

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

FÍSICA DO CALOR

CADERNO DIDÁTICO

DO

GRUPO DE ENSINO DE FÍSICA DA UFSM

[GEF-UFSM]

ANTONIO V. L. PORTO
DARTANHAN B. FIGUEIREDO
JOÃO C. DENARDIN
JOECIR PALANDI
PAULO R. MAGNAGO

SANTA MARIA

2000

PREFÁCIO

Para o professor, o planejamento das atividades didáticas não pode ser uma tarefa meramente burocrática, uma simples cópia do sumário do livro texto, sem qualquer vínculo com a importância relativa dos conteúdos da disciplina em questão, com a carga horária disponível e com a realidade do meio em que a escola está inserida, mas sim um instrumento que contribua efetivamente para que o processo ensino-aprendizagem se estabeleça e se realize. Do nosso ponto de vista como Grupo de Ensino de Física da Universidade Federal de Santa Maria (GEF-UFSM), esperamos que este caderno dê mais consistência ao conhecimento que o professor do ensino médio tem dos fenômenos da Física do Calor, ajudando-o na elaboração de um planejamento que integre atividades experimentais e teóricas e contemple uma distribuição dos conteúdos da disciplina, ao longo das horas/aula disponíveis, mais condizente com a importância relativa de tais conteúdos.

O caderno está dividido em três capítulos: Teoria Cinética, Calorimetria e Termodinâmica. No primeiro capítulo, em particular, discutimos o modelo cinético e suas conseqüências, de forma a dar uma base microscópica aos fenômenos tratados nos outros dois capítulos, base esta que, embora ausente da Termodinâmica, é necessária para uma compreensão mais profunda desta disciplina. Os três capítulos cobrem completamente a Física do Calor dos programas da escola média e introduzem uma série de conceitos que, embora ausentes em tais programas, são relevantes para uma compreensão mais consistente do assunto. De qualquer modo, em um curso homônimo junto a professores do ensino médio, desenvolvemos coletivamente um exemplo de planejamento (que está a disposição dos interessados) em que o conteúdo completo deste caderno foi distribuído em 25 horas/aula, sem contar as duas avaliações propostas, planejamento este apropriado, portanto, para dois bimestres com uma carga horária de 2 horas/aula por semana.

Por outro lado, o fazer científico, como atualmente concebido, é constituído de atividades experimentais e teóricas interligadas, de modo que uma prática docente baseada apenas na teoria ou que conduz a atividade experimental em momento e lugar próprio (o laboratório) apenas para reproduzir algum fenômeno ou comprovar o valor numérico de uma ou outra constante física, apresenta a disciplina científica que procura ensinar de modo parcial e incompleto. Sendo assim, apresentamos aqui algumas atividades experimentais com uma proposta integrativa, ou seja, com os conteúdos teóricos inseridos no próprio desenrolar da atividade experimental.

Neste caderno fizemos questão de destacar o fato de o calor, assim como o trabalho, não ser uma forma de energia. Calor é, isto sim, um processo de troca de energia entre dois corpos, causado por uma diferença na temperatura. Assim, para enfatizar este fato, fizemos uso da expressão *energia trocada na forma de calor* sempre que a esse nos referíssemos.

Enfatizamos, finalmente, que este caderno nasceu para servir aos professores do ensino médio e é a eles dirigido, não tendo sido preparado para servir de texto para uso direto com seus alunos. Mesmo assim, esperamos estar contribuindo para que o conteúdo da Física do Calor chegue de modo mais consistente e preciso a esses alunos.

SUMÁRIO

I. TEORIA CINÉTICA	3
I.1. Modelo Microscópico de um Gás Ideal	3
I.2. Energia Interna, Pressão e Temperatura	3
I.3. Teorema de Equipartição da Energia	6
I.4. Calor e Calor Específico	6
I.5. Roteiro de Integração Teoria-Experimento	9
I.6. Forças Intermoleculares	10
I.7. Dilatação Térmica de Sólidos	11
I.8. Roteiro de Integração Teoria-Experimento	12
I.9. Equação de Estado de Van der Waals	13
I.10. Mudança de Estado	15
II. CALORIMETRIA	17
II.1. Calor Sensível e Calor Latente	17
II.2. Calor por Condução, Convecção e Radiação	19
II.3. Roteiro de Integração Teoria-Experimento	20
III. TERMODINÂMICA	21
III.1. Lei Zero e Temperatura	21
III.2. Equação de Estado de um Gás Ideal	23
III.3. Processos Reversíveis e Irreversíveis	24
III.4. Trabalho de Expansão	25
III.5. Primeira Lei	27
III.6. Transformação Adiabática de um Gás ideal	29
III.7. Ciclo de Carnot	32
III.8. Escala Kelvin	33
III.9. Entropia	34
III.10. Segunda Lei	37
III.11. Máquinas Térmicas	37

I.1. Modelo Microscópico de um Gás Ideal

Todo modelo é uma construção imaginária que incorpora apenas as características que se supõe importantes para a descrição do sistema físico em questão, características estas selecionadas intuitivamente ou por conveniência matemática. A validade de um modelo é determinada pela experimentação.

O modelo da Teoria Cinética para um gás ideal se baseia nas seguintes hipóteses.

1. O gás é constituído por um número muito grande de partículas (moléculas) em movimento desordenado.

2. As forças intermoleculares são desprezíveis¹, isto é, as moléculas exercem ações apenas nas colisões mútuas e com as paredes do recipiente e o seu movimento, entre colisões sucessivas, é retilíneo e uniforme.

3. As colisões são elásticas e de duração desprezível.

4. As dimensões das moléculas são muito menores do que a distância média entre elas e o seu volume próprio pode ser desprezado frente ao volume do recipiente.

5. O movimento das moléculas que constituem o gás está sujeito às leis de Newton.

A característica mais importante desse modelo é que as moléculas, na maior parte do tempo, não exercem forças umas sobre as outras, exceto quando colidem. Assim, todas as propriedades macroscópicas óbvias de um gás são conseqüências primárias do movimento das moléculas e é por isso que se fala em Teoria Cinética dos gases. As conseqüências mais importantes desse modelo cinético são as relações:

$$PV = \frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right) \quad \text{e} \quad \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

onde N representa o número de moléculas e o fator entre parênteses, a energia cinética média das moléculas. A primeira expressão relaciona a pressão e a segunda, a temperatura absoluta, à energia cinética média de translação das moléculas. Se a pressão de um gás aumenta, a energia cinética média de suas moléculas aumenta e também, a sua temperatura.

I.2. Energia Interna, Pressão e Temperatura

A soma de todas as energias (cinética, potencial, etc.) de todas as partículas que constituem o sistema em questão é chamada energia interna do sistema.

A Teoria Cinética permite relacionar a pressão com as variáveis microscópicas do movimento das moléculas, considerando que a pressão exercida por um gás sobre as paredes do recipiente que o contém é devida aos choques de suas moléculas contra estas paredes. Como a pressão é a mesma em todas as paredes do recipiente, basta considerar a pressão em uma única delas. Assim, consideremos uma molécula de massa m que se move com velocidade \vec{v} em um recipiente cúbico (Fig.1). A

¹ Segundo a lei das pressões parciais de Dalton, a pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões que cada gás exerceria se os demais não estivessem presentes. Isto significa que são desprezíveis as forças entre as moléculas de um gás e as moléculas dos outros gases da mistura. E pensando em um gás como uma mistura de dois gases idênticos, somos levados a concluir que são desprezíveis as forças entre suas próprias moléculas.

distância d , percorrida no intervalo de tempo Δt , e \mathfrak{N} , o número de colisões da molécula contra a parede em questão durante o intervalo de tempo Δt , são:

$$d = v_x \Delta t \quad \text{e} \quad \mathfrak{N} = \frac{d}{2l} = \frac{v_x \Delta t}{2l}$$

onde v_x é a componente da velocidade ao longo do eixo X e l , o comprimento da aresta do cubo. Se Δt_1 for o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas, a força que a parede exerce sobre a molécula em uma colisão é:

$$F_1 = ma = m \frac{((-v_x) - (v_x))}{\Delta t_1} = - \frac{2mv_x}{\Delta t_1}$$

com

$$\Delta t_1 = \frac{\Delta t}{\mathfrak{N}} = \frac{2l}{v_x}$$

Pela terceira lei de Newton, a força da molécula na parede em uma colisão é:

$$F = -F_1 = \frac{2mv_x}{\Delta t_1} = \frac{mv_x^2}{l}$$

e a força total sobre a parede devido a todas as N moléculas é:

$$F = \frac{m}{l} [v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2] = \frac{mN}{l} \overline{v_x^2}$$

onde $\overline{v_x^2}$ é o valor médio de v_x^2 para todas as moléculas do gás. A pressão do gás sobre a parede considerada, de área $A = l^2$ é:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mN}{Al} \overline{v_x^2} = \frac{mN}{V} \overline{v_x^2}$$

onde $V = l^3$ é o volume do recipiente. Agora, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ e como existe, no recipiente, um grande número de moléculas e estas se movem desordenadamente, $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$, ou seja, $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$, e podemos escrever:

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

Aqui, $mN = M$ é a massa do gás e $\overline{v^2}$ é o valor médio do quadrado das velocidades moleculares. Esta expressão relaciona a pressão com a energia cinética média de translação das moléculas.

Este resultado continua verdadeiro mesmo levando-se em conta as colisões entre moléculas. Nas colisões elásticas entre partículas idênticas existe a troca das

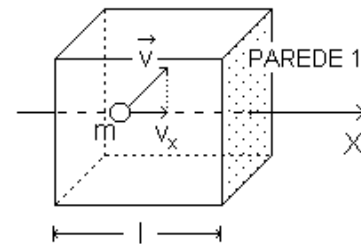


Fig.1

velocidades. Assim, se uma molécula é desviada de sua trajetória antes de colidir com a parede, outra toma o seu lugar. E o resultado é, também, independente da forma do recipiente. Dado um recipiente qualquer, podemos imaginar no seu interior uma região cúbica e, para esta, vale a demonstração dada acima. E como a pressão é a mesma em todos os pontos do recipiente se o gás está em equilíbrio, a pressão calculada também vale para as paredes, qualquer que seja a sua forma.

Por outro lado, sendo N_A e k_B , respectivamente, o número de Avogadro e a constante de Boltzmann, e como $N = nN_A$ e $k_B = R/N_A$, temos, da expressão acima:

$$PV = \frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}\overline{mv^2}\right) = nR\left[\frac{2}{3}\frac{1}{k_B}\left(\frac{1}{2}\overline{mv^2}\right)\right]$$

Para que esta expressão, dada pela teoria cinética, esteja conforme a equação de Clapeyron $PV = nRT$, devemos ter:

$$\frac{1}{2}\overline{mv^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

ou seja, a energia cinética média das moléculas de um gás ideal é diretamente proporcional à temperatura absoluta deste gás. Costuma-se dizer que a temperatura é uma medida da energia cinética média das moléculas ou átomos do corpo.

Conforme a lei zero da Termodinâmica, a temperatura deve estar relacionada com uma grandeza física que caracterize o estado de um corpo e que seja igual para dois corpos quaisquer que se encontrem em equilíbrio térmico. Assim, é a energia cinética média do movimento de translação das partículas (átomos ou moléculas) do corpo que possui esta propriedade excepcional. Se os valores médios desta energia cinética média são iguais para as partículas de dois corpos, não existe, em termos médios, qualquer fluxo de energia entre eles.

Para se ter uma idéia da velocidade das moléculas de um gás define-se a velocidade quadrática média (v_{qm}) como a raiz quadrada do valor médio do quadrado das velocidades moleculares. Assim, para um gás ideal de densidade ρ :

$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3PV}{Nm}} = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

Para o hidrogênio, por exemplo, com $\rho \approx 9 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$ a 1 atm e 0°C :

$$v_{qm} \approx \sqrt{\frac{3 \times 1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}}{9 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}}} \approx 1.826 \text{ m/s}$$

A velocidade do som em um certo gás é da mesma ordem de grandeza da velocidade quadrática média das moléculas desse gás porque a velocidade do som é a velocidade de propagação das perturbações de densidade no interior do gás e, microscopicamente, o movimento das moléculas constitui o mecanismo de transporte destas perturbações. No hidrogênio a 1 atm e 0°C , a velocidade do som é 1.286 m/s.

I.3. Teorema de Equipartição da Energia

No modelo cinético para um gás ideal, cada molécula possui apenas movimento de translação. Como este movimento pode ser decomposto em três movimentos ortogonais, dizemos que cada molécula tem três graus de liberdade. Por outro lado, da expressão $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$ podemos ver que, para cada grau de liberdade de translação, uma molécula tem uma energia $\frac{1}{2}k_B T$. Assim, a energia interna de um gás ideal, isto é, a soma de todas as energias (cinética, potencial, etc.) de todas as moléculas que o constituem, pode ser escrita:

$$U = N\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right) = 3N\left(\frac{1}{2}k_B T\right)$$

Para uma melhor descrição dos gases reais, principalmente quanto aos seus calores específicos, é necessário levar em conta outros graus de liberdade como, por exemplo, os graus de liberdade de rotação (para moléculas não esféricas), de vibração (para moléculas não rígidas), etc. Se o resultado acima for estendido a estes outros graus de liberdade temos o teorema de equipartição de energia: a cada grau de liberdade da molécula, qualquer que seja a natureza do movimento correspondente, está associada uma energia $\frac{1}{2}k_B T$.

I.4. Calor e Calor Específico

Calor é o processo de transferência de energia de um corpo a outro exclusivamente devido a diferença de temperatura entre eles (Fig.2).

Com a experiência de Joule (Fig.3), na qual um certo corpo A, caindo de uma altura h , faz girar uma hélice no interior de um líquido e, com isso, aumenta a temperatura do líquido, verifica-se a equivalência entre o trabalho mecânico e o calor. O assim chamado equivalente mecânico do calor é a relação $1 \text{ cal} \approx 4,2 \text{ J}$. Caloria é a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de uma grama de água de $14,5^\circ\text{C}$ para $15,5^\circ\text{C}$.

O cociente da quantidade de energia (Q) fornecida na forma de calor a um corpo pelo correspondente acréscimo de temperatura (ΔT) é a capacidade térmica deste corpo:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Para caracterizar não o corpo, mas a substância que o constitui, define-se o calor específico como a capacidade térmica por unidade de massa do corpo:

$$c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T}$$

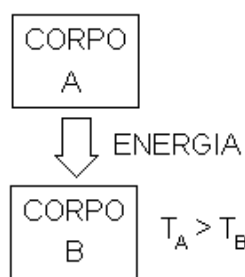


Fig.2

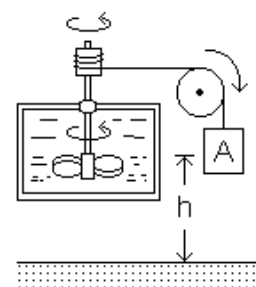


Fig.3

O calor específico assim definido varia grandemente de uma substância para outra mas, tomando amostras com o mesmo número de partículas, isso não acontece. Por isso, define-se também a capacidade térmica molar:

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T}$$

onde n é o número de mols da substância que compõe o corpo.

Calores Específicos e Capacidades Térmicas Molares

Substância	c (cal/g °C)	\bar{C} (cal/mol °C)
Alumínio	0,215	5,82
Cobre	0,092	5,85
Prata	0,056	6,09

Estritamente falando, deve-se especificar as condições sob as quais a energia é transferida ao sistema na forma de calor. Assim, distinguimos os calores específicos a pressão constante (c_P) e a volume constante (c_V), assim como as capacidades térmicas molares a pressão constante (\bar{C}_P) e a volume constante (\bar{C}_V).

As capacidades térmicas molares dos gases podem ser calculados pela Teoria Cinética. Considerando que a quantidade de energia (Q) fornecida ao gás na forma de calor aumenta sua energia interna de uma quantidade $Q = \Delta U$, se o volume do gás permanece constante, podemos escrever:

$$\bar{C}_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V$$

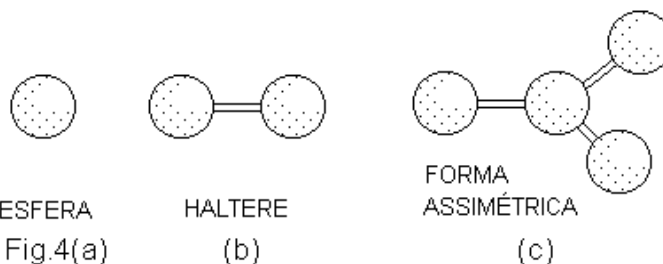
ou

$$\bar{C}_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

já que a energia interna é função da temperatura e $\Delta U/\Delta T$ pode ser pensado como uma derivada.

Para gases cujas moléculas podem ser consideradas esféricas (Fig.4(a)), cada molécula tem três graus de liberdade de translação. A simetria esférica significa que não tem sentido falar na rotação da molécula e, sendo assim, não se pode considerar qualquer grau de liberdade de rotação. Então, para a energia interna do gás temos $U = 3N \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$. E com $N = nN_A$ e $R = k_B N_A$, vem: $U = \frac{3}{2} nRT$. Mas:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2} nR (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} nR \Delta T$$



de modo que a capacidade térmica molar a volume constante fica²:

$$\bar{C}_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

Para um gás ideal³, $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$. Então:

$$\bar{C}_P = \frac{5}{2} R$$

e tomando $R \approx 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, obtemos para os gases monoatômicos:

$$\bar{C}_V \approx 3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{e} \quad \bar{C}_P \approx 5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Para gases cujas moléculas são biatômicas (Fig.4(b)) e podem ser consideradas rígidas, cada molécula tem cinco graus de liberdade, três de translação e dois de rotação. Assim, $U = \frac{5}{2} nRT$, $\bar{C}_V = \frac{5}{2} R$ e $\bar{C}_P = \frac{7}{2} R$, ou seja:

$$\bar{C}_V \approx 5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{e} \quad \bar{C}_P \approx 7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Finalmente, para gases cujas moléculas são poliatômicas (Fig.4(c)) e podem ser consideradas rígidas, cada molécula tem seis graus de liberdade, três de translação e três de rotação. Assim, $U = 3nRT$, $\bar{C}_V = 3R$ e $\bar{C}_P = 4R$, ou seja:

$$\bar{C}_V \approx 6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{e} \quad \bar{C}_P \approx 8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A tabela a seguir mostra que o modelo de esfera rígida é um bom modelo para os moléculas de hélio e argônio a 20 °C. Também o modelo de haltere rígido é um bom modelo para moléculas de hidrogênio e nitrogênio nessa temperatura. Na verdade, para a maioria dos gases monoatômicos e biatômicos, os valores das capacidades térmicas molares estão próximos dos obtidos para gases ideais. Para alguns gases biatômicos como o cloro, por exemplo, e para a maioria dos poliatômicos, os valores das capacidades térmicas molares são maiores do que os previstos. Isto significa que o modelo de molécula rígida não é apropriado, ou seja, mesmo a 20 °C, os choques intermoleculares causam vibrações nas moléculas e os correspondentes graus de liberdade devem ser levados em conta.

Tabela de Capacidades Térmicas Molares a 20 °C e 1 atm

² De modo mais geral, derivando a função $U = U(T)$: $\bar{C}_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{3}{2} nR \right) = \frac{3}{2} R$

³ Pela primeira lei da Termodinâmica, $\Delta U = Q - W$. Para um gás ideal num processo a pressão constante, $Q_P = \Delta U + W = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + nR\Delta T$. Desta expressão, e como, para um processo a volume constante, $Q_V = \Delta U$, temos $(1/n)Q_P/\Delta T = (1/n)Q_V/\Delta T + R$, ou seja, $\bar{C}_P = \bar{C}_V + R$. De fato, para qualquer substância, $\bar{C}_P - \bar{C}_V > 0$, embora o valor de $\bar{C}_P - \bar{C}_V$ dependa da substância em questão. Isto pode ser entendido levando-se em conta que, para a mesma quantidade de energia que é absorvida por um corpo, a temperatura se eleva mais no caso em que o volume do corpo permanece constante porque, então, este não perde energia realizando trabalho contra a vizinhança. Assim, $Q_V/\Delta T$ fica menor do que $Q_P/\Delta T$.

Tipo de Gás	Gás	\bar{C}_P (cal/mol °C)	\bar{C}_V (cal/mol °C)	$\bar{C}_P - \bar{C}_V$
Monoatômicos	He	4,97	2,98	1,99
	Ar	4,97	2,98	1,99
Biatômicos	H ₂	6,87	4,88	1,99
	N ₂	6,95	4,96	1,99
	Cl ₂	8,29	6,15	2,14
Poliatômicos	CO ₂	8,83	6,80	2,03
	SO ₂	9,65	7,50	2,15
	C ₂ H ₆	12,35	10,30	2,05

Por outro lado, gases como o hidrogênio e o nitrogênio, que parecem se adaptar perfeitamente ao modelo de molécula rígida a essa temperatura, podem ter outro comportamento a temperaturas mais altas.

1.5. Roteiro de Integração Teoria-Experimento

Para compreender que diferentes corpos em equilíbrio térmico entre si podem trocar diferentes quantidades de energia com um outro corpo, considere a seguinte seqüência de atividades.

Tome três corpos metálicos de mesma massa, com pelo menos uma face de mesma área, e para receber energia deles, um corpo de parafina. Para avaliar a quantidade de energia trocada observe o derretimento da parafina em contato com cada um dos três corpos metálicos.

Coloque os três corpos metálicos em um becker com água fervente.

Discuta:

O que acontece com os corpos metálicos ?

Qual é a temperatura final de cada corpo ? Por que ?

O processo envolvido é instantâneo ?

Tomando os corpos metálicos com uma pinça, coloque-os em contato com a parafina, observando os respectivos efeitos.

Discuta, em termos de fluxo de energia e calor:

Porque a parafina derrete nas regiões de contato com os corpos metálicos ?

Discuta, tendo em vista o modelo cinético da matéria e o teorema de equipartição da energia:

De que propriedades dos corpos depende o fenômeno observado ? Depende da temperatura dos corpos ? E da área das faces em contato com a parafina ? Como é esta dependência, caso exista ?

Para observar o fenômeno independentemente da área da superfície de contato, refaça todo o procedimento colocando os corpos metálicos em contato com a parafina pelas faces de mesma área.

Discuta:

Como o fenômeno observado agora se compara com o observado antes ?

Pode-se concluir que o "poder de derretimento" dos corpos metálicos depende apenas do material de que são feitos ?

Discuta, tendo em vista o modelo cinético da matéria e o teorema de equipartição da energia:

O que poderia acontecer se o procedimento fosse repetido com corpos constituídos do mesmo metal, mas de massas diferentes?

Este "poder de derretimento" de que estamos tratando depende, na realidade,

da quantidade de energia que passa do corpo metálico em questão para a correspondente região de contato da parafina. O processo de troca de energia entre o corpo metálico e a correspondente região de contato da parafina se chama calor porque acontece devido a uma diferença de temperatura entre ambos. E como a quantidade de energia trocada depende do corpo (de sua massa, da substância que o constitui e da área de contato) e da diferença de temperatura (que estamos tomando como fixa), pode-se definir a capacidade térmica do corpo (a volume constante):

$$C_V = Q/\Delta T$$

A correspondente propriedade da substância que constitui o corpo é o calor específico (a volume constante):

$$c_V = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T}$$

Nestas expressões, ΔT representa a variação de temperatura do corpo de massa m quando absorve a quantidade de energia Q na forma de calor.

I.6. Forças Intermoleculares

As moléculas exercem atração umas sobre as outras quando separadas por distâncias da ordem de alguns angstroms e a intensidade destas forças diminui rapidamente à medida que as distâncias intermoleculares aumentam. Em outras palavras, as forças intermoleculares têm alcances muito curtos. Quando as moléculas estão muito próximas umas das outras, elas se repelem e a intensidade desta força de repulsão aumenta muito rapidamente à medida que diminui a separação intermolecular. Estas características das forças intermoleculares são representadas indiretamente pela curva da energia potencial de um par de moléculas em função da distância entre seus centros de massa (Fig.5). A figura mostra as curvas de energia potencial para três gases inertes.

Como, a 20°C , $k_B T \approx 40 \times 10^{-15}$ erg, o valor de E_P é bem menor que o valor de $k_B T$ para temperaturas ordinárias, desde que as moléculas não estejam muito próximas umas das outras. E pelo fato de as moléculas estarem em geral bastante separadas a pressões ordinárias, a energia potencial média de interação é muito menor do que a energia cinética média e, em conseqüência, é esta última que é grandemente responsável pelo comportamento observado dos gases. Isso explica o sucesso do modelo cinético dos gases.

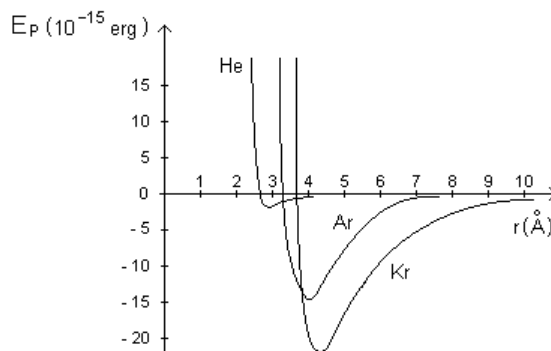


Fig.5

I.7. Dilatação Térmica de Sólidos

Quando a temperatura de um corpo varia, ocorrem variações de comprimento em cada uma de suas dimensões, variações estas que dependem da forma do corpo

e da substância de que ele é feito. A variação de qualquer dimensão linear de um corpo com a temperatura se chama dilatação térmica.

Considerando uma das dimensões do corpo, de comprimento l_0 à temperatura t_0 e comprimento l à temperatura t (Fig.6(a)), de modo que $\Delta l = l - l_0$ seja a variação de comprimento e $\Delta t = t - t_0$, a variação de temperatura, a lei da dilatação linear diz que $\Delta l/\Delta t$ é proporcional a l_0 . Escrevendo $\Delta l/\Delta t = \alpha l_0$ define-se o coeficiente de dilatação linear α , associado à substância de que é feito o corpo em questão. Podemos escrever, também:

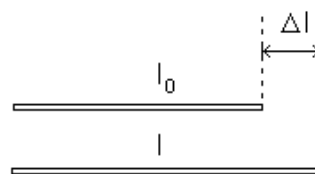
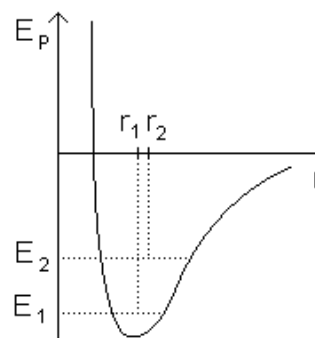


Fig.6(a)

$$l = l_0 (1 + \alpha \Delta t)$$

Para entender a dilatação, consideremos a curva que expressa a variação da energia potencial entre dois átomos adjacentes de um sólido em função da distância entre eles (Fig.6(b)). Esta curva apresenta uma assimetria ao redor da direção vertical da figura. Com o aumento da temperatura, a energia interna passa, por exemplo, de E_1 para E_2 . Assim, a amplitude das vibrações térmicas atômicas aumenta, e o que é mais importante, a distância média entre os átomos aumenta, passando de r_1 para r_2 , justamente pela assimetria mencionada. Este último fator é que é o responsável pela dilatação.



(b)

Tabela de Coeficientes de Dilatação Linear

Substância	α (em $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Ferro	12
Alumínio	23
Cobre	17
Vidro Comum	9
Gelo	51

Exemplo 1:

Uma barra de ferro tem 1 m a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Calcule o comprimento da barra a $100 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$$l = l_0 (1 + \alpha \Delta t) = (1 \text{ m}) [1 + (12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})(100 \text{ } ^\circ\text{C})] = 1,0012 \text{ m}$$

ou seja, o comprimento da barra aumenta 1,2 mm.

Exemplo 2:

Uma barra metálica de 4 m de comprimento e de seção reta quadrada com 16 cm^2 de área passa a ter um comprimento de 4,01 m ao ser aquecida. Calcule o valor da nova área da seção reta.

Como $\Delta l = l_0 \alpha \Delta t$ temos $\alpha \Delta t = \Delta l / l_0 = (0,01\text{m}) / (4\text{m}) = 0,0025$ e para a nova espessura e a nova área:

$$l = l(1 + \alpha \Delta t) = (4 \text{ cm})[1 + 0,0025] = 4,01 \text{ cm} \quad \text{e} \quad A = (4,01 \text{ cm})^2 \approx 16,08 \text{ cm}^2$$

Analogamente ao coeficiente de dilatação linear, podemos definir os coeficientes de dilatação superficial (β) e volumétrico (γ). Nos sólidos isotrópicos, a variação percentual no comprimento é igual em todas as direções e temos, com muito boa aproximação $\beta \approx 2\alpha$ e $\gamma \approx 3\alpha$. Por exemplo, para a dilatação superficial, com a área passando de $A_0 = l_1 l_2$ para $A = l_1 l_2$, temos:

$$A = (l_{10} + l_{10} \alpha \Delta t)(l_{20} + l_{20} \alpha \Delta t) = l_{10} l_{20} (1 + 2\alpha \Delta t) + l_{10} l_{20} \alpha^2 (\Delta t)^2$$

e como o segundo termo é muito menor do que o primeiro, já que $\alpha^2 \ll \alpha \ll 1$, podemos ignorá-lo, resultando:

$$A \approx A_0 (1 + 2\alpha \Delta t)$$

de onde $\beta \approx 2\alpha$. Uma demonstração análoga pode ser feita para mostrar que $\gamma \approx 3\alpha$.

1.8. Roteiro de Integração Teoria-Experimento

Para compreender o fenômeno da dilatação térmica, ou seja, a variação das dimensões de um corpo por efeito de uma variação de temperatura, considere a seguinte seqüência de atividades. Dependendo da geometria do corpo, pode-se desprezar a dilatação em até duas de suas dimensões como, por exemplo, no caso de uma haste longa e estreita. Este será o caso tratado aqui, usando como hastes dois tubos metálicos longos e estreitos, um de cobre e outro de alumínio.

Escolha uma haste. Monte o equipamento (Fig.7) com um bico de Bunsen para fazer com que água líquida se transforme em vapor, vapor este que vai aquecer a haste ao passar pelo seu interior. Uma das extremidades da haste deve estar fixa e a outra, apoiar-se em um eixo com um ponteiro que gira sobre um transferidor.

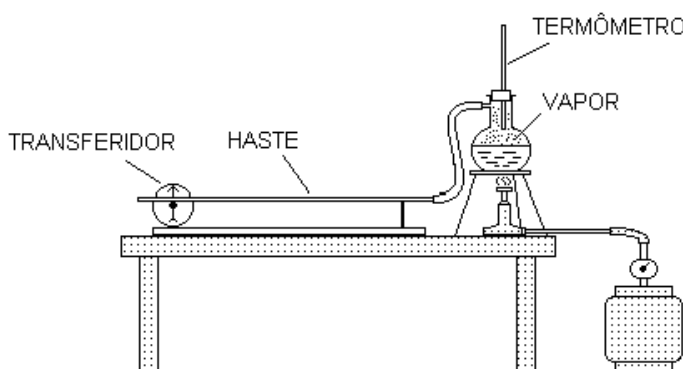


Fig.7

Discuta, em termos microscópicos e das forças interatômicas:

Por que aumenta o comprimento da haste ?

Como é a dependência deste aumento com a variação da temperatura ?

De que variáveis depende o aumento de comprimento da haste ?

Anote a variação de temperatura sofrida pela haste e o ângulo descrito pelo ponteiro.

Discuta, em termos geométricos:

Qual é a relação entre o aumento de comprimento da haste (ΔL) e o ângulo descrito pelo ponteiro (θ) ?

O ângulo pode ser dado em graus ?

Repita a montagem para a outra haste disponível.

Discuta:

A variação de temperatura (ΔT) das hastes é sempre a mesma ? Por que ? E o ângulo descrito ?

Refaça os procedimentos anteriores mudando o comprimento inicial (L_0) das hastes. Complete a tabela abaixo com os resultados das medidas.

Substância	L_0 (cm)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	θ (rad)	ΔL (cm)
Cobre				
Alumínio				

A variação das dimensões de um corpo causada pela variação da temperatura é chamada de dilatação térmica. Se a haste sofre um aumento de temperatura ΔT , o seu comprimento L_0 sofre um aumento $\Delta L = L_0 \alpha \Delta T$. Esta expressão define α , o coeficiente de dilatação linear, considerando-o constante na faixa de temperatura (ΔT) dentro da qual trabalhamos.

Verifique se os coeficientes são independentes dos comprimentos iniciais das respectivas hastes.

Discuta:

O coeficiente de dilatação é propriedade do material que constitui cada haste ou da haste em si ?

Calcule os valores médios para os coeficientes de dilatação e compare-os com os respectivos valores experimentais tabelados.

I.9. Equação de Estado de Van der Waals

Define-se gás ideal, termodinamicamente, como o gás cujas propriedades estão relacionadas pela equação $PV = nRT$ e, cineticamente, como o gás cujas moléculas não interagem entre si e têm apenas energia cinética de translação.

Os gases reais têm comportamento que se desvia do ideal. A mais conhecida equação de estado para gases reais é a equação de Van der Waals:

$$\left[P + a(n/V)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

onde a e b (chamadas constantes de Van der Waals) são parâmetros ajustáveis característicos de cada gás em particular. A equação de Van der Waals pode ser pensada como derivada da equação dos gases ideais levando-se em conta as forças intermoleculares de atração e repulsão.

As forças de atração se anulam mutuamente para moléculas no interior da massa gasosa, mas não para moléculas junto à parede do recipiente. Portanto, existem forças resultantes dirigidas para dentro da massa gasosa. A pressão P do gás

é igual a pressão ideal P_1 menos um termo de pressão π associado a estas forças: $P = P_1 - \pi$. Este termo π deve ser proporcional ao número de moléculas junto à parede ($\pi \propto n/V$) e também proporcional ao número de moléculas do interior da massa gasosa que solicitam as moléculas de junto à parede (novamente $\pi \propto n/V$), onde n é o número de mols e V , o volume do recipiente que contém o gás. Assim $\pi \propto (n/V)^2$ e podemos escrever: $P_1 = P + a (n/V)^2$.

Por outro lado, em um gás ideal não existem forças de repulsão entre as moléculas. Assim, as moléculas não têm volume próprio. Em outras palavras, cada molécula do gás ideal tem a sua disposição todo o volume do recipiente. Para levar em conta as forças de repulsão entre as moléculas, ou seja, seu volume próprio, devemos levar em conta que o volume V_1 (aquele disponível para o movimento das moléculas) é igual ao volume V do recipiente menos um termo nb , associado ao volume excluído e correspondente ao volume próprio das moléculas do gás. Aqui, n é o número de mols e b , o covolume, ou seja, o volume excluído por mol de moléculas. Assim: $V_1 = V - nb$. Substituindo P_1 e V_1 na equação de estado dos gases ideais, $P_1 V_1 = nRT$, obtemos a equação de estado de Van der Waals.

A distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas é chamada livre caminho médio. À medida que o volume do recipiente cresce, com a temperatura constante, o livre caminho médio das moléculas se torna cada vez maior e as forças intermoleculares se tornam cada vez menos efetivas. À medida que a temperatura cresce, com o volume constante, a energia cinética média das moléculas cresce e as forças intermoleculares se tornam cada vez menos efetivas porque o tempo de colisão diminui. Assim, o comportamento de um gás real se aproxima do comportamento de um gás ideal para baixas pressões e/ou altas temperaturas.

A alta compressibilidade de um gás é explicada pelos pequenos volumes próprios das moléculas relativamente ao espaço disponível para o seu movimento.

A lei de Boyle-Mariotte e a lei de Charles valem para gases ideais. Em outras palavras, valem para um gás real na medida em que ele se comporta como ideal. Pela Teoria Cinética compreendemos que a pressão aumenta à medida que o volume diminui (lei de Boyle-Mariotte) porque as moléculas colidem com maior freqüência com as paredes do recipiente, e que a pressão aumenta com o aumento da temperatura (lei de Charles) porque a elevação da temperatura aumenta a velocidade média das moléculas e, com isso, aumenta tanto a freqüência das colisões com as paredes quanto as transferências de momentum (quantidade de movimento). O sucesso da Teoria Cinética mostra que a massa e o movimento são as únicas propriedades moleculares responsáveis pelas leis de Boyle-Mariotte e de Charles. No modelo cinético descrito acima, o volume próprio das moléculas é inteiramente desprezado comparado ao volume disponível para o seu movimento e também, as forças coesivas entre as moléculas são consideradas sem efeito. Assim, os comportamentos dos gases reais que se desviam do comportamento previsto pelas leis de Boyle-Mariotte e de Charles dão indicações da existência de forças entre moléculas de tamanho finito e de suas intensidades.

Se colocarmos em um gráfico PV/RT à temperatura constante, contra a pressão, a lei de Boyle-Mariotte fica representada por uma linha horizontal. A Fig.8 mostra o caso de três gases a 0°C . A forma das curvas para o oxigênio e o dióxido de carbono pode ser entendida do seguinte modo. As forças intermoleculares são efetivas quando as moléculas estão relativamente próximas umas das outras e ficam assim por um intervalo de tempo suficiente para que as forças atuem

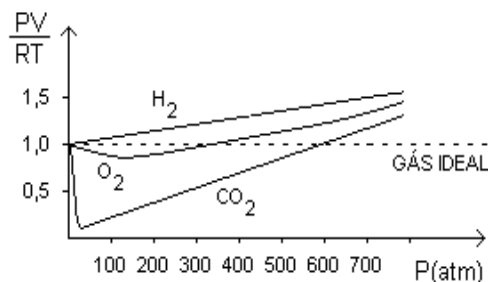


Fig.8

[lembre-se que $\Delta (mv) = F\Delta t$]. Se as forças são efetivas, o resultado é que as moléculas chegam mais perto umas das outras do que no caso de não serem efetivas. A pressões baixas, as forças não são efetivas porque as moléculas estão muito afastadas. E a temperaturas elevadas, mesmo com altas pressões, as forças também não são efetivas porque as moléculas, movendo-se muito depressa, não permanecem um tempo suficiente próximas uma das outras. Para baixas temperaturas, à medida que a pressão é aumentada a partir de zero, as moléculas começam a ser comprimidas em volumes cada vez menores e as forças intermoleculares, tornando-se efetivas, agem de forma a tornar as moléculas mais próximas umas das outras. Assim, a densidade do gás cresce a uma taxa maior do que a taxa causada apenas pelo aumento da pressão. O produto da pressão pelo volume decresce porque o volume diminui mais rapidamente do que o aumento de pressão. Quando o volume próprio das moléculas começa a ficar importante frente ao volume disponível para o seu movimento, ocorre um efeito oposto. A medida que as moléculas são amontoadas em um volume cada vez menor, o seu volume próprio vai se tornando cada vez mais significativo em relação ao volume do recipiente e o espaço disponível para o seu movimento decresce. O dobro de moléculas, por exemplo, só podem ser espremidas no que é realmente menos da metade do volume apenas por uma pressão que é mais do que duplicada, e o produto PV cresce com a pressão. Deste modo, para pressões suficientemente altas e temperaturas suficientemente baixas, as forças coesivas assumem um papel dominante. Se elas vencem as tendências cinéticas das moléculas, o gás pode perder suas propriedades características e se condensar num líquido ou um sólido.

I.10 Mudança de Estado

As isotermas de Van der Waals são curvas contínuas. Portanto, não podem representar as transições de fase de vapor para líquido e de líquido para vapor, que se sabe serem transições descontínuas. Em outras palavras, a equação de Van der Waals não contempla diferenças estruturais entre líquidos e gases. Na temperatura de liquefação, por exemplo, a pressão deixa de aumentar com a redução do volume, enquanto existir líquido no sistema. Contudo, dada a isoterma de Van der Waals para uma certa temperatura, a correspondente isoterma real para a mesma temperatura e os correspondentes pontos de descontinuidade associados às transições de fase podem ser localizados pelo critério de Maxwell..

A Fig.9 mostra, no plano PV, uma isoterma de Van der Waals (ABB'C'D) e a correspondente isoterma real (ABCD).

Para localizar a isoterma real em relação a isoterma de Van der Waals fazemos uso do critério de Maxwell⁴ : Área $A_1 = \text{Área } A_2$

Vejamos como se dá a liquefação de um gás com uma diminuição isotérmica de volume. No estado A , o sistema tem um volume V_A e toda substância que o constitui está na fase gasosa. Reduzindo o volume do sistema até certo volume V_B , a pressão aumenta correspondentemente (curva AB) até a pressão P_S , toda substância permanecendo ainda no estado gasoso. A partir de V_B , com a diminuição do volume

⁴ Pela primeira lei da Termodinâmica, $\Delta U = Q - W$. Para um processo cíclico, $\Delta U = 0$ ou $Q = W$.
 P_c

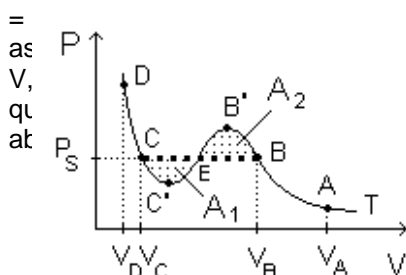


Fig.9

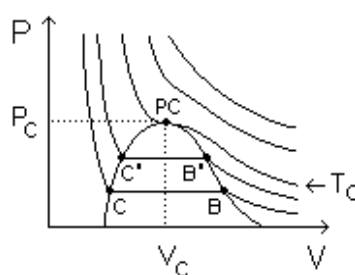


Fig.10

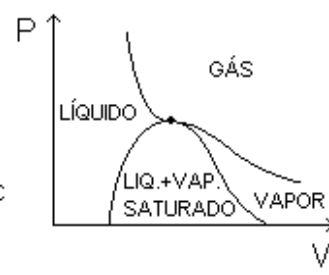


Fig.11

começam a aparecer gotinhas de líquido no sistema, a pressão permanecendo constante em P_s , e a quantidade de líquido vai aumentando com a redução do volume até que o volume do sistema seja V_C . Se no estado B toda substância estava no estado gasoso, em C toda substância está na fase líquida. A partir do estado C, posteriores reduções de volume só podem ocorrer com grandes aumentos de pressão porque os líquidos são quase incompressíveis.

A pressão P_s , correspondente aos estados sobre o segmento BC, se chama pressão de vapor do líquido ou pressão de saturação do vapor. À esta pressão e na temperatura T considerada, coexistem em equilíbrio as fases líquida e gasosa.

Os estados correspondentes aos pontos da curva B'C' são instáveis. Aqui, com o aumento da pressão, o volume cresce. Se a substância for colocada em algum desses estados, um acréscimo infinitesimal de pressão, por exemplo, originado por uma flutuação estatística (inevitável) do sistema, ocasiona um acréscimo de volume e este, por sua vez, outro acréscimo de pressão, e assim, sucessiva e espontaneamente, até que o sistema atinja o estado B', a partir do qual a dependência do volume com a pressão é a usual. Pela mesma razão, um decréscimo infinitesimal de pressão levaria a substância espontaneamente ao estado correspondente ao ponto C'.

Os estados correspondentes aos segmentos BB' e C'C são metaestáveis e podem ser alcançados sob condições especiais. Os estados associados ao segmento BB' são estados de vapor supersaturado ou super-resfriado, com a substância totalmente na fase gasosa. Os correspondentes estados de equilíbrio a esta temperatura e para um volume dado correspondem ao sistema com parte da substância na fase líquida. Os estados correspondentes ao segmento C'C são estados de líquido superaquecido, com a substância totalmente na fase líquida. Os correspondentes estados de equilíbrio a esta temperatura e para um volume dado correspondem ao sistema com parte da substância na fase gasosa.

Um estado de vapor supersaturado é observado, por exemplo, quando um vaso fechado com ar e vapor d'água é rapidamente resfriado, desde que tenham sido removidos todos os traços de poeira do ar e não existam cargas elétricas livres. Depois de algum tempo, apesar de tudo, aparecem gotinhas de líquido nas paredes do vaso, indicando que o vapor supersaturado se decompôs em vapor saturado e água à temperatura dada.

Desenhando várias isotermas reais no plano PV e unindo os pontos de descontinuidade, obtemos a chamada curva de saturação (Fig.10). Para temperaturas crescentes, os patamares correspondentes (BC, B'C', etc.) são cada vez menores, terminando por se reduzir a um ponto, o ponto crítico (PC). Ao ponto crítico corresponde o estado crítico (P_C , V_C , T_C) da substância em questão.

Para temperaturas $T > T_C$, não é mais possível liquefazer o gás, por maior que seja a pressão exercida sobre o sistema (mantendo a temperatura constante).

A isoterma crítica e a curva de saturação dividem o plano PV em quatro regiões (Fig.11) cujos pontos representam estados de gás, de vapor (seco), de líquido e de mistura heterogênea de líquido com vapor saturado em equilíbrio.

II. CALORIMETRIA

A calorimetria estuda o calor entre corpos com temperaturas diferentes que, colocados em contato, evoluem para o estado de equilíbrio térmico.

II.1. Calor Sensível e Calor Latente

Calor é o processo de transferência de energia de um corpo para outro exclusivamente por que existe uma diferença de temperatura entre eles. O processo espontâneo de transferência sempre ocorre do corpo de maior para o de menor temperatura (Fig.12). O corpo A tem sua energia interna diminuída e o corpo B tem sua energia interna aumentada. Não tem sentido afirmar que os corpos possuem calor. Eles têm, isto sim, energia interna. Desta maneira, dizemos que a temperatura é uma medida da energia interna do corpo.

Se a energia trocada pelo corpo com a vizinhança na forma de calor faz variar a sua temperatura, existe calor sensível e define-se o calor específico por:

$$c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{ou} \quad Q = cm\Delta T$$

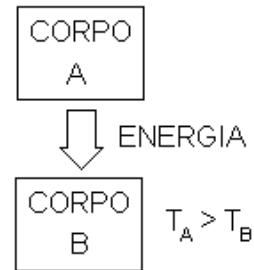


Fig.12

onde ΔT é a variação da temperatura do corpo de massa m ao receber ou perder a quantidade de energia Q na forma de calor. O calor específico representa a quantidade de energia necessária para elevar de 1°C a temperatura de 1 g da substância considerada.

Estritamente falando, o calor específico depende da temperatura e das condições nas quais a energia é transferida ao sistema. Assim, para elevar a temperatura de certo corpo de T_1 para T_2 deve-se fornecer uma quantidade de energia na forma de calor dada por:

$$Q_P = m \int_{T_1}^{T_2} c_P(T) dT \quad \text{ou} \quad Q_V = m \int_{T_1}^{T_2} c_V(T) dT$$

a pressão constante ou a volume constante, respectivamente. A expressão anterior só vale no caso em que c_P e c_V são constantes entre T_1 e T_2 .

Exemplo:

Mistura-se 2 litros de água a 20°C com 8 litros de água a 50°C . Calcule a temperatura final da mistura no equilíbrio.

O corpo de 8 litros de água perde uma quantidade de energia Q_A enquanto o corpo de 2 litros ganha a quantidade de energia Q_B na forma de calor. Então:

$$Q_A = -c m_A (t_F - t_A) \quad \text{e} \quad Q_B = c m_B (t_F - t_B)$$

onde $m_A = 8\text{ kg}$, $t_A = 50^\circ\text{C}$, $m_B = 2\text{ kg}$, $t_B = 20^\circ\text{C}$ e c representa o calor específico da água. Como $Q_A = Q_B$ temos:

$$m_B (t_F - t_B) = -m_A (t_F - t_A)$$

e isolando a temperatura final:

$$t_F = \frac{m_A t_A + m_B t_B}{m_A + m_B} = \frac{(8\text{ kg})(50^\circ\text{C}) + (2\text{ kg})(20^\circ\text{C})}{8\text{ kg} + 2\text{ kg}} \approx 44^\circ\text{C}$$

Se a energia recebida ou perdida pelo corpo na forma de calor não causa variação de sua temperatura ($\Delta T = 0$), como nas mudanças de fase, por exemplo, dizemos que existe calor latente. O calor latente é definido por:

$$L = Q/m$$

onde Q representa a quantidade de energia recebida ou perdida na forma de calor pelo corpo de massa m durante a mudança de fase (a temperatura constante).

Exemplo:

Um bloco de gelo de 50 g é tirado de um congelador a 0°C e colocado em um ambiente a 25°C . Calcule a quantidade de energia na forma de calor que o corpo absorve até atingir o equilíbrio térmico com o ambiente sabendo que o calor latente de fusão para o gelo vale 80 cal/g e o calor específico da água, $1\text{ cal/g }^\circ\text{C}$.

Sendo Q_1 a energia absorvida pelo gelo na mudança de fase e Q_2 a energia absorvida pela água a 0°C ao ser aquecida até 25°C , temos:

$$Q_1 = L m = (80\text{ cal/g})(50\text{ g}) = 4.000\text{ cal}$$

e

$$Q_2 = mc\Delta t = (50\text{ g})(1\text{ cal/g }^\circ\text{C})(25^\circ\text{C}) = 1.250\text{ cal}$$

e para a energia total, $Q = Q_1 + Q_2 = 5.250\text{ cal}$.

II.2. Calor por Condução, Convecção e Radiação

A transferência de energia na forma de calor de um ponto a outro de um meio pode se dar por condução, convecção e radiação.

A condução é o processo de transferência de energia na forma de calor que ocorre através de um meio material, sob o efeito de diferenças de temperatura, sem transporte de matéria. O excesso de movimento (interno) dos constituintes microscópicos da região aquecida do meio se propaga à região não aquecida enquanto perdurar a diferença de temperatura entre elas.

Consideremos dois pontos A e B de um certo meio, com temperaturas T_A e T_B (com $T_A > T_B$) e separados pela distância infinitesimal $dx = x_B - x_A$. Como a quantidade de energia por unidade de área transversal ao fluxo, dQ/A , que flui durante o intervalo de tempo dt , é proporcional a diferença de temperatura $dT = T_A - T_B$ e inversamente proporcional a distância dx , podemos escrever:

$$\frac{dQ/A}{dt} = -k \frac{dT}{dx} \quad \text{ou} \quad \frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dx}$$

onde a constante de proporcionalidade positiva k , característica do meio, é a chamada condutividade térmica. O sinal negativo expressa o fato de que a energia flui sempre da região de maior temperatura para a de menor temperatura. Assim, se o gradiente de temperatura dT/dx for negativo, isto é, se a temperatura diminui numa certa direção, então, nesta direção, o fluxo de energia dQ/Adt é positivo.

Condutividades Térmicas

Material	k (kcal s ⁻¹ m ⁻¹ °C ⁻¹)
Cobre	9,2 × 10 ⁻²
Água	1,3 × 10 ⁻⁴
Vidro	2 × 10 ⁻⁴
Madeira	2 × 10 ⁻⁵
Flanela	2 × 10 ⁻⁵
Ar	5,7 × 10 ⁻⁶

Os metais são bons condutores de energia na forma de calor e os líquidos, maus condutores (embora possam transferi-la por convecção). Também são maus condutores o vidro, a madeira e a porcelana. Os melhores isolantes térmicos são os gases. Embora os tecidos das roupas e cobertores isolem termicamente, é o ar entre as camadas de tecido que impede o corpo de perder energia na forma de calor.

Para uma barra homogênea, por exemplo, de comprimento L e seção reta de área A, com uma das extremidades mantida a temperatura T₁ e a outra a temperatura T₂, com T₂ > T₁, e que não perde energia na forma de calor através de sua superfície lateral, quando se estabelece o regime estacionário, ou seja, quando dT/dx é constante (ou seja, a temperatura de qualquer ponto da barra não depende do tempo t, mas só de sua posição x), temos:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T_2 - T_1}{L} \quad \text{e} \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{kA}{L}(T_2 - T_1)$$

Esta expressão mostra que a corrente de energia, dQ/dt, é a mesma em qualquer ponto da barra. Esse resultado era de se esperar porque vale para regime estacionário, ou seja, não pode existir acúmulo ou perda de energia em qualquer ponto.

A convecção é o processo de transferência de energia na forma de calor através do movimento de matéria e ocorre tipicamente em fluidos. Se uma certa porção de um fluido é aquecida, sua densidade diminui e, com isso, eleva-se por efeito do campo gravitacional e é substituída por fluido mais frio da vizinhança. Assim, formam-se as correntes de convecção. Neste contexto pode-se compreender, por exemplo, a posição do congelador em um refrigerador doméstico, a posição de um aparelho de ar condicionado para maximizar sua eficiência em dada estação do ano e a direção da brisa do mar.

A radiação é o processo de transferência de energia por ondas eletromagnéticas. Assim, pode ocorrer também no vácuo. As radiações infravermelhas, em particular, são chamadas ondas de calor, embora todas as radiações do espectro eletromagnético transportem energia. Um meio material pode ser opaco para uma determinada radiação e transparente para outra. O vidro comum, por exemplo, é transparente à luz visível e opaco às radiações infravermelhas. Aqui pode-se compreender a necessidade de diferentes cores nas roupas de inverno e de verão e como funcionam as estufas, por exemplo.

II.3. Roteiro de Integração Teoria-Experimento

Para compreender que substâncias diferentes conduzem de modo diferente a energia na forma de calor e também, para compreender o aparecimento de correntes de convecção em um fluido, considere a seguinte seqüência de atividades.

Vamos começar com o calor por condução.

Consiga algumas varetas metálicas de seções retas iguais, mas de metais diferentes, e outras, dos mesmos metais que as primeiras, mas com seções retas diferentes.

Tome uma das varetas e, com parafina, prenda percevejos ao longo dela, com uma separação de cerca de 1 cm.

Prenda a vareta a um suporte por uma das extremidades e coloque a outra extremidade na chama de um bico de Bunsen por 5 minutos.

Observe e relate o que acontece à medida que o tempo vai passando.

Discuta o observado em termos dos fluxos de energia entre os vários corpos presentes na montagem experimental.

Anote o número de percevejos que se desprenderam da vareta no tempo considerado.

Discuta:

O que aconteceria se a vareta fosse substituída por outra, do mesmo material, mas de seção reta com área maior ou menor ?

E se a vareta fosse substituída por outra, de material diferente ?

Repita o procedimento com as outras varetas disponíveis e compare os resultados com o anterior.

Discuta:

Por que nem todos os percevejos das varetas se desprendem ?

A condução é o processo de transferência de energia na forma de calor que ocorre através de um meio material sob o efeito de diferenças de temperatura e sem o transporte de matéria. O excesso de movimento (interno) dos constituintes microscópicos da região de maior temperatura do meio material em questão se propaga à região de menor temperatura enquanto persistir alguma diferença de temperatura entre estas regiões.

Discuta:

Por que materiais diferentes apresentam condutividades diferentes ?

Por que temos diferentes sensações térmicas ao tocar em uma maçaneta e no corpo de madeira de uma porta, se ambos estão à mesma temperatura ?

Agora vamos considerar o calor por convecção.

Aqueça um becker com água diretamente na chama de uma vela. A chama da vela deve aquecer apenas uma pequena parte da região central do fundo do becker. Enquanto a água vai sendo aquecida, vá soltando serragem sobre a superfície livre da água.

Observe e relate o que acontece à medida que o líquido vai sendo aquecido.

Discuta:

Qual a causa do movimento de matéria observado no fluido ?

A convecção é o processo de transferência de energia na forma de calor através do movimento de matéria e ocorre tipicamente nos fluidos. Se uma certa porção do fluido é aquecida, sua densidade diminui pelo aumento do volume e, com isso, eleva-se em relação ao resto da massa de fluido porque o módulo do empuxo fica maior que o módulo do seu peso. Uma porção de fluido mais frio da vizinhança ocupa o espaço deixado e, sendo aquecido, também se eleva e assim sucedendo sucessivamente com outras porções de fluido, aparecendo na massa total do fluido as correntes de convecção.

Discuta:

O que aconteceria se uma tela de amianto fosse colocada entre a chama da

vela e o becker ?

Por que o congelador fica na parte de cima dos refrigeradores domésticos ?

Por que sopra a brisa do mar ?

III. TERMODINÂMICA

A Termodinâmica estuda o comportamento dos sistemas termodinâmicos nos processos de transformação da energia. Um sistema termodinâmico é descrito por (poucas) variáveis macroscópicas (pressão, volume, temperatura, etc.), que podem ser medidas facilmente e que estão relacionadas com os nossos sentidos.

III.1. Lei Zero e Temperatura

Um sistema está isolado quando contido por paredes adiabáticas, ou seja, quando não pode trocar energia na forma de calor com a vizinhança. É um fato experimental que um sistema isolado sempre tende a um estado de equilíbrio térmico, isto é, um estado para o qual as variáveis macroscópicas que o caracterizam não mudam com o tempo.

Quando dois sistemas estão separados por uma parede diatérmica, dizemos que estão em contato térmico. Colocando em contato térmico dois sistemas que, isoladamente, estavam em equilíbrio térmico, observam-se mudanças em suas variáveis macroscópicas até que alcancem novos valores que permanecem constantes com o tempo. Dizemos, então, que os dois sistemas estão em equilíbrio térmico um com o outro. O conceito de temperatura está associado ao seguinte fato experimental, conhecido como lei zero da Termodinâmica: dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro, estão em equilíbrio térmico entre si.

Assim, dois sistemas em equilíbrio térmico entre si estão à mesma temperatura. Para saber se dois sistemas têm a mesma temperatura não é necessário colocá-los em contato térmico entre si, bastando verificar se ambos estão em equilíbrio térmico com um terceiro corpo,

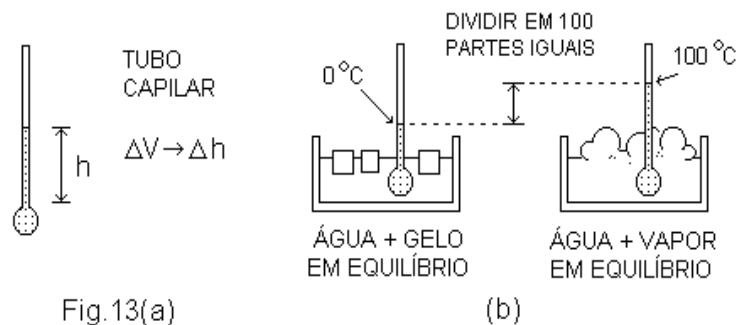


Fig.13(a)

(b)

chamado termômetro. Na prática, um termômetro pode ser construído da seguinte maneira. Escolhe-se uma substância termométrica. Por exemplo, o mercúrio. Escolhe-se, desta substância, uma propriedade que dependa da percepção fisiológica de temperatura. Por exemplo, o volume (Fig.13(a)). E então, define-se a escala de temperatura. A escala Celsius (Fig.13(b)), por exemplo, é definida por dois pontos fixos e uma lei linear. As leis físicas são expressas por equações matemáticas mais simples se a temperatura é dada na escala Kelvin: $T [K] = 273 + t [^{\circ}C]$.

Os valores atribuídos à temperatura de um sistema qualquer dependem do termômetro usado, mesmo que todos concordem nos pontos fixos que definem a escala usada. Existe, portanto, a necessidade de escolher um termômetro padrão, pelo menos para uso científico. O termômetro escolhido como padrão é o termômetro de gás a volume constante (Fig.14). Um gás enche um bulbo e um capilar ligado a um manômetro de tubo aberto com mercúrio (Hg). O bulbo é colocado em contato térmico com o sistema cuja temperatura se quer determinar. Um tubo flexível permite levantar ou abaixar um reservatório com mercúrio, fazendo com que o mercúrio no ramo esquerdo do manômetro coincida sempre com o zero da escala. Assim, o volume do gás pode ser mantido constante, apesar do aumento ou diminuição da sua temperatura. Neste termômetro, a propriedade termométrica é a pressão do gás. Medindo-se h , o desnível do mercúrio no manômetro, e conhecendo-se P_{ATM} , g e ρ_{Hg} , a pressão do gás no bulbo é determinada por:

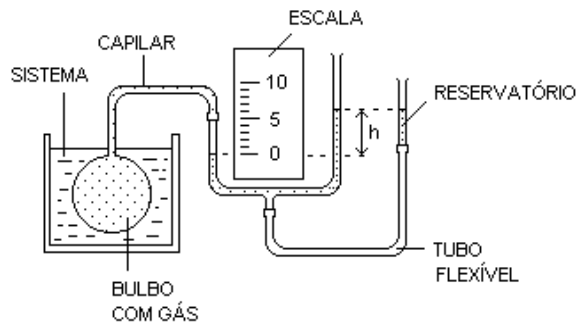


Fig.14

$$P = P_{ATM} + \rho_{Hg}gh$$

A temperatura do gás e, portanto, do sistema em questão, é definida em função de um ponto fixo, o ponto triplo da água, por:

$$T(P) = 273,16 \left(\frac{P}{P_{PT}} \right)_V K$$

onde P_{PT} é a pressão do gás quando em contato com a água no ponto triplo. O ponto triplo representa o estado em que coexistem, em equilíbrio, as fases de líquido, de sólido e de vapor da água. Para esse estado, $P = 4,58 \text{ mm-Hg}$ e $T = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$. Na prática, mede-se P_{PT} e P para quantidades cada vez menores de gás (ou seja, para $P_{PT} \rightarrow 0$) e a temperatura é tomada como o resultado desse processo de limite:

$$T = 273,16 \lim_{P_{PT} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{PT}} \right)_V K$$

A escala de temperatura assim definida depende apenas das propriedades gerais dos gases e não das propriedades de um gás particular. Como os gases reais se comportam como ideais no limite de baixas pressões, esta escala é chamada de escala termométrica de gás ideal. Então, o termômetro usada como padrão é o termômetro de gás a volume constante com a escala termométrica de gás ideal.

A escala escolhida desta maneira independe das propriedades de qualquer gás em particular, mas depende das propriedades dos gases ideais. A escala termométrica absoluta Kelvin independe das propriedades de qualquer substância. A escala Kelvin e a escala de gás ideal são idênticas no intervalo de temperatura em que o termômetro de gás pode ser usado.

III.2. Equação de Estado de Um Gás Ideal

O estado de um gás ideal fica definido pelas variáveis macroscópicas: pressão (P), volume (V) e temperatura Kelvin (T). As variáveis pressão e temperatura representam valores médios de grandezas microscópicas. A pressão está relacionada com o valor médio da transferência de quantidade de movimento das partículas às paredes do recipiente nas colisões e a temperatura está relacionada com a energia cinética média das partículas. A relação matemática entre estas variáveis é chamada equação de estado.

Gás ideal é aquele para o qual vale a equação de estado (de Clapeyron):

$$PV = nRT$$

para quaisquer valores de P e T. Aqui, n é o número de mols da substância em questão e R, a constante universal dos gases:

$$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,98 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Exemplo:

Um gás ideal tem um volume de 400 cm^3 a 15°C . Calcule a temperatura para a qual o gás passa a ter um volume de 500 cm^3 , se a pressão permanece constante.

Para o estado inicial, $PV_i = nRT_i$, e para o estado final, $PV_f = nRT_f$. Então:

$$\frac{V_i}{V_f} = \frac{T_i}{T_f} \quad \text{e daí} \quad T_f = \left(\frac{V_f}{V_i}\right) T_i = \left(\frac{500 \text{ cm}^3}{400 \text{ cm}^3}\right) (288 \text{ K}) = 360 \text{ K} \quad \text{ou} \quad 87^\circ\text{C}$$

A transformação mais geral que um gás ideal pode experimentar, sem variação na quantidade de substância, é aquela em que passa de um estado caracterizado por (P_1, V_1, T_1) para o estado caracterizado por (P_2, V_2, T_2) . Então:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Para uma transformação isovolumétrica (a volume constante)(Fig.15(a)):

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{ou} \quad P = k T \quad (k \text{ constante})$$

Assim, para uma dada massa de gás mantido o volume constante, a pressão é diretamente proporcional à temperatura absoluta (lei de Charles).

Para uma transformação isobárica (a pressão constante)(Fig.15(b)):

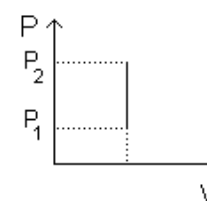
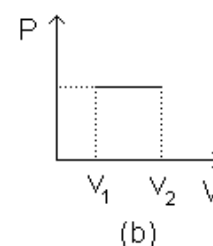
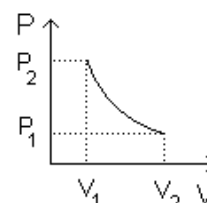


Fig.15(a)



(b)



(c)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{ou} \quad V = k T \quad (k \text{ constante})$$

Assim, para uma dada massa de gás mantida a pressão constante, o volume é diretamente proporcional à temperatura absoluta (lei de Gay-Lussac).

Para uma transformação isotérmica (a temperatura constante)(Fig.15(c)):

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{ou} \quad PV = k \quad (k \text{ constante})$$

Assim, para uma dada massa de gás mantida a temperatura constante, a pressão é inversamente proporcional ao volume ocupado (lei de Boyle-Mariotte).

III.3. Processos Reversíveis e Irreversíveis

Se o sistema em questão experimenta um processo espontâneo que o leva de um estado de equilíbrio a outro, os estados intermediários não são estados de equilíbrio. Se o processo é efetuado muito lentamente, isto é, se o sistema tem tempo de atingir o equilíbrio antes que uma nova perturbação aconteça, desenvolvendo-se em etapas infinitesimais, em qualquer instante o estado do sistema está muito próximo de um estado de equilíbrio, e o processo é chamado quase-estático. Assim, o processo quase-estático se aproxima muito de uma sucessão de estados de equilíbrio e podemos considerá-lo, realmente, como uma sucessão de tais estados. Se, além de ser quase-estático, o processo puder ser invertido por uma variação infinitesimal em qualquer propriedade do sistema, este processo também é reversível. Em outras palavras, o processo é reversível se pode ser invertido, com o sistema passando pelos mesmos estados (de equilíbrio) intermediários, na ordem inversa.

Como exemplo, consideremos um certo gás confinado a um cilindro com um pistão móvel sem atrito, ambos termicamente isolados. O gás pode ser comprimido quase-estaticamente colocando-se sobre o pistão, um a um e lentamente, grãos de areia. O processo é reversível porque pode ser invertido retirando-se um a um, lentamente e na ordem inversa de sua colocação, os grãos de areia. Caso exista atrito entre o cilindro e o pistão, este só pode ser colocado em movimento com um certo número mínimo de grãos de areia de uma só vez, já que o atrito o "prende" ao cilindro. Assim, o processo de compressão não pode ser quase-estático nem reversível. E caso o pistão já estivesse se deslocando lentamente, comprimindo o gás com a colocação lenta de grãos de areia, o seu movimento só poderia ser invertido com a retirada de um certo número mínimo de grãos de areia de uma só vez. O processo poderia ser quase-estático, mas não reversível.

O processo de transferência de energia na forma de calor de um corpo quente a um corpo frio é irreversível porque ocorre espontaneamente em um único sentido. Também é irreversível qualquer processo que converta energia mecânica em energia interna. Por exemplo, quando dois objetos em contato são movidos um em relação ao outro, por efeito do atrito, e a energia mecânica se transforma em energia interna (os corpos se aquecem), o processo inverso, isto é, a transformação do excesso de energia interna novamente em energia mecânica, não pode ser realizado com a vizinhança voltando, também, ao seu estado original.

Como qualquer estado de equilíbrio termodinâmico de um fluido homogêneo, por exemplo, fica definido por duas variáveis, podemos representá-lo por um ponto no plano P-V, e uma transformação reversível, por uma curva nesse plano, já que, então, o sistema passa por uma sucessão de estados de equilíbrio.

III.4. Trabalho de Expansão

Consideremos um certo sistema cujo volume passa de V para $V + dV$ sob o efeito de uma pressão externa P_{EXT} (Fig.16). A força externa que atua sobre um elemento de superfície da fronteira do sistema de área $d\vec{A}$ é:

$$d\vec{F}_{EXT} = -P_{EXT}d\vec{A}$$

e se esse elemento de superfície sofre um deslocamento $d\vec{s}$, o trabalho desta força externa sobre ele é:

$$dW_{EXT}^E = d\vec{F}_{EXT} \cdot d\vec{s} = -P_{EXT}d\vec{A} \cdot d\vec{s}$$

Quando todos os elementos de superfície são incluídos, o trabalho das forças externas (da vizinhança) sobre o sistema é dado pela integral de dW_{EXT}^E sobre toda a superfície de área A :

$$dW_{EXT} = \int_A dW_{EXT}^E = -P_{EXT} \left[\int_A d\vec{A} \right] \cdot d\vec{s} = -P_{EXT}Ad\vec{s}$$

ou

$$dW_{EXT} = -P_{EXT}dV$$

Esta expressão dá o trabalho da vizinhança sobre o sistema quando o volume do sistema sofre uma variação infinitesimal dV . Observe que o trabalho da vizinhança sobre o sistema pode ser positivo (quando $dV < 0$, ou seja, quando o sistema se contrai) ou negativo (quando $dV > 0$, ou seja, quando o sistema se expande).

O trabalho da vizinhança sobre o sistema quando este sofre uma variação finita de volume de V_1 para V_2 é dado por:

$$W_{EXT} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{EXT} dV$$

Pela terceira lei de Newton, as forças externas que atuam sobre o sistema são iguais em módulo e direção, mas de sentido contrário, às forças do sistema sobre a vizinhança, e podemos escrever, para o trabalho do sistema sobre a vizinhança, quando o volume do sistema sofre uma variação infinitesimal dV :

$$dW = -dW_{EXT} = P_{EXT}dV$$

Agora, caso o processo de variação de volume do sistema seja reversível, tem sentido falar na pressão P do sistema, com $P = P_{EXT}$. Então:

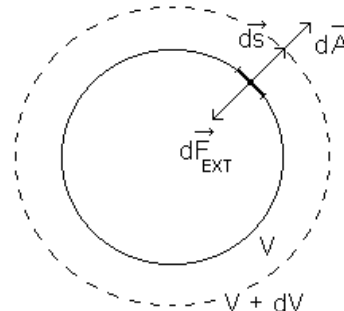


Fig.16

$$dW = P dV$$

Esta expressão dá o trabalho do sistema sobre a vizinhança quando o volume do sistema sofre uma variação infinitesimal reversível dV . Para uma transformação reversível finita no volume do sistema de V_1 para V_2 :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

A relação $P = P(V)$, entre a pressão e o volume (equação de estado), de um sistema que se transforma reversivelmente, pode ser representada por uma curva no plano P-V (Fig.17). A área entre a curva e o eixo OV, de V_1 até V_2 , representa o trabalho do sistema contra a vizinhança. A partir da interpretação geométrica para o trabalho podemos ver claramente que o mesmo depende do processo que liga os estados inicial e final, já que então a área correspondente deve ser diferente.

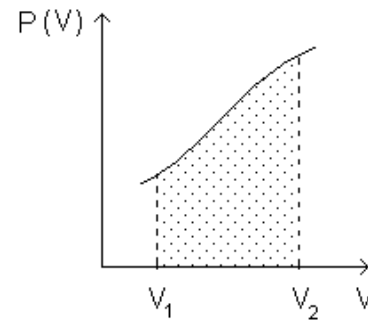


Fig.17

Observe que:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{EXT} dV$$

é a expressão geral para o trabalho do sistema sobre a vizinhança quando o volume do sistema sofre uma variação finita de V_1 para V_2 . Se o processo em questão é reversível, a pressão do gás é sempre igual à pressão externa ($P = P_{EXT}$), e daí:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

A vantagem desta expressão é que se pode realizar a integral do lado direito desde que se conheça a equação de estado do sistema em questão.

Para um processo de expansão isobárico reversível:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P (V_2 - V_1)$$

e caso o sistema seja um gás ideal:

$$W = PV_2 - PV_1 = nR (T_2 - T_1)$$

Para um processo de expansão isotérmico reversível de um gás ideal:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

III.5. Primeira Lei

A energia interna (U) do sistema é a soma de todas as energias (cinética, potencial, etc.) de todas as partículas que o constituem e, como tal, é uma

propriedade do sistema, ou seja, ΔU só depende dos estados inicial e final da transformação considerada.

No caso em que a energia interna do sistema pode variar por troca de energia com a vizinhança na forma de trabalho (W) e calor (Q) temos:

$$\Delta U = Q - W$$

onde W representa o trabalho do sistema sobre a vizinhança e Q , a quantidade de energia na forma de calor que flui da vizinhança para o sistema. Este resultado, conhecido como primeira lei da Termodinâmica, expressa o princípio de conservação da energia neste contexto, reconhecendo o calor como um processo de troca de energia.

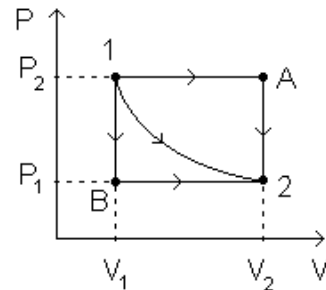


Fig.18

Embora ΔU só dependa dos estados inicial e final, W e Q dependem, também, do processo que leva o sistema do estado inicial ao estado final. Um certo gás, por exemplo, pode ser levado do estado 1 para o estado 2 (Fig.18) pelo processo $1 \rightarrow A \rightarrow 2$, com o trabalho realizado pelo sistema sendo dado pela área sob a isóbara $1 \rightarrow A$, pelo processo $1 \rightarrow B \rightarrow 2$, com o trabalho realizado sendo dado pela área sob a isóbara $B \rightarrow 2$, e pelo processo isotérmico $1 \rightarrow 2$, com o trabalho realizado sendo dado pela área sob a curva correspondente. Por outro lado, se energia na forma de calor é adicionada ao sistema à pressão constante, por exemplo, parte permanece no sistema como energia interna (aumentando a sua temperatura) e parte reaparece como trabalho de expansão e se energia na forma de calor é adicionada ao sistema a volume constante, toda ela fica no sistema como energia interna porque não há realização de trabalho.

Exemplo:

Uma grama de água ferve a 1 atm, vaporizando-se. Calcule ΔU para este processo, sabendo que o calor latente de vaporização da água vale 540 cal/g.

Considerando o vapor d'água como gás ideal, o volume do vapor é:

$$V_2 = \frac{nRT}{P} = \left(\frac{1 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \right) (0,082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \frac{(373 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \approx 1,7 \text{ l}$$

Como o volume do líquido, $V_1 = 0,001 \text{ l}$, é muito menor que o volume do vapor:

$$W = P\Delta V \approx PV_2 = (10^5 \text{ N m}^{-2})(1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \approx 172 \text{ J}$$

e

$$Q = mL = (1 \text{ g})(540 \text{ cal g}^{-1})(4,2 \text{ J cal}^{-1}) = 2.268 \text{ J}$$

de modo que a variação da energia interna fica $\Delta U = 2.268 \text{ J} - 172 \text{ J} = 2.096 \text{ J}$.

Quando um sistema passa do estado inicial ao estado final sem variação de volume, o trabalho realizado é nulo e a variação da energia interna do sistema fica:

$$\Delta U = Q_V = n \int_{T_i}^{T_f} \bar{C}_V(T) dT$$

onde \bar{C}_V é a capacidade térmica molar a volume constante. No caso em que \bar{C}_V é constante entre T_1 e T_F , temos:

$$\Delta U = n \bar{C}_V \Delta T$$

A energia interna de um gás ideal é função apenas da temperatura absoluta. Esta propriedade dos gases ideais é observada na experiência de expansão livre (Fig.19). Dois recipientes A e B são conectados com uma válvula fechada. Em A existe um gás (real) a pressão P e em B, vácuo, e ambos estão em um banho térmico (água à temperatura T) em equilíbrio. Ao abrir-se a válvula, o gás de A se expande contra uma pressão externa (de B) zero (expansão livre) sendo, portanto, nulo o trabalho realizado pelo gás na expansão. Por outro lado, medindo-se a temperatura final de equilíbrio, verifica-se que a temperatura sofre uma pequena variação. Mas, tomando quantidades cada vez menores do gás inicialmente no recipiente A, esta variação de temperatura fica cada vez menor. No limite de pressões muito baixas, os gases reais se comportam como gases ideais e podemos considerar que, para gases ideais o processo de expansão livre é isotérmico. Assim, não há fluxo de energia na forma de calor entre o sistema (gás ideal) e a vizinhança. Desta maneira, sendo $W = 0$ e $Q = 0$, temos $\Delta U = 0$. Mas, $\Delta V \neq 0$, de modo que se pode concluir que a energia interna do gás ideal na expansão livre não depende do volume. Agora, como as variáveis P, V e T estão relacionadas pela equação de estado $PV = nRT$, apenas duas delas são independentes. Considerando, portanto, a energia interna do gás ideal como função da temperatura e do volume, como acabamos de argumentar que esta energia não depende do volume, resta apenas a dependência com a temperatura. Desta propriedade dos gases ideais segue-se que as expressões:

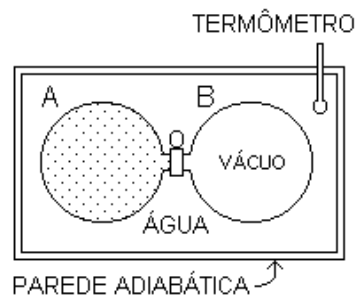


Fig. 19

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_F} \bar{C}_V(T) dT \quad \text{e} \quad \Delta U = n \bar{C}_V \Delta T$$

esta última no caso em que \bar{C}_V é constante entre T_1 e T_F , são válidas para gases ideais qualquer que seja o processo considerado, quer seja a volume constante, pressão constante ou qualquer outro.

Exemplo:

Calcule a variação da energia interna para 3 mol de gás ideal, para o qual $\bar{C}_V = 2 + 0,01T$ (em $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), na transformação do estado (27°C , 1 atm) para o estado (327°C , 17 atm).

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_F} \bar{C}_V(T) dT = 3 \int_{300}^{600} (2 + 0,01T) dT = 6 \left[T \right]_{300}^{600} + 0,03 \left[\frac{1}{2} T^2 \right]_{300}^{600} = 5.850 \text{ cal}$$

Observe que a variação de pressão não conta para nada já que a energia interna do gás ideal só depende da temperatura.

III.6. Transformação Adiabática de um Gás Ideal

Uma transformação em que não há troca de energia na forma de calor entre o sistema e a vizinhança é chamada transformação adiabática. Portanto:

$$W = -\Delta U = -(U_F - U_I)$$

Se o sistema se expande adiabaticamente, realiza trabalho às custas de sua energia interna e a temperatura diminui. Se o sistema é comprimido adiabaticamente, o trabalho realizado pelo agente externo aumenta a energia interna e, com isso, aumenta a temperatura do sistema.

Enquanto que para um processo isotérmico de um gás ideal vale a lei de Boyle-Mariotte, $PV = k$, onde k é uma constante, para um processo adiabático vale a lei de Poisson, $PV^\gamma = k$, onde k é constante e $\gamma = \bar{C}_P / \bar{C}_V$. Para demonstrar esta última expressão, consideremos uma transformação infinitesimal qualquer de um gás ideal. Então:

$$dU = n\bar{C}_V dT$$

e se a transformação infinitesimal for reversível:

$$dW = PdV = nRT \frac{dV}{V}$$

de modo que, para uma transformação infinitesimal adiabática reversível de um gás ideal, para a qual $dU = -dW$, temos:

$$n\bar{C}_V dT = -nRT \frac{dV}{V} \quad \text{ou} \quad \frac{dT}{T} = -\frac{R}{\bar{C}_V} \frac{dV}{V}$$

Como, para gases ideais, $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$, e com a definição $\gamma = \bar{C}_P / \bar{C}_V$, podemos escrever $R / \bar{C}_V = \gamma - 1$ e então:

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

Agora, para uma transformação finita entre os estados (V_1, T_1) e (V_2, T_2) , a integração desta expressão resulta:

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -(\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{ou} \quad TV^{\gamma-1} = k \quad (k \text{ constante})$$

Por outro lado, como $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$, a expressão acima fica:

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \quad \text{ou} \quad PV^\gamma = k \quad (k \text{ constante})$$

Exemplo 1:

Um certo gás ideal se encontra a 10 atm num volume de 2 litros. Calcule a nova pressão do gás se ele se expande isotermicamente até um volume de 4 litros.

Da expressão $PV = k$ vem:

$$P_F = \frac{P_1 V_1}{V_F} = \frac{(10 \text{ atm})(2 \text{ l})}{(4 \text{ l})} = 5 \text{ atm}$$

Calcule a nova pressão do gás se ele se expande adiabaticamente até o volume de 4 litros. Considere $\gamma = 1,4$ para este gás.

De $PV^\gamma = k$ vem:

$$P_F = P_1 \left(\frac{V_1}{V_F} \right)^\gamma = (10 \text{ atm}) \left(\frac{2 \text{ l}}{4 \text{ l}} \right)^{1,4} = 3,8 \text{ atm}$$

No plano P-V, a adiabática cai mais rapidamente que a isoterma (Fig.20) porque o expoente γ é sempre maior que a unidade.

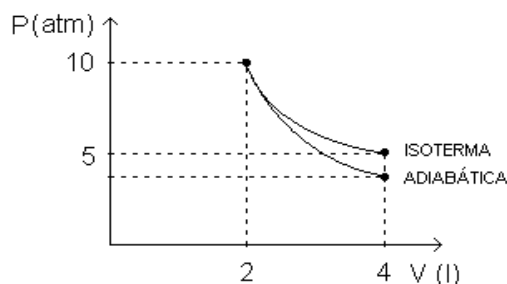


Fig. 20

Exemplo 2:

Um mol de gás ideal, para o qual $\bar{C}_V = 5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a 25°C e 10 atm, expande-se adiabática e reversivelmente até 1 atm. Calcule ΔU e W para o processo.

O volume inicial é:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{(1 \text{ mol})(0,082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{10 \text{ atm}} = 2,44 \text{ l}$$

e como o processo é reversível, para calcular o volume final podemos usar a expressão $PV^\gamma = k$ ou $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ com $\gamma = \bar{C}_P / \bar{C}_V = 7/5 = 1,4$:

$$V_2^{1,4} = \frac{P_1}{P_2} V_1^{1,4} \quad \text{ou} \quad V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{1,4}} V_1 = \left(\frac{10 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)^{\frac{1}{1,4}} (2,44 \text{ l}) = 12,64 \text{ l}$$

e

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{(1 \text{ atm})(12,64 \text{ l})}{(1 \text{ mol})(0,082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} = 154 \text{ K}$$

Agora, com a fórmula $\Delta U = n \bar{C}_V \Delta T$ temos:

$$\Delta U = (1 \text{ mol})(5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(154 \text{ K} - 298 \text{ K}) = -720 \text{ cal}$$

e

$$W = -\Delta U = 720 \text{ cal}$$

Exemplo 3:

Considere o mesmo exemplo acima, só que numa expansão adiabática irreversível, com a pressão do gás caindo instantaneamente de 10 atm para 1 atm.

O volume inicial do gás continua sendo $V_1 = 2,44$ l, mas o volume final não pode mais ser calculado com a expressão $PV^\gamma = k$ porque ela só vale para processos reversíveis. Contudo, temos $\Delta U = -W$, ou seja:

$$n\bar{C}_V(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) \quad \text{ou} \quad n\bar{C}_V(T_2 - T_1) = -nR [T_2 - (P_2/P_1)T_1]$$

usando a equação de estado. A temperatura final fica:

$$T_2 = \left[\frac{\bar{C}_V + R(P_2/P_1)}{\bar{C}_V + R} \right] T_1$$

ou:

$$T_2 = \left[\frac{(5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + (2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(1/10)}{5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \right] (298 \text{ K}) = 221 \text{ K}$$

e

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{(1 \text{ mol})(0,082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(221 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 18,12 \text{ l}$$

Assim:

$$\Delta U = n\bar{C}_V\Delta T = (1 \text{ mol})(5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(221 \text{ K} - 298 \text{ K}) = -385 \text{ cal}$$

e

$$W = 385 \text{ cal}$$

Compare os resultados desse exemplo com os resultados do exemplo anterior. Observe que o trabalho é maior para o processo reversível.

III.7. Ciclo de Carnot

O ciclo de Carnot (Fig.21)⁵ é o ciclo reversível constituído por dois processos isotérmicos ($A \rightarrow B$ e $C \rightarrow D$) e dois processos adiabáticos ($B \rightarrow C$ e $D \rightarrow A$).

$A \rightarrow B$: Expansão isotérmica (T_2 constante). O sistema recebe a quantidade de energia Q_2 na forma de calor e realiza trabalho W_{AB} contra a vizinhança.

$B \rightarrow C$: Expansão adiabática ($T_2 \rightarrow T_1$). O sistema não troca energia na forma de calor, mas realiza trabalho W_{BC} contra a vizinhança.

$C \rightarrow D$: Compressão isotérmica (T_1 constante). O sistema perde a quantidade de energia Q_1 na forma de calor e recebe trabalho W_{CD} da vizinhança.

$D \rightarrow A$: Compressão adiabática ($T_1 \rightarrow T_2$). O sistema não troca energia na forma de calor, mas recebe trabalho W_{DA} da vizinhança.

⁵ A figura representa um ciclo de Carnot com um gás ideal por questões didáticas. Qualquer substância pode ser levada a executar um ciclo de Carnot.

É comum dizer-se que o sistema submetido ao ciclo de Carnot absorve a quantidade de energia Q_2 de uma fonte quente (reservatório térmico à temperatura T_2) e perde a quantidade de energia Q_1 para uma fonte fria (reservatório térmico à temperatura T_1). Para o ciclo completo $\Delta U = 0$, ou seja, $W = Q = Q_2 + Q_1$. Como $Q_1 < 0$, já que representa energia que sai do sistema na forma de calor, é costume explicitar o sinal de Q_1 fazendo-se $Q_1 \rightarrow -Q_1$, com o novo Q_1 positivo. Assim, escrevemos:

$$W = Q_2 - Q_1$$

Aqui, W é o trabalho total realizado pelo sistema contra a vizinhança:

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

Em particular, se a substância de trabalho no ciclo for um gás ideal:

$$W_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W_{BC} = -(U_C - U_B) = n\bar{C}_V(T_2 - T_1)$$

$$W_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

e

$$W_{DA} = -(U_A - U_D) = n\bar{C}_V(T_1 - T_2) = -W_{BC}$$

Como $W_{BC} + W_{DA} = 0$, o trabalho total do sistema contra a vizinhança fica:

$$W = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Mas, para uma transformação adiabática reversível, $TV^{\gamma-1} = k$, de modo que, para as transformações $B \rightarrow C$ e $D \rightarrow A$, podemos escrever:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} \quad \text{e} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1}$$

e daí:

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B} \quad \text{ou} \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Assim, a expressão do trabalho fica:

$$W = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_1 \ln \frac{V_A}{V_B} = nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

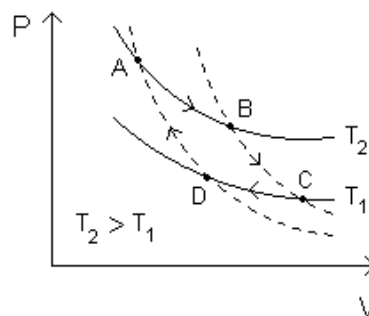


Fig.21

Ainda, como $\Delta U = 0$ para um processo isotérmico de um gás ideal, para os processos $A \rightarrow B$ e $C \rightarrow D$ temos, respectivamente: $Q_2 = W_{AB}$ e $Q_1 = W_{CD}$. Então:

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{e} \quad Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} = -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Destas duas expressões temos $Q_2/Q_1 = -T_2/T_1$. Explicitando novamente o sinal de Q_1 , podemos escrever:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

III.8. Escala Kelvin

A escala Kelvin é definida em termos do ciclo de Carnot. O procedimento para se estabelecer a temperatura Kelvin de um corpo qualquer é o seguinte.

1. Escolhe-se um certo estado particular de um sistema de referência, para o qual se arbitra uma temperatura T_0 . Em geral, toma-se o estado triplo da água, para o qual se arbitra a temperatura $T_0 \equiv 273,16 \text{ K}$.

2. Estabelece-se, entre o sistema de referência e o corpo em questão, cuja temperatura T se quer estabelecer, um ciclo de Carnot.

3. Mede-se as quantidades de energia Q_1 e Q_2 que os corpos respectivos ganham ou perdem na forma de calor, e define-se T pela relação:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{ou} \quad T = \frac{Q_2}{Q_1} T_0$$

Como não se impõe qualquer substância particular de operação no ciclo de Carnot mencionado, a escala de temperatura assim definida não depende de qualquer propriedade de qualquer substância particular. Por outro lado, medidas de temperatura se reduzem a medidas calorimétricas. Ainda, lembrando que para o ciclo de Carnot tendo um gás ideal como substância de operação, vale a relação $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$, que é a mesma usada para definir a escala Kelvin, fica evidente que a escala termométrica de gás ideal, definida pelo termômetro de gás a volume constante, é idêntica à escala Kelvin.

III.9. Entropia

Para introduzir a função de estado chamada entropia, consideremos o seguinte. Já vimos que, para o ciclo de Carnot (não explicitando o sinal de Q_1):

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_1}{Q_2} \quad \text{ou} \quad \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Um ciclo reversível C qualquer pode ser pensado como composto de N ciclos de Carnot,

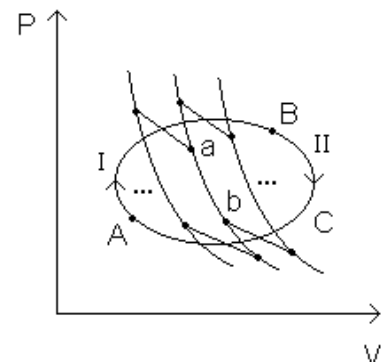


Fig.22

todos percorridos no mesmo sentido (Fig.22). As porções adiabáticas de ciclos adjacentes que coincidem, como ab, por exemplo, são percorridas duas vezes, em sentidos contrários, e se cancelam. As porções isotérmicas e as adiabáticas não canceladas constituem um ciclo, que chamaremos de Z, e que aparece como uma linha em ziguezague no plano P-V. Então, para este ciclo Z:

$$\sum_{i=1}^{2N} \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Se o número N de ciclos de Carnot aumenta, existe um cancelamento mais completo das porções adiabáticas. Para $N \rightarrow \infty$, o ciclo Z se confunde com o ciclo original C, as quantidades de energia trocadas entre o sistema e a vizinhança se tornam infinitesimais ($Q_i \rightarrow dQ$) e a soma da expressão anterior se transforma em uma integral sobre todo o ciclo C:

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = 0$$

Por outro lado, dois estados quaisquer A e B sobre o ciclo C definem os processos AB (processo I) e BA (processo II). Daí, a integral acima pode ser escrita:

$$\int_{A(I)}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B(II)}^A \frac{dQ}{T} = 0$$

e levando em conta que o ciclo C é reversível, ou seja, que o processo BA pode ser percorrido em sentido contrário, temos:

$$\int_{B(II)}^A \frac{dQ}{T} = - \int_{A(II)}^B \frac{dQ}{T}$$

e a expressão anterior fica:

$$\int_{A(I)}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A(II)}^B \frac{dQ}{T}$$

Este resultado mostra que existe uma função de estado, que chamamos de entropia e representamos por S, tal que, para um processo reversível qualquer entre os estados A e B:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Exemplo:

Certa quantidade de gás ideal ocupa um volume de 1 litro a 10 atm e 25 °C. Calcule a variação de entropia do gás ao se expandir até o estado de 1 atm e 25 °C.

$$n = \frac{P_i V_i}{RT} = \frac{(10 \text{ atm})(1 \text{ l})}{(0,082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} = 0,41 \text{ mol}$$

e

$$V_f = \frac{nRT}{P_f} = \frac{(0,41 \text{ mol})(0,082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 10 \text{ l}$$

Não foi mencionado no enunciado se o processo é reversível ou irreversível. Mas como ΔS só depende dos estados inicial e final e não do processo, para calcular ΔS podemos imaginar qualquer processo reversível entre os estados inicial e final. Assim, supondo um processo isotérmico reversível:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T}$$

Por outro lado, $\Delta U = 0$ para um processo isotérmico de um gás ideal, ou seja:

$$Q = W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = (0,41 \text{ mol})(2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})(\ln 10) = 561,3 \text{ cal}$$

e

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{561,3 \text{ cal}}{298 \text{ K}} \approx 1,9 \text{ cal K}^{-1}$$

Caso o processo fosse irreversível, com o gás se expandindo desde o início contra uma pressão constante de 1 atm, por exemplo, teríamos $\Delta S = 1,9 \text{ cal K}^{-1}$, já que ΔS não depende do processo, mas:

$$Q = W = P\Delta V = (1 \text{ atm})(10 \text{ l} - 1 \text{ l}) = (9 \text{ atm l})(24,2 \text{ cal atm}^{-1} \text{ l}^{-1}) \approx 217,8 \text{ cal}$$

e

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{217,8 \text{ cal}}{298 \text{ K}} \approx 0,7 \text{ cal K}^{-1}$$

Neste processo irreversível, a entropia do gás ideal sofre uma variação $\Delta S = 1,9 \text{ cal K}^{-1}$. Este número pode ser pensado como a soma de dois termos: $\Delta S' = 0,7 \text{ cal K}^{-1}$, o aumento de entropia do gás ideal devido à interação (troca de energia) com a vizinhança, e $\sigma \approx 1,2 \text{ cal K}^{-1}$, a entropia gerada no interior do gás ideal pela irreversibilidade do processo. A vizinhança, que perdeu energia para o gás, sofre uma variação de entropia $\Delta S_{\text{viz}} = -\Delta S' = -0,7 \text{ cal K}^{-1}$. Desse modo, a variação da entropia do universo (sistema + vizinhança) não é zero, mas sim $\sigma \approx 1,2 \text{ cal K}^{-1}$. A entropia do universo aumenta quando ocorrem processos irreversíveis.

Este exemplo mostra que, para um processo irreversível $A \rightarrow B$, devemos ter:

$$\Delta S > \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Os processos naturais são espontâneos (não quase-estáticos) e, portanto, irreversíveis. Os processos naturais ocorrem sempre com aumento de entropia.

A expansão livre de um gás é um bom exemplo de processo irreversível. A temperatura do gás não muda e, portanto, também não muda a sua energia interna.

Isto é, depois da expansão o gás tem a mesma energia que tinha antes. Contudo, para levar o gás de volta ao seu estado inicial, deve-se realizar trabalho sobre ele. Dizemos, então, que o gás sofre certa degradação termodinâmica. Esta expressão significa que o gás perde parte de sua capacidade de realizar trabalho. Outro exemplo de degradação termodinâmica é o caso de um corpo que é colocado em contato com outro, a temperaturas menor, de modo que ambos atinjam o equilíbrio térmico. Aqui, não existe perda de energia pelo sistema constituído pelos dois corpos. Mas, antes de os corpos serem postos em contato, ambos poderiam ter sido aproveitados para produzir trabalho servindo como fontes térmicas de uma máquina térmica apropriada. Após o contato, os corpos não podem mais ser aproveitados desta maneira porque não existe mais diferença de temperatura entre eles. De fato, em todos os processos irreversíveis existe, em maior ou menor grau, certa degradação termodinâmica. Como esta degradação corresponde a um desperdício de energia que, de outro modo, poderia ter sido utilizada, é comum referir-se a ela como uma degradação de energia. A entropia é a grandeza física que dá uma medida desta degradação termodinâmica.

III.10. Segunda Lei

A primeira lei da Termodinâmica é uma generalização do princípio de conservação da energia, incorporando no balanço energético a quantidade de energia trocada entre o sistema e a vizinhança na forma de calor. Esta lei não contém restrições quanto à direção do fluxo de energia entre dois sistemas. Por exemplo, esta lei permite tanto a passagem de energia na forma de calor de um corpo de temperatura maior a outro de temperatura menor quanto no sentido inverso. Na natureza observa-se que é possível a passagem espontânea de energia na forma de calor apenas de um corpo de temperatura maior a outro de temperatura menor. A segunda lei da Termodinâmica dá conta desta falta de correspondência.

A segunda lei da Termodinâmica pode ser enunciada (enunciado de Kelvin) dizendo: é impossível realizar um processo cujo único efeito seja a produção de trabalho às custas da energia na forma de calor retirada de uma única fonte térmica.

Note que a expressão único efeito significa que o processo deve ser cíclico. O fato de o processo ter que ser cíclico é importante. Pode-se perfeitamente imaginar um processo não cíclico através do qual a energia retirada de uma única fonte na forma de calor seja inteiramente transformada em trabalho. Por exemplo, se um gás com comportamento ideal se expande isotermicamente em contato com um reservatório térmico, absorvendo uma quantidade de energia na forma de calor e realizando um trabalho contra a vizinhança, como $\Delta U = 0$, a quantidade de energia absorvida como calor é igual à energia perdida como trabalho.

Por outro lado, nenhuma lei natural impede que num processo cíclico energia na forma de trabalho seja convertida completamente em energia na forma de calor como, por exemplo, ao se forçar o movimento relativo de duas superfícies uma em relação à outra, quando existe atrito entre elas.

A segunda lei da Termodinâmica pode, também, ser enunciada da seguinte maneira (enunciado de Clausius): é impossível realizar um processo cujo único efeito seja a transferência de energia na forma de calor de uma fonte para outra a temperatura maior.

Novamente, a expressão único efeito significa que o processo deve ser cíclico. Se o sistema não volta ao estado inicial, a transferência é perfeitamente possível. Por exemplo, um gás pode ser expandido isotermicamente em contato diatérmico com um reservatório à temperatura T_1 , absorvendo energia na forma de calor, comprimido adiabaticamente até que sua temperatura aumente para T_2 e, finalmente, comprimido

isotermicamente em contato diatérmico com um reservatório à temperatura T_2 , perdendo energia na forma de calor. Nada impede que o trabalho total seja nulo. Mas energia foi transferida na forma de calor de um reservatório a outro, de maior temperatura.

III.11. Máquinas Térmicas

Para que um dado sistema realize trabalho às custas da energia retirada na forma de calor de certa fonte térmica por um processo cíclico são necessárias duas fontes térmicas com temperaturas diferentes. Os dispositivos que realizam tal atividade por processos cíclicos são chamados de máquinas térmicas. Uma máquina térmica retira certa quantidade de energia na forma de calor (Q_2) da fonte quente e transfere uma parcela desta energia (Q_1) para a fonte fria (Fig.23(a)). Em um ciclo completo, o sistema retorna ao estado inicial: $\Delta U = 0$. Então, o trabalho realizado em cada ciclo fica sendo $W = Q_2 - Q_1$ (onde, novamente, explicitamos o sinal de Q_1).

O rendimento mede a eficiência com que uma máquina térmica converte o fluxo de energia na forma de calor em fluxo de energia na forma de trabalho. O rendimento é definido como a razão entre o trabalho realizado no ciclo e a quantidade de energia retirada da fonte quente na forma de calor:

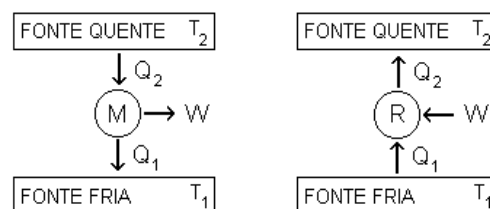


Fig.23(a)

(b)

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_2} \quad \text{ou então} \quad \eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Pelo enunciado de Kelvin, $Q_1 \neq 0$ sempre, e daí, $\eta < 1$. A segunda lei da termodinâmica garante, portanto, que é impossível construir uma máquina térmica que transforme integralmente a energia retirada de uma fonte térmica na forma de calor em trabalho por um processo cíclico.

Refrigeradores são dispositivos que retiram energia na forma de calor de uma fonte fria e a transferem para uma fonte quente (Fig.23(b)). Nesta transferência, é indispensável fornecer trabalho para realizar o ciclo. Sendo Q_1 a energia retirada como calor da fonte fria e W , o trabalho realizado sobre o sistema, a energia transferida como calor para a fonte quente é $Q_2 = W + Q_1$.

Para um refrigerador, define-se a eficiência ε pela relação:

$$\varepsilon \equiv \frac{Q_1}{W} \quad \text{ou então} \quad \varepsilon = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$$

Pelo enunciado de Clausius, $W \neq 0$ sempre. Assim, pela segunda lei da termodinâmica, é impossível a um refrigerador, operando em ciclos, transferir energia na forma de calor de uma fonte fria para uma fonte quente sem receber trabalho.

O problema que persiste, agora, é descobrir qual o máximo rendimento que se pode obter com uma máquina térmica que funcione entre duas fontes dadas. A resposta está no teorema de Carnot:

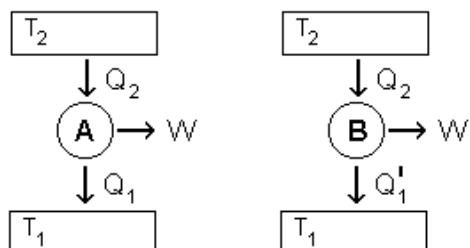


Fig.24

todas as máquinas térmicas que funcionam reversivelmente entre as mesmas temperaturas das fontes fria e quente possuem o mesmo rendimento.

Para demonstrar o teorema, consideremos duas máquinas reversíveis A e B, com rendimentos η e η' , respectivamente (Fig.24).

Suponhamos que $\eta' > \eta$. Então $W' > W$ e $Q_1' < Q_1$ já que:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad \text{e} \quad \eta' = \frac{W'}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1'}{Q_2}$$

Como as máquinas são reversíveis, podemos acoplar uma a outra mas com a máquina A operando como refrigerador. O resultado efetivo, então, é o seguinte: a fonte quente fica inalterada, a fonte fria perde a quantidade $(Q_1 - Q_1')$ de energia na forma de calor e é produzido um trabalho $(W' - W)$. Portanto, existe como único efeito a produção de trabalho às custas da energia retirada na forma de calor de uma única fonte térmica. Como isto viola a segunda lei da Termodinâmica (enunciado de Kelvin), a condição $\eta' > \eta$ é falsa.

Suponhamos, agora, que $\eta' < \eta$.

O mesmo argumento pode ser repetido, apenas trocando entre si os papéis desempenhados pelas duas máquinas. Assim, a máquina B opera agora como refrigerador. E chegamos a conclusão de que a condição que $\eta' < \eta$ é falsa.

Como η' não pode ser maior nem menor do que η , a única possibilidade que resta é $\eta = \eta'$. Isto demonstra o teorema de Carnot.

Uma conseqüência imediata deste teorema é o seguinte: uma máquina térmica irreversível sempre tem um rendimento menor do que uma máquina reversível que opere entre as mesmas temperaturas. Para demonstrar este fato, suponhamos que a máquina B seja irreversível. Na primeira parte da demonstração acima, mostramos que a condição $\eta' > \eta$ é falsa. Mas, agora, a condição $\eta' < \eta$ não é falsa. Como temos $W' < W$ e $Q_1' > Q_1$, ao acoplar as duas máquinas como antes, o resultado efetivo é o seguinte: a fonte quente permanece inalterada, a fonte fria recebe a quantidade $(Q_1' - Q_1)$ de energia na forma de calor e existe o consumo de uma quantidade $(W - W')$ de energia na forma de trabalho. Ou seja, existe a transformação, perfeitamente possível, de um fluxo de energia na forma de trabalho em um fluxo de energia na forma de calor.

Assim, para que se obtenha o máximo rendimento, os processos envolvidos devem ser reversíveis.

Um argumento interessante para mostrar que o trabalho é máximo (e daí, também o rendimento) quando o processo em questão é reversível é o seguinte. Consideremos um gás dentro de um cilindro fechado por um pistão móvel e sem atrito, sobre o qual repousa um corpo A, de massa m . O gás está isolado termicamente e em equilíbrio. Para descobrir que processo (adiabático) permite ao gás realizar o máximo de trabalho contra a vizinhança, como primeira tentativa, deslocamos o corpo A horizontalmente (Fig.25(a)). Com isso, o pistão dispara para

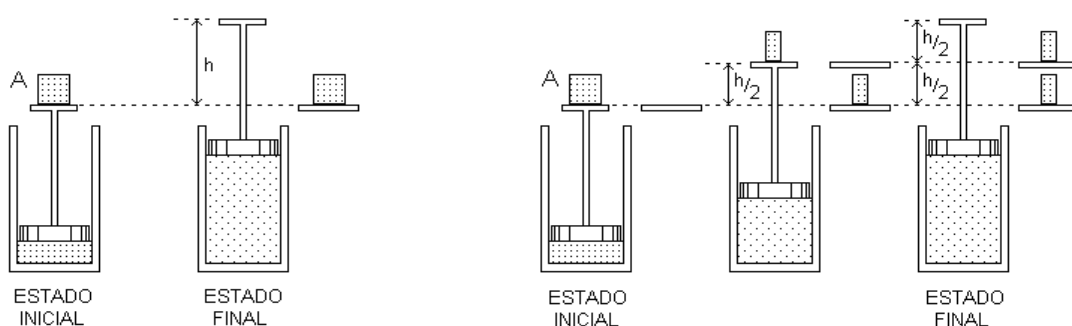


Fig.25(a)

(b)

cima e (depois de algumas oscilações) atinge um estado de equilíbrio a uma certa altura h . Como o corpo A não foi deslocado verticalmente, o trabalho realizado pelo gás sobre o corpo é nulo.

Como segunda tentativa (e partindo do mesmo estado inicial) deslocamos metade do corpo A horizontalmente (Fig.25(b)). Com isso, o pistão dispara para cima e alcança o equilíbrio a uma altura $\frac{1}{2} h$. Então, deslocamos horizontalmente a outra metade do corpo A e, com isso, o pistão alcança a posição de equilíbrio final elevando-se mais $\frac{1}{2} h$. Nesta segunda tentativa, o gás realizou trabalho sobre a metade do corpo A, elevando-a a uma altura $\frac{1}{2} h$.

Então:

$$W = \left(\frac{1}{2} m\right)g\left(\frac{1}{2} h\right) = \frac{1}{4} mgh$$

Como terceira tentativa, dividimos o corpo A em três partes iguais, repetindo o procedimento feito na segunda tentativa, deslocando-se horizontalmente uma parte de cada vez. Assim, o trabalho realizado pelo gás fica:

$$W = \left(\frac{2}{3} m\right)g\left(\frac{1}{3} h\right) + \left(\frac{1}{3} m\right)g\left(\frac{1}{3} h\right) = \frac{1}{3} mgh$$

A partir dos resultados destas tentativas podemos perceber que o trabalho realizado pelo gás é máximo quando o corpo A for dividido no maior número possível de partes e estas forem, uma a uma, deslocadas horizontalmente. Cada vez que movemos horizontalmente uma dessas partes, o gás sofre uma pequena mudança com o pistão subindo uma pequena fração da altura h . A última parte do corpo original será deslocada horizontalmente com o pistão quase na altura h . No final das contas, o trabalho realizado pelo gás é equivalente ao trabalho de elevar o corpo A até uma altura $\frac{1}{2} h$. E então:

$$W = W_{\text{MAX}} = \frac{1}{2} mgh$$

O processo levado em passos infinitesimais (e sem atrito) é o que permite ao gás realizar o trabalho máximo. O processo levado em passos infinitesimais é quase-estático e porque não existe atrito, é reversível.

Se tivéssemos considerado um processo adiabático de compressão, o processo levado a cabo reversivelmente é o que custaria da vizinhança o trabalho mínimo sobre o sistema.

Como a condução de energia na forma de calor é irreversível, as trocas de energia na forma de calor com as fontes quente e fria devem ser isotérmicas (cada troca à temperatura da respectiva fonte). Pela mesma razão, os processos onde há variações de temperatura devem ser adiabáticos, sem troca de energia na forma de calor. Em outras palavras, uma máquina reversível que funcione entre duas temperaturas deve operar segundo um ciclo de Carnot. Para o ciclo de Carnot, $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$. Então, o rendimento de uma máquina de Carnot pode ser expresso em função das temperaturas absolutas das duas fontes:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

independentemente da substância de operação na máquina. Assim, fica evidente que

todas as máquinas térmicas de Carnot que trabalham entre as mesmas temperaturas T_1 e T_2 têm o mesmo rendimento. Uma máquina real sempre terá um rendimento menor do que o rendimento das máquinas de Carnot que trabalham entre as mesmas duas temperaturas.

Do mesmo modo, a eficiência de um refrigerador de Carnot pode ser expressa em função das temperaturas absolutas das duas fontes:

$$\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Exemplo 1:

Uma máquina térmica fornece 1.000 J de trabalho útil funcionando entre 30 °C e 150 °C. Ou seja, $T_1 = (273 + 30) \text{ K} = 303 \text{ K}$ e $T_2 = (273 + 150) \text{ K} = 423 \text{ K}$. O rendimento teórico (máximo) da máquina é:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{303 \text{ K}}{423 \text{ K}} = 0,28 \quad \text{ou} \quad 28\%$$

A quantidade de energia fornecida pela fonte quente e a quantidade de energia retirada pela fonte fria, supondo rendimento máximo da máquina, são:

$$Q_2 = \frac{W}{\eta} = \frac{1.000 \text{ J}}{0,28} \approx 3.571 \text{ J} \quad \text{e} \quad Q_1 = Q_2 - W = 3.571 \text{ J} - 1.000 \text{ J} = 2.571 \text{ J}$$

ou

$$Q_2 \approx \frac{3.571 \text{ J}}{4,2 \text{ J cal}^{-1}} \approx 850 \text{ cal} \quad \text{e} \quad Q_1 = \frac{2.571 \text{ J}}{4,2 \text{ J cal}^{-1}} \approx 612 \text{ cal}$$

Exemplo 2:

Calcule o trabalho necessário para transferir 100 cal do interior de um refrigerador doméstico a 0 °C para o exterior a 27 °C, supondo que ele funcione reversivelmente.

A eficiência do refrigerador é:

$$\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{273 \text{ K}}{300 \text{ K} - 273 \text{ K}} \approx 10$$

ou seja, 1.000 %. E daí, $W = Q_1/\varepsilon \approx 100/10 = 10 \text{ cal}$.