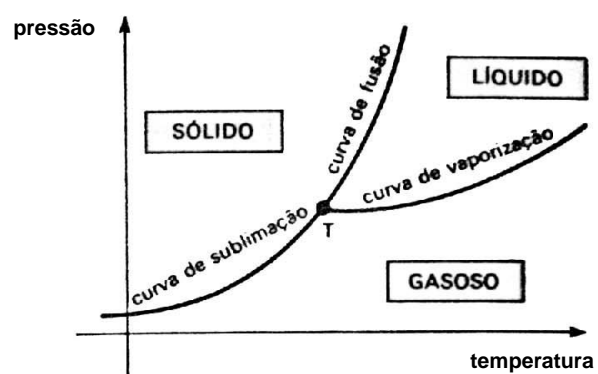
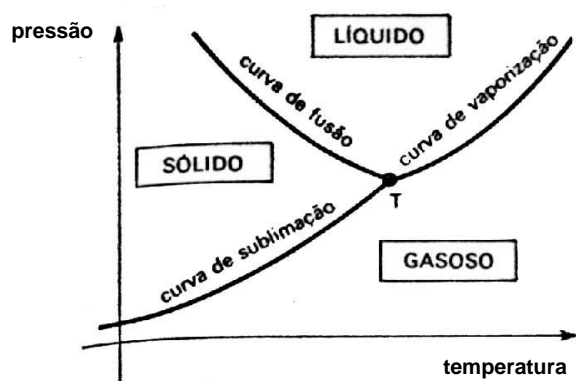
### 13.1 – Estudo dos Gases:

#### 13.1.2- Diagrama de Estado:

Denomina-se diagrama de estado o gráfico da pressão em função da temperatura de uma determinada substância.

Temos dois casos:

- Substância que diminui de volume ao se fundir.  
(água, prata, ferro, antimônio e bismuto)
- Substância que aumenta de volume ao se fundir.



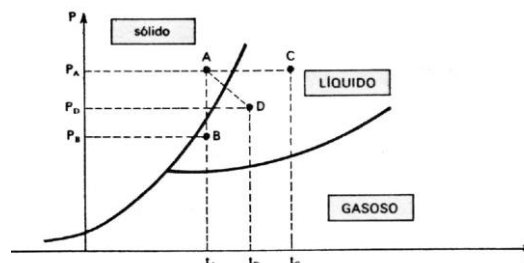
Observe que, conforme a pressão e a temperatura da substância, ela pode se apresentar nos estados: sólido, líquido ou gasoso.

Um ponto da curva de fusão representa as condições de existência dos estados sólido e líquido; da mesma forma, um ponto da curva de vaporização representa as condições de coexistência dos estados líquido e gasoso.

O ponto T chamado ponto triplo representa as condições de temperatura e pressão para as quais os estados sólidos, líquido e gasoso coexistem em equilíbrio.

Os gráficos mostram que podemos variar o estado físico de uma substância através de variações de pressão, de temperatura ou ambos.

Suponha por exemplo, uma substância no estado A( $p_A$ ,  $t_A$ ) da figura:



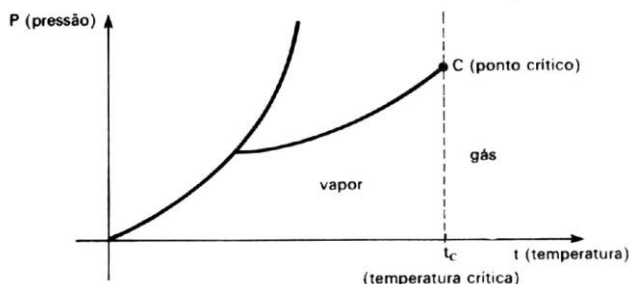
Essa substância, inicialmente no estado sólido, poderá passar ao estado líquido das seguintes maneiras:

- diminuindo-se a pressão ( $p_A \rightarrow p_B$ ), mantendo-se a temperatura constante ( $t_A$ );
- aumentando-se a temperatura ( $t_A \rightarrow t_C$ ) e mantendo-se a pressão ( $p_A$ );
- aumentando-se a temperatura ( $t_A \rightarrow t_D$ ) e diminuindo-se a pressão ( $p_A \rightarrow p_D$ ).

### 13.2 - Gás e Vapor:

A partir de uma determinada temperatura, característica de cada substância, denominada temperatura crítica ( $t_c$ ), não pode mais ocorrer a vaporização e a condensação.

Isto é, para uma temperatura maior que a temperatura crítica, a substância encontra-se sempre no estado gasoso, qualquer que seja o valor da pressão.



Através da temperatura crítica podemos estabelecer a diferença entre gás e vapor:

**Gás:** é a substância que, na fase gasosa, se encontra em temperatura superior à sua temperatura crítica e que não pode ser liquefeita por compressão isotérmica.

**Vapor:** é a substância que, na fase gasosa, se encontra em temperatura abaixo de sua temperatura crítica e que pode ser liquefeita por compressão isotérmica.

### 13.3 - Estudo dos Gases:

Os gases são constituídos de pequenas partículas denominadas moléculas que se movimentam desordenadamente em todas as direções e sentidos.

O estado de um gás é caracterizado pelo valor de três grandezas físicas: o volume  $V$ , a pressão  $p$  e a temperatura  $T$ , que são denominadas variáveis de estado de um gás.

A pressão de um gás é devida aos choques das suas moléculas contra as paredes do recipiente, e a sua temperatura mede o grau de agitação de suas moléculas.

Em geral, a variação de uma dessas variáveis de estado provoca alteração em pelo menos uma das outras variáveis, apresentando o gás uma transformação e conseqüentemente um estado diferente do inicial.

As transformações mais conhecidas são:

Transformação	Isotérmica	Ocorre à temperatura constante
	Isobárica	Ocorre sob pressão constante.
	Isométrica ou Isocórica	Ocorre a volume constante.
	Adiabática	Ocorre sem troca de calor com o meio externo.

**Obs:** A pressão 1 atm e a temperatura 273K ou 0°C caracterizam as condições normais de pressão e temperatura que indicamos **CNPT**.

#### 13.3.1 - Leis das Transformações dos Gases:

**a) Lei de Boyle - Mariotte:** Suponha que uma determinada massa gasosa contida em um recipiente de volume  $V$  é submetida à pressão  $p$ . Como já foi visto, esta pressão  $p$  é devido aos choques das moléculas do gás contra as paredes do recipiente. Se diminuirmos o volume  $V$ , a freqüência de choques aumenta e, portanto, a pressão também aumenta.

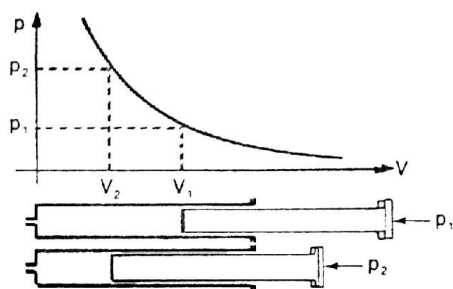
Se durante o processo mantivermos a temperatura  $T$  constante, pode-se verificar que a pressão varia de uma forma inversamente proporcional ao volume. Esta conclusão representa a lei de Boyle-Mariotte e pode ser enunciada da seguinte forma:

**Em uma transformação isotérmica, a pressão de uma dada massa de gás é inversamente proporcional ao volume ocupado pelo gás.**

$$PV = \text{constante}$$

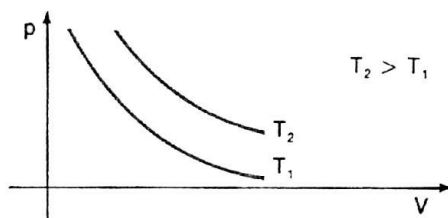
Esta constante depende da massa e da natureza do gás, da pressão e das unidades usadas.

A representação gráfica da pressão em função do volume é uma hipérbole equilátera chamada Isoterma.



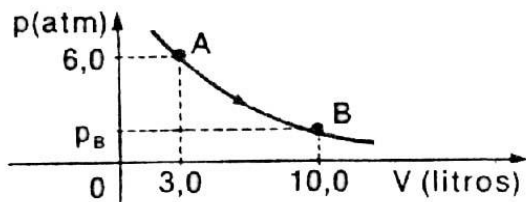
$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Com o aumento da temperatura, o produto  $P \cdot V$  torna-se maior e as isotermas se afastam da origem dos eixos.



**Exercícios Resolvidos:** O gráfico ilustra uma isoterma de uma certa quantidade de gás que é levado do estado A para o estado B.

Determinar a pressão do gás no estado B.



Resolução: A transformação é isotérmica ( $T_A = T_B$ ).

Estado A (inicial)

Estado B (final)

$p_A = 6,0 \text{ atm}$

$p_B = ?$

$V_A = 3,0 \text{ l}$

$V_B = 10,0 \text{ l}$

Pela lei de Boyle-Mariotte, temos:

$$p_A V_A = p_B V_B \Rightarrow 6,0 \cdot 3,0 = p_B \cdot 10,0$$

$$p_B = 1,8 \text{ atm}$$

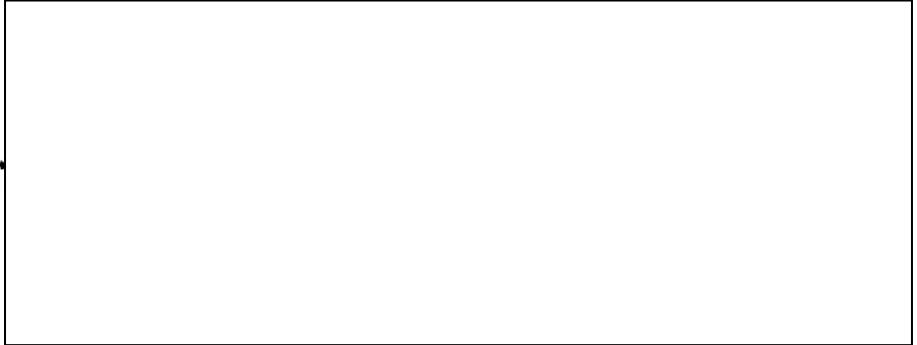
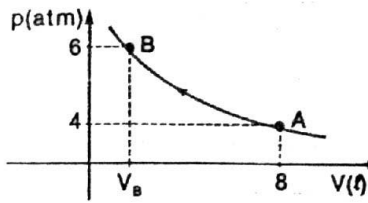
Resposta: 1,8atm

**Exercícios de aprendizagem:**

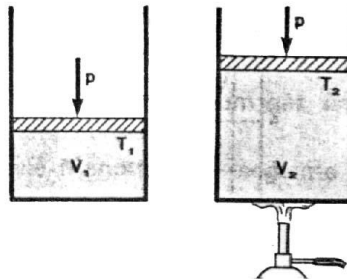
- Um recipiente contém 6,0 litros de gás sob pressão de 3,0 atmosferas. Sem alterar a temperatura, qual o volume quando a pressão do gás for 0,6 atmosfera?

- Um recipiente contém 20 litros de ar e suporta uma pressão de 3,0 atmosferas. Determine o volume ocupado pelo ar quando a pressão se reduzir a  $1/5$  da pressão inicial, mantendo-se constante a temperatura.

3) O gráfico a seguir ilustra uma isoterma de uma certa quantidade de gás que é levado do estado A para o estado B. Determine o volume do gás no estado B.



b) **Lei de Gay - Lussac:** Suponha que uma determinada massa gasosa está contida em um cilindro provido de um êmbolo móvel, sujeito a uma pressão constante  $p$  exercida pela atmosfera.



Com o aquecimento do sistema, as moléculas do gás se agitam mais rapidamente, aumentando o número de choque contra as paredes do recipiente, deslocando o êmbolo móvel para cima até que haja um equilíbrio entre a pressão interna e a externa.

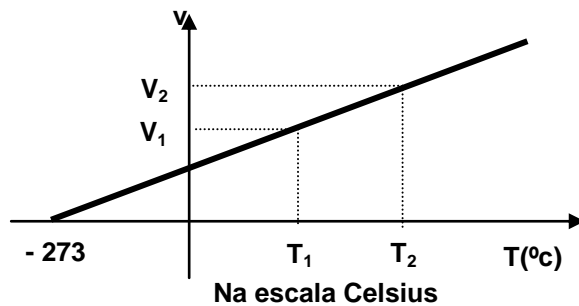
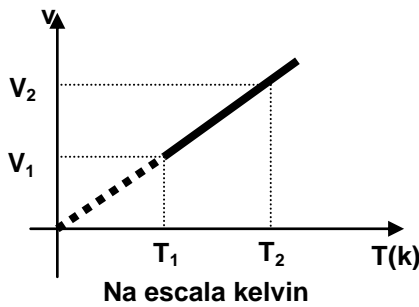
Desta maneira, à medida que aumentamos a temperatura do gás, ocorre aumento do volume por ele ocupado no cilindro, enquanto a pressão permanece constante.

Esta conclusão representa a lei de Gay-Lussac enunciada da seguinte forma:

Em uma transformação isobárica, o volume ocupado por uma dada massa gasosa é diretamente proporcional à temperatura.

$$\frac{V}{T} = \text{constante} \quad \text{Nessa fórmula a temperatura deve ser dada em Kelvin}$$

A representação gráfica de uma transformação isobárica é uma reta.



$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

**Exercício Resolvido:** Uma certa massa de gás, no estado inicial A, passa para o estado final B, sofrendo a transformação indicada na figura. Determine  $T_B$ .

Resolução: A transformação é isobárica ( $p_A = p_B = 5 \text{ atm}$ )  
Estado A (inicial) Estado B

(final)

$$V_A = 2 \ell \quad V_B = 6 \ell$$

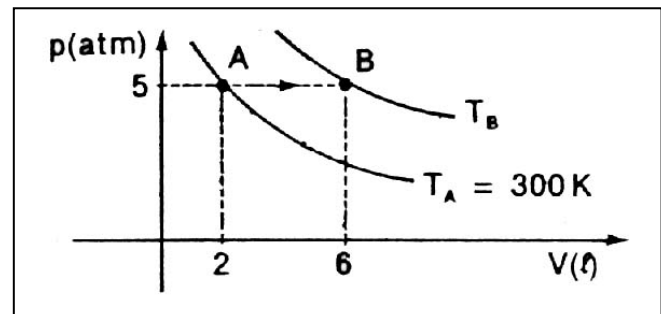
$$T_A = 300 \text{ K} \quad T_B = ?$$

Pela lei de Gay-Lussac:

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{2}{300} = \frac{6}{T_B}$$

$$T_B = 900 \text{ K}$$

**Resposta: 900K**

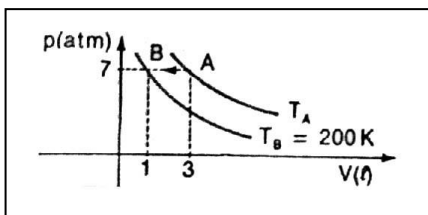


**Exercícios de aprendizagem:**

- 4) Um cilindro de paredes rígidas e êmbolo móvel sem atrito, contém um certo gás em seu interior. Quando a temperatura é de 27°C, o volume ocupado pelo gás é de 5 litros. Qual deve ser a temperatura para que o volume do gás seja de 8 litros, mantendo a pressão constante?

- 5) Um gás ideal ocupa um volume de 1500 cm<sup>3</sup> a 27°C. Que volume ocupará a 73°C, sabendo que a transformação é isobárica?

- 6) Certa massa de gás sofre transformação do estado A para o estado B conforme indica a figura. Qual é a temperatura no estado A?



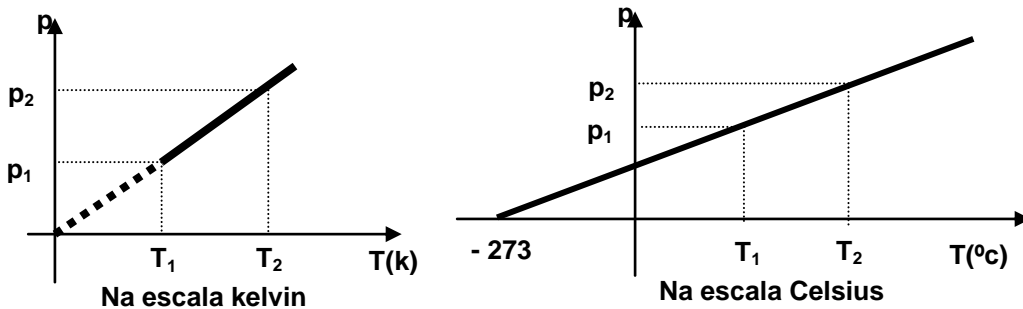
- c) **Lei de Charles:** Esta lei diz respeito às transformações isocóricas ou isométricas, isto é, aquelas que se processam a volume constante, cujo enunciado é o seguinte:

**O volume constante, a pressão de uma determinada massa de gás é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta, ou seja:**

$$\frac{P}{T} = \text{constante}$$

Desta maneira, aumentando a temperatura de um gás a volume constante, aumenta a pressão que ele exerce, e diminuindo a temperatura, a pressão também diminui. Teoricamente, ao cessar a agitação térmica das moléculas a pressão é nula, e atinge-se o zero absoluto.

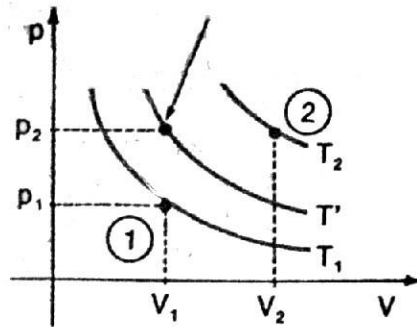
A representação gráfica da transformação isométrica é uma reta:



$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$



A representação gráfica desta transformação pode ser mostrada em um gráfico de dois eixos cartesianos, considerando-se um feixe de isotermas, cada uma delas correspondendo a uma temperatura.



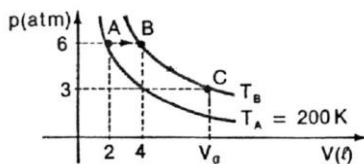
onde:

$$T_2 > T' > T_1$$

**Obs.** Para o estudo dos gases criou-se um modelo teórico, chamado gás perfeito ou ideal, com as seguintes características:

- O movimento das moléculas é caótico, isto é, não existem direções privilegiadas. Seu movimento é regido pelos princípios da Mecânica Newtoniana.
- Os choques entre as moléculas e as paredes e entre as próprias moléculas são perfeitamente elásticos.
- Não existem forças de atração entre as moléculas, e a força gravitacional sobre elas é desprezível.
- O diâmetro da molécula é desprezível em comparação com a distância média que percorre entre as colisões.

**Exercício Resolvido:** Determinada massa de gás num estado inicial A sofre as transformações indicadas no diagrama:



Determinar  $T_B$  e  $V_C$

b) Cálculo de  $V_C$

De  $B \rightarrow C$  a transformação é isotérmica.

Estado B (final)                      Estado C (final)

$p_B = 6 \text{ atm}$

$p_C = 3 \text{ atm}$

$V_B = 4 \text{ l}$

$V_C = ?$

$T_B = 400 \text{ K}$

$T_C = T_B = 400 \text{ K}$

Pela equação dos gases perfeitos:  $\frac{p_B V_B}{T_B} = \frac{p_C V_C}{T_C} \Rightarrow \frac{6 \cdot 4}{400} = \frac{3 \cdot V_C}{400} \Rightarrow V_C = 8 \text{ l}$

**Resposta:**  $T_B = 400 \text{ K}$  e  $V_C = 8 \text{ l}$

**Exercícios de aprendizagem:**

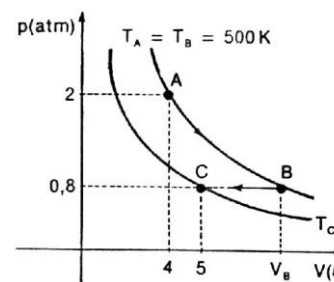
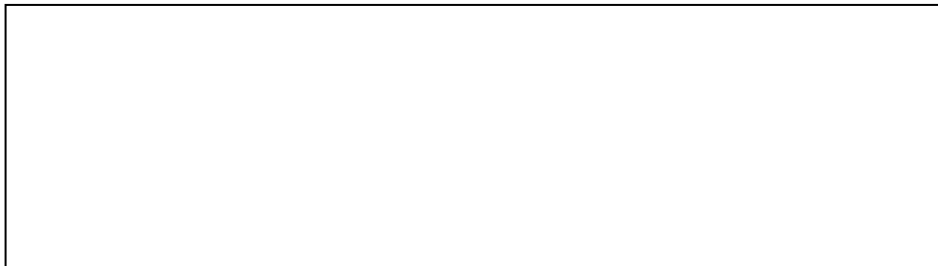
10) Certa massa de gás, sob pressão  $P_A = 2,0$  atmosferas, ocupa um volume  $V_A = 3,0$  litros à temperatura de  $T_A = 27^\circ \text{C}$ . Determinar:

a) o volume  $V_B$  do gás, à temperatura  $T_B = 500 \text{ K}$ , após sofrer uma transformação isobárica.

b) a pressão  $P_C$  do gás ao sofrer, a volume constante a partir de B, um abaixamento de temperatura até  $T_C = 250 \text{ K}$

c) a temperatura  $T_d$  do gás, quando sua pressão triplicar ( $P_d = 3 \cdot P_c$ ) e seu volume reduzir-se a metade ( $V_d = V_c / 2$ )

- 11) Determinada massa de gás num estado inicial A sofre as transformações indicadas no diagrama:  
Determine o volume B e a temperatura em C.



### 13.5- Equação de Clapeyron:

A equação de Clapeyron relaciona as variáveis da pressão, do volume e da temperatura, incluindo também a massa  $m$  da substância gasosa como variável, durante uma transformação.

Para se chegar à sua expressão analítica, é necessário relembrar os seguintes conceitos:

- O mol de qualquer gás contém o mesmo número de moléculas, chamado número de Avogadro ( $N = 6,023 \cdot 10^{23}$  moléculas)
- Moléculas-grama ( $M$ ) é a massa em gramas de um mol, isto é, a massa em gramas de  $6,023 \cdot 10^{23}$  moléculas.
- Volume molar é o volume ocupado por um mol de gás, independentemente da natureza desse gás. Nas condições normais de pressão e temperatura, o volume de um mol de um gás perfeito vale 22,4 litros.
- O volume  $V_0$  de um gás pode ser expresso pelo produto do número de moléculas-grama pelo volume molar do gás, ou seja:  $V_0 = nv_0$  onde  $n = n^\circ$  de moléculas grama do gás.  $v_0 =$  volume do mol
- O número de mols de uma determinada massa  $m$  de um gás pode ser expresso por:  $n = m/M$ , onde  $n =$  número de mols

$M =$  massa da molécula-grama

$m =$  massa do gás

Consideremos a transformação de uma massa  $m$  de gás, de um estado qualquer ( $p, V, T$ ) para estado definido pelas condições normais de pressão e temperatura ( $p_0, V_0, T_0$ ).

Aplicando a equação geral dos gases perfeitos, vem:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \Rightarrow \frac{pV}{T} = \frac{p_0 n v_0}{T_0} \Rightarrow \frac{pV}{T} = n \cdot \frac{p_0 v_0}{T_0}$$

As grandezas  $p_0, V_0$  e  $T_0$  são constantes, pois referem-se às condições normais de pressão e temperatura.

Logo, a expressão  $\frac{p_0 v_0}{T_0}$  também é uma constante.

Fazendo-se  $R = \frac{p_0 v_0}{T_0}$ , vem  $\frac{pV}{T} = nR$  ou  $pV = nRT$  Equação de Clapeyron

Como  $p_0 = 1,0 \text{ atm}$ ;  $v_0 = 22,4 \text{ l}$  e  $T_0 = 273 \text{ K}$ , o valor de  $R$  é:  $R = \frac{p_0 v_0}{T_0} \Rightarrow R = \frac{1,0 \cdot 22,4}{273}$

$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$  Constante universal dos gases perfeitos

O valor de  $R$  é o mesmo para todos os gases, dependendo apenas das unidades a serem utilizadas.

#### Exercício Resolvido:

Um volume de 8,2 litros é ocupado por 64g de gás oxigênio, à temperatura de 27°C. Qual é a pressão no interior do recipiente?

Dados: 1 mol de  $O_2 = 32 \text{ g}$  e  $R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

#### Resolução:

Dados:  $V = 8,2 \text{ l}$

$m = 64 \text{ g}$



$$M = 32g$$

$$T = 27^{\circ}C = 300K$$

Aplicando a equação de Clapeyron, temos:

$$pV = nRT \Rightarrow pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow p \cdot 8,2 = \frac{64}{32} \cdot 0,082 \cdot 300 \quad p = 6atm \quad \text{Resposta: } 6atm$$

### Exercícios de aprendizagem:

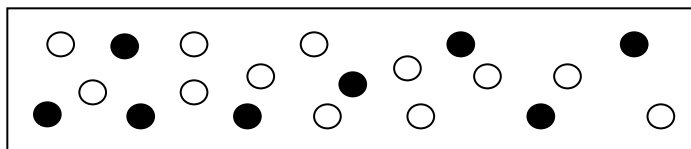
- 12) Sabe-se que 4 mol de um determinado gás ocupam um volume de 200 L à pressão de 1,64 atm. Dado  $R = 0,082atm \cdot L/(K \cdot mol)$ , determine a temperatura desse gás.

- 13) Um recipiente de capacidade  $V = 2$  litros contém 0,02 mol de um gás perfeito a  $27^{\circ}C$ . Mantendo-se o volume constante, aquece-se o gás até  $227^{\circ}C$ . Determine as pressões inicial e final do gás.  
Dados:  $R = 0,082atm \cdot L/(mol \cdot K)$

### 13.6 - Lei de Dalton

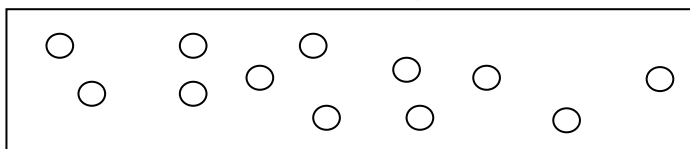
A Lei de Dalton refere-se às pressões parciais dos vários gases componentes de uma mistura gasosa.

Consideremos uma mistura gasosa contida em um recipiente rígido de volume  $V$ . Seja  $p$  a pressão exercida pela mistura.



Se por um processo qualquer deixamos no recipiente apenas as partículas de um dos gases componentes da mistura, retirando todas as outras, o gás que permaneceu ocupará sozinho todo o volume  $V$  do recipiente (propriedade dos gases) e exercerá uma pressão  $p_1$  menor que  $p$ .

**$P_1$  do gás 1**



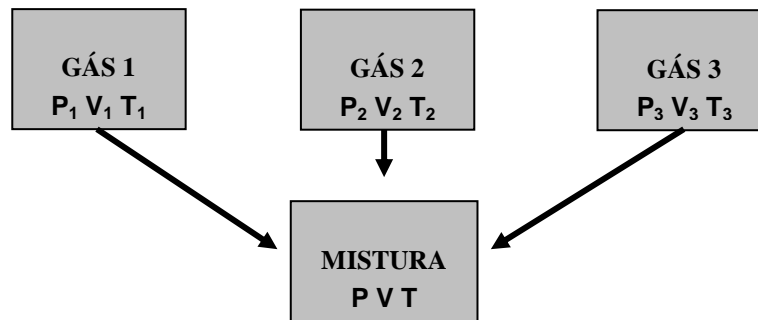
A esta pressão denominamos pressão parcial do gás 1 na mistura gasosa.

Pressão parcial de um gás é a pressão que este exerceria se ocupasse sozinho, a mesma temperatura, todo o volume da mistura gasosa a qual pertence.

Dalton chegou à conclusão que a soma das pressões parciais dos gases componentes de uma mistura gasosa é igual à pressão total exercida pela mistura, desde que os gases não reajam entre si.

$$P_{total} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

Cálculo da Pressão Total: Num mesmo recipiente, misturamos os gases 1, 2 e 3 em diferentes condições, conforme indica a figura:



Determinemos a pressão total  $p$  da mistura gasosa, admitindo que os gases não reajam entre si. O número de mols total da mistura é:  $n = n_1 + n_2 + n_3$  1

Pela equação de Clapeyron, temos:

$$p_1V_1 = n_1RT_1 \rightarrow n_1 = \frac{p_1V_1}{RT_1}$$

Substituindo-se em 1 vem:

$$p_2V_2 = n_2RT_2 \rightarrow n_2 = \frac{p_2V_2}{RT_2}$$

$$\frac{pV}{RT} = \frac{p_1V_1}{RT_1} + \frac{p_2V_2}{RT_2} + \frac{p_3V_3}{RT_3}$$

$$p_3V_3 = n_3RT_3 \rightarrow n_3 = \frac{p_3V_3}{RT_3}$$

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_1V_1}{T_1} + \frac{p_2V_2}{T_2} + \frac{p_3V_3}{T_3}$$

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$

**EXERCÍCIO RESOLVIDO:** Num recipiente de 10 litros são misturados 3 litros de oxigênio a 37°C, sob pressão de 4 atm, e 5 litros de nitrogênio a 77°C, sob pressão de 2atm. Determinar a pressão total da mistura a 27°C.

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_1V_1}{T_1} + \frac{p_2V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{p \cdot 10}{300} = \frac{4 \cdot 3}{310} + \frac{2 \cdot 5}{350}$$

Resolução:

$$\frac{p}{30} = \frac{12}{310} + \frac{1}{35}$$

$$P \cong 2\text{atm}$$

**Exercícios de aprendizagem:**

14) Dispõe-se de dois reservatórios de 5 litros e 6 litros de volume cheios de gás, sob pressões iguais a 4 atm e 8 atm, respectivamente, e de temperaturas iguais. Colocando-se estes reservatórios em comunicação por meio de um tubo de volume desprezível, de forma que a temperatura não varie, determine a pressão final da mistura.

**13.7 - Teoria Cinética do Gás Perfeito:**

**a) Introdução:** A teoria cinética do gás perfeito foi desenvolvida a partir da aplicação das leis da Mecânica de Newton a sistemas microscópicos dos gases, ou seja, às suas partículas.

**b) Hipóteses:** Algumas hipóteses forma atribuídas ao comportamento das moléculas de um gás perfeito:

- Todas as moléculas são idênticas, tendo a forma de "esferas rígidas"
- Todas as moléculas estão em movimento desordenado, em todas as direções.
- Os choques entre as moléculas e contra as paredes do recipiente são perfeitamente elásticos.
- Entre os choques as moléculas se movem em **MRU**.
- As moléculas não exercem forças de ação mútua entre si, exceto durante os choques.
- As moléculas têm dimensões desprezíveis em comparação com os espaços vazios que as separam.

**Pressão de um gás:** As moléculas de um gás estão em constante e desordenado movimento, chocando-se com as paredes do recipiente, causando o aparecimento de uma força **F**, que age contra as paredes.

A relação entre a força **f** e a área **A** da parede corresponde à pressão **p** que o gás exerce sobre o recipiente ( $p = F/A$ ).

Esta pressão pode ser encontrada conhecendo-se também a massa de gás **m** a velocidade média das moléculas do gás **v** e o volume do recipiente onde se encontra o gás **V**:

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{V} \cdot v^2$$

onde: **m** = massa do gás.

**V** = volume da massa do gás.

**v** = velocidade média das moléculas do gás.

**EXERCÍCIO RESOLVIDO:** Num cilindro de aço de um extintor de incêndio de capacidade de 5 litros estão contidos 60g de gás CO<sub>2</sub> a 0°C a velocidade média das partículas de CO<sub>2</sub> é igual a 400 m/s. Determine a pressão em atmosfera indicada no manômetro acoplado ao cilindro do extintor. Admita o CO<sub>2</sub> comportar-se como um gás perfeito.

Resolução:

Dados:  $V = 5 \text{ l} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

$m = 60 \text{ g} = 60 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

$v = 400 \text{ m/s}$

Em atmosferas, temos:

1atm  $\underline{\hspace{1cm}}$   $10^5 \text{ N/m}^2$

x  $\underline{\hspace{1cm}}$   $6,4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{V} \cdot v^2 \Rightarrow p = \frac{1}{3} \cdot \frac{60 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \cdot (400)^2$$

x = 6,4atm

$$p = 6,4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

**Exercícios de aprendizagem:**

15) Um cilindro fechado de capacidade 2 litros contém 15g de gás O<sub>2</sub> a 0°C. Sabe-se que a velocidade média das partículas do O<sub>2</sub> a 0°C é aproximadamente 460m/s. Determine em atm a pressão exercida pelo gás nas paredes internas do cilindro.

**Aula de Física**

Aula particular de Física pela internet, individual ou em grupo.

☎ (21) 98469-9906 - [Whatsapp](#)

Programas [Skype](#) ou [TeamViwer](#)

Veja como funciona em

[www.fisicafacil.net](http://www.fisicafacil.net)