Física do Calor

José Henrique Vuolo

Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Física do Calor - 430 0159 (Termodinâmica)

José Henrique Vuolo - Instituto de Física - USP - Julho de 2012

Índice: pag.

Termodinâmica. Exemplos de processos envolvendo calor. ____ 1.
Pequeno resumo histórico da Termodinâmica. ____ 5.
Natureza do calor. Caloria. ____ 6.
Grandezas macroscópicas e microscópicas. Grandezas extensivas e intensivas. ____ 7.
Sistema Internacional de Unidades (SI). ____ 8.
Conceitos preliminares (Densidade, Pressão, Potência, Mol, Algarismos Significativos,...). ____ 9.
Algumas Unidades e Constantes Físicas. ____ 12.
Mecanismos de transferência de calor (Contacto térmico). ____ 13.
Conceito de temperatura. ____ 14.
Ponto triplo da água. Definição operacional de temperatura. ____ 15.
Grandeza termométrica. Termômetros (Hg, álcool, platina, termopar). ____ 18.
Graus Celsius, Fahrenheit, Escala Kelvin. ____ 20.
Dilatação térmica linear, superficial e volumétrica. Dilatação da água. ____ 23.
Mudança de estado. Calor de transformação. ____ 27.
Capacidade calorífica. Calor específico. Exemplos. ____ 30.
Condução de calor. Equação de condução de calor. ____ 34.
Radiação. Garrafa térmica. ____ 36.
Pequena história da lei dos gases. Gas ideal. Exemplos. ____ 38.
Pressão parcial de um gas. Pressão de vapor. ____ 41.
Transformações no diagrama $p \times V$. Trabalho realizado por um gas. ____ 43.
Função de estado. 1a Lei da Termodinâmica. Equivalente mecânico do calor. ____ 48.
Processos adiabáticos. Exemplos. ____ 53.
Teoria cinética dos gases. ____ 55.
Pressão cinética. Energia cinética translacional. ____ 58.
Caminho livre médio. ____ 60.
Distribuição de velocidades de Maxwell. ____ 63.
Velocidade média, quadrática média e mais provável. ____ 65.
Calores específicos molares a volume e pressão constantes. ____ 66.
Dedução de $pV^\gamma =$ constante para processo adiabático. Medição de γ. ____ 67.
Graus de liberdade de um sistema atômico. Princípio de equipartição da energia. ____ 70.
Energia interna de sistema com f graus de liberdade. ____ 71.
Entropia. 2a Lei da Termodinâmica. Exemplos. ____ 72.
Enunciados de Clausius e Kelvin-Planck. Moto-contínuos. ____ 74.
Eficiência máxima de um motor térmico. Processos reversíveis e irreversíveis. ____ 76.
Entropia de um gas ideal. ____ 81.
Exemplos de motores térmicos. ____ 82.
Ciclo de Carnot. Variação da entropia no motor de Carnot. ____ 87.
Refrigerador. Coeficiente de desempenho. Bomba de calor. ____ 90.
Entropia e degradação da energia. Energia disponível. ____ 94.
Definição de Boltzmann para a entropia. Entropia e desordem. ____ 98.

Física do Calor - 4300159 (Termodinâmica)

José Henrique Vuolo - Instituto de Física - USP - Julho de 2012

Termodinâmica é a ciência na qual são estudados os processos envolvendo **CALOR** tais como

- produzir trabalho mecânico ou energia a partir de calor
- transporte de calor entre diferentes corpos
- converter diferentes formas de energia em calor

A seguir são apresentados alguns exemplos de importantes fenômenos envolvendo **calor.**

Exemplos de processos importantes envolvendo calor

Reações químicas e Energia química

Uma forma de energia frequentemente envolvida em processos termodinâmicos é a **energia química:**

É a energia armazenada nas ligações químicas efetivadas pelos elétrons de valência.
Pode ser liberada ou absorvida nas reações químicas

Exemplo de reação química: Combustão completa do álcool etílico

$$C_2H_6O \;+\; 3\,O_2 \;\Longrightarrow\; 2\,CO_2 \;+\; 3\,H_2O \;+\; \textbf{Calor}\;(Q)$$

Parte da **energia química** armazenada no combustível é liberada na forma de **CALOR.**

Há pelo menos 500 000 anos, a humanidade tem usado o calor da combustão para aquecimento, cozer alimentos, iluminação e outros fins. Atualmente o calor da combustão é extensivamente usado para aquecimento, cozer alimentos, processos industriais e diversos tipos de motores térmicos.

Fotossíntese: é um importante exemplo de reação química com armazenamento de energia química

Exemplo de fotossíntese: $6\,CO_2 \;+\; 6\,H_2O \;+\; \textbf{LUZ} \Longrightarrow\; C_6H_{12}O_6 \;+\; 6O_2$

Neste exemplo, a energia da luz é armazenada no carbohidrato $C_6H_{12}O_6$.

Todos os biocombustíveis e todos os combustíveis fósseis armazenam energia química que se origina na radiação solar por meio da fotossíntese.

Biocombustíveis $\Longrightarrow$ madeiras, álcoois, carvão e óleos vegetais, etc.

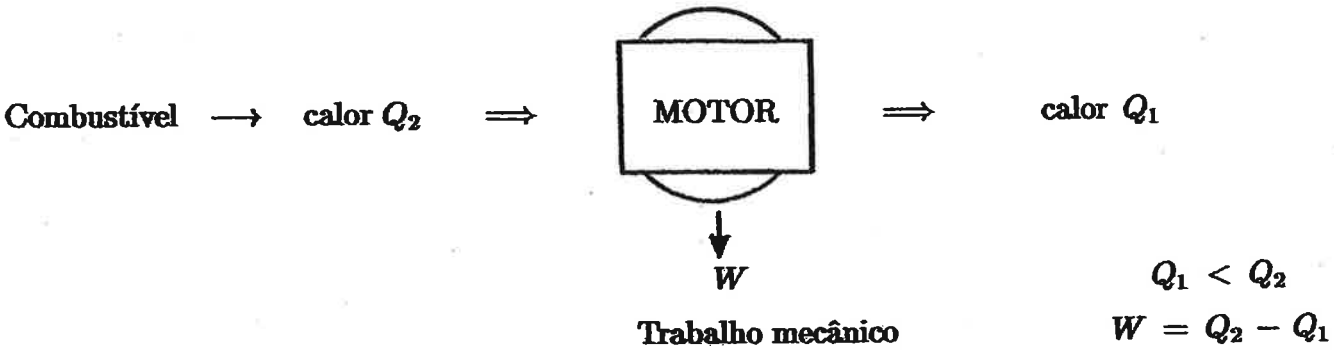
Combustíveis fósseis $\Longrightarrow$ petróleo, gas natural, carvão fóssil, etc.

Os vegetais (plantas, algas, fitoplâncton, etc.) armazenam energia química que é utilizada pelos organismos vivos vegetarianos. Essa energia vem da radiação solar por meio da fotossíntese.

Os próprios organismos vivos não vegetarianos aproveitam a energia química armazenada nos organismos vegetarianos.

Em resumo: Toda energia dos combustíveis e alimentos comuns vem da radiação solar por meio da fotossíntese. Assim, toda vida na terra depende destes importantes processos termodinâmicos: transporte de energia do sol para a terra, armazenamento de energia nos alimentos e combustíveis por meio da fotossíntese e aproveitamento dessa energia pelos organismos vivos.

MOTOR TÉRMICO



Exemplos: máquinas a vapor, motores de veículos, turbinas de avião, turbinas de usinas termoelétricas e termonucleares, etc.

Motor térmico: a queima do combustível libera certa quantidade de calor Q_2. Conforme será visto (pela 2a Lei da Termodinâmica) o calor Q_2 não pode ser convertido integralmente em trabalho mecânico W e uma quantidade de calor Q_1 sempre é transferida para o ambiente.

REFRIGERADOR

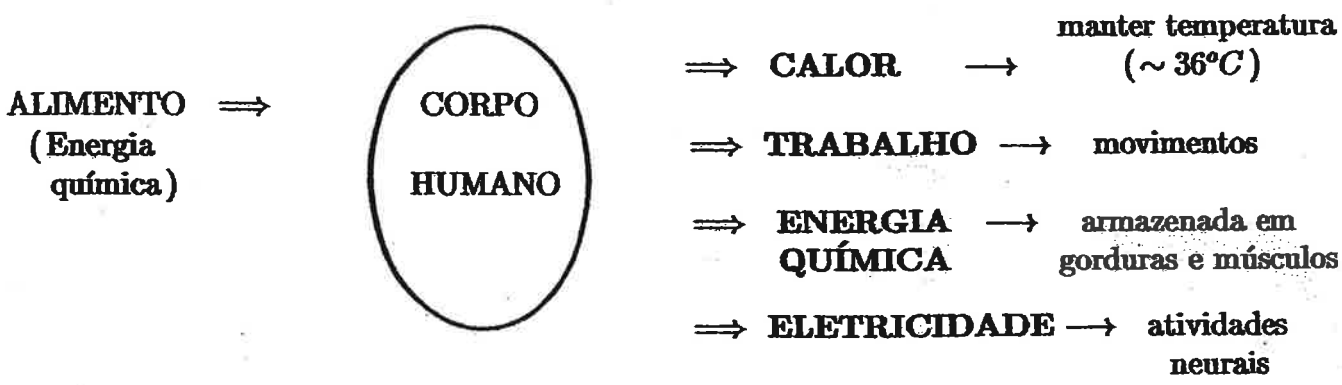
T_R → temperatura do refrigerador
T_{amb} → temperatura ambiente

$Q_1 < Q_2$
$Q_2 = W + Q_1$

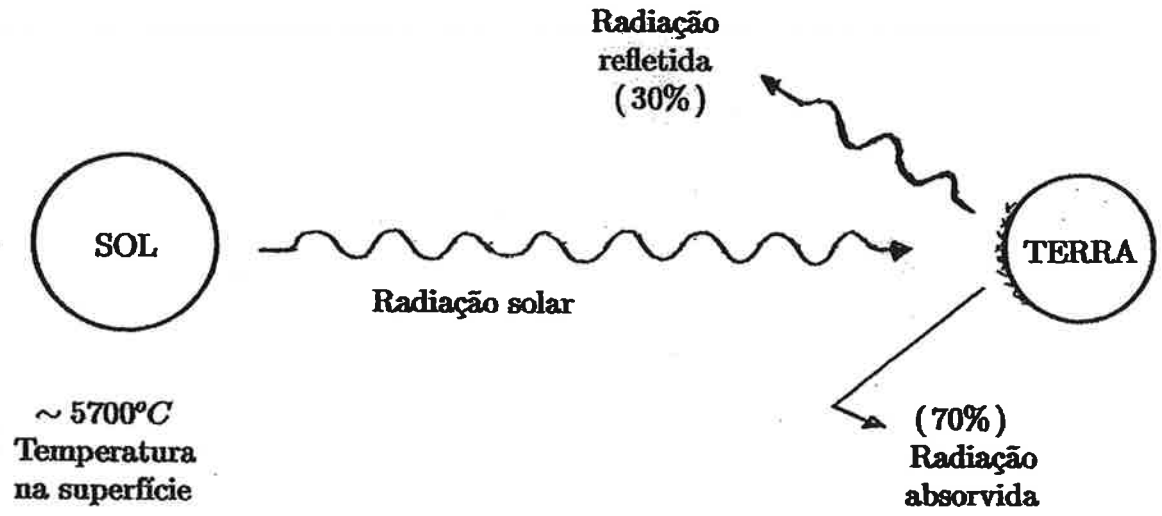
Exemplos: Geladeiras, congeladores, ar-condicionado, bomba de calor, etc.

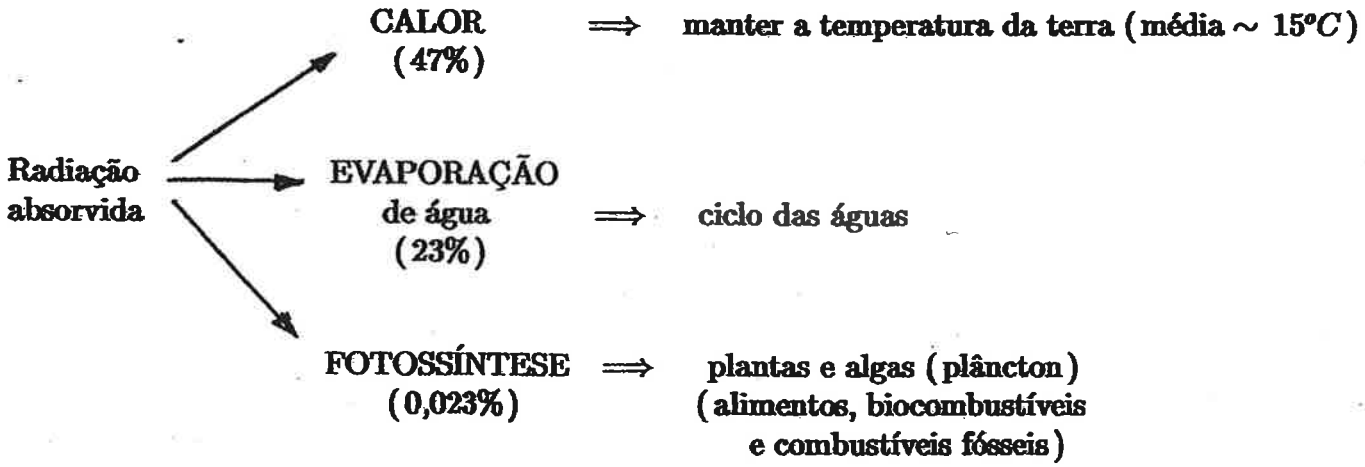
Refrigerador: idealmente um refrigerador deveria ter isolação térmica perfeita e nenhum calor seria transferido do meio ambiente para o interior do refrigerador. Na prática o isolamento térmico da geladeira nunca é perfeito e sempre ocorre "vazamento" de calor Q_1 do meio ambiente para o interior do refrigerador.

CORPO HUMANO

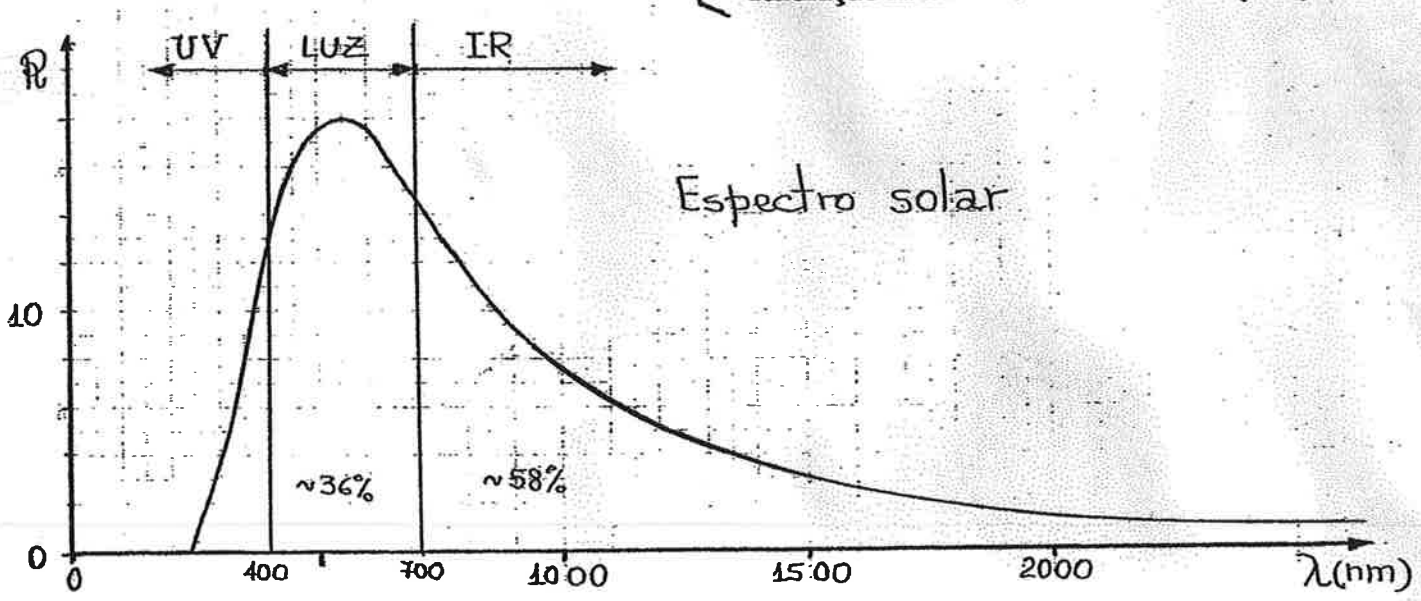


Transferência de energia do SOL para a TERRA





Radiação solar { Radiação **ULTRAVIOLETA (UV)**; Radiação visível → **LUZ**; Radiação **INFRAVERMELHA (IR)** }



Radiação solar absorvida pela terra: os 3 mecanismos de absorção da radiação solar são absolutamente essenciais para a vida na terra.

Calor → a radiação absorvida convertida em calor é absolutamente essencial para manter a temperatura da terra ($\approx 15^0C$ como média geral). Sem a radiação solar a temperatura da terra diminuiria rapidamente chegando abaixo das temperaturas polares em poucos meses.

Evaporação → a evaporação das águas dos mares é essencial para manter o chamado ciclo das águas (nuvens → chuvas → rios e lagos). Sem o ciclo das águas as terras se tornariam desertos em poucos anos.

Fotossíntese → é absolutamente essencial para alimentar todos organismos vivos e produção de biocombustíveis e combustíveis fósseis (os combustíveis fósseis foram formados há milhões de anos a partir de biocombustíveis).

Energia: quase toda energia disponível na terra para utilização humana vem da radiação solar:

- **energia de combustíveis fósseis, energia de biocombustíveis, energia hidroelétrica, energia solar térmica, energia solar fotovoltáica, energia hidráulica, energia eólica (dos ventos), ...**

As exceções são a **energia termonuclear** que vem de núcleos atômicos de elementos radiativos extraídos da própria terra, **energia geotérmica** que vem do calor do interior da terra e **energia das marés** que vem do movimento do sistema sol-terra-lua.

Sistema Internacional de Unidades (SI)

O Sistema Internacional de Unidades se originou com a chamada **Convenção do Metro**, um tratado assinado em 1875 por 17 países (o Brasil foi um dos 17 países signatários). Desde 1875, o SI tem sido amplamente difundido e adotado. Atualmente, conta com 56 países signatários.

O SI passou por várias modificações desde 1875, principalmente nas definições de grandezas básicas. O SI atual foi essencialmente definido na 9a e na 10a Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM), realizadas em 1954 e 1960 respectivamente. Várias alterações nas definições foram feitas nas CGPM's posteriores e certamente novas alterações ocorrerão no futuro. O organismo que administra o SI é o Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM) sediado na França.

O SI é constituído de *grandezas básicas*, *grandezas derivadas* e *grandezas suplementares*.

A 7 grandezas básicas do SI são *massa, tempo, comprimento, corrente elétrica, temperatura termodinâmica, quantidade de matéria e intensidade luminosa.*

As **unidades básicas** correspondentes às grandezas básicas são:

- **quilograma (kg)** é a massa do padrão de platina iridiada preservado pelo BIPM.
- **segundo (s)**, definido a partir do período de determinada transição do átomo de césio 136.
- **metro (m)** é distância percorrida pela luz no vácuo durante $(1/299\,792\,458)\,s$.
- **ampère (A)**, definido a partir da força entre dois condutores, retilíneos e paralelos.
- **kelvin (K)** é a fração (1/273,16) da temperatura do ponto triplo da água.
- **mol** é a quantidade de matéria de um sistema contendo tantas entidades elementares quantos átomos existentes em $12\,g$ de carbono 12.
- **candela (cd)**, definida a partir de um fluxo de $(1/683)W$ de luz verde de $555\,nm$.

As **unidades derivadas** são as unidades definidas a partir das unidades básicas.

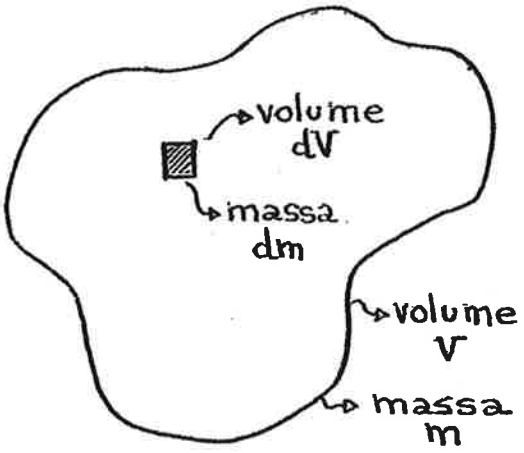
Por exemplo, a velocidade é dada em m/s que é uma unidade derivada. Evidentemente, o número de unidades derivadas é enorme uma vez que qualquer combinação de unidades básicas é uma unidade derivada. Muitas unidades derivadas têm nomes especiais. Por exemplo, a unidade de energia do SI é o *joule*: $1\,J = 1\,kg\,m^2/s^2$.

As **unidades suplementares** são as unidades adimensionais para ângulo plano e ângulo sólido. Para ângulo plano é o **radiano (rad)** e para ângulo sólido é o **esteradiano (sr)**. Apesar de serem adimensionais, estas unidades devem constar das grandezas, quando for o caso.

Fatores multiplicativos, prefixos e símbolos no SI.

Fator	*Prefixo*	*Simbolo*	*Fator*	*Prefixo*	*Simbolo*
10^1	deca	*da*	10^{-1}	deci	*d*
10^2	hecto	*h*	10^{-2}	centi	*c*
10^3	quilo	*k*	10^{-3}	mili	*m*
10^6	mega	*M*	10^{-6}	micro	μ
10^9	giga	*G*	10^{-9}	nano	*n*
10^{12}	tera	*T*	10^{-12}	pico	*p*

Alguns conceitos preliminares



Densidade
A densidade média de um corpo é definida por

$$\rho = \frac{m}{V}$$

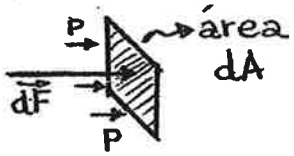
A densidade de sólidos e líquidos é geralmente dada em g/cm^3, mas deve ser observado que no Sistema Internacional de Unidades (SI) a unidade para densidade é kg/m^3 (que é unidade mais conveniente para gases).
A densidade **em cada ponto** do corpo é definida por

$$\rho_p = \frac{dm}{dV} \quad (\text{ou} \quad \rho_p \cong \frac{\Delta m}{\Delta V} \text{ para } \Delta m \text{ e } \Delta V \text{ pequenos})$$

Corpo homogêneo: é um corpo que tem as mesmas propriedades em todos os pontos. Em particular, o corpo homogêneo tem mesma densidade em todos os pontos e a densidade média ρ é igual à densidade ρ_p em cada ponto.

Mesmo um corpo aparentemente homogêneo (sem bolhas e todo feito de um mesmo material) pode na realidade ser não-homogêneo. Por exemplo, basta ter uma diferença de temperatura entre dois pontos diferentes e a densidade nestes pontos será diferente devido à dilatação térmica.

Pressão
A pressão sobre uma pequena área infinitesimal dA



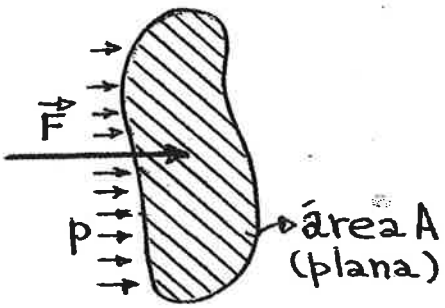
é definida por $\quad p = \dfrac{dF}{dA}$

onde dF é a força resultante normal à área dA.
A unidade de pressão no SI é o **pascal (Pa)**.

$$1\,Pa = 1\,N/m^2$$

Mas outras unidades são usadas (atm, mmHg, ...).

Para uma área extensa plana A, se a pressão é a mesma em todos os pontos, a força resultante será



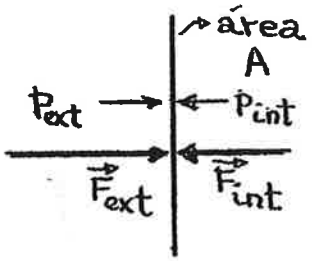
$$F = \int_A p\,dA = p\int_A dA = pA$$

Exemplo. Um "freezer" vertical tem porta de $48,0\,cm \times 110\,cm$ (dimensões internas da borracha de vedação). O freezer é aberto quando a pressão externa é $0,920\,atm$. Quando o freezer é fechado novamente, depois de alguns minutos a pressão em seu interior cai para $0,840\,atm$.

Calcular a força necessária para abrir novamente o freezer.

Área: $A = 48,0\,cm \times 110\,cm = 0,480m \times 1,10m = 0,528\,m^2$

Pressão externa: $p_{ext} = 0,920\,atm = 0,9320 \times 10^5 Pa$
Pressão interna: $p_{int} = 0,840\,atm = 0,8509 \times 10^5 Pa$



Força externa: $F_{ext} = p_{ext}\,A = 0,9320 \times 10^5 Pa \times 0,528\,m^2 = 0,4921 \times 10^5 N$

Força interna: $F_{int} = p_{int}\,A = 0,8509 \times 10^5 Pa \times 0,528\,m^2 = 0,4493 \times 10^5 N$

Força resultante: $F = F_{ext} - F_{int} = 0,043 \times 10^5 N = 4,28 \times 10^3\,N$

Esta força é igual à força-peso de uma massa $m = F/g = 4,28 \times 10^3 N/9,81 m/s^2 = 470\,kg$

Potência (fornecida por um sistema)

Se um sistema realiza um trabalho dW num intervalo de tempo infinitesimal dt

$P = \dfrac{dW}{dt}$ é a potência que o sistema fornece.

No Sistema Internacional (SI) a unidade para potência é o **watt (W)**: $1\,W = 1\,J/s$

Infelizmente, a notação convencionalmente usada para trabalho é W, que é o mesmo símbolo para o *watt*, o que as vezes pode gerar alguma confusão.

Outras unidades de potência também usadas são apresentadas em anexo (CV, HP).

Mol, massa molar (M) e número de moles (n)

Mol: é uma unidade básica do Sistema Internacional definida como:

1 mol é a quantidade de matéria de um sistema que contém um número de entidades elementares igual ao número de átomos existentes em exatamente $12\,g$ *de carbono-12.*

O valor experimental para o número de entidades elementares é

$N_A = 6,022142 \times 10^{23}\,mol^{-1}$ é chamado Número de Avogadro

Entidades elementares podem ser átomos, moléculas ou íons, etc. Essas entidades elementares serão chamadas de moléculas simplesmente embora possam ser átomos, moléculas, íons, etc.

Na prática, pode-se definir o **mol** de maneira mais simples:

1 mol é a quantidade de matéria que contém $N_A = 6,022142 \times 10^{23}$ *moléculas*

Massa molar M é a massa de **1 mol** de uma substância:

Se m_o é a massa de cada molécula, resulta que $M = N_A\,m_o$

Número de moles n de uma amostra com N moléculas é

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Número de moles n de uma amostra de massa total $m = N\,m_o$ é:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{N m_o}{N_A m_o} = \frac{m}{M} \qquad \text{ou} \qquad n = \frac{m}{M}$$

Algarismos significativos: são os algarismos com que um número é escrito, excluindo-se os **zeros à esquerda** e eventuais fatores multiplicativos como potências de 10.

Exemplos de quantidades escritas com **3 algarismos significativos:**

$n = 0,00254\,moles \qquad m = 3,25 \times 10^{-3} kg \qquad M = 32,0\,g \qquad V = 2,00\,\ell$

Deve ser observado que zeros à direita podem ser significativos e devem ser escritos.

A rigor, o número de algarismos depende da **incerteza** na grandeza. Neste texto não serão consideradas incertezas. Como regra geral serão considerados sempre 3 algarismos nos dados e resultados. Mas constantes físicas são dadas com mais algarismos significativos e em cálculos intermediários também podem ser usados mais algarismos significativos, como nos exemplos a seguir.

Exemplo. Calcular o número de moléculas numa amostra de $0,200\,kg$ de oxigênio.

A massa molar do O_2 é $M = 32,0\,g$.

$$\text{O número de moles é} \quad n = \frac{m}{M} = \frac{200\,g}{32,0\,g} = 6,25\,moles$$

O número de moléculas é $\quad N = n\,N_A = 6,25 \times 6,02214 \times 10^{23} = 3,76 \times 10^{24}$ moléculas

---

Exemplo. Uma amostra de nitrogênio de $2,50\,\ell$ tem densidade $1,30\,kg/m^3$.

A massa molar do N_2 é $M = 28,0\,g$.

a. Calcular a massa de nitrogênio da amostra.

$2,50\,\ell = 2,50 \times 10^{-3} m^3 \qquad m = \rho V = 1,30\,kg/m^3 \times 2,50 \times 10^{-3} m^3 = 3,25 \times 10^{-3} kg = 3,25\,g$

b. Calcular o número de moléculas da amostra.

$$\text{O número de moles é} \quad n = \frac{m}{M} = \frac{3,25\,g}{28,0\,g} = 0,1161\,moles$$

O número de moléculas é $\quad N = n\,N_A = 0,1161 \times 6,02214 \times 10^{23} = 6,99 \times 10^{22}$ moléculas

---

Exemplo. Um mol de gas hélio (He) a $0°C$ e pressão de $1atm$ (CNTP) ocupa volume $22,414\,\ell$.

A massa de um átomo de He é $m_o = 6,6465 \times 10^{-24} g$.

a. Calcular a massa molar do gas hélio.

$$M_{He} = N_A\,m_o = 6,02214 \times 10^{23} \times 6,6465 \times 10^{-24} g = 4,0026\,g = 4,00\,g$$

b. Calcular a densidade do gas hélio (nas CNTP).

Volume molar: $V = 22,414\,\ell = 22,414 \times 10^3 cm^3 = 22,414 \times 10^{-3} m^3$ $(1\,\ell = 10^3 cm^3,\ 1\,m^3 = 10^3 \ell)$

Densidade:

$$\rho = \frac{M_{He}}{V} = \frac{4,0026\,g}{22,414 \times 10^3 cm^3} = 1,7858 \times 10^{-4}\,g/cm^3 = 1,79 \times 10^{-4}\,g/cm^3 = 0,179\,kg/m^3$$

c. Calcular o número de átomos de hélio num balão de $26,0\,cm$ de diâmetro (nas CNTP).

Volume de hélio: $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi\,(0,130\,m)^3 = 0,009203\,m^3$

Massa de hélio: $\quad m = \rho V = (0,1786\,kg/m^3) \times 0,009203\,m^3 = 1,644 \times 10^{-3} kg = 1,644\,g$

Número de moles: $\quad n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{1,644\,g}{4,00260\,g} = 0,4107\,moles$

Nº de átomos: $\quad N = n\,N_A = 0,4107\,moles \times 6,02214 \times 10^{23}\,mol^{-1} = 2,47 \times 10^{23}$ átomos.

Algumas unidades e constantes

Número de Avogadro

$N_A = 6,02214 \times 10^{23}\, mol^{-1}$

Constante universal dos gases

Em $pV = nRT \longrightarrow R = 8,3145\, J/molK$ e $n =$ nº de moles

Em $pV = N k_B T \longrightarrow k_B = 1,38066 \times 10^{-23}\, J/K$

$k_B = R/N_A \longrightarrow$ constante de Boltzmann e $N =$ nº de átomos ou moléculas

Pressão

Unidade SI $\longrightarrow$ *pascal (Pa)* $1\, Pa = 1\, N/m^2$

Outras unidades bastante usadas:

milímetro de Hg (mmHg) $1\, mmHg = 133,33\, Pa$ $1\, bar = 10^5\, Pa$

atmosfera (atm) $1\, atm = 1,01325 \times 10^5\, Pa$ $1\, atm = 760\, mmHg$

CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão)

Por convenção, considera-se CNTP:
Temperatura: 0^oC e Pressão atmosférica normal: $1\, atm = 760\, mmHg$

Volume molar

$V_{molar} = 22,414\, \ell \longrightarrow$ Volume de 1 mol de gas ideal nas CNTP

Energia, trabalho e calor

Unidade SI $\longrightarrow$ *joule (J)* $1\, J = 1\, N\, m$

Outras unidades usadas:

caloria (cal) $1\, cal = 4,1868\, J$

Obs.: Em nutrição, para indicar o valor energético de alimentos, utiliza-se a "Caloria nutricional":

Caloria (Cal) $1\, Cal = 1000\, cal = 4186,8\, J$ (usada só para alimentos)

Potência

Unidade SI $\longrightarrow$ *watt (W)* $1\, W = 1\, J/s$

Outras unidades usadas:

cavalo-vapor (CV) $1\, CV = 750\, W$ *horse-power (hp)* $1\, hp = 745,7\, W$

Temperatura

Unidade SI $\longrightarrow$ *kelvin (K)* (unidade básica do SI)

Outras unidades usadas:

Celsius (^oC) $T(K) = t(^oC) + 273,15\, K$

Fahrenheit (^oF) $t(^oF) = 32^oF + (9/5)\, t(^oC)$

Ponto do gelo: $0^oC = 273,15\, K$ Ponto do vapor: $100^oC = 373,15\, K$

Ponto triplo da água: $0,01^oC = 273,16\, K$

Breve resumo histórico da Termodinâmica

$\sim 1100 \longrightarrow \sim 1700$	$\Longrightarrow$	Termoscópios (Avicenna/Século 11, outros/Século 17)
$\sim 1650 \longrightarrow \sim 1720$	$\Longrightarrow$	Termômetros com álcool e mercúrio
$\sim 1700 \longrightarrow \sim 1740$	$\Longrightarrow$	Escalas Fahrenheit e centígrada (Celsius)
~ 1769	$\Longrightarrow$	Máquina a vapor (J. Watt)
$\sim 1650 \longrightarrow \sim 1850$	$\Longrightarrow$	Leis dos gases (Boyle, Gay-Lussac, Dulon, Regnault, Dalton,...)
~ 1770	$\Longrightarrow$	Teoria do "calórico" (Lavoisier)
$\sim 1780 \longrightarrow$	$\Longrightarrow$	Calorimetria (Lavoisier, Laplace, Berthelot,...)
~ 1824	$\Longrightarrow$	caloria (Unidade para calor, Clément)
~ 1824	$\Longrightarrow$	Eficiência de máquinas térmicas (Carnot $\longrightarrow$ ciclo de Carnot)
$\sim 1800 \longrightarrow \sim 1860$	$\Longrightarrow$	Calor como forma de energia (Thompson, Humphry, Meyer,Carnot,Colding, Joule, Helmhotz,...)
~ 1840	$\Longrightarrow$	Equivalente mecânico do calor (Joule). Valor atual: 1 caloria = 4,1868 J
$\sim 1800 \longrightarrow \sim 1850$	$\Longrightarrow$	1a Lei da Termodinâmica (Conservação da energia)
~ 1860	$\Longrightarrow$	2a Lei da Termodinâmica (Lei do aumento de entropia) (Clausius, Kelvin, Planck,...)
$\sim 1740 \longrightarrow \sim 1860$	$\Longrightarrow$	Teoriacinética dos gases (Bernoulli, Waterston, Clausius)
~ 1860	$\Longrightarrow$	Mecânica Estatística (Maxwell, Boltzmann, Gibbs)
$\sim 1900 \longrightarrow \sim 1940$	$\Longrightarrow$	Medições precisas do zero absoluto com termômetro a gas Valor atual: $-273,15^{o}C$
~ 1910	$\Longrightarrow$	3a Lei da Termodinâmica (Nerst, Entropia limite a $0\,K$)
~ 1920	$\Longrightarrow$	Lei Zero da Termodinâmica (Fowler)
~ 1954	$\Longrightarrow$	Ponto triplo da água como única referência para temperatura.

NATUREZA DO CALOR: O que é calor?

Até cerca de 1800 $\Longrightarrow$ acreditava-se na teoria do "calórico":

"Calórico" seria um fluido altamente penetrante, sem peso,
que podia passar de um corpo quente para um frio.

Entre ~ 1800 e ~ 1840 $\longrightarrow$ A teoria do calórico ficou totalmente desacreditada:

Vários pesquisadores, observando certos fenômenos, concluiram que calor não podia ser substância, mas era **uma forma de energia**:

Calor $\longrightarrow$ Forma de energia que é transferida de um corpo quente para um corpo mais frio, quando entram em contato térmico e que também pode ser produzida por meio de trabalho mecânico, por exemplo.

Calórico: A teoria do calórico explicava razoavelmente bem vários fenômenos:
- um corpo mais quente tinha mais calórico que um mais frio,
- o calórico escoava para o corpo frio até que houvesse equilíbrio térmico;
- na mistura de 2 líquidos o calórico se redistribuia naturalmente;
- para evaporar água era preciso fornecer calórico;
- um gas quanto comprimido liberava calórico.

Em resumo, a teoria do calórico não era tão ruim quanto pode parecer atualmente. Falhava no fato que se pode gerar calor indefinidamente por meio de trabalho mecânico (por atrito, por exemplo).

Vários pesquisadores contribuiram para derrubar a "teoria do calórico" e estabelecer a teoria de **calor como forma de energia**. Os mais importantes são:

- **B. Thompson (Conde Rumford)** (1753-1814) americano de origem, militar. Por volta de 1790, observando o calor gerado na furação de canhões numa fábrica de armas na Baviera, concluiu que o calor não podia ser uma substância porque podia ser gerado continuamente por atrito. Quando as brocas ficavam cegas e não cortavam mais, por exemplo, havia grande produção de calor.

- **J. Joule** (1818-1889), escocês de origem, industrial por volta de 1840 na Inglaterra, determinou experimentalmente a equivalência entre calor e energia mecânica

- **J. Meyer (1814-1868) médico alemão, S. Carnot (1796-1832) engenheiro francês, L. Colding (1815-1888) engenheiro dinamarquês, H. Helmholtz (1821-1894) fisiologista alemão** também são pesquisadores que de uma forma ou outra estabeleceram a equivalência entre calor e trabalho e a conservação da energia.

Caloria

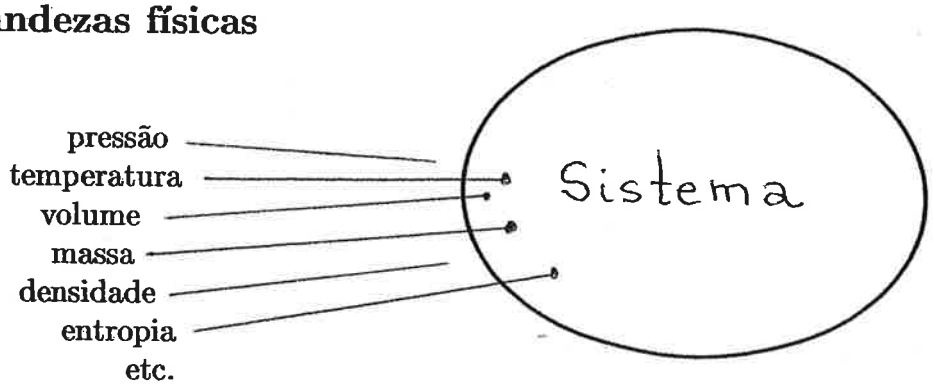
1 caloria $\longrightarrow$ quantidade de calor para elevar de $14,5°C$ a $15,5°C$ a temperatura de $1\,g$ de água

A definição da caloria vem dos tempos da "teoria do calórico". Quando ficou estabelecido que calor é uma forma de energia foi necessário descobrir a relação entre a caloria e a unidade de energia. Esta relação é chamada "equivalente mecânico do calor". Para a chamada "caloria internacional":

$$1\,cal = 4,1868\,J \qquad \text{(caloria internacional)}$$

A caloria usada em "nutrição" para indicar o valor energético dos alimentos é na verdade $1\,kcal$. Esta caloria "nutricional" pode ser indicada por **Cal**: $1\,Cal = 1\,kcal = 4187\,J$

Grandezas físicas



Sistema macroscópico $\Longrightarrow$ Qualquer sistema razoavelmente grande contendo um número extremamente grande de átomos (da ordem de $\sim 10^{20}$ átomos ou muito mais)

Grandezas macroscópicas $\Longrightarrow$ Grandeza usadas para descrever um sistema macroscópico ou porções grandes (macroscópicas) do sistema macroscópico.

Exemplos: volume, massa, pressão, temperatura, densidade, energia interna, entropia, etc.

Grandezas microscópicas $\Longrightarrow$ Grandezas associadas a átomos ou moléculas individualmente.

Exemplos: velocidades dos átomos ou moléculas, energias, quantidades de movimento e momentos angulares dos átomos ou moléculas, etc.

Classificação de grandezas: outro ponto de vista

Grandezas extensivas $\Longrightarrow$ Grandezas que caracterizam o sistema como um todo e são **aditivas** em relação às partes do sistema

Exemplos: número de átomos, massa, volume, energia interna, entropia, etc.

Grandezas intensivas $\Longrightarrow$ Grandezas definidas para cada ponto do sistema macroscópico e não têm muita relação com o tamanho do sistema.

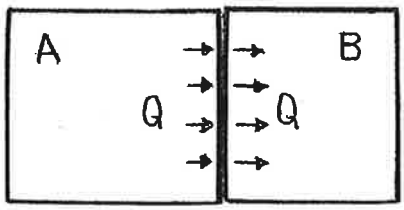
Exemplos: temperatura, pressão, densidade, etc.

Mecanismos de transferência de calor (Contacto térmico)

CONDUÇÃO

Um corpo sólido quente A é colocado em contacto direto com outro corpo sólido B mais frio.

Uma quantidade de calor Q é transferida de A para B até que seja atingido o equilíbrio térmico.



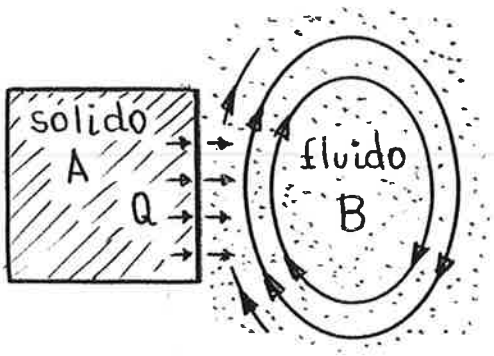
Equilíbrio térmico ⟶ Quando nenhum dos corpos está mais quente ou frio que outro.

CONDUÇÃO-CONVEXÃO:

Ocorre quando A é corpo sólido e B é um fluido (líquido ou gas).

Por exemplo, se o sólido A está mais quente, o fluido em contacto direto com a superfície de A se aquece e se movimenta gerando as chamadas correntes de convexão, como as da figura, por exemplo.

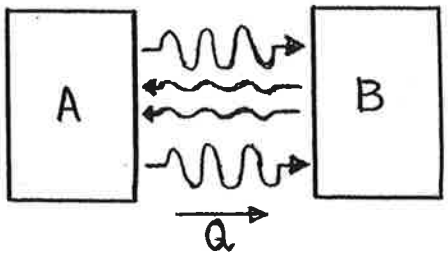
O calor Q é transferido ao fluido por condução e o fluido aquecido se movimenta (convexão) até que seja atingido o equilíbrio térmico em todo volume.



RADIAÇÃO:

Corpos estão sempre emitindo e absorvendo radiação. Um corpo A mais quente emite mais radiação que um corpo B mais frio. Assim, um corpo frio B absorve mais radiação do que emite e o corpo mais quente A emite mais radiação do que absorve.

O corpo A se resfria e o corpo B se aquece. Pode-se dizer que o calor foi transferido de A para B por radiação.



• O conceito de "equilíbrio térmico" é admitido aqui como um conceito intuitivo, uma vez que dizer que é "quando um corpo A não está mais quente nem mais frio que um corpo B" é uma definição muito pouco rigorosa. Também pode-se definir equilíbrio térmico como o resultado de 2 corpos em contacto térmico por tempo suficientemente longo. Também não é uma definição satisfatória.

• Em geral, o fluido aquecido se dilata e sua densidade aumenta. Neste caso o fluido sobe. Por isso, as correntes de convexão em geral são como mostradas na figura, com fluido adjacente ao sólido subindo. Mas existem exceções.

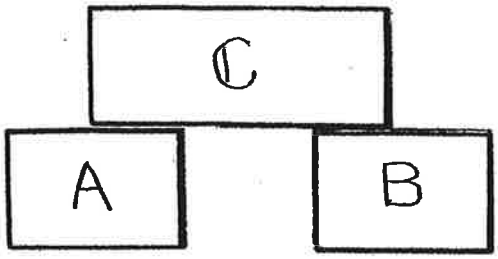
• A **condução-convexão,** também ocorre se o sólido está mais frio que o fluido.

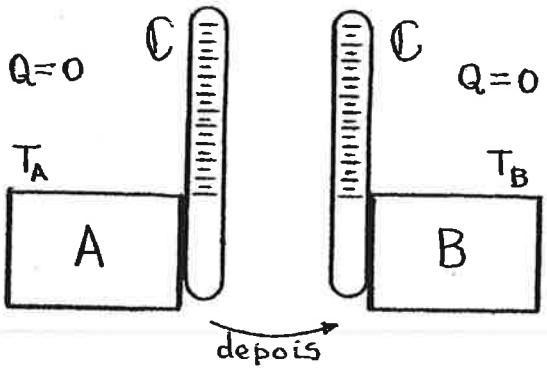
• Se um corpo emite radiação, perde energia, considerada como "calor perdido". Inversamente, se o corpo absorve radiação, recebe energia que pode ser considerada como "calor recebido".

Conceito de TEMPERATURA

Temperatura $\Longrightarrow$ Grandeza que pode ser associada a todo corpo de forma que se 2 corpos estão em equilíbrio térmico, essa grandeza (temperatura) tem mesmo valor.

Em resumo, corpos A e B em equilíbrio térmico têm mesma temperatura ($T_A = T_B$).





Lei Zero da Termodinâmica

Se um corpos A está em equilíbrio térmico com um corpo C, e B também está em equilíbrio térmico com o corpo C, então os corpos A e B estão em equilíbrio térmico entre si.

Termômetro $\Longrightarrow$ Dispositivo que indica valores da temperatura do mesmo.

Se um termômetro (corpo C) está em equilíbrio térmico com o corpo A, indicando temperatura T_A e depois é colocado em equilíbrio térmico com o corpo B, indicando temperatura T_B, então a Lei Zero garante que $T_A = T_B$, para A e B em equilíbrio térmico.

- O conceito acima de temperatura e a Lei Zero da Termodinâmica constitui um **fundamento** para a construção de um termômetro, como indicado acima.
- A definição de temperatura só fica completa com a definição de um termômetro. Na sequência será apresentada uma "definição operacional" de temperatura.
- Curiosamente, Lei Zero da Termodinâmica, apesar do "Zero", foi a última das Leis da Termodinâmica a ser formulada explicitamente na década de 1920. As outras 3 Leis foram formuladas bem antes (1a Lei $\sim$ 1850, 2a Lei $\sim$ 1860, 3a Lei $\sim$ 1910).
- A Lei Zero não é tão óbvia como pode parecer à primeira vista. A idéia pode falhar em muitas situações. Por exemplo, se A atrai B e A atrai C, A e B não se atraem necessariamente. Por exemplo, se C é um imã e A e B são dois pregos, ou se C é uma carga negativa e A e B são cargas positivas.

Definição operacional de TEMPERATURA

Termômetro padrão $\Longrightarrow$ Termômetro de gas a volume constante
(no limite de baixas pressões)

Termômetro de gas a volume constante

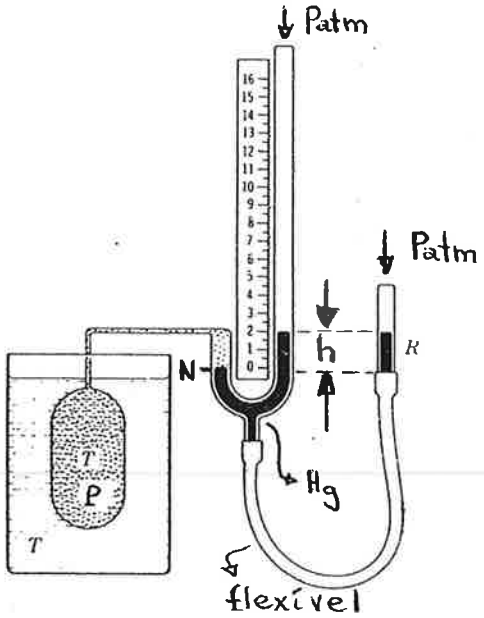
Pressão do gas:

$p = p_{atm} + \rho g h$

onde ρ é a densidade do Hg.

Volume do gas:

Mantido constante
mantendo fixo o nível N
pelo ajuste do ramo flexível R.



Temperatura T:

Por definição $T = 273,16 \dfrac{p}{p_{tr}}$ (no limite: $p_{tr} \to 0$)

onde

T_{tr} é a temperatura do ponto triplo da água e
p_{tr} é a pressão do gas na temperatura do ponto triplo da água.

• Termômetro padrão: diferentes termômetros podem ser construídos, alguns são discutidos a seguir (mercúrio ou álcool, termopar, resistor de platina). Mas diferentes termômetros, produzem valores diferentes para uma mesma temperatura. Por isso, um termômetro deve ser escolhido como padrão e a escolha é o termômetro de gas a volume constante.

• As escolhas do termômetro de gas como padrão e a definição acima para temperatura são escolhas arbitrárias do ponto de vista da estrutura lógica da teoria. Na prática, é uma definição que resulta de 300 anos de pesquisas e medições em Termodinâmica. Por exemplo, a Lei dos Gases Ideais $pV = nRT$ só tem esta forma simples se a temperatura é definida na forma acima. Além disso, a definição compatibiliza a temperatura com a definição anterior da escala centígrada (definida na sequência).

• A definição de temperatura $T = 273,16 \frac{p}{p_{tr}}$ na verdade dará diferentes valores para diferentes gases. Mesmo para um mesmo gas os valores serão diferentes para pressões diferentes. O gráfico anexo mostra a temperatura de ebulição da água (ponto de vapor) feitas com termômetros de gas para gases diferentes e pressões diferentes. Como pode ser visto, só no limite de baixas pressões é que os valores coincidem: $373,15\,K$ (temperatura do ponto de vapor).

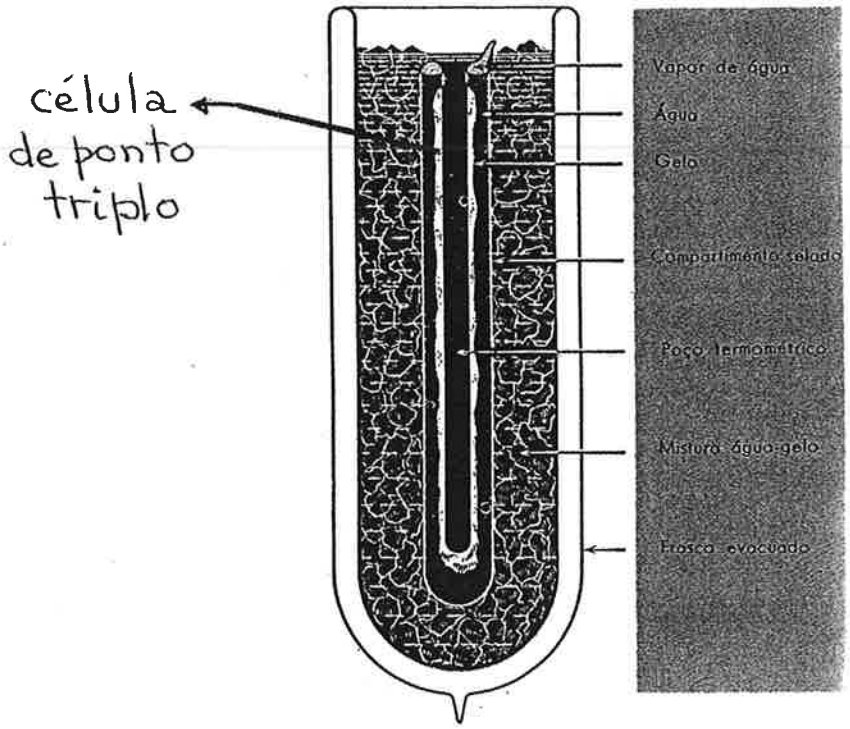
Temperatura do ponto triplo da água T_{tr}

Ponto triplo da água $\Longrightarrow$ Temperatura T_{tr} em que gelo, água e vapor coexistem em equilíbrio.

(pressão do vapor $\longrightarrow$ 4,58 mmHg)

Por definição $\Longrightarrow$ $T_{tr} = 273,16$ *kelvins* ou $T_{tr} = 273,16\,K$ (1954)

onde **kelvin** é a unidade de temperatura
o símbolo do *kelvin* é **K**

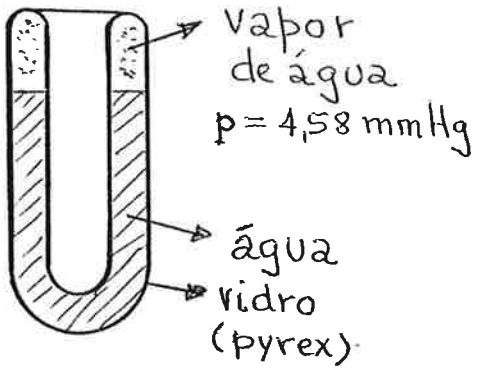


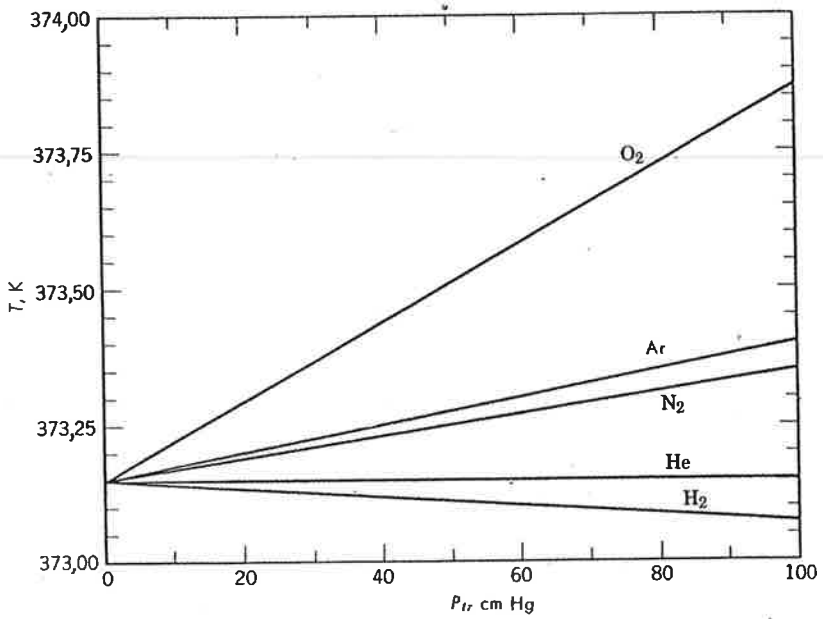
O padrão do ponto triplo da Repartição Nacional de Padrões dos EUA. Ele contém água pura e é selado após a remoção de todo o ar, sendo então imergido em um banho de água e gelo. O sistema encontra-se no ponto triplo quando o gelo, a água e o vapor estão presentes e em equilíbrio no interior da célula. O termômetro a ser calibrado é introduzido no poço central.

- Uma "célula de ponto triplo" é mostrado anexo. Coloca-se água pura, faz-se vácuo e sela-se o recipiente. A pressão interna será a pressão de vapor da água.
- A palavra "grau" e seu símbolo "^oX" não devem ser usados. Isto é, é incorreto escrever "273,16 graus kelvin" ou "273,16^oK". Entretanto, símbolo "^oX" ainda é usado para Celsius e Fahrenheit: 25^oC ou 13^oF.
- A definição $T_{tr} = 273,16\,K$ é arbitrária e foi adotada em 1954 em Paris, na 10a Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM) do Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM).

  Evidentemente, o número 273,16 é arbitrário apenas na estrutura lógica da teoria. Na prática, esse número é o resultado de quase 300 anos de pesquisas, trabalhos e medições exaustivas. O número basicamente surge de compatibilizar a definição lógica moderna com a antiga definição do "grau centígrado" estabelecida entre 1700 e 1740 (ver Tabela na pg.5).

Célula de ponto triplo da água





Medidas de um termômetro de gás a volume constante para a temperatura T de vapor em condensação, como função de P_{tr}; foram utilizados diferentes gases. Reduzindo a quantidade de gás do termômetro, também se reduz sua pressão P_{tr} no ponto triplo. Observe que, para uma dada pressão P_{tr} são diferentes os valores de T obtidos com termômetros de gases diferentes. A discrepância é pequena mas mensurável,

Caloria

1 caloria $\longrightarrow$ quantidade de calor para elevar de $14,5^oC$ a $15,5^oC$ a temperatura de $1\,g$ de água

A definição da caloria vem dos tempos da "teoria do calórico". Quando ficou estabelecido que calor é uma forma de energia, foi necessário descobrir a relação entre a caloria e a unidade de energia. Esta relação é chamada "equivalente mecânico do calor". Para a chamada "caloria internacional":

$$1\,cal = 4,1868\,J \qquad \text{(caloria internacional)}$$

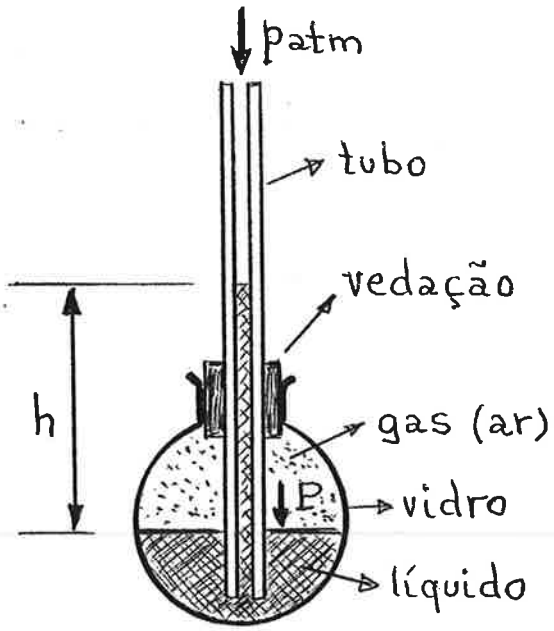
A caloria usada em "nutrição" para indicar o valor energético dos alimentos é na verdade $1\,kcal$. Esta caloria "nutricional" é indicada por **Cal**:

$$1\,Cal = 1\,kcal = 4187\,J \qquad \text{(caloria nutricional)}$$

Termoscópios

- não são termômetros
- não podem ser calibrados
- indicam apenas variações de temperatura qualitativamente

Exemplo de termoscópio $\Longrightarrow$



- O volume do gas, quando aquecido, aumenta, a pressão p aumenta, forçando o líquido a subir pelo tubo, aumentando a altura h.
- Variações na pressão atmosférica p_{atm} também alteram h e por isso este termoscópio não pode ser calibrado para funcionar como termômetro.

Propriedade termométrica e grandeza termométrica

Grandeza termométrica $\Longrightarrow$ Qualquer grandeza que varia monotonicamente com a temperatura

Termômetro $\Longrightarrow$ pode ser construído a partir de qualquer sistema que tenha uma propriedade termométrica e uma grandeza termométrica associada, mantendo-se constantes os demais fatores.

- O termoscópio acima tem uma grandeza termométrica (h), mas manter a pressão externa (p_{atm}) constante é bem complicado.
- Evidemente, na prática, para construir um termômetro, deve-se escolher um sistema em que a grandeza termométrica seja praticamente independente dos demais fatores (além da temperatura) ou que seja muito fácil manter constantes esses outros fatores.
- Qualquer termômetro construído deve ser calibrado de forma a indicar as mesmas temperaturas que o termômetro padrão (termometro de gas a volume constante).

Termômetros mais importantes

- **Termômetro de gas a volume constante**
- **Termômetro de gas a pressão constante**
- **Termômetro de álcool ou mercúrio (Hg)**
- **Termômetro de resistor de platina**
- **Termopar**

Termômetro de gas a volume constante $\Longrightarrow$ - é o padrão para definição de temperatura.
- é complicado para ser usado na prática.

Termômetro de gas a pressão constante $\Longrightarrow$ semelhante ao de gas a volume constante

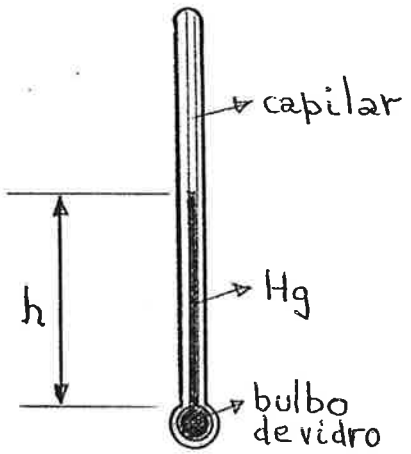
---

Termômetro de mercúrio

A grandeza termométrica é a altura h da coluna de mercúrio.

O mercúrio no bulbo B se dilata com o aumento da temperatura e é forçado a entrar no capilar, aumentando a altura h da coluna.

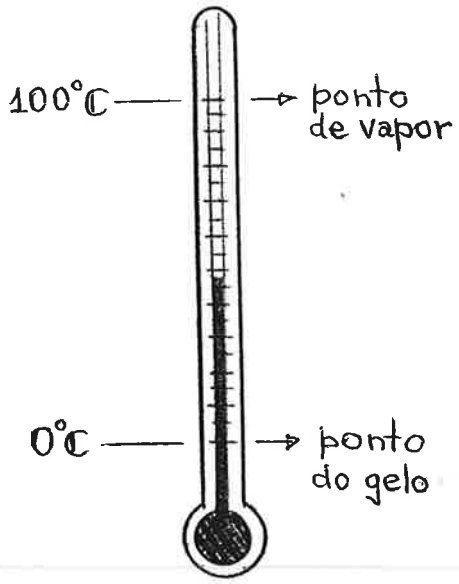
Termômetro de álcool $\Longrightarrow$ Análogo ao de mercúrio.



- Os primeiros termômetros construídos foram a álcool depois de ~ 1650. A partir de ~ 1700 foram construídos termômetros de Hg e foram estabelecidas as escalas Fahrenheit e centígrada (hoje denominada Celsius).
- É essencial para funcionamento dos termômetros de Hg ou álcool que a dilatação do vidro seja bem menor que a do Hg ou álcool, o que se verifica plenamente.
- A faixa de temperatura para utilização do termômetro de Hg é muito limitada, indo da temperatura de congelamento do Hg ($\sim -40°C$) até a temperatura que o vidro do termômetro resiste sem trincar (não muito mais que $\sim 200°C$ para vidro pyrex). A faixa de utilização do termômetro de álcool é bem menor.

Graus Celsius

Entre ~ 1710 e ~ 1740 surgiu a escala centígrada, atualmente chamada escala Celsius e definida como segue.



Para pressão atmosférica igual a $1\ atm$:

$0^oC \implies$ temperatura de fusão do gelo (ponto do gelo)

$100^oC \implies$ temperatura de ebulição da água (ponto de vapor)

A escala é construída dividindo as marcações para 0^oC e 100^oC em 100 divisões iguais.

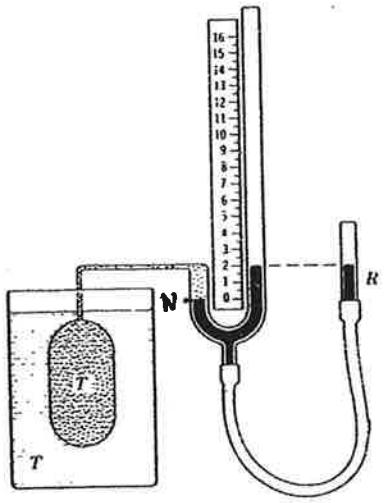
Escala Fahrenheit
Na mesma época (~ 1710) surgiu a escala Fahrenheit.

Se t_F é a temperatura em *Fahrenheit*
t_C é a temperatura em *Celsius*:

$$\frac{t_C}{5} = \frac{t_F - 32}{9} \qquad \text{ou} \qquad t_F = 32^oF + \frac{9}{5}t_C$$

- Não se sabe ao certo quem "inventou" a escala centígrada (Celsius). Parece ser mais uma "invenção coletiva" em que vários indivíduos sugeriram e/ou adotaram e/ou construiram termômetros e passaram a usar a escala.
- Na 9a CGPM (1948) decidiu-se mudar o nome de "graus centígrados" para "graus Celsius".
- Como pode ser observado a calibração de um termômetro em graus Celsius exige 2 pontos experimentais: "ponto do gelo" (0^oC) e "ponto de vapor" (100^oC) na pressão de $1\,atm$. Para calibração do termômetro de gas em *kelvin*, basta a temperatura do ponto triplo da água. Experimentalmente, é bem mais fácil, ter essa temperatura, bastando ter uma célula de ponto triplo selada. No caso das temperaturas do ponto do gelo e ponto de vapor, a pressão ambiente deve ser exatamente $1\,atm$ o que é bem mais complicado. Principalmente a temperatura de ebulição da água (ponto de vapor) varia muito com a pressão ambiente. Assim, a pressão ambiente deve ser exatamente $1\,atm$ para se ter 100^oC.
- A seguir seráestabelecida a relação entre escalas Celsius e Kelvin.

Escala Kelvin



A temperatura em Kelvin é definida a partir das pressões num termômetro de gas:

$$T = 273,16 \frac{p}{p_{tr}}$$

$p \longrightarrow$ pressão na temperatura T

$p_{tr} \longrightarrow$ pressão no ponto triplo

Na definição considerou-se que

- a unidade "grau Kelvin" deveria ser igual à unidade "grau Celsius", isto é,

$$\Delta T(K) = \Delta t(^oC) \qquad \text{ou} \qquad T(K) = t(^oC) + \text{constante}$$

- a temperatura do ponto triplo é $T = 273,16\,K$ que é igual a $t_{tr} = 0,01\,^oC$

Assim,

$$T_{tr} = 273,16\,K = t_{tr} + \text{constante} = 0,01^oC + \text{constante} \quad \text{ou} \quad \text{constante} = 273,15\,K$$

Portanto,

$$T(K) = t(^oC) + 273,15\,K \qquad \text{ou} \qquad t(^oC) = T(K) - 273,15^oC$$

Pontos fixos da escala termométrica prática internacional[a]

Substância	Estado	Temperatura	
		K	°C
Hidrogênio	Ponto triplo	13,81	−259,34
Hidrogênio	Ponto de ebulição[b]	17,042	−256,108
Hidrogênio	Ponto de ebulição	20,28	−252,87
Neônio	Ponto de ebulição	27,102	−246,048
Oxigênio	Ponto triplo	54,361	−218,789
Oxigênio	Ponto de ebulição	90,188	−182,962
Água[c]	Ponto triplo	273,16	0,01
Água[c]	Ponto de ebulição	375,15	100
Zinco	Ponto de congelamento	692,73	419,58
Prata	Ponto de congelamento	1 235,08	961,93
Ouro	Ponto de congelamento	1 337,58	1 064,43

[a] A chamada ETPI-68 adotada em 1968 pelo Comitê Internacional de Pesos e Medidas.

[b] Este ponto de ebulição refere-se a pressão de 25/76 atm. Todos os demais pontos de ebulição (e pontos de congelamento) são para pressão de 1 atm.

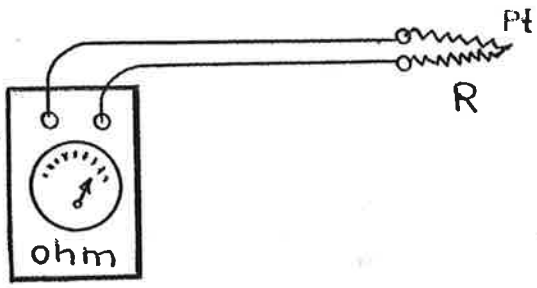
• Conforme observado antes, a definição da escala Kelvin $T = 273,16\,p/p_{tr}$ só é arbitrária teoricamente. Resulta de cerca de 300 anos de pesquisas, descobertas de leis físicas e medições e torna compatíveis ao máximo as escalas Kelvin e a centígrada bem mais antiga.

• A Escala Termométrica Prática Internacional são valores de temperatura cuidadosamente medidos, fornecidos pelo BIPM que podem ser usados como temperaturas de referência para calibrar termômetros na prática.

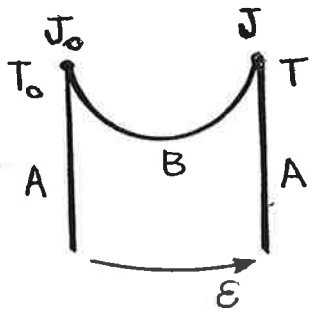
Termômetro de resistor de platina

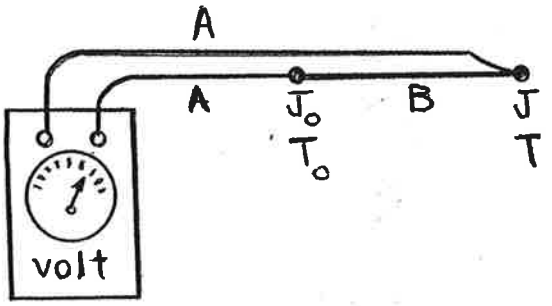
A resistência de uma fio metálico aumenta monotonicamente com a temperatura. O mais usado para medição é um fio de platina. A grandeza termométrica é a resistência R do fio.

A dependência de R com a temperatura T deve ser determinada por calibração. Isto é, a função $R(T)$ deve ser conhecida.



Termopar





Fios de metais diferentes A e B são ligados formando junções J e J_o como mostrado na Figura. Se essas junções são mantidas em temperaturas diferentes T e T_o, surge uma "força eletromotriz termoelétrica" ε ou simplesmente uma voltagem termoelétrica" ε. Em primeira aproximação,

$$\varepsilon = a_{tp}(T - T_o)$$

a_{tp} é uma constante que depende dos metais A e B usados. Se T_o é mantida constante (temperatura de referência), a tensão termoelétrica ε funciona como grandeza termométrica.

- O termômetro de fio de platina pode ser usado de aproximadamente $-200°C$ até $\sim 1\,200°C$.
- O termopar pode ser usado de aproximadamente $-200°C$ até mais de $2\,000°C$, dependendo dos metais usados para o termopar. Em faixas mais extensas de temperatura deve considerar que a expressão linear $\varepsilon = a_{tp}\Delta T$ é apenas uma aproximação e termos proporcionais a ΔT^2, ΔT^3 e outros devem ser acrescentados à expressão e os coeficientes determinados por calibração. .

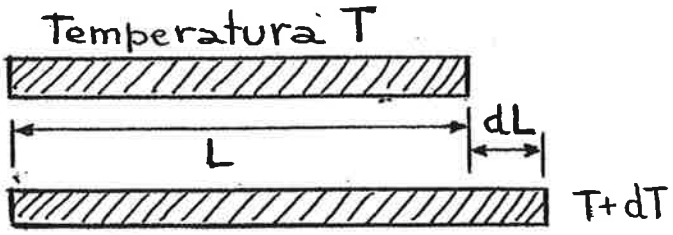
Dilatação térmica

Expansão térmica linear

$dT \implies$ variação infinitesimal na temperatura T

$dL \implies$ variação infinitesimal no comprimento L

Dilatação de uma barra



$dL = \alpha L dT$ onde $\alpha \implies$ **coeficiente de expansão térmica linear do material**

Substância	$\overline{\alpha}\ (K^{-1})$	Substância	$\overline{\alpha}\ (K^{-1})$
Alumínio	23×10^{-6}	Borracha dura	80×10^{-6}
Latão	19×10^{-6}	Gelo	51×10^{-6}
Cobre	17×10^{-6}	Invar	$0{,}7 \times 10^{-6}$
Vidro (comum)	9×10^{-6}	Chumbo	29×10^{-6}
Vidro (pyrex)	$3{,}2 \times 10^{-6}$	Aço	11×10^{-6}

Para o intervalo de 0°C a 100°C; exceto para o gelo, que é de −10°C a 0°C.

$\alpha \implies$ pode variar um pouco com a temperatura

Neste caso, pode-se considerar a fórmula para expansão térmica como aproximação:

$\Delta L = \overline{\alpha} L \Delta T$ $\quad \overline{\alpha} \longrightarrow$ valor médio para a faixa de temperatura considerada

---

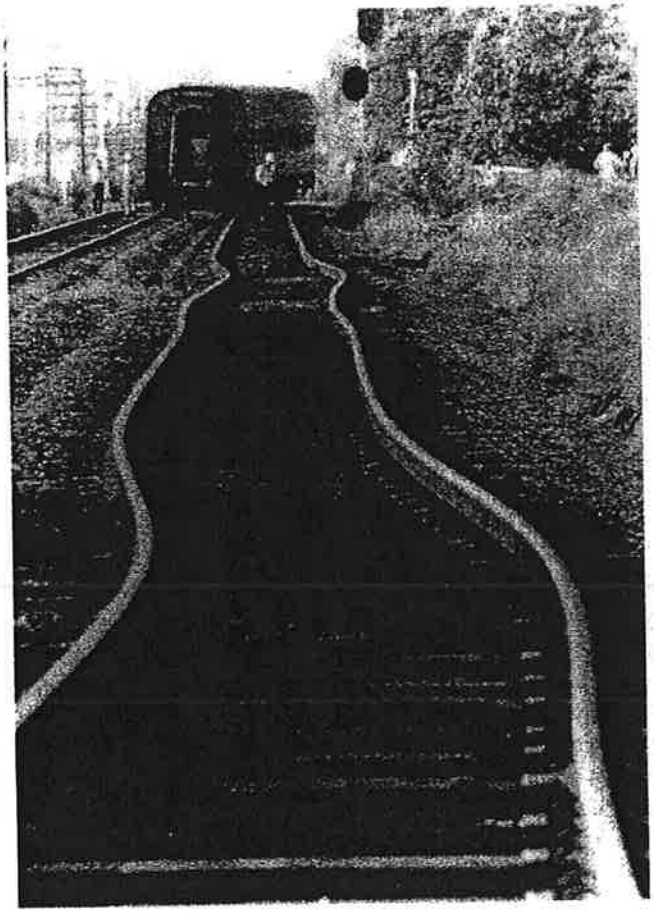
- A rigor, num intervalo de temperatura ΔT, deve-se considerar o valor médio $\overline{\alpha}$ para o intervalo exato em questão. Na prática utiliza-se o valor médio para uma faixa aproximada. Por exemplo, a Tabela indica valores médios $\overline{\alpha}$ para o intervalo entre $0°C$ e $100°C$. Na prática utiliza-se este valor para qualquer intervalo grande ou pequeno próximo desta faixa.
- **No que segue, para simplificar a notação $\overline{\alpha}$ será indicado simplesmente por α.**
- A grande maioria dos materiais se dilata com a temperatura e α é positivo. Mas excepcionalmente, para alguns materiais pode haver contração em determinados intervalos de temperatura e α ser negativo.

Exemplo: Um trilho de trem de aço tem $12{,}0\,m$ de comprimento. Calcular a folga mínima que deve existir entre um trilho e outro a $10{,}0°C$ admitindo que a temperatura do trilho pode chegar a $70{,}0°C$.

$\Delta T = 60{,}0°C$, $\quad L = 12{,}0\,m$ $\quad$ e $\quad \alpha = 11{,}0 \times 10^{-6}\,K^{-1}$ (aço)

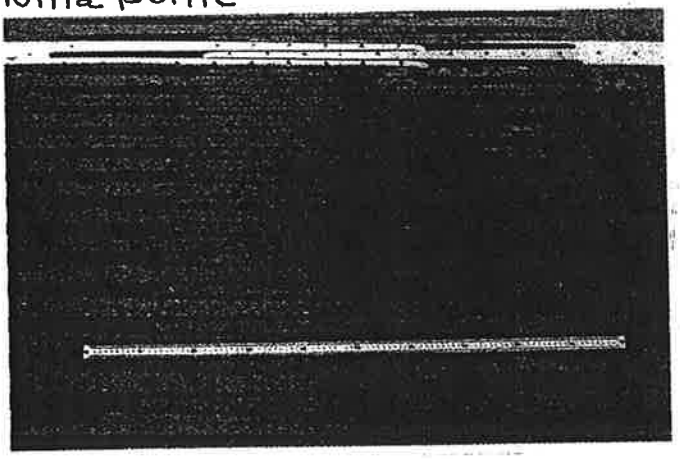
$$\Delta L = \alpha L \Delta T = 7{,}92 \times 10^{-3}\,m = 7{,}92\,mm$$

Obs.: Forças envolvidas na dilatação ou contração são enormes. Se não existem folgas previstas para dilatação ou contração geralmente produzem quebras nos materiais. Neste exemplo, se não existem folgas os trilhos entortam ou são deslocados de suas posições. Prédios muito longos devem ter folgas chamadas "juntas de dilatação".



Thermal expansion caused these railroad rails to buckle.

Junta de dilatação numa ponte



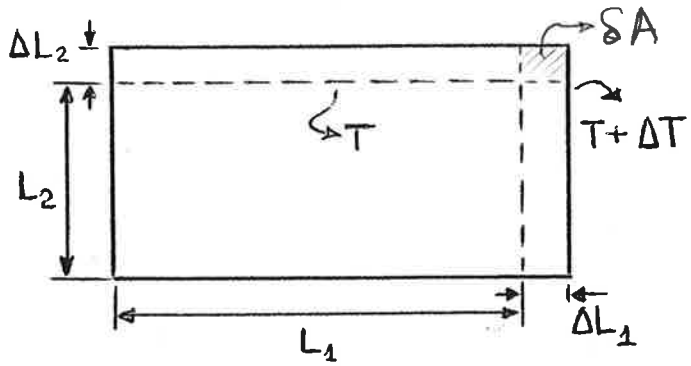
Expansão da área de uma placa isotrópica

Para aumento ΔT na temperatura:

$$\Delta L_1 = \alpha L_1 \Delta T$$

$$\Delta L_2 = \alpha L_2 \Delta T$$

Área original $\Longrightarrow$ $A_0 = L_1 L_2$



Área dilatada:

$$A = (L_1 + \Delta L_1)(L_2 + \Delta L_2) = L_1 L_2 + L_1 \Delta L_2 + L_2 \Delta L_1 + \Delta L_1 \Delta L_2$$

$$A = \underbrace{L_1 L_2}_{A_0} + L_1 L_2 \alpha \Delta T + L_2 L_1 \alpha \Delta T + \underbrace{L_1 L_2 \alpha^2 \Delta T^2}_{\text{desprezível } (\delta A)}$$

Assim

$$A = A_0 + 2\alpha A_0 \Delta T \qquad \text{ou} \qquad \Delta A = 2\alpha A_0 \Delta T$$

$\Delta A = A - A_0$

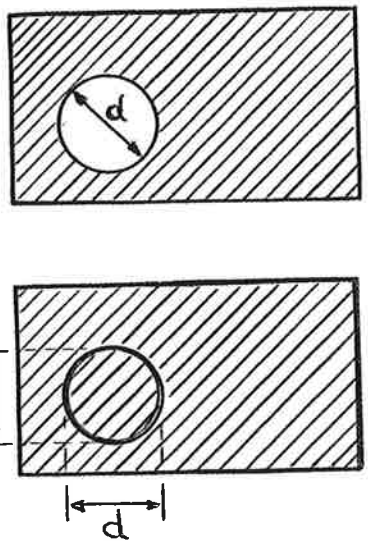
A expressão para "dilatação" da área é a mesma da dilatação linear mas com coeficiente de expansão 2α.

• **Placa isotrópica.** Corpo isotrópico é um corpo que tem mesmas propriedades em todas as direções. Excepcionalmente, coeficientes de expansão podem ser diferentes para direções diferentes.

• **Termo desprezado na expressão para A.** O coeficiente α é da ordem de grandeza de 10^{-5} ou menor. Portanto, o termo desprezado $L_1 L_2 \alpha^2 \Delta T^2$ é da ordem de grandeza de $\Delta T \times 10^{-5}$ vezes menor que os outros. Portanto, completamente desprezível para intervalos não muito grandes de temperatura.

• **Dilatação de furos.**
Um furo de diâmetro d numa placa se dilata como se estivesse preenchido com o material.

Para ver isto, basta considerar que colocando um disco do material preenchendo o furo, tem-se o equivalente a uma placa lisa, que deve se dilatar de maneira uniforme. Isto é, o disco deve se dilatar com o furo. O mesmo vale para qualquer tipo de furo e para contração.



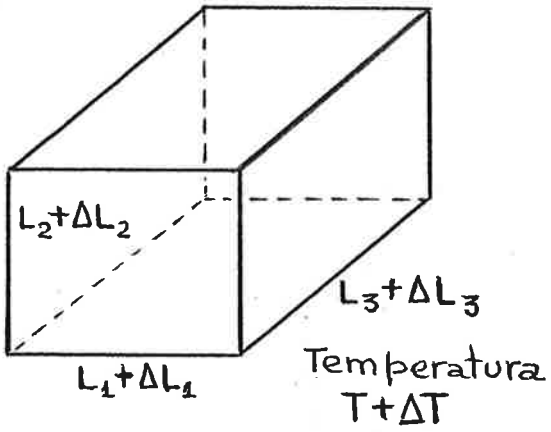
Expansão volumétrica de sólidos e líquidos

Para paralelepípedo e aumento ΔT na temperatura:

$$\Delta L_1 = \alpha L_1 \Delta T$$
$$\Delta L_2 = \alpha L_2 \Delta T$$
$$\Delta L_3 = \alpha L_3 \Delta T$$

$V_o = L_1 L_2 L_3$

$\Delta V = V - V_o$



Pode-se mostrar de maneira análoga à expansão de uma placa que o aumento ΔV no volume é

$$\Delta V = \beta V \Delta T \qquad \text{onde} \qquad \beta = 3\alpha$$

A expressão tem validade geral para sólidos isotrópicos e líquidos:

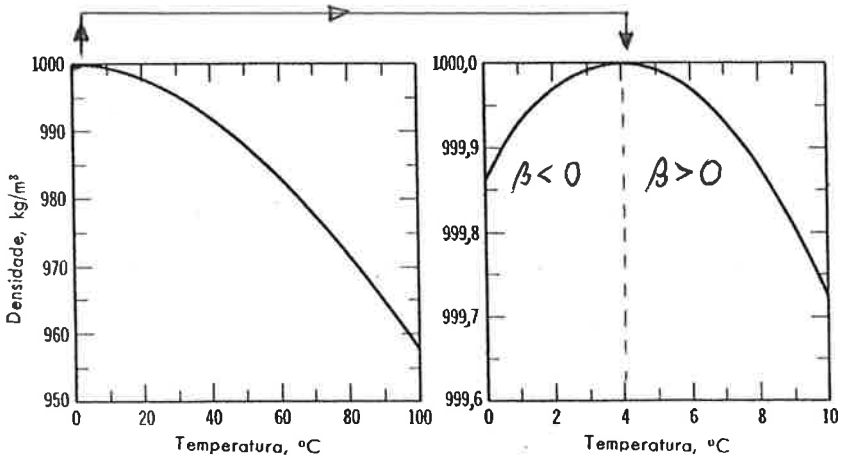
$$\Delta V = \beta V \Delta T \qquad \text{onde} \qquad \beta \longrightarrow \text{coeficiente de expansão do material}$$

• Na demonstração da expressão $\Delta V = \beta V \Delta T$, são desprezados termos de ordem α^2 e α^3, por motivos análogos ao caso de uma placa.

• Buraco num sólido se expande como fosse preenchido de material, como furo numa placa.

• Sólido isotrópico tem as mesmas propriedades em todas as direções. Por exemplo, certos cristais anisotrópicos podem ter coeficientes de dilatação diferentes para direções diferentes a a expressão para expansão térmica seria bem mais complicada.

• **Dilatação térmica da água.** Em geral, sólidos e líquidos se expandem com a temperatura. Uma exceção é a água que se contrai entre $0°C$ e $4°C$ e, a partir daí se expande. Isto é, a densidade tem máximo a $4°C$ (ver gráfico). Esta é uma exceção extremamente importante do ponto de vista da vida na terra, uma vez que isto faz com que somente a superfície das águas dos lagos e mares se congelem. Como a água próxima ao congelamento ($0°C$) tem densidade menor, ela sobe ou fica na superfície e se congela aí.

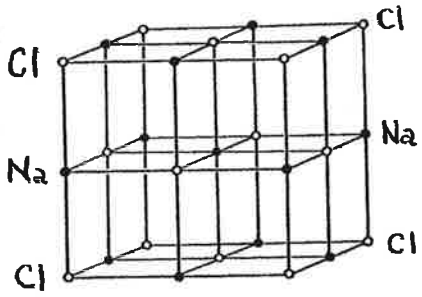


Mudança de estado

Energia de ligação ϵ $\Longrightarrow$ **energia** a ser fornecida ou *trabalho* a ser realizado para extrair "partícula" da estrutura em questão

"partícula" $\longrightarrow$ átomo ou molécula ou partícula

Exemplo: Num cristal, átomos estão ligados fortemente à estrutura cristalina. Para retirar um átomo da estrutura é necessário realizar trabalho (fornecer energia).



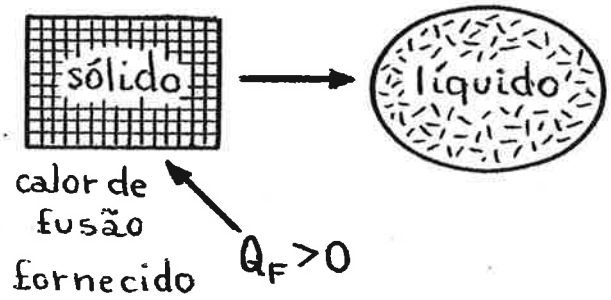
Fase sólida $\Longrightarrow$ "partículas" fortemente ligadas $\Longrightarrow$ ϵ_{sol} grande

Fase líquida $\Longrightarrow$ "partículas" menos fortemente ligadas $\Longrightarrow$ $\epsilon_{liq} < \epsilon_{sol}$

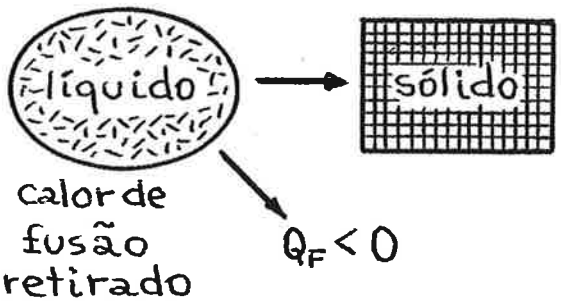
Fase gasosa $\Longrightarrow$ "partículas" muito fracamente ligadas $\Longrightarrow$ $\epsilon_{gas} < \epsilon_{liq}$

Mudanças de fase ou mudanças de estado (Transformações)

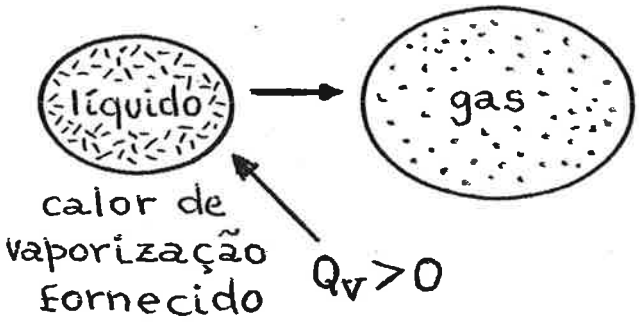
Fusão



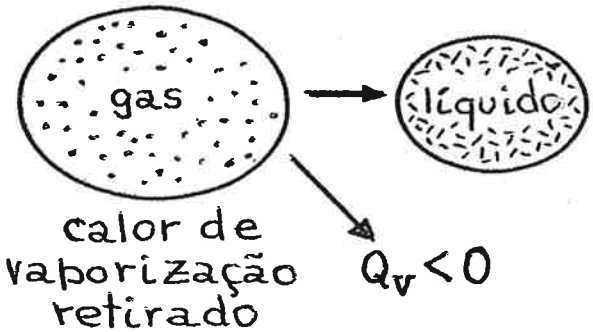
Solidificação (ou congelamento)



Vaporização



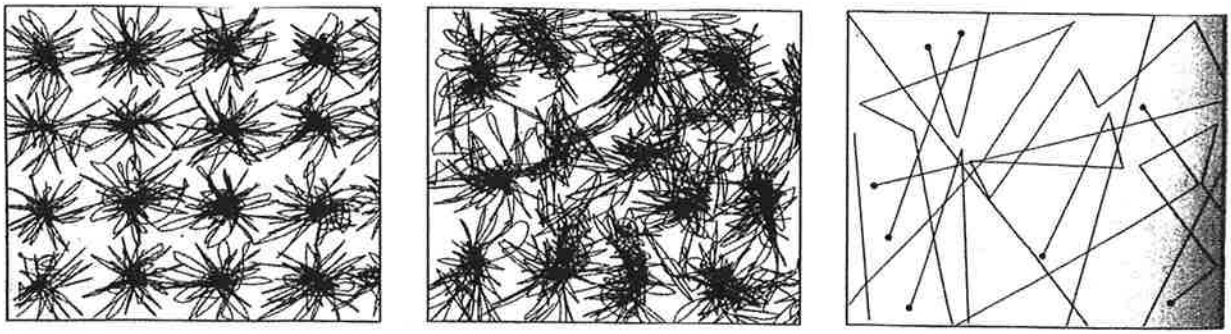
Liquefação (ou condensação)



• Existem outras mudanças de fase são possíveis. Por exemplo, os chamados cristais líquidos apresentam uma "fase cristal líquido", que é uma fase intermediária entre a fase cristalina e a fase líquida. Na fase cristal líquido, as moléculas se mantêm numa certa ordem.

• Na mudança de fase $\longrightarrow$ Temperatura permanece constante

Sólido | Líquido | Gas



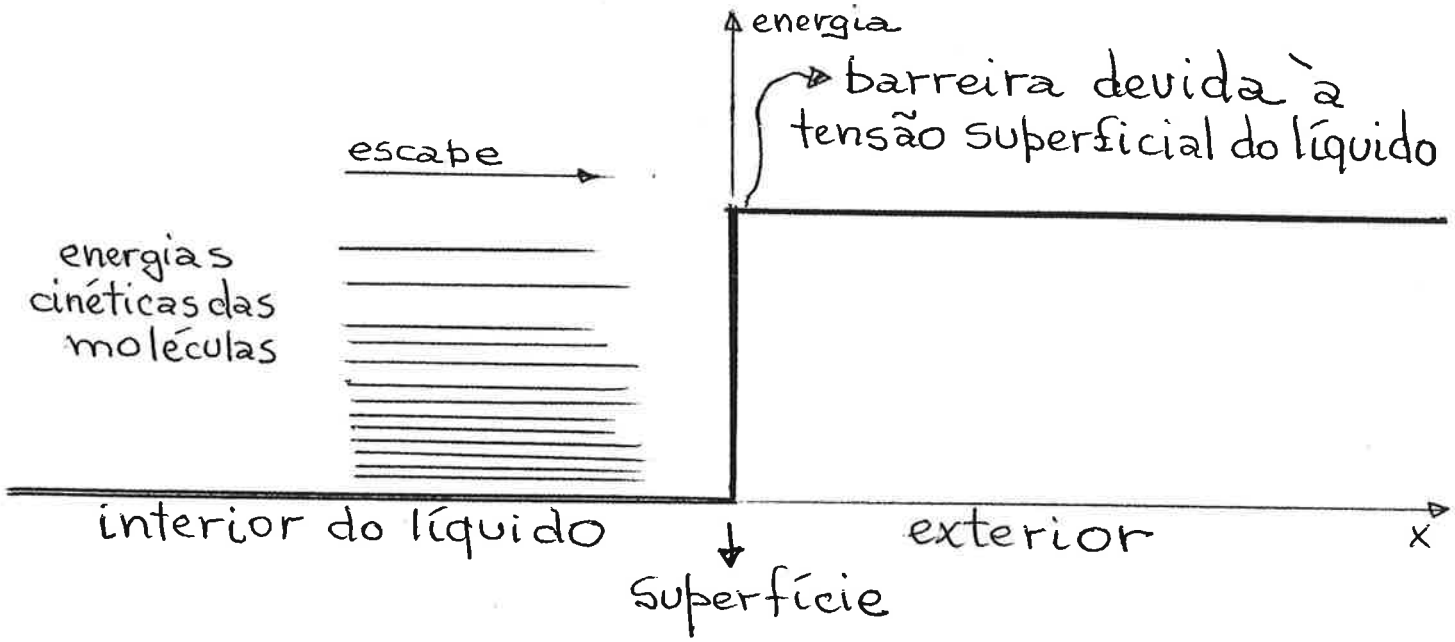
moléculas vibram em posições definidas da rede cristalina

moléculas em posições não definidas

praticamente nenhuma interação entre moléculas

Fusão → para certa amplitude de vibração a estrutura cristalina colapsa

Evaporação → uma fração das moléculas sempre tem energia suficiente para escapar do líquido.



Calor de transformação $\Longrightarrow$ Calor por unidade de massa fornecido ou retirado do sistema para produzir mudança de fase.

Calor de fusão $L_F\ (cal/g \ \ ou \ \ J/g)$ $\Longrightarrow$ Calor por unidade de massa fornecido para fusão ou retirado para produzir congelamento

Calor de vaporização $L_V\ (cal/g \ \ ou \ \ J/g)$ $\Longrightarrow$ Calor por unidade de massa fornecido para vaporização ou retirado para liquefação (ou condensação).

Calor total de transformação $\Longrightarrow \ Q = Lm$ onde m é a **massa total**

$\Longrightarrow \ Q_F = L_F m$ ou $Q_V = L_V m$

Alguns Calores de Transformação

	Fusão		Evaporação	
Substância	Ponto de Fusão (K)	Calor de Fusão L_F (kJ/kg)	Ponto de Ebulição (K)	Calor de Vaporização L_V (kJ/kg)
Hidrogênio	14,0	58,0	20,3	455
Oxigênio	54,8	13,9	90,2	213
Mercúrio	234	11,4	630	296
Água	273	333	373	2256
Chumbo	601	23,2	2017	858
Prata	1235	105	2323	2336
Cobre	1356	207	2868	4730

$1\,cal = 4,1868\,J$ ou $1\,J = 0,2388\,cal$ e $1\,kJ/kg = 1\,J/g$.

Exemplo: Admitir que num dia muito quente um indivíduo transpira cerca de 0,6 litros de suor. Se o dia está muito seco de forma que todo suor evapora, qual o calor retirado do corpo?

Admitindo como aproximação que o suor é água: $L_V = 2256\,J/g = 539\,cal/g$

Densidade da água: $\rho = 1\,g/cm^3$

Volume: $V = 0,6\,lt = 600\,cm^3 \qquad \rho = \frac{m}{V} \qquad m = \rho V = 600\,g$

$$Q_V = L_V m = 323 \times 10^3\,cal = 323\,kcal$$

A função do suor é resfriar o corpo humano, retirando calor como neste exemplo. Observar que num dia úmido a evaporação diminui e o esquema não funciona bem. Daí que a chamada "sensação térmica" depende não só da temperatura ambiente, mas também da umidade. Em clima seco, ocorre bastante evaporação, o resfriamento é eficiente e a "sensação térmica" é menor. Com umidade extrema ($\approx 100\,\%$) praticamente não há evaporação, nem resfriamento e a "sensação térmica" será muito maior.

A "sensação térmica" depende também do vento, uma vez que a evaporação pode ser maior ou menor conforme a ventilação.

Capacidade calorífica (ou capacidade térmica)

Capacidade calorífica C $\Longrightarrow$ **calor** que deve ser fornecido ou retirado de um corpo para produzir variação de 1^oC $(\Delta T = 1^oC)$

$C = \frac{dQ}{dT}$

Em geral, para variação ΔT na temperatura $\longrightarrow$ $Q = C\,\Delta T$

A **capacidade calorífica** é proporcional à massa m do corpo:

$C = cm$ onde c é o **calor específico** do material: $c = \frac{1}{m}\frac{dQ}{dT}$

Assim,

$$Q = cm\Delta T \qquad \text{onde} \quad \Delta T = T_f - T_i$$

onde $Q > 0$ para calor fornecido ao corpo e
T_i e T_f são as temperaturas inicial e final $(\Delta T > 0$ para $Q > 0)$.

Substância	Calor Específico cal g · K	Calor Específico J kg · K	Substância	Calor Específico cal g · K	Calor Específico J kg · K	Calor Específico Molar J mol · K
Líquidos			*Sólidos Elementares*			
Mercúrio	0,033	140	Chumbo	0,0305	128	26,5
Álcool etílico	0,58	2430	Tungstênio	0,0321	134	24,8
Água do mar	0,93	3900	Prata	0,0564	236	25,5
Água	1,00	4190	Cobre	0,0923	386	24,5
			Alumínio	0,215	900	24,4
			Outros Sólidos			
			Bronze	0,092	380	
			Granito	0,19	790	
			Vidro	0,20	840	
			Gelo (−10°C)	0,530	2220	

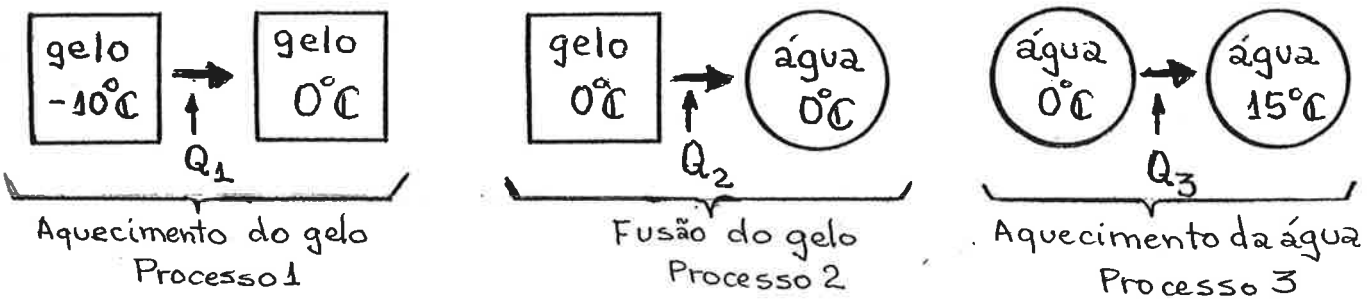
• A variação de temperatura em Celsius é igual à variação em Kelvin $(\Delta t(^oC) = \Delta T(K))$. Portanto é indiferente usar a notação Δt ou ΔT

• A capacidade térmica caracteriza a inércia térmica do corpo. Isto é, alta capacidade térmica significa que a temperatura varia dificilmente só com grande quantidade de calor fornecida ou retirada. O chamado "reservatório de calor", geralmente é um corpo de capacidade calorífica muito alta, de forma que sua temperatura praticamente não se altera quando fornece ou recebe calor. Um termômetro, pelo contrário deve ter uma capacidade térmica muito pequena, de forma a entrar em equilíbrio térmico com o sistema sob medição praticamente sem fornecer ou retirar calor do sistema (para não alterar a temperatura do sistema sob medição).

• O calor específico molar é a capacidade térmica de um mol da substância. Para sólidos, os valores são geralmente muito próximos. O calor específico de gases será estudado na sequência.

Exemplo: Uma amostra de gelo de massa $m = 720\,g$ está inicialmente a $-10,0°C$.
Qual a quantidade de calor a ser fornecida para se transformar a amostra em água a $15,0°C$.

Considerando 3 processos separadamente:



Quantidade total de calor recebido $\longrightarrow$ $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$ onde

$Q_1 \longrightarrow$ calor para aquecer o gelo de $T_i = -10,0°C$ a $T_f = 0,00°C$ $(\Delta T = T_f - T_i = 10,0°C)$:

$$c_g = 2,22\,J/gK \longrightarrow Q_1 = cm\Delta T = 2,22 \times 720 \times 10 = 15,98\,kJ$$

$Q_2 \longrightarrow$ calor total para fusão do gelo (a $0°C$, $\Delta T = 0°C$):

$$L_F = 333\,J/g \longrightarrow Q_2 = m\,L_F = 720 \times 333 = 239,8\,kJ$$

$Q_3 \longrightarrow$ calor para aquecer a água de $T_i = 0,00°C$ a $T_f = 15,0°C$ $(\Delta T = T_f - T_i = 15,0°C)$:

$$c_{ag} = 4,187\,J/gK \longrightarrow Q_3 = c_{ag}\,m\,\Delta T = 4,187 \times 720 \times 15 = 45,22\,kJ$$

Quantidade total de calor $\longrightarrow$ $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 301\,kJ$

Exemplo: Um recipiente de isopor contem $55,0\,g$ de água e $m_g = 15,0\,g$ de gelo picado. Um bloco de alumínio de massa $m_{Al} = 150,0\,g$ a $60,0°C$ é colocado dentro do recipiente. Admite-se que o isopor faz uma isolação térmica perfeita.

Determinar a situação de equilíbrio final.

Enquanto existir gelo a mistura água-gelo permanece a $0°C$.

Calor necessário para derreter todo o gelo: $Q_f = m_g\,L_f = 15,0\,g \times 333\,\frac{J}{g} = 4995\,J$

Como tentativa pode-se calcular o resfriamento do bloco de alumínio para derreter todo gelo. Evidentemente, uma diminuição de temperatura do alumínio maior que $60,0°C$ significa que não é possível derreter todo gelo, às custas do calor perdido pelo alumínio.

$$|Q_{Al}| = Q_f = m_{Al}\,c_{Al}\,\Delta T_{Al} \qquad \Delta T_{Al} = \frac{4995\,J}{150\,g \times 0,900\,J/gK} = 37,0°C$$

A temperatura do alumínio após o derretimento do gelo é $T_{Al} = (60,0 - 37,0)°C = 23,0°C$.

A seguir a água ($m_{ag} = 70,0\,g$) se aquece até a temperatura final T_F e o alumínio se resfria até T_F. O calor recebido pela água é igual ao calor perdido pelo alumínio:

$$|Q'_{Al}| = Q_{ag} \longrightarrow m_{Al}\,c_{Al}\,(23,0°C - T_F) = m_{ag}\,c_{ag}\,(T_F - 0,00°C)$$

Resolvendo: $$T_F = \frac{m_{Al}\,c_{Al}\,23,0°C}{m_{ag}\,c_{ag} + m_{Al}\,c_{Al}} = \frac{23,0°C}{1 + m_{ag}\,c_{ag}/(m_{Al}\,c_{Al})} = 7,25°C$$

Exemplo. Um recipiente de isopor contém $1800\,g$ de gelo picado a $-25,0^oC$. A seguir 628g de água a $20,0^oC$ são colocados no recipiente. Admitindo que não há nenhuma troca de calor com o ambiente exterior, calcular a temperatura final e as quantidades finais de água e/ou gelo.

Existem 3 possibilidades para o estado final do sistema:

- No estado final resta somente água a 0^oC ou acima de 0^oC.
- No estado final resta água e gelo a 0^oC.
- No estado final resta somente gelo a 0^oC ou abaixo de 0^oC.

Não há muito como equacionar o problema inteiramente de início. O melhor procedimento é determinar etapa por etapa o que ocorre, por meio de **cálculos tentativos:**

- Calor necessário para aquecer o gelo de $-25,0^oC$ até $0,00^oC$: $\quad |\,\Delta T\,| = 25,0\,K$

$$Q_g = m_g\,c_g\,\Delta T = 1800\,g \times 0,530\frac{cal}{gK} \times 25,0\,K = 23\,850\,cal = 23,85\,kcal$$

- Calor necessário para resfriar a água de $20,0^oC$ até $0,00^oC$: $\quad |\,\Delta T\,| = 20,0\,K$

$$|Q_{ag}| = m_{ag}\,c_{ag}|\Delta T| = 628\,g \times 1,00\frac{cal}{gK} \times 20,0\,K = 12\,560\,cal = 12,56\,kcal$$

Portanto, o calor a ser retirado da água para resfriá-la até 0^oC é menor que o calor que deve ser fornecido ao gelo para aquecê-lo até 0^oC. Assim, inicialmente, a água vai se resfriar até 0^oC e o gelo vai se aquecer até uma temperatura intermediária entre $-25,0^oC$ e 0^oC:

Numa primeira etapa, pode-se admitir apenas o resfriamento da água até 0^oC e calcular a temperatura intermediária que resulta para o gelo:

Cálculo da temperatura intermediária t_i do gelo: $\quad \Delta T_i = t_i - (-25,0^oC)$

Calor recebido pelo gelo $= |Q_{ag}| = 12\,560\,cal = m_g\,c_g\,\Delta T_i \qquad$ onde $\quad \Delta T_i = t_i - (-25,0^oC)$

$$\Delta T_i = \frac{|Q_{ag}|}{m_g c_g} = \frac{12\,560\,cal}{1800g \times 0,530cal/gK} = 13,17\,K \qquad \text{e} \quad t_i = \Delta T_i - 25,0^oC = -11,83^oC$$

Numa segunda etapa, o gelo se aquece, retirando calor da água que se congela no processo.

- Calor necessário para aquecer o gelo de $-11,83^oC$ até 0^oC: $\quad |\,\Delta T_g\,| = 11,83\,K$

$$Q'_g = m_g\,c_g\,\Delta T_g = 1800\,g \times 0,530\frac{cal}{gK} \times 11,83\,K = 11\,286\,cal$$

- Massa de água m_{cong} que se congela no processo:

Calor retirado da água $= Q'_g = 11\,286\,cal = m_{cong}\,L_f \qquad$ e $\quad m_{cong} = \dfrac{Q'_g}{L_f} = \dfrac{11\,286\,cal}{79,5\,g} = 142\,g$

A temperatura final do sistema é $0,00^oC$ e

$$\text{Massa final de gelo} \longrightarrow m_{gf} = m_g + m_{cong} = 1800\,g + 142\,g = 1942\,g$$

$$\text{Massa final de água} \longrightarrow m_{agf} = m_{ag} - m_{cong} = 628\,g - 142\,g = 486\,g$$

Número de moles n e massa molar M

1 mol $\Longrightarrow$ quantidade de matéria que contém $N_A = 6,022\,142 \times 10^{23}$ moléculas

$N_A = 6,022\,142 \times 10^{23}$ $\Longrightarrow$ **Número de Avogadro**

Massa molar M $\Longrightarrow$ $M = N_A\, m_o$ onde m_o é a massa da molécula.
(massa de 1 mol)

Número de moles de uma amostra com N moléculas e massa total M_{am}:

$$n = \frac{M_{am}}{M} = \frac{N\, m_o}{N_A\, m_o} = \frac{N}{N_A}$$

• A definição do mol se refere a "entidades elementares" que podem ser átomos, moléculas, íons, etc. Neste texto, serão sempre chamadas de moléculas simplesmente, embora possam ser átomos, moléculas, íons, etc.

• A massa molar também é frequentemente chamada de "massa molecular". Mas esta expressão deveria ser evitada pois sugere "massa da molécula".

Exemplo: A massa molar do ferro é $M = 55,847\,g$ e o calor específico é $c = 0,119\,cal/gK$.

a. Determinar a massa de cada átomo de ferro:

$$m_o = \frac{M}{N_A} = 9,27 \times 10^{-23} g$$

Admite-se aqui que o ferro é monoatômico, isto é, a "molécula" de ferro só tem um átomo.

b. Calcular o calor específico molar do ferro:

$c_m = c\,M = 0,447\,J/gK \times 55,847\,g = 24,9\,J/molK$ $\qquad (c = 0,119 cal/gK = 0,447 J/gK)$

O valor concorda bem com valores de outros sólidos (ver Tabela)

c. Calcular o acréscimo de energia para cada átomo se a amostra de ferro é aquecida $50,0°C$:

Número de átomos em 1 mol: $\qquad N_A = 6,022\,142 \times 10^{23}$

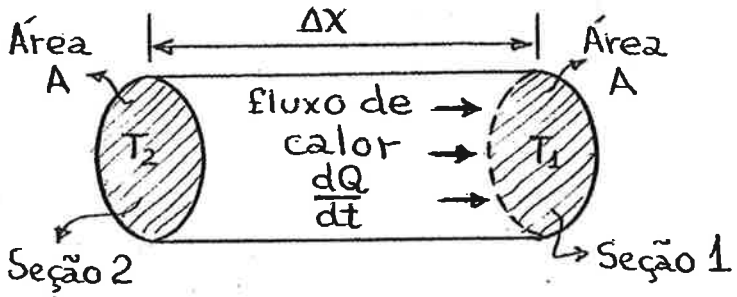
Acréscimo de energia para 1 mol ($n = 1$):

$$\Delta E = c_m\, n\, \Delta T = (24,9\,J/molK) \times 1 \times 50,0\,K = 1245\,J$$

Acréscimo de energia para cada átomo em média: $\qquad \overline{\Delta E}_{at} = \frac{\Delta E}{N_A} = 2,07 \times 10^{-21}\,J$

Evidentemente só tem sentido calcular o acréscimo de energia de cada átomo em média, uma vez que cada átomo individualmente pode receber mais ou menos energia.

Condução de calor



$\frac{dQ}{dt} \Longrightarrow$ taxa de condução de calor

(em $\frac{J}{s}$ ou $\frac{cal}{s}$)

Entre Seções 2 e 1 (temperaturas T_2 e T_1) de uma barra sólida de seção transversal A e comprimento Δx:

$$\frac{dQ}{dt} = k A \frac{\Delta T}{\Delta x} \qquad \text{onde} \qquad \Delta T = (T_2 - T_1)$$

e $k \longrightarrow$ é a **condutividade térmica do material**

Exemplos:

CONDUTIVIDADES TÉRMICAS, kcal/s. m.°C
(gases 0°C, demais à temperatura ambiente)

Metais		Hidrogênio	$3{,}3 \times 10^{-5}$
Alumínio	$4{,}9 \times 10^{-2}$	Oxigênio	$5{,}6 \times 10^{-6}$
Latão	$2{,}6 \times 10^{-2}$	Outros	
Cobre	$9{,}2 \times 10^{-2}$	Amianto	2×10^{-5}
Chumbo	$8{,}3 \times 10^{-3}$	Concreto	2×10^{-4}
Prata	$9{,}9 \times 10^{-2}$	Cortiça	4×10^{-5}
Aço	$1{,}1 \times 10^{-2}$	Vidro	2×10^{-4}
Gases		Gelo	4×10^{-4}
Ar	$5{,}7 \times 10^{-6}$	Madeira	2×10^{-5}

Exemplo. Barra de cobre de seção circular de diâmetro d e comprimento Δx.

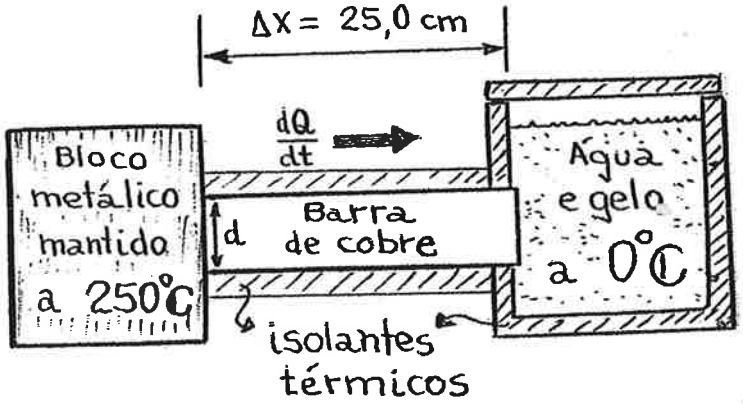
$\Delta x = 25{,}0\,cm = 0{,}250\,m$

$d = 4{,}50\,cm = 0{,}0450\,m$

$\Delta T = T_2 - T_1 = 250°C$

$k = 9{,}20 \times 10^{-2}\,kcal/s\,m°C$

$k = 92{,}0\,cal/s\,m°C$



$$\frac{dQ}{dt} = k A \frac{\Delta T}{\Delta x} = 146\,cal/s$$

$(A = \pi (d/2)^2 = 1{,}59 \times 10^{-3} m^2)$

Qual a massa de gelo que pode ser fundida em 1 minuto?

$$\Delta t = 1\,min = 60\,s \qquad e \qquad Q = \left(\frac{dQ}{dt}\right) \Delta t = 8{,}76 \times 10^3\,cal$$

Calor de fusão do gelo $\longrightarrow$ $L_F = 79{,}5\,cal/g$

$$Q = L_F\,\Delta m \qquad \text{ou} \qquad \Delta m = \frac{Q}{L_F} = 110\,g$$

Equação de condução de calor

$\frac{dQ}{dt} = k A \frac{\Delta T}{\Delta x} \implies$ também se aplica para Δx e ΔT muito pequenos

$$\Delta x \longrightarrow dx \quad \text{e} \quad \Delta T \longrightarrow dT$$

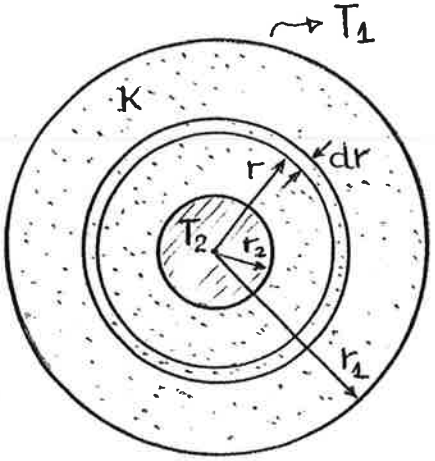
e tem-se uma equação mais geral $$\frac{dQ}{dt} = -k A \frac{dT}{dx}$$

onde o sinal negativo indica o sentido da condução de calor:

$\frac{dQ}{dt} > 0$ para condução no sentido "+x" se $\frac{dT}{dx} < 0$ (temperatura diminuindo com x)

Exemplo. Condução de calor entre 2 cilindros coaxiais de raios r_2 e r_1.

Por exemplo, o cilindro de raio r_2 pode ser um cano de água quente na temperatura T_2, o de raio r_1 pode ser uma capa externa na temperatura T_1, e entre os cilindros existe um material para isolação térmica de condutividade térmica k. É de interesse saber a "perda de calor" para um cano de comprimento L.



Pode-se considerar a condução de calor na direção radial numa casca de raio r e espessura dr:

Área condutora $\implies A = 2\pi r L$

Assim $$\frac{dQ}{dt} = -k A \frac{dT}{dr} \qquad \frac{dQ}{dt} = -k\, 2\pi r L \frac{dT}{dr}$$

A taxa de condução de calor deve ser a mesma em qualquer casca, independente de r, pois o fluxo total de calor que sai do cano interno deve ser o mesmo que chega na capa externa. Isto é, dQ/dt deve ser constante, e portanto

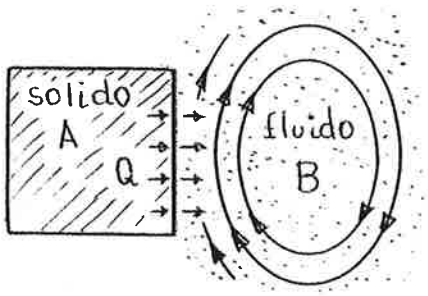
$$r \frac{dT}{dr} = -c = -\frac{1}{2\pi L k} \frac{dQ}{dt} \qquad \text{onde c é uma constante}$$

Resolvendo: $$-\frac{1}{c} dT = \frac{dr}{r} \quad \text{ou} \quad -\frac{1}{c} \int_{T_2}^{T_1} dT = \int_{r_2}^{r_1} \frac{dr}{r}$$

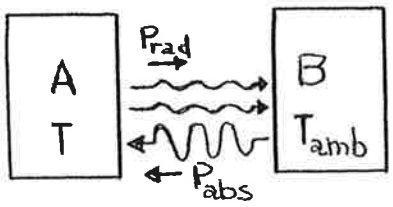
$$\frac{1}{c}(T_2 - T_1) = ln \frac{r_1}{r_2} \qquad \text{e resolvendo} \qquad \frac{dQ}{dt} = 2\pi L k c = 2\pi L k \frac{(T_2 - T_1)}{ln \frac{r_1}{r_2}}$$

Condução-convexão

A condução-convexão ocorre quando o corpo aquece (ou resfria) um fluido (por condução) e este se movimenta, formando correntes de convexão. Este mecanismo de transporte de calor não será estudado aqui devido a sua complexidade. Mas deve ser observado que é mecanismo importante, principalmente na natureza, estando na origem de ventos, correntes marítimas, etc.



Radiação



$P_{liq} = P_{abs} - P_{rad}$

Corpos emitem e absorvem radiação continuamente. Um outro importante mecanismo de troca de energia entre um corpo A e corpos vizinhos (B) é por meio de radiação.

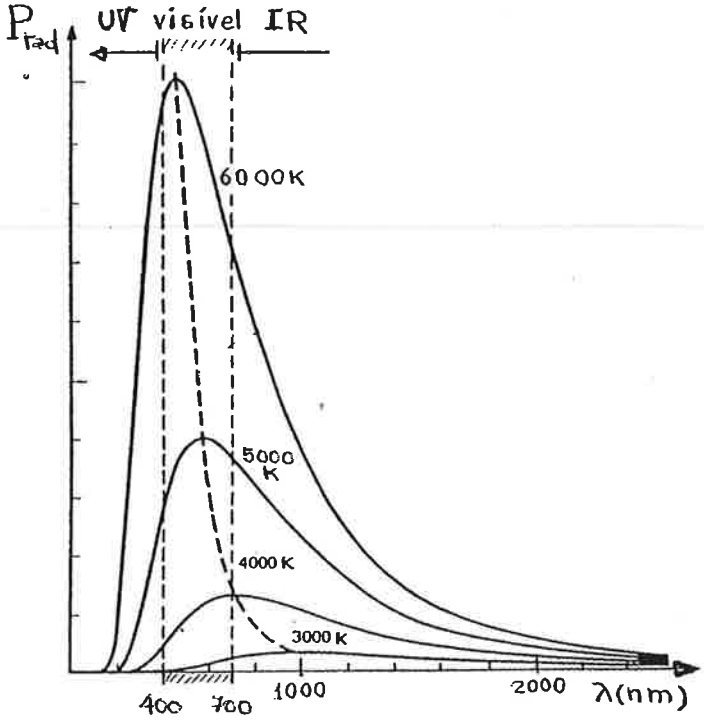
Taxa de emissão de radiação em *watts*:

$$P_{rad} = \sigma \varepsilon A T^4$$

onde

- $A \longrightarrow$ área do corpo
- $T \longrightarrow$ temperatura em kelvins
- $\sigma = 5,6703 \times 10^{-8}\, W/m^2K^4$ é a *constante de Stefan-Boltzmann*
- $\varepsilon \longrightarrow$ **emissividade** (número adimensional entre 0 e 1)

Espectro $\longrightarrow$ distribuição da radiação em comprimento de onda



A figura mostra exemplos de espectros de emissão para várias temperaturas. A emissão total é proporcional à área sob a curva. Por exemplo, a $6000\,K$ a emissão é 16 vezes maior que a $3000\,K$.

Objetos vizinhos de um corpo A também emitem radiação, parte da qual será absorvida pelo corpo. Para objetos vizinhos à *temperatura ambiente* (T_{amb}), a taxa de absorção de radiação é

$$P_{abs} = \sigma \varepsilon A T_{amb}^4$$

Assim a taxa líquida de absorção de energia é

$$P_{liq} = P_{abs} - P_{rad} = \sigma \varepsilon A (T_{amb}^4 - T^4)$$

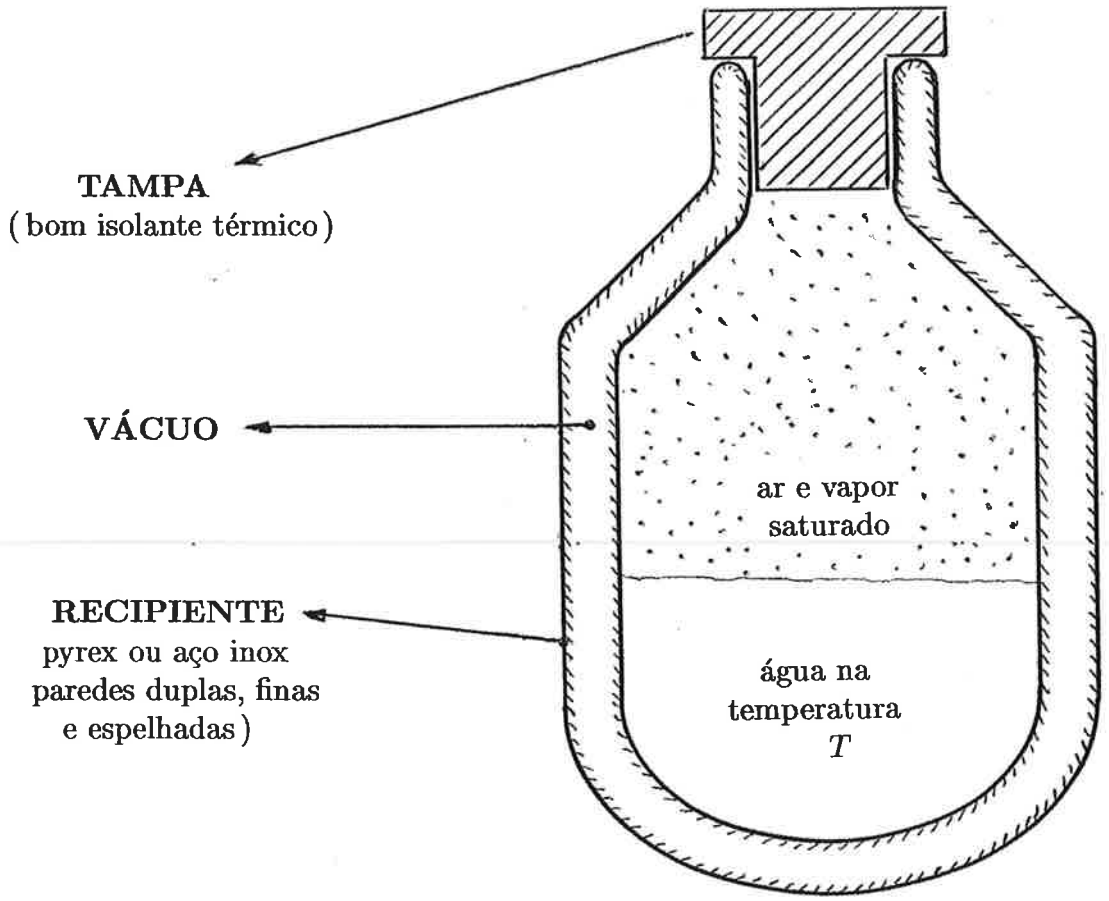
onde $P_{liq} < 0$ significa que o corpo recebe energia no balanço final

$P_{liq} > 0$ significa que o corpo perde energia no balanço final

$P_{liq} = 0$ significa que o corpo em equilíbrio térmico com ambiente ($T = T_{amb}$).

• A emissividade ε define as características de emissão e de absorção da superfície do corpo. Para um corpo perfeitamente espelhado $\varepsilon = 0$ (100% de reflexão, 0% de absorção ou emissão). Para um corpo perfeitamente negro $\varepsilon = 1$ (100% de absorção, 100% de absorção ou emissão)

Garrafa térmica



- A condução de calor transversalmente às paredes do recipiente é praticamente eliminada fazendo-se vácuo entre as paredes duplas.
- O vapor saturado e ar da parte superior aquecidos podem transportar calor por convexão para a tampa da garrafa. Por isso, a tampa deve ser de material bom isolante térmico.
- A tampa também cumpre a função de evitar escape de vapor inibindo a evaporação, mantendo o gas saturado de vapor. Se o vapor escapa, ocorre evaporação para manter a saturação e resfriamento do líquido à taxa de 540 calorias por grama de vapor que escapa.
- As paredes são espelhadas internamente (do lado onde há vácuo). Assim, a radiação emitida pela água quente é refletida de volta para o volume de água, minimizando-se assim a perda de calor por radiação.
- A perda de calor por condução paralelamente às próprias paredes é desprezível pois as paredes são bastante finas e o material não é bom condutor de calor (principalmente o pyrex).
- As considerações acima aplicam-se igualmente ao caso de líquido mais frio que o ambiente, considerando-se sempre os transportes de calor por condução, condução-convexão e radiação em sentido inverso. A garrafa térmica funciona igualmente bem para manter o líquido frio.
- Na prática, é claro que nada é perfeito, nem o vácuo, nem o espelhamento e nem a tampa.

Pequena história da lei dos gases

Lei de Boyle-Mariotte ($\sim$ 1662)

$$p_1V_1 = p_2V_2 \qquad \text{para } T = \text{constante}$$

ou $pV = \text{constante}$ **para processo isotérmico** ($T = \text{constante}$)

Lei de Charles ($\sim$ 1780)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \qquad \text{para } p = \text{constante}$$

ou $\frac{V}{T} = \text{constante}$ **para processo isobárico** ($p = \text{constante}$)

Lei de Gay-Lussac ($\sim$ 1800)

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \qquad \text{para } V = \text{constante}$$

ou $\frac{p}{T} = \text{constante}$ **para processo isocórico** ($V = \text{constante}$)

Lei de Avogadro ($\sim$ 1811)

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \qquad \text{para } p = \text{constante e } T = \text{constante}$$

ou $\frac{V}{n} = \text{constante}$ **para processo isotérmico e isobárico** (T e p = constantes)

Lei dos gases

$$pV = nRT$$

onde

R = constante universal chamada constante dos gases

T = temperatura absoluta $t(^oC) + 273,15$

Temperatura absoluta

Lambert (~ 1780) **deduziu um zero absoluto a** $\longrightarrow$ $\sim -270^oC$

Gas ideal

Equação de estado de um gas $\Longrightarrow$ relação entre as variáveis de estado p, V e T

Formalmente, gas ideal é o que obedece à equação:

$$pV = nRT \quad \text{(Equação de estado para um gas ideal)}$$

onde

$p \longrightarrow$ pressão (Pa)

$V \longrightarrow$ volume (m^3)

$T \longrightarrow$ temperatura absoluta (K) $\qquad T(K) = t(°C) + 273{,}15K$

$R = 8{,}3145\, J/molK$ é a **constante dos gases ideais**

$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$ é o **número de moles**

$\begin{cases} m \rightarrow \text{massa da amostra} \\ N \rightarrow \text{nº de moléculas} \\ N_A \rightarrow \text{nº de Avogadro} \end{cases}$

Em termos do número de moléculas N: $pV = N\frac{R}{N_A}T$ ou

$$pV = NK_BT \quad \text{(Equação de estado do gas ideal)}$$

onde $K_B = \frac{R}{N_A} = 1{,}3807 \times 10^{-23} J/K$ é chamada **constante de Boltzmann.**

Gas ideal $\longrightarrow$ boa aproximação para gases reais especialmente em baixas pressões

$\longrightarrow$ não há energia de ligação entre moléculas

$\longrightarrow$ a única interação entre as moléculas ocorre nas colisões quando as moléculas estão muito próximas

Gas real $\longrightarrow$ Equação de estado um pouco mais complicada geralmente na forma $pV = nRT +$ *termos de correção.*

Exemplo. Calcular o volume molar de gas ideal nas CNTP.
Isto é, calcular o volume de **1 mol** de gas ideal nas CNTP.

CNTP $\longrightarrow$ Condições normais de temperatura e pressão:

- pressão atmosférica normal $\longrightarrow$ $p_{atm} = 1{,}013 \times 10^5 Pa$
- temperatura $\longrightarrow$ $t = 0°C$ $T = 273{,}15\, K$

$$pV = nRT \qquad \text{onde} \qquad n = 1\,mol$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{RT}{p} = \frac{1\,mol \times 8{,}3145\, J/molK \times 273{,}15\, K}{1{,}013 \times 10^5 Pa} = 0{,}02241\, m^3$$

Observar que $Pa = N/m^2$ e $J = N\,m$. Assim, $J/Pa = m^3$ e

$$V_{molar} = 0{,}02241\, m^3 = 22{,}41 \text{ litros} \qquad \text{(gas ideal nas CNTP)}$$

Resultado que vale como boa aproximação para 1 mol de qualquer gas ou vapor nas CNTP.

Exemplo. Calcular o volume (em ℓ) de $40,6\,g$ de nitrogênio a $25,0°C$ e pressão de $1,13\,atm$.

$M_{N2} = 28,0\,g \qquad R = 8,3145\,J/molK \qquad T(K) = t(°C) + 273,15\,K \qquad 1\,atm = 1,013 \times 10^5 Pa$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{40,6\,g}{28,0\,g} = 1,45\,moles \qquad T = 25,0 + 273,15\,K = 298,15\,K$$

$$p = 1,13\,atm = 1,13 \times 1,013 \times 10^5 Pa = 1,145 \times 10^5 Pa \qquad V = \frac{nRT}{p} = 0,03140\,m^3 = 31,4\,\ell$$

Exemplo. Calcular a massa do gas e o número de átomos numa amostra $1,20\,\ell$ de argônio a $20,0°C$ e $0,922\,atm$ de pressão.

$M_{Ar} = 40,0\,g, \quad R = 8,3145\,J/molK, \quad N_A = 6,02214 \times 10^{23} \qquad 1\,atm = 1,013 \times 10^5 Pa$

$$p = 0,922\,atm = 9,340 \times 10^5 Pa \qquad T = 20,0°C + 273,15\,K = 293,15\,K$$

$$V = 1,20\,\ell = 1,20 \times 10^{-3} m^3 \qquad n = \frac{pV}{RT} = 0,04598\,moles$$

$$m = n\,M = 1,84\,g \qquad N = n\,N_A = 2,77 \times 10^{22} \text{ átomos}$$

Exemplo. O ar seco é constituído basicamente de nitrogênio, oxigênio e argônio.
Em **número de moléculas** as proporções são 78,0 % de N_2, 21,0 % de O_2 e 1,0 % de Ar.
Calcular a massa molar do ar seco.

$$M_{N2} = 28,0\,g \qquad M_{O2} = 32,0\,g \qquad M_{Ar} = 40,0\,g$$

A massa de ar é a soma das massas de N_2 O_2 e Ar:

$$m_{ar} = m_{N2} + m_{O2} + m_{Ar}$$

ou considerando que em cada caso $m = n\,M$:

$$n\,M_{ar} = n_{N2}\,M_{N2} + n_{O2}\,M_{O2} + n_{Ar}\,M_{Ar}$$

Uma vez que $n = N/N_A$ resulta $\quad \frac{N_{ar}}{N_A} M_{ar} = \frac{N_{N2}}{N_A} M_{N2} + \frac{N_{O2}}{N_A} M_{O2} + \frac{N_{Ar}}{N_A} M_{Ar}$

ou $\qquad N_{ar}\,M_{ar} = N_{N2}\,M_{N2} + N_{O2}\,M_{O2} + N_{Ar}\,M_{Ar}$

ou $\qquad N_{ar}\,M_{ar} = 0,78\,N_{ar}\,M_{N2} + 0,21\,N_{ar}\,M_{O2} + 0,01\,N_{ar}\,M_{Ar}$

ou $\qquad M_{ar} = 0,78\,M_{N2} + 0,21\,M_{O2} + 0,01\,M_{Ar}$

ou $\qquad M_{ar} = 0,78 \times 28,0\,g + 0,21 \times 32,0\,g + 0,01 \times 40,0\,g = 28,96\,g$

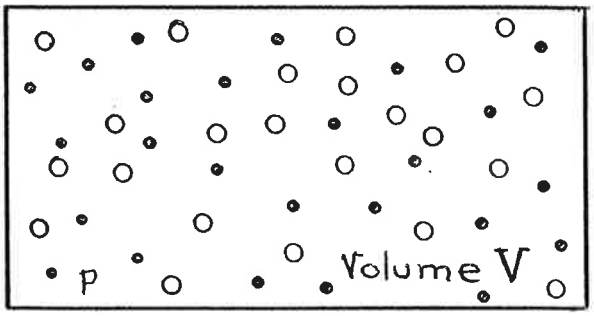
Assim, pode-se considerar o ar seco como tendo massa molar $28,96\,g$.

Pressão parcial de um gas

Numa mistura de gases a, b, c, ...
a **pressão parcial** p_a **do gas** a
é a pressão que o gas a exerceria
se ocupasse todo o volume do gas.
Conforme a equação de estado:

$$p_a V = n_a RT$$

onde n_a é o número de moles do gas a.



$pV = nRT$

pressão total do gas $\Longrightarrow$ $p = p_a + p_b + p_c + \ldots$ (soma das pressões parciais)

no de moles total do gas $\Longrightarrow$ $n = n_a + n_b + n_c + \ldots$ (soma dos nos de moles)

Pressão de vapor de saturação p_{sat}

$\Longrightarrow$ **É a pressão parcial de vapor em equilíbrio com o líquido**

- Pressão de vapor menor $p_{vap} < p_{sat}$ $\Longrightarrow$ evaporação de líquido
- Pressão de vapor maior $p_{vap} > p_{sat}$ $\Longrightarrow$ condensação do vapor

Alguns valores de p_{sat} para vapor de água

$T\ (^oC)$	0	20	40	60	80	90	100
$p_{sat}\ (mmHg)$	4,6	18	55	150	355	496	760

Exemplo. Um recipiente fechado de volume V está a 90^oC e contém ar e vapor de água saturado na pressão total inicial $p_i = 1\,atm = 760\,mmHg$. A seguir, o recipiente é resfriado a 0^oC.

a. Calcular a razão n_f/n_i entre o número de moles final (n_f) e inicial (n_i), desprezando a pressão de vapor da água a 0^oC e variação de volume do recipiente.

b. Calcular a pressão final interna (p_f) do ar residual.

a. $n_i = n_{ar} + n_{vap}$ $\quad p_i = p_{ar} + p_{sat}$ $\quad p_{ar} V = n_{ar} RT_i$ $\quad p_{sat} V = n_{vap} RT_i$

$n_{ar} = p_{ar} \frac{V}{RT_i}$ $\quad n_i = p_i \frac{V}{RT_i}$ $\Longrightarrow$ $\frac{n_{ar}}{n_i} = \frac{n_f}{n_i} = \frac{p_{ar}}{p_i}$

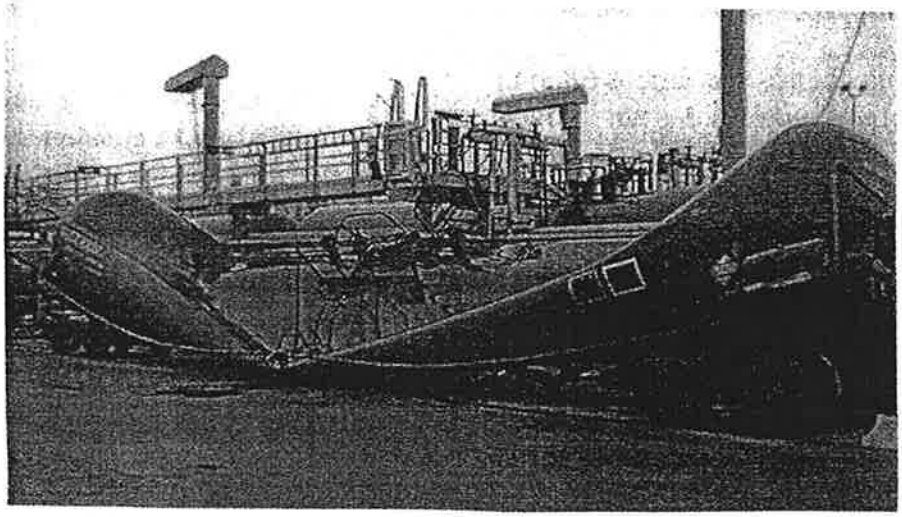
Desprezando a pressão de vapor a 0^oC, pode-se considerar que todo vapor se condensa e $n_f = n_{ar}$:

$p_{ar} = p_i - p_{sat} = (760 - 496)mmHg = 264\,mmHg$ $\quad \frac{n_f}{n_i} = \frac{p_{ar}}{p_i} = \frac{264}{760} = 0,347$

b. $p_i V = n_i RT_i$ $\quad p_f V = n_f RT_f$ $\quad \frac{p_f}{p_i} = \frac{n_f}{n_i}\frac{T_f}{T_i}$

$$\frac{p_f}{p_i} = \frac{n_f}{n_i}\frac{T_f}{T_i} = 0,347 \times \frac{273,15}{363,15} = 0,26 \quad \text{e} \quad p_f = 0,26\,p_i = 0,26\,atm$$

Existe forte redução na pressão devido a diminuição de temperatura e principalmente devido à condensação do vapor que reduz a quantidade de moles da mistura gasosa.



O vagão-tanque foi lavado internamente à noite com jato de água quente e vapor quente, criando uma atmosfera interior quente e saturada de vapor de água. Inadvertidamente, as tampas foram fechadas logo a seguir. Com o resfriamento das paredes, ocorreu condensação do vapor de água e contração do gas residual. As grandes forças criadas pela grande diferença de pressão interna/externa esmagaram o tanque.

Medição da umidade relativa com termômetros de bulbo seco e molhado

A **umidade relativa** é a razão entre a pressão do vapor e a pressão de vapor de saturação no ar:

$$um = \frac{P_{vap}}{P_{sat}} \qquad \text{ou} \qquad um(\%) = 100\,\frac{P_{vap}}{P_{sat}}$$

Umidade 100% significa atmosfera com vapor saturado e 0% significa ar completamente seco.

Lembrando que umidade 100% (vapor saturado) é a condição de equilíbrio entre líquido e vapor, quando a umidade é menor que 100% ocorre evaporação.

Usando 2 termômetros iguais, um com bulbo seco e outro com bulbo úmido, este último indicará uma temperatura menor devido à evaporação de água.

termômetro de bulbo seco $\Longrightarrow$ indica a temperatura ambiente real T_{amb}
termômetro de bulbo úmido $\Longrightarrow$ indica temperatura menor T_{um}

A diferença $\Delta T = T_{amb} - T_{um}$ será tanto maior quanto menor for a umidade relativa.

Tabela de valores $\Delta T \times um(\%)$

Tabela Psicrométrica da Umidade Relativa

Leitura do termometro seco, °C	Diferença entre as leituras dos termometros seco e úmido (ΔT)										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	100	81	63	45	28	11	—	—	—	—	—
2	100	84	68	51	35	20	—	—	—	—	—
4	100	85	70	56	42	28	14	—	—	—	—
6	100	86	73	60	47	35	23	10	—	—	—
8	100	87	75	63	51	40	28	18	7	—	—
10	100	88	76	65	54	44	34	24	14	4	—
12	100	89	78	68	57	48	38	29	20	11	—
14	100	90	79	70	60	51	42	33	25	17	9
16	100	90	81	71	62	54	45	37	30	22	15
18	100	91	82	73	64	56	48	41	34	26	20
20	100	91	83	74	66	59	51	44	37	30	24
22	100	92	83	76	68	61	54	47	40	34	28
24	100	92	84	77	69	62	56	49	43	37	31
26	100	92	85	78	71	64	58	50	45	40	34
28	100	93	85	78	72	65	59	53	48	42	37
30	100	93	86	79	73	67	61	55	50	44	39

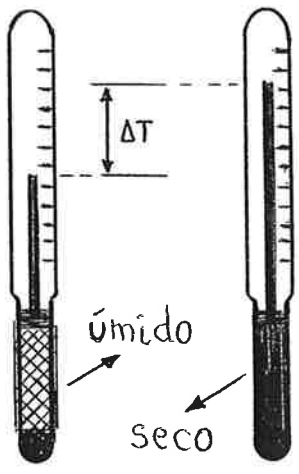


Diagrama $p \times V$

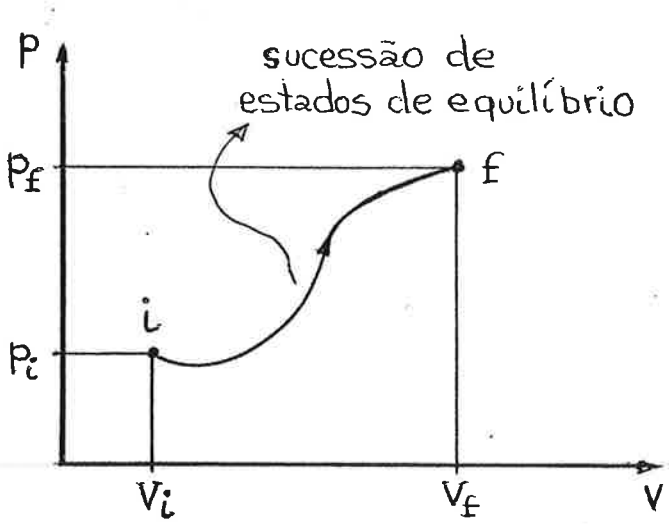
Equação de estado de um gas $\Longrightarrow$ relação entre as variáveis de estado p, V e T

Para uma amostra de n moles do gas,
conhecendo a **equação de estado**

$$F(p, V, T) \quad .$$

basta indicar 2 variáveis, por exemplo

p e V



Num diagrama $p \times V$ cada ponto
representa um estado do gas:

- **estado inicial i** $\Longrightarrow$ p_i, V_i
- **estado inicial f** $\Longrightarrow$ p_f, V_f

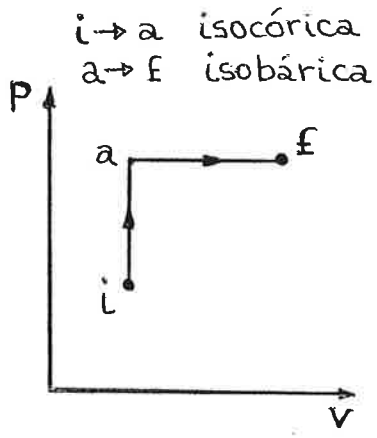
Estado de equilíbrio:

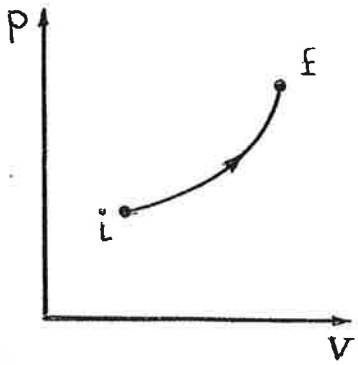
> *Estado em que quaisquer porções macroscópicas do gas estão em repouso, têm mesma densidade, mesma pressão e mesma temperatura.*
>
> *Somente estados de equilíbrio podem ser representados no diagrama $p \times V$.*

Transformações no diagrama $p \times V$.

- O gas pode ir do estado inicial i ao estado final f
  passando por estados que **não são estados de equilíbrio.**
  Esta transformação não pode ser representada no diagrama $p \times V$.
- Se gas vai do **estado inicial i ao estado final f**
  passando por uma sucessão **de estados de equilíbrio,**
  a transformação pode ser representada por uma curva no diagrama $p \times V$.
- Mesmo passando por uma sucessão de estados de equilíbrio,
  o gas pode ser levado do estado inicial i ao estado final f por um número
  infinito de caminhos e, portanto, de infinitas maneiras diferentes

Exemplos:



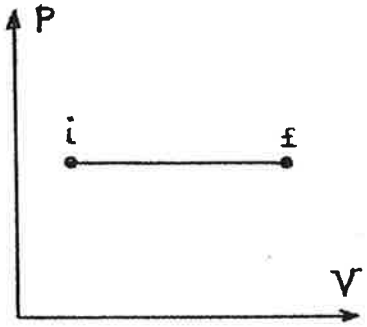


Algumas definições

Transformação isobárica

Transformação em que

a pressão é constante $\Longrightarrow$

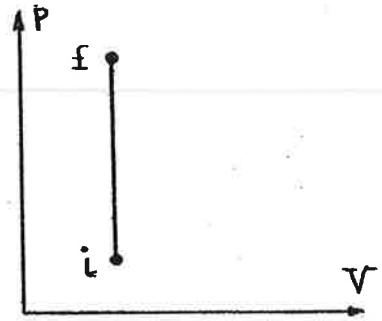


Transformação isocórica

Transformação em que

o volume é constante $\Longrightarrow$

Trabalho realizado pelo gas é nulo ($dV = 0$)



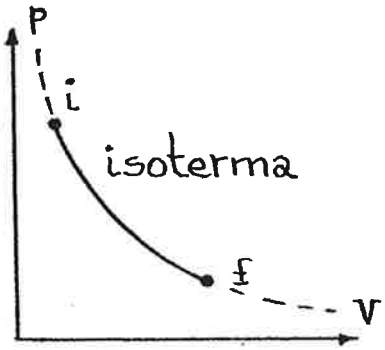
Transformação isotérmica

Transformação em que

a temperatura é constante $\Longrightarrow$

Para um gas ideal: $pV = nRT = \text{constante}$

Num diagrama $p \times V$: $p = \dfrac{\text{constante}}{V}$



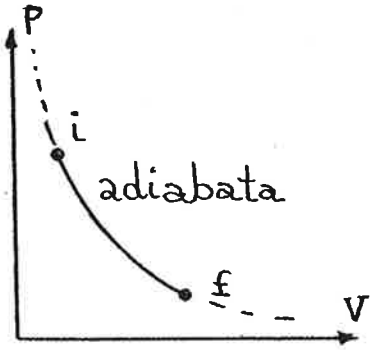
Obs.: Neste texto será admitido em geral que o nº de moles n é constante. Entretanto n pode ser alterado num processo, por exemplo, quando ocorre reação química ou condensação de vapor ou outros processos.

Transformação adiabática

Transformação em que não há troca de calor entre o gas e o meio exterior. Conforme será visto, para transformação adiabática:

$$p \times V^{\gamma} = \text{constante} \qquad \Longrightarrow$$

onde $\gamma = 5/3$ **para gas ideal monoatômico, mas tem valores menores para outros gases.**



Trabalho realizado por um gas

Exemplo:

Expansão de um gas num pistão.

Área do pistão $\longrightarrow$ A

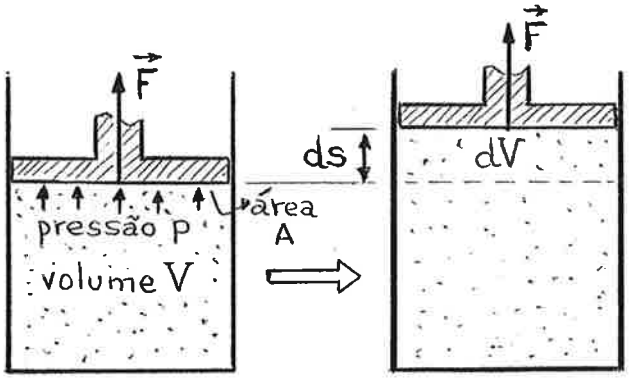
Força F do gas sobre o pistão:

$$F = pA$$

onde p é a **pressão** do gas.

Numa expansão infinitesimal, o volume do gas aumenta dV e o pistão se desloca

Deslocamento infinitesimal $\longrightarrow$ ds



Trabalho realizado:

$$dW = F\,ds = p\,A\,ds \quad \text{onde} \quad A\,ds = dV \quad \text{(expansão do volume V do gas)}$$

Assim, $dW = p\,dV$ **(trabalho infinitesimal realizado pelo gas)**

No caso de contração do gas, F e ds são opostos e $dW < 0$. Assim,

$dW > 0$ para $dV > 0$ (aumento do volume ou expansão)

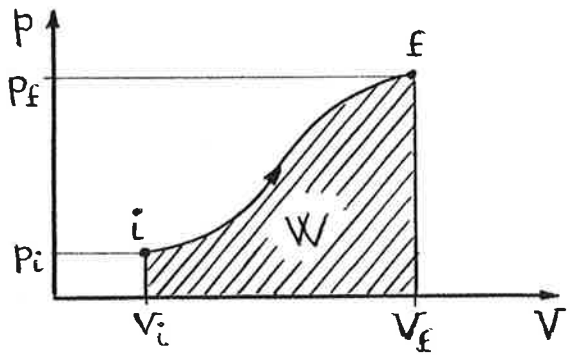
$dW < 0$ para $dV < 0$ (redução do volume ou contração)

O trabalho total realizado numa transformação no diagrama $p \times V$ é

$$W = \int_i^f dW = \int_{V_i}^{V_f} p\,dV$$

O trabalho total realizado num percurso

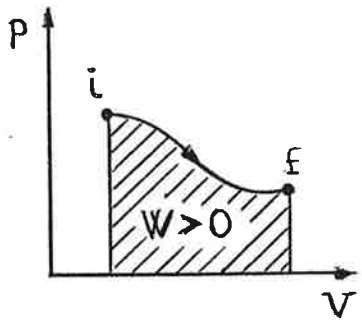
$i \longrightarrow f$ **é a área sob a curva no diagrama** $p \times V$

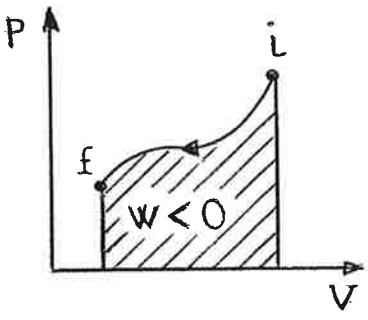


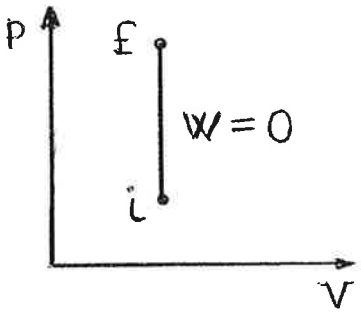
Sinal algébrico de W $\longrightarrow$ segue mesmas regras que para dW.

$W < 0$ $\longrightarrow$ **Trabalho realizado pelo gas negativo significa efetivamente trabalho realizado sobre o gas.**

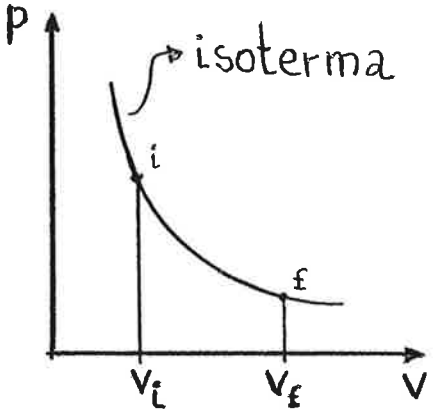
Exemplos:







Exemplo. Trabalho realizado por gas ideal numa expansão isotérmica.



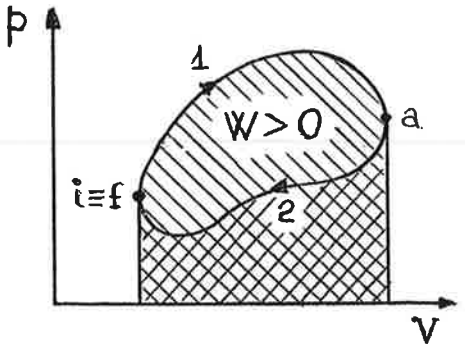
$$T = \text{constante}$$

$$pV = nRT = \text{constante}$$

$$W = \int_{Vi}^{Vf} p\,dV = \int_{Vi}^{Vf} nRT\frac{dV}{V}$$

$$W = nRT\int_{Vi}^{Vf}\frac{dV}{V} = nRT\,ln\frac{V_f}{V_i}$$

Processos cíclicos



Exemplo de ciclo completo $\Longrightarrow$

Estado final $\equiv$ Estado inicial

ou $\quad i \equiv f$

Trabalho realizado $\Longrightarrow \quad W = \oint_{ciclo} p\,dV$

Se o estado **a** é ponto extremo do ciclo, oposto a i

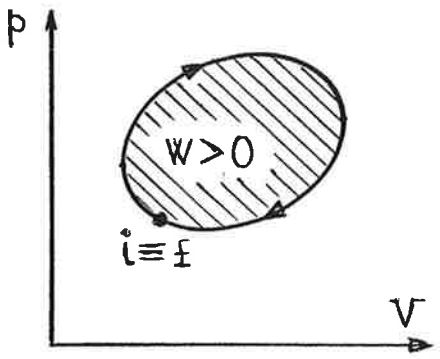
$$W = \oint_{ciclo} p\,dV = \oint_{i}^{f} p\,dV = \underbrace{\int_{i}^{a} p\,dV}_{\text{curva 1}} + \underbrace{\int_{a}^{i=f} p\,dV}_{\text{curva 2}} = \underbrace{\int_{i}^{a} p\,dV}_{\text{curva 1}} - \underbrace{\int_{i}^{a} p\,dV}_{\text{curva 2}}$$

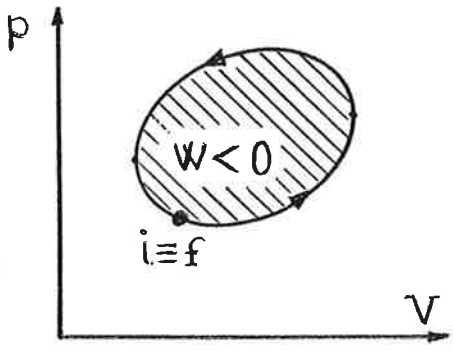
$$W = \oint_{ciclo} p\,dV = \text{(área sob curva 1) - (área sob curva 2)}$$

ou $\qquad W = \oint_{i}^{f} p\,dV = \text{área do ciclo (com sinal adequado)}$

W > 0 $\Longrightarrow$ percurso no sentido horário
W < 0 $\Longrightarrow$ percurso no sentido antihorário

Exemplos:

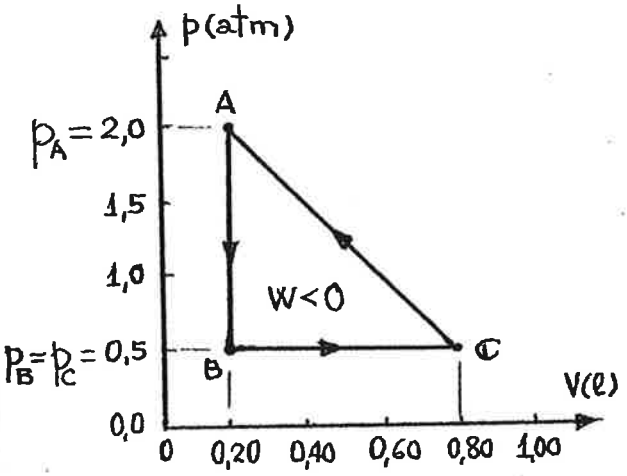




• No primeiro exemplo de processo cíclico o estado $i \equiv f$ está no extremo esquerdo do ciclo, mas pode-se demonstrar que o resultado vale para $i \equiv f$ em qualquer posição do ciclo.

• Processos cíclicos de um gas são bastante importantes uma vez que várias máquinas térmicas funcionam com gas trabalhando em ciclos fechados.

Exemplo. Calcular o trabalho W realizado pelo gas no ciclo ABCA mostrado na figura.



$1\,atm = 1,013 \times 10^5 Pa \qquad 1\ell = 10^{-3}\ m^3$

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}$$

$$W_{AB} = \int_A^B p\,dV = 0 \qquad (dV = 0)$$

$$W_{BC} = \int_B^C pdV = p_B \int_B^C dV = p_B(V_C - V_B)$$

$$W_{BC} = 0,5 \times 1,013 \times 10^5 Pa \times (0,80 - 0,20) \times 10^{-3} m^3 = 30,4\,J$$

$$W_{CA} = \int_C^A pdV = -\int_A^C pdV = \quad \text{(negativo da área sob o segmento AC)}$$

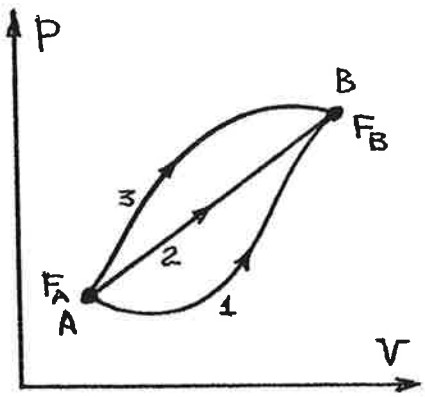
$$\text{área sob o segmento AC} = \left(\frac{p_A + p_C}{2}\right)(V_C - V_A) = \frac{2,5}{2}\, 1,013 \times 10^5 Pa \times 0,6 \times 10^{-3} m^3 = 76,0\,J$$

Assim, $W_{CA} = -76,0\,J$ e $W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = 0,0 + 30,4J - 76,0\,J = -45,6\,J$

W também pode ser calculado simplesmente como a área do triângulo ABC (área do ciclo) com sinal negativo porque o ciclo é percorrido em sentido antihorário:

$$W = -(\text{área do ciclo}) = \frac{(p_A - p_B)(V_C - V_B)}{2} = -\frac{1,5}{2}\, 1,013 \times 10^5 Pa \times 0,6 \times 10^{-3} m^3 = -45,6\,J$$

Função de estado de um sistema



Como a expressão indica, uma função de estado F é qualquer função cujo valor só depende do estado do sistema.

Se um sistema vai de um estado inicial A para um estado final B, isto pode ocorrer por diferentes percursos no espaço das coordenadas do sistema. No exemplo da figura para um gas, o trabalho W_{AB} realizado pelo gas depende do particular percurso para ir de A a B. A variação de outras grandezas também pode depender do percurso (por exemplo, calor recebido pelo gas).

Se F é uma função de estado, a variação da função no percurso AB só depende dos estados inicial e final:

F é função de estado $\Longrightarrow$ $\Delta F_{AB} = F_B - F_A$ $\Longrightarrow$ independe do percurso AB

Os sistemas têm importantes funções de estado, tais como a **energia interna**, **entropia** e outras que são bastante importantes no estudo de seu comportamento.

1a Lei da Termodinâmica (Conservação da energia)

Considerando uma transformação qualquer de um sistema:

estado inicial i $\Longrightarrow$ **estado final f**

calor recebido pelo sistema $\Longrightarrow$ **Q**

Trabalho realizado pelo sistema $\Longrightarrow$ **W**

1a Lei $\left\{\begin{array}{l} \textbf{Existe uma função de estado } U \textbf{ chamada energia interna} \\ \textbf{(energia interna inicial } U_i \textbf{ e energia interna final } U_f\textbf{) e} \\ \Delta U = Q - W \qquad \text{onde} \quad \Delta U = U_f - U_i \end{array}\right.$

Processo infinitesimal

Se o sistema recebe uma quantidade de calor infinitesimal dQ
e realiza trabalho infinitesimal dW

a variação de energia interna é $dU = dQ - dW$

onde dU é diferencial exata, mas dQ e dW não são.

• A energia interna U é a soma de todas as energias dos átomos e moléculas do sistema: energias cinéticas de translação, energias cinéticas de rotação, energias cinéticas de vibração, energia potencial de ligação, energias nucleares, etc.

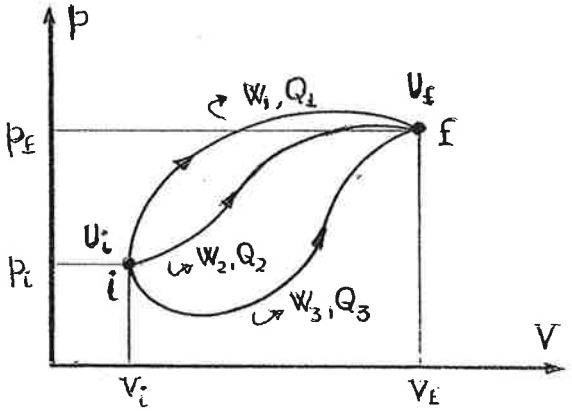
• A expressão $\Delta U = Q - W$ exprime a **conservação da energia** e é completamente geral para transformações quaisquer de qualquer sistema. O trabalho $W = \int pdV$ é o mais importante em geral, mas deve ser observado que existem outras formas de trabalhos possíveis tais como trabalho elétrico, trabalho magnético, etc. que eventualmente podem ser importantes.

• A energia interna U é uma função de estado, significando que é uma função somente das variáveis que caracterizam o estado do sistema (por exemplo, p, V e T para um gas ideal). Assim, a energia interna U_i só depende do estado inicial **i** e U_f só depende do estado final **f** e ΔU (ou dU) só depende dos estados inicial **i** e final **f**.

• Matematicamente, o fato acima significa que dU é uma **diferencial exata**. Por exemplo, no caso de trabalho $W = \int pdV$ realizado por um gas, Q e W podem ser diferentes para diferentes percursos. Entretanto, $\Delta U = (U_f - U_i)$ será sempre o mesmo.

• Q e W são diferentes para diferentes percursos. Isto significa que dQ e dW não são diferenciais exatas. Alguns livros indicam este fato indicando estas variações infinitesimais por $đQ$ e $đW$. E a 1a Lei é escrita na forma

$$dU = đQ - đW$$



$$\Delta U = Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = Q_3 - W_3$$

Exemplos:

A Primeira Lei da Termodinâmica: Quatro Casos Especiais

$$\Delta U = Q - W$$

Processo	Restrição	Conseqüência
Adiabático	$Q = 0$	$\Delta U = -W$
Volume constante	$W = 0$	$\Delta U = Q$
Ciclo fechado	$\Delta U = 0$	$Q = W$
Expansão livre	$Q = W = 0$	$\Delta U = 0$

- **Processo adiabático** $\Longrightarrow$ O sistema não recebe nem perde calor

$$Q = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta U = -W$$

- a energia interna U aumenta quando $-W > 0$ (isto é, quando se realiza trabalho sobre o sistema)
- processos rápidos são adiabáticos porque não há tempo de haver troca de calor.

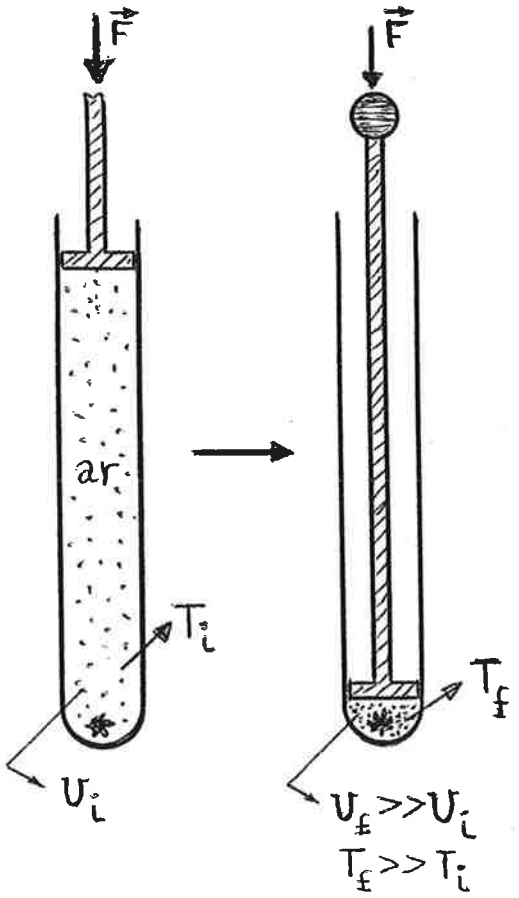
Exemplo. Compressão rápida de um gas.
Se o gas é comprimido, $W < 0$

$$Q = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta U = -W > 0$$

$$\Delta U > 0 \quad \text{e} \quad U_f > U_i$$

O aumento de energia interna se manifesta como aumento de temperatura do gas. Por exemplo, pode-se incendiar papel comprimindo fortemente ar num pistão. A temperatura necessária é

$$t = 451^oF \cong 233^oC$$



Motor diesel

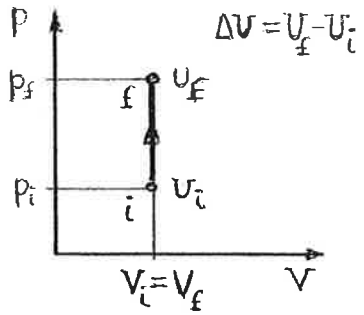
Num motor diesel a mistura ar-diesel entra na câmara de combustão (pistão). A taxa de compressão típica de um motor diesel é 18:1 (significando $V_f = V_i/18$). A temperatura ultrapassa os $\sim 250^oC$ necessários para ignição da mistura e o motor não exige faísca elétrica para funcionar. Assim, um motor diesel funciona sem "sistema de ignição", necessário num motor a gasolina (bobinas para alta tensão para faíscas, velas, etc.)

• **Processos a volume constante**

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = \int_{Vi}^{Vf} p\,dV = 0$$

$$\Delta U = Q$$



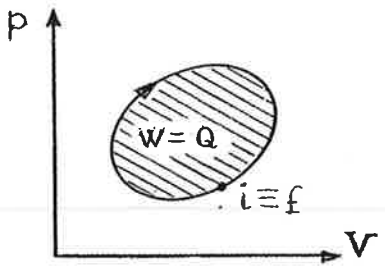
• **Processos cíclicos**

$$i \equiv f \qquad U_i = U_f$$

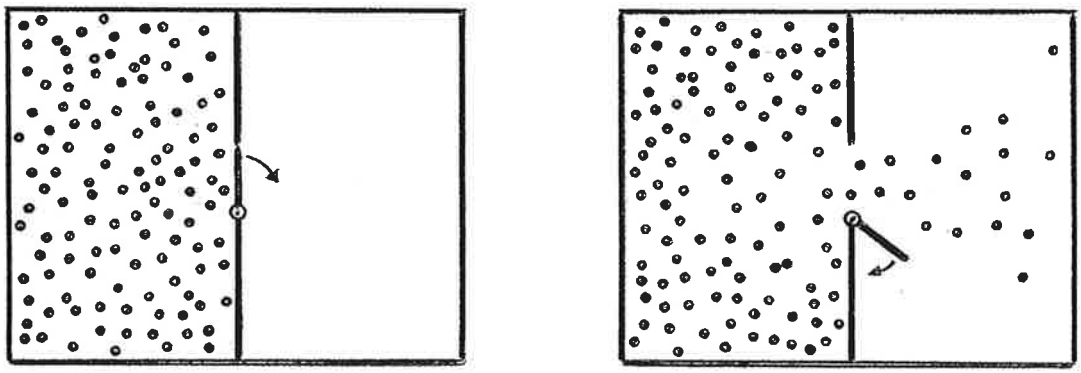
$$\Delta U = 0$$

$$\Delta U = Q - W = 0$$

$$Q = W$$



• **Expansão livre**



A figura mostra um exemplo de expansão livre de um gas inicialmente fechado em metade de uma caixa. Num dado instante uma divisória é rapidamente aberta. A expansão é um processo violento (turbulento) e não corresponde a uma sequência de estados de equilíbrio.

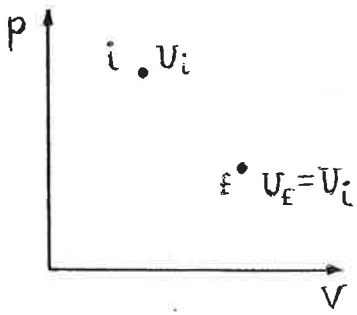
O gas não recebe e nem perde calor e não realiza trabalho.

$$Q = W = 0 \qquad \text{e} \qquad \Delta U = 0$$

Uma expansão livre não pode ser representada por uma curva no diagrama $p \times V$ porque o processo não corresponde a uma sucessão de estados de equilíbrio.

Conforme será visto, para gas ideal a energia interna só depende da temperatura. Portanto, se os estados i e f estão sobre uma isoterma, o volume dobra, a pressão cai pela metade, a temperatura fica constante (pV = constante) e

$$U_i = U_f$$



Equivalente mecânico do calor

Até cerca de 1800 acreditava-se na teoria do calórico:

Calórico $\Longrightarrow$ Fluido sem peso e altamente penetrante responsável pelo aquecimento ou resfriamento dos corpos.

Caloria: definida originalmente como quantidade de "calórico" para aquecer $1\,g$ de água de $1°C$.

Definição moderna $\Longrightarrow$ **1 caloria** é a quantidade de calor para elevar de $14,5°C$ a $15,5°C$ a temperatura de $1\,g$ de água.

$\sim 1800 \rightarrow \sim 1850 \Longrightarrow$ - estabelecimento definitivo de "calor" como forma de energia

- 1a Lei da Termodinâmica estabele a equivalência entre calor e trabalho mecânico (energia mecânica)

- Várias experiências foram realizadas para estabelecer o **"equivalente mecânico do calor"** (relação numérica entre *caloria* e unidade mecânica de energia)

- Modernamente *1 caloria = 4,1868 joules*

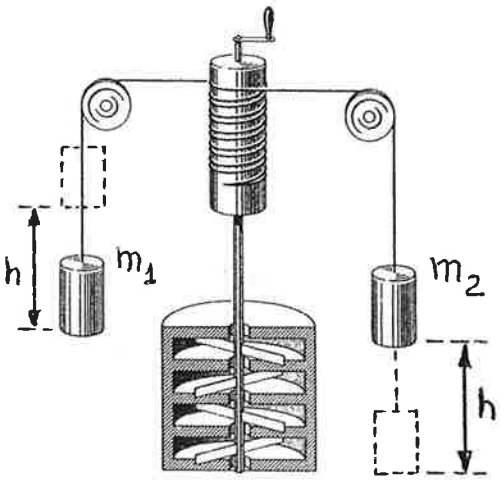
A experiência mais famosa para determinar o *equivalente mecânico do calor* foi realizada por J. P. Joule por volta de 1840, no arranjo mostrado na figura. Se a massa maior m_2 cai uma altura h, a diminuição da energia gravitacional é

$$\Delta U_{grav} = (m_2 - m_1)\, g\, h$$

Essa energia mecânica é convertida em "calor Q" que produz aumento ΔT na temperatura da água:

$$Q = m_{ag}\, c\, \Delta T$$

onde $c = 1,00\, cal/g°C$ e m_{ag} é a massa de água.

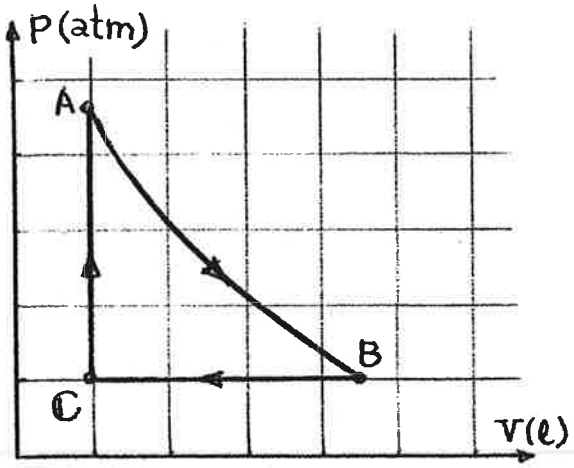


Exemplo. Numa determinada experiência $m_1 = 10,0\,kg$, $m_2 = 25,0\,kg$, $m_{ag} = 0,500\,kg$ e a água se aquece $0,19°C$ para $h = 2,70\,m$. Se o calor específico da água é $c = 1,00\, cal/g°C$:

$\Delta U_{grav} = (m_2 - m_1)gh = 15,0 \times 9,80 \times 2,70 = 397\,J$ e $Q = m_{ag} c\, \Delta T = 500 \times 1,00 \times 0,19 = 95\, cal$

Assim $\quad 95\, cal = 397\, J \quad$ ou $\quad 1\, cal = 4,18\, J$

Exemplo. Exercício de aplicação da 1a Lei da Termodinâmica ($\Delta U = Q - W$)
A figura representa um ciclo ABCA realizado por um gas, onde o processo AB é adiabático e alguns valores de W, Q e ΔU são dados. Completar a tabela com os valores que faltam.



	W	Q	ΔU
A → B			-1144J
B → C	-405J		
C → A		2157J	

O processo AB é adiabático, portanto $Q_{AB} = 0$

O trabalho no processo CA é nulo ($dV = 0$) e portanto $W_{CA} = 0$

Para o processo CA:

$$\Delta U_{CA} = Q_{CA} - W_{CA} = Q_{CA} = 2157\,J \qquad \text{e} \qquad \Delta U_{CA} = 2157\,J$$

Para o ciclo fechado ABCA, $\Delta U_{ciclo} = 0$

$$\Delta U_{ciclo} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0$$

Assim, $\Delta U_{BC} = -\Delta U_{AB} - \Delta U_{CA} = 1144\,J - 2157\,J$ ou $\Delta U_{BC} = -1013\,J$

Para o processo BC:

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - W_{BC} \qquad \text{e}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} + W_{BC} = -1013\,J - 405\,J \qquad \text{e} \qquad Q_{BC} = -1418\,J$$

Para o ciclo fechado ABCA, $\Delta U_{ciclo} = Q_{ciclo} - W_{ciclo} = 0$

e assim $Q_{ciclo} = W_{ciclo}$

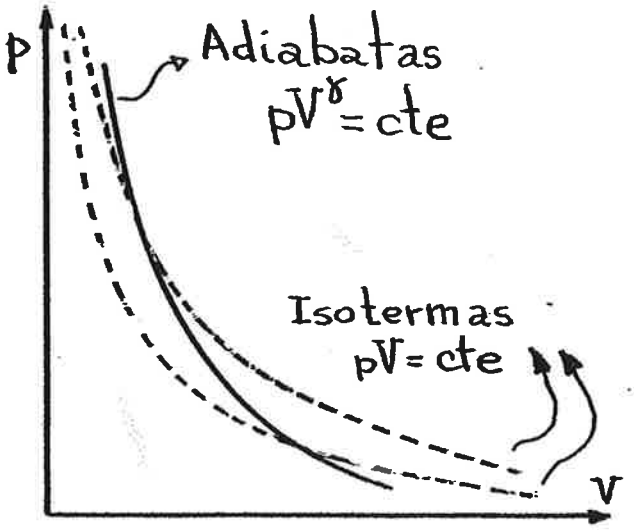
$$W_{ciclo} = Q_{ciclo} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = O - 1418\,J + 2157\,J = 739\,J$$

$$W_{ciclo} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = W_{AB} - 405\,J + 0 = 739\,J \qquad \text{e} \qquad W_{AB} = 1144\,J$$

Como pode ser verificado, para o processo AB também se verifica que $\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB}$

Obs.: A variação na energia interna num ciclo fechado é nula ($\Delta U_{ciclo} = 0$) porque a energia interna é função de estado. Isto é, no ciclo ABCA, a variação na energia interna é $\Delta U_{ciclo} = \Delta U_{ABCA} = U_A - U_A = 0$. O mesmo não ocorre com calor e trabalho $W_{ciclo} = Q_{ciclo} \neq 0$.

Processos adiabáticos



Conforme será visto, para processo adiabático

$$pV^\gamma = \text{constante}$$

onde γ tem seguintes **valores aproximados:**

Gas monoatômico $\longrightarrow$ $\gamma \cong \frac{5}{3} = 1,67$
$(He,\ Ne,\ Ar, \ldots)$

Gas diatômico $\longrightarrow$ $\gamma \cong \frac{7}{5} = 1,40$
$(H_2,\ O_2,\ N_2, \ldots)$

Gas poliatômico $\longrightarrow$ $\gamma \cong \frac{4}{3} \cong 1,33$
$(CO_2,\ SO_2,\ NH_3, \ldots)$

Para um gas ideal $p = nRT/V$ e

$$pV^\gamma = \frac{nRT}{V}V^\gamma = \text{constante} \qquad \text{e assim} \qquad TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

Também pode-se resolver para p e T: $V = nRT/p$

$$pV^\gamma = p\left(\frac{nRT}{p}\right)^\gamma = \text{constante} \qquad \text{e assim} \qquad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{constante}$$

Em resumo, para um processo adiabático em gas ideal:

$$pV^\gamma = \text{constante} \qquad \text{ou} \qquad TV^{\gamma-1} = \text{constante} \qquad \text{ou} \qquad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{constante}$$

Exemplo. Um certo volume V de ar $(N_2,\ O_2, \ldots)$ a $27,0°C$ e $1,00\,atm$ é comprimido rapidamente até 1/12 de seu volume inicial. Qual a pressão final e a temperatura final?

Para ar $\longrightarrow$ $\gamma \cong 1,4$ Pressão inicial: $p_i = 1,00\,atm$ Temperatura inicial: $T_i = 300,15\,K$

$\frac{V_f}{V_i} = \frac{1}{12}$ $\frac{V_i}{V_f} = 12$ Pressão final: $p_f = ?$ Temperatura final: $T_F = ?$

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \quad \text{ou} \quad \frac{p_f}{p_i} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^\gamma = 12^{1,4} = 32,423 \qquad p_f = 32,423\,p_i = 32,4\,atm$$

$$\frac{p_f}{p_i} = \frac{nRT_f/V_f}{nRT_i/V_i} = \frac{V_i}{V_f}\frac{T_f}{T_i} \qquad \text{e} \qquad \frac{T_f}{T_i} = \frac{V_f}{V_i}\frac{p_f}{p_i} = \frac{1}{12} \times 32,423 = 2,702$$

$$T_f = 2,702 \times T_i = 811\,K \qquad \text{ou} \qquad T_f = 538°C$$

Ou $T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$ $\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1} = 12^{0,4} = 2,702$ e $T_f = 811\,K$

Observações importantes sobre os cálculos:

1. Um cálculo tal como x^y pode ser feito facilmente com a calculadora usando logarítmos:

$$x^y = e^{\ln x^y} = e^{y \ln x} \qquad \text{ou} \qquad x^y = 10^{\log x^y} = 10^{y \log x}$$

Por exemplo, para $12^{0,4}$, calcula-se $\log 12$, multiplica-se por 0,4 e eleva-se 10 ao resultado.

2. Nos cálculos de razões tais como p_f/p_i ou V_f/V_i evidentemente não é necessário converter unidades para o SI. Fica bem mais simples por exemplo, usar p em atm e V em ℓ diretamente. Mas em razões entre temperaturas, estas devem ser dadas obrigatoriamente em K e nunca em $°C$.

Num processo adiabático para gas ideal:

$$T_f = (\frac{V_i}{V_f})^{\gamma-1} T_i$$

Na compressão adiabática:

$$V_i > V_f \quad \Longrightarrow \quad \frac{V_i}{V_f} > 1 \quad \Longrightarrow \quad T_f > T_i \quad \Longrightarrow \quad \textbf{aquecimento do gas}$$

Na expansão adiabática:

$$V_i < V_i \quad \Longrightarrow \quad \frac{V_i}{V_f} < 1 \quad \Longrightarrow \quad T_f < T_i \quad \Longrightarrow \quad \textbf{resfriamento do gas}$$

Exemplos de processos adiabáticos

Vários fenômenos interessantes envolvem processos adiabáticos.
Alguns são resumidamente descritos a seguir.

Motor diesel. A taxa de compressão típica é da ordem de 18:1, significando que a mistura ar-diesel é comprimida até um volume final 18 vezes menor que o inicial. O aquecimento da mistura é suficiente para ignição da mistura e o motor funciona sem necessidade de faísca para explosão da mistura como ocorre normalmente em motores a gasolina.

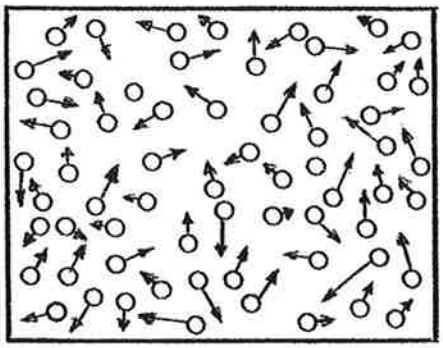
Queima de meteoritos na atmosfera. Meteoritos e outros objetos que caem em alta velocidade na atmosfera terrestre se incendeiam. O fato se deve à enorme compressão adiabática do ar na parte frontal do objeto devido a alta velocidade, e aí ocorre enorme aumento de temperatura.

Sopro. Quando se assopra ar para esfriar alguma coisa, o ar comprimido dentro da boca, ao sair pelos lábios, sofre expansão adiabática e se resfria. É fácil verificar que o ar assoprado sem ser comprimido na boca é bem mais quente que o ar assoprado normalmente.

Névoa na boca da garrafa. Quando uma garrafa de refrigerante ou cerveja é aberta, forma-se uma névoa, que é resultado da condensação de vapor de água. Quando a garrafa é aberta, o gas comprimido (CO_2, vapor de água, ...) se expande adiabaticamente e se refria, provocando condensação do vapor de água. Abaixando a temperatura, a pressão de saturação diminui e se o gas está saturado de vapor de água (ou quase), ocorre a condensação.

Formação de núvens. A expansão adiabática desempenha papel importante na formação de nuvens. Grandes massas de ar e vapor aquecidos sobem porque têm densidade menor. Em regiões mais altas onde a pressão é menor, as massas de ar se expandem e a temperatura diminui ocorrendo condensação do vapor e formação de cristais de gelo. A expansão é adiabática porque as massas de ar são muito grandes, não havendo tempo para ocorrer troca de calor.

Teoria cinética dos gases



Modelo gas ideal:

- Não há energia de ligação entre as moléculas do gas.
- As únicas interações entre as moléculas são colisões elásticas como entre esferas rígidas.
- O volume total ocupado pelas próprias moléculas é deprezível comparado com o volume do gas
- Nestas condições, vale a **Equação de estado:**

$$pV = nRT \quad \text{onde} \quad R = 8,3145\, J/molK \ \text{(constante dos gases)}$$

ou $pV = NK_BT$ onde $k_B = \dfrac{R}{N_A} = 1,3807\times10^{-23}\, J/K$ (constante de Boltzmann).

- De início na teoria cinética, admite-se ainda que a molécula só pode ter energia cinética de translação.

Exemplo. Calcular a razão entre o volume do gas hélio e o volume próprio dos átomos nas CNTP.
Raio atômico do He: $r = 5,3\times10^{-11}m$

$$V_{atomo} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 6,24\times10^{-31}\, m^3$$

1 mol de gas $\Longrightarrow$ $N = 6,0221\times10^{23}$ átomos $\Longrightarrow$ $V = 22,41\,\ell$ (nas CNTP)

$$\frac{V}{V_{atomo}} = \frac{0,02241\, m^3}{6,022\times10^{23}\, 6,24\times10^{-31} m^3} \approx 60\,000$$

- Por **modelo** entende-se um conjunto de hipóteses que, na prática se verificam com maior ou menor aproximação.
- A importância do **modelo gas ideal** se deve a que se aplica com boa aproximação para gases reais, para densidades não muito altas, em que o volume das próprias moléculas e as forças são desprezíveis.
- Quando se considera o volume próprio das moléculas e uma pequena força de interação (além de colisões) chega-se à chamada equação de estado de Van der Waals.
- Energias cinéticas de rotação e de vibração são também consideradas na teoria cinética, mas juntamente com alguns conceitos da teoria quântica.

Sistema Macroscópico

Variáveis macroscópicas
Exemplos: massa m, volume V, massa molar M, densidade ρ, pressão p, temperatura T, energia interna U, entropia S, ...

Variáveis microscópicas
Exemplos: velocidades das moléculas, posição das moléculas, energia, momento linear e momento angular das moléculas, ...

Teoria cinética

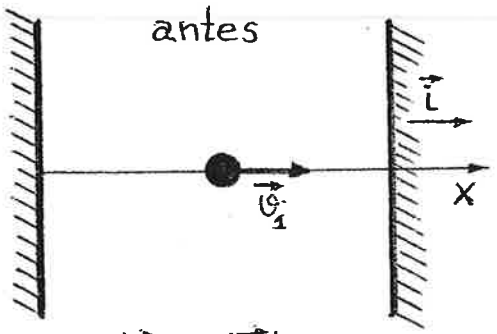
É uma teoria simplificada na qual são deduzidas algumas importantes relações entre variáveis macroscópicas e microscópicas. Por exemplo (como será visto na sequência), pode-se obter uma relação entre a velocidade média das moléculas e temperatura e massa molar ou relação entre caminho livre médio, tamanho das moléculas e densidade do gas.

Termodinâmica $\Longrightarrow$ Ciência na qual se estuda as leis para o comportamento do sistema em termos das variáveis macroscópicas

Mecânica Estatística $\Longrightarrow$ Ciência mais geral na qual se estuda as leis para o comportamento do sistema em termos das variáveis microscópicas. Essas leis são deduzidas a partir de leis mais gerais da Física (Leis de Newton, Eletromagnetismo, Mecânica Quântica, ...). Em particular, as Leis da Termodinâmica são deduzidas na Mecânica Estatística.

Força média exercida por uma bolinha

em colisões elásticas sucessivas com uma parede



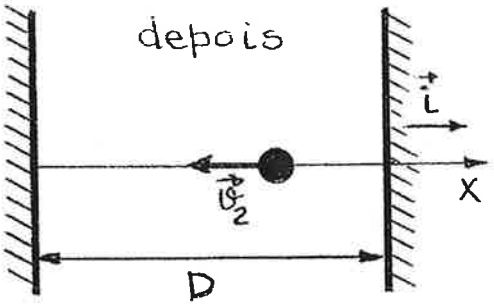
Considerando uma bolinha presa entre 2 paredes em movimento de bate-volta com colisões elásticas

Colisão elástica $\Longrightarrow$ $|\vec{v}_2| = |\vec{v}_1| = v$

Variação na velocidade $\Longrightarrow$ $\Delta\vec{v} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 = 2\vec{v}_2$

$|\vec{v}_1| = |\vec{v}_2| = v$

Tempo entre uma colisão e a colisão sucessiva (na mesma parede) $\Longrightarrow$ $\Delta t = \left(\frac{v}{2D}\right)^{-1}$



Aceleração média $\Longrightarrow$ $\vec{a} = \frac{\Delta\vec{v}}{\Delta t} = \frac{v}{2D}\,2\vec{v}_2 = \frac{v}{D}\vec{v}_2$

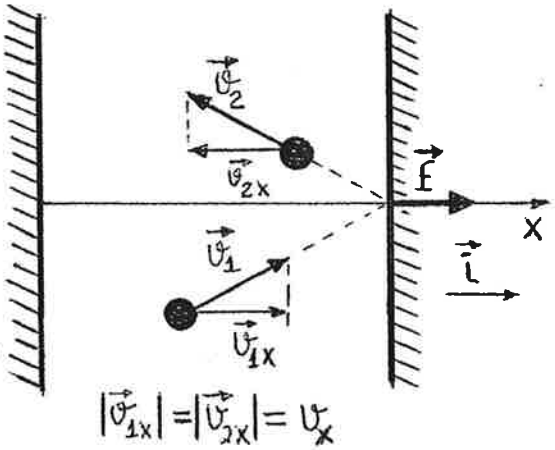
Força média sobre a bolinha de massa m:

$\vec{f}_{bol} = m\vec{a}$ $\Longrightarrow$ 2a Lei de Newton
(Lei de Newton do movimento)

$$\vec{f}_{bol} = \frac{mv}{D}\vec{v}_2 = -\frac{mv^2}{D}\vec{i}$$ onde $\vec{i}$ é o versor da direção-x

Força média sobre a parede:

$\vec{f} = -\vec{f}_{bol}$ $\Longrightarrow$ 3a Lei de Newton
(Princípio de ação e reação)



Para incidência num ângulo qualquer o resultado se aplica para a componente x da velocidade (v_x):

Força média sobre a parede $\Longrightarrow$ $\vec{f} = \frac{mv_x^2}{D}\vec{i}$

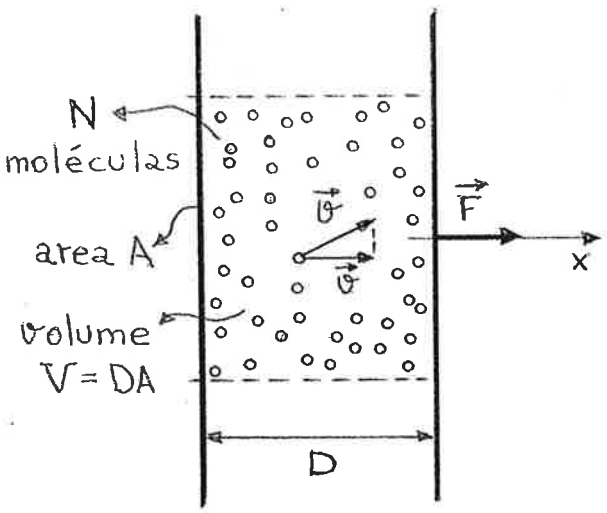
$$\Delta\vec{v} = -2\vec{v}$$

Pressão cinética

Considerando:

$\Longrightarrow$ N moléculas presas entre 2 paredes com áreas muito grandes e separadas de distância D

$\Longrightarrow$ somente porção de área A da parede



m → massa da molécula

Força média sobre a parede:

$$F = \sum_{q=1}^{N} f_q = \sum_{q=1}^{N} \frac{m\, v_{qx}^2}{D}$$

onde f_q é a força média exercida pela q-ésima molécula sobre a parede e v_{qx} sua componente x de velocidade.

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{q=1}^{N} v_{qx}^2 \qquad \text{média de } v_x^2 \quad \text{por definição}$$

$\overline{v_x^2}$ é a **média dos quadrados de** v_x.

Em termos de $\overline{v_x^2}$ resulta

$$F = \sum_{q=1}^{N} \frac{m\, v_{qx}^2}{D} = \frac{m}{D} \sum_{q=1}^{N} v_{qx}^2 = \frac{m}{D} N \overline{v_x^2}$$

Massa do gas $\Longrightarrow$ $mN = M_{gas} = nM$ (M é a massa molar).

Assim resulta $F = \frac{nM}{D} \overline{v_x^2}$

A velocidade da molécula é

$$\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{K}$$

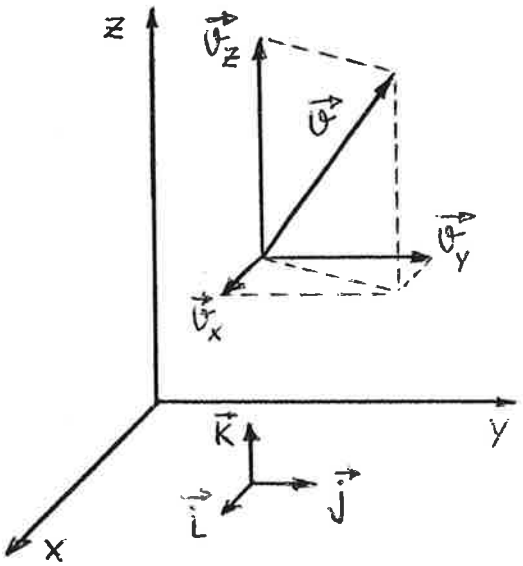
e

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

As velocidades das moléculas têm direções aleatórias e nenhuma das direções pode ser privilegiada (para um gas isotrópico) Isto significa que

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad \text{e} \quad \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

Assim, $F = \frac{nM}{3D} \overline{v^2}$



Em resumo, a força média das moléculas sobre a área A da parede é $F = \frac{nM}{3D}\overline{v^2}$

Pressão sobre a parede $\Longrightarrow$ $p = \frac{F}{A} = \frac{nM}{3AD}\overline{v^2}$ onde $AD = V$ é o volume de gas

$$\boxed{\text{Pressão cinética} \quad \Longrightarrow \quad p = \frac{nM}{3V}\overline{v^2}}$$

Velocidade média quadrática (v_{rms})

Para gas ideal $\Longrightarrow$ $pV = nRT$

e comparando com a expressão anterior, obtém-se $\frac{pV}{n} = RT = \frac{M}{3}\overline{v^2}$

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$$

Velocidade média quadrática $\Longrightarrow$ $v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}}$ (definição)

(rms vem de "root mean square")

Assim $v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Exemplos

Algumas Velocidades RMS à Temperatura Ambiente ($T = 300$ K)[a]

Gás	Massa Molar (10^{-3} kg/mol)	v_{rms} (m/s)
Hidrogênio (H_2)	2,02	1920
Hélio (He)	4,0	1370
Vapor d'água (H_2O)	18,0	645
Nitrogênio (N_2)	28,0	517
Oxigênio (O_2)	32,0	483
Dióxido de carbono (CO_2)	44,0	412
Dióxido de enxofre (SO_2)	64,1	342

Energia cinética translacional média da molécula $(\overline{K})$

Energia cinética de cada molécula $\Longrightarrow$ $K = \frac{1}{2}mv^2$

Valor médio de K $\Longrightarrow$ $\overline{K} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$

Assim

$$\overline{K} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\frac{3RT}{M} \quad \text{ou} \quad \overline{K} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T$$

ou $\overline{K} = \frac{3}{2}k_BT$ $\left(k_B = \frac{R}{N_A}\right)$

Energia cinética translacional de um gas (K_{gas})

Energia cinética média translacional de cada molécula $\Longrightarrow \quad \overline{K} = \frac{3}{2} k_B T$

Energia cinética translacional de N moléculas $\Longrightarrow \quad K_{gas} = \frac{3}{2} N k_B T$

Número N de moléculas $\Longrightarrow \quad N = n N_A$ ($n \rightarrow$ nº de moles e $N_A \rightarrow$ nº de Avogadro)

$$K_{gas} = \frac{3}{2} n N_A k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad \text{uma vez que} \quad N_A k_B = R$$

Energia cinética translacional do gas $\Longrightarrow \quad K_{gas} = \frac{3}{2} n R T$

• Deve ser observado que $\overline{K}$ é a energia média das moléculas. A energia de cada molécula em particular pode ser muito diferente da média. Mas para N moléculas a energia total é $K_{gas} = N \overline{K}$.

Exemplo. Calcular a velocidade média quadrática para as moléculas de nitrogênio (N_2) a $27,0°C$ em m/s e em km/h.

$$M = 28,0\,g = 0,0280\,kg \qquad R = 8,3145\,J/molK \qquad T = 273,15\,K + 27,0°C = 300,15\,K$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8,3145 J/molK \times 300,15\,K}{0,028\,kg/mol}} = 517\,m/s$$

$$1\frac{m}{s} = \frac{10^{-3}\,km}{(1/3600)\,h} = 3,60\,km/h \qquad \text{e} \qquad v_{rms} = 517\,m/s = 517 \times 3,6\,km/h = 1861\,km/h$$

Exemplo. Calcular a energia que deve ser fornecida a $200\,\ell$ de gas hélio (He) a $4,00\,K$ e $1,00\,atm$ para aquecimento até $300\,K$. Admite-se que o átomo de He só pode ter energia cinética de translação.

$$M = 4,00\,g = 0,00400\,kg \qquad R = 8,3145\,J/molK \qquad p_i = 1,00\,atm = 1,013 \times 10^5\,Pa$$

Temperaturas inicial e final: $T_i = 4,00\,K$ e $T_f = 300\,K$
Volume inicial: $V_i = 200\,\ell = 0,200\,m^3$. Número de moles de He:

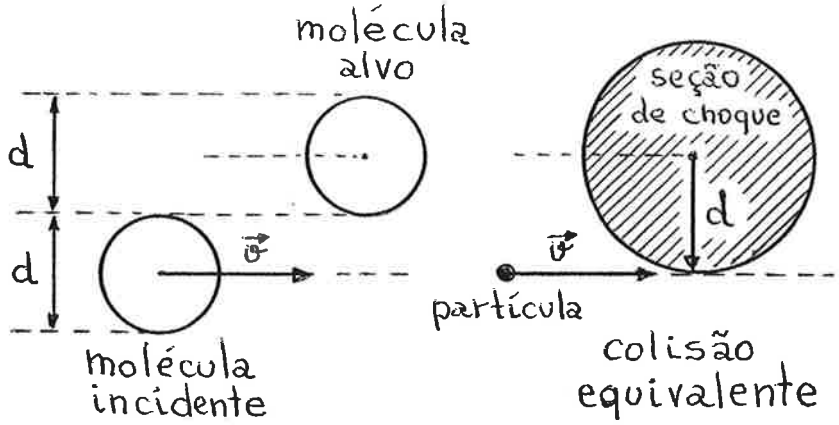
$$pV_i = nRT_i \qquad n = \frac{pV_i}{RT_i} = \frac{1,013 \times 10^5\,Pa \times 0,200\,m^3}{8,3145 J/molK \times 4,00\,K} = 609\,moles$$

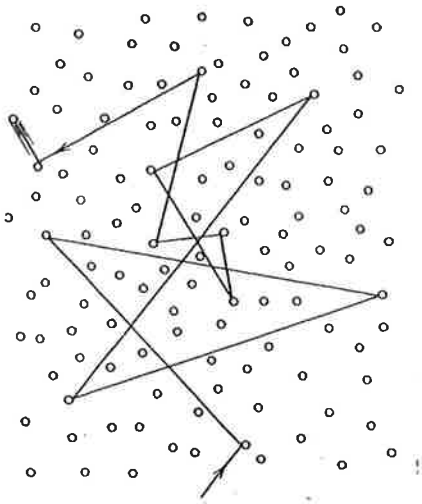
Energia cinética translacional inicial $\Longrightarrow \quad K_{i\,gas} = \frac{3}{2} n R T_i = 30381\,J = 30,4\,kJ$
Energia cinética translacional final $\Longrightarrow \quad K_{f\,gas} = \frac{3}{2} n R T_f = 2\,278\,589\,J = 2279\,kJ$
Energia a ser fornecida $\Longrightarrow \quad \Delta U = K_{f\,gas} - K_{i\,gas} = 2279\,kJ - 30,4kJ = 2249\,kJ$

Obs.: Conforme será visto, para o He (gases monoatômicos, em geral) pode-se considerar com boa aproximação na faixa de 0 a $300\,K$, que o átomo só tem energia de translação. Mas em geral, as moléculas mais complicadas terão outras energias tais como energia de rotação e de vibração.

Caminho livre médio (λ)

- Valor médio das distâncias entre colisões sucessivas



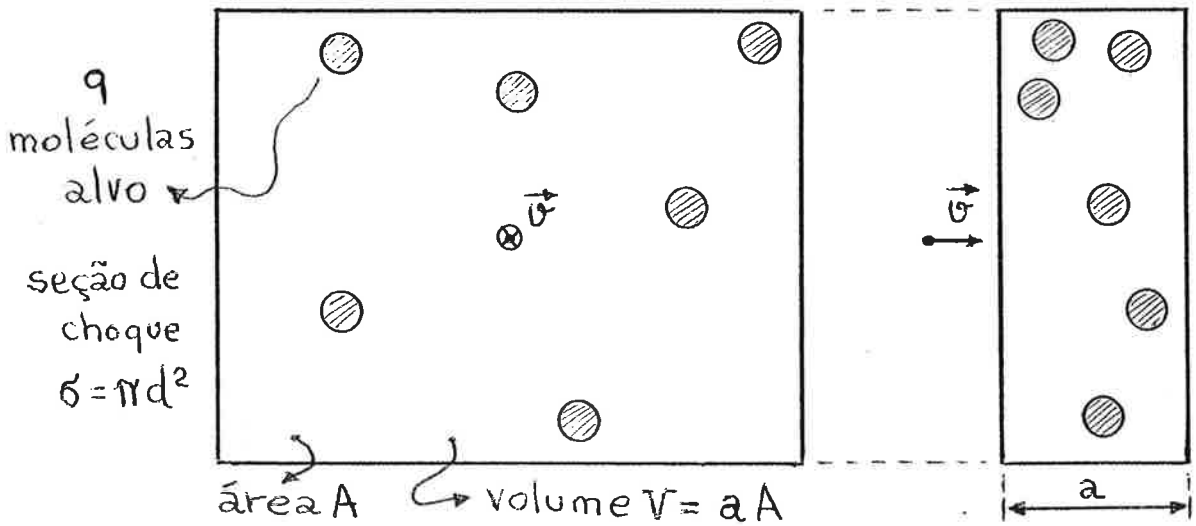


Seção de choque $\Longrightarrow$ área (ou seção) efetivamente relevante numa colisão.

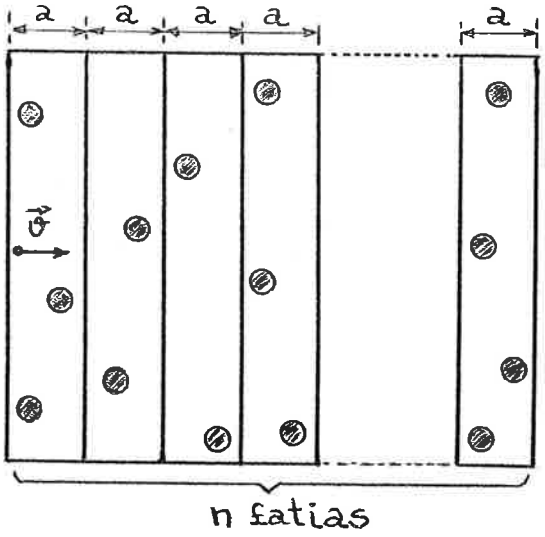
Seção de choque σ para colisão entre 2 esferas de diâmetro d $\Longrightarrow$ área de diâmetro $2d$, isto é,

Resumo: A colisão entre 2 esferas de diâmetro d é equivalente à colisão entre uma partícula (puntiforme) e uma esfera-alvo com diâmetro $2d$ ($\sigma = \pi d^2$).

Modelo simplificado para cálculo do caminho livre médio



- Moléculas $\Longrightarrow$ consideradas esferas rígidas de diâmetro d
- Molécula incidente $\Longrightarrow$ considerada uma partícula (puntiforme)
- Moléculas-alvo $\Longrightarrow$ fixas, com diâmetro $2d$ (seção de choque $\sigma = \pi d^2$).
- Fatia de espessura a e área A muito fina, mas com pelo menos algumas moléculas-alvo.
- Partícula incide com velocidade $\vec{v}$ perpendicularmente à fatia de área A.
- Partícula incide na fatia de área A, em posição completamente **aleatória.**



A **probabilidade P** de que a partícula sofra colisão numa fatia é calculada como segue.

$$\rho = \frac{N}{V} \quad \Longrightarrow \quad \text{número de moléculas-alvo por unidade de volume}$$

$$q = \rho V = \rho A a \quad \Longrightarrow \quad \text{número de moléculas-alvo numa fatia de espessura } a \text{ e área } A$$

$$\sigma = \pi d^2 \quad \Longrightarrow \quad \text{seção de choque (área da molécula-alvo)}$$

$$P = \frac{\text{área total dos alvos}}{\text{área total A}} \quad \Longrightarrow \quad \text{probabilidade de colisão com a molécula-alvo}$$

$$P = \frac{q\sigma}{A} = \frac{\rho A a \pi d^2}{A} = \rho a \pi d^2 \quad \Longrightarrow \quad \text{probabilidade de colisão com a molécula-alvo}$$

$$nP \quad \Longrightarrow \quad \underline{\text{valor esperado}} \text{ (média) para o número de colisões em n fatias de espessura } a$$

P é a probabilidade de colisão em cada fatia e se a partícula atravessa n fatias, isto equivale a n tentativas para se obter o evento (colisão).

O valor esperado (média) para número de sucessos (colisões) é Pn.

Caminho livre médio é a distância tal que o <u>valor esperado</u> para o número de colisões seja 1.

$$Pn_1 = 1 \quad \Longrightarrow \quad n_1 \text{ é o número de fatias para ter } \textbf{uma} \text{ colisão em média}$$

$$\lambda = n_1 a \quad \Longrightarrow \quad \text{caminho livre médio (distância para ter } \textbf{uma} \text{ colisão em média)}$$

$$\lambda = n_1 a = \frac{a}{P} = \frac{1}{\pi d^2 (N/V)} \quad \Longrightarrow \quad \text{estimativa para o } \textbf{caminho livre médio}$$

O modelo acima utilizado é bastante simplificado, pois considera as moléculas-alvo paradas, quando na realidade elas têm velocidades e que são diferentes. Quando se considera os efeitos das velocidades das moléculas, chega-se ao resultado correto que é $\sqrt{2}$ vezes menor:

$$\text{caminho livre médio} \quad \Longrightarrow \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 (N/V)}$$

Exemplo. Calcular o caminho livre médio de uma molécula de oxigênio na temperatura $300\,K$ e pressão $1,00\,atm$, admitindo gas ideal e molécula com diâmetro $d = 0,290\,nm$.

$$1\,nm\,(1\text{ nanometro}) = 10^{-9}\,m \qquad 0,290\,nm = 0,290\times 10^{-9} m$$

$$1,00\,atm = 760\,mmHg = 1,013\times 10^{5}\,Pa \qquad k_B = \frac{R}{N_A} = 1,3807\times 10^{-23}\,J/K$$

Número de moléculas por unidade de volume (N/V):

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A}RT \qquad pV = N k_B T \quad \text{ou} \quad \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = \frac{1,013\times 10^{5}\,Pa}{1,3807\times 10^{-23}\,J/K\,300\,K} = 2,45\times 10^{25}\text{ partículas por } m^3$$

Caminho livre médio:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\, d^2\,(N/V)} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,(0,290\times 10^{-9})^2\,2,45\times 10^{25}} = 1,09\times 10^{-7}\,m$$

A distância é cerca de 380 vezes o diâmetro molecular. Isto é, apesar de ser uma distância muito pequena é muitíssimo maior que a própria molécula.

Exemplo. Oxigênio é colocado em uma câmara cúbica de $10,0\,cm$ de lado e uma bomba de vácuo é ligada à câmara reduzindo a pressão. Determinar a pressão (em $mmHg$) tal que o caminho livre médio se torne igual ao lado da câmara. Considerar temperatura $300\,K$ e molécula com diâmetro $d = 0,290\,nm$.

$$\lambda = 10,0\,cm = 0,100\,m \qquad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\, d^2\,(N/V)} \quad \text{ou} \quad \frac{N}{V} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\, d^2\,\lambda}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\, d^2\,\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,(0,290\times 10^{-9})^2\,0,100} = 2,68\times 10^{19}\ \text{partículas}/m^3$$

$$pV = N k_B T \quad \text{ou} \quad p = \frac{N}{V}k_B T = 2,68\times 10^{19}\,m^{-3}\,.\,1,38\times 10^{-23}\,\frac{J}{K}\,.\,300\,K = 0,111\,Pa$$

$$1,00\,atm = 760\,mmHg = 1,013\times 10^{5}\,Pa \quad \text{ou} \quad 1\,Pa = \frac{760}{1,013\times 10^{5}} = 7,50\times 10^{-3}\,mmHg$$

Assim,

$$p = 0,111\,Pa = 0,111\times 7,50\times 10^{-3}\,mmHg = 8,33\times 10^{-4}\,mmHg$$

A unidade $mmHg$ é chamada "torr" em homenagem a Evangelista Torricelli: $1\,torr = 1\,mmHg$
Com esta unidade a pressão encontrada é aproximadamente: $p \cong 0,8\times 10^{-3}\,torr$

Esta pressão corresponde aproximadamente à pressão mínima que pode ser obtida usando uma bomba de vácuo mecânica ($10^{-3}\,torr$). Para diminuir ainda mais a pressão as bombas não podem funcionar com base em escoamento mecânico, no qual o gas se move para as regiões de baixas pressões por meio de moléculas se "empurrando" umas às outras. Evidentemente, as moléculas não podem se "empurrar" se o caminho livre médio é maior que as distâncias envolvidas.

Distribuição de velocidades moleculares

Entre $\sim$ 1850 e $\sim$ 1860 James Clerk Maxwell deduziu como as velocidades das moléculas devem ser distribuídas num gas. O resultado é

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$ Lei de distribuição de velocidades de Maxwell

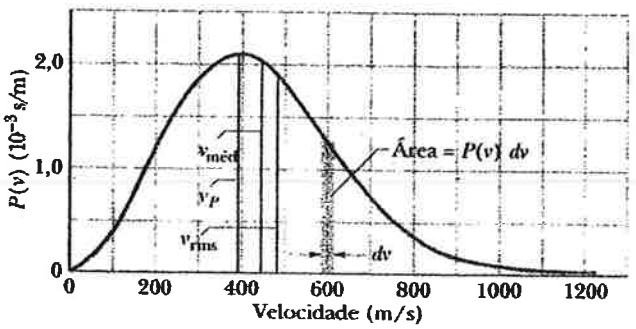
onde

$v \implies$ é a velocidade da molécula em módulo

$T \implies$ temperatura do gas

$M \implies$ massa molar do gas

$R \implies$ constante dos gases



$P(v)\,dv = fr \implies$ fração das moléculas com velocidades entre v e $v + dv$.

ou probabilidade da molécula ter velocidade entre v e $v + dv$.

$fr = \int_{v_1}^{v_2} P(v)\,dv \implies$ é a fração de moléculas com velocidade entre v_1 e v_2

ou probabilidade da molécula ter velocidade entre v_1 e v_2

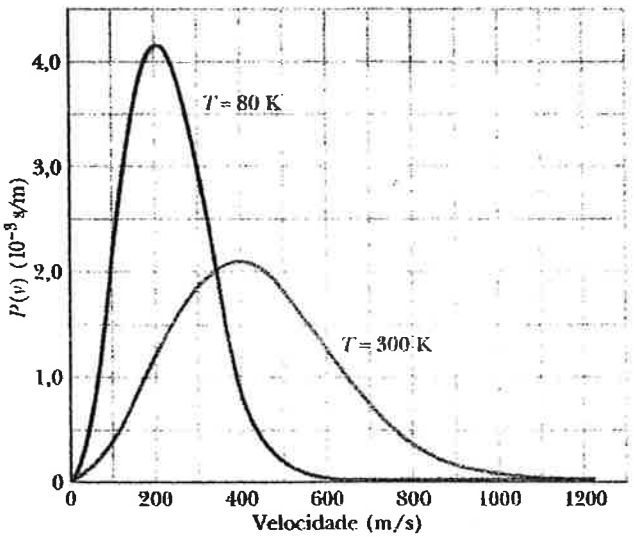
Em consequência $\int_0^{\infty} P(v)\,dv = 1$ (como pode ser demonstrado matematicamente)

A figura mostra o efeito de aumentar a temperatura sobre as velocidades moleculares. A distribuição se desloca para velocidades mais altas.

A área total sob a curva é sempre 1:

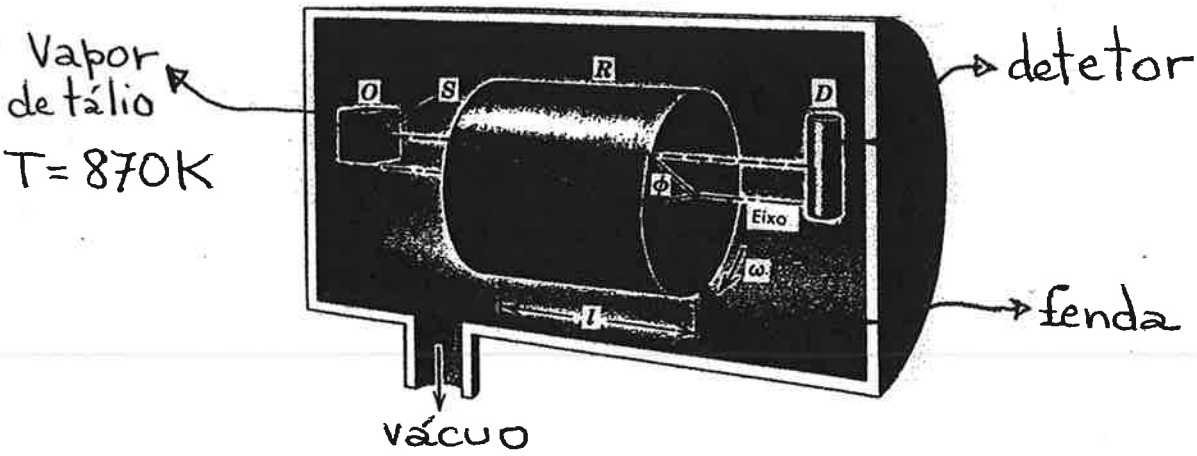
$$\text{área} = \int_0^{\infty} P(v)\,dv = 1$$

Portanto, com o aumento da temperatura, a curva se alarga para a região das velocidades mais altas e necessariamente o máximo diminui.



Verificação experimental da distribuição de Maxwell

Entre 1920 e 1950 foram realizadas várias experiências para verificação experimental da distribuição de velocidades de Maxwell. Mas uma experiência precisa só foi feita em 1955 por Miller e Kusch. O arranjo para medição é esquematizado na figura onde o cilindro gira na frequência f e tem 2 fendas nas tampas defasadas de um ângulo Φ.



Um átomo de tálio só pode atravessar as 2 fendas e chegar ao detetor se percorrer a distância ℓ no mesmo tempo t que o cilindro gira de um ângulo Φ. Se v é a velocidade:

$$v = \frac{\ell}{t} \qquad \omega = 2\pi f = \frac{\Phi}{t} \qquad \text{e resulta que} \qquad v = \frac{\ell}{\Phi} 2\pi f$$

Assim, medindo a frequência de rotação do cilindro pode-se obter a velocidade e o detetor mede o número de átomos. Modificando a frequência de rotação se obtém a distribuição de velocidades. O resultado é mostrado no gráfico abaixo.

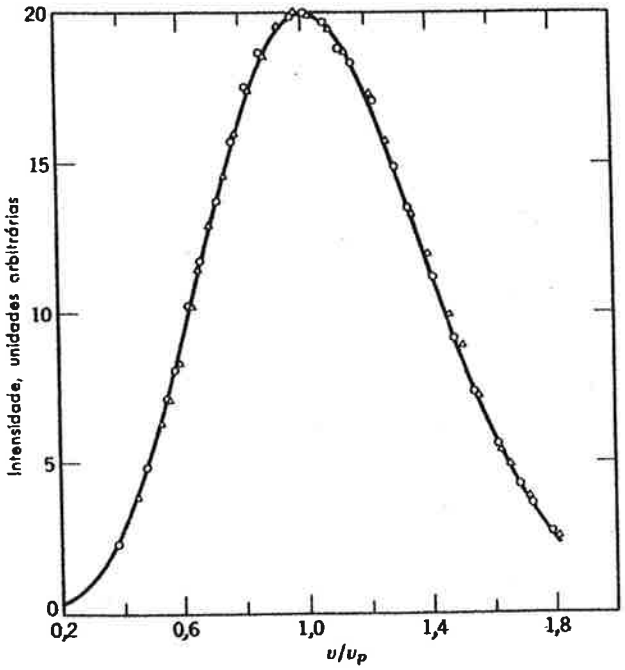
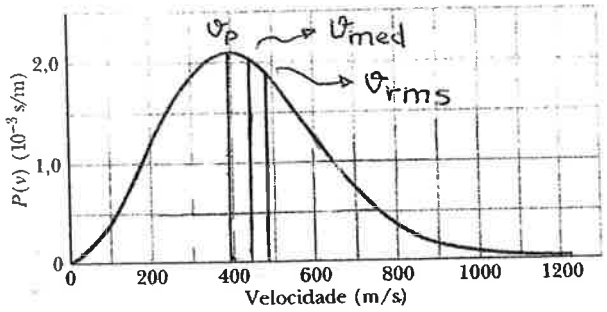


Fig. 24-6 A linha contínua representa a distribuição de velocidades moleculares de Maxwell. Os círculos (○) são pontos experimentais para átomos de tálio emergentes de um forno a 870 K; os triângulos (△) correspondem à temperatura de 944 K. No eixo horizontal está representada a razão v/v_p, sendo v_p a velocidade mais provável. Quando as velocidades são representadas desse modo, as distribuições para temperaturas diferentes devem cair na mesma curva. A 870 K, v_p = 376 m/s e a 944 K é 395 m/s. Extraído do artigo de Miller e Kusch, *Physical Review*, 99, 1314 (1955).

Velocidade média, velocidade rms e velocidade mais provável



O_2 a 300 K

Velocidade mais provável $\Longrightarrow$ máximo da curva de distribuição de probabilidade

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

- O resultado pode ser obtido diretamente impondo a condição: $\frac{dP}{dv} = 0$
  A condição é de máximo ou mínimo, mas $P(v)$ só tem máximo.

Velocidade média $\Longrightarrow$ média das velocidades

$$v_{med} = \overline{v} = \int_0^\infty v\,P(v)\,dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

- A integral é o valor médio de v **por definição.**
- O resultado pode ser obtido diretamente substituindo $P(v)$ e calculando a integral.
- A rigor, v_{med} deveria ser chamado "média dos módulos das velocidades", uma vez que a velocidade é grandeza vetorial. Mas a média das velocidades vetoriais é nula e por isso não há confusão.

Velocidade rms $\Longrightarrow$ velocidade média quadrática ("root mean square")

$$(v^2)_{med} = \overline{v^2} = \int_0^\infty v^2\,P(v)\,dv = \frac{3RT}{M} \qquad \text{e} \qquad v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- A velocidade rms já foi obtida antes a partir da pressão e lei dos gases ($pV = nRT$).
- O resultado também pode ser obtido diretamente calculando a integral.

Exemplo. Calcular a velocidade mais provável v_p, a velocidade média $\overline{v}$ e a velocidade média quadrática v_{rms} para oxigênio a 300 K.

$M = 32{,}0\ g/mol$ $\qquad R = 8{,}3145\ J/molK$ $\qquad \sqrt{\frac{RT}{M}} = \sqrt{\frac{8{,}3145 J/molK \times 300\,K}{0{,}0320\ kg/mol}} = 279\,m/s$

$v_p = \sqrt{2}\sqrt{\frac{RT}{M}} = 395\,m/s$ $\qquad v_{med} = \sqrt{\frac{8}{\pi}}\sqrt{\frac{RT}{M}} = 445\,m/s$ $\qquad v_{rms} = \sqrt{3}\sqrt{\frac{RT}{M}} = 483\,m/s$

Calores específicos de um gas ideal

Calor específico molar C $\Longrightarrow$ Quantidade de calor para aumentar de $1\,K$ a temperatura de **1 mol** do gas

$dQ = nC\,dT$ $\quad dQ \longrightarrow$ calor recebido e $dT \longrightarrow$ aumento de temperatura

Isto é,

$$C = \frac{1}{n}\frac{dQ}{dT} \quad \text{onde} \quad dQ = dU + dW \quad (\text{1a Lei da Termodinâmica})$$

Calor específico molar $C \longrightarrow$ Não é uma quantidade definida uma vez que depende do particular processo a que o gas é submetido.

Em processos particulares C se torna uma quantidade definida, característica do processo e do gas.

A seguir são examinados 2 processos particulares importantes

Calor específico molar a volume constante C_V

$dW = 0$ $\quad dQ = dU + dW = dU$ e assim $\quad C_V = \frac{1}{n}\frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT}$

A notação C_V é usada para indicar "processo a volume constante".

Calor específico molar a pressão constante C_p

$$pV = nRT \quad \text{e} \quad dW = p\,dV = nR\,dT$$

Assim,

$$C_p = \frac{1}{n}\frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} + \frac{1}{n}\frac{dW}{dT} = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} + R = C_V + R$$

Em resumo, para um gas ideal qualquer (monoatômico, diatômico ou poliatômico):

$$C_V = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} \quad \text{e} \quad C_p = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} + R = C_V + R$$

Exemplo: **Gas ideal monoatômico**

Conforme será discutido na sequência um gas ideal monoatômico em temperaturas não muito altas **só pode ter energia cinética translacional** $K_{gas} = (3/2)\,nRT$.

Assim a energia interna U **para gas ideal monoatômico é**

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad dU = \frac{3}{2}nR\,dT \quad \text{e} \quad \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$$

Assim $\quad C_V = \frac{3}{2}R \quad$ e $\quad C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R$

Mas deve ser observado que para um gas não monoatômico, $U = \frac{3}{2}nRT$ não vale e os resultados acima não são corretos.

Processo adiabático: dedução da expressão $pV^\gamma = \text{constante}$

Processo adiabático $\Longrightarrow$ $dQ = 0$ (não há troca de calor)

1a Lei da Termodinâmica $\Longrightarrow$ $dU = dQ - dW = -dW = -p\,dV$

Para variações arbitrárias em p, V e T num gas ideal:

$$pV = nRT \qquad \text{e} \qquad p\,dV + V\,dp = nR\,dT$$

$$C_V = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} \quad \Longrightarrow \quad n\,dT = \frac{1}{C_V}dU \quad \Longrightarrow \quad nR\,dT = \frac{R}{C_V}dU = -\frac{R}{C_V}p\,dV$$

Substituindo na expressão anterior:

$$p\,dV + V\,dp = -\frac{R}{C_V}p\,dV \quad \text{ou} \quad (1+\frac{R}{C_V})p\,dV + V\,dp = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{C_V + R}{C_V}p\,dV = -V\,dp$$

Substituindo

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} \qquad (C_p = C_V + R)$$

Obtém-se

$$\gamma\,p\,dV = -V\,dp \quad \text{ou} \quad \gamma\frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} \quad \text{ou} \quad \gamma\int\frac{dV}{V} = -\int\frac{dp}{p}$$

$$\gamma\,ln\,V = -ln\,p + \text{constante} \quad \text{ou} \quad ln\,V^\gamma + ln\,p = \text{constante} \quad \text{ou} \quad ln\,pV^\gamma = \text{constante}$$

E finalmente resulta

$$\boxed{pV^\gamma = \text{constante}} \quad \text{onde} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

A equação pode ser reescrita em termos de T e V:

$p = nR\frac{T}{V}$ e substituindo em $pV^\gamma = \text{constante}$ resulta

$$\boxed{TV^{(\gamma-1)} = \text{constante}} \quad \text{onde} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Também pode ser reescrita em termos de T e p:

$V = nR\frac{T}{p}$ e substituindo em $pV^\gamma = \text{constante}$ e rearranjando os termos resulta:

$$\boxed{Tp^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = \text{constante}} \quad \text{onde} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

• Deve ser observado que estas equações são obtidas apenas com a hipótese de **gas ideal**, que pode ser monoatômico ou poliatômico. Portanto, as equações valem para outros valores de C_V e C_p, diferentes daqueles obtidos para o gas ideal monoatômico ($C_V = 3R/2$ e $C_p = 5R/2$).

Medição de $\gamma = C_p/C_V$

γ pode ser determinada experimentalmente.

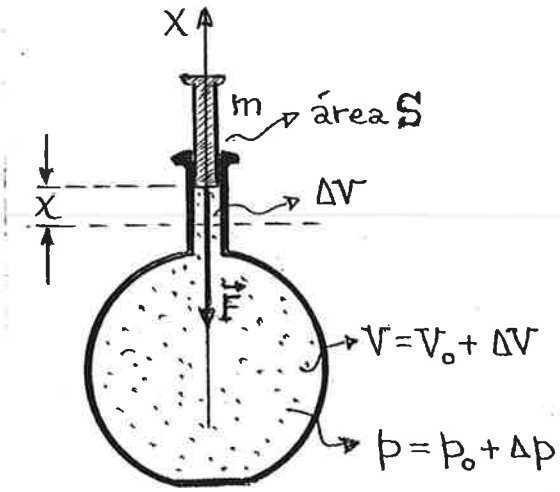
Conforme visto para transformação adiabática:

$$pV^\gamma = \text{constante} \qquad \text{ou} \qquad TV^{(\gamma-1)} = \text{constante} \qquad \text{ou} \qquad Tp^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = \text{constante}$$

Submetendo um gas a uma transformação adiabática, inevitavelmente a relação entre variáveis envolve γ e medindo-se as variáveis pode-se determinar γ.

Exemplo. Um método para determinar γ consiste em medir o período de pequenas oscilações do êmbolo na figura. O êmbolo (de seringa de vidro) pode se mover com pouco atrito e realiza pequenas oscilações. A força sobre o êmbolo num deslocamento x é

$$F = S\,\Delta p$$



As transformações são adiabáticas porque as oscilações são suficientemente rápidas para não haver troca de calor entre o gas e o ambiente.

Assim : $pV^\gamma = \text{constante}$ e

$$d(pV^\gamma) = 0 \qquad \text{ou} \qquad dp\,V_o^\gamma + \gamma p_o V_o^{(\gamma-1)} dV = 0$$

Para oscilações muito pequenas pode-se aproximar: $dp \longrightarrow \Delta p$ e $dV \longrightarrow \Delta V$ e

$$\Delta p_o V_o^\gamma + \gamma p_o V_o^{(\gamma-1)} \Delta V = 0 \qquad \text{ou} \qquad \Delta p = -\frac{\gamma p_o}{V_o}\Delta V = -\frac{\gamma p_o}{V_o} S\,x$$

Assim

$$F = \Delta p\, S = -\frac{\gamma p_o}{V_o} S^2 x = -k\,x \qquad \text{onde} \qquad k = \frac{\gamma p_o S^2}{V_o}$$

O êmbolo de massa m para pequenos deslocamentos é submetido a uma força restauradora do tipo $-k\,x$. Portanto o movimento é um MHS e o período de pequenas oscilações é dado por

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi\sqrt{\frac{m V_o}{\gamma p_o S^2}} \qquad \text{ou} \qquad \boxed{\gamma = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 \frac{m V_o}{p_o S^2}}$$

Na expressão para γ todas as quantidades podem ser medidas e um valor experimental para γ pode ser determinado.

Exemplo. γ e a velocidade do som num gas.

Quando o som se propaga num gas as compressões e rarefações que ocorrem são processos adiabáticos e a velocidade do som no gas está diretamente relacionada com γ:

$v_s = \sqrt{\gamma p_o/\rho_o}$ onde p_o e ρ_o são a pressão e a densidade de equilíbrio do gas. Portanto, medindo a velocidade do som, além de p_o e ρ_o pode-se obter o valor de γ.

Graus de liberdade de um sistema atômico

Grau de liberdade $\Longrightarrow$ Cada parâmetro do sistema (posição ou velocidade) ao qual pode-se associar uma energia armazenada

---

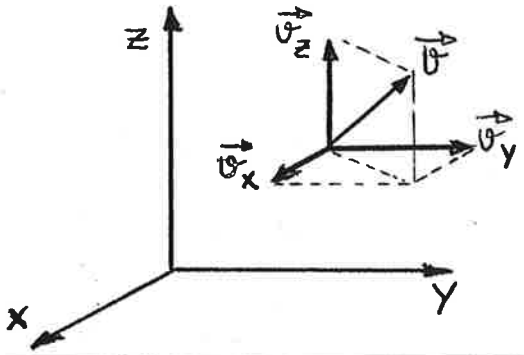
Translação de uma molécula na direção do eixo-x:

Pode-se associar a energia cinética $\frac{1}{2} m v_x^2$

Portanto,
movimento-x corresponde a 1 grau de liberdade

Translações de uma molécula na direções y e z:

Energias cinéticas $\frac{1}{2} m v_y^2$ e $\frac{1}{2} m v_z^2$



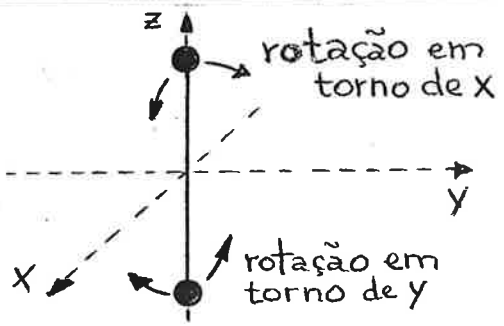
Em resumo:
Translação de uma molécula $\Longrightarrow$ 3 graus de liberdade associados a x, y e z com energias associadas $\frac{1}{2} m v_x^2$, $\frac{1}{2} m v_y^2$ e $\frac{1}{2} m v_z^2$

Rotação da Molécula monoatômica $\Longrightarrow$ Nenhum grau de liberdade ou 0 graus de liberdade
(Átomo)

como praticamente toda massa da molécula está concentrada no núcleo (muito pequeno) os momentos de inércia são desprezíveis e energias associadas a essas rotações são completamente desprezíveis.

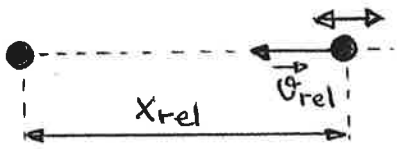
Rotação da Molécula diatômica $\Longrightarrow$ 2 graus de liberdade

pode absorver energia nas rotações em torno dos eixos x e y. A rotação em torno do eixo-z não absorve energia porque o momento de inércia em torno deste eixo é desprezível.



Vibração da Molécula diatômica $\Longrightarrow$ 2 graus de liberdade

pode absorver energia cinética de vibração ($\frac{1}{2} m_{red} v_{rel}^2$) e energia potencial elástica ($\frac{1}{2} k x_{rel}^2$)



$x_{rel} \longrightarrow$ posição relativa

$v_{rel} \longrightarrow$ velocidade relativa

Moléculas poliatômica $\Longrightarrow$ podem ter mais graus de liberdade para rotação e vibração.

- Além disso, existem vários outros graus de liberdade tais como correspondentes a excitação de elétrons atômicos, excitação de modos coletivos e até excitação de núcleos dos átomos.

Número f de graus de liberdade

Molécula monoatômica	$\Longrightarrow$	$f = 3$	(3 graus de liberdade para translação)
Molécula diatômica (para temperaturas próximas da ambiente)	$\Longrightarrow$	$f = 5$	(3 graus de liberdade para translação + 2 graus de liberdade para rotação)
Molécula diatômica (para temperaturas altas)	$\Longrightarrow$	$f = 7$	(3 graus de liberdade para translação + 2 graus de liberdade para rotação + 2 graus de liberdade para vibração)

• Para moléculas poliatômicas o número f de graus de liberdade pode ser maior devido a vários modos de vibração possíveis. Além disso, em altíssimas temperaturas, o número f de graus de liberdade pode ser maior devido a excitação de elétrons ou outros modos de excitação. Até mesmo a excitação dos núcleos dos átomos pode ocorrer em temperaturas extremamente altas.

Princípio da equipartição da energia

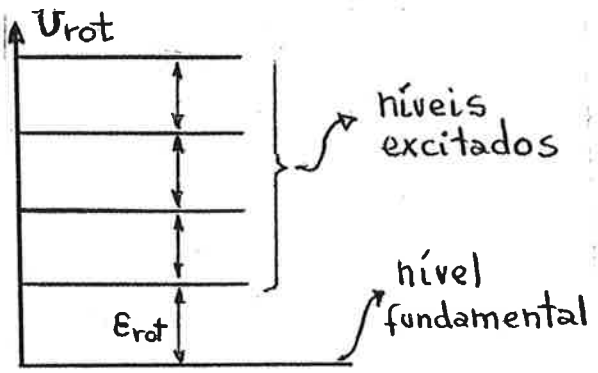
Conforme este princípio, para n moles de matéria:

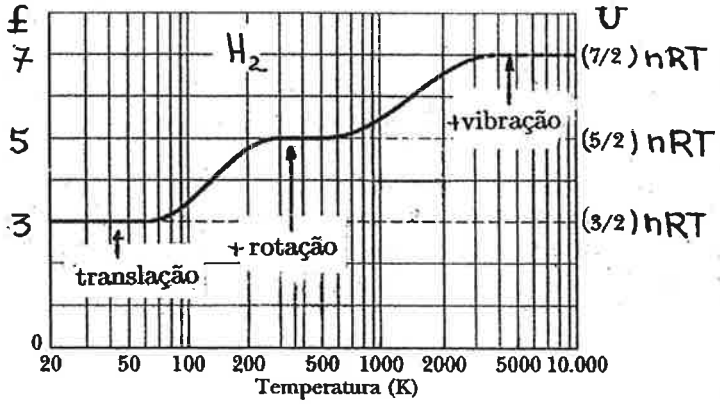
A energia interna que pode ser associada a cada grau de liberdade é $\frac{1}{2}nRT$

• O princípio de equipartição da energia basicamente diz que a energia se distribui igualmente entre os vários graus de liberdade possíveis de serem excitados.

• Em princípio, todos os graus de liberdade poderiam ser excitados. Mas a Física Quântica estabelece limites para isto. Estes limites se devem basicamente a que os níveis de energia são quantizados, isto é, os níveis são discretos.

Exemplo.





A figura mostra como exemplo níveis de energia discretos, por exemplo para rotação da molécula. Para excitar um nível rotacional, é necessário um "quantum" de energia mínimo igual a ε_{rot}. Se a temperatura é baixa, não é possível excitar a rotação. O mesmo ocorre com a vibração da molécula, com a diferença que o "quantum" de energia vibracional ε_{vib} é bem maior. Muito maiores ainda são as energias necessárias para excitar elétrons atômicos e muitíssimo maiores ainda as energias necessárias para excitar os núcleos atômicos. A figura a direita mostra os graus de liberdade que podem ser excitados para o H_2 em função da temperatura.

• Quando a temperatura é muito baixa para excitar um determinado grau de liberdade diz-se que este grau de liberdade fica "congelado" (não pode ser excitado).

Energia interna de sistema com f graus de liberdade

Princípio de equipartição $\Longrightarrow$ energia interna $\frac{1}{2}nRT$ para cada grau de liberdade ativado

Sistema com f graus de liberdade $\Longrightarrow$ energia interna $\longrightarrow$ $U = \frac{f}{2}nRT$

(ou $U = \frac{f}{2}Nk_BT$)

Calor específico molar a volume constante $\Longrightarrow$ $C_V = \frac{f}{2}R$ $\quad (C_V = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT})$

Calor específico molar a pressão constante $\Longrightarrow$ $C_p = \frac{f+2}{2}R$ $\quad (C_p = C_V + R)$

Coeficiente $\gamma = \dfrac{C_p}{C_V}$ $\Longrightarrow$ $\gamma = \dfrac{f+2}{f}$

Energia interna U e valores de C_V, C_p e γ

Molécula monoatômica: $f = 3$

$U = \frac{3}{2}nRT$ $\quad \frac{C_V}{R} = \frac{3}{2} = 1,500$ $\quad \frac{C_p}{R} = \frac{5}{2} = 2,500$ $\quad \gamma = \frac{5}{3} = 1,666\ldots$

Molécula diatômica: $f = 5$ **(temperaturas próximas da ambiente)**

$U = \frac{5}{2}nRT$ $\quad \frac{C_V}{R} = \frac{5}{2} = 2,500$ $\quad \frac{C_p}{R} = \frac{7}{2} = 3,500$ $\quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,400$

Molécula diatômica em altas temperaturas ou molécula poliatômica $\Longrightarrow$ f **pode ser maior que 5**

A tabela mostra alguns valores experimentais para comparação.

Gas	f	γ	γ teórico	C_V/R	C_V/R teórico	C_p/R	C_p/R teórico
He	3	1,659	1,666...	1,519	3/2	2,52	5/2
Ar	3	1,67	1,666...	1,509	3/2	2,52	5/2
O_2	5	1,401	1,4000	2,504	5/2	3,52	7/2
N_2	5	1,404	1,4000	2,448	5/2	3,50	7/2
CO	5	1,404	1,4000	2,488	5/2	3,50	7/2
Cl_2	$f > 5$	1,36		3,02		4,12	
NH_3	$f > 5$	1,31		3,42		4,48	
$C_4H_{10}O$	$f \gg 5$	1,08		15,4		16,6	

2a Lei da Termodinâmica

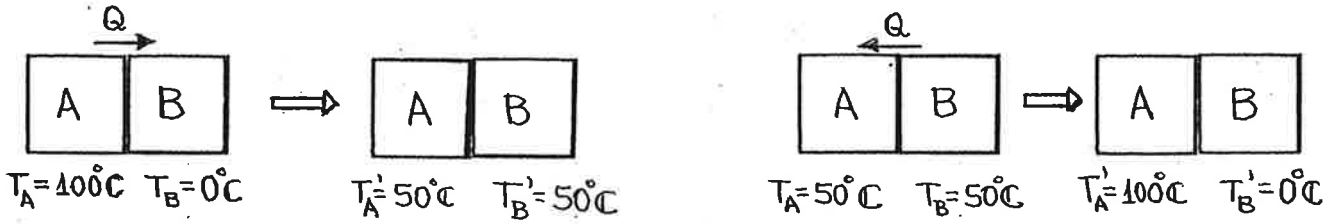
1a Lei da Termodinâmica $\Longrightarrow$ - estabelece essencialmente a conservação da energia

$\Delta U = Q_{\text{recebido}} - W_{\text{realizado}}$ - não diz que processos são possíveis ou impossíveis

Muitos processos físicos são impossíveis, embora satisfazendo a conservação da energia

---

Exemplo: Processos que satisfazem perfeitamente a 1a Lei da Termodinâmica



Inicial — Final

Equilíbrio térmico entre 2 blocos
Processo real

Inicial — Final

Calor Q fluindo do bloco frio para o bloco quente
Processo completamente absurdo

Um bloco de alumínio a $100°C$ é posto em contacto térmico com um bloco idêntico a $0°C$ dentro de um recipiente isolante térmico. Depois de algum tempo, os blocos estarão a $50°C$. Uma quantidade de calor Q é transferida do bloco quente para o bloco frio até se estabelecer o equilíbrio térmico.

Processo inverso: estando os 2 blocos a $50°C$, uma quantidade de calor Q flui do bloco B para o bloco A e como resultado final o bloco B fica a $0°C$ e o bloco A fica a $100°C$. Este processo é completamente absurdo e impossível. Entretanto, não contraria a 1a Lei da Termodinâmica. Este processo contraria a 2a Lei da Termodinâmica. Neste caso, sabe-se da experiência prática que este processo é completamente absurdo. Mas em muitos outros casos não fica tão óbvio que os processos sejam impossíveis. Daí a necessidade de formular a 2a Lei da Termodinâmica.

2a Lei da Termodinâmica:

- Para um sistema em equilíbrio, existe uma função de estado S chamada entropia

- A variação dS na entropia do sistema na temperatura T, que recebe calor dQ é

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad \left(\text{mais geralmente} \quad \Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} \right)$$

- Para *sistema isolado* $\Delta S \geq 0$ **(a entropia não pode diminuir para sistema isolado)**

$\Delta S = 0 \Longrightarrow$ **caracteriza processos reversíveis**

$\Delta S > 0 \Longrightarrow$ **caracteriza processos irreversíveis**

- a entropia total S_{total} de sistemas A e B é

$S_{\text{total}} = S_A + S_B$ **onde S_A e S_B são as entropias de A e B**

Exemplo: Variação da entropia da água de $-50°C$ a $150°C$ (para $m = 1,00\,g$)

GELO $\Longrightarrow$ ÁGUA $\Longrightarrow$ VAPOR

Aquecimento do gelo de $-50°C$ a $0°C$ (223K a 273K)

$$\Delta S_g = \int dS_g = \int \frac{dQ_g}{T} \qquad dQ_g = m\,c_g\,dT \qquad c_g = 0,530\,cal/gK = 2,22\,J/gK$$

$$\Delta S_g = m\,c_g \int_{223K}^{T} \frac{dT}{T} = m\,c_g \ln\frac{T}{223} \quad \text{para } m = 1,00\,g \text{ e } T = 273\,K \quad \underline{\Delta S_g = 0,449\,J/K}$$

Fusão do gelo: $T_f = 273\,K$ e $L_f = 333\,J/g$

$$\Delta S_f = \int \frac{dQ_f}{T_f} = \frac{1}{T_f}\int dQ_f = \frac{Q_f}{T_f} = \frac{m\,L_f}{T_f} \qquad \underline{\Delta S_f = 1,22\,J/K}$$

Aquecimento da água de $0°C$ a $100°C$ (273K a 373K)

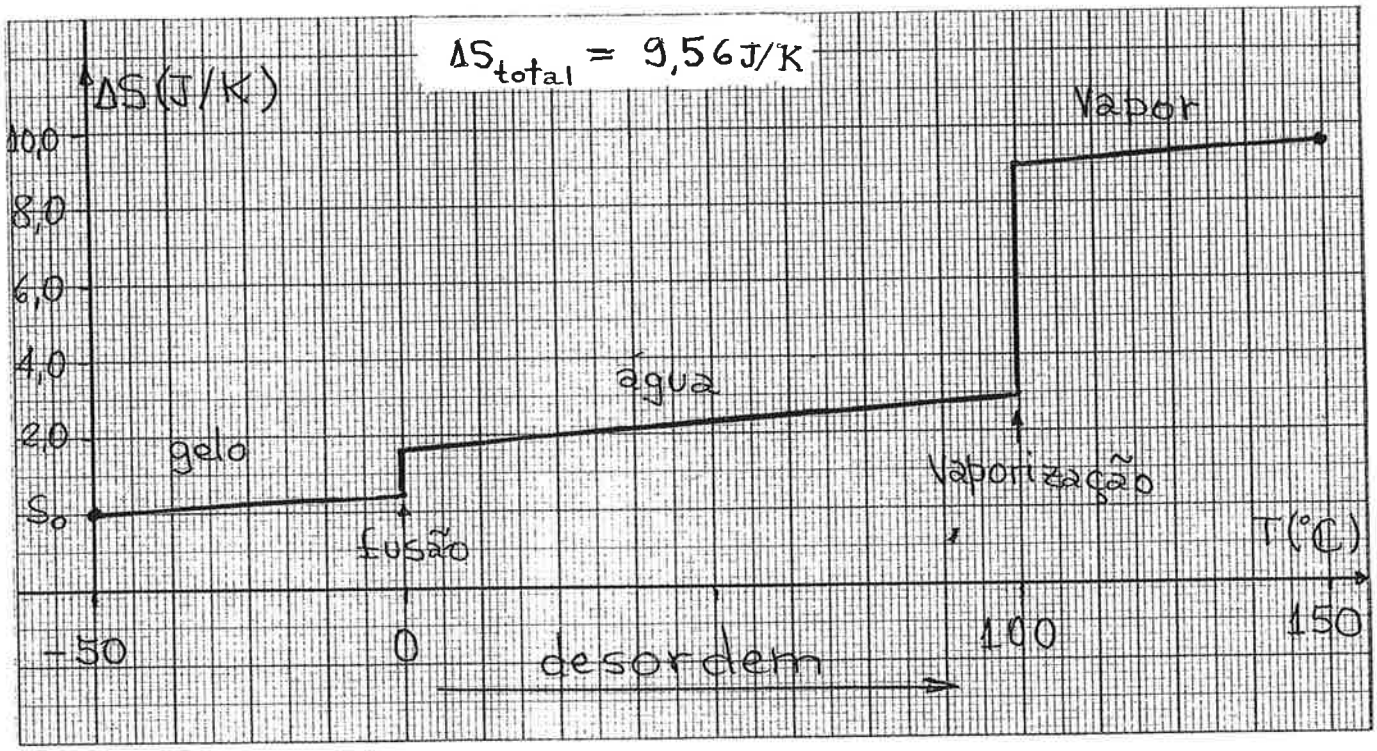
$$\Delta S_a = m\,c_a \int_{273K}^{T} \frac{dT}{T} = m\,c_a \ln\frac{T}{273} \qquad \text{para} \quad T = 373\,K \qquad \underline{\Delta S_a = 1,31\,J/K}$$

Vaporização da água: $T_v = 373\,K$ e $L_v = 2257\,J/g$

$$\Delta S_v = \int \frac{dQ_v}{T_v} = \frac{1}{T_v}\int dQ_v = \frac{Q_v}{T_v} = \frac{m\,L_v}{T_v} \qquad \underline{\Delta S_v = 6,05\,J/K}$$

Aquecimento do vapor de $100°C$ a $150°C$ ($c_{vp} = 4,25\,J/gK$ a pressão constante)

$$\Delta S_{vp} = m\,c_{vp} \int_{373K}^{T} \frac{dT}{T_v} = m\,c_{cv} \ln\frac{T}{373} \qquad \text{para} \quad T = 423\,K \qquad \underline{\Delta S_{vp} = 0,535\,J/K}$$



A 2a Lei tem outros 2 enunciados equivalentes:

Enunciado de Clausius para a 2a Lei da Termodinâmica:

O calor não pode fluir espontaneamente de corpo frio para corpo quente.

Demonstração num exemplo:

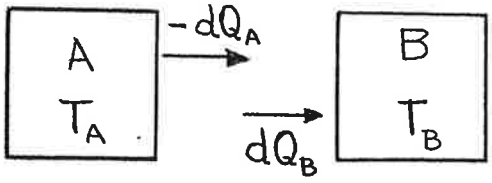
Considera-se 2 blocos A e B nas temperaturas T_A e T_B, sendo $T_A < T_B$.

Se o corpo B recebe calor $dQ_B > 0$,

o corpo A "recebe" calor $dQ_A = -dQ_B$.

Isto é, $dQ_A = -dQ_B < 0$.

A entropia total é $S = S_A + S_B$ e a variação na entropia é



$$dS = dS_A + dS_B = \frac{dQ_A}{T_A} + \frac{dQ_B}{T_B} = -\frac{dQ_B}{T_A} + \frac{dQ_B}{T_B} = -dQ_B\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) < 0$$

Resumo:

Se $dQ_B > 0$ e $T_A < T_B$ $\Longrightarrow$ **o processo é impossível**

porque a variação de entropia seria negativa ($dS < 0$).

Para ter um processo que satisfaz a 2a Lei da Termodinâmica ($dS \geq 0$):

ou $dQ_B < 0$ significando que o corpo quente B "perde" calor

ou $T_A > T_B$ significando que o corpo A é o corpo quente

Deve ser observado que num processo normal em que o calor flui do corpo quente B para o corpo frio A, $dQ_B < 0$ e portanto a entropia do corpo B diminui ($dS_B = dQ_B/T_B < 0$).
Mas neste caso, o corpo B **não é um sistema isolado** .

A entropia de um sistema não-isolado pode diminuir

Enunciado de Kelvin-Planck para a 2a Lei da Termodinâmica:

Não pode existir nenhuma máquina térmica que extrai calor de um reservatório convertendo-o integralmente em trabalho

Demonstração:

O calor "recebido" é negativo ($dQ < 0$).

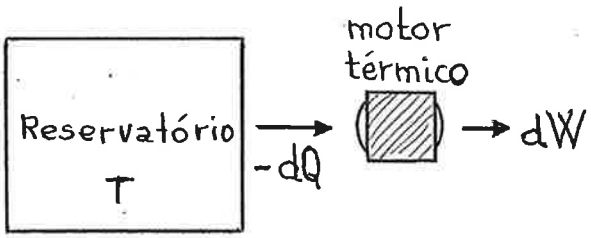
O trabalho realizado é positivo

$$dW = -dQ > 0$$

$$dS = \frac{dQ}{T} < 0$$

Isto é, a variação de entropia é negativa, o que é impossível para sistema isolado.

Como será visto, deve existir necessariamente um outro reservatório frio.



Moto-contínuo (ou moto-perpétuo)

Chama-se "motocontínuo" um sistema qualquer idealizado ou imaginado, mas que não funciona porque contraria pelo menos uma das leis da Termodinâmica

Moto-contínuo de 1a espécie $\Longrightarrow$ Máquina que não obedece a 1a Lei da Termodinâmica (Conservação da Energia)

Moto-contínuo de 2a espécie $\Longrightarrow$ Máquina que não obedece a 2a Lei da Termodinâmica (Entropia não pode diminuir)

Exemplo de moto-contínuo de 2a espécie: Navio-maravilha.
Considere-se um navio que carrega seus tanques com água do mar a 20^oC.
Resfriando $1000\,kg$ de água de 20^oC para 0^oC a cada segundo, o calor extraído da água é:

$$\Delta Q = (10^6\,g) \times \left(\frac{1\,cal}{g\,^oC} \times (20^oC - 0^oC)\right. = 2{,}0 \times 10^7\,cal = 8{,}4 \times 10^7\,J$$

Se o motor do navio aproveita a energia ΔQ com eficiência de 20%:

Energia mecânica do motor por segundo: $\Delta E = 0{,}20 \times 8{,}4 \times 10^7\,J = 1{,}7 \times 10^7\,J$

Potência do motor: $P = \dfrac{\Delta E}{\Delta t} = 1{,}7 \times 10^7\,W \cong 22\,600\,CV \quad (1\,CV \approx 1\,HP \approx 740\,W)$

Além de ter um motor com boa potência (22 600 CV), ainda são produzidos $1000\,kg/s$ de água gelada (0^oC) que podem ser aproveitados nas geladeiras do navio e para ar-condicionado.

Infelizmente, este navio maravilhoso é um moto-contínuo de 2a espécie. É impossível pura e simplesmente resfriar $1000\,kg$ de água de 20^oC a 0^oC, porque o calor teria que fluir do corpo frio para o quente. Isto contraria diretamente o Enunciado de Clausius da 2a Lei da Termodinâmica. Conforme visto, a entropia do navio, entendido como sistema isolado diminuiria.

Exemplo de moto-contínuo de 2a espécie: Usina Fantástica

Em processos em que uma massa Δm é criada (ou destruída), uma energia correspondente ΔE dasaparece (ou aparece). Essa energia é dada pela fórmula de Einstein:

$$\Delta E = \Delta m\,c^2 \qquad \text{onde } c \text{ a velocidade da luz no vácuo.}$$

Considerando uma usina para produzir energia elétrica transformando tijolos comuns de $2\,kg$ em energia:

$$\Delta E = \Delta m\,c^2 \cong 2\,kg \times (3 \times 10^8\,m/s)^2 = 1{,}8 \times 10^{17}\,J$$

Se a usina "queima" 1 tijolo por dia ($\Delta t = 8{,}64 \times 10^4\,s$) e a eficiência em produzir energia elétrica é 20%, a potência elétrica gerada pela usina seria:

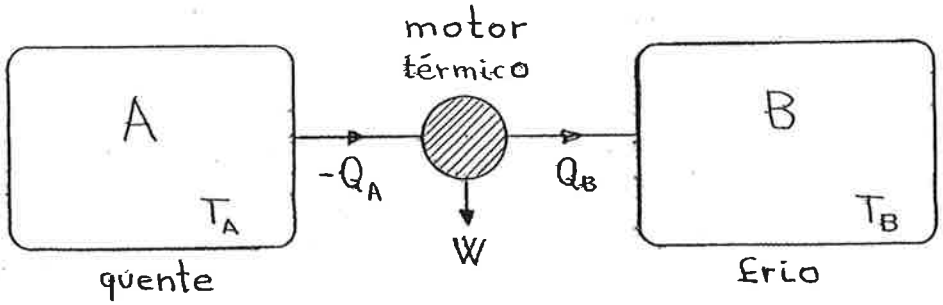
$$P = 0{,}20\,\frac{\Delta E}{\Delta t} \cong 417 \times 10^9\,W = 417\,GW \qquad (1\,GW = 1\,\text{gigawatt} = 10^9\,W)$$

Para comparação a potência máxima gerada pela Usina Hidroelétrica de Itaipu, a maior do mundo, é cerca de 14,5 GW.

Esta usina fantástica que transforma tijolos em energia é um "Moto-contínuo de 2a Espécie", em que a 1a Lei da Termodinâmica não é contrariada, mas contraria a 2a Lei.

A equação $\Delta E = \Delta m\,c^2$ é plenamente verificada em muitos processos (reações nucleares, por exemplo), em que a entropia aumenta e portanto não contrariam a 2a Lei da Termodinâmica.

Eficiência máxima de um motor térmico



Motor térmico $\Longrightarrow$ máquina que produz trabalho mecânico funcionando entre reservatórios quente A e frio B.

Admitindo temperaturas T_A e T_B mantidas constantes:

$-Q_A > 0 \Longrightarrow$ calor perdido pelo reservatório quente A $(|Q_A| = -Q_A)$

$Q_B > 0 \Longrightarrow$ calor recebido pelo reservatório frio B

$W > 0 \Longrightarrow$ trabalho realizado pelo motor térmico

Eficiência do motor (Rendimento) $\Longrightarrow \quad \eta = \dfrac{\text{trabalho mecânico}}{\text{calor retirado de A}} = \dfrac{W}{|Q_A|}$

1a Lei $\Longrightarrow \quad -Q_A = Q_B + W$ (Conservação da energia)

2a Lei $\Longrightarrow \quad \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \geq 0$ (Não-diminuição da entropia)

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \geq 0 \quad \text{ou} \quad \frac{Q_B}{T_B} \geq \frac{-Q_A}{T_A} \quad \text{ou} \quad \frac{Q_B}{|Q_A|} \geq \frac{T_B}{T_A}$$

$$-Q_A = Q_B + W \longrightarrow W = |Q_A| - Q_B \longrightarrow \eta = \frac{W}{|Q_A|} = 1 - \frac{Q_B}{|Q_A|}$$

Comparando com a inequação anterior, resulta:

$$\eta \leq 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

Eficiência máxima de um motor térmico $\Longrightarrow \quad \eta_{max} = 1 - \dfrac{T_B}{T_A}$

Esta "eficiência máxima" só ocorreria num processo de entropia constante (processo isentrópico).

Exemplo. Se um motor funciona com fonte quente A a $100°C$ e fonte fria B a $0°C$:

a eficiência máxima é $\eta_{max} = 1 - \dfrac{T_B}{T_A} = 1 - \dfrac{273,15}{373,15} \cong 0,27 \quad (27\%)$

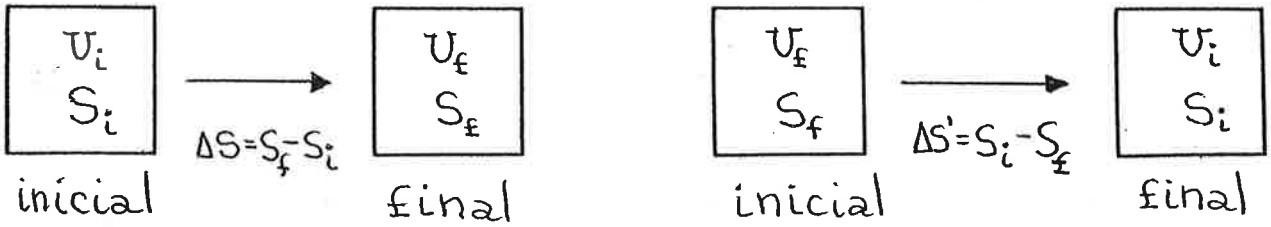
Para pequenas diferenças de temperatura, a eficiência diminui dramaticamente. Altas eficiências só são possíveis para grandes diferenças nas temperaturas dos resevatórios térmicos. Por isso, bons motores térmicos devem funcionar com reservatórios de calor muito quentes.

Processos reversíveis e irreversíveis

Processo reversível $\Longrightarrow$ pode ocorrer em sentido inverso para o sistema isolado

Partindo da 2a Lei da Termodinâmica pode-se mostrar que:

Processo reversível $\Longrightarrow$ **Processo em que a entropia fica constante**
(para um sistema isolado)



Processo direto Processo inverso

Considerando que a entropia é uma função de estado, tem-se

No estado inicial i $\Longrightarrow$ a entropia é S_i
No estado final f $\Longrightarrow$ a entropia é S_f

Se a entropia aumenta no processo direto: $\Delta S = S_f - S_i > 0$,
No processo inverso seria $\Delta S' = S_i - S_f < 0$, o que é impossível para sistema isolado.

Portanto, a única possibilidade de ter um processo inverso possível é ter $\Delta S = S_f - S_i = 0$.

Observações sobre processos reversíveis:

- Processo reversível é um processo infinitamente lento, que se constitui de uma sucessão de estados de equilíbrio.

- O inverso da afirmação anterior não é correto. Isto é, um processo extremamente lento, constituído de uma sucessão de estados de equilíbrio não é necessariamente um processo reversível.

- Processo perfeitamente reversível é uma **idealização** e não existe realmente. Entretanto, processosreversíveis são muito úteis como modelos para analisar processos reais, que como aproximação podem ser considerados reversíveis.

- "Processo irreversível" não significa que o sistema não pode retornar ao estado inicial. No processo irreversível,sistema não pode retornar ao estado inicial por si só. Por ação externa, realizando trabalho ou fornecendo calor ao sistema pode-se perfeitamente restabelecer o estado inicial.

Processos reversíveis e irreversíveis

Processo reversível $\Longrightarrow$ pode ocorrer em sentido inverso para o sistema isolado

Partindo da 2ª Lei da Termodinâmica pode-se mostrar que:

Processo reversível $\Longrightarrow$ **Processo em que a entropia fica constante**
(para um sistema isolado)

Observações sobre processos reversíveis:

- Processo reversível é um processo infinitamente lento, que se constitui de uma sucessão de estados de equilíbrio.

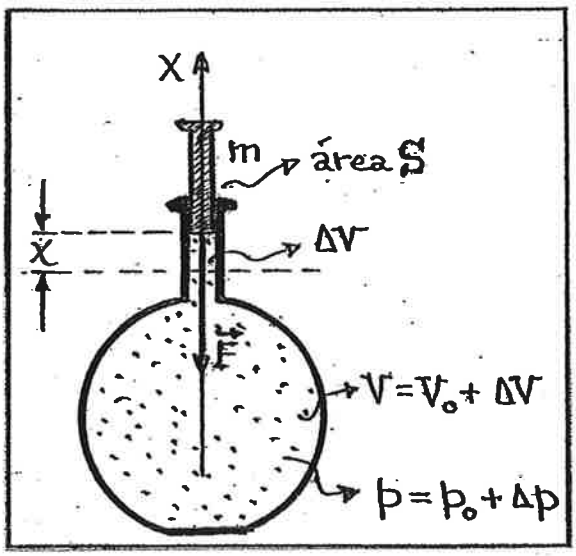
- O inverso da afirmação anterior não é correto. Isto é, um processo extremamente lento, constituído de uma sucessão de estados de equilíbrio não é necessariamente um processo reversível.

- Processo perfeitamente reversível é uma idealização e não existe realmente. Entretanto, processosreversíveis são muito úteis como modelos para analisar processos reais, que como aproximação podem ser considerados reversíveis.

Exemplo idealizado de processo reversível

O êmbolo de uma seringa de vidro pode se mover com muito pouco atrito no gargalo de um balão de vidro e realiza pequenas oscilações com período:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m V_o}{\gamma p_o S^2}}$$



- Ausência total de atrito
- m → massa do êmbolo muito grande
- V_o → volume do balão muito grande
- p_o → pressão muito baixa
- S → área do êmbolo muito pequena

- Nestas condições, o processo se torna infinitamente lento,

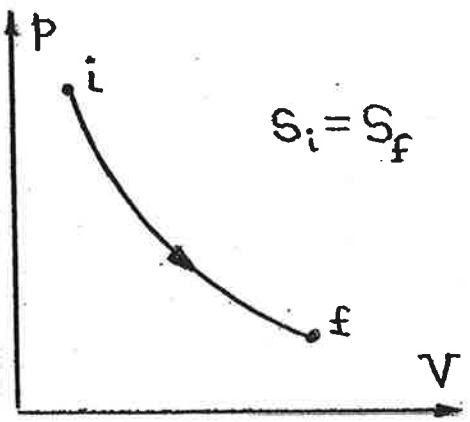
$$T \to \infty$$

e pode ser considerado uma sucessão de estados de equilíbrio.

- Não há nenhuma perda de energia por atrito

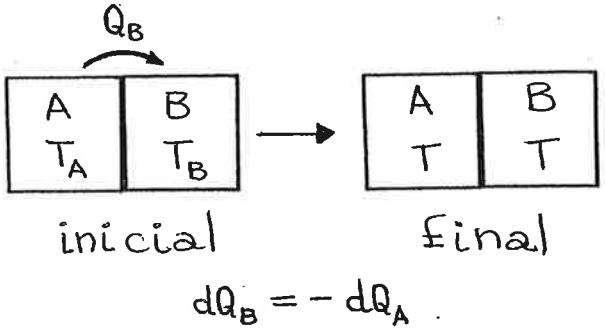
- Se a isolação térmica do balão e do êmbolo é perfeita, o processo é adiabático ($dQ = 0$) e $dS = dQ/T = 0$.

Nestas condições, cada etapa da oscilação pode ser considerada um processo reversível.



Exemplo de processo irreversível: Equilíbrio térmico.

Corpos A e B em temperaturas T_A e T_B se colocados em contacto térmico atingirão o equilíbrio numa temperatura T intermediária. O processo é obviamente irreversível, uma vez que os corpos A e B na temperatura T, colocados em contacto térmico, por si só nunca poderão voltar à condição inicial



Para mostrar que o processo é irreversível, basta considerar a variação dS na entropia, quando uma quantidade de calor $dQ_B > 0$ é recebida pelo corpo frio B ($T_B < T_A$):

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{dQ_A}{T_A} + \frac{dQ_B}{T_B} = -\frac{dQ_B}{T_A} + \frac{dQ_B}{T_B} = dQ_B\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right) > 0$$

$\Delta S = \int_i^f dS$ é uma somatória de termos dS positivos

Portanto, $\Delta S > 0$ e o processo é irreversível.

Exemplo. Cálculo da entropia numa compressão isotérmica de um gas ideal.

Inicial Final

T = constante

$V_f = \frac{V_i}{3}$

$p_f = 3p_i$

$\Delta S = \int dQ/T$

n = 1,40 moles

Considerar 1,40 moles de um gas ideal dentro de um pistão metálico à temperatura ambiente T. O gas é comprimido muito lentamente até o volume final V_f que é 1/3 de seu volume inicial V_i.

Numa compressão muito lenta a temperatura fica constante e igual à ambiente (T).

Cálculo da entropia:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int dQ = \frac{Q}{T} \qquad \text{onde} \quad Q = \Delta U + W \quad (1\text{a Lei})$$

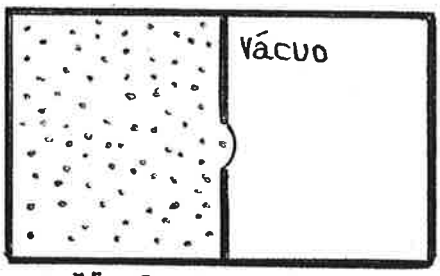
Para gas ideal $\Delta U = 0$ pois T = constante e $U = (f/2)nRT$. Resulta

$$Q = W = \int_i^f p\,dV = nRT\int_i^f \frac{dV}{V} = nRT\ln\frac{V_f}{V_i} \qquad \text{e} \qquad \Delta S = \frac{Q}{T} = nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

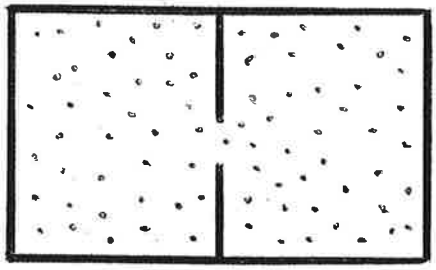
$$\Delta S = = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = (1,40\,mol)\times(8,3145\,J/molK)\times(\ln\frac{1}{3}) = -12,8\,J/K$$

A variação de entropia negativa é devido ao trabalho de um agente externo realizado sobre o sistema.

Exemplo de processo irreversível: Expansão livre de um gas ideal.



Inicial



Final

$$T_f = T_i = T$$

$$V_f = 2V_i$$

$$p_f = \frac{p_i}{2}$$

$$\boxed{\Delta S = \int dQ/T \quad \text{não se aplica}}$$

O gas está confinado no compartimento esquerdo separado do direito por um diafragma muito fino. Num dado instante o diafragma estoura e o gas se expande por todo volume. A expansão do gas é um processo rápido, violento, com grandes turbulências e não existe uma sucessão de estados de equilíbrio com temperatura definida para ir do estado inicial i ao estado final f. Num diagrama $p \times V$ o processo não pode ser representado por uma curva.

A variação da entropia **não pode ser calculada por meio da fórmula** $\Delta S = \int dQ/T$ porque não existe sucessão de estados de equilíbrio (temperatura definida, calor recebido, etc.). Isto não significa que a variação de entropia ΔS não pode ser calculada:

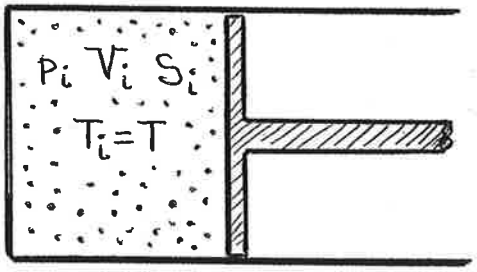
Entropia é função de estado $\Longrightarrow$ $\Delta S = S_f - S_i$

só depende das entropias S_f e S_i dos estados final e inicial

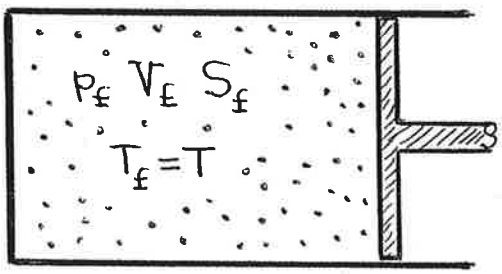
Portanto basta considerar **outro processo qualquer**

tal que $\Delta S = \int dQ/T$ pode ser calculada

Por exemplo, uma expansão isotérmica:



Inicial



Final

$$T_f = T_i = T$$

$$V_f = 2V_i$$

$$p_f = \frac{p_i}{2}$$

$$\Delta S = \int dQ/T$$

Um pistão metálico mantido numa temperatura T é movido muito lentamente de forma que a temperatura do gas seja constante e igual à inicial ($T_f = T_i = T$):

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int dQ = \frac{Q}{T} \qquad \text{onde} \qquad Q = \Delta U + W \quad (1\text{a Lei})$$

Para gas ideal $\Delta U = 0$ pois $T =$ constante. Resulta

$$Q = W = \int_i^f p\,dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad \text{e} \qquad \Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\left(\int_i^f p\,dV = \int_i^f nRT\frac{dV}{V}\right) \qquad \Delta S = nR\ell n 2$$

Entropia de um gas ideal como função de estado

1a Lei da Termodinâmica:

$$dQ = dU + dW \qquad \text{onde} \qquad dW = p\,dV \qquad \text{e} \qquad dU = n C_V\,dT \qquad \left(C_V = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} \right)$$

Assim,

$$dQ = p\,dV + n C_V\,dT \qquad \text{e} \qquad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{p}{T}dV + n C_V \frac{dT}{T}$$

Substituindo $p/T = nR/V$,

$$dS = nR\frac{dV}{V} + n C_V \frac{dT}{T} \qquad \text{e} \qquad \Delta S = nR\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} + n C_V \int_{T_i}^{T_f}\frac{dT}{T}$$

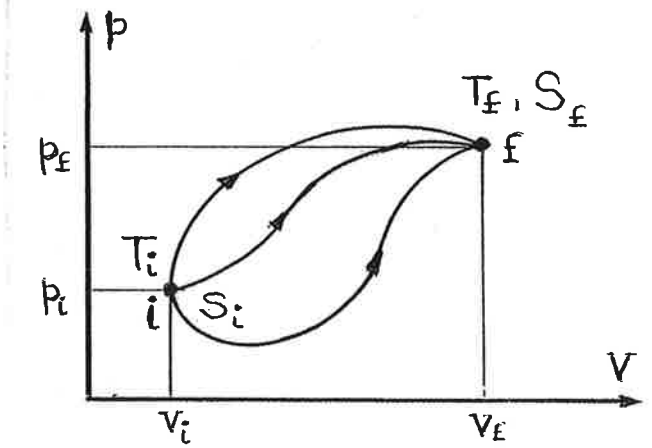
Assim,

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln\frac{V_f}{V_i} + n C_V \ln\frac{T_f}{T_i}$$

A expressão mostra que a variação de entropia entre 2 estados i e f é independente do processo particular para ir de i a f.

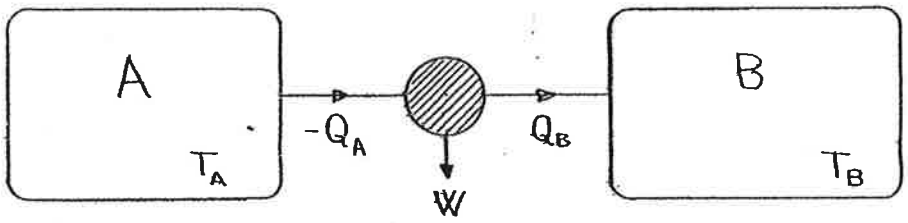
Isto é, ΔS só depende das propriedades dos estados inicial $(T_i,\ V_i)$ e final $(T_f,\ V_f)$

Matematicamente, $\Delta S = \int dS$ independente do percurso para ir de i a f, significa que dS é diferencial exata e S é função somente do estado.



Exemplos de motores térmicos

Motor térmico $\Longrightarrow$ qualquer dispositivo que produz trabalho (W) a partir de calor ($-Q_A$) retirado de uma fonte quente A.



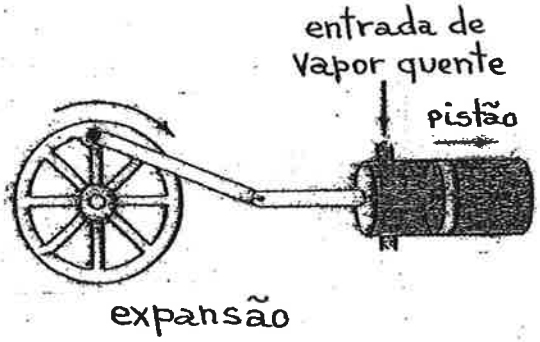
Conforme mostrado a partir da 2a Lei da Termodinâmica:

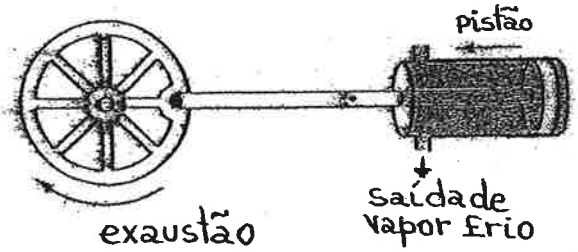
- **Necessariamente existe um reservatório frio B recebendo parte do calor (Q_B)**
- **A eficiência máxima teórica é** $\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}$ $\quad (\eta(\%) = 100\,\eta)$
- **Eficiências reais: no máximo até cerca de 70% da eficiência máxima teórica.**

Existe uma grande variedade de motores térmicos, desde poderosas máquinas de usinas termonucleares ou usinas termoelétricas até simples brinquedos. A seguir são examinados alguns exemplos.

Máquinas a vapor a pistão.

$\eta \sim 8\%$





- **Máquinas a vapor foram extensivamente usadas desde o final do Século 18 até a metade do Século 20, principalmente em locomotivas.** Máquinas a vapor a pistão praticamente não são mais usadas.
- **Princípio básico: o vapor aquecido entra na câmara e se expande forçando o movimento do pistão. O vapor resfriado na expansão é liberado para o ambiente. Válvulas sincronizadas com o movimento do pistão controlam a entrada de vapor quente e saída do vapor frio.**
- **Fonte de energia primária: queima de madeira ou carvão, para aquecer o vapor.**

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/...

Locomotiva Big-Boy (Union Pacific - USA)

Fabricação: 1941 – 44 (25 locomotivas)

Massa: 345 toneladas Comprimento: 26,0 m

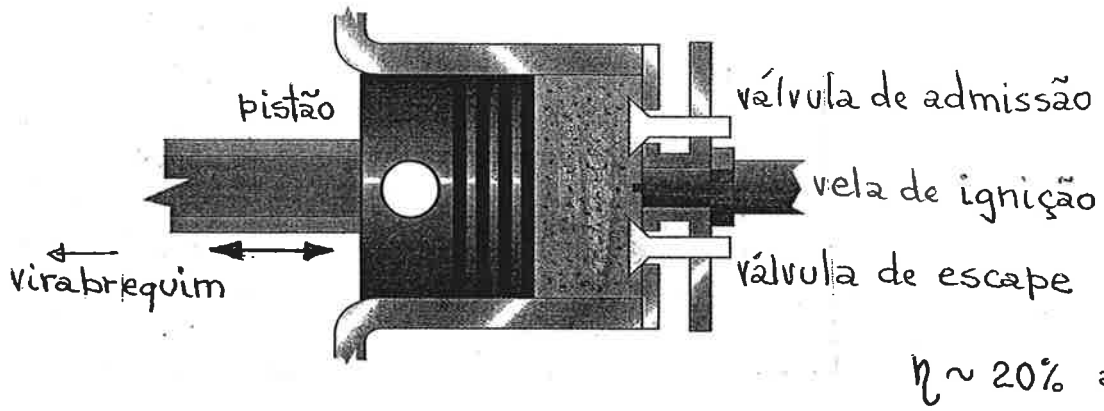
Velocidade: 130 Km/h

Combustível: carvão

4 cilindros de 60,3 cm x 81,3 cm

Caldeira: 2,40 m

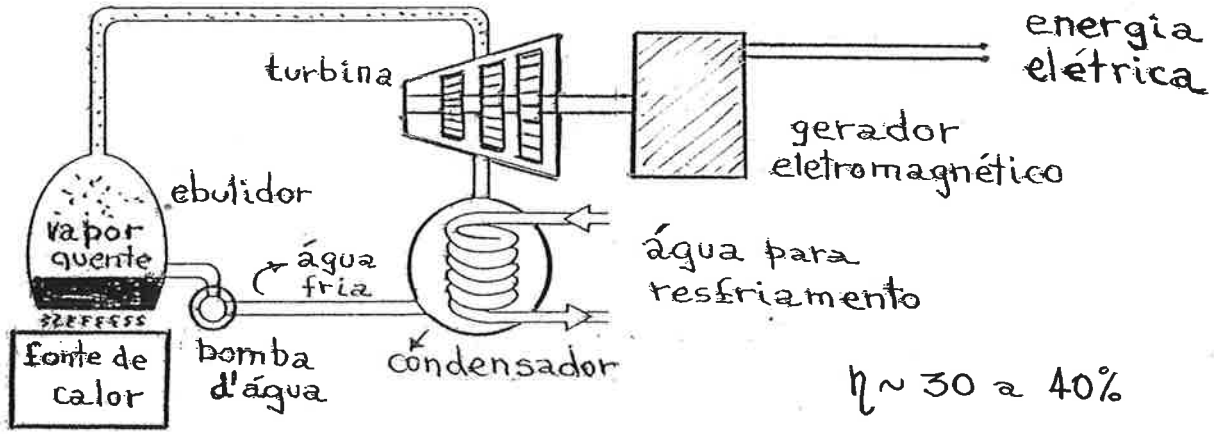
Pressão: 20,7 atm



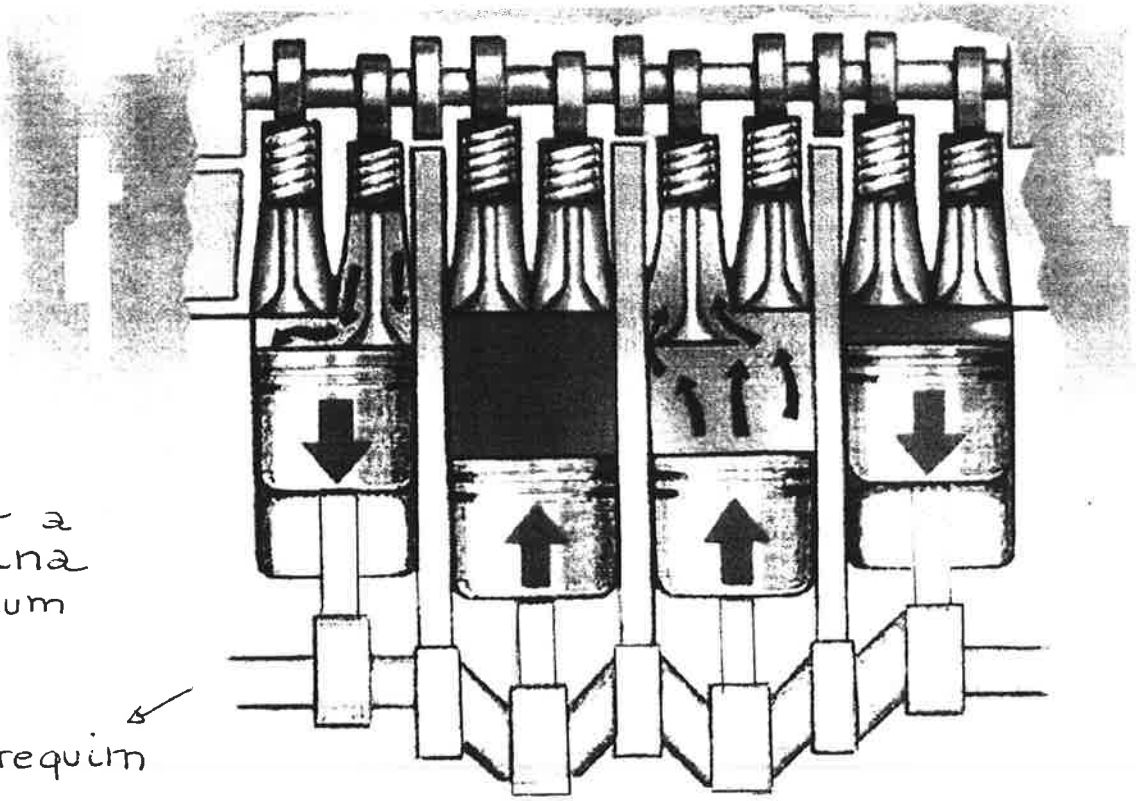
Motor de combustão interna a pistão.

- Desde o final do Século 19 são extensivamente usados em auttomóveis, motocicletas, tratores, caminhões, barcos, locomotivas, navios, motogeradores e outros.
- Princípio básico: é o mesmo da máquina a vapor a pistão, exceto que injeta-se no motor uma mistura ar-combustível que explode no interior da câmara e se expande. O gas resfriado na expansão é liberado para o ambiente. Válvulas ou injetores sincronizados com o movimento do pistão controlam a entrada de ar-combustível e saída do gas residual da combustão.
- Fonte de energia primária: queima de gasolina, álcool, diesel, gas, querosene, etc.

Turbina a vapor

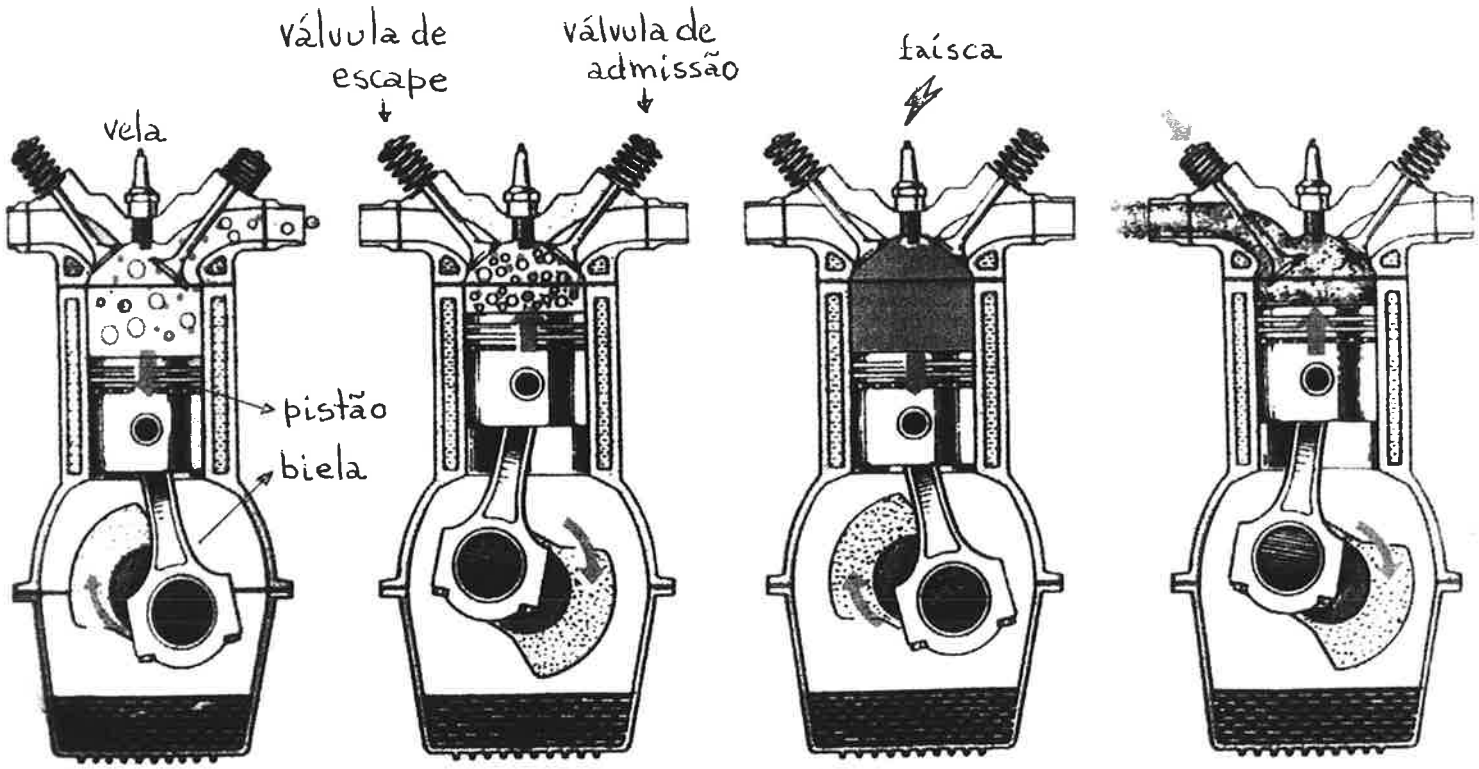


- Grandes instalações modernas tais como usinas termonucleares ou termoelétricas utilizam a turbina a vapor.
- Princípio básico: a expansão do vapor aquecido força a rotação de uma turbina. O vapor resfriado ao sair da turbina é condensado num condensador, ser resfriado por uma fonte fria.
- Fonte de energia primária: no caso de usina termoelétrica a queima de carvão, gas ou outro combustível. Na usina termonuclear o calor é gerado numa reação nuclear de fissão ("quebra") de núcleos de elementos pesados.



Motor a gasolina comum

Virabrequim



aspiração do ar/combustível

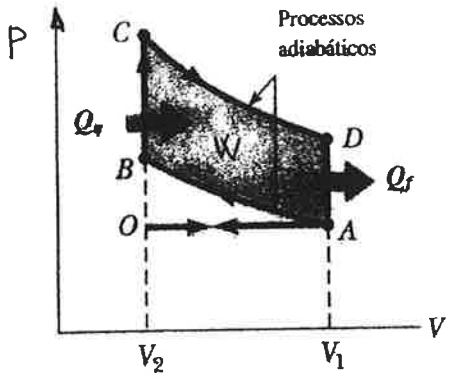
compressão

ignição e expansão

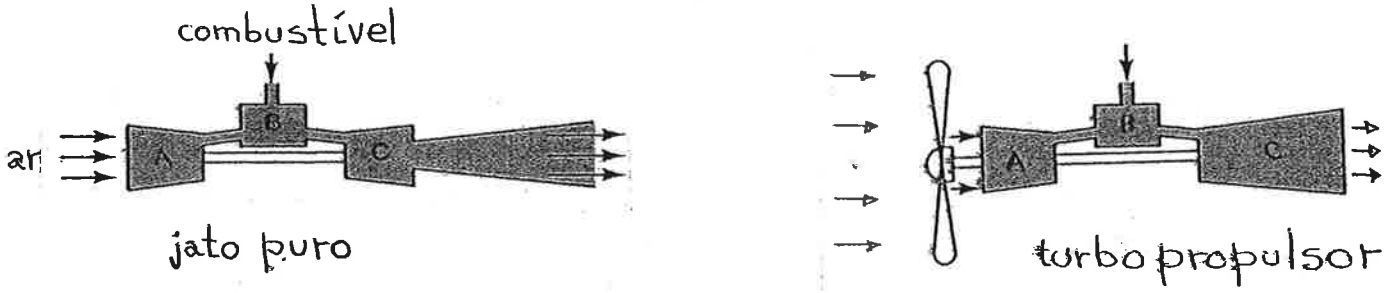
escape dos gases queimados

Modelo →

Ciclo de Otto

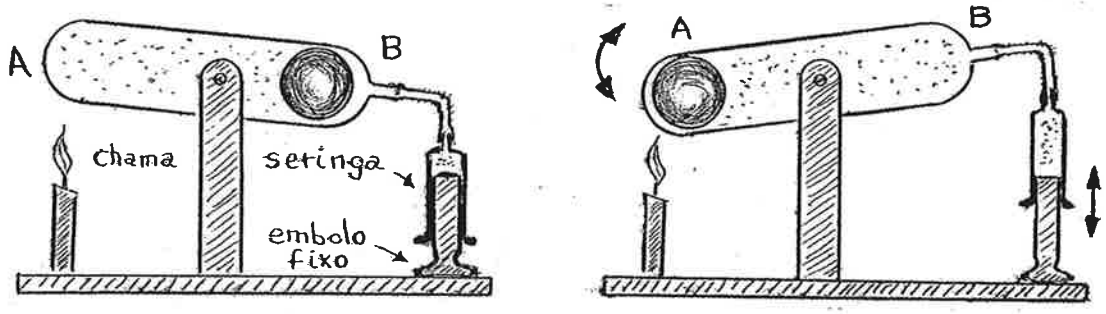


Turbina a gas e turbina a gas com hélice (turbopropulsor)



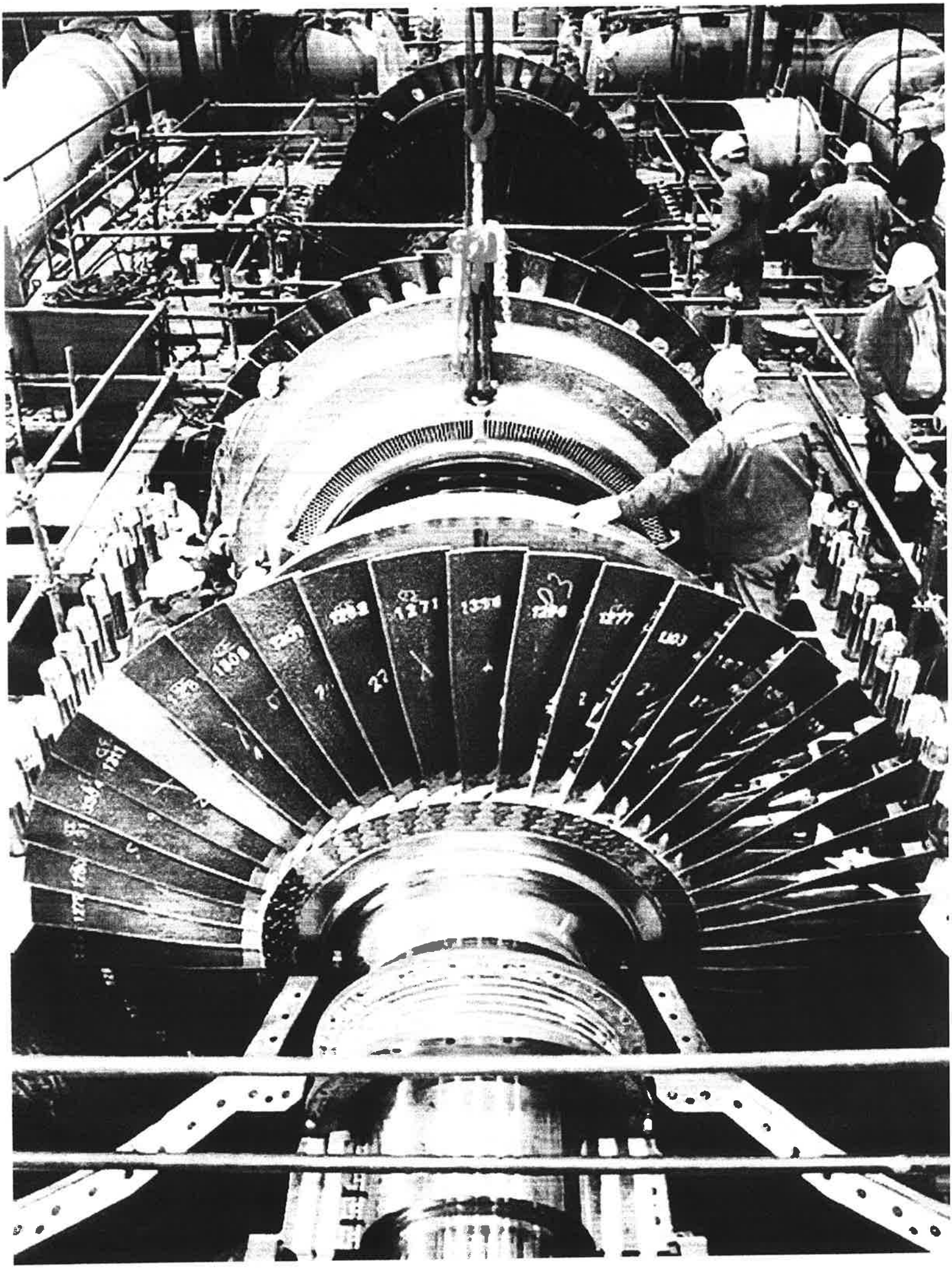
A → compressor **B → câmara de combustão** **C → turbina**

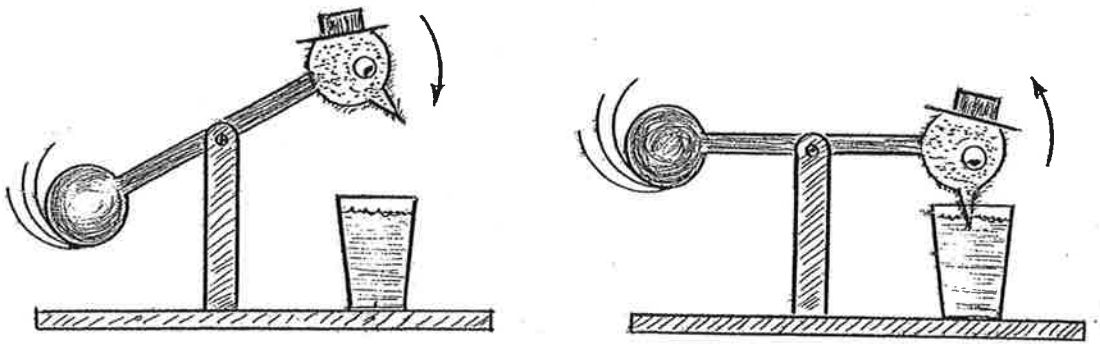
- Turbinas a gas são usadas como motores de aeronaves. Turbinas a gas com hélice foram utilizadas em motores de aviões a jato antigos (turbo-hélices).
- Princípio básico: o gas é aquecido na queima de combustível na própria turbina e força a rotação da turbina. O gas residual é ejetado na parte de trás da turbina e produz o empuxo, pela conservação da quantidade de movimento.
- Fonte de energia primária: querosene, gasolina, gas, etc.
- **Turbina a gas com hélice:** o eixo da turbina é ligado à hélice propulsora e o empuxo gerado pelo gas residual da queima é apenas auxiliar.



Máquina de Stirling de vidro para demonstração.

Por "máquina de Stirling" entende-se qualquer motor térmico que trabalha sempre com o mesmo gas que alternadamente se expande em contacto com a fonte quente e se resfria em contacto com a fonte fria. Um exemplo deste tipo de motor, apenas para demonstração do princípio é mostrado na figura. Uma esfera de metal ou de vidro pode-se mover livremente no tubo de vidro. Quando a extremidade A é aquecida (fonte quente) a extremidade B sobe devido à expansão do volume do ar. A seguir a esfera se desloca para A expulsando o gas aquecido que imediatamente se resfria e se contrai. Diminuindo o volume a esfera volta para B e o ciclo é reiniciado.

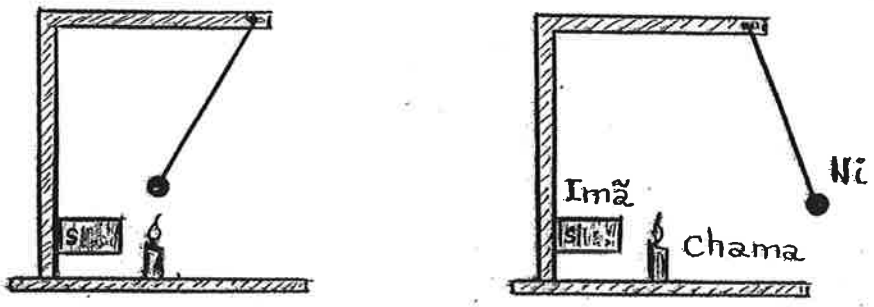




Passarinho movido a água.

O passarinho tem corpo de vidro com líquido bem volátil dentro. A água evapora da cabeça que é revestida de material que absorve água. O resfriamento da cabeça produz redução da pressão na parte superior e transporte de líquido para a parte superior. O aumento de peso na cabeça desequilibra o pássarinho, fazendo o bico mergulhar na água. Numa posição horizontal, parte do líquido pode escoar para baixo, as pressões superior e inferior se equilibram, a posição inicial é restabelecida e o ciclo é reiniciado. O aparente "moto-contínuo" funciona enquanto existir água para molhar o bico do passarinho e o ar ambiente for razoavelmente seco.

A "fonte quente" neste caso é o meio ambiente que mantem a parte inferior na temperatura ambiente. A "fonte fria" é produzida pela evaporação da água na parte superior. Na verdade há uma "fonte fria" muito maior que é a parte superior da atmosfera terrestre. Nas camadas frias da atmosfera a pressão de vapor de água é muito mais baixa. Devido a convecções o ar úmido sobe e ar seco desce. Assim, devido à "fonte fria" nas camadas superiores da atmosfera é que se pode ter ar ambiente seco, que permite o funcionamento do passarinho.



Pêndulo de material ferromagnético.

Um material ferromagnético perde suas propriedades ferromagnéticas quando aquecido até uma temperatura característica do material chamada **Temperatura de Curie.** Por exemplo, no caso do níquel a temperatura de Curie é $358^{o}C$. Na figura, o níquel é atraído pelo imã, mas ao chegar perto é aquecido pela chama, atinge a temperatura de Curie, a atração forte desaparece e o níquel volta. Ao esfriar, o níquel se torna ferromagnético novamente, volta a ser atraído e o ciclo é reiniciado. O movimento mecânico ocorre às custas do calor retirado da fonte quente (chama) e a fonte fria é o ar ambiente.

Exemplo: Ciclo de Carnot (Máquina de Carnot)

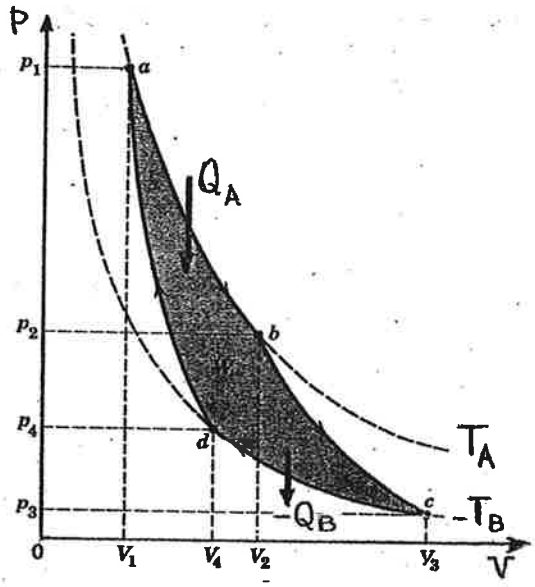
O ciclo de Carnot é um processo idealizado como mostrado na figura:

$a \to b$: expansão isotérmica na temperatura T_A e o gas recebe calor Q_A

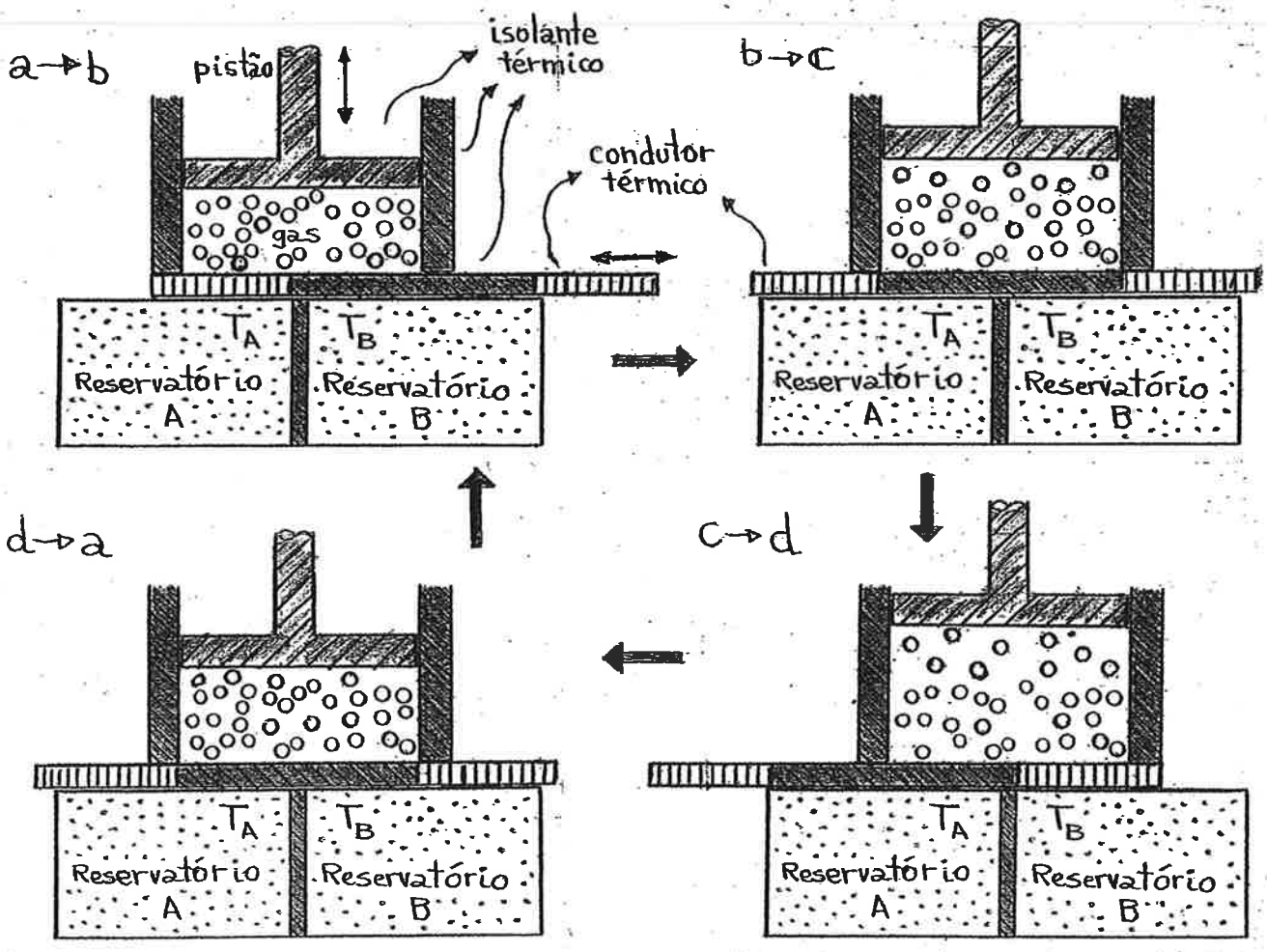
$b \to c$: expansão adiabática $(Q = 0)$

$c \to d$: compressão isotérmica na temperatura T_B e o gas perde calor $-Q_B$

$d \to a$: compressão adiabática $(Q = 0)$



Uma possível realização prática do ciclo de Carnot



Ciclo de Carnot: é um ciclo idealizado em 1824 pelo engenheiro francês Sadi Carnot. Sua importância tem a ver com a eficiência de máquinas a vapor, coisa de grande interêsse na época. Carnot estabeleceu um teorema de importância prática: "nenhuma máquina térmica pode ter rendimento maior que uma máquina de Carnot" (máquina que funciona num ciclo de Carnot).

Variação na entropia total:

No processos adiabáticos $b \to c$ e $d \to a$, $Q = 0$ e $\Delta S_{b\to c} = 0$ e $\Delta S_{d\to a} = 0$

No processos isotérmicos $a \to b$ e $c \to d$, $\Delta S_{a\to b} = \dfrac{Q_A}{T_A}$ e $\Delta S_{c\to d} = \dfrac{Q_B}{T_B}$

Assim, a variação total na entropia do gas é

$$\Delta S_{gas} = \Delta S_{a\to b} + \Delta S_{b\to c} + \Delta S_{c\to d} + \Delta S_{d\to a} = \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B}$$

A variação nas entropias dos resevatórios de calor A e B é

$$\Delta S_{res} = \Delta S_{ResA} + \Delta S_{ResB} = -\frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B}$$

A variação total na entropia do sistema todo é nula ($\Delta S_{gas} + \Delta S_{res} = 0$) e o ciclo é reversível

---

Eficiência de uma máquina de Carnot

$$\text{Eficiência} \implies \eta = \frac{W}{Q_A}$$

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 0 = Q_A + Q_B - W \qquad \text{ou} \qquad W = Q_A + Q_B$$

Assim, $\eta = \dfrac{W}{Q_A}$ ou $\eta = 1 + \dfrac{Q_B}{Q_A} = 1 - \dfrac{|Q_B|}{Q_A}$ $(Q_B < 0)$

Para os processos isotérmicos com gas ideal $T =$ constante e $\Delta U = 0$. Assim,

$$Q_A = W_{a\to b} = \int_a^b p dV = nRT_A \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \text{e} \qquad Q_B = W_{c\to d} = \int_c^d p dV = -nRT_B \ln\frac{V_3}{V_4}$$

Assim, $$\eta = 1 + \frac{Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{T_B}{T_A}\frac{\ln V_3/V_4}{\ln V_2/V_1}$$

$\begin{cases} a \equiv 1 \\ b \equiv 2 \\ c \equiv 3 \\ d \equiv 4 \end{cases}$

Para as transformações isotérmicas $\implies$ $p_1 V_1 = p_2 V_2$ e $p_3 V_3 = p_4 V_4$

Para as transformações adiabáticas $\implies$ $p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$ e $p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma$

Multiplicando as 4 equações:

$$V_1 V_2^\gamma V_3 V_4^\gamma = V_2 V_3^\gamma V_4 V_1^\gamma \qquad \text{ou} \qquad (V_2 V_4)^{\gamma-1} = (V_3 V_1)^{\gamma-1} \qquad \text{ou ainda} \quad V_2/V_1 = V_3/V_4$$

$$\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}\frac{\ln V_3/V_4}{\ln V_2/V_1} \qquad \text{ou} \qquad \eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

A partir da condição de variação zero na entropia já havia sido demonstrado antes que a eficiência máxima de uma máquina térmica é $\eta_{max} = 1 - T_B/T_A$. Assim, fica demonstrado o chamado Teorema de Carnot:

"Nenhuma máquina térmica pode ter eficiência maior que uma máquina de Carnot".

Variação na entropia do gas no ciclo de Carnot

Conforme mostrado, a variação total na entropia do gas é

$$\Delta S = \Delta S_{a\to b} + \Delta S_{b\to c} + \Delta S_{c\to d} + \Delta S_{d\to a} = \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B}$$

Por outro lado, nos processos isotérmicos com gas ideal T = constante, $\Delta U = 0$ e resulta:

$$Q_A = W_{a\to b} = \int_a^b p dV = nRT_A \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \text{e} \qquad Q_B = W_{c\to d} = \int_c^d p dV = -nRT_B \ln\frac{V_3}{V_4}$$

Substituindo na expressão para ΔS:

$$\Delta S = \frac{nRT_A}{T_A}\ln\frac{V_2}{V_1} - \frac{nRT_B}{T_B}\ln\frac{V_3}{V_4} = \left(\ln\frac{V_2}{V_1} - \ln\frac{V_3}{V_4}\right)nR$$

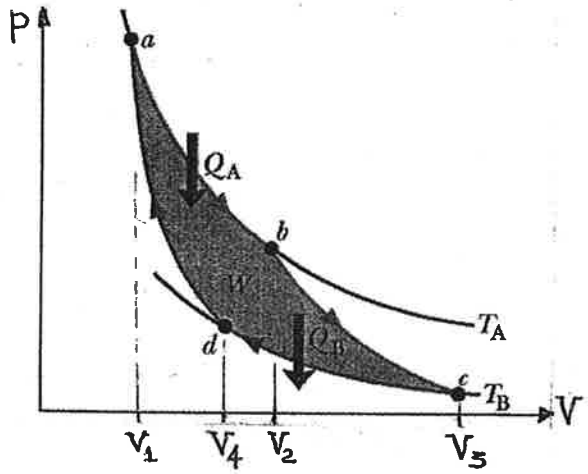
Conforme demonstrado para o ciclo de Carnot de gas ideal

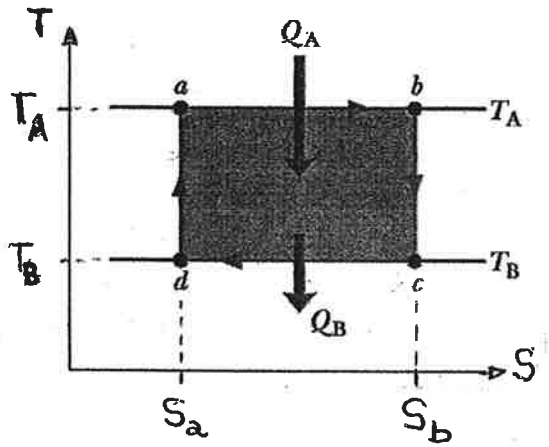
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \qquad \text{e} \qquad \ln\frac{V_2}{V_1} - \ln\frac{V_3}{V_4} = 0 \qquad \text{e resulta} \qquad \Delta S = 0$$

A variação total na entropia do gas é nula e o ciclo de Carnot é reversível

---

Entropia X temperatura do gas no ciclo de Carnot





$a \to b$: expansão isotérmica na temperatura T_A e o gas recebe calor Q_A

Entropia aumenta de S_a até $S_b = S_a + \Delta S_{a\to b}$ onde $\Delta S_{a\to b} = Q_A/T_A$

$b \to c$: expansão adiabática $(Q = 0)$

$\Delta S_{b\to c} = 0$ e $S = S_b$ = constante

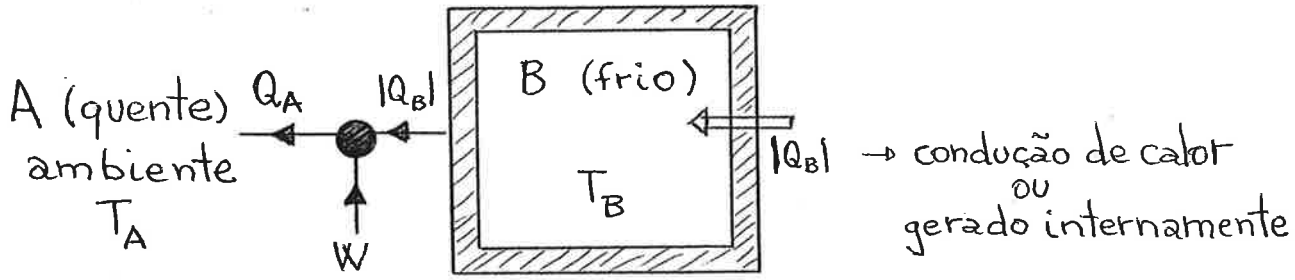
$c \to d$: compressão isotérmica na temperatura T_B e o gas perde calor $-Q_B$ $(Q_B < 0)$:

Entropia diminui de um valor $\Delta S_{c\to d} = Q_B/T_B = -Q_A/T_A$

Portanto a entropia volta ao valor inicial S_a

$d \to a$: expansão adiabática $(Q = 0)$

$\Delta S_{d\to a} = 0$ e $S = S_a$ = constante



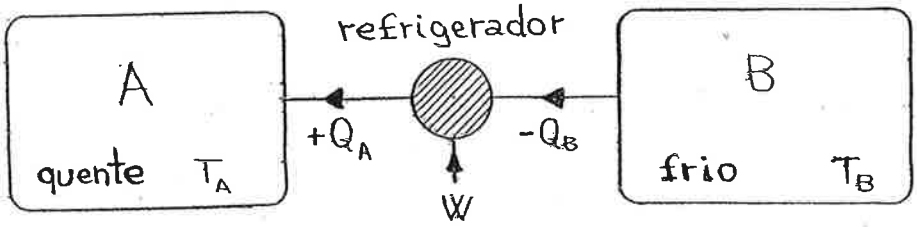
Refrigerador

A compartimento B deve ser mantido frio em relação ao ambiente exterior A.
Isto é, a temperatura T_B deve ser constante e menor que a temperatura T_A.

O compartimento B tende a se aquecer: condução de calor do exterior pelas paredes do compartimento, objeto quente colocado no interior, calor gerado no interior do compartimento, etc.

Calor $|Q_B|$ deve ser retirado de B e transferido para o exterior A, para manter T_B.

Refrigerador $\Longrightarrow$ geladeira comum, congelador (freezer), ar-condicionado, bomba de calor, ...



Funcionamento do refrigerador $\Longrightarrow$ Inverso do motor térmico: O calor $|Q_B|$ é retirado de um reservatório frio B na temperatura constante T_B e transferido para o reservatório quente A na temperatura constante T_A.

Conforme a 2a Lei da Termodinâmica, é impossível pura e simplesmente transferir o calor $|Q_B|$ do reservatório frio B para o reservatório quente A:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \geq 0 \quad \text{ou} \quad \frac{Q_A}{T_A} \geq \frac{|Q_B|}{T_B} \quad (Q_A > 0 \ \text{e} \ Q_B < 0)$$

Para $T_A > T_B$, $1/T_A < 1/T_B$ e necessariamente $Q_A > |Q_B|$

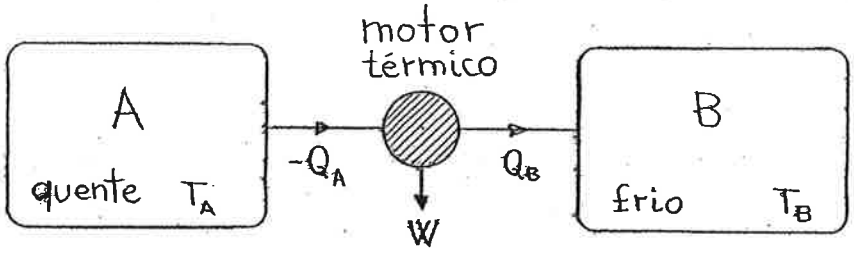
Se um trabalho externo W é realizado sobre a sistema :

$$Q_A = W + |Q_B| \quad \Longrightarrow \quad \text{a condição} \quad Q_A > |Q_B| \quad \text{pode ser satisfeita.}$$

Assim, em princípio, aplicando trabalho externo, é possível transferir calor de um corpo frio para um corpo quente sem contrariar a 2a Lei da Termodinâmica.

Refrigerador ideal $\Longrightarrow$ $\Delta S = 0$ e resulta $\dfrac{Q_A}{T_A} = \dfrac{|Q_B|}{T_B}$

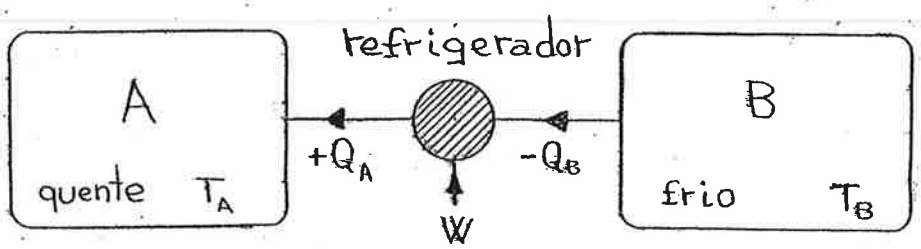
Como será mostrado a seguir nestas condições a eficiência é máxima.



A eficiência de um motor térmico é $\eta = \dfrac{\text{trabalho produzido}}{\text{calor retirado da fonte quente}} = \dfrac{W}{|Q_A|}$

Para motor térmico ideal: $\Delta S = 0$ e $\eta_{max} = 1 - T_B/T_A$

Refrigerador



$Q_A = W + |Q_B|$

Coeficiente de desempenho ou coeficiente de performance COP

(para refrigerador, freezer, ar-condicionado, ... exceto bomba de calor)

$$COP = \frac{\text{calor retirado do compartimento frio}}{\text{trabalho aplicado}} = \frac{|Q_B|}{W} = \frac{|Q_B|}{Q_A - |Q_B|}$$

(coefficient of performance $\Longrightarrow$ COP)

Para refrigerador ideal: $\Delta S = \dfrac{Q_A}{T_A} + \dfrac{Q_B}{T_B} = 0$ e $\dfrac{Q_A}{T_A} = \dfrac{|Q_B|}{T_B}$

Substituindo $Q_A = \dfrac{T_A}{T_B}|Q_B|$ em $COP = \dfrac{|Q_B|}{W} = \dfrac{|Q_B|}{Q_A - |Q_B|}$

Assim, obtém-se $COP = \dfrac{T_B}{T_A - T_B}$

Para refrigerador real

$\Delta S > 0$ significa que $|Q_B| < \dfrac{T_B}{T_A} Q_A$ resultando $COP = \dfrac{|Q_B|}{W} < \dfrac{T_B}{T_A - T_B}$

Portanto, para refrigerador ideal ($\Delta S = 0$):

$$\text{COP máximo} \Longrightarrow COP_{max} = \frac{T_B}{T_A - T_B} = \frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}} - T_{\text{baixa}}}$$

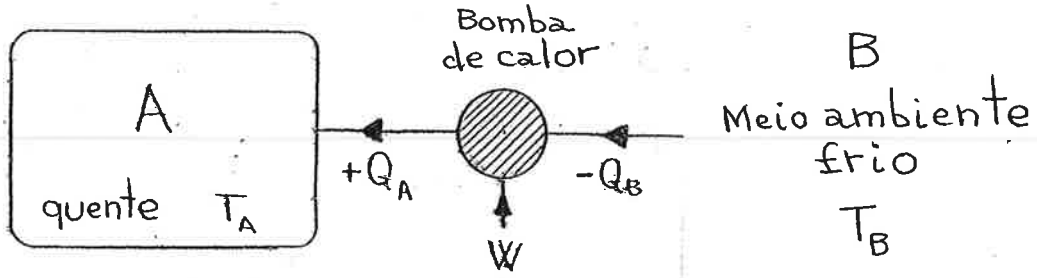
Exemplo. Quais os valore máximos teóricos do COP para um refrigerador com interior a 2^oC e temperaturas ambientes 12^oC ou 30^oC?

$$T_A = 12^oC = 285\,K \qquad T_B = 2^oC = 275\,K \quad \rightarrow \quad COP_{max} = \frac{T_B}{T_A - T_B} = 27,5$$

$$T_A = 30^oC = 303\,K \qquad T_B = 2^oC = 275\,K \quad \rightarrow \quad COP_{max} = \frac{T_B}{T_A - T_B} = 9,8$$

Como pode ser visto, o valor teórico COP_{max} varia bastante com a diferença de temperatura $(T_A - T_B)$. Os valores reais do COP são bem menores, mas também se comportam desta maneira.

Bomba de calor e COP_{BC}



Bomba de calor $\Longrightarrow$ Funciona como o refrigerador com o objetivo de aquecer o compartimento quente A

Por isso, o COP_{BC} é definido de maneira um pouco diferente:

$$COP_{BC} = \frac{\text{calor bombeado para o compartimento quente}}{\text{trabalho aplicado}} = \frac{Q_A}{W} = \frac{Q_A}{Q_A - |Q_B|}$$

Como pode ser mostrado diretamente:

$$COP_{BC} \text{ máximo} \quad \Longrightarrow \quad COP_{BCmax} = \frac{T_A}{T_A - T_B} = \frac{T_{\text{alta}}}{T_{\text{alta}} - T_{\text{baixa}}}$$

A bomba de calor é um "aquecedor", bem mais eficiente que um aquecedor elétrico comum. Por exemplo, $COP_{BC} = 3$ significa $Q_A = 3W$. Isto é, calor transferido para o compartimento quente 3 vezes maior que o trabalho aplicado W (energia gasta).

Observações o COP:

- O COP é indicação da eficiência do refrigerador ou da bomba de calor
- Valores do COP na prática são bem menores que os valores máximos teóricos, porque são calculados não em relação a W, mas em relação à energia elétrica para produzir o trabalho W e a eficiência nesta conversão de energia elétrica em trabalho é baixa. O valores são ordem de 3 a 5 vezes menores que os máximos teóricos (COP_{max} ou COP_{BCmax}).
- Valores do COP variam bastante com as diferenças de temperaturas e tendem a se tornar baixos para grandes diferenças de temperatura.
- Valores típicos do COP:
  - Refrigeradores domésticos $\Longrightarrow$ *de* ~ 2 *a* 4
  - Aparelhos ar-condicionado $\Longrightarrow$ ~ 3 *a* 6
  - Bomba de calor $\Longrightarrow$ *de* $\sim 1,5$ *a* 4

Exemplo. Um quarto é mantido a 24^oC quando a temperatura externa é 12^oC por meio de um aquecedor elétrico comum de resistências de $1200\,W$. Substituindo o aquecedor por uma bomba de calor com COP_{BC} igual a $1/5$ do valor ideal, calcular a economia porcentual de energia elétrica.

$$T_A = 24^oC = 297\,K \qquad T_B = 12^oC = 285\,K \qquad COP_{BC} = \frac{1}{5} \times \text{valor ideal} = \frac{1}{5}\frac{T_A}{T_A - T_B} = 4,95$$

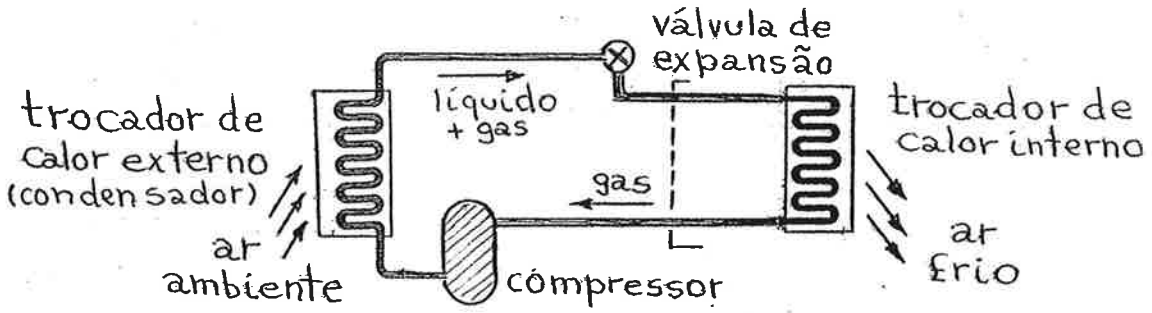
Potência elétrica total do aquecedor $\longrightarrow$ $P_{elet} = 1200\,W$

Calor por unidade de tempo produzido pelo aquecedor $\longrightarrow$ $\dfrac{\Delta Q}{\Delta t} = P_{elet} = 1200\,W$

$$COP_{BC} = \frac{\Delta Q}{\Delta W} = \frac{\Delta Q/\Delta t}{\Delta W/\Delta t} \qquad \text{ou} \qquad P_{BC} = \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{\Delta Q/\Delta t}{COP_{BC}} = \frac{1200\,W}{4,95} = 242\,W$$

Economia porcentual de energia elétrica $\longrightarrow$ $\epsilon\,(\%) = 100 \times \dfrac{P_{elet} - P_{BC}}{P_{elet}} = 80\,\%$

Admite-se aqui que a potência elétrica P_{BC} da bomba de calor seja o trabalho por unidade de tempo que a bomba realiza ($\Delta W/\Delta t$). Na verdade a energia elétrica consumida na bomba de calor é bem maior que o trabalho efetivamente realizado e por isto o valor real do COP_{BC} é bem menor que o valor ideal.



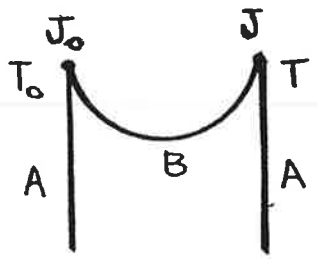
Funcionamento do refrigerador comum

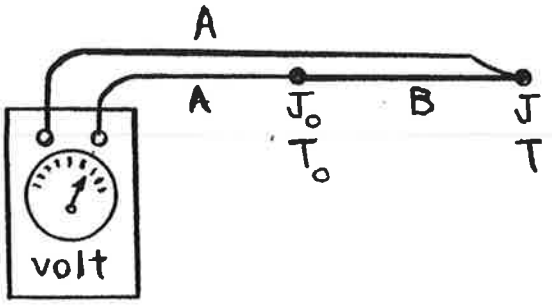
- **Trocador de calor interno** é serpentina por onde passa gas refrigerante frio que absorve calor do interior da geladeira.
- **Compressor:** comprime fortemente o gas refrigerante aquecendo-o
- **Condensador** é o trocador de calor externo, uma serpentina onde o gas refrigerante se condensa e o calor é liberado para o ar ambiente.
- **Válvula de expansão:** o refrigerante líquido se vaporiza, se expande e se resfria.
- O esquema apresentado é bastante simplificado, omitindo por exemplo o termostato para controlar a temperatura e muitos outros detalhes.
- É importante que o trocador de calor externo (condensador) esteja desimpedido para permitir boa convexão do ar aquecido para cima e o trocador de calor interno também deve estar bem livre para permitir boa circulação de ar frio para baixo.

Efeito termoelétrico ou efeito Seebeck-Peltier

- Células para resfriamento, geladeiras, termopares...

Termopar (Efeito Seebeck - 1821)



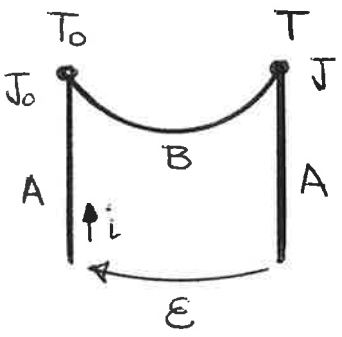


Fios de metais diferentes A e B são ligados formando junções J e J_o como mostrado na Figura. Se essas junções são mantidas em temperaturas diferentes T e T_o, surge uma "força eletromotriz termoelétrica" ε ou simplesmente uma voltagem termoelétrica" ε. Em primeira aproximação,

$$\varepsilon = a_{tp}(T - T_o)$$

a_{tp} é uma constante que depende dos metais A e B usados. Se T_o é mantida constante (temperatura de referência), a tensão termoelétrica ε funciona como grandeza termométrica.

Efeito Peltier - 1834



$\varepsilon \rightarrow$ tensão aplicada

$i \rightarrow$ corrente elétrica produz uma diferença de temperatura nas junções

$$\Delta T = T - T_o = \propto \varepsilon$$

Entropia e degradação da energia

Energia disponível $\Longrightarrow$ Energia que pode ser prontamente e integralmente convertida em várias outras formas de energia.

Exemplos de energias disponíveis:

Energia elétrica $\Longrightarrow$ Pode ser facilmente convertida em outras energias tais como energia mecânica cinética ou potencial, energia química, energia da radiação, etc.

Energia mecânica $\Longrightarrow$ Pode ser facilmente convertida em energia elétrica num gerador eletromagnético e também em outras energias

Energia química $\Longrightarrow$ armazenada numa bateria, por exemplo, pode ser convertida em energia elétrica e a seguir em outras energias.

Energia da radiação $\Longrightarrow$ pode ser convertida em energia elétrica por exemplo, numa célula fotovoltáica, energia química na fotosíntese, etc.

Energia térmica armazenada num reservatório A na temperatura T_A $\Longrightarrow$ **não é energia disponível**

- só pode ser parcialmente convertida em energia disponível se existir um reservatório B mais frio na temperatura T_B
- a eficiência máxima na conversão é $\eta_{max} = 1 - T_B/T_A$

Por isso, a energia térmica é considerada uma forma de energia "degradada".

Degradação da energia $\Longrightarrow$ Conversão de energia disponível em energia térmica

---

O aumento da **entropia** está diretamente relacionado com a degradação da energia.

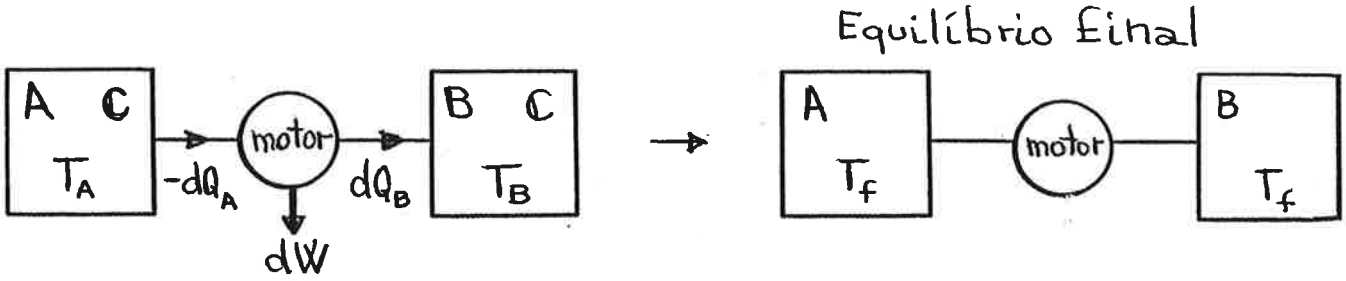
Aumento da entropia num processo $\Longrightarrow$ significa degradação da energia ou aumento da **indisponibilidade da energia.**

Variação zero da entropia $\Delta S = 0$ $\Longrightarrow$ significa não degradação da energia ou conservação da **disponibilidade da energia.**

Máximo aumento da entropia $\Longrightarrow$ significa degradação total da energia ou eliminação total da **energia disponível.**

Exemplo. Reservatórios que atingem equilíbrio térmico realizando trabalho.

T_{Ai} e T_{Bi} são as temperaturas iniciais dos reservatórios e T_f é a temperatura final.



$dQ_A = C\,dT_A$ e $dQ_B = C\,dT_B$ onde C é a capacidade térmica de cada reservatório

A variação total na entropia é

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_A}{T_A} + \int_i^f \frac{dQ_B}{T_B} = C\int_{T_{Ai}}^{T_f} \frac{dT_A}{T_A} + C\int_{T_{Bi}}^{T_f} \frac{dT_B}{T_B} = C \ln \frac{T_f^2}{T_{Ai}T_{Bi}}$$

E o trabalho realizado é

$$W = \int_i^f dW = -\int_i^f dQ_A - \int_i^f dQ_B = -C\int_{T_{Ai}}^{Tf} dT_A - C\int_{T_{Bi}}^{Tf} dT_B = C\,(T_{Ai} + T_{Bi} - 2T_f)$$

$\Delta S = 0 \implies$ eficiência máxima do motor térmico $\implies$ trabalho máximo W_{max}

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f^2}{T_{Ai}T_{Bi}} = 0 \qquad \frac{T_f^2}{T_{Ai}T_{Bi}} = 1 \quad \text{e} \quad T_{fmin} = \sqrt{T_{Ai}T_{Bi}} \quad (\text{mínimo})$$

$$W_{max} = C\,(T_{Ai} + T_{Bi} - 2T_{fmin})$$

ΔS máximo $\implies$ T_f máxima $\implies$ $W_{min} = C\,(T_{Ai} + T_{Bi} - 2T_f) = 0$ (mínimo)

(simples contacto térmico, motor térmico não atua)

$$T_{fmax} = \frac{T_{Ai} + T_{Bi}}{2} \quad (W_{min} = 0) \qquad \text{e} \qquad \Delta S_{max} = C \ln \frac{T_{fmax}^2}{T_{Ai}T_{Bi}}$$

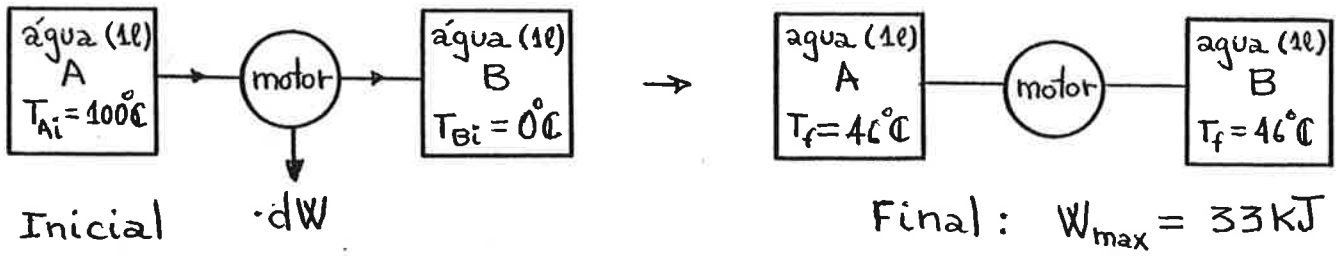
Em resumo:

$\Delta S = 0 \implies W = W_{max}$ (máxima disponibilidade da energia)
(mínima degradação da energia)

ΔS máxima $\implies W = 0$ (máxima indisponibilidade da energia)
(máxima degradação da energia)

Exemplo. Considerando $1000\,g$ $(1\,\ell)$ de água a $100°C$ e $1000\,g$ $(1\,\ell)$ de água a $0°C$.

a. Calcular o máxima energia disponível.



A máxima energia disponível é o máximo trabalho que pode ser obtido

o que é possível teoricamente quando $\Delta S = 0$:

$$\Delta S = 0 \qquad \text{e} \qquad T_{fmin} = \sqrt{T_{Ai}\,T_{Bi}} \qquad W_{max} = C\,(T_{Ai} + T_{Bi} - 2T_{fmin})$$

onde $T_{Ai} = 373\,K$ e $T_{Bi} = 273\,K$ são as temperaturas iniciais de A e B

e $C = mc = 1000\,g \times 4,1868\,\dfrac{J}{gK} = 4187\,J/K$ é a capacidade térmica de A ou B

Obtém-se:

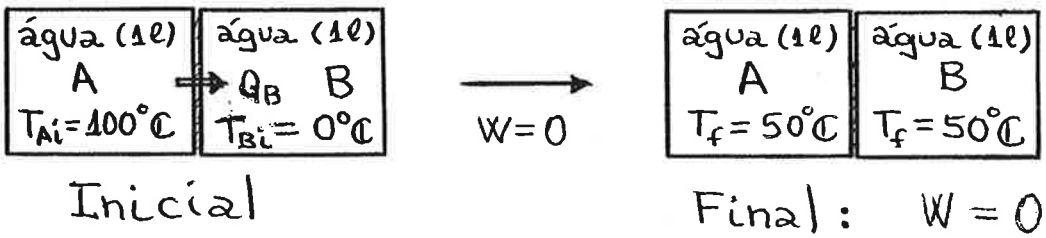
$$T_{fmin} = \sqrt{T_{Ai}\,T_{Bi}} = 319\,K = 46°C \quad \Longrightarrow \quad \text{temperatura final}$$

$$W_{max} = C\,(T_{Ai} + T_{Bi} - 2T_{fmin}) = 33\,kJ \quad \Longrightarrow \quad \text{trabalho máximo possível}$$

Assim, pode-se dizer que $33\,kJ$ é a máxima energia "disponível" em $1\,\ell$ de água a $100°C$ e $1\,\ell$ de água a $0°C$.

b. Calcular a máxima variação de entropia.

Nenhum trabalho é realizado $(W = 0)$ e equivale a colocar A e B em simples contacto térmico.



Neste caso

$$W = 0 \qquad T_{fmax} = \frac{T_{Ai} + T_{Bi}}{2} = 323\,K = 50°C \quad \Longrightarrow \quad \text{temperatura final}$$

e $\Delta S_{max} = C \ln \dfrac{T_{fmax}^2}{T_{Ai}\,T_{Bi}} = 102\,J/K \quad \Longrightarrow \quad$ variação máxima na entropia

Neste caso, a oportunidade inicial de obter $33\,kJ$ de trabalho foi definitivamente desperdiçada, não havendo nenhuma energia "disponível" em $2000\,g$ de água a $50°C$.

Algumas fórmulas de análise combinatória

① ② ③ ④ ⑤ $\Longrightarrow$ ② ④ ③ ④ ⑤ $\Longrightarrow$ ③ ② ① ④ ⑤ $\Longrightarrow$ etc...

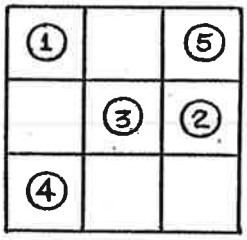
Número de permutações entre N objetos $\Longrightarrow$ $P_N = N!$

Aproximação de Stirling $\Longrightarrow$ $\ln N! = N \ln N - N$ (para $N >> 1$)

Exemplo:
Para $N = 200$, $\ln N! \cong 863$ e $(\ln N!)_{Stirling} = N \ln N - N = 860$

---

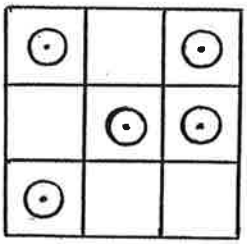
① ② ③ ④ ⑤ $\Longrightarrow$



Número de maneiras de arranjar

N objetos em r lugares $\Longrightarrow$ $A_{N,r} = \dfrac{r!}{(r-N)!}$ (Nº de arranjos)

⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ $\Longrightarrow$



Para cada arranjo existem $P_N = N!$ arranjos semelhantes que correspondem apenas a trocas de posição entre objetos (permutações entre os N objetos). Para objetos indistinguíveis esses $N!$ arranjos correspondem à mesma configuração.

O número de maneiras de arranjar N objetos idênticos em r lugares é $N!$ vezes menor:

$$C_{N,r} = \frac{A_{N,r}}{N!} = \frac{r!}{N!(r-N)!} \qquad \text{(Nº de combinações)}$$

Exemplos:

Nº de maneiras de arrajar 5 bolas numeradas em 9 lugares $\quad A_{5,9} = \dfrac{9!}{(9-5)!} = 15120$

Nº de maneiras de arrajar 5 bolas idênticas em 9 lugares $\quad C_{5,9} = \dfrac{9!}{5!(9-5)!} = 126$

Macroestados X microestados

Macroestado
ou simplesmente
Estado do sistema $\Longrightarrow$ Estado macroscópico do sistema caracterizado pelas variáveis macroscópicas usuais: pressão, volume, temperatura, densidade, etc.

Microestado $\Longrightarrow$ Estado microscópico do sistema caracterizado pelas variáveis microscópicas : posições das moléculas, velocidades das moléculas, rotações das moléculas, vibrações das moléculas, etc.

Para cada macroestado definido (volume definido, pressão definida, temperatura definida, etc.) existe um número absurdamente grande de microestados possíveis.

Isto é, um número enorme de combinações de posições de moléculas, velocidades das moléculas, etc. pode corresponder a um mesmo macroestado (pressão, volume, temperatura, etc. definidos).

Fórmula de Boltzmann

Em 1877, Ludwig Boltzmann apresentou uma expressão para a entropia de um gas ideal:

$S = k_B \ln \mathcal{W}$ onde $k_B = \dfrac{R}{N_A}$ é a constante de Boltzmann e

$\mathcal{W}$ é o número de **microestados acessíveis** ou **multiplicidade de microestados** para o macroestado considerado

---

Entropia e desordem

A fórmula de Boltzmann estabelece uma relação direta entre **entropia e desordem:**

Número de microestados $\Longrightarrow$ Pode ser identificado com desordem no sistema (quanto mais microestados acessíveis maior a desordem)

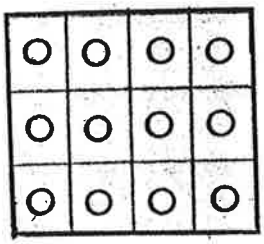
A 2a Lei da Termodinâmica estabelece que:

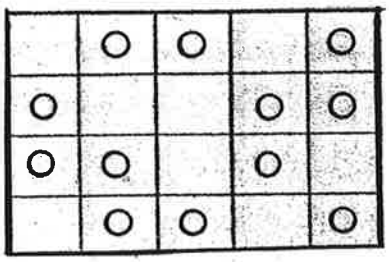
A entropia de um sistema isolado nunca pode diminuir.

Assim, a 2a Lei pode ser interpretada como:

A desordem num sistema isolado nunca pode diminuir.
(ou a ordem num sistema isolado nunca pode aumentar)

Exemplo: Multiplicidade de estados possíveis e desordem numa sala de aula.





Sala com 12 lugares e 12 alunos:

Uma certa ordem é mantida uma vez não há lugares vagos. Os alunos podem trocar de lugares de forma que o número de configurações possíveis ainda é grande:

$$P_{12} = 12! = 4,79 \times 10^8 .$$

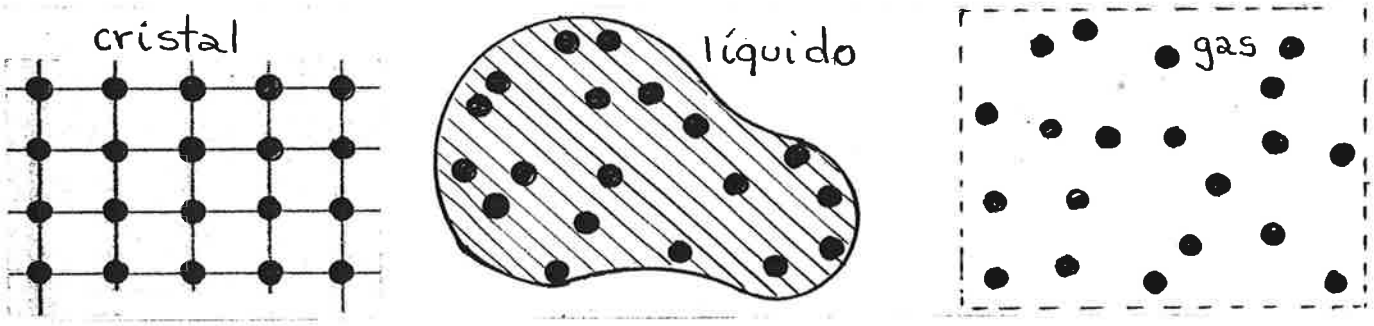
Sala com 20 lugares e 12 alunos:

O número de configurações possíveis muitíssimo maior:

$$A_{12,20} = \frac{20!}{(20-12)!} = 6,03 \times 10^{13}$$

Evidentemente o aumento do número de estados acessíveis resulta naturalmente num aumento da desordem, uma vez que as muitas diferentes configurações acessíveis tendem a ser ocupadas aleatoriamente.

Exemplo: Aumento da desordem nas mudanças de fase



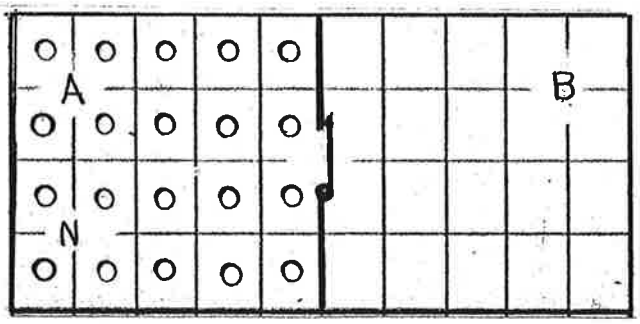
Sólido cristalino: Átomos presos em posições mais ou menos fixas da rede cristalina existindo poucos estados acessíveis para posições e velocidades dos átomos

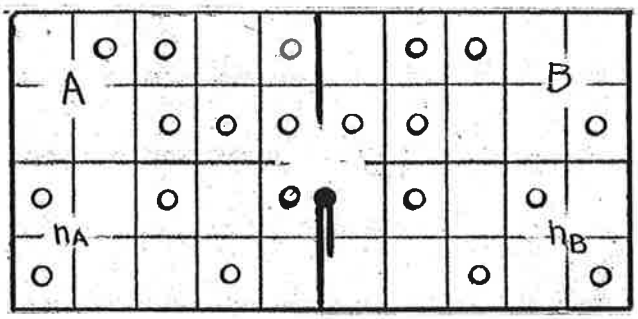
Líquido: Átomos fracamente ligados entre si e podem se mover mais ou menos livremente. Mas a ligação não permite que os átomos possam escapar facilmente do volume que é definido (embora sem forma definida).
Aumenta a multiplicidade de estados acessíveis para posições e velocidades dos átomos.

Gas: A ligação entre átomos praticamente desaparece e o gas tende a se expandir indefinidamente. Aumenta consideravelmente a multiplicidade de estados acessíveis

Consistentemente, a entropia aumenta nas transições sólido → líquido e líquido → gas. Claramente também aumenta consideravelmente a desordem nas duas mudanças de fase.

Exemplo: Variação da entropia na expansão livre de um gas





Inicialmente o gas está confinado num compartimento A:

N moléculas $\Longrightarrow$ ocupam N lugares no compartimento A

Para moléculas indistinguíveis o número de estados acessíveis é 1:

$$\mathcal{W} = 1 \quad \text{(multiplicidade de microestados)} \qquad \text{e} \qquad S_i = k_B \ln \mathcal{W} = 0$$

Eliminando a divisória entre os compartimentos A e B:

N moléculas $\Longrightarrow$ passam a ocupar $2N$ lugares
com n_A moléculas em A e n_B moléculas em B

O número de arranjos em A é $N_{n_A,N} = \dfrac{N!}{(N-n_A)!}$ e em B é $N_{n_B,N} = \dfrac{N!}{N!^2\ (N-n_B)!} = \dfrac{N!}{n_A!}$

O número total de arranjos é: $A_{total} = A_{n_A,N}\, A_{n_B,N} = \dfrac{}{n_A!\,(N-n_A)!}$

Uma vez que as moléculas são indistinguíveis, o número de configurações é $P_N = N!$ vezes menor e o número de configurações possíveis é

$$\mathcal{W} = \frac{A_{total}}{N!} = \frac{N!}{n_A!\,(N-n_A)!} \qquad \text{(multiplicidade de microestados)}$$

A entropia do estado final é

$$S_f = k_B \ln \mathcal{W} \qquad \text{onde} \qquad \ln \mathcal{W} = \ln N! - \ln n_A! - \ln (N-n_A)!$$

A configuração de máxima entropia ocorre para

$$\frac{dS_f}{dn_A} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{d\ln \mathcal{W}}{dn_A} = 0$$

Usando a aproximação de Stirling:

$$\ln \mathcal{W} = \ln N! - \ln n_A! - \ln (N-n_A)! = N \ln N - N - n_A \ln n_A + n_A - (N-n_A) \ln (N-n_A) + (N-n_A)$$

$$\frac{d\ln \mathcal{W}}{dn_A} = -\ln n_A - 1 + \frac{N}{N-n_A} + \ln (N-n_A) - \frac{n_A}{N-n_A} = 0$$

Resolvendo, obtém-se

$$\ln \frac{N-n_A}{n_A} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{N-n_A}{n_A} = 1 \qquad \text{e finalmente} \qquad n_A = \frac{N}{2} = n_B$$

Isto é, a configuração de equilíbrio que se obtém da condição de máxima entropia é metade das moléculas ocupando cada compartimento.

Variação da entropia na expansão livre do gas

Para $n_A = n_B = \frac{N}{2}$ $\qquad\qquad$ $\mathcal{W} = \frac{N!}{n_A!\,(N - n_A)!} = \frac{N!}{\frac{N}{2}!\,\frac{N}{2}!}$

Usando a aproximação de Stirling:

$$\ln \mathcal{W} = \ln N! - 2 \ln \frac{N}{2}! = N \ln N - N - 2\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} + 2\frac{N}{2}$$

$$\ln \mathcal{W} = N \ln \frac{N}{N/2} = N \ln 2$$

Assim,

$$S_f = k_B \ln \mathcal{W} = N k_B \ln 2$$

Considerando que $N k_B = nR$ $(N = n N_A$ e $k_B N_A = R)$:

$$S_f = k_B \ln \mathcal{W} = N k_B \ln 2 = nR \ln 2$$

e $\qquad \Delta S = S_f - S_i = nR \ln 2$

Isto é, o mesmo resultado já obtido antes usando a definição macroscópica de entropia:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

1a Lista de Exercícios - Física do Calor (IF) - 4300159 - 2o Sem/2012

- Cálculos e resultados devem ser com 3 algarismos significativos (em geral)
- Constantes físicas e dados sempre supostos conhecidos:

$T(K) = t(^oC) + 273,15 \qquad 1\,cal = 4,1868\,J \qquad 1\,atm = 1,013 \times 10^5\,Pa$

$R = 8,3145\,J/molK \quad N_A = 6,0221 \times 10^{23} \quad k_B = 1,3807 \times 10^{-23}\,J/K$

Ponto do gelo: $0,00^oC$ Ponto do vapor: $100,00^oC$

Gelo: $c_g = 0,530\,cal/gK \quad L_f = 79,5\,cal/g$ Água: $c_{ag} = 1,00\,cal/gK \quad L_v = 539\,cal/g$

1. O ar atmosférico seco nas CNTP tem densidade $1,292\,kg/m^3$ e massa molar $28,96\,g$ no ponto do vapor. Calcular o número de moléculas numa caixa retangular de $25,0\,cm \times 30,0,0\,cm \times 32,0\,cm$. $\mathcal{R}$: $6,45 \times 10^{23}$ moléculas.

2 A pressão indicada por um termômetro a gas a volume constante é $0,3990\,atm$ no ponto do gelo e $0,5451\,atm$ no ponto do vapor.

a. Verificar se os valores são consistentes para termômetro a gas em bom funcionamento.
b. Calcular a temperatura quando a pressão é $0,100\,atm$. $\mathcal{R}$: $-204,7^oC$
c. Calcular a pressão a $-182,97^oC$ (ponto de ebulição do oxigênio). $\mathcal{R}$: $0,132\,atm$

3. Calcular as temperaturas tais que:
a. As escalas Celsius e Fahrenheit dão a mesma leitura. $\mathcal{R}$: $-40,0^oC = -40,0^oF$
b. A leitura em graus Fahrenheit é o dobro da leitura em Celsius. $\mathcal{R}$: $160^oC = 320^oF$

4. Uma barra de alumínio foi medida com uma trena de aço calibrada a $20,0^oC$. Nesta temperatura o comprimento medido para a barra foi $6,104\,m$. Calcular a leitura da trena para o comprimento da barra se a medição for feita a $75,0^oC$.
$\alpha_{Al} = 2,30 \times 10^{-5}K^{-1} \qquad \alpha_{aco} = 1,10 \times 10^{-5}K^{-1} \qquad \mathcal{R}$: $6,108\,m$

5. Um automóvel tem tanque de gasolina de aço com capacidade de $60,0\,\ell$ a $10,0^oC$. Se o tanque estiver cheio a $10,0^oC$, quanta gasolina transbordará quando o carro estiver estacionado no sol e a temperatura for a $35,0^oC$. $\beta_{gas} = 0,900 \times 10^{-3}K^{-1} \quad \alpha_{aco} = 1,10 \times 10^{-5}K^{-1} \quad \mathcal{R}$: $1,30\,\ell$

6. Um edifício de concreto de $120\,m$ deve ter 3 blocos iguais.
a. Calcular o espaço que deve existir entre os blocos na temperatura de $15,0^oC$ para evitar problemas com a dilatação até a temperatura de 50^oC.
b. Qual o espaçamento entre os blocos a -10^oC.
$\alpha_{conc} = 12,0 \times 10^{-6}K^{-1} \quad \mathcal{R}$: $a.\,1,68\,cm \quad b.\,2,88\,cm$

7. **a.** Mostrar detalhadamente que para um aumento ΔT na temperatura de um paralelepípedo de volume V e coeficiente médio de expansão linear α, a expansão de volume é dada por

$$\Delta V = \beta V \Delta T \quad \text{onde} \quad \beta = 3\alpha$$

b. Determinar o erro percentual em ΔV devido aos termos desprezados para o caso do aço e $\Delta T = 500^oC$. $\alpha_{aco} = 1,10 \times 10^{-5}K^{-1} \qquad \mathcal{R}$: $0,551\,\%$

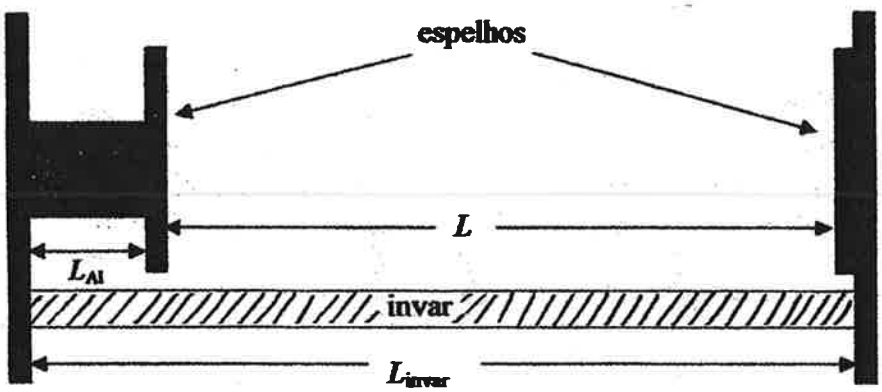
8. Um bloco de alumínio ($\rho_{Al} = 2,70\,g/cm^3$) tem dimensões $40,0 \times 40,0 \times 120\,mm^3$. Em seu interior existem 3 cavidades esféricas ("bolhas") de $30,0\,mm$ de diâmetro. Essas "bolhas" são preenchidas com água ($\rho_{ag} \cong 1,00\,g/cm^3$). Calcular a densidade média do bloco. $\mathcal{R}$: $2,32\,g/cm^3$

9. Um termômetro de mercúrio de pyrex é formado por um bulbo de volume $0,150\,cm^3$ e um tubo capilar. Calcular o diâmetro do capilar para que a sensibilidade da coluna de Hg seja $2,30\,mm/^oC$.

$\alpha_{pyr} = 3,20 \times 10^{-6} K^{-1}$ $\beta_{Hg} = 1,81 \times 10^{-4} K^{-1}$ $\mathcal{R}$: $0,119\,mm$

10. Para construir um termômetro de mercúrio, dispõe-se de um tubo capilar de vidro comum de diâmetro $d = 0,100\,mm$. Calcular o diâmetro de um bulbo de vidro esférico a ser soldado ao capilar de forma a construir um termômetro para funcionar de $0,00^oC$ a 100^oC com uma coluna de Hg aumentando $20,0\,cm$ nesta faixa de temperatura.

$\alpha_{vid} = 9,00 \times 10^{-6} K^{-1}$ $\beta_{Hg} = 1,81 \times 10^{-4} K^{-1}$ $\mathcal{R}$: $5,80\,mm$



11. A distância $L = 1,50\,m$ entre os 2 espelhos de um laser deve ser mantida estável com grande precisão em relação a mudanças na temperatura ambiente. Para isso são utilizadas barras separadoras de um aço especial de baixa dilatação chamado *invar* e barras de alumínio como na figura.

Calcular os comprimentos das barras de alumínio e de invar (L_{Al} e L_{invar}) de forma a estabilizar a distância $L = 1,50\,m$ para variações na temperatura.

$\alpha_{Al} = 23,0 \times 10^{-6} K^{-1}$ $\alpha_{invar} = 7,00 \times 10^{-6} K^{-1}$ $\mathcal{R}$: $L_{Al} = 0,656\,m$ $L_{invar} = 2,156\,m$.

12. Um pedaço de gelo de $200\,g$ a $0,00^oC$ é colocado dentro de um recipiente de isopor de capacidade calorífica desprezível e que contém $500\,g$ de água a $20,0^oC$.

a. Determinar a temperatura final de equilíbrio. $\mathcal{R}$: $0,00^oC$

b. Determinar as quantidades finais de água e gelo? $\mathcal{R}$: $74,2\,g$, $626\,g$

13. O bulbo interno de uma garrafa térmica de aço inox tem massa $120\,g$ e contém $150\,g$ de água a $20,0^oC$. Uma amostra de $200\,g$ do mesmo aço a $60,5^oC$ é colocada dentro da garrafa, que é fechada a seguir. Admitir garrafa térmica perfeita e calor específico do aço inox $c_{inox} = 0,460\,J/gK$.

Calcular a temperatura final da água. $\mathcal{R}$: $24,8^oC$.

14. Um cubo de gelo de $89,0\,g$ a $-35,0^oC$ é colocado num copo de isopor com $50\,g$ de água a $15,0^oC$. O copo de isopor é fechado com uma tampa e sua capacidade térmica é desprezível.

Determinar a temperatura final de equilíbrio e as quantidades finais de água e gelo.

$\mathcal{R}$: $0,00^oC$, $38,7\,g$, $100,3\,g$.

15. Uma peça de aço de $1,20\,kg$ a 800^oC é colocada num recipiente com $500\,g$ de água a $20,0^oC$. O recipiente tem capacidade térmica desprezível (garrafa térmica de aço inox, por exemplo). A temperatura final da água é $52,4^oC$. Calcular a quantidade de vapor produzida.

Aço: $c_{aco} = 0,107\,cal/gK$ $\mathcal{R}$: $136\,g$.

2a Lista de Exercícios - Física do Calor - 4300159 - 2o Sem/2012 -

- Cálculos e resultados devem ser com 3 algarismos significativos (em geral)
- Constantes físicas e dados supostos conhecidos:

$T(K) = t(^oC) + 273,15 \qquad 1\,cal = 4,1868\,J \qquad 1\,atm = 1,013 \times 10^5\,Pa$

$R = 8,3145\,J/molK \quad N_A = 6,0221 \times 10^{23} \quad k_B = 1,3807 \times 10^{-23}\,J/K \quad \sigma = 5,6703 \times 10^{-8} W/m^2K^4$

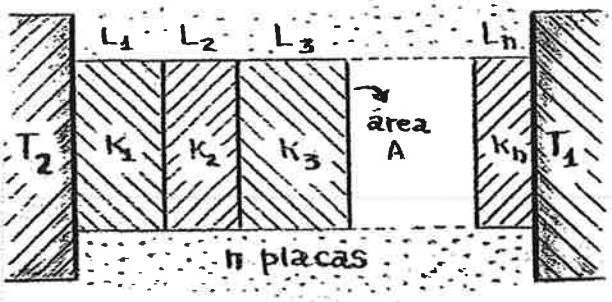
Ponto do gelo: $0,00^oC$ Ponto do vapor: $100,00^oC$

Gelo: $c_g = 0,530\,cal/gK \quad L_f = 79,5\,cal/g$ Água: $c_{ag} = 1,00\,cal/gK \quad L_v = 539\,cal/g$

---

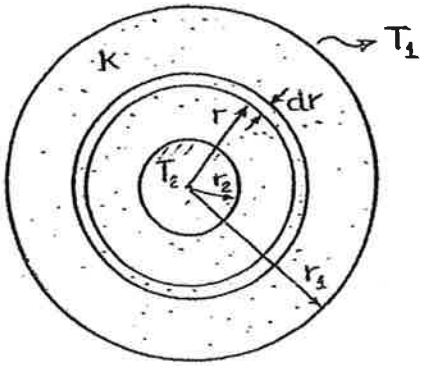
1. Uma sucessão de placas de condutividades térmicas k_1, k_2, k_3, ... e comprimentos L_1, L_2, L_3, ... é montada como na figura entre reservatórios térmicos nas temperaturas T_1 e T_2. As placas têm área A e são isoladas termicamente na direção transversal. Mostrar que a expressão para a taxa de condução de calor é

$$P_Q = \frac{dQ}{dt} = (\sum_{i=1}^{n} \frac{L_i}{k_i})^{-1} A\,(T_2 - T_1)$$



2. Duas cascas esféricas metálicas de raios r_2 e r_1 são mantidas nas temperaturas T_2 e T_2. Entre elas existe um material de condutividade térmica k. Mostrar que a expressão para a taxa de condução de calor é

$$P_Q = \frac{dQ}{dt} = 4\pi(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1})^{-1}(T_2 - T_1)$$



3. Uma caixa de isopor tem dimensões $50,0\,cm \times 70,0\,cm \times 45,0\,cm$ e paredes de $4,00\,cm$ de espessura. O recipiente contém inicialmente $120\,kg$ de gelo e água completando o volume. A temperatura ambiente é $25,0^oC$. Estimar o tempo de duração do gelo. A condutividade térmica de isopor varia bastante conforme o material. No caso, admitir $k \cong 0,0300\,W/mK$. $\mathcal{R}$: 13,9 dias

4. Num congelador vertical (freezer) as borrachas de vedação da porta tem dimensões internas $57,0\,cm \times 128\,cm$. A temperatura interna normal do congelador é $-10,0^oC$. Num dado instante, a porta do congelador é aberta e todo ar frio interno escoa para baixo entrando ar quente a $25,0^oC$ e a porta é novamente fechada. Admitindo que a vedação do compartimento interno do congelador é perfeita, calcular a força adicional necessária para abrir o congelador novamente depois de vários minutos. Admitir $pV = nRT$ e pressão atmosférica $700\,mmHg$ (São Paulo). $\mathcal{R}$: $7991\,N$

5. Duas placas metálicas A e B de $70,0cm \times 40,0cm$ são colocadas em vácuo, paralelamente uma à outra e bem próximas. As placas estão em temperaturas $t_A = 80,0^oC$ e $t_B = 30,0^oC$. As faces externas das placas são perfeitamente espelhadas e as internas das placas perfeitamente negras.

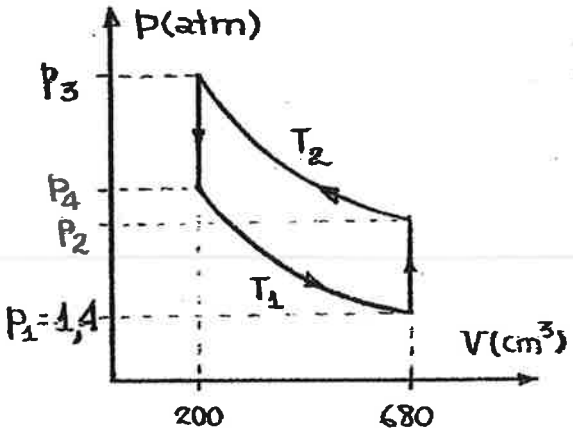
a. Explicar detalhadamente o que ocorre.

b. Calcular a taxa de transferência de calor da placa A para a placa B. $\mathcal{R}$: $112\,W$

6. O ar seco tem **em volume**: $78,0\%$ de N_2, $21,0\%$ de O_2 e $1,00\%$ de Ar (argônio).
As massas molares são $M_{N2} = 28,0\,g$, $M_{O2} = 32,0\,g$ e $M_{Ar} = 40,0\,g$.
a. Definir e calcular a massa molar média do ar atmosférico seco nas CNTP (de forma que a equação de estado $pV = nRT$ seja válida). $\mathcal{R}$: $28,96\,g$.
b. Calcular a densidade do ar atmosférico seco nas CNTP $\mathcal{R}$: $1,292\,g/\ell$.

7. Uma amostra de $12,6\,g$ de gas hélio inicialmente a $300\,K$ e $0,400\,atm$ é comprimida isotermicamente até $1,20\,atm$. Considerar o He como gas ideal, com massa molar $4,00\,g$.
a. Calcular o volume final do gas. $\mathcal{R}$: $64,6\,\ell$
b. Determinar o trabalho realizado sobre o gas.
$\mathcal{R}$: $8632\,J$

8. Um processo para um gas aproximadamente ideal é representado na figura onde as curvas são processos isotérmicos nas temperatura $T_1 = 350K$ e $T_2 = 480K$. Calcular o trabalho realizado pelo gas num ciclo.
$\mathcal{R}$: $-43,9\,J$



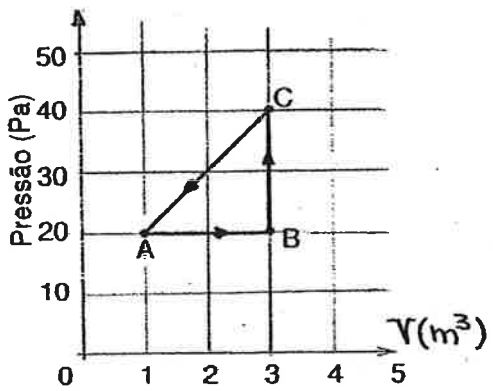
9. Considerar uma expansão adiabática quase-estática de um gas ideal entre os estados $(p_A,\ V_A)$ e $(p_B,\ V_B)$. Mostrar que o trabalho realizado pelo gas é $W = (p_B V_B - p_A V_A)/(1-\gamma)$.

10. Um certo volume de hélio (He) a $20,0°C$ e $1,00\,atm$ é comprimido rapidamente até $1/20$ de seu volume inicial. Considerar o hélio como gas ideal monoatômico ($\gamma = 5/3$). Calcular a temperatura e a pressão finais do gas. $\mathcal{R}$: $147\,atm$, $1887°C$

11. Considerar $5,00$ moles de ar inicialmente a $20,0°C$ e $1,00\,atm$. Admitir o ar como gas ideal diatômico ($\gamma = 7/5$). Calcular o trabalho realizado pelo gas, a temperatura e a pressão final, se o ar é comprimido para um quinto do volume original nas condições abaixo.

a. Processo isotérmico. $\mathcal{R}$: $-19,6\,J$, $20,0°C$, $5,00\,atm$
b. Processo adiabático $\mathcal{R}$: $-27,5\,J$, $1122°C$, $9,52\,atm$

12. Um gas sofre o processo cíclico da figura, partindo do ponto A e voltando a este ponto.
a. Completar a tabela com "+", "0" ou "-", conforme o sinal da quantidade no trecho.
b. Calcular o trabalho realizado pelo sistema no ciclo completo. $\mathcal{R}$: $-20\,J$
c. Se a variação de energia interna no trecho $A \to B$ é $+30\,J$ e o calor recebido no trecho $B \to C$ é $20\,J$, calcular ΔU, Q e W em todos os trechos. $\mathcal{R}$: $\Delta U_{BC} = +20J$, $\Delta U_{CA} = -50J$, $Q_{AB} = +70J$, $Q_{CA} = -110J$, $W_{AB} = +40J$, $W_{BC} = 0$, $W_{CA} = -60J$



	Q	W	ΔU
A → B			+
B → C			+
C → A			

3a Lista de Exercícios - Física do Calor - 4300159 - 2o Sem/2012

- Cálculos e resultados devem ser com 3 algarismos significativos (em geral)
- Constantes físicas e dados supostos conhecidos:

$T(K) = t(^oC) + 273,15 \quad 1\,cal = 4,1868\,J \quad 1\,atm = 1,013 \times 10^5\,Pa$

$R = 8,3145\,J/molK \quad N_A = 6,02214{\times}10^{23} \quad k_B = 1,3807{\times}10^{-23}\,J/K \quad \sigma = 5,6703{\times}10^{-8} W/m^2K^4$

Gas ideal monoatômico: $U = \frac{3}{2}nRT \quad \gamma = \frac{5}{3}$ Gas ideal diatômico: $U = \frac{5}{2}nRT \quad \gamma = \frac{7}{5}$

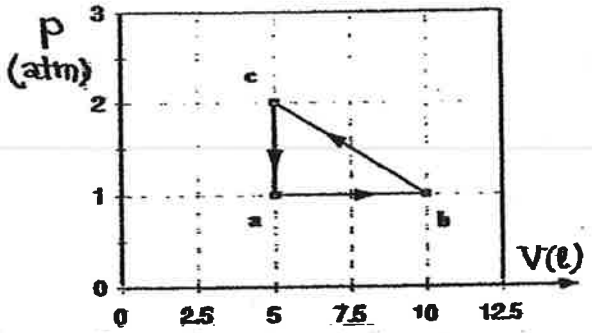
$M_{O2} = 32,0\,g \quad M_{N2} = 28,0\,g \quad M_{He} = 4,00\,g \quad M_{Ar} = 40,0\,g \quad \overline{M}_{ar} = 28,8\,g$

---

1. Determinar o "equivalente mecânico do calor" a partir de: realizando $3347\,J$ de trabalho sobre um sistema, este libera $2000\,cal$ de calor e sua energia interna diminui $5030\,J$. $\mathcal{R}$: $4,1885\,J/cal$

	W(J)	Q(J)	ΔU(J)
a→b		800	
b→c			
c→a			-100
a-b-c-a			

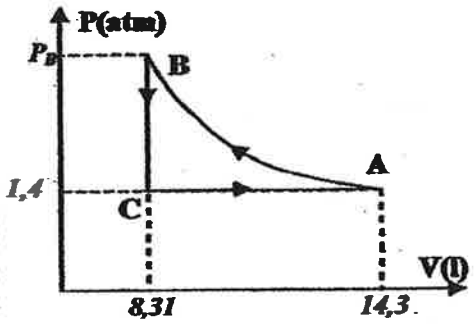
2. Completar a tabela para o ciclo da figura.



3. A transformação adiabática é usualmente caracterizada pela relação pV^γ = constante. Mostrar que também valem as relações:

a. $TV^{(\gamma-1)}$ = constante. b. $Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ = constante.

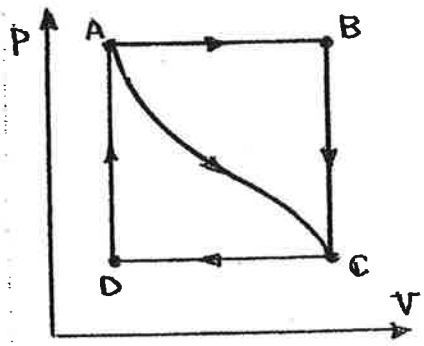
4. A figura mostra um ciclo realizado por um gas ideal monoatômico onde AB é transformação isotérmica 227^oC.
a. Calcular o trabalho realizado pelo gas no processo AB.
b. Calcular o calor recebido em cada etapa do ciclo.
c. Calcular o trabalho total realizado pelo gas no ciclo.
$\mathcal{R}$: *a.* $-1101\,J$ *b.* $-263\,cal, -305\,cal, 507\,cal$ *c.* $-252\,J$



5. Um gas ideal inicialmente a $27,0^oC$ sofre uma expansão isobárica a $2,50kPa$. Se o volume aumenta de $1,00\,m^3$ para $3,00\,m^3$ e $2986\,cal$ é o calor fornecido ao gas no processo, determinar a variação na energia interna do gas e sua temperatura final. $\mathcal{R}$: $7,50\,kJ$, 627^oC

6. Na figura a mudança de energia interna de um gas levado de A para C é $+800\,J$. O trabalho realizado pelo gas no percurso ABC é $+500\,J$. A pressão no ponto A é 5 vezes a pressão no ponto C.

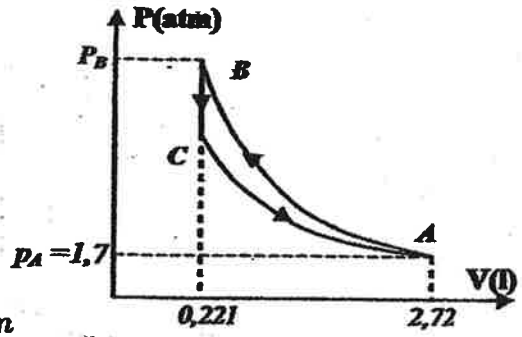
a. Qual o calor recebido pelo gas no processo ABC? $\mathcal{R}$: $+300\,J$
b. Qual o trabalho realizado pelo gas no processo CD? $\mathcal{R}$: $-100\,J$
c. Qual o calor recebido pelo gas no processo CDA? $\mathcal{R}$: $-900\,J$
d. Se a mudança de energia interna no processo DA é $+500\,J$, qual calor deve ser fornecido ao sistema no processo CD? $\mathcal{R}$: $-1400\,J$



7. Calcular a energia que deve ser fornecida a $140\,\ell$ de argônio a -180^oC e $1,00\,atm$. para aquecer o gas até $27,0^oC$ e $1,00\,atm$. O argônio é monoatômico. $\mathcal{R}$: $47,3\,kJ$.

8. Dois moles de gas ideal diatômico expandem-se adiabaticamente. A temperatura inicial é $300\,K$. O trabalho realizado pelo gas na expansão é $3,50\,kJ$. Calcular a temperatura final. $\mathcal{R}$: $-57,3^oC$

9. A figura representa um processo cíclico para ar num pistão inicialmente em A a $300\,K$:
A $\longrightarrow$ B é uma rápida compressão (adiabática)
B $\longrightarrow$ C é uma descompressão lenta
C $\longrightarrow$ A é uma lenta expansão isotérmica



a. Calcular o número de moles e a massa de ar dentro do pistão. $\mathcal{R}$: $0,188\,moles$, $5,41\,g$
b. Calcular temperatura e pressão em B. $\mathcal{R}$: $819\,K$, $57,1\,atm$
c. Calcular o trabalho realizado pelo gas no processo AB. $\mathcal{R}$: $-2024\,J$
d. Determinar o calor recebido no processo BC. $\mathcal{R}$: $-483\,cal$
e. Determinar o calor recebido no processo CA. $\mathcal{R}$: $+281\,cal$

10. Um mol de gas ideal monoatômico expande-se adiabaticamente a partir de uma pressão de $10,0\,atm$ e temperatura inicial de 0^oC, até uma pressão de $2,00\,atm$. Calcular:
a. Os volumes inicial e final. $\mathcal{R}$: $2,24\,\ell$, $5,89\,\ell$,
b. A temperatura final do gas. $\mathcal{R}$: -130^oC.
c. O trabalho realizado pelo gas. $\mathcal{R}$: $1617\,J$
d. A variação de energia interna do gas. $\mathcal{R}$: $-1617\,J$

11. Calcular a energia que deve ser fornecida a $140\,\ell$ de argônio a -180^0C e $1,00\,atm$. para aquecer o gas até $27,0^0C$ e $1,00\,atm$. O argônio é monoatômico. $\mathcal{R}$: $47,3\,kJ$.

12. Num período de $2,00\,s$, $5,00 \times 10^{23}$ moléculas de N_2 atingem uma parede de $2,00\,cm^2$. As moléculas têm uma velocidade de $300\,m/s$ e atingem a parede frontalmente em colisões perfeitamente elásticas. Calcular a presão média sobre a parede. $\mathcal{R}$: $0,344\,atm$.

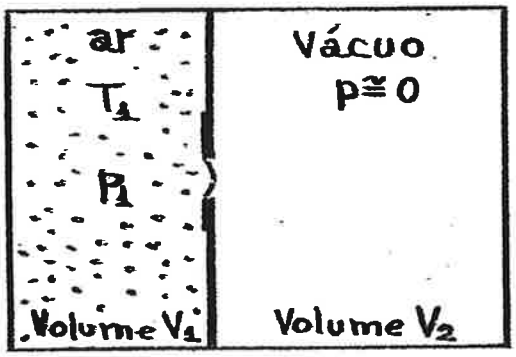
13. Calcular a velocidade média quadrática do O_2 a $300\,K$. $\mathcal{R}$: $1741\,km/h$

14. Um balão esférico de $30,0\,cm$ de diâmetro tem hélio a $20,0^oC$ e $1,00\,atm$.
a. Quantos átomos de He há no balão $\mathcal{R}$: $3,54 \times 10^{23}$
b. Qual a energia cinética média dos átomos. $\mathcal{R}$: $6,07 \times 10^{-21}$
c. Calcular as velocidades média, média quadrática e mais provável dos átomos.
$\mathcal{R}$: $1246\,m/s, 1352\,m/s, 1104\,m/s$

15. Jatos comerciais viajam em altitudes próximas de $10\,000\,m$. Nesta altura tem-se aproximadamente -50^oC e $0,260\,atm$. Calcular:

a. A força sobre uma janela circular de $30,0\,cm$ de um avião pressurizado internamente com $0,700\,atm$. $\mathcal{R}$: $3151\,N$ (aproximadamente o peso de $320\,kg$).
b. O caminho livre médio admitindo $0,287\,nm$ para diâmetro das moléculas. $\mathcal{R}$: $3,20 \times 10^{-7}\,m$

16. Uma caixa metálica tem 2 compartimentos de volumes $V_1 = 5,20\,\ell$ e $V_2 = 8,30\,\ell$. Na parede divisória existe um furo de $2\,cm$ selado com uma folha de alumínio fina. No volume V_2 foi feito vácuo, enquanto que no volume V_1 existe ar inicialmente na pressão de $1,50\,atm$ e a $27,0^o$. Este ar vai sendo lentamente aquecido e quando atinge a temperatura de 240^oC a folha de alumínio estoura.



a. Calcular o número de moles de ar. $\mathcal{R}$: $0,3166$
b. Determinar o trabalho realizado pelo gas e a temperatura final. $\mathcal{R}$: $0,00\,J$, $513\,K$
c. Determinar a pressão final do ar. $\mathcal{R}$: $0,988\,atm$
d. Representar o processo num diagrama $p \times V$.

4a Lista de Exercícios - Física do Calor - 4300159 - 2o Sem/2012

$T(K) = t(^oC) + 273,15 \qquad 1\,cal = 4,1868\,J \qquad 1\,atm = 1,013 \times 10^5\,Pa$

$R = 8,3145\,J/molK \quad N_A = 6,02214 \times 10^{23} \quad k_B = 1,3807 \times 10^{-23}\,J/K$

Gas ideal: $U = \frac{f}{2}nRT = \frac{f}{2}pV$ Monoatômico: $f = 3$ Diatômico: $f = 5$ $\gamma = \frac{f+2}{f}$

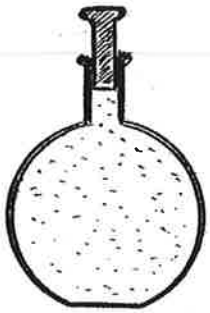
$M_{H2} = 2,00\,g \quad M_{He} = 4,00\,g \quad M_{N2} = 28,0\,g \quad \overline{M}_{ar} = 28,8\,g \quad M_{O2} = 32,0\,g \quad M_{Ar} = 40,0\,g$

---

1. Considerando gas ideal e partindo das definições de calores específicos molares, mostrar que para processo adiabático: $pV^\gamma = constante$ onde $\gamma = \dfrac{C_p}{C_V}$, sendo $C_V = \dfrac{1}{n}\dfrac{dU}{dT}$ e $C_p = C_V + R$

2. Partindo do Princípio de Equipartição da energia e usando as definições de γ, C_p e C_V, mostrar que para para gas ideal: $C_V = R/(\gamma - 1)$ e $C_p = \gamma R/(\gamma - 1)$

3. Um balão de pyrex de $2,50\,\ell$ contém O_2 a $27,0^oC$ e $0,910\,atm$.



a. Calcular a temperatura final do gas se este recebe $10\,cal$ e o balão é hermeticamente fechado. $\mathcal{R}$: $48,8^oC$

b. Repetir o cálculo se o balão é fechado por êmbolo de peso desprezível que pode se mover quase sem atrito no gargalo do balão $\mathcal{R}$: $42,6^oC$

4. Considerar $3,22\,g$ de Ar a $27,0^oC$ e $1,24\,atm$.

a. Determinar o volume do argônio. $\mathcal{R}$: $1,60\,\ell$

b. Determinar a energia cinética translacional do gas. $\mathcal{R}$: $301,5\,J$

c. Determinar a energia cinética média do átomo de argônio. $\mathcal{R}$: $6,217 \times 10^{-21}\,J$

d. Determinar a velocidade média quadrática dos átomos de argônio. $\mathcal{R}$: $433\,m/s$

5. Considerar 0,110 moles de O_2 num recipiente de $2,20\,\ell$ a $2,24\,atm$.

a. Determinar a temperatura do gas. $\mathcal{R}$: 273^oC

b. Determinar a energia cinética translacional do gas. $\mathcal{R}$: $749\,J$

c. Determinar a energia cinética média de translação da molécula de O_2. $\mathcal{R}$: $1,13 \times 10^{-20}\,J$

d. Determinar a energia cinética média de rotação da moléculas de O_2. $\mathcal{R}$: $7,54 \times 10^{-21}\,J$

e. Determinar a energia cinética média de vibração da molécula de O_2. $\mathcal{R}$: 0

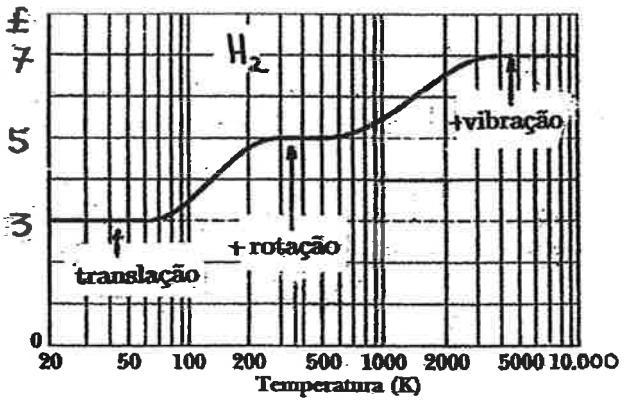
6. Considerar 0,250 moles de H_2 a $2\,800\,K$.

Calcular:

a. A energia cinética de translação do gas.

b. A energia cinética média de translação da molécula de H_2.

c. A energia cinética de rotação das moléculas de H_2.



d. A energia de vibração das moléculas de H_2 .

e. A energia cinética média de vibração da molécula de H_2.

f. A velocidade quadrática média de vibração do átomo na molécula de H_2.

$\mathcal{R}$: *a.* $8730\,J$ *b.* $5,80 \times 10^{-20}\,J$ *c.* $5820\,J$ *d.* $5820\,J$ *e*, $1,93 \times 10^{-20}\,J$ *f.* $3412\,m/s$

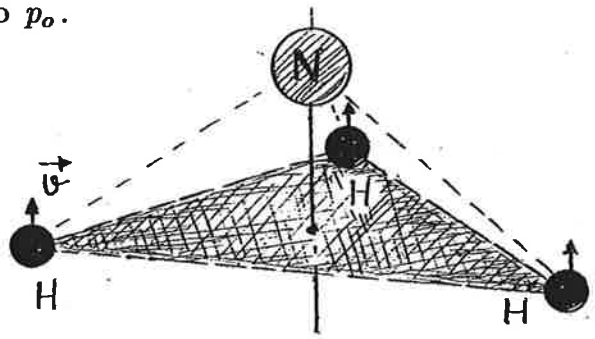
7. Pode ser deduzido teoricamente que a velocidade do som num gas é $v = \sqrt{\gamma p_o/\rho_o}$ onde ρ_o é a densidade do gas (estático) e p_o é a pressão de equilíbrio do gas (estática). Admitindo o ar atmosférico como gas ideal:

a. Calcular ρ_o para o ar nas CNTP. $\mathcal{R}$: $1,28\,kg/m^3$

b. Calcular a velocidade do som no ar nas CNTP. $\mathcal{R}$: $332\,m/s$

c. Demonstrar que a velocidade não depende da pressão p_o.

8. A molécula de amônia (NH_3 , $M = 17,0\,g$) é uma espécie de pirâmide com 3 átomos de hidrogênio em triângulo e o átomo de nitrogênio num eixo perpendicular. Como a massa do átomo de nitrogênio q é bem maior que a do hidrogênio, pode-se considerar que aproximadamente o triângulo oscila em relação ao nitrogênio.
Massas molares: $H \rightarrow 1,00\,g$ $N \rightarrow 14,00\,g$



a. Calcular a energia cinética média de vibração da molécula de amônia, para o modo de vibração acima, a $27,0^oC$. $\mathcal{R}$: $2,07 \times 10^{-21}\,J$

b. Calcular o valor aproximado da velocidade quadrática média dos 3 átomos de hidrogênio em relação ao nitrogênio. $\mathcal{R}$: $a.\,2,07 \times 10^{-21}\,J$ $b.\,3283\,km/h$

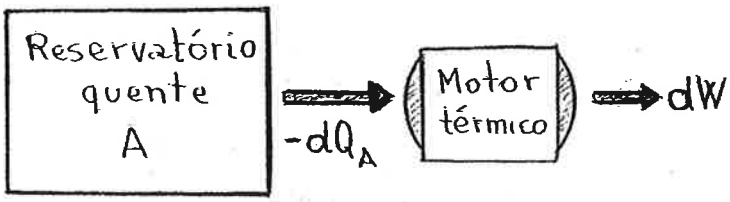
9. Dois blocos A e B em temperaturas T_A e T_B diferentes são colocados em contacto térmico. Demonstrar que o calor flui obrigatoriamente do bloco mais quente para o mais frio, partindo de que a entropia de um sistema isolado não pode diminuir.

10. Dois reservatórios de calor A e B são exatamente iguais, têm capacidade térmica C e temperaturas iniciais T_{Ai} e T_{Bi}. Um motor é colocado para funcionar entre A e B realizando um trabalho W até que as temperaturas dois reservatórios sejam iguais (T_f).

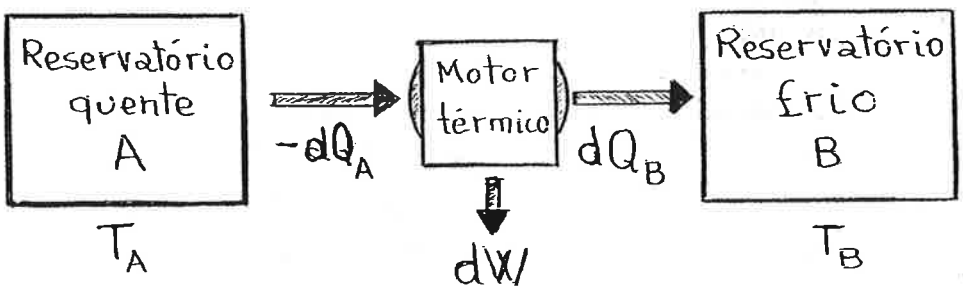
a. Mostrar que $W = C\,(T_{Ai} + T_{Bi} - 2\,T_f)$.

b. Se $T_f = (T_{Ai} + T_{Bi})/2$, $W = 0$. Explicar este resultado.

11. Mostrar que um motor térmico não pode extrair calor de um reservatório frio e converter integralmente este calor em trabalho, partindo de que a entropia de um sistema isolado não pode diminuir.



12. No caso anterior, mostrar que se existir um segundo reservatório frio B, que recebe parte do calor retirado de A, é possível o funcionamento do motor, fornecendo trabalho $W = |\,Q_A\,| - |\,Q_B\,|$.



5a Lista de Exercícios - Física do Calor - 4300159 - 2o Sem/2012

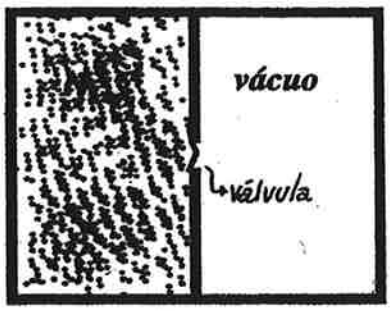
$T(K) = t(°C) + 273,15 \quad R = 8,3145\, J/molK \quad 1\, atm = 1,013 \times 10^5 \quad 1\, cal = 4,1868\, J \quad 1\ell = 10^{-3} m^3$

Água: $L_F = 79,5\, cal/g \quad L_V = 539\, cal/g \quad c = 1,00\, cal/gK \quad 1\, CV = 750\, W$

Massas molares: $M_{H2O} = 18,0\, g \quad M_{N2} = 28,0\, g \quad M_{O2} = 32,0\, g \quad M_{Ar} = 40,0\, g$

---

1. Calcular a variação da entropia nos casos abaixo:
a. Congelamento de 10 moles de água.
b. Derretimento de $1,50\, kg$ de gelo.
c. Vaporização de $1,50\, kg$ de água.
$\mathcal{R}$: *a.* $-\ 219\, J/K$ *b.* $1828\, J/K$ *c.* $9071\, J/K$



2. No compartimento esquerdo da figura são confinados $20,9\, \ell$ de N_2 a $127°C$ e $1,27\, atm$. Num dado instante a válvula é aberta e o gas passa a ocupar os 2 compartimentos que têm volumes iguais.
a. Demonstrar que a variação da entropia pode ser calculada por $\Delta S = n R \ln(V_f/V_i)$
b. Calcular a variação de entropia. $\mathcal{R}$: $4,66\, J/K$
c. Se o gas espontaneamente voltar a ocupar somente o compartimento esquerdo, qual seria a variação na entropia? Isto é possível?

3. Uma amostra de 3,00 moles de gas ideal monoatômico ($f = 3$, $C_p = (f+2)R/2$) sofre uma expansão de volume de um fator 8. Calcular a variação da entropia nos casos abaixo.

a. Expansão isobárica. $\mathcal{R}$: $130\, J/K$
b. Expansão isotérmica. $\mathcal{R}$: $51,9\, J/K$
c. Expansão adiabática. $\mathcal{R}$: $0,00$

4. Calcular a variação de entropia de $1,30\, kg$ de água aquecida de 0 a $100°C$. $\mathcal{R}$: $1698\, J/K$.

5. Um recipiente contém $5,50\, kg$ de água a $50,0°C$, sendo $27,0°C$ a temperatura ambiente.

a. Calcular a variação de entropia da água no resfriamento de $50,0°C$ a $40,0°C$. $\mathcal{R}$: $-724\, J/K$
b. Calcular a variação total de entropia (água e ambiente). $\mathcal{R}$: $+43,3\, J/K$

6. Uma OTEC (Ocean Thermal Energy Conversion) é uma instalação para produzir energia útil (elétrica, por exemplo) a partir de diferenças de temperaturas entre águas superficiais e águas profundas no mar.

a. Calcular a eficiência máxima teórica de uma usina OTEC para água superficial a $24,0°C$ e água profunda a $6,00°C$. $\mathcal{R}$: $6,06\,\%$
b. Quais seriam as vantagens de uma usina OTEC de eficiência tão baixa?

7. Dentro de uma caixa isolante são colocados em contacto térmico direto um bloco de cobre de $50,0\, g$ ($0,0923\, cal/gK$) inicialmente a $400\, K$ e um bloco de chumbo de $100,0\, g$ ($0,0305\, cal/gK$) inicialmente a $200\, K$

a. Calcular a temperatura de equilíbrio. $\mathcal{R}$: $47,3°C$
b. Calcular a variação de energia interna do sistema. $\mathcal{R}$: 0
c. Calcular a variação de entropia do sistema. $\mathcal{R}$: $1,73\, J/K$

8. Um motor térmico funciona com 65% da eficiência máxima teórica e o reservatório frio está a $85°C$ (água de resfriamento). Em cada ciclo, o motor absorve $360\,J$ de calor da fonte quente e realiza $108\,J$ de trabalho mecânico.

a. Calcular o rendimento do motor $\mathcal{R}:\ 30\,\%$

b. Calcular a energia transferida ao reservatório frio em cada ciclo. $\mathcal{R}:\ 252\,J$

c. Calcular a temperatura do reservatório quente. $\mathcal{R}:\ 392°C$

9. Um motor térmico funciona com reservatórios de calor nas temperaturas $90,0°C$ e $350°C$. O rendimento real do motor é 24,0%,

a. Calcular a eficiência do motor em relação à eficiência teórica máxima. $\mathcal{R}:\ 57,5\,\%$

b. Se o motor funciona a 4800 ciclos/min absorvendo $80,0\,kcal/s$ do reservatório quente, calcular o calor transferido para o reservatório frio em cada ciclo. $\mathcal{R}:\ 3182\,J$

c. Calcular a potência útil do motor. $\mathcal{R}:\ 107\,CV$

12. Um motor térmico funciona entre as temperaturas $320°C$ e $800°C$. A eficiência real da máquina é 60,0 % da eficiência máxima teórica. A máquina funciona a 2400 ciclos/min e gera potência mecânica útil de $8,40\,kW$.

a. Calcular o calor retirado da fonte quente a cada ciclo. $\mathcal{R}:\ 783\,J$

b. Calcular o fluxo de água de refrigeração (em ℓ/minuto) para manter a temperatura da fonte fria, com aquecimento de $30,0°C$ da água de refrigeração. $\mathcal{R}:\ 192\,\ell/min$

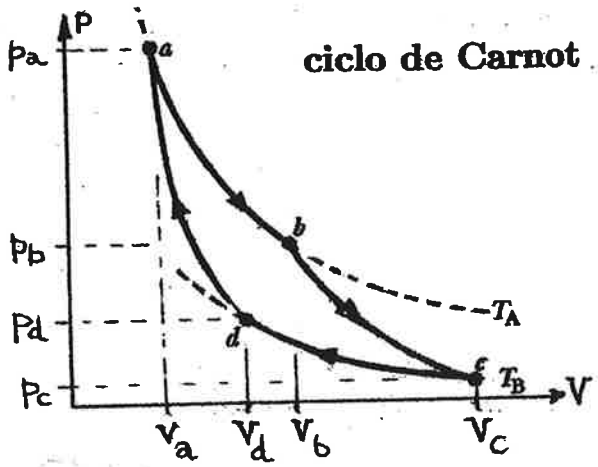
11. **O ciclo de Carnot** para um gas ideal é mostrado na figura, onde:

$a \to b$ e $c \to d$: são processos isotérmicos

$b \to c$ e $d \to a$: são processos adiabáticos

a. Demonstrar que $\dfrac{V_b}{V_a} = \dfrac{V_c}{V_d}$

b. Demonstrar que $\dfrac{p_a}{p_b} = \dfrac{p_d}{p_c}$



12. Um gas ideal realiza um ciclo de Carnot. A expansão isotérmica ocorre a $250°C$ e a compressão isotérmica a $50,0°C$. O gas absorve $1200\,J$ do reservatório quente durante a expansão isotérmica.

a. Calcular o calor rejeitado para o reservatório frio a cada ciclo, a partir dos trabalhos realizados nos processos $a \to b$ (W_{ab}) e $c \to d$ (W_{cd}). $\mathcal{R}:\ 741\,J$

b. Calcular o trabalho líquido realizado pelo gas a cada ciclo. $\mathcal{R}:\ 459\,J$

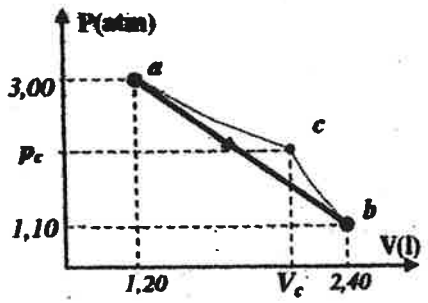
c. Calcular a eficiência usando os resultados acima e comparar com a eficiência máxima teórica.

13. O gráfico mostra um processo $a \to b$ para $5,85\,g$ de argônio ($\gamma = 5/3$), admitido como gas ideal.

a. Calcular as temperaturas T_a e T_b. $\mathcal{R}:\ 300K$, $220K$

b. Determinar o ponto c tal que o processo $a \to c$ seja uma transformação isotérmica e $c \to b$ seja uma transformação adiabática. $\mathcal{R}:\ V_c = 1,51\ell$, $p_c = 2,39\,atm$

c. Calcular a variação de entropia no processo $a \to b$. $\mathcal{R}:\ 0,277\,J/K$



6a Lista de Exercícios - Física do Calor - 4300159 - 2o Sem/2012

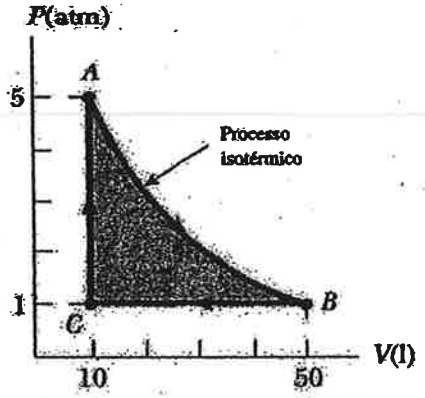
$T(K) = T(°C) + 273,15 \quad R = 8,3145\ J/molK \quad 1\ atm = 1,013 \times 10^5\ Pa \quad 1\ \ell = 10^{-3} m^3$

1. Uma usina funciona com vapor de água a $350°C$, utilizando água do mar para refrigeração. Quando a água está a $20,0°C$, o rendimento da usina é $32,0\%$. Admitindo que a eficiência da usina muda na mesma proporção que a eficiência ideal, qual seria o rendimento da usina para água do mar $10,0°C$. $\mathcal{R}$: $33,0\%$

2.a. Calcular o coeficiente desempenho de uma bomba de calor ideal que funciona para manter um quarto a $25,00°C$, sendo $5,00°C$ a temperatura ambiente exterior.
b. No caso anterior, calcular o coeficiente desempenho da bomba real com "eficiência" de 25% em relação ao caso ideal. $\mathcal{R}$: $a.\ 14,9\ \ b.\ 3,73$

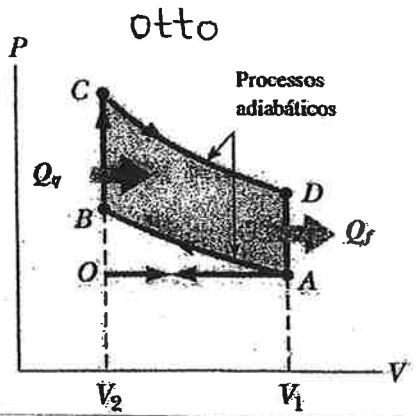
3. Um quarto é mantido a $24,0°C$ por um aquecedor elétrico de $1200\,W$. A temperatura exterior é $11,0°C$. Se o aquecedor é substituído por uma bomba de calor com coeficiente de desempenho CD_{BC} 6 vezes menor que o máximo teórico, calcular a economia de energia elétrica. $\mathcal{R}$: $73,8\%$

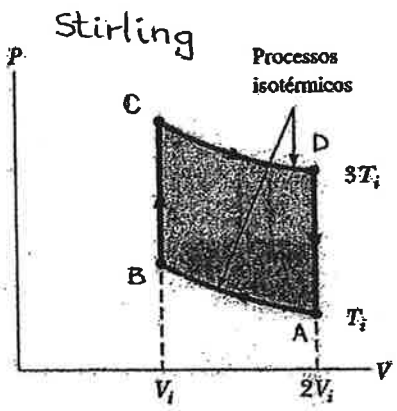
4. Um mol de gas ideal monoatômico realiza o ciclo mostrado na figura. Calcular:
a. O trabalho total realizado pelo gas.
b. O calor recebido em cada etapa do ciclo.
c. A eficiência do ciclo.
d. A eficiência de um ciclo de Carnot operando entre as mesmas temperaturas.
$\mathcal{R}$: $a.\ 4100J\ b.\ 8152J,\ -10130J,\ 6078J\ c.\ 28,8\%\ d.\ 80,0\%$



5. O ciclo de Otto é um modelo simplificado para o funcionamento de um motor comum a gasolina. No percurso $O \to A$ o pistão aspira uma mistura de ar e gasolina. A seguir, a válvula de admissão se fecha e a mistura é comprimida adiabaticamente no processo $A \to B$ ($V_2 : V_1$ é taxa de compressão do motor). Em B ocorre a faísca da vela de ignição, a mistura explode e a pressão aumenta rapidamente (processo $B \to C$). No processo $C \to D$ ocorre expansão adiabática dos gases resultantes da combustão, que se resfriam e realizam grande trabalho sobre o pistão. Os gases se resfriam mais ainda no processo $D \to A$. Em A a válvula de escape se abre e os gases são expelidos para o escapamento (percurso $A \to O$). Em O o ciclo é reiniciado.

Admitindo que γ tenha o mesmo valor para a mistura ar-gasolina e gases da combustão, mostrar que a eficiência do motor é $\eta = 1 - r^{(1-\gamma)}$.





6. O ciclo de Stirling é um modelo simplificado para o funcionamento de uma máquina de Stirling, inventada pelo escocês Robert Stirling. O combustível é queimado externamente para aquecer o mesmo gas que se expande e a seguir se resfria. Os processos $A \to B$ e $C \to D$ são isotérmicos. Considerar n moles de um gas ideal monoatômico numa máquina de Stirling funcionando entre as temperaturas T_i e $3T_i$, sendo que o volume dobra na expansão como mostra a figura. Determinar em termos de n, R e T_i:

a. O calor recebido pelo gas da fonte quente e o calor total recebido. $\mathcal{R}: 3nRT_i(\ln 2 + 1),\ 2nRT_i \ln 2$

b. O trabalho realizado pela máquina. $\mathcal{R}: 2nRT_i \ln 2$

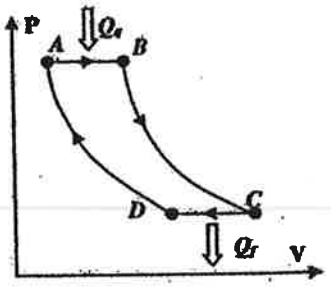
c. O rendimento da máquina. $\mathcal{R}: 27{,}3\%$

d. O rendimento de uma máquina de Carnot para as mesmas temperaturas. $\mathcal{R}: 66{,}7\%$

7. Um motor funciona em condições de eficiência máxima entre 2 reservatórios iguais A e B de capacidade térmica C sendo T_{Ai} e T_{Bi} suas temperaturas iniciais. Conforme o motor funciona suas temperaturas vão mudando até chegarem ao equilíbrio térmico. Mostrar que:

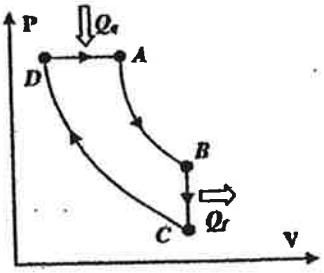
a. A temperatura de equilíbrio é $T_{eq} = \sqrt{T_{Ai}T_{Bi}}$

b. O trabalho realizado pelo motor é $W = C(T_{Ai} + T_{Bi} - 2T_{eq})$



8. O ciclo de Brayton é um modelo simplificado para o funcionamento de turbinas de aviões a jato. As transformações $B \to C$ e $D \to A$ são adiabáticas. Admitindo gas ideal, mostrar que o rendimento do ciclo é

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_q} = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}$$



9. O ciclo de Diesel é outro modelo simplificado para o funcionamento de um motor. As transformações $A \to B$ e $C \to D$ são adiabáticas. Admitindo gas ideal e mesmo valor de γ em todas as etapas do ciclo,

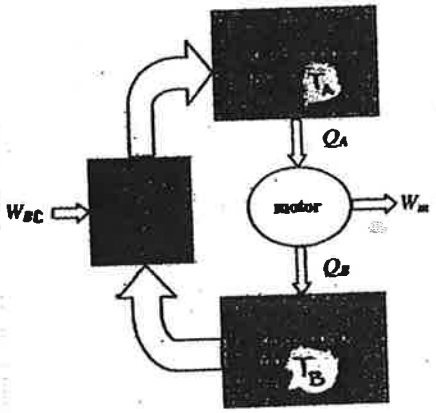
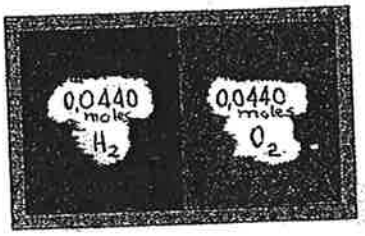
mostrar que a eficiência do ciclo é $\eta = 1 - \dfrac{T_B - T_C}{\gamma\,(T_A - T_D)}$

10. Um indivíduo alega ter construído um "aparelho" para para gerar energia da seguinte maneira:

- Um motor térmico gera trabalho W_m entre reservatórios quente (A) e frio (B)
- Uma bomba de calor usa parte W_{BC} do trabalho W_m para devolver o calor $-Q_A$ para o reservatório A.

Assim, o trabalho líquido gerado será: $W = W_m - W_{BC}$

Mostrar que tal "aparelho" é um moto-contínuo de 1a espécie.



11. Um recipiente de $2{,}00\,\ell$ tem uma divisória central que o divide ao meio. O lado esquerdo contém H_2 e o lado direito contem O_2. Os gases estão inicialmente à temperatura ambiente e pressão normal. Calcular a variação na entropia dos gases quando a divisória é removida e os gases se misturam. $\mathcal{R}: 0{,}507\ J/K$