

### Expansão adiabática de um gás ideal

Em um processo adiabático reversível,  $Q = 0$ , mas a temperatura não permanece constante. Para podermos calcular o trabalho neste processo, é preciso conhecer  $P = P(V)$ , levando em conta a contribuição da variação de  $T$ . Supomos que o sistema sofre uma pequena variação no seu volume,  $dV$ . Pela primeira lei

$$dU = dQ - PdV \rightarrow Nc_v dT = 0 - PdV \rightarrow NdT = -\frac{P}{c_v} dV.$$

Como queremos uma relação entre  $P$  e  $V$ , eliminamos  $dT$ . Usando<sup>63</sup>  $PV = NRT$ :

$$PdV + VdP = NRdT \rightarrow NdT = \frac{PdV + VdP}{R}$$

Igualando:

$$-\frac{P}{c_v} dV = \frac{PdV + VdP}{R}$$

Ou seja:

$$-\frac{R}{c_v} PdV = PdV + VdP$$

Dividindo por  $PV$ :

$$\frac{dP}{P} + \underbrace{\left(1 + \frac{R}{c_v}\right)}_{c_p/c_v} \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

onde definimos

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{f}. \quad (50)$$

Integrando:

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{CTE} \rightarrow \boxed{PV^\gamma = \text{CTE}}. \quad (51)$$

Alternativamente, eliminando  $P$ :

$$\frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{CTE} \rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{CTE}.$$

E, analogamente, eliminando  $V$ ,  $P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{CTE}$ .

Como  $c_p > c_v$ ,  $\gamma > 1$ , num diagrama  $PV$ , uma adiabática decai mais rapidamente que uma isotérmica.

Um exemplo de processo adiabático é o aquecimento do ar que se encontra à frente, e portanto comprimido, de um meteoro que se desloca na atmosfera terrestre.

<sup>63</sup>Notem que estamos considerando aqui que a quantidade de gás não muda,  $N$  é constante.

<sup>64</sup>Outra maneira de calcular o trabalho é utilizando a primeira lei:

$$W = -\Delta U = -Nc_v \Delta T = -Nc_v \frac{\Delta(PV)}{R}$$

e usamos que

$$\frac{1}{1-\gamma} = -\frac{c_v}{R}.$$

### Trabalho numa expansão adiabática

Usando que, neste processo,  $P = CV^{-\gamma}$ , o trabalho é

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_i}^{V_f} PdV = C \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV = C \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \Big|_{V_i}^{V_f} \\ &= \frac{C}{1-\gamma} \left( V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma} \right). \end{aligned}$$

Esta expressão intermediária é útil, por exemplo, quando um dos volumes é infinito. Para determinar a constante  $C$  utilizamos o fato que  $C = P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$ . Então<sup>64</sup>:

$$\boxed{W = \frac{1}{1-\gamma} (P_f V_f - P_i V_i)} \quad (52)$$

Notem que no caso de uma expansão,  $P_f V_f < P_i V_i$  (pois  $T_f < T_i$  numa expansão adiabática). Como  $\gamma > 1$ ,  $W > 0$ .

**Exemplo 26:** Considere 1 mol de  $O_2$  que se expande adiabaticamente de 12 l (a 310 K) até 19 l. Qual a  $T_f$ ?

Como é um gás diatômico,  $f = 5$ . Assim:

$$\gamma = \frac{\frac{5}{2}R + R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.4$$

E

$$T_f = \frac{T_i V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}} = \frac{310 \times 12^{0.4}}{19^{0.4}} \simeq 258 \text{ K}$$

Notem que  $\Delta U \sim \Delta T$ , ou seja, diminui a energia interna, que é gasta no trabalho feito para expandir o sistema.

**Exemplo 27:** Um gás ideal experimenta uma compressão adiabática de  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $10^6 \text{ l}$ ,  $T = 0^\circ \text{C}$  para  $P = 10^5 \text{ atm}$ ,  $10^3 \text{ l}$ . Quantos átomos tem cada molécula do gás e qual a temperatura final?

O gás é monoatômico pois como  $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$ ,

$$1 \times 10^{6\gamma} = 10^5 \times 10^{3\gamma} \rightarrow 6\gamma = 5 + 3\gamma \rightarrow \gamma = 5/3$$

e

$$\frac{5}{3} = 1 + \frac{2}{f} \rightarrow f = 3.$$

Para a temperatura final:

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1} \rightarrow T_f = 27300 \text{ K}.$$

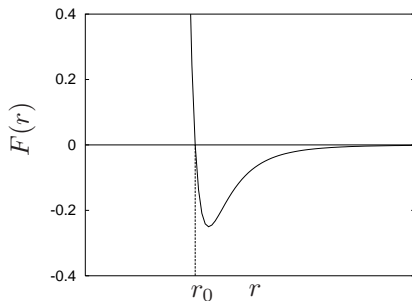
## Expansão livre

A expansão livre é um processo adiabático irreversível em que não há trabalho e não valem, portanto, as equações acima. Também, a expansão não é um processo quasi-estático, e não podemos representá-la num diagrama  $PV$  (os estados intermediários não são de equilíbrio e a pressão não está definida). Porém, os estados inicial e final são de equilíbrio.

Como não há nem calor nem trabalho envolvidos,  $Q = W = 0$ , pela primeira lei,  $\Delta U = 0$ , ou seja, a energia permanece constante neste processo. Como num gás ideal a energia é função somente da temperatura, temos também que  $T_f = T_i$  (e, portanto,  $P_i V_i = P_f V_f$ ). Em gases não ideais, onde existem forças entre as moléculas (e termos potenciais na energia), a temperatura pode aumentar ou diminuir neste processo.

## Gases reais: a equação de van der Waals

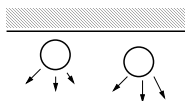
Até aqui desprezamos as interações entre as moléculas, mas num gás real precisamos levá-las em conta. A força<sup>65</sup> típica entre duas moléculas separadas por uma distância  $r$  (seus centros) é do tipo:



onde para  $r < r_0$  ( $\sim 4\text{\AA}$ ) a força é **fortemente repulsiva** ( $F > 0$ ), isto é, cresce tanto que podemos representá-la como uma parede rígida em  $r = r_0$  (esferas rígidas). Para  $r > r_0$  a força é **atrativa** ( $F < 0$ ), mas decai rapidamente.

Em uma primeira aproximação, podemos incluir estes dois efeitos na equação dos gases ideais (Maxwell, 1873):

- **tamanho finito das moléculas:**  $V \rightarrow V - b$ , onde  $b$  é um valor característico do gás
- **interação atrativa:** uma molécula no interior do gás é atraída por outras moléculas. Como estas, em média, estão distribuídas isotropicamente ao redor dela, estas forças se compensam. Mas não para as que estão próximas à parede.



Logo, a força de atração diminui a pressão exercida sobre a parede.

O número de moléculas que se chocam com a parede é proporcional à densidade  $\rho$  do gás. Cada uma destas moléculas é atraída por várias outras, cujo número também é proporcional a  $\rho$  (logo, a força de atração também é proporcional a  $\rho$ ). Então, a diminuição na pressão é proporcional a  $\rho^2$ :

$$\Delta P = -\frac{a}{V^2}$$

onde  $a > 0$  e é uma característica do gás. Então, partindo da equação dos gases ideais (para 1 mol):

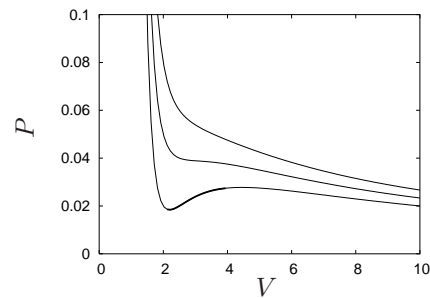
$$P = \frac{RT}{V} \rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

ou

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (53)$$

Esta é a equação de estado de van der Waals.

Na figura abaixo mostramos 3 isotermas, abaixo, acima e em  $T_c$ . Para altas temperaturas, as isotermas obtidas são iguais às obtidas com o gás ideal. Mas abaixo da temperatura crítica, uma região não física se desenvolve (curva em negrito), onde a pressão aumenta enquanto o volume também aumenta. Abaixo de  $T_c$  temos uma transição de fase: o volume dá um salto, logo a densidade também o faz.



## Exemplo 28:

Seja um gás cuja equação de estado seja  $P(V - b) = nRT$  (gás de Tonks). Calcule o trabalho na expansão isotérmica.

O trabalho isotérmico:

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V - b} = nRT \int_{V_i - b}^{V_f - b} \frac{du}{u} = nRT \ln \frac{V_f - b}{V_i - b}$$

<sup>65</sup>“Forças de van der Waals”, causadas por flutuações na distribuição de carga dos átomos.