

2010

Apostila: Termodinâmica 1



Professores: Vera B. Henriques
Álvaro Vannucci

Monitores: Michel Lacerda
Wellington Zorzetti

Instituto de Física - USP

Índice

Introdução

1. Variáveis termodinâmicas – pressão, volume, temperatura

- 1 - Equilíbrio termodinâmico
- 2 - Pressão no gás e no líquido
- 3 - Temperatura: escala e escala absoluta
- 4 - Gás ideal: propriedades e equação de estado
- 5 - Trabalho Mecânico na termodinâmica

2. Teoria cinética dos gases

- 1 - Interpretação mecânica da pressão
- 2 - Interpretação mecânica da temperatura

3. Conservação de energia

- 1 - Quando a energia não se conserva
- 2 - Energia e função de estado
- 3 - Calor e movimento desordenado: a interpretação mecânica do calor
- 4 - Energia interna no gás ideal
- 5 - Gás ideal numa transformação sem troca de calor

4. Os processos da natureza têm uma direção no tempo: a entropia cresce

- 1 - Como se mede a Entropia?
- 2 - A entropia é uma função de estado do sistema
- 3 - Variação da entropia nos processos reais e ideais

5. A energia livre diminui – essa é a direção dos processos de troca de energia em sistemas bioquímicos

- 1 - Energia livre
- 2 - Energia livre do gás ideal
- 3 - Variação da energia livre numa reação
- 4 - Porque energia livre?

Introdução

Vimos, no estudo sobre conservação de energia mecânica, que a energia mecânica só se conserva em algumas situações idealizadas, como na queda livre dos corpos sem atrito com o ar, ou nas oscilações de blocos sem atrito com o chão. Podemos pensar em muitos destes fenômenos em que a não conservação da energia mecânica é acompanhada do aquecimento dos corpos que “perdem” a energia mecânica, assim como do aquecimento dos corpos próximos.

Em outras palavras, em muitos casos de perda de energia mecânica há um aumento de temperatura, ou ainda, o surgimento de calor. Quais as leis físicas por trás deste fenômeno: “perda” de energia mecânica → calor → aumento de temperatura? Quais as equações que sintetizam essas leis? Quais as variáveis fundamentais que devemos utilizar para escrevermos essas equações?

A teoria física que descreve esses fenômenos é a TERMODINÂMICA.

Como introdução a teoria que vamos discutir, vamos pensar um caso do tipo mencionado acima, como, por exemplo, de um bloco que desliza sobre o chão e acaba parando, devido ao atrito. A mecânica não dá conta de descrever esse efeito por dois motivos. Primeiro, porque o fenômeno do atrito envolve a interação entre as moléculas do bloco e do chão (da ordem de 10^{23} moléculas, utilizando o número de Avogadro como referência) e se escrevemos as equações da mecânica para essas moléculas teremos da ordem de 10^{23} equações – um problema insolúvel. Em segundo lugar, e muito mais grave do que isso, as leis da mecânica não conseguem nos explicar porque o bloco para, esquentando o chão, mas o inverso – se esquentarmos o chão, um bloco parado começa a andar – nunca ocorre.

Portanto, as variáveis mecânicas e as leis que as relacionam não nos ajudam a entender esse tipo de efeito. É preciso utilizar outras variáveis e outras relações, outras leis. Mas alguns conceitos da mecânica serão muito importantes. A conservação de energia será reinterpretada: no caso do bloco em atrito, vamos olhar para a transformação da energia cinética de translação ordenada das moléculas do bloco e do chão. Por outro lado, o fato de que todo bloco em movimento acaba parando, ou de que toda bola que cai para de pular, ou que os corpos em contato tendem para uma mesma temperatura, são fenômenos que podem ser descritos por uma lei igual que diz que os processos da natureza tem uma direção no tempo. Para quantificar essa lei é necessário definir uma nova grandeza: a entropia.

Finalmente, nos processos de troca de energia dos sistemas biológicos essa direção da natureza é mais facilmente descrita por uma outra grandeza ainda, a energia livre.

O último parágrafo resume os dois princípios fundamentais da termodinâmica, que vamos estudar neste curso. Na formulação de Clausius, de 1867:

1 - A energia do universo é constante: Uma generalização da conservação de energia mecânica para todas as formas de energia.

2 - A entropia do universo tende para um valor máximo: Uma lei “nova”, que diz qual a direção, no tempo, dos processos da natureza.

Para compreender o significado desses princípios é preciso aplicá-los a algumas situações concretas. Quando estudamos mecânicas, aprendemos a calcular o movimento de blocos no plano inclinado, ou de pesos pendurados em polias. Não porque a mecânica se aplica apenas a estes casos, mais sim porque são os casos mais simples aos quais a mecânica pode ser aplicada. Ver os princípios da mecânica operando em situações simples permite entendê-los melhor é, em princípio, capacita para uma posterior aplicação a situações mais complexas. A que objeto ou fenômeno vamos então aplicar as leis da termodinâmica, para aprender a lidar com elas?

A termodinâmica pretende explicar fenômenos que envolvem a temperatura como variável fundamental. Fenômenos que envolvem a temperatura podem ser muito simples ou muito complexos. Como toda teoria física a teoria termodinâmica que possuímos hoje foi desenvolvida tomando como aplicação os sistemas mais simples: os GASES IDEAIS (aqueles que obedecem a relação $PV = nRT$) em expansão/contração e/ou aquecimento/resfriamento. Os gases ideais podem ser descritos por poucas variáveis (pressão, volume e temperatura) e estas variáveis obedecem uma relação matemática simples. OS gases reais podem, em algumas circunstâncias, comportarem-se como gases ideais (da mesma forma que podemos criar situações “quase” ideais em que um bloco desliza “quase” sem atrito). Estudando seu comportamento com os princípios da termodinâmica temos como objetivo aprender o significado dessas leis para aplicação em outras situações mais complexas, como as das reações químicas em sistemas biológicos.

Para finalizar esta introdução, me antecipo a uma pergunta comum entre os alunos, para que estudar essa teoria tão abstrata que não tem nada a ver com os processos bioquímicos? É importante saber o porquê deste estudo, como também das limitações da aplicação desta teoria.

Dos porquês (alguns):

- A termodinâmica é um instrumento fundamental para verificar a possibilidade de ocorrência de uma determinada reação química;
- A termodinâmica aplica a sistemas em equilíbrio está na base da biofísica molecular, e, portanto, de alguns dos fundamentos da engenharia genética;
- Qualquer estudo dos processos moleculares, celulares ou da vida, em geral, envolve o estudo de sua termodinâmica.

Das limitações (algumas):

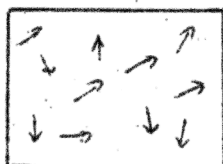
- A termodinâmica, sozinha, não consegue prever a ocorrência de uma reação química. É necessária uma análise simultânea da cinética;
- A termodinâmica que vamos estudar aqui é aplicada a situações de equilíbrio, em que a temperatura e a diversidade se igualam em todo o sistema. Obviamente, isto não é verdade dos sistemas vivos, em evolução. A termodinâmica aplicada aos processos da vida é objeto de estudo muito atual e em desenvolvimento. Os princípios utilizados, no entanto, não mudaram, ainda, donde a abrangência da teoria que ora iniciamos a estudar.

1. Variáveis termodinâmicas: pressão, volume, temperatura

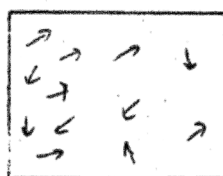
Chamamos SISTEMA a qualquer parte do universo que selecionamos para estudo. Assim, sistema pode ser um conjunto de moléculas de gás em um recipiente, uma solução saturada de NaCl, um bloco de ferro, uma membrana biológica ou qualquer outra coisa. Alguns gases têm uma descrição termodinâmica muito simples e, por isso, o estudo da termodinâmica se inicia por eles.

A descrição matemática dos fenômenos físicos requer uma definição precisa de variáveis que utilizamos para descrever o movimento de um corpo são muitas (posição, velocidade, aceleração, energia cinética e potencial, quantidade de movimento, e outras), mas bastam algumas delas para definir o estado de movimento do corpo. No caso da termodinâmica dos gases, as variáveis que costumamos utilizar são: a pressão P , o volume V e a temperatura T . Veremos logo adiante que, na verdade, bastam duas delas para definir o estado termodinâmico do gás, isto é, se estabelecemos a pressão P e o volume V de uma determinada quantidade de gás, sua temperatura T está automaticamente determinada (nos: essa é a definição de estado termodinâmico, que não deve ser confundido com estado gasoso/líquido/sólido. Na termodinâmica dizemos que a sistema é um gás em que está na fase gasosa.)

1.1 - Equilíbrio Termodinâmico



*Sistema em
equilíbrio*



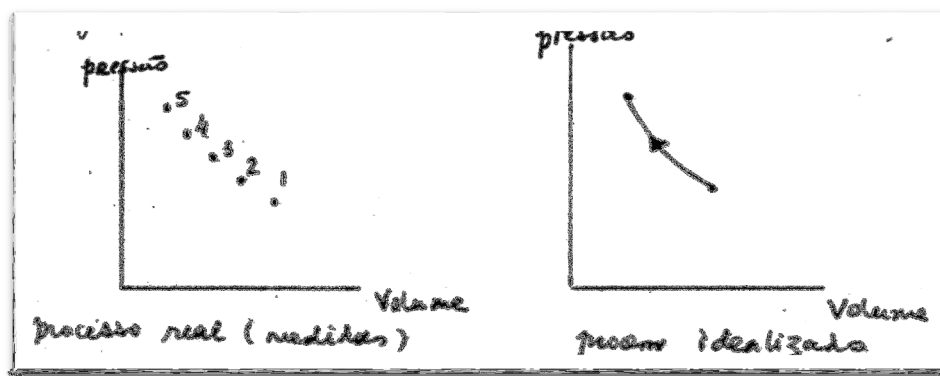
*Sistema fora
de equilíbrio*

A termodinâmica que vamos estudar é a termodinâmica de equilíbrio. Isso quer dizer que vamos considerar sistemas com densidade e temperatura constantes em todo o volume. Quando comprimimos um gás dentro de um cilindro com um pistão, o gás ficará inicialmente mais denso próximo ao pistão. Quando aquecemos água numa chama, a temperatura da água será mais alta próximo da chama. Se colocamos dois gases que reagem quimicamente dentro de um recipiente, o número dos vários tipos de molécula não é constante. Não consideraremos processos desse tipo. Consideraremos processos idealizados onde, a cada instante, a densidade e a temperatura são homogêneas. Mas como vamos comparar com a situação física real? No caso do pistão comprimindo o gás, por exemplo, vamos imaginar um processo real em que fizemos uma pequena compressão, e

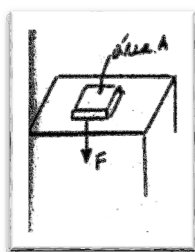
esperamos que o gás alcance o equilíbrio, isto é, densidade e temperatura uniformes, pois só então medi-los.

Efetuamos uma segunda pequena compressão e esperamos o equilíbrio. E assim repetidamente.

Os dois gráficos abaixo, de pressão versus volume, representam: (a) o processo real (medidas) e (b) o processo idealizado.



1.2 – Pressão no gás e no líquido



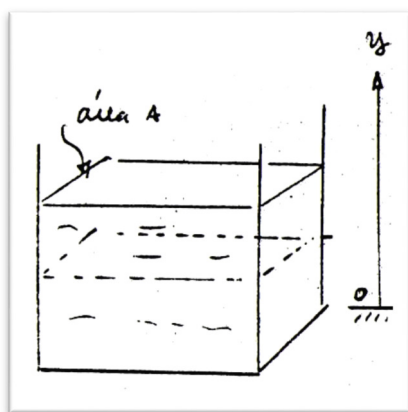
Pressão é um conceito simples que deriva do conceito mecânico de força. Uma caixa colocada sobre uma mesa exerce uma pressão P sobre a área A de contato com a mesa dada por:

$$P = F/A \quad (1)$$

Onde F é a força da caixa sobre a mesa (neste caso igual ao peso da caixa). A força se distribui igualmente sobre A e por isso a pressão é a mesma em todos os pontos da superfície A .

A unidade de pressão no sistema SI é, portanto $N/m^2 = 1$ Pascal (Pa). É também muito utilizada a unidade de atmosfera, sendo que $1 \text{ atm} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$.

→ **Pressão no gás:** No gás em equilíbrio contido dentro de um recipiente fechado verifica-se que a pressão exercida sobre todas as paredes é a mesma, portanto a pressão P é dada por um único número.



→ **Pressão no Líquido:** Um líquido em um recipiente fechado exerce a mesma pressão nas paredes opostas laterais (a água “quer” se espalhar em todas as direções), mas a pressão não é constante na direção vertical. Vejamos por que. Se tomamos uma superfície de referência horizontal, de área A , como na figura, a pressão exercida sobre essa superfície, “de cima”, é igual ao peso do líquido acima de A mais o peso do gás sobre o líquido dividido pela área A , isto é:

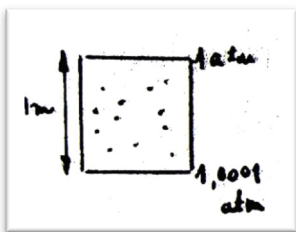
$$P(y) = \frac{\text{peso da água no volume "de cima" + o peso do gás}}{A}$$

$$= \frac{\text{densidade da água} \times \text{volume da água acima} \times g}{A} + P_{\text{gás}}$$

Portanto, adotando o eixo y da figura b, temos:

$$P_{\text{água}}(y) = \rho_{\text{água}} g(L - y) + P_{\text{gás}} \quad (2)$$

Por que não ocorre o mesmo com o gás, isto é, por que a pressão do gás não varia com a altura? Na realidade, a pressão do gás também varia com altura, mas como a densidade do gás é muito menor do que a do líquido, essa variação, para volumes “pequenos” (da ordem de litro a metro cúbico) é tão pequena que não a consideramos. Por exemplo, para o ar à pressão atmosférica ($P_{\text{atm}}=1\text{atm}$) dentro de um



recipiente cúbico de 1 m^3 , a variação da pressão com a altura pode ser calculada pela expressão (2). Considerando a densidade do ar de $\rho_{\text{ar}} = 1\text{ kg/m}^3$, obtemos uma diferença de pressão entre o topo e o fundo da caixa de $10\text{ N/m}^2 = 10^{-4}\text{ atm}$. Essa variação é de 0,01% e, portanto, praticamente desprezível. Na água, nas mesmas condições a variação da pressão seria de 10^4 N/m^2 , ou seja, uma variação de 10%, que não pode ser desprezada.

Quando consideramos volumes maiores, a variação da pressão com a altura já não pode ser desprezada. Esse é o caso da pressão da atmosfera. Próximo a superfície da terra a pressão do ar é grande, porque a “muito” gás (ar) acima. A medida que subimos na atmosfera a pressão diminui, porque há cada vez menos gás “fazendo peso para baixo”.

1.3 – Temperatura

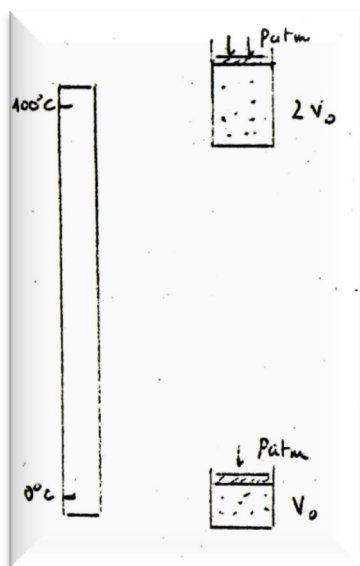
Temperatura é um conceito essencialmente mecânico. Para medir o quente e o frio é necessário um instrumento e a definição de uma escala: o termômetro. Para medir temperatura é preciso usar alguma propriedade térmica bem definida: a variação de volume, de resistência elétrica ou qualquer outra. Mas como escolher o sistema físico que nos dê sempre o mesmo padrão de variação de temperatura?

Em temperaturas próximas da temperatura ambiente, a variação do volume de alguns gases com a temperatura é utilizada como padrão e as escalas que utilizamos hoje foram criadas estabelecendo-se que a variação de temperatura é diretamente proporcional à variação de volume do gás ($\Delta T \propto \Delta V$). Mas todos os gases se expandem da mesma forma? Ocorre que esses gases utilizados nos termômetros a gás, apresentam a temperaturas próximas da temperatura ambiente, um comportamento bastante interessante: para a mesma variação de temperatura apresentam a mesma variação de volume, se a pressão for mantida constante. Esses gases foram muito estudados e utilizados no desenvolvimento da termodinâmica. São os chamados gases ideais. Ainda falaremos bastante deles.

→ **A Escala:** Que valores atribuir à temperatura? Ou, uma expansão de 1 cm^3 por litro corresponde a quantas unidades de temperatura?

Há varias escalas de temperatura. Falaremos da escala Celsius e da escala de temperatura absoluta (Kelvin).

É necessário escolher um ponto de referencia, isto é, o zero da escala. Se colocarmos um pedaço de gelo retirado da geladeira dentro de um recipiente termicamente isolado contendo água a temperatura ambiente, poderemos observar,



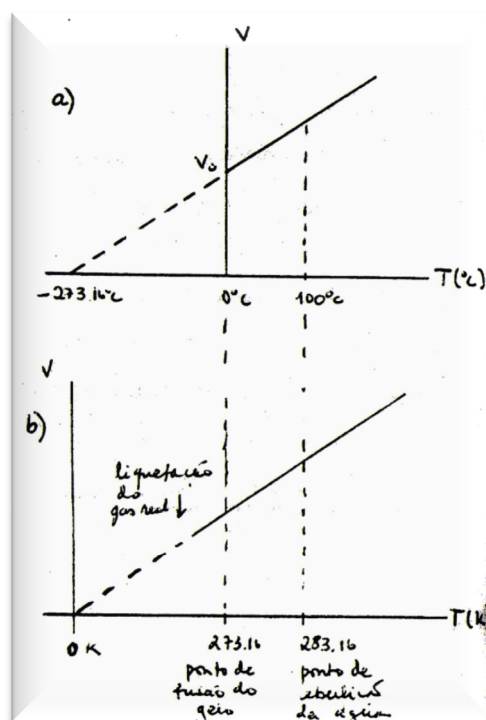
se não colocarmos água demais ou gelo demais, que após um certo tempo o gelo para de derreter e a água de esfriar e permanecem ambos estáveis a uma mesma temperatura. Essa temperatura é escolhida como o zero da escala Celsius, 0°C. A temperatura de ebulição da água (temperatura em que vapor e água coexistem), a pressão atmosférica, é escolhida como a temperatura de 100°C. Utilizando agora o nosso termômetro a gás dizemos que, se o gás tem volume V₀ em 0°C, um acréscimo de volume de V₀/100 equivale a um aumento de temperatura de 1°C (veja figura ao lado).

O gráfico (a) da figura abaixo ilustra o que ocorre para vários gases tomados com volumes iguais V₀, a 0°C. A equação que descreve a reta é $V = V_0 + \alpha t$, t em 0°C, α a inclinação da reta.

→ **Escala absoluta (Kelvin):** O gráfico da figura (a) ao lado dá uma motivação simples para entendermos a escala absoluta de temperaturas se supomos que o volume do gás ideal continua a diminuir linearmente com a temperatura, o volume desse gás se reduziria a zero à temperatura de - 273,16°C. Nesse caso, temperaturas mais baixas não teriam nenhum significado físico (uma vez que definimos nossa escala de temperatura em função das propriedades do gás ideal). Dentro dessa perspectiva, escolhemos essa temperatura como o zero absoluto e construímos outra escala, a escala absoluta ou Kelvin. Mantendo as divisões da escala, a temperatura de fusão do gelo fica sendo 273,16K e a de ebulição da água à pressão atmosférica fica sendo 373,16K. A equação que descreve a variação do volume com a temperatura também fica mais simples,

$$V(T) = CT, \text{ com } C \text{ uma constante.} \quad (3)$$

(A figura b representa o volume e função da temperatura absoluta).



Cabe observar que os gases reais não apresentam esse comportamento, pois se liquefazem a temperaturas abaixo de -100°C . Como dissemos antes, alguns gases reais apresentam esse comportamento linear em temperaturas próximas à ambiente. O gás ideal é um gás hipotético que apresenta esse comportamento ($\Delta V \propto \Delta T$) a qualquer temperatura.

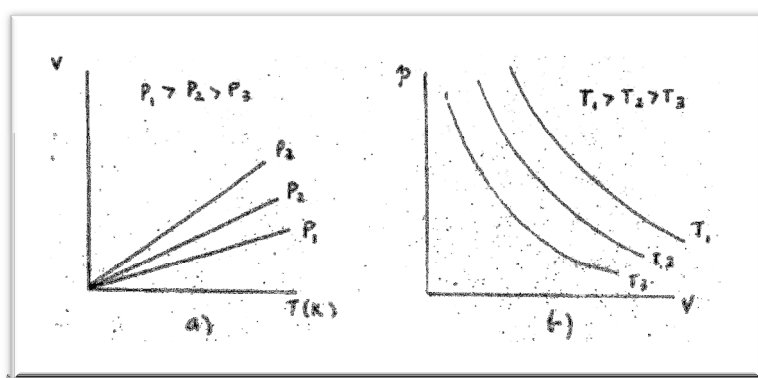
1.4 – Gás ideal: propriedades e equação de estado

O gás ideal como vimos é aquele cujo volume cresce linearmente com a temperatura, se a pressão for mantida constante. Como se comporta a pressão desses gases?

Estudando os gases reais que tem comportamento ideal, Robert Boyle estabeleceu, ainda no século XVII, através de uma serie de experiências, que se a temperatura do gás estiver fixa, seu volume decresce inicialmente com a pressão isto é, volume = constante/pressão, ou:

$$V(P) = C/P, \text{ com } T \text{ constante.} \quad (4)$$

Podemos representar as relações (3) e (4), validas para o gás ideal, em dois diagramas, respectivamente (a) e (b), abaixo:



Por outro lado, a expressão (4) diz que a uma mesma temperatura o volume é maior se a pressão for menor. Isso implica em que a inclinação das retas $V(T)$ diminui com a pressão, como na figura (a). Quanto às hipérboles $P(V)$, a expressão (3) nos diz que fixada a pressão, o volume será maior para uma temperatura maior. Portanto as hipérboles mais a direita representam isotermas a temperaturas crescentes, como na figura (b) acima.

Os diagramas PV são utilizados freqüentemente para descrever processos idealizados para os gases. É importante notar que cada ponto do diagrama PV representa um estado do gás, definido por P, V e T. Assim sendo, as hipérboles são chamadas de isotermas e representam processos isotérmicos, isto é, processos em que o estado do gás muda sem que sua temperatura varie.

Como ficaria, no diagrama PV, um processo isovolumétrico? E um processo a pressão constante?

→ **Exercício 1**

Numa expansão isotérmica o gás sofre uma variação de volume de V_i para $2V_i$. Se a pressão inicial era P_i , qual é a pressão final? Represente os pontos no diagrama PV.

→ **Exemplo 1**

Considere uma bolha de ar de $0,1\text{mm}^3$, que sobe a partir de uma profundidade de 100m do oceano. Utilizando para a densidade da água 10^3Kg/m^3 e supondo que a temperatura da água seja constante (o que não é realista), qual é o volume da bolha quando esta atinge a atmosfera?

Se a temperatura da água é constante, podemos usar a relação (4). Precisamos da pressão da água a 100m de profundidade. Da relação (2):

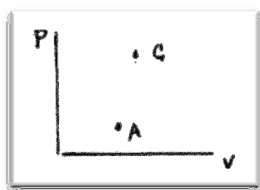
$$P_{\text{água}} = P_{\text{atm}} + \frac{100\text{m} \times 1\text{m}^2 \times \frac{10^3\text{Kg}}{\text{m}^3} \times \frac{10\text{m}}{\text{s}^2}}{1\text{m}^2}$$

Peso da água por m^2 a 100m de profundidade

$$\therefore P_{\text{água}} = 10^5 + 10^6 = 11\text{atm}$$

Da relação (4) temos:

$$P_{100} \times V_{100} = P_{\text{atm}} \times V_{\text{atm}} \rightarrow V_{\text{atm}} = \frac{11\text{atm} \times 0,1\text{mm}^3}{1\text{atm}} \rightarrow V_{\text{atm}} = 1,1\text{mm}^3$$

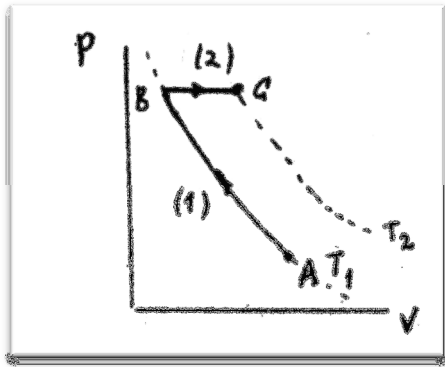


→ **Como relacionar P, V e T?**

Vamos considerar dois pontos quaisquer, A e C, em um diagrama PV, que representem o gás ideal em dois estados diferentes, caracterizados por (P_a, V_a) e (P_b, V_b) . Vamos estabelecer uma relação entre as variáveis que descrevem os estados A e C. Para isso, vamos considerar que o gás vai do estado A ao estado C através de dois processos em sequência: (1) uma compressão isotérmica, com $P = C/V$ (T constante) e (2) um aquecimento isobárico ($V = CT$, P constante). Esses dois processos estão representados na figura ao lado. Podemos escrever:

$$\text{Processo (1): } P_a V_a = P_b V_b; T_a = T_b$$

$$\text{Processo (2): } \frac{V_c}{T_c} = \frac{V_b}{T_b}; P_b = P_c$$



Queremos relacionar as duas equações em termos dos parâmetros dos pontos A e C, apenas. Reescrevemos a segunda equação.

$$\frac{V_c}{T_c} = \frac{V_b}{T_a} \rightarrow V_b = \frac{T_a V_c}{T_c}$$

Substituindo na primeira equação, temos:

$$P_a V_a = P_b \frac{T_a V_c}{T_c} = P_c \frac{T_a V_c}{T_c}$$

$$\frac{P_a V_a}{T_a} = \frac{P_c V_c}{T_c} = C \text{ (constante para o gás em questão)}$$

Como P_a , V_a e T_a (ou P_c , V_c e T_c) são características de um estado qualquer do gás, o que deduzimos por uma relação geral entre a pressão, o volume e a temperatura do gás ideal em qualquer estado. Isso significa que se conhecemos duas dessas variáveis, conhecemos também o estado do gás, pois a terceira fica automaticamente determinada, se conhecemos o valor da constante C.

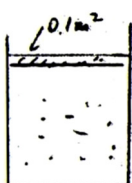
Quanto vale C? Na verdade, C só é constante para determinada quantidade de gás. É possível imaginarmos dois recipientes com um determinado gás, ambos a mesma pressão e temperatura, mas com volumes diferentes, por exemplo, V_0 e $2V_0$. Qual seria a diferença? No segundo recipiente teríamos o dobro da quantidade do primeiro, isto é, o dobro do número de moléculas de gás assim, a constante C é proporcional ao número de moles n. Efetuando-se medidas da pressão em N/m^2 , do volume em m^3 e da temperatura em K, verifica-se que $C = nR$, onde R é chamado constante universal dos gases e é igual a 8,31 Joules/mol·K.

A equação de estado dos gases ideais fica finalmente:

$$\boxed{PV = nRT} \quad (5)$$

→ Exemplo 2

Considere o pneu de um carro cheio de ar à pressão de 3atm a 20°C. Depois de rodar por uma hora, a temperatura do pneu vai a 60°C e o volume se expande em 5%. Qual é a pressão do ar no pneu?



$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = 293 \text{ K}, T_2 = 333 \text{ K} \\ V_2 = 1,05 V_1 \\ P_1 = 3 \text{ atm} \end{array} \right.$$

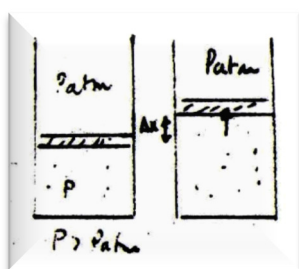
$$\text{De (5), } \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \rightarrow \boxed{P_2 \approx 3,25 \text{ atm}}$$

→ Exercício 2

Um cilindro com pistão contém 0.064Kg de oxigênio a 1atm e 50°C. A área do pistão é 0.1m².

a) Qual o volume do oxigênio? b) Você quer tentar levantar o pistão, diminuindo assim a pressão do gás. Verifique que para manter o volume expandindo de 0.005m³ (levantar o pistão em 5cm) você tem que fazer uma força maior do que o peso de 80Kg de massa (despreze o peso do pistão).

1.5 – Trabalho mecânico na termodinâmica

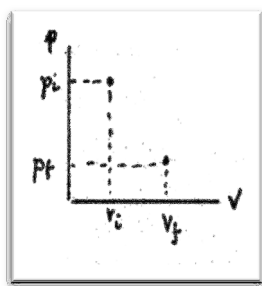


Considere certa quantidade de gás comprimido dentro de um cilindro com tampa móvel, isto é, um pistão. O gás se expande, deslocando o pistão. Se a base do pistão tem área A e o gás está a uma pressão P, o gás exerce uma força sobre o pistão, $F = PA$. Durante um deslocamento Δx o gás realiza um trabalho sobre o pistão dado por:

$$\Delta W = F \Delta x = PA \Delta x = P \Delta v \quad (6)$$

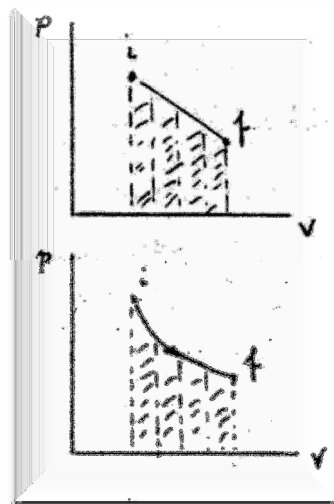
Onde Δv é a variação de volume do gás durante a execução do trabalho. Essa é a expressão que utilizamos para descrever o trabalho mecânico na termodinâmica.

É possível calcular o trabalho total realizado no exemplo mencionado? Não



podemos esquecer que durante a expansão a pressão do gás vai diminuindo até se igualar à pressão atmosférica. Vamos colocar o estado inicial e o estado final, dados por (P_i, V_i) e (P_f, V_f) no diagrama PV. Para calcular o trabalho realizado pelo gás seria preciso saber como variou a pressão do gás durante a expansão. Vamos considerar como exemplo, que a pressão tenha variado

inicialmente com o volume, como na figura (a) ao lado. A variação total de volume pode ser dividida em pequenas variações ΔV . Durante uma pequena variação de volume a pressão varia muito pouco e podemos considerá-la constante. Então o trabalho realizado pelo gás durante a expansão de ΔV é $P\Delta V$, que corresponde também à área do retângulo de altura P e base ΔV . Somando as áreas de todos os retângulos de alturas P diferentes obtemos a trabalho total realizado pelo gás na expansão $V_i \rightarrow V_f$, que corresponde à área sob o segmento de reta que liga o estado inicial (P_i, V_i) ao estado final (P_f, V_f) . Vamos



considerar como um segundo exemplo que durante a expansão a pressão do gás tenha variado conforme o representado na figura (b) acima. O mesmo raciocínio (usado no exemplo anterior) pode ser utilizado para calcular o trabalho realizado pelo gás. Concluimos, portanto que no caso (b) o trabalho realizado é menor do que no caso (a), pois a área sob a curva $P(V)$ é menor, embora os estados, inicial e final, sejam exatamente os mesmos nos dois casos.

É importante a compreensão deste ponto: há inúmeros caminhos ligando dois estados de um gás e, portanto, o trabalho realizado pelo gás ou sobre o gás quando este passa de um estado a outro depende dos estados intermediários. Em outras palavras, não basta saber o estado inicial e final do gás para sabermos quanto trabalho ele realizou, é necessário conhecer a história do gás durante a realização do trabalho.

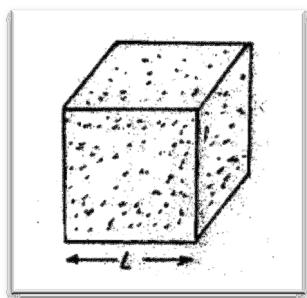
→ **Exercício 3**

Uma certa quantidade de gás é aquecida dentro de um cilindro com pistão móvel, a pressão atmosférica. Durante o aquecimento, o volume inicial de $0,5\text{m}^3$ dobra. Represente o processo num diagrama PV. Qual o trabalho realizado pelo gás sobre o pistão? Se a temperatura inicial do gás era de 20°C qual sua temperatura final?

2. Teoria cinética dos gases

Na seção anterior definimos as variáveis que descrevem o estado de um gás (P , V e T) e estabelecemos uma relação matemática entre eles, que vem da experiência. Na teoria molecular da matéria, o gás consiste de um conjunto muito grande de moléculas. Como entender a pressão e a temperatura do ponto de vista da mecânica do movimento das moléculas?

2.1 - Interpretação mecânica da pressão



Para definir bem o problema vamos imaginar que as N moléculas de gás estejam dentro de um recipiente cúbico de aresta L . A pressão P do gás indica que as moléculas “pressionam para fora” as paredes do cubo com uma força F tal que $P = F/L^2$. A existência dessa força pode ser entendida se imaginarmos que as moléculas do gás estão em permanente movimento dentro da caixa e, portanto, se chocam freqüentemente com as paredes da caixa. Como o número de moléculas é muito grande (da ordem de 10^{23}) e suas velocidades são muito altas, o que percebemos como pressão é um efeito médio dos choques das moléculas. Em outra palavra, quando medimos a pressão estamos observando uma força constante, média, que corresponde a uma soma de forças intermitentes devidas aos choques das moléculas com a parede. (A situação é semelhante à de uma panela de pipoca em que as pipocas estourassem em ritmo “super-rápido”: ou ouviríamos um som contínuo, ao invés do som intermitente que costumamos ouvir.)

Baseados nessa interpretação podemos escrever a pressão em função dos parâmetros moleculares (a massa e a velocidade determinam a intensidade dos choques) e do volume da caixa (o volume da caixa determina a freqüência dos choques). Para isso vamos fazer algumas hipóteses bastante simplificadoras a respeito do comportamento das moléculas:

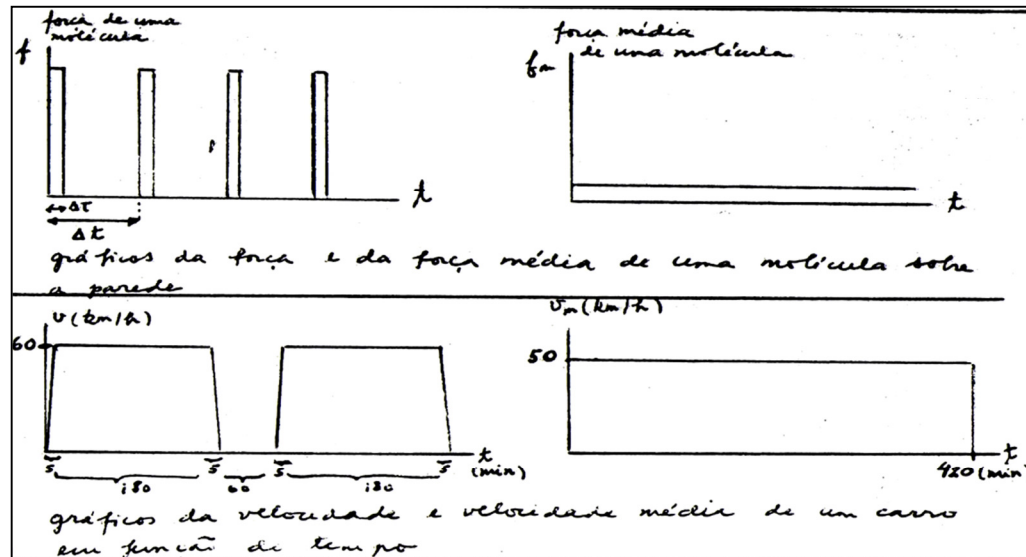
1. Vamos representar as moléculas por pontos, isto é, não consideramos o seu tamanho.
2. Não há forças de interação entre as moléculas.
3. As moléculas se deslocam em linha reta, ao longo das três direções perpendiculares¹. Ao se chocarem com a parede invertem o sentido do movimento, mas o módulo da velocidade se mantém o mesmo.
4. As moléculas têm a mesma velocidade média em cada uma das três direções e distribuem-se igualmente entre os três grupos de moléculas.

¹ Se considerarmos outras direções, o resultado será o mesmo. Embora desnecessária, a segunda parte dessa hipótese simplifica os cálculos.

→ **Calculo da força média F_m**

Para calcular a força média devido a uma molécula sobre a parede, vamos supor que:

- Durante cada choque com a parede a molécula atua sobre a parede com uma força constante F durante um tempo Δt (veja a figura (a) abaixo).
- Os choques com a parede se dão a um intervalo de tempo Δt (que é o tempo de ida e volta entre duas paredes).

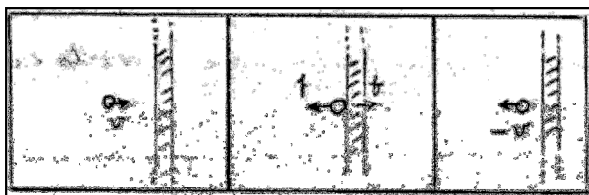


O cálculo da força média da molécula sobre a parede é inteiramente análogo ao da velocidade média de um carro (veja figuras (c) e (d) acima), isto é:

$$f_m = \frac{f \Delta t}{\Delta t} \quad (1)$$

Se a velocidade média Ca molécula é V , o tempo de ida e volta entre duas paredes é sempre o mesmo (hipótese 2):

$$\Delta t = \frac{2L}{V} \quad (2)$$



Por outro lado, podemos relacionar a força B e a velocidade da molécula. Se a molécula empurra a parede com a força f , a parede empurra a molécula com força $-f$ e, portanto, a molécula

sofre uma aceleração $a = -f/m$. Essa aceleração corresponde a uma variação de velocidade $v_f - v_i = -v - v = -2v$, durante o intervalo de tempo Δt (hipótese 3). Portanto:

$$a = \frac{-f}{m} = \frac{-2v}{\Delta t} \rightarrow f \Delta t = 2mv \quad (3)$$

Substituindo as expressões (2) e (3) em (1), obtemos:

$$f_m = \frac{2mv}{2L/v} = \frac{mv^2}{L} \quad (4)$$

Essa é a força média exercida por uma molécula. Como as N moléculas se distribuem por igual nas três direções coordenadas, há N/3 moléculas se chocando com cada parede. Portanto a força total média sobre uma parede é:

$$F_m = \frac{N}{3} f_m = \frac{N}{3} \frac{mv^2}{L}.$$

A pressão sobre a parede fica:

$$P = \frac{F_m}{L^2} = \frac{Nmv^2}{3L^3}, \text{ ou } \boxed{P = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} v^2} \quad (5)$$

Nesse modelo que descrevemos, a pressão aumenta com o quadrado da velocidade das moléculas (podemos também pensar na energia cinética), o que é coerente com o modelo, pois se a velocidade aumenta, aumenta a intensidade do choque, como também diminui o tempo de ida e volta. Por outro lado, um aumento na densidade de moléculas aumenta a frequência dos choques com a parede.

→ Exercício 1

Considere um mol de oxigênio e verifique que a velocidade média da molécula de O₂, dada pelo modelo cinético, em condições normais de T e P, é de aproximadamente 458 m/s. Verifique também que, nessas condições, dentro de uma caixa de 1m³ (contendo, portanto, 1/22,4x10⁻³ moles) ocorreu aproximadamente 458x10¹⁵ choques por segundo por cm².

1.2 – Interpretação mecânica da temperatura

Vamos agora comparar o resultado teórico, baseado em um modelo molecular para o gás, com o resultado experimental para o gás ideal.

Da experiência, temos:

$$PV = nRT \quad (6)$$

Onde n é o número de moles e R é o constante universal dos gases (R = 8,31 J/K mol).

Do modelo teórico, temos:

$$PV = \frac{1}{3} Nmv^2 = \frac{2}{3} N \frac{mv^2}{2} \quad (7)$$

Onde N é o número total de moléculas.

Comparando as expressões podemos dizer que a temperatura T do gás é proporcional à energia cinética média das moléculas do gás, se o nosso modelo for um “bom modelo”. Lembrando que N = n N_a, onde N_a = 6x10²³ moléculas é o número de Avogadro, e igualando as duas expressões acima, obtemos:

$$nRT = \frac{2}{3} nN_a \frac{mv^2}{2} \rightarrow \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_a} \right) T \quad (8)$$

Podemos concluir então que nos sistemas que se comportam como gases ideais e que têm semelhança com nosso modelo teórico, a temperatura é uma medida da energia cinética média das moléculas (que no caso estudado é apenas de translação).

Assim, imaginamos que nesses sistemas um aumento de temperatura corresponde a um aumento de velocidade média das moléculas.

Mas como saber se o nosso é um “bom modelo”? (bom para que?). Se pudermos explicar outros resultados experimentais (além de $PV = nRT$) interpretando a temperatura como medida da energia cinética média das moléculas, isso significa que essa interpretação ampliou nossa compreensão dos sistemas termodinâmicos, e portanto, nosso modelo é um “bom” modelo. Isso de fato ocorre com a teoria cinética como vemos mais adiante.

Para finalizar cabe observar que entre os gases que se comportam como gases ideais, em determinadas faixas de temperatura, são propriedades importantes, com relação ao problema em questão: são pouco tensos (em comparação com líquidos e sólidos) e suas moléculas são pouco interagentes. Essas propriedades tem correspondência com as hipóteses 1 e 2 de nosso modelo.

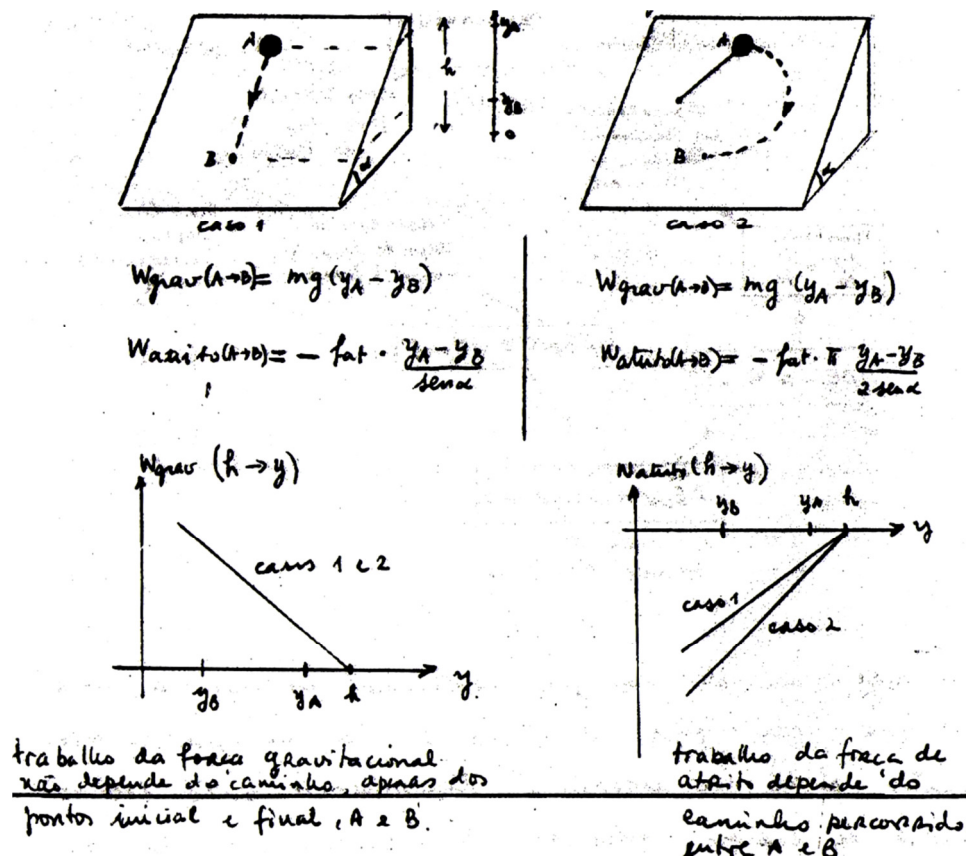
→ Exercício 2

Compare as velocidades médias do hidrogênio e do oxigênio a uma mesma temperatura T . Pense nessa explicação para o seguinte problema: a velocidade do som no ar é de 331 m/s, próxima da velocidade média das moléculas de O_2 e muito menor do que a velocidade média das moléculas de H_2 , Você saberia explicar por quê? E ainda: por que apesar da velocidade média ser tão grande, o cheiro do gás (amônia, por exemplo) demora “um pouco” a chegar do outro lado da sala?

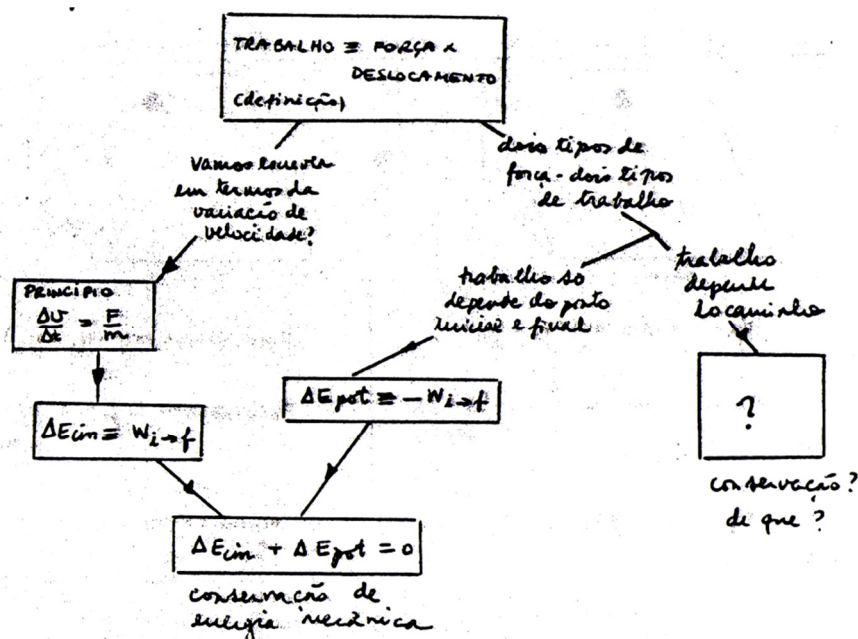
3. Conservação de Energia

3.1 – Quando a energia mecânica não se conserva

Em nossa discussão sobre conservação de energia mecânica vimos que só é possível afirmar que ela se conserva nas situações em que o trabalho das forças que agem no sistema não depende do caminho (veja a figura abaixo).



Considerando-se o trabalho desse tipo de força, a aplicação do princípio experimental da mecânica de que a aceleração é proporcional à força que age sobre o corpo e inversamente proporcional a sua massa ($a = F/m$) permite estabelecer um princípio de conservação de energia mecânica, ou energia de movimento. O diagrama abaixo resume as idéias que discutimos:



A conservação de energia mecânica expressa a idéia de que, para forças do tipo 1, a energia de movimento pode “se esconder” temporariamente sob a forma de energia potencial (de movimento), mas reaparece depois, na mesma quantidade, sem se “perder” (por exemplo, o pêndulo ideal sem atrito, o planeta em órbita elíptica, bola que sobe-desce sob a ação da força gravitacional na situação ideal, sem perdas).

Como descrever as situações (tão freqüentes) em que a energia de movimento (aparentemente) desaparece? Qual o princípio que rege as situações em que atuam outros tipos de força? A busca desse princípio, entre outras coisas, levou os físicos do século passado a identificar o calor como uma forma de energia e assim a estabelecer o princípio de conservação de energia. Nesse capítulo, vamos discutir esse princípio, escrever a equação correspondente e fazer algumas aplicações.

Vamos relembrar a descrição da mecânica através de um exemplo.

→ Exemplo

(a) Considere um sistema massa M - mola k , ideal que definiremos como o sistema A. O sistema A oscila, sem atrito com o chão. Para simplificar nosso estudo, vamos nos fixar numa parte da oscilação. Na descrição da mecânica, dizemos que o sistema A possui, em qualquer instante:

$$\text{Energia Potencial } E_{pot}^A = \frac{1}{2} kx^2$$

$$\text{Energia Cinética } E_{cin}^A = \frac{1}{2} mv^2$$

$$\text{Energia Mecânica } E_{cin}^A + E_{pot}^A = E_{mec}^A = cte$$

Podemos reescrever a última relação, que expressa a conservação da energia mecânica da seguinte forma:

$$\Delta E_{mec}^A = 0 \tag{1}$$

A variação da energia mecânica é zero.

(b) Vamos agora supor que o sistema empurra outro corpo, o bloco M, que chamaremos de sistema B. Podemos dizer que o sistema A realiza trabalho sobre o sistema B, pois exerce uma força sobre o bloco M e o desloca. Nesse caso, a energia mecânica total dos dois sistemas (Sistema A + sistema B) é:

$$E_{cin}^B + E_{cin}^A + E_{pot}^A = E_{mec}^{A+B} = \text{constante}, \text{ ou}$$

$$\Delta E_{cin}^B + \Delta E_{cin}^A = 0 \quad (2)$$

Queremos reescrever essa relação de outra forma. Observe que a variação da energia cinética do bloco adicional M (sistema B) pode ser vista como o trabalho realizado pelo sistema A (massa M – mola k) sobre o sistema B (bloco M), isto é,

$$\Delta E_{cin}^B = W_A (\text{trabalho realizado por A sobre B}) \quad (3)$$

Comparando as situações (a) e (b) verificamos que no caso (b) o sistema A “perde” parte de sua energia mecânica para o sistema B. Substituindo (3) em (2), obtemos:

$$\Delta E_{mec}^A = -\Delta E_{cin}^B = -W_A, \text{ ou seja,}$$

$$\Delta E_{mec}^A = -W_A \quad (4)$$

A energia mecânica, ou de movimento, perdida pelo sistema A transformou-se em energia de movimento do sistema B através do trabalho de A sobre B.

(c) Vamos considerar agora uma terceira situação em que a superfície inferior do bloco adicional de massa M é muito áspera e, portanto o atrito entre este bloco e o “chão” não pode ser desprezado. Nesse caso, podemos escrever que a variação da energia cinética dos dois blocos entre dois pontos quaisquer i e f é igual ao trabalho da força resultante, isto é,

$$\Delta E_{cin}^{A+B} = \Delta E_{cin}^A + \Delta E_{cin}^B = W_{i \rightarrow f} = W_{i \rightarrow f}^{elast} - W_{i \rightarrow f}^{atrito}$$

Que pode ser reescrita na forma

$$\Delta E_{cin}^A - W_{i \rightarrow f}^{elast} = -\Delta E_{cin}^B - W_{i \rightarrow f}^{atrito}$$

O lado esquerdo da equação corresponde à variação da energia mecânica do sistema A. No lado direito, a variação da energia cinética do bloco adicional M pode ser interpretada como o trabalho realizado pelo sistema A (massa M – mola k) sobre o sistema B (bloco m). Então temos:

$$\Delta E_{mec}^A = -W_A^{mec} - W_A^{atrito} \quad (5)$$

Comparando as equações (4) e (5), verificamos que elas expressam idéias fundamentalmente diferentes: no primeiro caso a perda de energia do sistema A transformou-se em energia de movimento do sistema B; no segundo caso, a perda de energia de movimento do sistema A transformou-se em parte na energia de movimento do sistema B e a outra parte não aparece como energia de movimento de nenhum outro corpo. Parte da energia de movimento virou outra coisa.

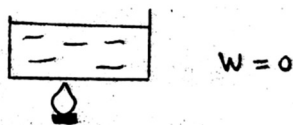
Hoje sabemos que essa outra coisa é o calor, que pode ser considerado como energia em trânsito. Mas para se estabelecer isso foi preciso medir o calor e verificar

se era igual à energia mecânica perdida². Vamos ver uma das formas como isso foi feito.

Vamos comparar dois processos de aquecimento de um corpo: no processo 1 o aquecimento se dá através de fornecimento de calor e no processo 2 o aquecimento se dá através de “perda” de energia mecânica (ou trabalho com atrito). A idéia é mostrar como se chegou à conclusão de que calor e energia de movimento eram equivalentes um ao outro. Vamos considerar um sistema composto de uma certa quantidade de água e que é levado de um estado inicial (V, T_i) a um estado final (V, T_f) tal que $T_f > T_i$ (O volume da água varia muito pouco durante um aquecimento).

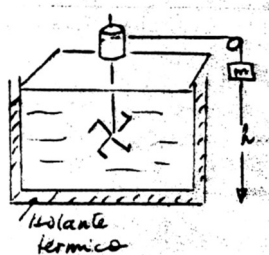
Processo 1

Levamos a água da temperatura inicial T_i à temperatura T_f aquecendo a água na chama de um fogão. Não temos maneira de descrever esse processo em termos de realização de trabalho, mas podemos medir a quantidade de calor Q fornecido à água.



Processo 2

Levamos a água de T_i a T_f através de um processo de atrito. Imaginemos que uma hélice de barco em miniatura é colocada dentro do recipiente e posta em movimento



até que a água atinja a temperatura T_f . Para manter o movimento das pás da hélice é preciso realizar trabalho contra o atrito com a água. A quantidade de trabalho realizado pelas pás pode ser medida utilizando-se a queda de pesos, como na figura. Quanto ao balanço de energia podemos escrever que a hélice perdeu sua energia mecânica realizando trabalho contra o atrito, isto é, $\Delta E_{hélice}^{mec} = -W_{atrito}$.

Mas onde está a energia perdida, se a água não ganhou energia de movimento? Não há variação de energia cinética e potencial da água. A mudança que observamos na água é o seu aumento de temperatura, pois a água sofreu o mesmo aquecimento do processo 1. Uma forma de manter nossa “fé” no princípio de conservação de energia é dizer: a energia mecânica perdida da hélice foi absorvida pela água na forma de calor e o calor recebido pela água representa um acréscimo de energia da água. Nesse caso, se $\Delta E_{hélice} = -W_{atrito}$, então:

$$\Delta E_{água} = Q \text{ (calor recebido pela água)}$$

E a conservação de energia implica em que

$$\Delta E_{hélice} + \Delta E_{água} = 0$$

Isto é, $Q = -W_{atrito}$. Nesse caso, o calor fornecido pela chama no processo 1 deve ser igual à quantidade de trabalho realizado pelas pás no processo 2.

² Até que essa nova idéia surgisse e fosse aceita, acreditava-se que o calor era uma espécie de fluido independente que existia nos corpos e que se conservava nas trocas entre os corpos.

Essa experiência, e outras empregando trabalho elétrico, por exemplo, foram repetidas inúmeras vezes pelos cientistas do século passado até estabelecer que a relação calor/trabalho era sempre a mesma, o que permitia concluir que toda energia mecânica “perdida” virava “calor”, o qual deveria se transformar num acréscimo de energia do sistema receptor. Decidiu-se então que fornecer uma quantidade de calor de 1 caloria era equivalente a realizar um trabalho de 4,186 Joules.

Concluimos assim que um sistema perde energia ao realizar trabalho sobre outro corpo ou por ceder calor. Essas duas idéias são expressas através da equação:

$$\boxed{\Delta E = Q - W} \quad (6)$$

Onde Q é positivo quando o sistema recebe calor e negativo quando perde calor, e W é positivo quando o sistema realiza trabalho e negativo quando algum trabalho é realizado sobre o sistema. Essa equação expressa a conservação de energia, pois diz que a energia de um sistema só varia se vier de outro sistema, seja sob a forma de calor, seja sob a forma de trabalho.

Outra forma de escrever a conservação de energia é:

$$\Delta E_{\text{sistema isolado}} = 0$$

Onde sistema isolado é um sistema que não troca energia com o seu ambiente, ou ainda,

$$\Delta E_{\text{universo}} = 0$$

Nesses casos, na equação não se explicitam as possíveis formas de transmissão de energia.

→ Exemplo 1

Vamos discutir o aquecimento de um gás dentro de um recipiente com êmbolo através de dois processos: (i) o êmbolo está fio e (ii) o êmbolo é livre para se deslocar. Como varia a energia em cada um desses processos?

No primeiro processo, o volume está fixo, portanto a variação da energia do gás é provavelmente do calor recebido, isto é, $\Delta E_{(i)} = Q$. No segundo processo, a variação da energia se deve a dois fatores simultâneos: ganho de energia devido ao calor recebido e perde de energia devido à realização do trabalho de expansão. Então, $\Delta E_{(ii)} = Q - W$, com $Q > 0$ e $W > 0$. Se a mesma quantidade de calor for fornecida nos dois processos, teremos $\Delta E_{(i)} > \Delta E_{(ii)}$. Sugestão: represente os dois processos num diagrama p – v. Represente o trabalho realizado pelo gás nos dois diagramas.

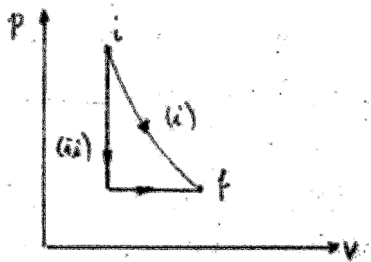
3.2 – Energia e Função de Estado

No item anterior discutimos o estabelecimento do princípio de conservação de energia em que afirmamos, no exemplo analisado, que a energia da água aumenta, quando esquenta, pois “recebe” a energia mecânica “desaparecida” da hélice. Mas como definir melhor a energia da água? É fundamental notar que o que muda através do processo de aquecimento da água, nesse caso é o estado termodinâmico da água. Se antes do aquecimento ela estava no estado termodinâmico definido por (V_i, T_i) o aquecimento leva-o para o estado (V_f, T_f) .

Podemos associar ao estado inicial uma energia E_i e ao estado final uma energia E_f , com $E_i = E_i(T_i, V_i)$ e $E_f = E_f(T_f, V_f)$.

Dizemos que a energia é uma função de estado, isto é, além das variáveis termodinâmicas que descrevem o estado do sistema, pressão, volume, temperatura, há outra grandeza que também caracteriza o estado que é a energia. Assim a diferença de energia entre dois estados é sempre a mesma, seja qual for a forma como se dê a mudança de estado (só troca de calor, como no aquecimento com chama; só realização de trabalho, como no caso da hélice; ou troca de calor e trabalho simultâneos, como no exemplo 1, processo (ii)).

Podemos representar essa idéia no diagrama $p - V$ de um gás ideal, considerando dois processos diferentes:



O estado i é definido pelas variáveis de estado (p_i, V_i) e também por uma energia $E_i(p_i, V_i)$

O estado f é definido pelas variáveis de estado (p_f, V_f) e também por uma energia $E_f(p_f, V_f)$

O processo (i) representa uma expansão sem troca de calor (veremos um pouco mais adiante que, no diagrama pV , a curva que descreve os processos sem troca de calor é uma hipérbole) e o processo (ii) representa uma combinação de um resfriamento a volume constante e posterior expansão a pressão constante. Em outras palavras,

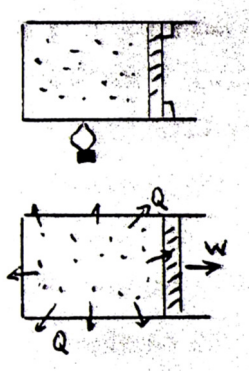
Processo (i) – só realização de trabalho, $\Delta E = E_f - E_i = -W_{(i)}$

Processo (ii) – “perda” de calor + realização de trabalho, $\Delta E = E_f - E_i = Q - W_{(ii)}$ ($Q < 0$)

Apesar de muito diferentes, os dois processos ligam os mesmos estados i e f e, portanto ΔE é o mesmo nos dois casos.

3.3 – Calor e Movimento Desordenado: A Interpretação da Mecânica do Calor

Baseados em nossa interpretação mecânica da temperatura (temperatura é proporcional à energia cinética, no gás ideal), podemos interpretar o fluxo de calor também de forma mecânica. Para isso, vamos tomar como exemplo uma certa quantidade de gás dentro de um cilindro com pistão móvel que tenha sido aquecido com o êmbolo fixo. Se após o aquecimento soltamos o êmbolo, a temperatura e a pressão do gás tenderão a se igualar a temperatura e pressão ambientes. O que ocorre com as moléculas do gás?



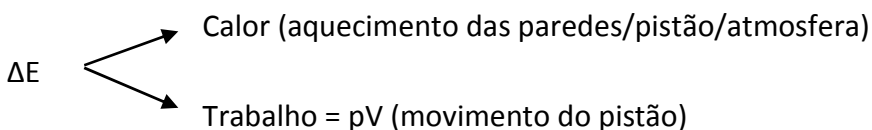
As moléculas de gás, em seu movimento desordenado, chocam-se contra as paredes fixas e o êmbolo. Em decorrência ocorrem dois processos simultâneos:

1 – Os choques das moléculas empurram o pistão móvel (trabalho);

2- Os choques com o êmbolo e as paredes aumentam o movimento (oscilatório) das moléculas das superfícies do pistão e da parede. Esse aumento do movimento propaga-se através do pistão e das paredes. Essa propagação do aumento do

movimento desordenado das moléculas constitui-se no fluxo de CALOR.

E, assim, a perda de energia do gás (o sistema em questão) se dá:



Dentro dessa interpretação também podemos entender o que é a energia da água aquecida. Se o aquecimento é aumento de temperatura, é também aumento de energia de movimento das moléculas. Nesse sentido, a energia de movimento das pás não desapareceu, mas transformou-se em energia de movimento das moléculas de água. É uma energia de movimento interno, ou uma energia interna, de movimento microscópico, desordenado, invisível a olho nu. O que desapareceu foi apenas o movimento microscópico, ordenado, visível. Essa idéia é mais fácil de aceitarmos hoje, quando a teoria molecular da matéria já é dada do senso comum. Entretanto, no século XIX havia intenso debate em torno do problema, sendo que grande parte dos físicos era totalmente contrária a essa idéia.

3.4 – Energia Interna no gás ideal

Podemos utilizar o modelo que construímos para o gás ideal monoatômico e a interpretação que demos para a temperatura, baseados nele, para obtermos a energia interna do gás ideal. No modelo, conforme discutimos no capítulo 2, as moléculas têm apenas energia cinética, e, portanto a energia interna do gás ideal é a soma das energias cinéticas das moléculas, isto é,

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$$

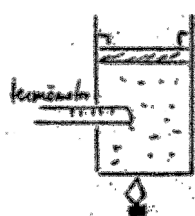
Teoria: Podemos utilizar a teoria que desenvolvemos no capítulo 2 para o gás ideal monoatômico para escrever E em função das variáveis de estados mais precisamente, em função da temperatura utilizando a equação (8) do capítulo 2, temos, para N moléculas,

$$E = N \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_a} \right) T = \frac{3}{2} nRT$$

Pois $\frac{N}{N_a}$ = número de moles n (N_a = nº de Avogadro). Obtemos assim que a energia interna do gás ideal monoatômico, em nosso “modelo confrontado-com-a-experiência” é dada por:

$$E = \frac{3}{2} nRT \quad (R = 8,31 \text{ J}) \quad (7)$$

E, portanto, E depende apenas da temperatura. Esse resultado para o modelo do gás ideal é confirmado experimentalmente para os gases monoatômicos que tem comportamento ideal e, portanto obedecem a equação de estado para o gás ideal $PV = nRT$.



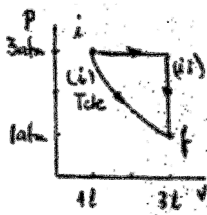
Experiência: Verifica-se, por exemplo, que o Hélio (He) e o argônio (A), que são gases monoatômicos, apresentam o seguinte comportamento. Para aquecê-los de 1 grau de temperatura, com o volume fixo, é preciso fornecer 12,47J por mol de calor. Essa quantidade de calor, e portanto de energia, é de exatamente $\frac{3}{2} R$. Da

teoria, teríamos:

$$\left. \begin{array}{l} n = 1 \Rightarrow T_i, E_i \\ T_f = T_i + 1K, E_f \end{array} \right\} \Delta E = E_f - E_i = \frac{3}{2} R (T_i + 1K) - \frac{3}{2} R T_i = \frac{3}{2} R$$

Dessa maneira, a teoria faz uma previsão correta de um outro resultado experimental e portanto é uma “boa” teoria pois ajuda-nos a ampliar nossa compreensão do gás.

→ Exercício 1



Os estados i e f do gás ideal têm a mesma energia E ($E_i = E_f = E$), pois correspondem à mesma temperatura. Descreva os processos (i) e (ii). Houve troca de calor? Houve realização de trabalho? Escreva a equação de conservação/troca de energia para cada um dos processos. Calcule o trabalho realizado no processo (ii). Quanto calor foi trocado nesse processo? Descreva o que ocorre com as moléculas do gás em cada um dos processos.

3.5 – O Gás Ideal Numa Transformação Sem Troca de Calor

Uma transformação em que **não há troca de calor** entre o sistema em estudo e o meio chama-se **transformação adiabática**. A partir da conservação de energia podemos deduzir uma equação de estado para o gás ideal (uma equação que relaciona a pressão p_i e o volume V_i no início da transformação com a pressão p_f e o volume V_f no final da transformação).

Se a transformação é sem troca de calor, então a variação da energia interna é igual ao trabalho realizado, isto é,

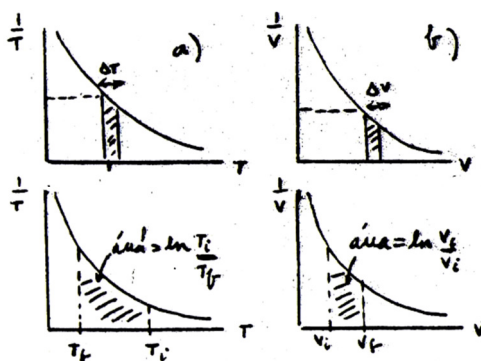
$$\Delta E = -W$$

Como para o gás ideal monoatômico temos $\Delta E = \frac{3}{2} nR\Delta T$, numa pequena variação de volume ΔV , a energia interna “perdida” é $-p\Delta V$. Então:

$$\frac{3}{2} nR\Delta T = -W = -p\Delta V$$

No gás ideal, a pressão é dada em qualquer estado, por $p = nRT/V$. Substituindo acima, temos:

$$\frac{3}{2} nR\Delta T = - \frac{nRT}{V} \Delta V \rightarrow \frac{3}{2} \frac{\Delta T}{T} = - \frac{\Delta V}{V}$$



Para uma temperatura qualquer T do processo, $\frac{\Delta T}{T} =$ área do pequeno retângulo da figura a.

Para o volume V correspondente do processo, $\frac{\Delta V}{V} =$ área do pequeno retângulo da figura b. Se a temperatura varia de T_i a T_f , temos que considerar as áreas sob as curvas e o resultado do cálculo integral nos dá

$\frac{3}{2} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

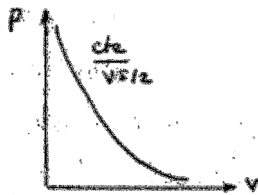
$$\frac{3}{2} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\text{Portanto: } \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{3/2} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{-1} \quad (8)$$

Assim, durante qualquer processo adiabático (sem troca de calor) vale a relação entre T e V para um gás ideal monoatômico.

$$VT^{3/2} = V_0 T_0^{3/2}$$

Representação no Diagrama pV: Para representar um processo adiabático no diagrama pV precisamos de uma relação entre p e V . Essa relação pode ser obtida usando a equação de estado do gás ideal, $PV = nRT$, que vale para qualquer processo. Escrevendo $T = \frac{pV}{nR}$ e substituindo acima, obtemos



$$V \left(\frac{pV}{nR} \right)^{3/2} = V_0 T_0^{3/2}$$

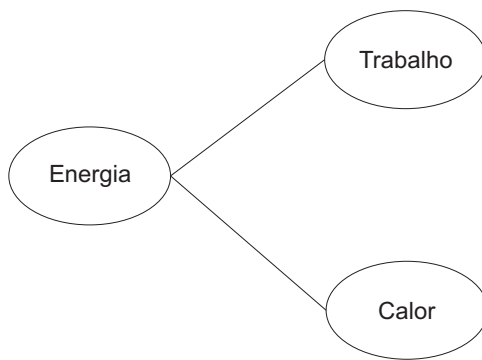
Ou $pV^{5/3} = V_0^{2/3} (nRT_0) = \text{cte}$. Para uma transformação adiabática do gás ideal monoatômico vale então a relação:

$$p = \frac{\text{cte}}{V^{5/3}}$$

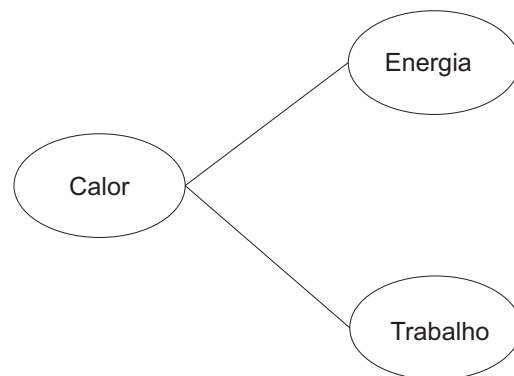
E a curva que representa essa transformação é uma hipérbole.

4. Os processos da natureza têm uma direção: a Entropia cresce

O princípio da conservação da energia foi preservado e ampliado na termodinâmica, ao incluir os processos com fluxo de calor: essa é, até hoje, para nós, uma lei da natureza, pois não encontrou-se nenhuma situação em que tenha sido violada. Esse princípio diz que parte da energia interna de um sistema pode transformar-se em trabalho e/ou calor cedido para outro sistema, ou, alternativamente, que calor fornecido a um sistema pode transformar-se em aumento de sua energia interna e trabalho realizado por ele.



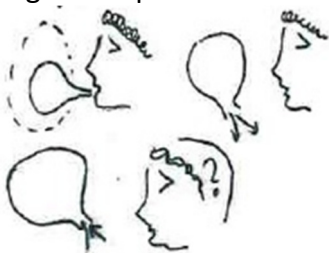
$$\Delta E = Q - W$$



$$\Delta Q = \Delta E + W$$

Nesse último caso, imaginou-se que seria possível construir máquinas que recebessem calor e que transformassem todo esse calor em trabalho. A procura da maximização na transformação CALOR → TRABALHO levou o homem do século retrasado a perceber que havia outra lei da natureza que deveria ser levada em conta. Existe uma direção para os processos da natureza que não pode ser violada. Exemplos óbvios dessa direção são:

- O fluxo de calor sempre se dá do corpo mais quente para o mais frio (em um país tropical a água da chaleira sempre perde calor para o ar e o gelo sempre ganha calor do ar, e nunca o contrário, isto é, a água não esquentaria tirando calor do ar e o gelo não esfriaria cedendo calor para o ar).
- O gás sempre tende a ocupar o espaço vazio e nunca a se "encolher" (o ar comprimido sempre sai pra fora da bexiga e nunca se "aperta" ainda mais lá dentro).



- Todo movimento de translação, na ausência de um motor, transforma-se em calor.

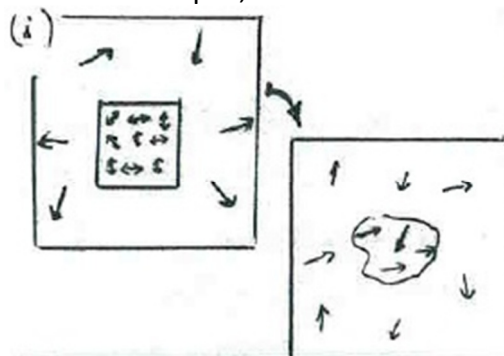
Como transformar essas observações da natureza em uma lei física expressa matematicamente?

Verificamos que nesses processos a variação da energia interna pode se dar tanto no sentido do aumento quanto no sentido da diminuição da energia interna. Na fusão do gelo $\Delta E_{\text{gelo}} < 0$, no resfriamento da água da chaleira $\Delta E_{\text{água}} < 0$, no atrito do corpo em translação $\Delta E_{\text{corpo}} < 0$.

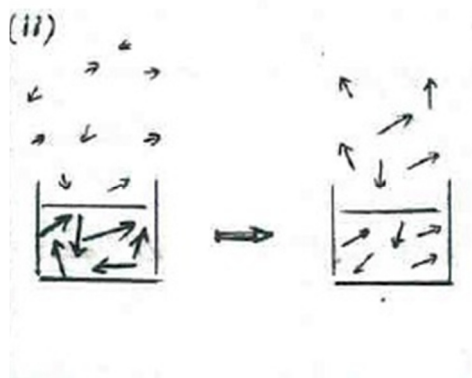
O que há de comum entre estes fenômenos? Uma footnote{Veja notas sobre entropia, no final deste texto} das formas que utilizamos hoje para explicar estes fenômenos é dizer que em todos eles há um aumento da DESORDEM, no sentido de que a localização das moléculas torna-se mais indefinida, com o passar do tempo.

Vamos discutir caso por caso:

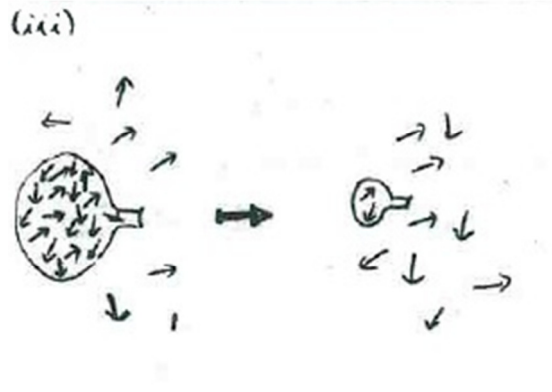
1. Gelo derrete: as moléculas do gelo têm posição muito mais bem definida do que as moléculas de água. Não podemos mais dizer, quando o gelo derrete, "qual molécula é casada com qual, onde mora cada uma".



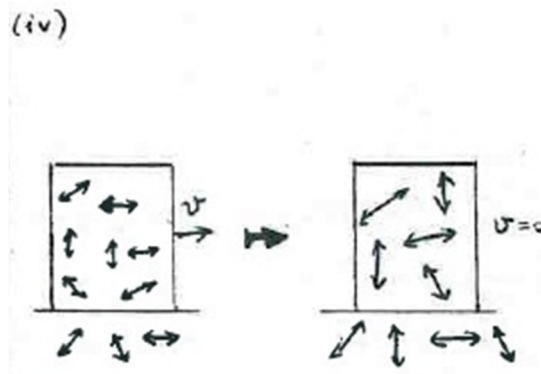
2. Água quente esfria: Nesse caso, podemos dizer que as moléculas "rápidas" estão na água quente. Quando a água esfria, o ar se aquece e as moléculas rápidas estão por todo lado. Poderíamos comparar: durante a chuva todos se esconderam nas lojas e supermercados; depois da chuva, alguns continuaram suas compras, outros se espalharam pelas ruas, a desordem aumentou. Observe que aqui a ordem da água aumentou, mas a ordem do todo, água mais meio, diminuiu.



3. As moléculas de gás que se encontravam confinadas dentro da bexiga se espalham por todo o espaço. A desordem, no sentido de "quem mora onde", aumentou.



4. Bloco em atrito: O bloco pára seu movimento devido ao atrito com o chão. o movimento ordenado, de translação, das moléculas do bloco, se transformam em aumento do movimento desordenado das moléculas do bloco e do chão.



Precisamos exprimir essas ideias quantitativamente, isto é, falta-nos definir uma função característica do estado do sistema associada à sua ORDEM, e estabelecer a relação entre essa função e a energia interna, o calor e a temperatura.

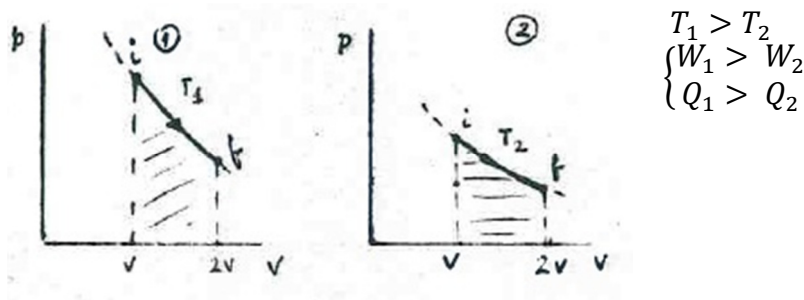
O exemplo da água que esfria mostra que nem sempre é a desordem do sistema que aumenta, mas sim a desordem do todo, SISTEMA + MEIO. A grandeza inventada para medir a desordem chama-se ENTROPIA. A entropia S de um sistema é "grande" ou "pequena" se sua desordem é "grande" ou "pequena" (um cubo de gelo tem menor entropia que um cubo de gelo derretido). Dessa maneira expressamos nosso entendimento dessa lei da natureza dizendo que: A ENTROPIA DO UNIVERSO SEMPRE AUMENTA, ou, numa expressão matemática:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta(S_{\text{sistema}} + S_{\text{meio}}) = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{meio}} > 0$$

(Obs: a palavra "forte" universo é utilizada propositalmente para lembrar-nos que é a entropia do todo que cresce, e não de uma parte.)

4.1 – Como se mede a entropia?

Vamos definir matematicamente a grandeza entropia com base em um exemplo, visando dar-lhe uma ideia do porque o conceito é assim definido.



Vamos considerar o nosso sistema modelo, o gás ideal, passando por dois processos diferentes:

1. Expansão isotérmica de volume $V \rightarrow 2V$ à temperatura T_1 .
2. Expansão isotérmica com mesma variação de volume à temperatura T_2 ($T_2 < T_1$).

A energia interna do gás é constante nos dois processos, pois a temperatura é mantida constante (a energia interna do gás ideal é dada por $E = 3/2nRT$, como mostramos no capítulo anterior). Portanto nos dois processos, todo o calor que o gás recebe é transformado em trabalho, ou seja,

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= Q_1 - W_1 = 0 \Rightarrow Q_1 = W_1 \\ \Delta E_2 &= Q_2 - W_2 = 0 \Rightarrow Q_2 = W_2 \end{aligned}$$

Como o trabalho é menor no primeiro caso, temos também:

$$W_1 > W_2 \Rightarrow Q_1 > Q_2$$

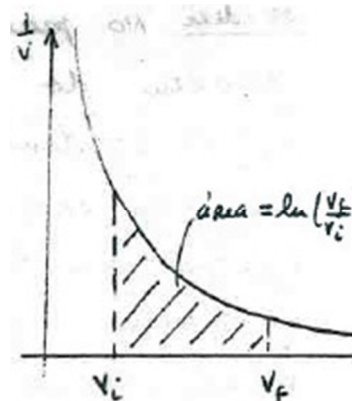
É possível calcular o trabalho em cada um dos casos. O trabalho realizado pelo gás durante uma "pequena" expansão ΔV é $\Delta W = p\Delta V$. Utilizamos a equação de estado do gás ideal $PV = nRT$ para escrever P , então:

$$\Delta W = nRT \frac{\Delta V}{V} \quad (T - \text{constante na isoterma})$$

Na expansão de um volume V_i inicial até um volume V_f final, é preciso calcular a área sob a curva $1/V$ entre V_i e V_f . O cálculo integral nos dá o resultado $A = \ln \frac{V_f}{V_i}$ (vide figura).

Então:

$$W_{V \rightarrow 2V} = nRT \ln \left(\frac{2V}{V} \right) = nRT \ln 2 \quad (2)$$



Para o processo 1, $Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln(2)$ e para o processo 2, $Q_2 = W_2 = nRT_2 \ln(2)$.

Vamos agora discutir a variação da desordem, ou da entropia, em cada um dos dois processos.

1ª ideia: Toda vez que um sistema recebe calor, ou aumenta a energia cinética das moléculas, e portanto seu movimento desordenado, e/ou aumenta o espaço ocupado pelas moléculas (expansão), portanto a "desordem" na sua localização aumenta. Assim, podemos imaginar que a variação da entropia seja proporcional ao calor recebido:

$$\Delta S \equiv S_f - S_i \propto Q \text{ (Calor recebido)}$$

Para o exemplo acima teríamos $\Delta S_1 \propto Q_1 \propto T_1$ e $\Delta S_2 \propto Q_2 \propto T_2$.

2ª ideia: No processo isotérmico, como muda a "desordem" do gás ideal? Como a temperatura permanece constante, a velocidade média das moléculas não varia. Entretanto, a expansão implica em que as moléculas passam a ocupar um espaço maior, e portanto se encontram mais desordenadas. Como a variação de volume é a mesma para os dois processos, vamos dizer que a variação de entropia é a mesma para os dois processos. Então:

$$\Delta S_1 = \Delta S_2$$

Para que esse resultado seja compatível com a primeira ideia, devemos ter a variação da entropia inversamente proporcional à temperatura, porque assim:

$$\Delta S_1 \propto \frac{Q_1}{T_1} = nR \ln 2 \quad \text{e} \quad \Delta S_2 \propto \frac{Q_2}{T_2} = nR \ln 2$$

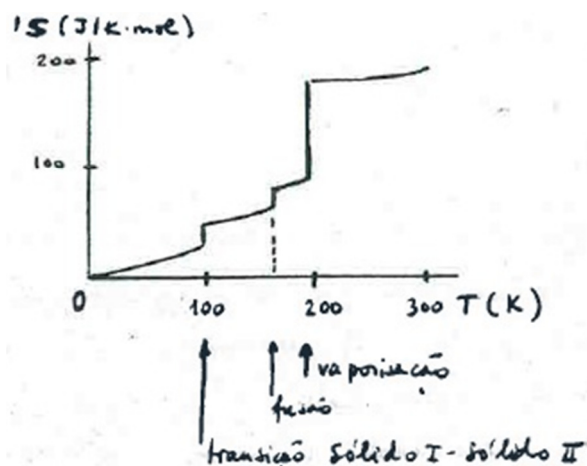
E portanto $\Delta S_2 = \Delta S_1$.

Restaria ainda uma pergunta. Se o calor recebido no processo 1 é maior do que o recebido no processo 2, porque não é maior o aumento da desordem nesse processo? Ocorre que, nesse caso, da transformação isotérmica, todo calor recebido é transformado em trabalho, ou seja, em movimento ordenado (do pistão, por exemplo) e portanto o aumento da desordem está associado apenas com o aumento do espaço ocupado. Essa discussão foi feita para tentar mostrar que a definição termodinâmica da entropia é algo mais do que uma definição matemática. A entropia para os processos idealizados, de equilíbrio, é definida como:

$$\Delta S \equiv \frac{Q}{T}$$

Nos casos em que o sistema perde calor, Q é negativo, e portanto a variação da entropia é também negativa.

Observe que a partir dessa definição é possível medir as variações de entropia de um sistema qualquer. O gráfico abaixo é um exemplo desse tipo de medida.

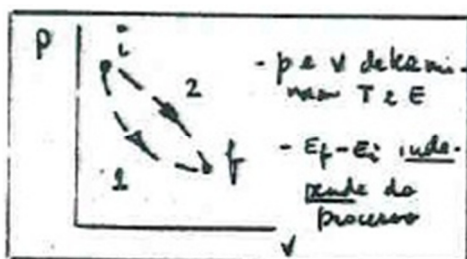


Entropia do HCl. (Cálculo numérico a partir de medidas de capacidade térmica)

Exercício: Suponha que nos dois processos isotérmicos discutidos acima seja fornecida a mesma quantidade de calor $Q_1 = Q_2$. Como se modificam os trabalhos de expansão, W_1 e W_2 ? Represente no diagrama $P - V$ os dois processos, como a modificação proposta e explique as diferenças qualitativas entre os dois processos. Compare as variações de entropia nos dois processos e tente explicar qualitativamente a diferença entre ΔS_1 e ΔS_2 .

4.2 – A entropia é uma função do estado do sistema

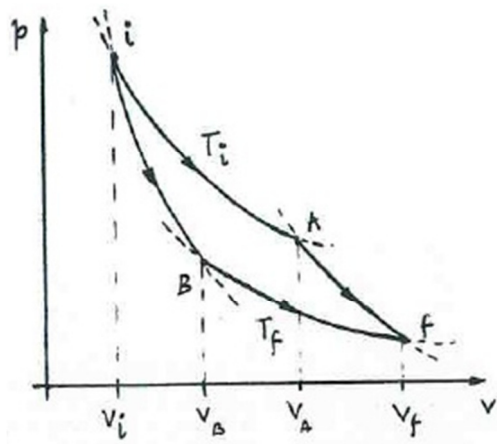
Já discutimos anteriormente que cada estado do sistema está associado uma



energia interna e , portanto, que a variação de energia entre dois estados não depende do processo. Dizemos que a energia interna E é função do estado, isto é, $E = E(p, V)$. O mesmo não vale para o trabalho realizado e o calor recebido durante o processo (compare W e Q para os processos 1 e 2 que ligam os mesmos estados i e f).

E a entropia? Se a entropia caracteriza a desordem do sistema em um determinado estado, independentemente de como o sistema "chegou lá", a entropia deve ser uma função do estado, assim como a energia interna. Como aceitar isso, se a variação de entropia é proporcional ao calor recebido e o calor recebido depende da "história" do sistema?

Vamos utilizar novamente o gás ideal monoatômico como exemplo, para mostrar que isso é possível. Vamos tomar dois estados do sistema, i e f , e vamos supor que podemos levar o sistema de i a f por dois caminhos diferentes, em que a quantidade de calor fornecida ao sistema é diferente para cada caso. E mostraremos que, apesar disso ($Q_A \neq Q_B$), a variação da entropia nos dois processos é a mesma.



caminho A { processo A – isotérmico
processo B – adiabático

caminho B { processo A – adiabático
processo B – isotérmico

A figura acima representa o caminho A constituído por uma transformação isotérmica (T constante), seguida por uma transformação adiabática (sem troca de calor) e o caminho B constituído por uma transformação adiabática, seguida por uma transformação isotérmica.

Cálculo da variação da entropia $\Delta S \equiv S_f - S_i$. A entropia do sistema não varia nos processos adiabáticos, pois nesses processos o sistema não recebe e nem cede calor, portanto $Q=0$ e $\Delta S_{i \rightarrow B} = \Delta S_{A \rightarrow f} = 0$. Nos processos isotérmicos, a energia interna não varia (a temperatura é constante), e portanto todo calor recebido é transformado em trabalho, isto é,

$$Q_{iA} = W_{iA} \quad \text{e} \quad Q_{Bf} = W_{Bf}$$

Podemos então utilizar os resultados da discussão na seção anterior (discussão que precede a equação (2)) e escrever

$$W_{iA} = nRT_i \ln \left(\frac{V_A}{V_i} \right)$$

E

$$W_{Bf} = nRT_f \ln \left(\frac{V_f}{V_B} \right)$$

Portanto, a variação de entropia no caminho A é:

$$\Delta S_A = (S_f - S_i)_{\text{pelo caminho A}} = \frac{Q_{iA}}{T_i} = nR \ln \left(\frac{V_A}{V_i} \right)$$

E a variação de entropia no caminho B é:

$$\Delta S_B = (S_f - S_i)_{\text{pelo caminho B}} = \frac{Q_{Bf}}{T_f} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_B} \right)$$

Queremos provar que $\Delta S_a = \Delta S_b$, portanto precisamos mostrar que $V_A/V_i = V_f/V_B$. Para isso, vamos utilizar as relações entre volume e temperatura nos processos adiabáticos. Da última seção, capítulo 3, temos

$$\begin{aligned} \text{Processo A} \rightarrow \text{f} \quad V_f T_f^{3/2} &= V_A T_A^{3/2} = V_A T_i^{3/2} \Rightarrow \frac{V_f}{V_A} = \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^{3/2} \\ \text{Processo i} \rightarrow \text{B} \quad V_i T_i^{3/2} &= V_B T_B^{3/2} = V_B T_f^{3/2} \Rightarrow \frac{V_B}{V_i} = \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

Comparando as duas relações obtidas, temos

$$\frac{V_f}{V_A} = \frac{V_B}{V_i} \quad \text{ou} \quad \frac{V_f}{V_B} = \frac{V_A}{V_i}$$

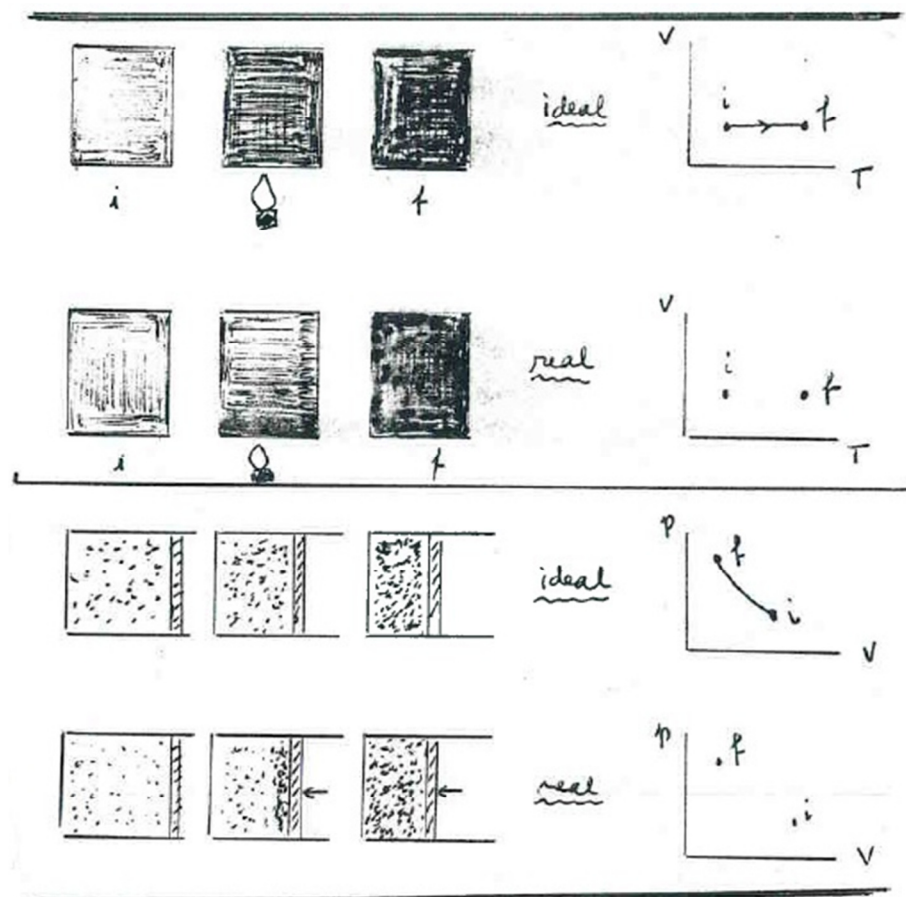
Como queríamos demonstrar.

Verificamos então que a diferença de entropia entre dois estados do gás ideal é a mesma, para dois caminhos diferentes, entre dois estados. Com um pouco mais de trabalho e com as ideias do cálculo infinitesimal pode-se provar que a diferença de entropia é a mesma para qualquer caminho entre os dois estados e portanto a entropia definida a partir da relação $\Delta S = \frac{Q}{T}$ é uma função característica do estado atual do sistema e não depende do seu passado.

4.3 – Variação de entropia nos processos reais e nos processos ideais

Processos ideais: Discutimos no capítulo 1 que a termodinâmica que estudamos se aplica a estados de equilíbrio, em que densidade e a temperatura são as mesmas em todas as partes do sistema. Essa propriedade simplifica muito o estudo, porque precisamos de um único número para a temperatura do sistema, em cada estágio do processo. Assim, estudamos processos em que o sistema vai de um estado a outro passando por estados de equilíbrio sucessivos, os quais representam uma curva contínua no diagrama V-T ou p-V (veja a figura adiante). Para esses processos idealizados, verificamos, usando o exemplo do gás ideal monoatômico, que a variação de entropia é dada por $\Delta S = \frac{Q}{T}$.

Processos reais: Nos processos reais, quando o calor flui para o sistema, por exemplo, a temperatura não pode ser a mesma em todos os pontos do sistema, durante o processo (veja a figura).



No entanto, podemos esperar, após o aquecimento, que o sistema atinja uma temperatura homogênea em todo o seu volume, isto é, atinja um estado de equilíbrio. Dessa maneira, o estado inicial e o estado final, no processo ideal e no processo real podem ser os mesmos. Sendo assim, se conhecemos a variação de entropia no processo ideal, conhecemos também a variação de entropia no processo real, isto é, $\Delta S_{i \rightarrow f}^{real} = \Delta S_{i \rightarrow f}^{ideal}$, embora a passagem de um estado a outro se dê de formas diferentes no processo real e no processo ideal. É exatamente por isso que o estudo de processos ideais tem significado – porque podemos utilizar os processos ideais para calcular o que ocorre nos processos reais.

Para finalizar, devemos dizer que nos processos reais, temos

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

Como entender isso? Vamos comparar:

Processo ideal $\Delta S_{i \rightarrow f}^{ideal} = \frac{Q_{ideal}}{T}$

Processo real $\Delta S_{i \rightarrow f}^{real} = \frac{Q_{real}}{T}$

E $\Delta S_{i \rightarrow f}^{real} = \Delta S_{i \rightarrow f}^{ideal}$

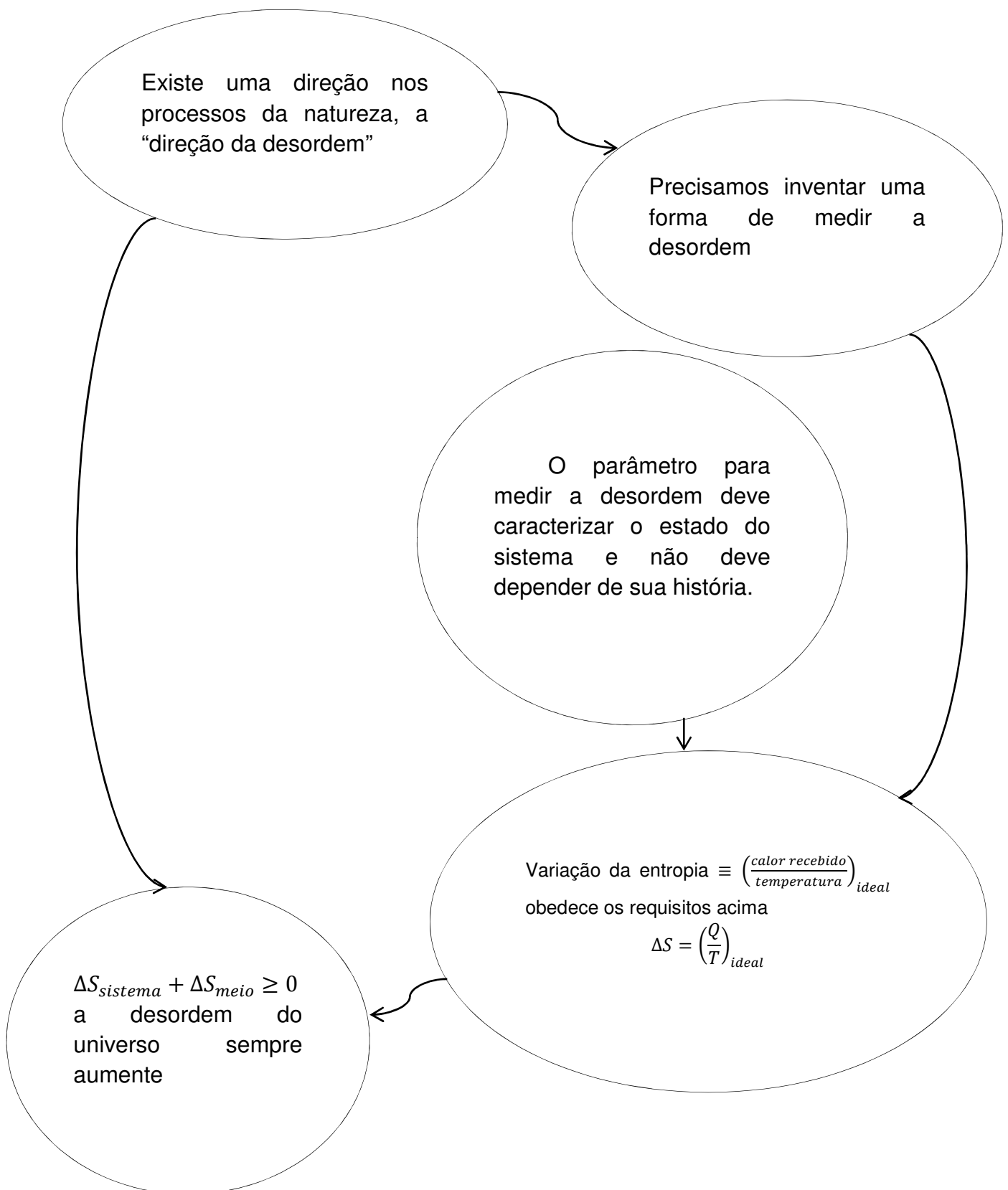
Como compatibilizar essas três relações? A explicação é que o calor absorvido não é o mesmo no processo real e no processo ideal.

Exercícios

1) Um cubo de gelo de 8,00 g está a -10°C e é lançado em uma garrafa térmica que contém 100 cm^3 de água a 20°C . Escreva equações para a variação da energia da água e a variação da energia do gelo. Obtenha a temperatura final de equilíbrio. Obtenha a variação da entropia do gelo, durante a fusão. Dados: capacidade térmica do gelo - $0,52\text{ cal/}^{\circ}\text{C}$, calor de fusão do gelo - 80 cal/g .

2) Considere um certo volume de gás ideal que é comprimido a temperatura constante até atingir metade de seu volume inicial. Escreva a equação para a variação de entropia do gás, utilizando a definição de variação de entropia para processos ideais. Verifique que você pode escrever a variação de entropia numa pequena expansão como $\Delta S = nR \frac{\Delta V}{V}$. Utilize o resultado do cálculo integral para a área sob a curva de $\frac{1}{V}$ para obter para a variação total de entropia $\Delta S = S_f - S_i = -nR \ln(2)$. Discuta porque a variação de entropia nesse caso é negativa para o sistema. O que podemos afirmar sobre a variação de entropia do meio que envolve o sistema (o gás ideal, no caso)?

Para concluir este capítulo, vale a pena resumir as ideias e conceitos que são muitos.



5. A energia livre diminui - essa é a direção nos processos de troca de energia em sistemas bioquímicos ou bioenergética

Vamos resumir o estudo que fizemos até aqui. Discutimos detalhadamente os dois princípios fundamentais da termodinâmica:

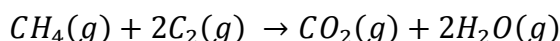
A ENERGIA DO UNIVERSO É CONSTANTE

A ENTROPIA DO UNIVERSO SEMPRE AUMENTA

Utilizando como sistema modelo, para entender melhor o funcionamento dessas leis, o gás ideal.

Como aplicar esses princípios no caso de sistema bioquímicos?

Em primeiro lugar, precisamos definir o sistema bioquímico de que vamos falar. Um dos interesses da bioquímica é analisar as relações químicas que ocorrem nos organismos vivos do ponto de vista das trocas de energia que ocorrem durante essas reações. Nesses casos, o sistema termodinâmico é o conjunto de átomos que participam da reação, por exemplo, na reação:



O sistema é composto dos átomos de C, H e O. O estado “inicial” do sistema é definido pela pressão, temperatura e número de moles iniciais:

$$p_i, T_i, n_i^{CH_4}, n_i^{O_2}, n_i^{CO_2}, n_i^{H_2O}$$

E o estado “final” pela pressão, temperatura e número de moles finais:

$$p_f, T_f, n_f^{CH_4}, n_f^{O_2}, n_f^{CO_2}, n_f^{H_2O}$$

Se na situação inicial temos só metano e oxigênio, $n_i^{CO_2} = n_i^{H_2O} = 0$, e se a situação final corresponde a de uma reação completa, então $n_f^{CH_4} = n_f^{O_2} = 0$.

Assim, no caso das reações químicas temos outras variáveis de estado, além da pressão e da temperatura, que são os números de moles dos vários compostos. Nos processos bioquímicos, muitas vezes p e T não variam, portanto $p_i = p_f$ e $T_i = T_f$.

Como utilizar os dois princípios fundamentais no estado dessas reações? Como prever ou explicar o sentido das reações?

A tabela abaixo exemplifica vários processos termodinâmicos espontâneos. A tabela mostra que não há uma regra, em termos da variação da energia, ou da entropia, para estabelecer a direção dos processos: há processos com variações positivas de E e S, outros com variações negativas de E e S e ainda outros processos em

que as variações tem sinais opostos. Além disso, a temperatura é um parâmetro essencial no desencadeamento de certos processos.

Processo	T	ΔE	ΔS
Gelo derrete	“grande”	+	+
Água quente esfria	“pequena”	-	-
Água congela	“pequena”	-	+
$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$	Qualquer	-	+
$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	“pequena”	-	-
$2O \rightarrow O_2$	“pequena”	-	-
Expansão livre e adiabática de um gás	Qualquer	0	+
Elástico esticado se encolhe	“grande”	+	+

Um exame mais cuidadoso da tabela mostra alguma regularidade, porém, como mostra a tabela seguinte:

	ΔE	ΔS
T grande	+	+
T pequena	-	-
T qualquer	-	+

A temperaturas altas ocorrem os processos com aumento de entropia do sistema, mesmo que a energia do sistema também aumente. À temperaturas baixas podem ocorrer processos com diminuição da entropia do sistema, se a energia do sistema diminui. Os processos em que a entropia do sistema aumenta e a energia diminui ocorrem a qualquer temperatura. Até aqui podemos fazer uma análise qualitativa dos processos espontâneos, a partir da tabela. Vamos mostrar a seguir que é possível definir uma função do estado do sistema que descreve essa “briga” entre energia e entropia, sob o comando da temperatura.

Exemplo: Verifique, para os processos a temperatura constante, que a tabela acima é coerente com o princípio fundamental de que a entropia do universo (sistema + meio) sempre aumenta. Suponha que toda a variação de energia do sistema se dê por troca de calor.

Solução: Temos então:

$$\begin{cases} \Delta E_{sist} > 0 \rightarrow \text{sistema ganha calor, } Q_{sist} = \Delta E_{sist} > 0 \\ \Delta E_{sist} < 0 \rightarrow \text{sistema perde calor, } Q_{sist} = \Delta E_{sist} < 0 \end{cases}$$

Escrevemos para a variação da entropia do universo:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{meio}$$

Se a variação de entropia do meio é:

$$\Delta S_{meio} = \frac{\text{calor recebido pelo meio}}{T} = \frac{Q_{meio}}{T} = -\frac{Q_{sist}}{T}$$

Podemos utilizar os dados da tabela anterior para escrever uma outra tabela:

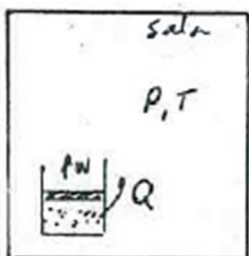
ΔE	T	$\Delta S_{meio} = -\frac{\Delta E_{sist}}{T}$	ΔS_{sist}	$\Delta S_{sist} + \Delta S_{meio}$
+	Grande	-, pequena	+	+
-	Pequena	+, grande	-	+
-	Qualquer	+	+	+

A temperaturas baixas a energia “manda”, e deve diminuir. A temperaturas altas, a entropia “manda”, e deve aumentar. Observe que tudo isso se refere agora ao sistema, e não ao universo todo.

5.1 – Energia Livre

Vamos então mostrar, a partir dos dois princípios fundamentais ($\Delta E_u = 0$, $\Delta S_u > 0$) que é possível definir uma função, associada ao estado do sistema, que descreve a briga energia – entropia sob o olhar da temperatura. Essa função, chamada energia livre, tem a propriedade de diminuir sempre, em qualquer processo a temperatura e pressão constantes.

Para entender como surge essa função, vamos considerar um sistema que troca calor e trabalho com o meio, a temperatura e pressão constantes (esse sistema poderia ser, por exemplo, uma mistura de gases que reagem dentro de um recipiente com êmbolo. Na reação há emissão de calor e expansão do sistema).



Os dois princípios dizem que:

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{meio}} = 0 \quad (1)$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{meio}} \geq 0 \quad (2)$$

Queremos utilizar essas duas relações para o sistema + meio para obter uma relação apenas para o sistema. Vamos considerar que:

- A variação de energia do sistema é:

$$\Delta E_{\text{sist}} = Q_{\text{sist}} - p\Delta V_{\text{sist}} \quad (3)$$

- A variação de energia do meio é:

$$\Delta E_{\text{meio}} = Q_{\text{meio}} - p\Delta V_{\text{meio}} \quad (4)$$

- A variação do volume do meio é igual à variação do volume do sistema, em módulo, isto é:

$$\Delta V_{\text{meio}} = -\Delta V_{\text{sist}} \quad (5)$$

Utilizando as relações (3), (4) e (5) em (1), obtemos que o calor recebido pelo meio é igual ao calor perdido pelo sistema, isto é:

$$Q_{\text{meio}} = -Q_{\text{sist}} = -(\Delta E_{\text{sist}} + p\Delta V_{\text{sist}}) \quad (6)$$

Onde a segunda igualdade vem da relação (3). Para a variação de entropia do meio, podemos escrever:

$$\Delta S_{\text{meio}} \geq \frac{Q_{\text{meio}}}{T}$$

(veja o capítulo anterior). Utilizando a relação (6) obtemos:

$$\Delta S_{\text{meio}} \geq -\frac{\Delta E_{\text{sist}} + p\Delta V_{\text{sist}}}{T}$$

Substituindo essa última relação em (2), temos:

$$\Delta S_{sist} + \Delta S_{meio} \geq \Delta S_{sist} - \frac{\Delta E_{sist} + p\Delta V_{sist}}{T} \geq 0$$

Podemos multiplicar a segunda desigualdade por (-T) e mudar a ordem dos termos para obter:

$$\Delta E_{sist} - T\Delta S_{sist} + p\Delta V_{sist} \geq 0 \quad (7)$$

A partir dos dois princípios para o universo escrevemos uma relação que envolve apenas as variáveis do sistema, para um processo a T e p constantes. Observe que a briga entropia – energia está presente: como a soma dos termos deve diminuir, ou diminui a energia, ou aumenta a entropia, e o coeficiente do segundo termo diz que a baixas temperaturas é a variação de entropia que sobressai.

Vamos agora definir uma função que chamaremos de energia livre do sistema e que é dada por:

$$G \equiv E - TS + pV$$

Em um processo a pressão e temperatura constantes, a variação da função G é dada por:

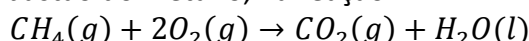
$$\Delta G = G_f - G_i = (E_f - TS_f + pV_f) - (E_i - TS_i + pV_i) = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V \quad (8)$$

Comparando com a expressão (7) acima, verificamos que, em todo processo a T e p constantes, devemos ter:

$$\Delta G_{sist} \leq 0 \quad (T, p - \text{constantes}) \quad (9)$$

Assim, a função energia livre deve diminuir sempre, nos processos a T e p constantes. É essa função, a energia livre, que é examinada nos processos bioquímicos de troca de energia.

Exemplo 1: Na combustão do metano, na reação



A temperatura e pressão ambientes (p = 10atm e T = 25°C) há liberação de calor (o sistema perde 890,36 kJ de calor) e diminuição de entropia ($\Delta S = -242,67 \text{ J/K}$). Verifique, analisando a variação de energia livre, se esse é um processo “permitido pela direção da natureza”.

Solução: A variação da energia livre nesse processo é;

$$\Delta E = Q - p\Delta V$$

Portanto $Q = \Delta E + p\Delta V$ e

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V = Q - TS$$

Mas Q = 890,36 kJ e $\Delta S = -242,67 \text{ J/K}$. A temperatura de T = (25 + 273,15)K = 298,15 K, obtemos

$$\Delta G = -890,36 \text{ kJ} + 72,35 \text{ kJ} = -818,01 \text{ kJ}$$

A variação de energia livre é negativa, portanto o processo é “permitido”, segundo nossa teoria.

5.2 – Energia livre do Gás ideal

Vamos obter uma expressão para a energia livre do gás ideal em função de sua temperatura e pressão. Para isso, vamos considerar um gás ideal em um processo idealizado, a temperatura constante, mas com a pressão variando.

Da definição de energia livre:

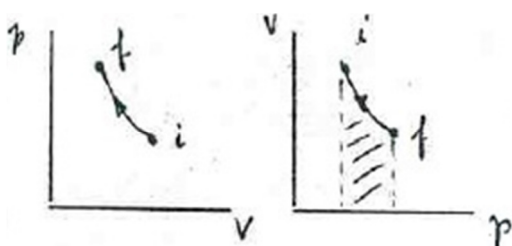
$$G = E - TS + pV$$

Uma pequena variação em que apenas T fica constante é

$$\Delta G_T = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V + V\Delta p = \underbrace{Q - p\Delta V}_{\Delta E} - \underbrace{T\Delta S}_{=Q} + p\Delta V + V\Delta p$$

Portanto,

$$\Delta G_{T_{cte}} = V\Delta p \quad (10)$$



Para obter a variação total de energia livre no processo $i \rightarrow f$ é preciso calcular a área abaixo da curva no segundo diagrama acima (V-p). Para isso, precisamos escrever o volume em função da pressão. Da equação de estado para o gás ideal $V = \frac{nRT}{p}$.

Substituindo em (10), temos:

$$\Delta G(T_{cte}) = \frac{nRT}{p} \Delta p$$

E

$$G_f - G_i = nRT \underbrace{\left(\text{área sob a curva } \frac{1}{p} \right)}_{=\ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)} = nRT \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$

Reescrevemos a última equação,

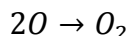
$$G_f(T, p_f) = G_i(T, p_i) + nRT \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$

Fazendo $p_i = 1\text{atm}$ e $p_f = p$ (qualquer), temos para a energia livre do gás ideal:

$$G(T, p) = G(T, 1\text{atm}) + nRT \ln(p) \quad (11)$$

5.3 – Variação da energia livre numa reação

A variação da energia livre nas reações bioquímicas é geralmente descrita em função das concentrações dos reagentes. Para entender porque, vamos considerar uma reação simples entre dois gases que, para nosso propósito, vamos considerar ideais. Vamos considerar a reação:



A pressão e temperatura constantes. Durante a reação temos uma mistura de O e O₂, mas a medida que o O₂ se forma, a concentração X₁ de O diminui e a sua pressão parcial p₁ também diminui. Ao mesmo tempo, a concentração X₂ de O₂ e a pressão parcial p₂ de O₂ aumentam. Vamos considerar um determinado estado do sistema com concentrações X₁ e X₂, como na figura abaixo:



$$\begin{cases} p_1 V = n_1 RT \\ p_2 V = n_2 RT \end{cases} \quad \underline{pV = (n_1 + n_2)RT}$$

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1}{n} = X_1$$

$$\frac{p_2}{p} = \frac{n_2}{n} = X_2$$

$$\text{para } p = 1 \text{ atm}, \begin{cases} p_1 = X_1 \\ p_2 = X_2 \end{cases}$$

$$p_1 + p_2 = p = 1 \text{ atm}$$

A energia livre de 2 moles de O à pressão p₁ e temperatura T é, segundo a equação (11):

$$G_1(T, p_1) = G_1(T, 1 \text{ atm}) + 2RT \ln(p_1)$$

E a energia livre de 1 mol de O₂ a pressão p₂ e temperatura T é:

$$G_2(T, p_2) = G_2(T, 1 \text{ atm}) + RT \ln(p_2)$$

Se a pressão total da mistura é p = 1 atm, podemos substituir p₁ = X₁ e p₂ = X₂, conforme a figura acima.

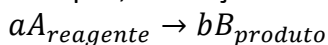
A cada mol de O₂ que “surge”, “desaparecem” 2 moles de O e portanto há uma variação de energia livre de

$$G_2(T, p_2) - G_1(T, p_1) = G_2(T, 1 \text{ atm}) - G_1(T, 1 \text{ atm}) + RT \ln(X_2) - 2RT \ln(X_1)$$

Quando o sistema atinge o equilíbrio com X₁ = X₁^{eq} e X₂ = X₂^{eq}, a energia livre do sistema cessa de diminuir (cessam o fluxo de calor, a expansão, a reação em si), portanto:

$$\underbrace{G_2(T, 1 \text{ atm})}_{\substack{\text{energia livre} \\ \text{de 1 mol de } O_2 \\ \text{a } T \text{ e } 1 \text{ atm}}} - \underbrace{G_1(T, 1 \text{ atm})}_{\substack{\text{energia livre} \\ \text{de 2 moles de} \\ O \text{ a } T \text{ e} \\ 1 \text{ atm}}} = -RT \ln \left(\frac{X_2^{eq}}{(X_1^{eq})^2} \right)$$

Assim, se na situação inicial temos 2 moles de O a temperatura T e p = 1atm, e na situação final temos 1 mol de O₂ às mesmas temperatura e pressão, a variação de energia livre do sistema pode ser obtida a partir das concentrações de equilíbrio após a reação. Em qual, na reação



Onde a $\equiv$ nº de moles do reagente A e b $\equiv$ nº de moles do produto B, a variação de energia livre do sistema é:

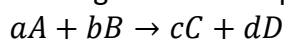
$$\Delta G_{aA \rightarrow bB} = -RT \ln [K_{eq}]$$

Onde a constante de equilíbrio é definida por:

$$K_{eq} = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

Verifique que é isso que ocorre no exemplo discutido acima.

O objetivo da discussão desse exemplo “simples” foi dar alguma justificativa para a expressão da variação da energia livre em reações mais comuns. Para reações com mais reagentes e mais produtos:



Temos

$$\Delta G_{A,B \rightarrow C,D} = -RT \ln (K_{eq})$$

Com

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

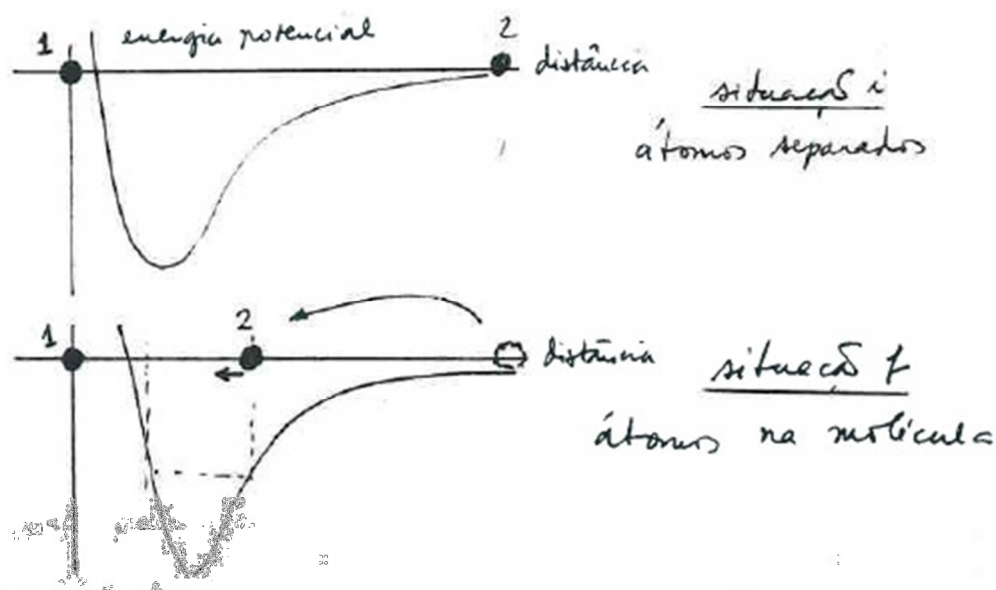
Esse será um resultado importante no estudo das reações bioquímicas.

Exercício: A variação da energia livre na reação discutida acima $2O \rightarrow O_2$, é de -460,20 KJ/mol. Obtenha a razão das concentrações $\frac{[O]}{[O_2]}$. Você acha o número obtido razoável?

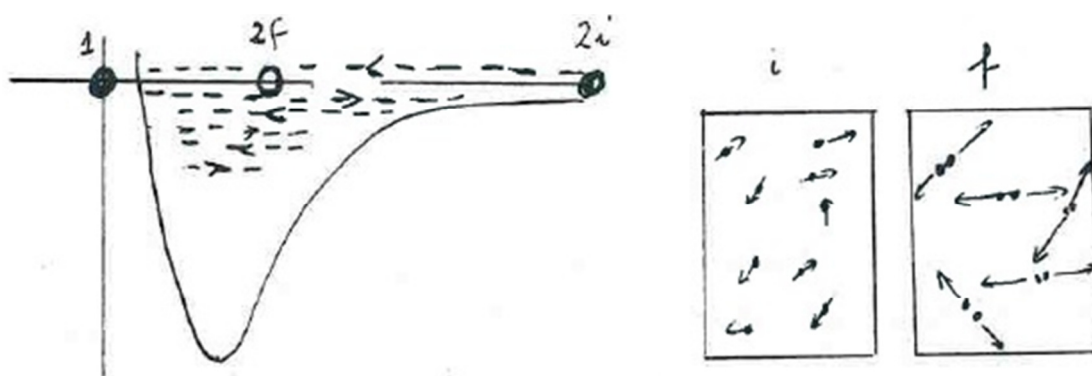
5.4 – Porque energia livre?

Quando estudamos os processos de variação de energia livre nos gases, verificamos que, ao fornecer calor para um sistema, parte desse calor podia se transformar em trabalho, através da expansão do gás.

O calor liberado numa reação de um sistema também pode ser utilizada para realizar trabalho: trabalho químico sobre outro sistema. Vamos novamente utilizar a reação $2O \rightarrow O_2$ para exemplificar. As duas figuras abaixo representam a energia potencial de dois átomos de oxigênio.



Como se dá a transição da situação i para a situação f? o átomo 2 da situação i acelera na direção do átomo 1, ganha velocidade, se aproxima, depois se afasta, oscila e forma uma molécula com grande energia cinética de oscilação. Ao ganhar energia cinética, aumenta a temperatura do sistema.



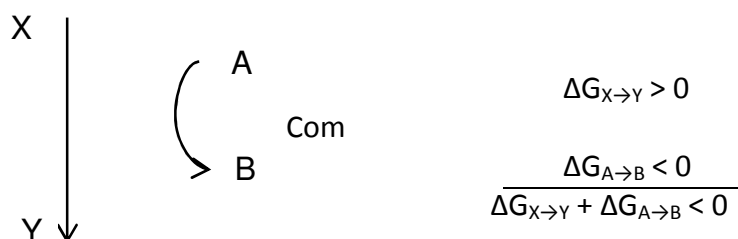
O aumento do movimento dos átomos e moléculas se propaga para o meio: é a emissão de calor. O que acontece se no recipiente houver outros tipos de moléculas? O grande movimento dos átomos de O provoca o movimento dos átomos dessas moléculas, podendo romper as ligações dessas moléculas. Pode, portanto, provocar reações em que a energia potencial das moléculas dos

produtos é maior do que a energia potencial das moléculas reagentes. Dizemos que o sistema composto dos átomos de oxigênio realizou trabalho químico sobre o outro sistema, composto dos outros tipos de molécula. Dessa forma, parte do calor se transforma em acréscimo de energia potencial, parte em acréscimo de energia cinética das moléculas do segundo sistema (da mesma forma que parte do calor absorvido pelo gás puro pode se transformar em trabalho de expansão, parte em acréscimo de sua energia interna, como vimos no capítulo 3). A parte do calor que se transforma em trabalho químico, isto é, a parte que se transformou em acréscimo de energia potencial das moléculas do outro sistema é a energia livre (livre para fazer trabalho químico). Podemos verificar isso formalmente escrevendo a variação da energia livre:

$$\Delta G_{T,p} = \underbrace{\Delta E}_{Q - p\Delta V - W_{químico}} - T\Delta S + p\Delta V = Q - p\Delta V - W_{químico} - T\Delta S + p\Delta V$$

$$\Delta G_{T,p} = -W_{químico}$$

O estudo dos processos de troca de energia nos sistemas vivos mostra que esse tipo de situação que descrevemos é muito comum nas reações químicas dos organismos. Reações simultâneas, acopladas, em que a liberação de energia livre em um sistema acompanha o aumento de energia livre de outro ocorrem com frequência nos processos bioquímicos. Representamos essas reações da seguinte forma:



O capítulo 1º do livro de Okumo, Caldas, e Chom discute em mais detalhe alguns desses processos.

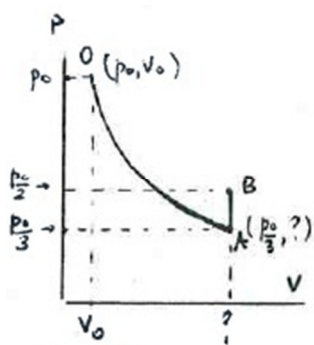
Nota sobre a entropia

Entender a entropia como desordem é uma das formas de compreender entropia e que se aplica a certo tipo de situação que chamamos de equilíbrio – em que não há fluxo de calor, nem de matéria. Quando água fria e água quente são colocadas em contato, elas tendem para a mesma temperatura, isto é, para o equilíbrio, pois o fluxo de calor cessará. Em processos que levam ao equilíbrio, como este, identificamos o aumento da entropia do todo (água quente + água fria) com o aumento da desordem do todo (temos menos informação sobre moléculas de água, após a mistura).

No entanto, há outros processos da natureza em que não observamos uma tendência para o equilíbrio: nos processos da vida não há um igualamento de temperatura, nem tampouco uma homogeneidade, um desaparecimento das estruturas ordenadas. Mesmo assim, para estudar estes processos aplica-se o conceito de entropia e acredita-se (a teoria física) que a entropia do universo cresça durante os mesmos. Mas se o aumento da entropia pode estar associado ao surgimento de estruturas ordenadas, como no caso da vida, a interpretação da entropia como medida da desordem não serve sempre.

Em resumo, entropia pode ser entendida como medida de desordem nos processos que levam ao equilíbrio. Para outros processos, longe do equilíbrio, a entropia deverá ter outra interpretação. A teoria física dos processos longe do equilíbrio é um tema de estudos muito atual e ainda muito pouco divulgada. Um texto interessante, escrito por um dos estudiosos da área que mais contribuíram, mas dirigido para os não especialistas é:

Exercícios



1 – Um mol de gás ideal monoatômico passa pelas seguintes transformações (representadas na figura): uma expansão a temperatura constante (OA) a partir de um estado inicial definido por (T_0, p_0, V_0) até atingir a pressão $p_0/3$; uma transformação a volume constante (AB) até atingir a pressão $p_0/2$. Obtenha o volume em A e a temperatura em B

2 – Uma gás ideal, a temperatura ambiente, contido em um cilindro, é rapidamente comprimido (de tal maneira que não há tempo para troca de calor). Fixa-se o seu volume, após a compressão, e espera-se que atinja novamente a temperatura ambiente. a) Represente as duas etapas do processo em um diagrama $p - V$. b) Como se deu a variação de energia em cada uma das duas etapas? Por absorção/emissão de calor? Realização de trabalho? Ambos? c) Utilize o módulo mecânico para o gás ideal para discutir o que ocorreu com as moléculas de gás em cada etapa.

3 – Um bloco de massa m cai de uma altura H dentro de um tanque de água termicamente isolado. Ao cair na água o bloco perde velocidade rapidamente, enquanto a água esquenta. Qual é a variação de energia da água? Se a massa da água é M e sua capacidade térmica é C , de quanto varia sua temperatura?

4 – Mostre que o trabalho realizado pelo gás ideal no problema 1 é $W = RT_0 \ln 3$. (Lembre-se de que como a pressão varia, o trabalho realizado depende da área abaixo da curva no diagrama $p - V$. Explique porque).

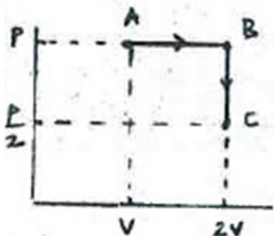
5 – a) Descreva como varia a energia do gás ideal monoatômico do problema 1 nos dois processos. Preencha a tabela abaixo

	ΔE	Q	W
OA			
AB			

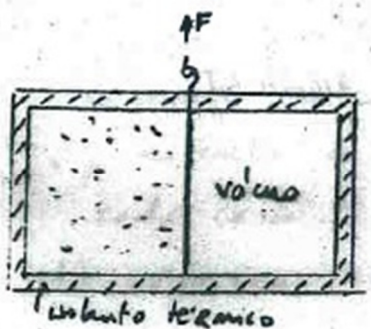
com os sinais + ou – (calor absorvido +, calor emitido –, energia aumenta +, etc). c) Utilize o preenchimento da tabela e o problema anterior para calcular Q_{OA} . d) Utilize a tabela e a expressão para a energia internado gás ideal para obter Q_{AB} .

6 – Numa compressão adiabática (sem troca de calor) um gás ideal monoatômico é reduzido a $1/8$ de seu volume inicial V_0 . De quanto varia a pressão com relação à pressão inicial p_0 ?

7 – Um mol de gás ideal monoatômico passa pelas transformações representadas na figura. a) Analise os dois processos A-B e B-C em termos das formas e quantidades de troca de energia. b) Descreva como se poderia produzir esse processo experimentalmente. c) Dado que o calor específico por mol a pressão constante é c_p e o calor específico a volume constante é c_v , obtenha a variação total de entropia do gás no processo A-B-C. d) Explique, a nível molecular porque a variação total de entropia do gás é positiva. e) Verifique que o calor total Q_{TOTAL} recebido pelo gás é pV . Você poderia usar a expressão $\Delta S = \frac{Q_{TOTAL}}{T}$ para calcular a variação de entropia do gás? Por que?



8 – Considere a expansão livre e adiabática de um gás ideal, conforme a figura.

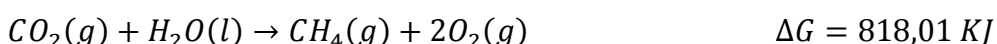
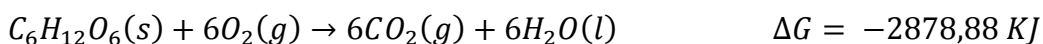


Represente num diagrama p - V o estado inicial e o estado final do gás. Verifique que a energia do gás permanece constante e explique. A entropia do gás muda? Utilizando um processo ideal entre o estado inicial e o estado final do gás, calcule a variação da entropia.

9 – Considere certa quantidade de vapor dentro de um cilindro com êmbolo móvel. Analise a variação de energia livre do vapor – água durante a fusão.

10 – Considere a compressão de um gás ideal a temperatura constante. Verifique que a variação da energia livre é positiva. Como é possível? Não há contradição com o princípio da natureza de que a energia livre deve diminuir em qualquer processo?

11 – É possível a ocorrência simultânea das reações:



Outros exercícios

1 – Considere as transformações de energia de um gás ideal em dois processos: num aquecimento a volume constante e numa expansão a temperatura constante.

- Discuta como varia a energia do gás e quais as formas em que trocou energia com o meio, em cada caso.
- Discuta o que ocorre em cada processo a nível molecular.
- Discuta a variação de entropia em cada caso.

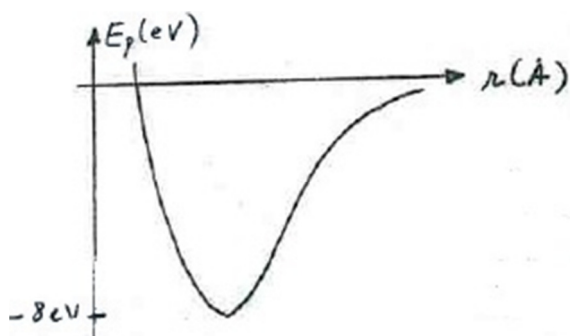
2 – Considere as transformações de energia de um gás ideal em dois processos: numa expansão adiabática e numa expansão a pressão constante.

- Discuta como varia a energia do gás e quais as formas em que trocou energia com o meio, em cada caso.
- Discuta o que ocorre em cada processo, a nível molecular.
- Discuta a variação de entropia em cada caso.
- Explique porque a fórmula $Q = mc\Delta t$

3 – Considere um mol de gás ideal monoatômico que recebe 240J de calor durante uma expansão isotérmica a 300K de temperatura.

- Qual a variação de energia do gás e qual o trabalho realizado por ele?
- Qual a variação de entropia do gás?
- Explique suas respostas dos itens a) e b) em termos do movimento das moléculas.

4 – O gráfico representa a energia potencial de dois átomos de oxigênio.



Considere um recipiente contendo um mol de átomos de oxigênio livres que posteriormente se transforma em um gás de moléculas de O_2 . Represente no gráfico a) as posições e a energia total de dois átomos de O livres, isto é, antes da formação da molécula e b) as posições de dois átomos numa molécula de O_2 cuja

energia cinética máxima é 3eV. c) Supondo constante o volume do recipiente que contém o gás, o que podemos afirmar sobre a variação de pressão e temperatura? d) O que podemos afirmar sobre a variação de energia e de entropia do meio no qual está o recipiente com gás?