

## 23.6 – A energia interna de um gás ideal

**Gás ideal monoatômico** (exemplos: He, Ne, Ar,...)

Energia interna = apenas energia cinética de translação

Por molécula:  $\langle K \rangle = \frac{3}{2}kT$

Energia interna de um gás de N moléculas:

$$E_{\text{int}} = N\langle K \rangle = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nN_AkT \Rightarrow E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nRT$$

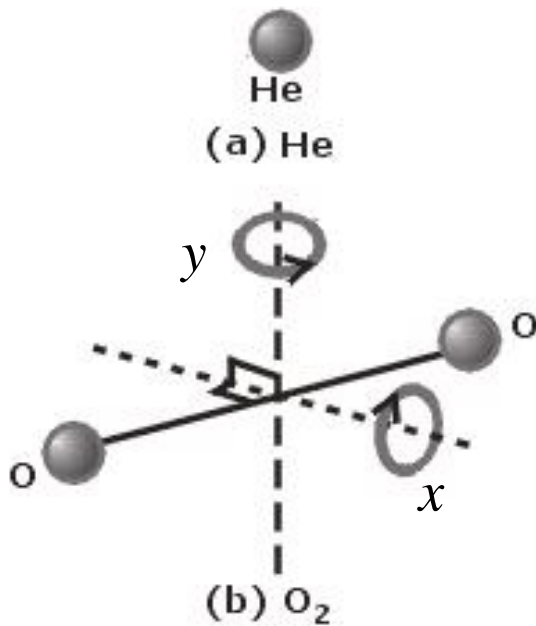
Energia interna de um gás ideal monoatômico (depende apenas da temperatura)

Gases diatômicos e poliatômicos: moléculas podem armazenar energia de outras formas (vibrações e rotações)

## Teorema da Equipartição da Energia (Maxwell):

Uma molécula tem  $f$  graus de liberdade (modos independentes de armazenar energia). Cada grau de liberdade contribui com  $kT/2$  por molécula (ou  $RT/2$  por mol) para a energia interna

$$E_{\text{int}} = \frac{f}{2} nRT$$



### Gás de moléculas monoatômicas

3 graus de liberdade de translação (x,y,z):  $f=3$

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nRT$$

### Gás de moléculas diatômicas

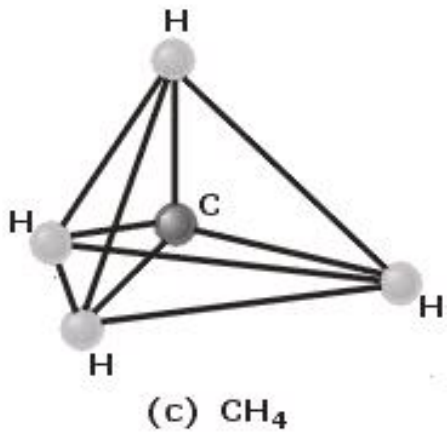
3 graus de liberdade de translação (x,y,z)

2 graus de liberdade de rotação (em torno de x e y):

$f=5$

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2$$

$$E_{\text{int}} = \frac{5}{2}nRT$$



## Gás de moléculas poliatômicas

3 graus de liberdade de translação (x,y,z)

3 graus de liberdade de rotação (em torno de x, y e z):

$$f=6$$

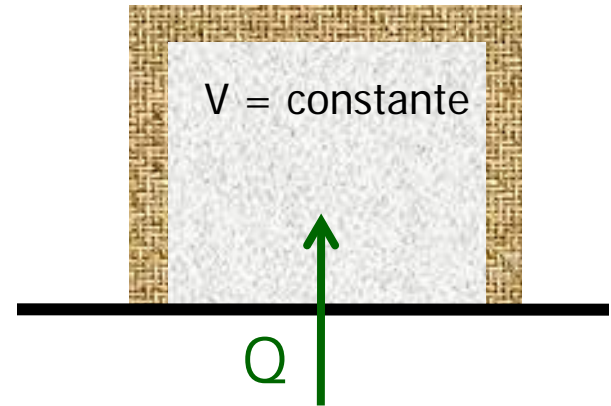
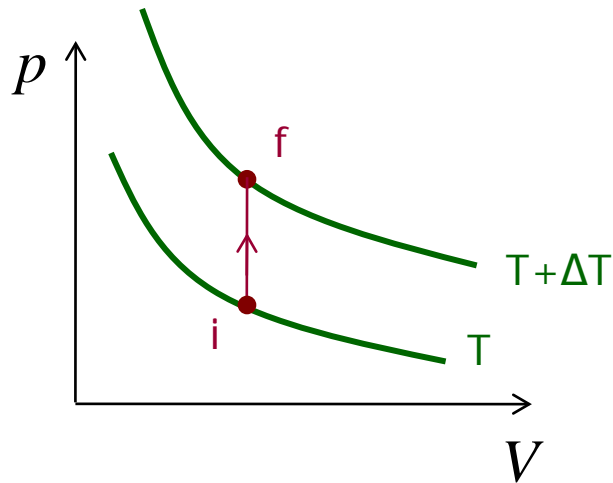
$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$$

$$E_{\text{int}} = 3nRT$$

Variações de energia interna de um gás ideal:  $\Delta E_{\text{int}} = \frac{f}{2}nR\Delta T$

## 23.7 – Capacidades térmicas de um gás ideal

Capacidade térmica molar a volume constante:



$$Q = nC_V\Delta T$$

$C_V$  : Capacidade térmica molar a volume constante

Pela 1a. Lei:  $\Delta E_{\text{int}} = Q + W$

Volume constante:  $W = 0$

$$Q = nC_V\Delta T = \Delta E_{\text{int}} = \frac{f}{2}nR\Delta T$$

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

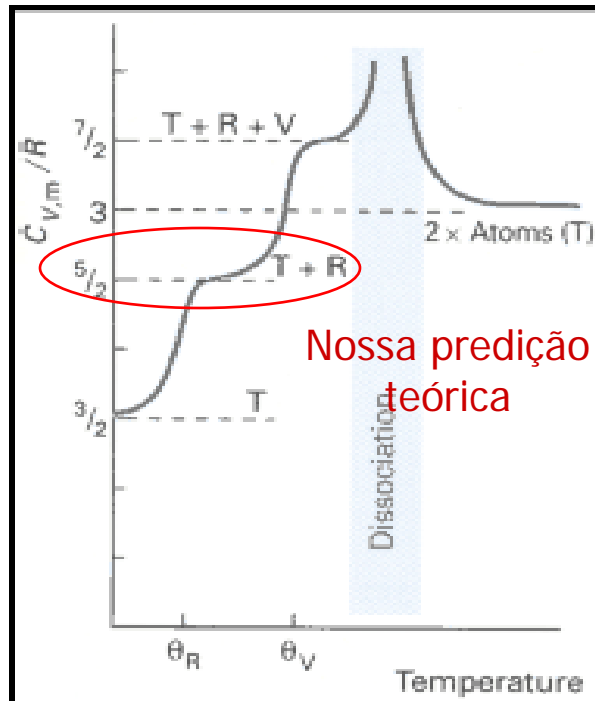
$$C_V = \frac{f}{2} R$$

Gás monoatômico:  $C_V = 3R/2$

Gás diatômico:  $C_V = 5R/2$

Gás poliatômico:  $C_V = 3R$

Comparação com experimento:



**Figure 2.1:** Heat capacity for a small diatomic molecule

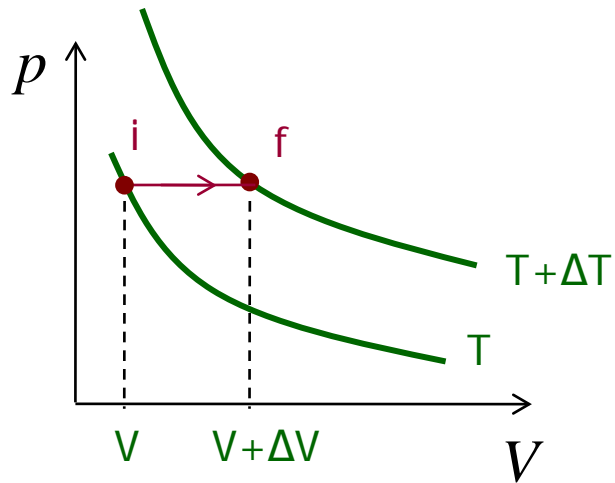
A temperaturas baixas, apenas as translações parecem “ativas”

A temperaturas intermediárias, as translações e rotações estão ativas

A temperaturas muito altas os graus de liberdade de vibração são ativados

Motivo: Física quântica. É preciso energia finita para ativar rotações e vibrações (níveis quantizados)

## Capacidade térmica molar a pressão constante:

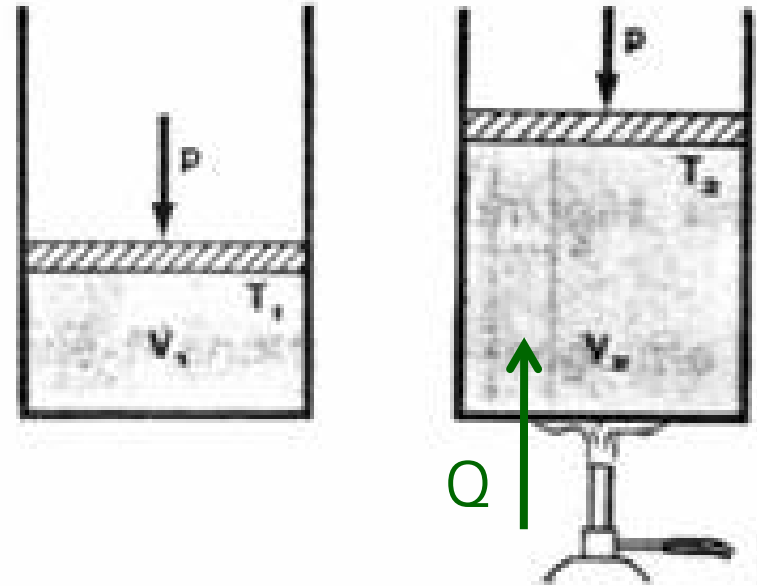


$$Q = nC_p \Delta T$$

$C_p$  : Capacidade térmica molar a pressão constante

Pela 1a. Lei:  $\Delta E_{\text{int}} = Q + W$

$\Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T$  (depende apenas da diferença de temperaturas)



$$W = -p\Delta V$$

$$nC_V \Delta T = nC_p \Delta T - p\Delta V$$

$$nC_V \Delta T = nC_p \Delta T - p \Delta V$$

Gás ideal:  $pV = nRT \Rightarrow p \Delta V = nR \Delta T$  (pressão constante)

$$nC_V \Delta T = nC_p \Delta T - nR \Delta T \Rightarrow C_p - C_V = R$$

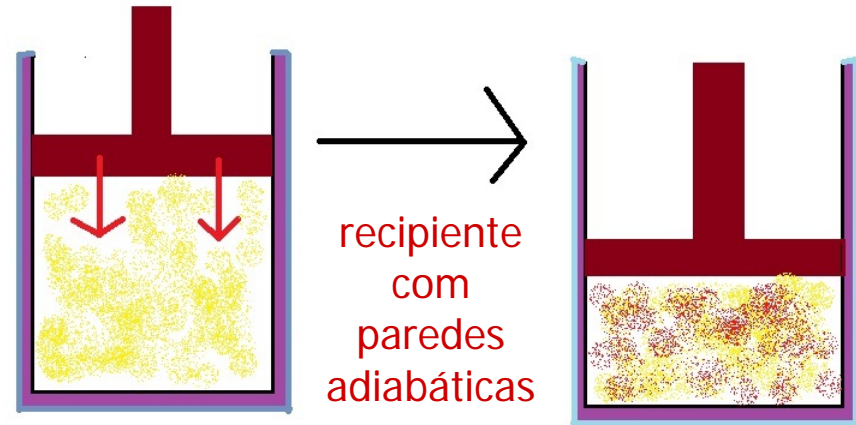
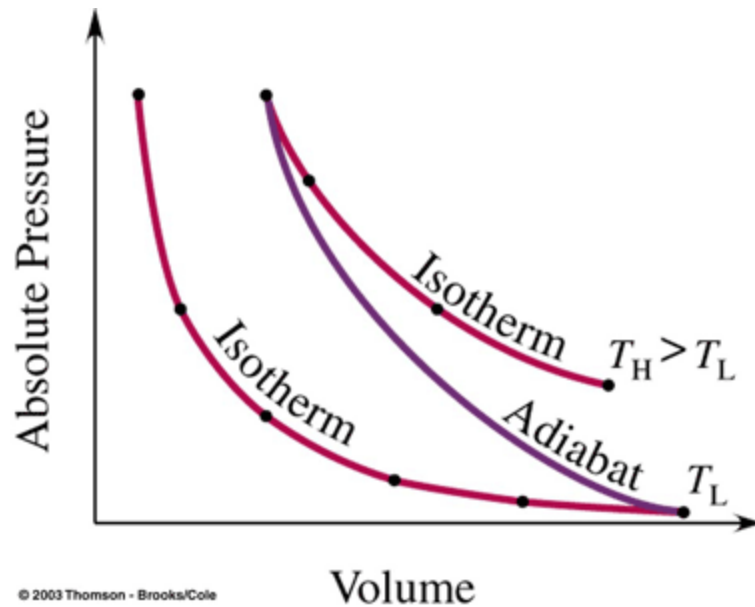
Gás monoatômico:  $C_p = 5R/2$

Gás diatômico:  $C_p = 7R/2$

Gás poliatômico:  $C_p = 4R$

## 23.8 – Aplicações da 1a. Lei da Termodinâmica

### Processos adiabáticos:



1a. Lei (processo infinitesimal):  $dE_{\text{int}} = dQ + dW$

Processo adiabático:  $dQ = 0$

$$dE_{\text{int}} = nC_V dT; \quad dW = -pdV \quad \Rightarrow \quad nC_V dT = -pdV$$



$$nC_V dT = -pdV$$

Gás ideal:  $pV = nRT \Rightarrow pdV + Vdp = nRdT$

Lembrando que:  $C_p - C_V = R \Rightarrow ndT = \frac{pdV + Vdp}{C_p - C_V}$

$$-\frac{pdV}{C_V} = \frac{pdV + Vdp}{C_p - C_V} \Rightarrow pdV \left( \frac{1}{C_p - C_V} + \frac{1}{C_V} \right) = -\frac{Vdp}{C_p - C_V}$$

$$\left( \frac{C_p}{C_V} \right) pdV = -Vdp$$

Definimos:  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  ( $\gamma > 1$ )  $\Rightarrow \gamma pdV = -Vdp \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$

Integrando:  $\ln p + \gamma \ln V = \text{constante} \Rightarrow \ln(pV^\gamma) = \text{constante}$

$\Rightarrow pV^\gamma = \text{constante}$  (processo adiabático)

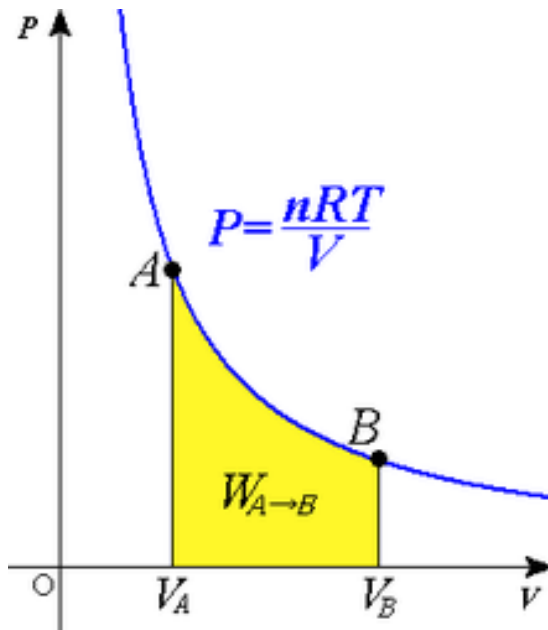
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Gás monoatômico:  $\gamma = 5/3 \approx 1,67$

Gás diatômico:  $\gamma = 7/5 = 1,40$

Gás poliatômico:  $\gamma = 4/3 \approx 1,33$

## Processos isotérmicos:



$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Pela 1a. Lei:  $\Delta E_{\text{int}} = Q + W$

Como a energia interna depende apenas da temperatura, que não varia:

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Calor não causa aumento da temperatura, mas sim realização de trabalho!

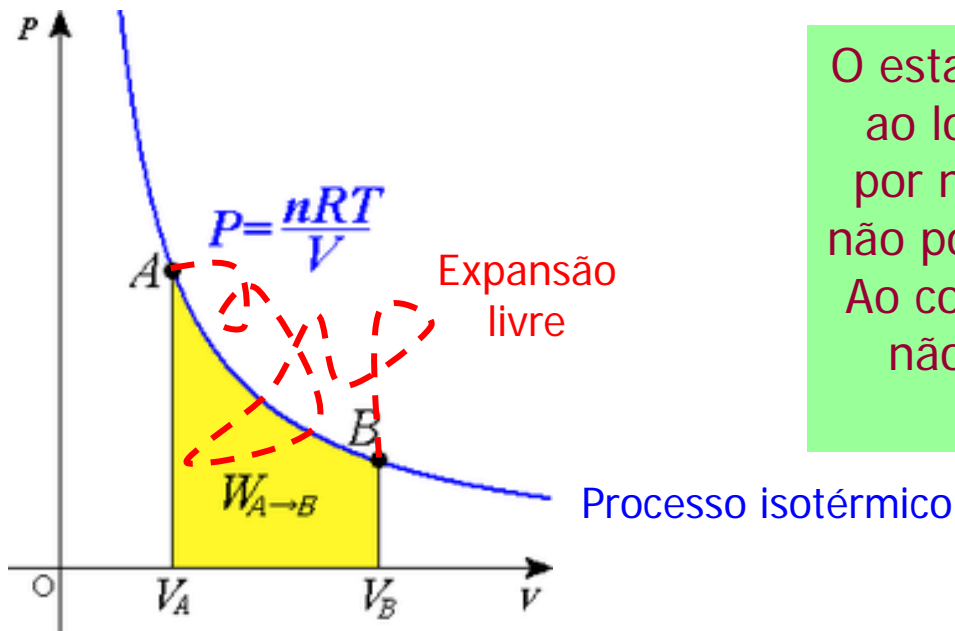
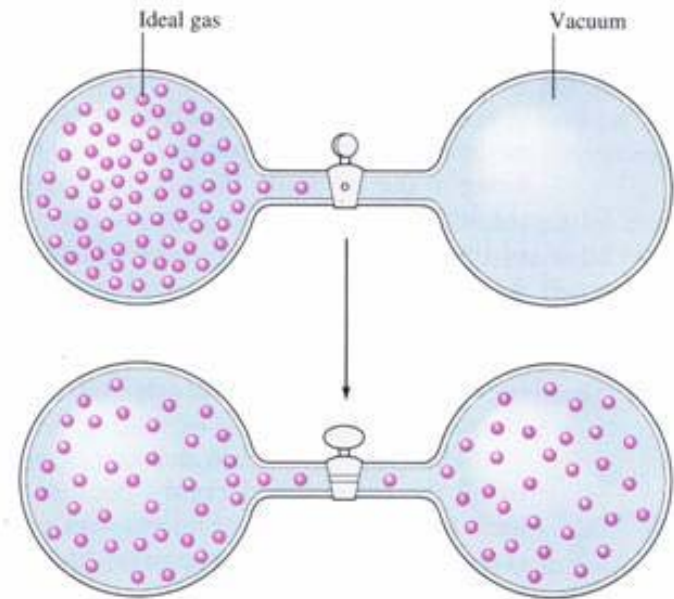
## Expansão livre:

$$Q = 0 \text{ (paredes adiabáticas)}$$

$$W = 0 \text{ (expansão livre)}$$

$$\text{Então: } \Delta E_{\text{int}} = 0$$

Como a energia interna depende apenas da temperatura:  $\Delta T = 0$



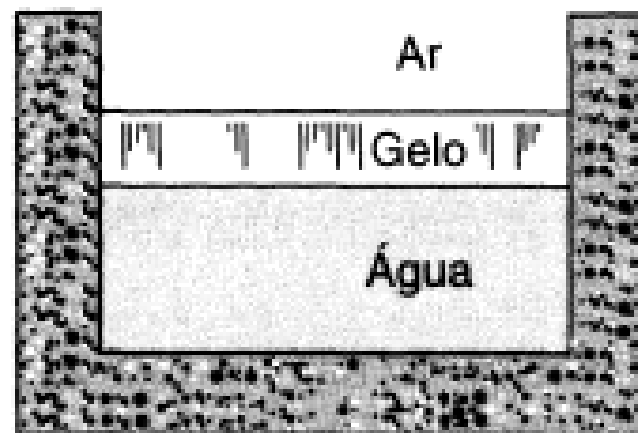
O estado final do sistema encontra-se ao longo da mesma isoterma, mas por não ser um processo reversível, não pode ser traçado no diagrama p-V. Ao contrário do processo isotérmico, não há transferência de calor ou realização de trabalho!

**33.** Um gás ideal experimenta uma compressão adiabática de  $p = 122 \text{ kPa}$ ,  $V = 10,7 \text{ m}^3$ ,  $T = -23,0^\circ\text{C}$  para  $p = 1450 \text{ kPa}$ ,  $V = 1,36 \text{ m}^3$ . (a) Calcule o valor de  $\gamma$ . (b) Determine a temperatura final. (c) Quantos moles de gás estão presentes? (d) Qual a energia cinética de translação total por mol, antes e após a compressão? (e) Calcule a razão entre as velocidades rms antes e depois da compressão.

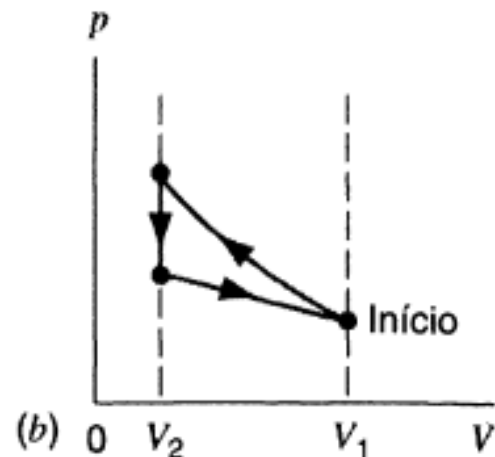
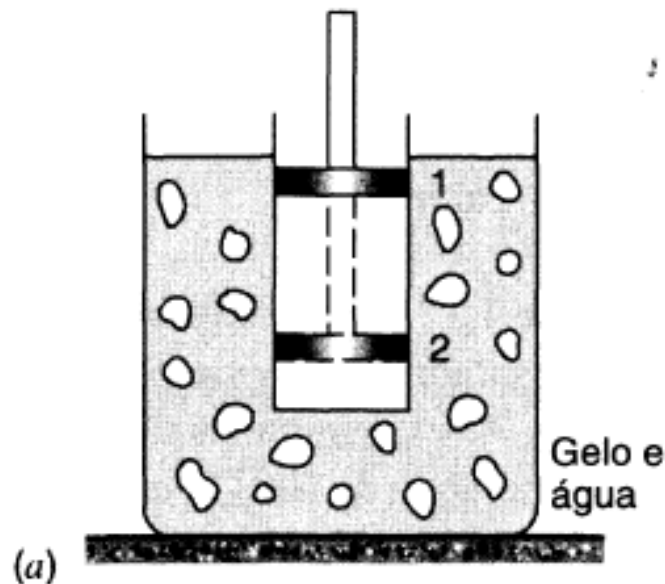
**39.** Um recipiente contém uma mistura de três gases inertes:  $n_1$  moles do primeiro gás com calor específico molar a volume constante  $C_1$ , e assim por diante. Determine o calor específico molar a volume constante da mistura, em termos dos calores específicos molares e quantidades dos três gases separados.

**47.** Suponha que 20,9 J de calor sejam adicionados a um determinado gás ideal. Como resultado, o seu volume varia de 63,0 para 113 cm<sup>3</sup> enquanto a pressão permanece constante em 1,00 atm. (a) De quanto a energia interna do gás varia? (b) Se a quantidade de gás presente é  $2,00 \times 10^{-3}$  mol, determine a capacidade térmica molar a pressão constante. (c) Determine a capacidade térmica molar a volume constante.

6. Um recipiente de água foi colocado no exterior exposto ao frio até formar-se uma camada de 5,0 cm de espessura de gelo na sua superfície (Fig. 23-37). O ar acima do gelo está a  $-10^{\circ}\text{C}$ . Calcule a taxa de formação do gelo (em centímetros por hora) sobre a superfície inferior da camada de gelo. Considere a condutividade térmica e a massa específica do gelo como sendo, respectivamente,  $1,7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  e  $0,92 \text{ g/cm}^3$ . Suponha que nenhum calor flua através das paredes do recipiente.



18. A Fig. 23-38a mostra um cilindro contendo gás e fechado por um êmbolo móvel. O cilindro é imerso em uma mistura de gelo e água. O êmbolo é rapidamente empurrado para baixo, da posição 1 para a posição 2. O êmbolo é mantido na posição 2 até que o gás esteja de novo a  $0^{\circ}\text{C}$  e, então, é vagarosamente levado de volta até a posição 1. A Fig. 23-38b mostra um diagrama  $pV$  para o processo. Se 122 g de gelo são derretidos durante o ciclo, quanto trabalho foi realizado sobre o gás?



19. Um motor processa 1,00 mol de um gás ideal monoatômico de acordo com o ciclo mostrado na Fig. 23-39. O processo  $AB$  se desenvolve a volume constante, o processo  $BC$  é adiabático e o processo  $CA$  desenvolve-se a pressão constante. (a) Calcule o calor  $Q$ , a variação de energia interna  $E_{\text{int}}$  e o trabalho  $W$  para cada um dos três processos e para o ciclo como um todo. (b) Se a pressão inicial do ponto  $A$  é de 1,00 atm, determine a pressão e o volume nos pontos  $B$  e  $C$ . Use  $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$  e  $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

