

Termodinâmica

Aula 10 – Processos em gases ideais

Prof. Diego J. Raposo

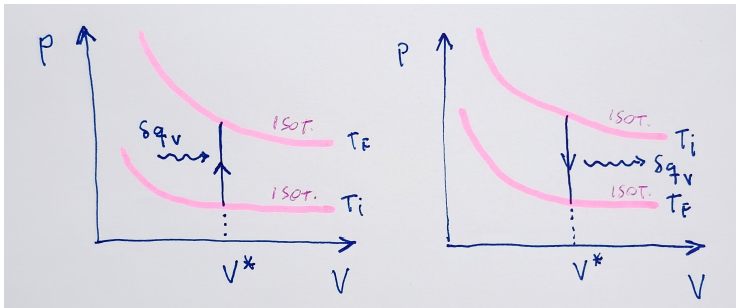
Universidade de Pernambuco, Escola Politécnica de Pernambuco (UPE-POLI)

Semestre 2025.1

Processos isocóricos ($V = \text{cte.}$)

- ▶ $\delta w = 0$ (não há expansão ou compressão: sem trabalho realizado ou absorvido);
- ▶ $\delta q = \delta q_V$;
- ▶ $H = U + pV \Rightarrow dH = dU + \underbrace{p dV}_{=0} + Vdp = C_V dT + Vdp$

$dV = 0$	$\delta w = 0$	$dp > 0$	$dT > 0$
$dV = 0$	$\delta w = 0$	$dp < 0$	$dT < 0$



Processos adiabáticos ($dq = 0$)

- ▶ $\delta q = 0$;
- ▶ $\delta w = \delta w_{\text{ad}}$ (possível compressão e expansão);
- ▶ $dU = \delta q + \delta w = \delta w_{\text{ad}} = -pdV$;
- ▶ $dH = \underbrace{dU}_{n\bar{C}_V dT} + \underbrace{d(pV)}_{nRdT} = n(\bar{C}_V + R)dT = n\bar{C}_p dT$
- ▶ Detalhando o trabalho:

$$w_{\text{ad}} = \int_i^f \delta w_{\text{ad}} = - \int_i^f p dV \xrightarrow{pV^\gamma = k} w_{\text{ad}} = -k \int_i^f \frac{dV}{V^\gamma}$$

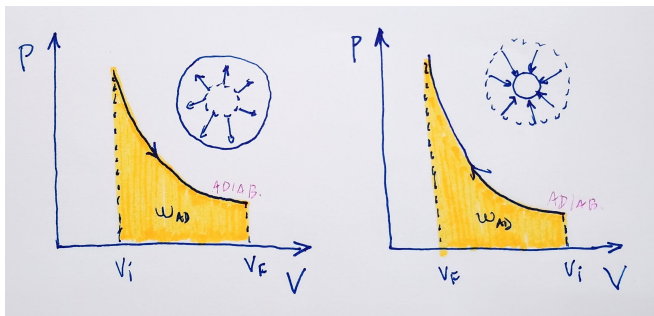
$$w_{\text{ad}} = - \left[\frac{kV^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_i^f = - \frac{kV_f^{1-\gamma} - kV_i^{1-\gamma}}{1-\gamma} = \frac{kV_f^{1-\gamma} - kV_i^{1-\gamma}}{\gamma-1}$$

$$w_{\text{ad}} = \frac{pV_f^\gamma V_f^{1-\gamma} - pV_i^\gamma V_i^{1-\gamma}}{\gamma-1} = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma-1} = \frac{nR(T_f - T_i)}{\gamma-1}$$

- Note que é possível mostrar que o $\Delta U = C_V \Delta T$ em processos adiabáticos assim como em isocóricos, dado que $\Delta U = w_{\text{ad}}$, e que:

$$w_{\text{ad}} = \frac{nR\Delta T}{\frac{C_p}{C_V} - 1} = \frac{nRC_V\Delta T}{C_p - C_V} \xrightarrow{C_p - C_V = nR} w_{\text{ad}} = C_V\Delta T$$

Expansão	$dV > 0$	$\delta w < 0$	$dp < 0$	$dT < 0$
Compressão	$dV < 0$	$\delta w > 0$	$dp > 0$	$dT > 0$



Processos isotérmicos ($T = \text{cte.}$)

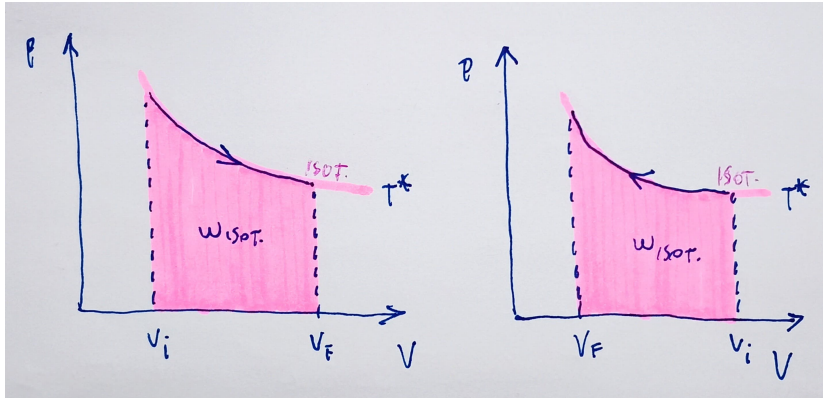
- ▶ $dU = 0, \delta q = -\delta w$
- ▶ $dH = dU + d(pV) = \underbrace{dU}_{=0} + nR \underbrace{dT}_{=0} = 0$
- ▶ Detalhando o trabalho:

$$w = \int_i^f \delta w = - \int_i^f p dV \xrightarrow{pV=nRT^*=k'} w = -k' \int_i^f \frac{dV}{V}$$

$$w = -k' \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = -nRT^* \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Expansão	$dV > 0$	$\delta w < 0$	$dp < 0$	$dT = 0$
Compressão	$dV < 0$	$\delta w > 0$	$dp > 0$	$dT = 0$

Processos isotérmicos ($T = \text{cte.}$)



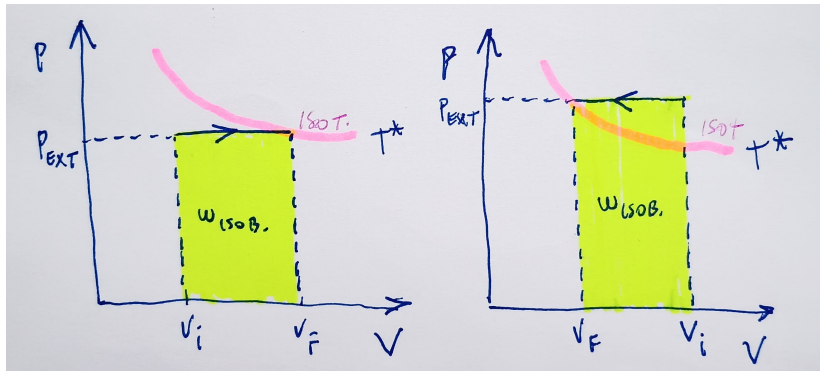
Processos isobáricos ($p = \text{cte.}$)

- ▶ $\delta q = \delta q_p$, $\delta w = -pdV = -p_{\text{ext}}dV$;
- ▶ $dU = \delta q + \delta w = \delta q_p - p_{\text{ext}}dV = C_p dT - p_{\text{ext}}dV$;
- ▶ $dH = \delta q_p = C_p dT$;
- ▶ Detalhando o trabalho:

$$w = \int_i^f \delta w = -p_{\text{ext}} \int_i^f dV = -p_{\text{ext}}(V_f - V_i) = -p_{\text{ext}}\Delta V$$

Expansão	$dV > 0$	$\delta w < 0$	$dp = 0$	$dT > 0$
Compressão	$dV < 0$	$\delta w > 0$	$dp = 0$	$dT < 0$

Processos isobáricos ($p = \text{cte.}$)



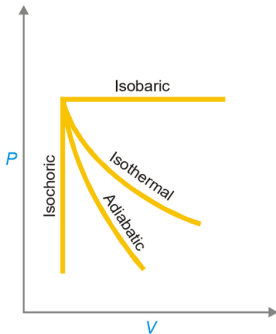
► Note que:

Expansão: $p_{\text{ext}} \leq p = \frac{nRT^*}{V}$

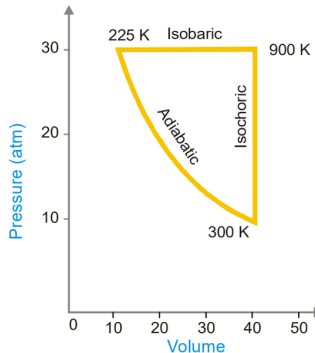
Compressão: $p_{\text{ext}} \geq p = \frac{nRT^*}{V}$

Sumário

Caminho	q	w	ΔU	ΔH
Isocórico	$C_V \Delta T$	0	$C_V \Delta T$	$C_V \Delta T + V \Delta p$
Adiabático	0	$C_V \Delta T$	$C_V \Delta T$	$C_p \Delta T$
Isotérmico	$nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$	$-nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$	0	0
Isobárico	$C_p \Delta T$	$-p \Delta V$	$C_p \Delta T - p \Delta V$	$C_p \Delta T$



(a)



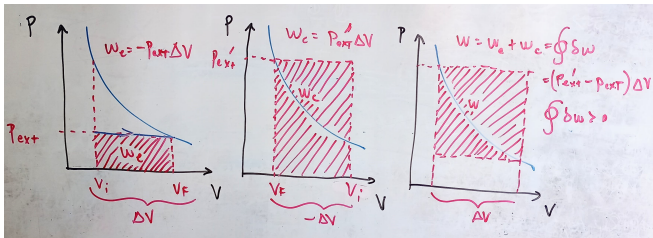
(b)

■ **Figure 7.5**

(a) Four basic thermodynamic processes; (b) A cyclic process.

Processos cíclicos ($i = f$)

- Considere a expansão isobárica de V_i a V_f , seguida de uma compressão isobárica, de um gás ideal. Dado que o gás retorna ao estado inicial, chamamos esse processo de **cíclico**.



- O trabalho total em tal ciclo é maior do que zero (demanda energia da vizinhança) porque o trabalho é uma função de caminho, e o caminho da expansão é diferente do da compressão nos processos isobáricos:

$$\oint \delta w = w_e + w_c = -p_{\text{ext}} \Delta V + p'_{\text{ext}} \Delta V = \underbrace{(p'_{\text{ext}} - p_{\text{ext}})}_{>0} \underbrace{\Delta V}_{>0} > 0$$

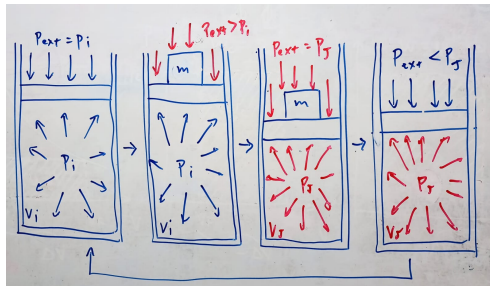
- ▶ Nessas condições temos o comportamento usual de variáveis de estado e de caminho:

$$\oint dU = 0, \quad \oint dH = 0, \quad \oint \delta q \neq 0, \quad \oint \delta w \neq 0$$

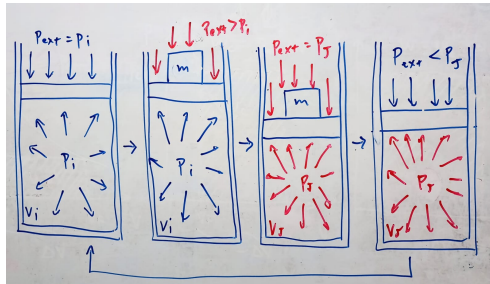
- ▶ A diferença entre caminhos opostos no ciclo apresentado torna o ciclo isobárico um **processo irreversível**. Isto é, ele não pode ser revertido sem um custo energético, por exemplo, na forma de trabalho;
- ▶ Por outro lado, um **processo reversível** pode ser revertido sem custo adicional de trabalho. Portanto, uma vez que o caminho de ida e de volta são os mesmos, um processo cíclico ocorre sem a necessidade de energia adicional. Nesses casos, a integral cíclica de variáveis de caminho comporta-se como se elas independessem do caminho (pois a ida e volta se cancelam), exibindo característica de variáveis de estado. Então:

$$\oint \delta q_{\text{rev}} = 0, \quad \oint \delta w_{\text{rev}} = 0$$

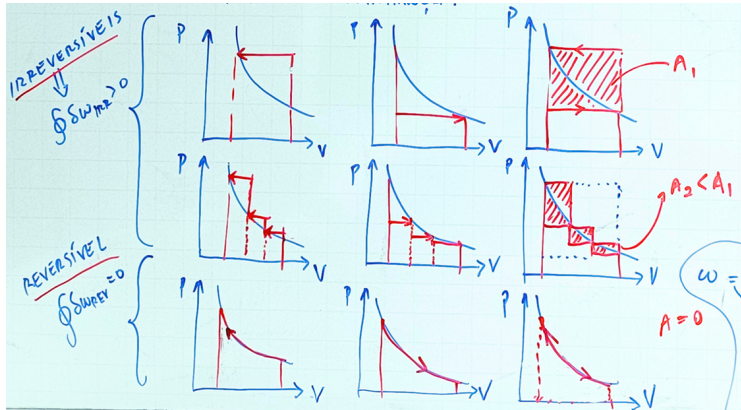
- ▶ Vejamos um exemplo de como um processo irreversível pode se tornar reversível se conduzido quasi-estaticamente, na ausência de qualquer atrito;
- ▶ Imagine um cilindro que contém um gás, e acima dele há um pistão que pode subir (aumentar o volume do gás) ou descer (diminuir o volume do gás) sem atrito.
- ▶ O gás inicialmente ocupa um volume V_i , e sofre uma pressão externa igual a interna p_i (está em equilíbrio mecânico).



- ▶ Perturbamos esse estado ao adicionar um objeto com massa m acima do pistão. A pressão externa é agora igual à $p_j = mg/A$ que, sendo maior que p_i , força o gás a ter seu volume reduzido para V_j . A temperatura também aumenta, pois o sistema é adiabaticamente isolado.
- ▶ A remoção da massa torna a pressão externa igual a p_i novamente, e a pressão do gás, sendo agora $p_j > p_i$, leva o sistema a expandir, diminuir sua temperatura, até que a pressão decresça para p_i novamente, e o volume volte à magnitude original, V_i .



- Se considerarmos esse processo usando frações cada vez menores da massa original, notaremos que a área, correspondente ao trabalho em um ciclo, reduzirá a zero. De fato, para ir de um estado inicial a um intermediário e de volta ao inicial, reversivelmente, não demanda trabalho algum para a vizinhança (área do trabalho num ciclo nula).



Relação entre compressão/expansão reversível e irreversível

- ▶ Das observações feitas anteriormente, é fácil concluir que o custo energético associado a um processo cíclico é maior que o associado a um processo reversível, dado que ele é nulo:

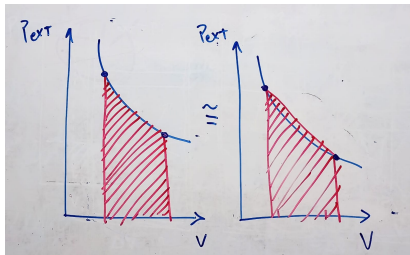
$$\oint \delta w_{\text{irr}} > 0 \Rightarrow \oint \delta w_{\text{irr}} > \oint \delta w_{\text{rev}}$$

- ▶ Além disso, é possível mostrar que o trabalho irreversível de compressão/expansão é sempre maior que o reversível, mesmo quando o processo não é cíclico.

$$w_{\text{irr}} > w_{\text{rev}} \quad (\text{expansão/compressão})$$

Relação entre compressão/expansão reversível e irreversível

- Para isso voltemos aos trabalhos adiabáticos de expansão e compressão. Agora delimitamos a área abaixo da curva e assumimos a variação de volume é pequena o suficiente para que a área abaixo da isoterma seja adequadamente representada pela área de retângulos e triângulos retângulos (método do trapezóide).

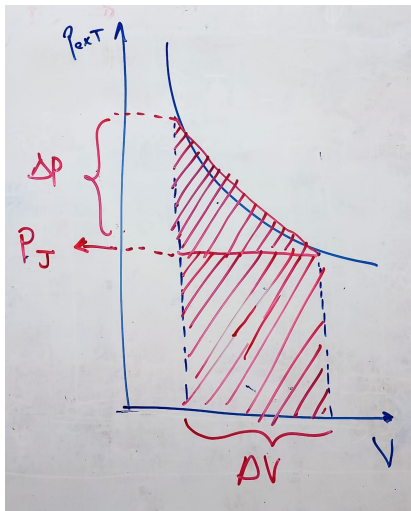


- **Na expansão:** o retângulo corresponde ao trabalho irreversível de expansão (w_{irr}^e), e o trabalho reversível (w_{rev}^e) é aproximadamente a soma desta área com a do triângulo representado, $\Delta p \Delta V / 2$:

$$w_{\text{rev}}^e = w_{\text{irr}}^e + \Delta p \Delta V / 2$$

Como $\Delta p < 0$ e $\Delta V > 0$,
 $\Delta p \Delta V / 2 < 0$, de modo que:

$$w_{\text{irr}}^e > w_{\text{rev}}^e$$

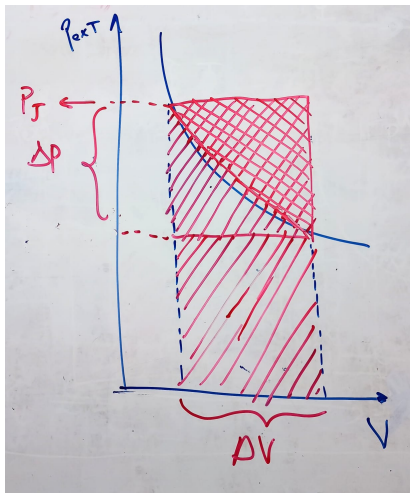


- **Na compressão:** neste caso o trabalho reversível de compressão (w_{rev}^c) equivale a área correspondente ao retângulo, do trabalho irreversível (w_{irr}^c) subtraída da área do triângulo.

$$w_{\text{irr}}^c = w_{\text{rev}}^c - \Delta p \Delta V / 2$$

Desta vez $\Delta p > 0$ e $\Delta V < 0$, e sendo $\Delta p \Delta V / 2$ negativo, dado o sinal de menos, torna-se uma contribuição positiva. Assim fica claro que:

$$w_{\text{irr}}^c > w_{\text{rev}}^c$$



- ▶ Assim, como $w_{\text{irr}}^e > w_{\text{rev}}^e$ e $w_{\text{irr}}^c > w_{\text{rev}}^c$, conclui-se o prometido:

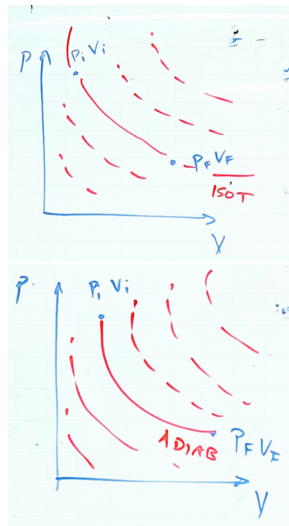
$$w_{\text{irr}} > w_{\text{rev}}$$

- ▶ Outra forma de expor essas conclusões é afirmar que uma expansão irreversível produz menos trabalho que a reversível, e que a compressão demanda mais trabalho que a reversível;
- ▶ É claro que no limite quasi-estático, $\Delta p \Delta V / 2 \rightarrow dp dV$ (metade de um número muito pequeno é quase igualmente pequeno), e:

$$\delta w_{\text{irr}} = \delta w_{\text{rev}} + dp dV > \delta w_{\text{rev}}$$

- ▶ Quando $dp dV \rightarrow 0$, torna-se o trabalho irreversível lento o suficiente para ser considerado reversível ($\delta w_{\text{irr}} \rightarrow \delta w_{\text{rev}}$). Esse produto, considerando a equação dos gases ideais, é proporcional a dT , de modo que no limite reversível $dT \rightarrow 0$. Por isso a temperatura do gás não muda, e a pressão do gás segue a isoterma (mesmo que a temperatura não esteja sendo controlada por um banho térmico).

- ▶ Às vezes o trabalho irreversível é tão grande que tratamos o processo como ocorrendo em apenas um sentido. Tais processos são **extremamente irreversíveis**;
- ▶ Sobre trabalhos reversíveis, de expansão/compressão como exemplo, ainda podemos notar que, dados os pontos inicial e final do estado do gás (p_i, V_i, T_i e p_f, V_f, T_f), apenas uma curva (ou caminho) corresponde a um tipo de processo (isotérmico ou adiabático, por exemplo) passa por esses dois pontos.
- ▶ Ou seja, o processo só depende dos estados inicial e final, já que há apenas um caminho. É nesse sentido que trabalho ou calor reversível se comportam como uma variável de estado: só dependem dos estados e a integral cíclica, por consequência, é nula.
- ▶ Observe que podemos fazer um ciclo completamente reversível se seguirmos apenas adiabáticas e isotérmicas (ciclo de Carnot).



Sumário

Caminho	q	w	ΔU	ΔH
Isocórico	$C_V \Delta T$	0	$C_V \Delta T$	$C_V \Delta T + V \Delta p$
Adiabático	0	$C_V \Delta T$	$C_V \Delta T$	$C_p \Delta T$
Isotérmico	$nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$	$-nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$	0	0
Isobárico	$C_p \Delta T$	$-p \Delta V$	$C_p \Delta T - p \Delta V$	$C_p \Delta T$
Cíclico	$-\oint \delta w$	$-\oint \delta q$	$\oint dU = 0$	$\oint dH = 0$

Referências adicionais

- ▶ Nash, L., Elements of Chemical Thermodynamics, 2nd Edition, Dover, 2013;
- ▶ Nussenzveig, H.M., Curso de Física Básica: Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor (Volume 2), 5a. edição, 2014;
- ▶ (elementos de físico-química).