

Termodinâmica

Calor

Lucy O. C. Assali

Física II - 2015 - IO

Calor

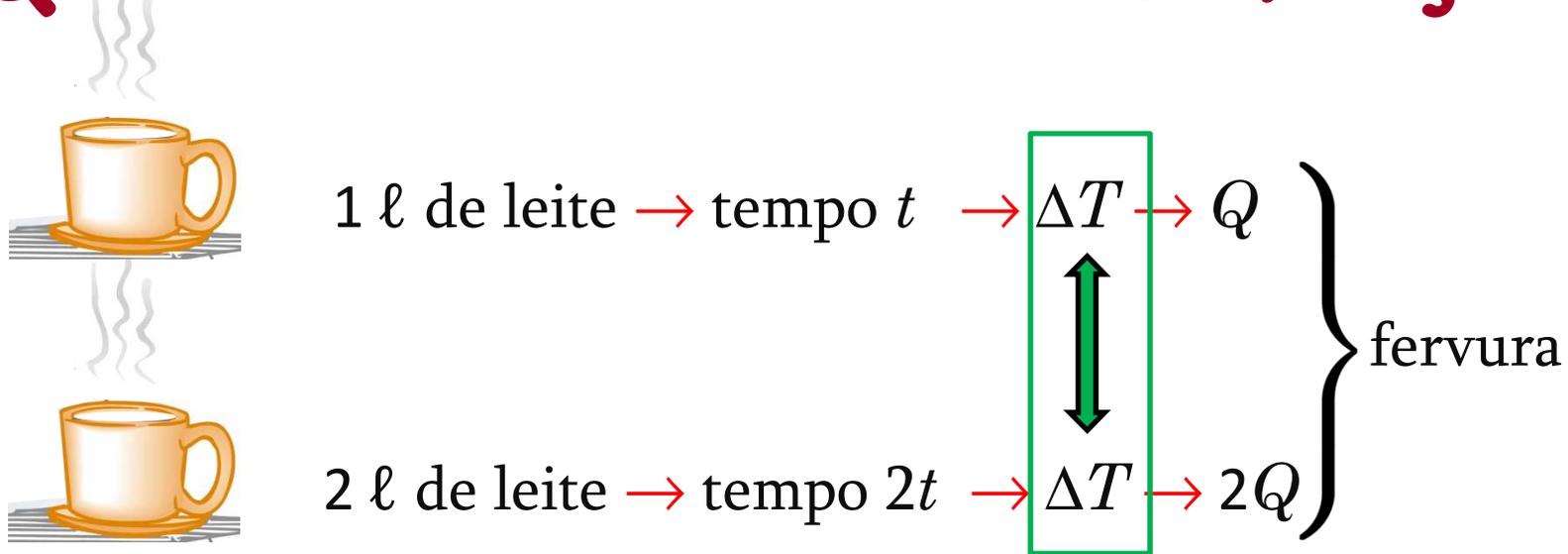
Final do século XVIII: duas hipóteses alternativas

1) Fluido indestrutível (*calórico*) que “preencheria os poros” dos corpos, escoando-se de um corpo mais quente para um mais frio, mantendo constante a quantidade total de *calórico* ⇒ Lei de conservação do calor (Lavoisier)

2) Consiste em um minúsculo movimento de vibração das partículas dos corpos (Bacon, Hooke e Newton)

Em meados do século XIX James Joule e outros mostraram que o calor é uma forma de energia (trabalho pode ser convertido em calor através, p.e., do atrito) e que energia poderia ser adicionada ou removida de um sistema tanto por realização de trabalho, sobre ou pelo sistema, quanto por aquecimento, levando ao conceito de *energia interna* de um sistema e ao *Princípio de Conservação de Energia*, o qual se aplica a todos os fenômenos conhecidos: mecânicos, elétricos, magnéticos, físico-químicos, biológicos, etc.

Quantidade de Calor: Definição



Q = quantidade de calor (unidade = caloria (cal), por razões históricas)

Definição: uma caloria é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1g de água de $14,5^{\circ}\text{C}$ para $15,5^{\circ}\text{C}$. Se a massa fosse de 1kg de água, nas mesmas condições, seria necessária uma quantidade de calor de $1\text{kcal} = 10^3$ cal, pois a quantidade de calor é proporcional à massa da substância.

Quantidade de Calor: Calor Específico

Calor Específico C : é a quantidade de calor necessária para elevar de 1°C a temperatura de uma substância, é medido em $\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$ e, geralmente, depende da temperatura

Calor Específico da água entre $14,5^{\circ}\text{C}$ e $15,5^{\circ}\text{C}$: $C = 1 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$

Calor Específico da água entre 0°C e 1°C : $C = 1,008 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$

desprezamos esta variação

Para que C esteja bem definido é preciso especificar em que condições a temperatura foi variada:

- 1) Pressão constante: C_P (calor específico a pressão constante)
- 2) Volume constante: C_V (calor específico a volume constante)

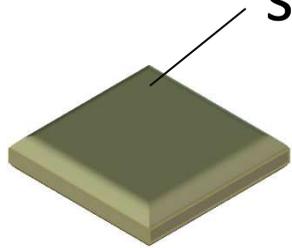
Para líquidos e sólidos: $C_P \approx C_V$

Para gases: $C_P \neq C_V$

Valores do calor específico a pressão constante de 1 atm e temperatura ambiente

Material	$C_P \left(\frac{\text{cal}}{g^\circ\text{C}} \right)$	Material	$C_P \left(\frac{\text{cal}}{g^\circ\text{C}} \right)$
Alumínio	0,215	Vidro	0,092
Ferro	0,107	Gelo (-5°C)	0,50
Cádmio	0,055	Mármore	0,21
Cobre	0,092	Madeira	0,41
Ouro	0,030	Álcool	0,58
Prata	0,056	Mercúrio	0,033
Silício	0,168	Água (15°C)	1,00
Chumbo	0,030	Vapor d'água (100°C)	0,48

Quantidade de Calor: Capacidade Térmica



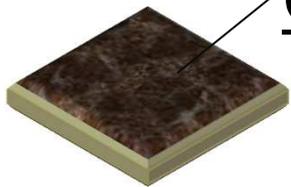
substância pura com m gramas e calor específico C

$\Delta Q =$ quantidade de calor para elevar a temperatura de ΔT

$$\Delta Q = m C \Delta T = \mathbb{C} \Delta T$$

$\mathbb{C} = m C$ \longrightarrow Capacidade Térmica (cal/°C)

\longrightarrow calor específico



Capacidade térmica de um sistema formado de m_1 gramas de uma substância com calor específico C_1 , m_2 gramas de uma substância com calor específico C_2 , etc., é

$$\mathbb{C} = m_1 C_1 + m_2 C_2 + \dots$$

Capacidade Térmica

Se o intervalo de temperatura $\Delta T = T_f - T_i$ for grande o suficiente tal que o calor específico $C = C(T)$, então a quantidade de calor ΔQ é obtida através de

$$\Delta Q = m \int_{T_i}^{T_f} C(T) dT \equiv m\bar{C} (T_f - T_i)$$

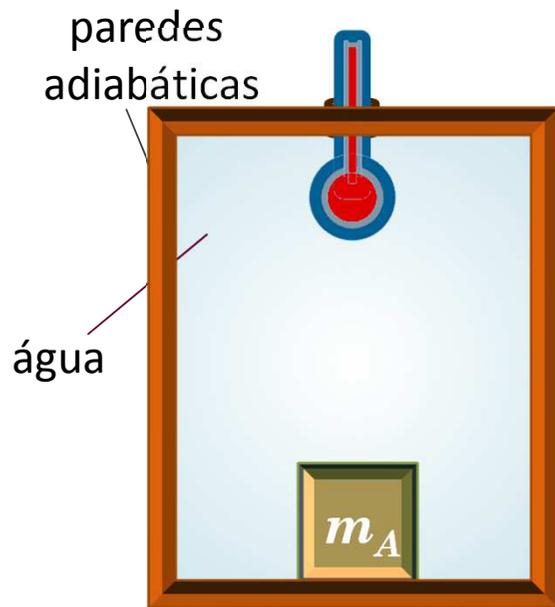
\bar{C} \longrightarrow calor específico médio entre T_i e T_f

Como medir \bar{C} ?

Utilizando um **Calorímetro de misturas**

Calorímetro de Misturas

Uma amostra A de massa m_A , calor específico C_A , aquecida a uma temperatura T_A , é mergulhada dentro de uma massa m de água, de calor específico C , contida em um calorímetro (recipiente com paredes adiabáticas*). A água está inicialmente à temperatura $T_i < T_A$.



Após o equilíbrio térmico ter sido atingido, a temperatura do sistema é T_f (medida pelo termômetro). A quantidade de calor perdida pela amostra A é inteiramente cedida à água

*paredes adiabáticas \Rightarrow isolamento térmico perfeito \Rightarrow não há troca de calor com o meio externo

*paredes diatérmicas \Rightarrow transparente ao calor \Rightarrow há troca de calor com o meio externo

Calorímetro de Misturas

Quantidade de calor perdida pela amostra A :

$$\Delta Q_{\text{amostra}} = -m_A C_A (T_f - T_A)$$

Quantidade de calor cedida à água:

$$\Delta Q_{\text{água}} = m C (T_f - T_i)$$

Com isso, calculamos C_A (calor específico médio da amostra A) no intervalo entre T_A e T_f , através da igualdade

$$m_A C_A (T_A - T_f) = m C (T_f - T_i)$$



$$C_A = \left(\frac{m C}{m_A} \right) \frac{(T_f - T_i)}{(T_A - T_f)}$$

★ Desprezamos a quantidade de calor cedida ao recipiente

Capacidade Térmica Molar

Capacidade Térmica Molar: É a capacidade térmica de 1 mol (molécula-grama) de substância, que é obtida multiplicando-se o seu calor específico pela massa atômica ou molecular.

Sabendo que $C_V(\text{Al}) = 0,22 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ e $M(\text{Al}) = 27 \text{ g/mol}$, sua ***Capacidade Térmica Molar*** é $(0,22)(27) = 5,94 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$.

Lei de Dulong e Petit: A capacidade térmica molar de todos os sólidos, a temperaturas elevadas, aproxima-se de $6 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$ (explicação: teoria quântica)

1 mol \equiv massa em gramas igual à massa atômica ou molecular

Reservatório Térmico: definição

Como vimos, um sistema de capacidade térmica \mathbb{C} sofre uma variação de temperatura

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

pela transferência de uma quantidade de calor ΔQ

Como $\mathbb{C} \propto m$, podemos ter $\Delta T \ll 1$ aumentando suficientemente a massa do sistema, permitindo uma transferência de calor sem que sua temperatura se altere. Tal sistema é chamado de **Reservatório Térmico**. Exemplos: oceano e atmosfera ou qualquer recipiente de tamanho adequado contendo um fluido em equilíbrio térmico

Condução de Calor

A transferência de calor, de um ponto a outro de um meio, se dá através de três tipos de processos:

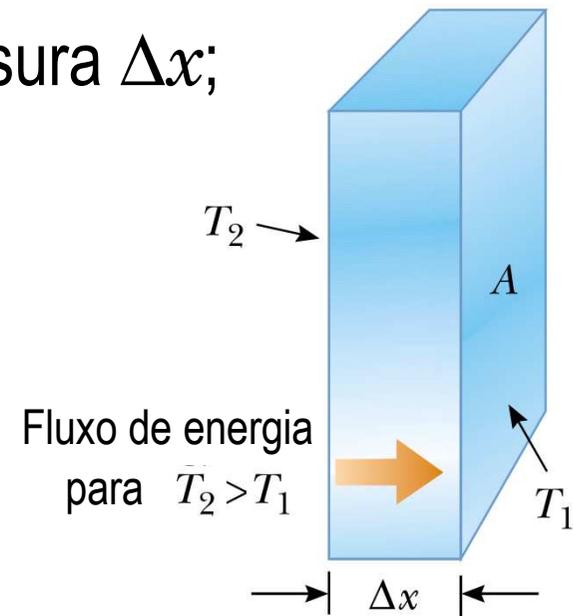
- 1) Convecção: Fluido \Rightarrow calor é transferido pelo próprio movimento do fluido (corrente de convecção). Ex.: vento, correntes marinhas, circulação de água no sistema de aquecimento central, etc.
- 2) Radiação: Transferência de calor através de ondas eletromagnéticas e é emitida por um corpo aquecido, e pode ser absorvida por outro corpo, aquecendo-o. Exemplo: O Sol é uma fonte de radiação térmica para produção de calor.
- 3) Condução: Ocorre através de um meio material sem que haja movimento do material, sob efeito de diferenças de temperatura (sólidos e fluidos). Exemplo: Panela de água sobre uma chama (calor se transmite através da parede metálica da panela)

Condução de Calor

A transferência de calor por condução se dá de acordo com:

- 1) O calor flui sempre de um ponto a temperatura mais alta para um ponto a temperatura mais baixa.
- 2) A quantidade de calor ΔQ transportada durante um intervalo de tempo Δt é:
 - (a) proporcional à diferença de temperatura ΔT ;
 - (b) inversamente proporcional à espessura Δx ;
 - (c) proporcional à área A ;
 - (d) proporcional à Δt

Combinando (a) e (b) vemos que ΔQ é proporcional à $(\Delta T/\Delta x)$, que é chamado gradiente de temperatura



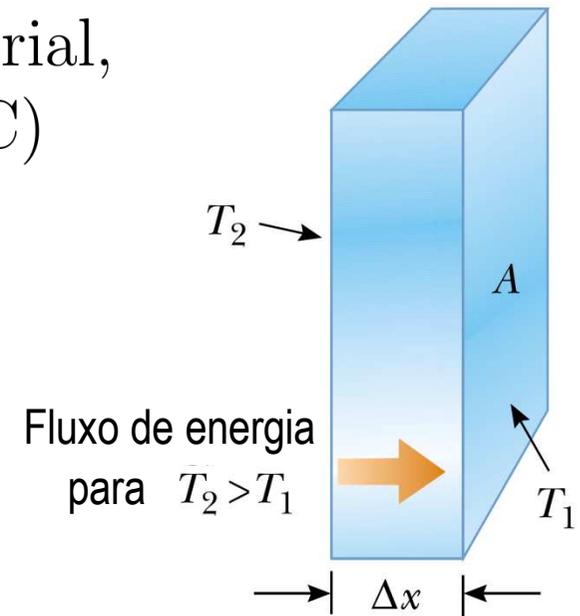
Condução de Calor

Combinando todas as observações, temos que a condução de calor através de uma espessura infinitesimal dx de um meio, durante um tempo dt é

$$\frac{dQ}{dt} = -k A \frac{dT}{dx}$$

$k > 0 \longrightarrow$ condutividade térmica do material, com unidade, usualmente, em kcal/(s m °C)

o sinal negativo exprime o fato de que o calor flui de T_2 para T_1 ($T_2 > T_1$) e se o gradiente de temperatura é negativo, a corrente térmica dQ/dt é positiva



Condução de Calor

Quanto maior o valor da condutividade térmica k , melhor condutora de calor é a substância.

Material	Cobre	Água	Madeira	Vidro	Ar
k (kcal/(s m °C))	$9,2 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-4}$	2×10^{-5}	2×10^{-4}	$5,7 \times 10^{-6}$

metais, que conduzem bem eletricidade, são bons condutores de calor:

Lei de Wiedemann e Franz

melhores isolantes térmicos: gases

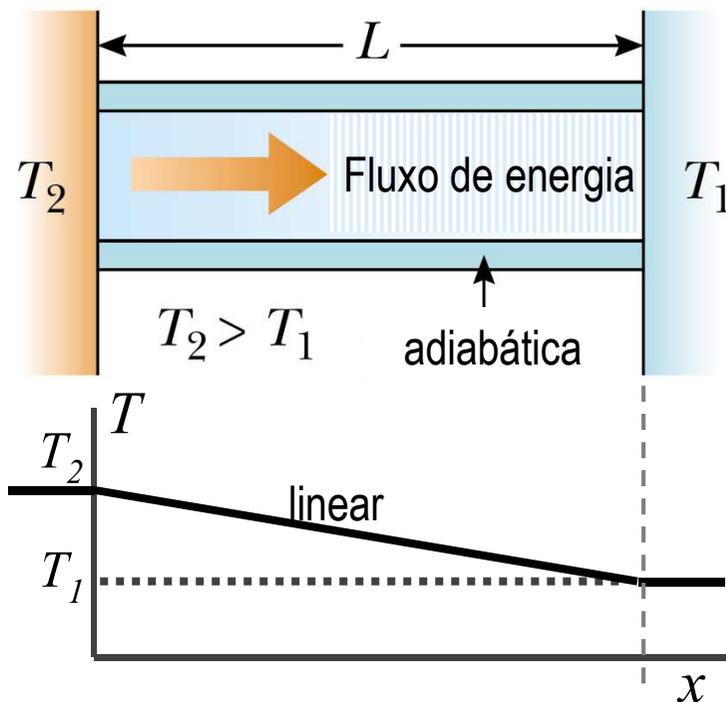
líquidos são, em geral, maus condutores de calor, podendo transmití-lo por convecção

Como medir k ?

Condução de Calor

Barra homogênea de comprimento L , condutividade térmica k e área transversal A , cujas extremidades são mantidas em contato com reservatórios térmicos de temperaturas T_2 e T_1 .

Quando em regime estacionário (T não depende de t , só de x), a corrente térmica dQ/dt , não depende de x \rightarrow fluxo de calor, por unidade de tempo, é o mesmo através de qualquer seção transversal da barra e



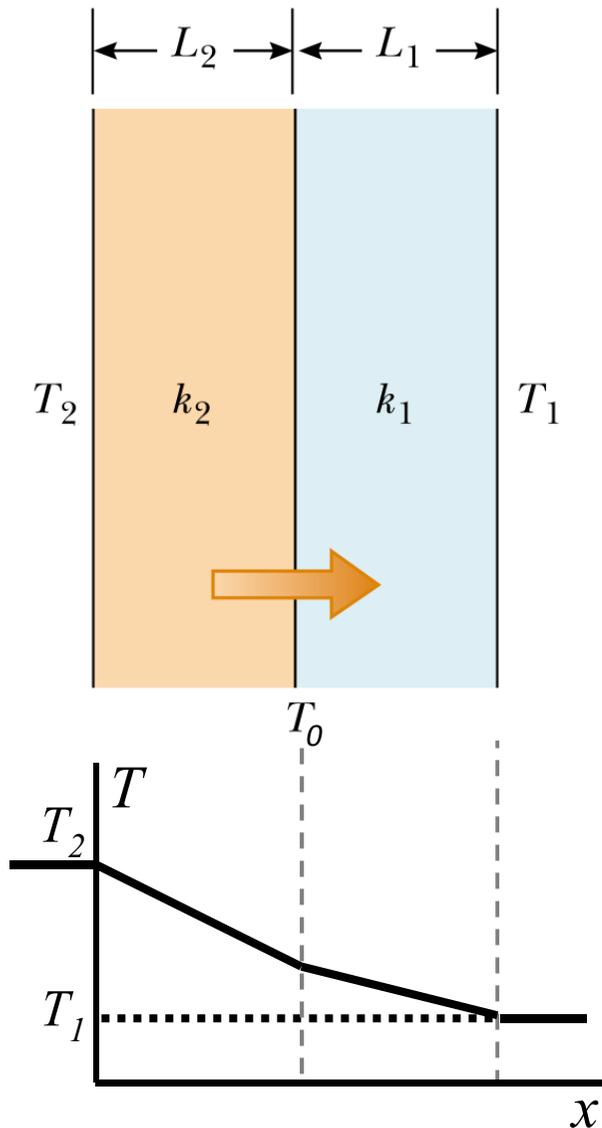
$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T_2 - T_1}{L}$$

e

$$\frac{dQ}{dt} = k A \frac{(T_2 - T_1)}{L}$$

com o auxílio deste sistema podemos medir k da barra

Condução de Calor



Para este novo arranjo, em regime estacionário, temos

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 A \frac{(T_2 - T_0)}{L_2} = k_1 A \frac{(T_0 - T_1)}{L_1}$$

onde, eliminando T_0 , temos

$$\frac{dQ}{dt} = A \frac{(T_2 - T_1)}{(L_1/k_1) + (L_2/k_2)}$$

Para um sistema composto de várias fatias:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{A(T_2 - T_1)}{\sum_i (L_i/k_i)}$$

Calor Latente

Existem situações onde a transferência de energia não modifica a temperatura do sistema, como no caso da mudança de fase da substância. Duas mudanças de fase comuns são de sólido para líquido (fusão ou liquefação)[†] e de líquido para gás (vaporização)[♥], que envolvem mudança na energia interna do sistema. Se energia Q é requerida para que haja uma mudança de fase de uma substância com massa m , então a razão $L = Q/m$ caracteriza uma importante propriedade térmica da substância e é chamado de calor latente, que depende da natureza da mudança de fase, e das propriedades da substância. Assim, para uma substância pura, durante a mudança de fase temos que

$$Q = mL_f \rightarrow L_f \text{ é o calor latente de fusão (sólido – líquido)}$$

$$Q = mL_v \rightarrow L_v \text{ é o calor latente de vaporização (líquido – gás)}$$

[†] líquido-sólido: solidificação

[♥] gás-líquido: condensação

Calor Latente

Substância	Ponto de Fusão (°C)	Calor Latente de Liquefação (J/kg)	Ponto de Ebulição (°C)	Calor Latente de Vaporização (J/kg)
Hélio	-269,65	$5,23 \times 10^3$	-268,93	$2,09 \times 10^4$
Nitrogênio	-209,97	$2,55 \times 10^4$	-195,81	$2,01 \times 10^5$
Oxigênio	-218,79	$1,38 \times 10^4$	-182,97	$2,13 \times 10^5$
Álcool	-114	$1,04 \times 10^5$	78	$8,54 \times 10^5$
Água	0	$3,33 \times 10^5$	100	$2,26 \times 10^6$
Enxofre	119	$3,81 \times 10^4$	444,60	$3,26 \times 10^5$
Alumínio	660	$3,97 \times 10^5$	2450	$1,14 \times 10^7$
Prata	960,80	$8,82 \times 10^4$	2193	$2,33 \times 10^6$
Ouro	1063	$6,64 \times 10^4$	2660	$1,58 \times 10^6$
Cobre	1083	$1,34 \times 10^5$	1187	$5,06 \times 10^4$

Calor Latente

Exemplo: Vamos calcular a energia total necessária para converter 1g de gelo ($T_i = -30,0^\circ\text{C}$) em vapor ($T_f = 120,0^\circ\text{C}$)

Parte A: De $-30,0^\circ\text{C}$ até $0,0^\circ\text{C}$ a temperatura do gelo muda, mas ele ainda permanece na fase sólida. Como $C_{\text{gelo}} = 2090 \text{ J}/(\text{kg}^\circ\text{C})$, a quantidade de calor (energia) que deve ser fornecida é:

$$\Delta Q = m C_{\text{gelo}} \Delta T = (1 \times 10^{-3})(2090)(30) = 62,7 \text{ J}$$

Parte B: Ao atingir a temperatura de $0,0^\circ\text{C}$ a mistura gelo-água permanece nessa temperatura até que todo gelo se liquefaça (funda). A quantidade de calor (energia) necessária para fundir 1g de gelo é

$$Q = m L_f = (1 \times 10^{-3})(3,33 \times 10^5) = 333 \text{ J}$$

Calor Latente

Parte C: Entre 0,0°C e 100,0°C não há nenhuma mudança de fase e como $C_{\text{água}} = 4,19 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg}^\circ\text{C})$, a quantidade de calor (energia) que deve ser fornecida é:

$$\Delta Q = m C_{\text{água}} \Delta T = (1 \times 10^{-3})(4,19 \times 10^3)(100) = 419 \text{ J}$$

Parte D: Ao atingir 100,0°C a mistura água-vapor permanece nessa temperatura até que toda água se transforme em vapor. (mudança de fase). A quantidade de calor (energia) necessária para vaporizar 1g de gelo é:

$$Q = m L_v = (1 \times 10^{-3})(2,26 \times 10^6) = 2,26 \times 10^3 \text{ J}$$

Calor Latente

Parte D: Entre 100,0°C e 120,0°C não há nenhuma mudança de fase. Como $C_{\text{vapor}} = 2,01 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg}^\circ\text{C})$, a quantidade de calor (energia) que deve ser fornecida é:

$$\Delta Q = m C_{\text{vapor}} \Delta T = (1 \times 10^{-3})(2,01 \times 10^3)(20) = 40,2 \text{ J}$$

A quantidade de calor (energia) total que deve ser fornecida para transformar 1g de gelo ($T_i = -30,0^\circ\text{C}$) em vapor ($T_f = 120,0^\circ\text{C}$) é a soma dos cinco valores:

$$Q_{\text{Total}} = 3,11 \times 10^3 \text{ J}$$

Gráfico da temperatura em função da energia adicionada para transformar 1g de gelo ($T_i = -30,0^\circ\text{C}$) em vapor ($T_f = 120,0^\circ\text{C}$)

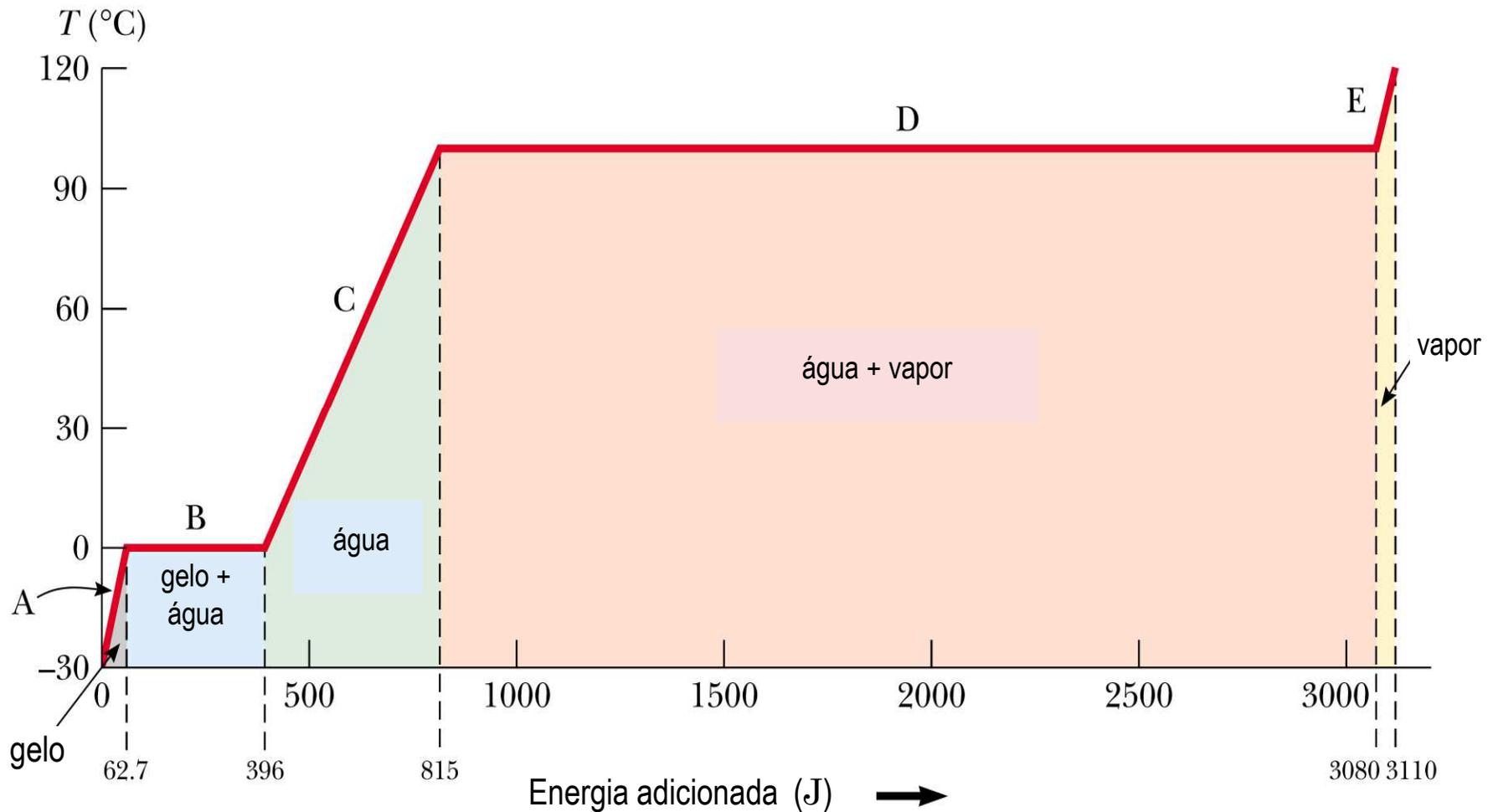


Figura tirada do Serway

Mudança de Fase: Interpretação

Podemos descrever as mudanças de fase em termos do rearranjo das moléculas (átomos) quando energia é adicionada ou removida do sistema.

⇒ Líquido-Gás: { No líquido as moléculas estão mais próximas e as forças entre elas é mais forte do que no gás e é necessário fornecer energia (realizar trabalho sobre o líquido) para separar as moléculas → L_v é a quantidade de energia por unidade de massa que deve ser adicionada ao líquido para separar as moléculas

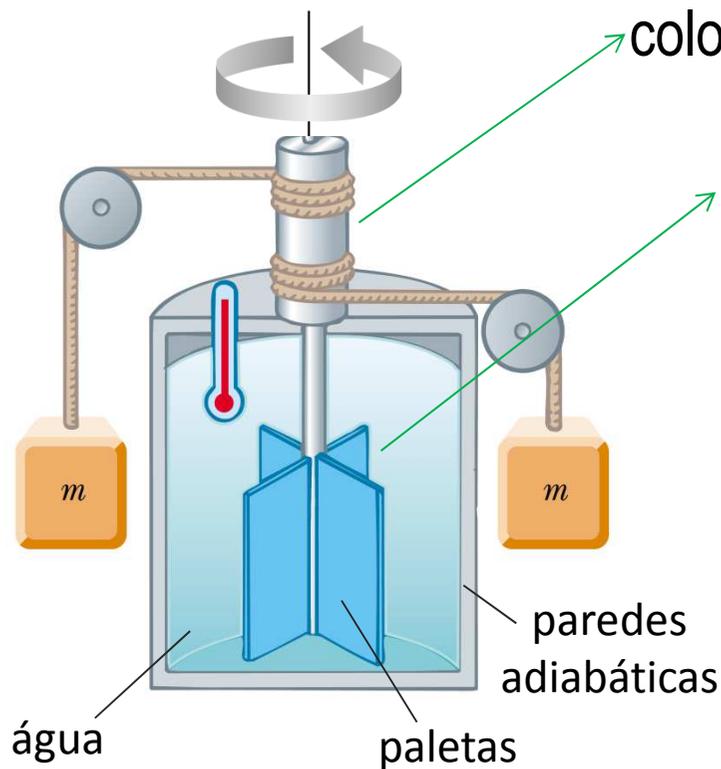
Mudança de Fase: Interpretação

⇒ Sólido-Líquido:

No sólido, a adição de energia causa aumento na amplitude de vibração, ao redor da posição de equilíbrio, das moléculas (átomos) que o compõem. No ponto de fusão, a amplitude é grande o suficiente para quebrar a ligação entre as moléculas e permitir que elas se movam para outras posições → L_f é a quantidade de energia por unidade de massa que deve ser adicionada ao sólido para transformar as ligações do tipo do sólido (mais fortes) na do tipo de líquido (mais fracas)

O Equivalente Mecânico da Caloria

A relação entre a caloria (unidade de quantidade de calor em termos da variação de temperatura que produz numa dada massa de água) e a unidade mecânica de energia foi determinada por Joule, utilizando um calorímetro.

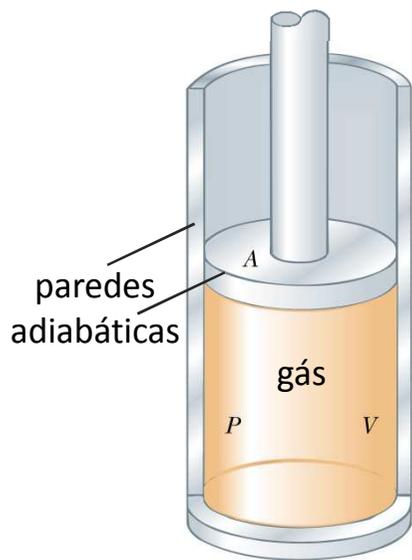


Valor atual: $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$

Trabalho realizado sobre ou por um sistema termicamente isolado: ***Trabalho Adiabático***

Trabalho e Calor

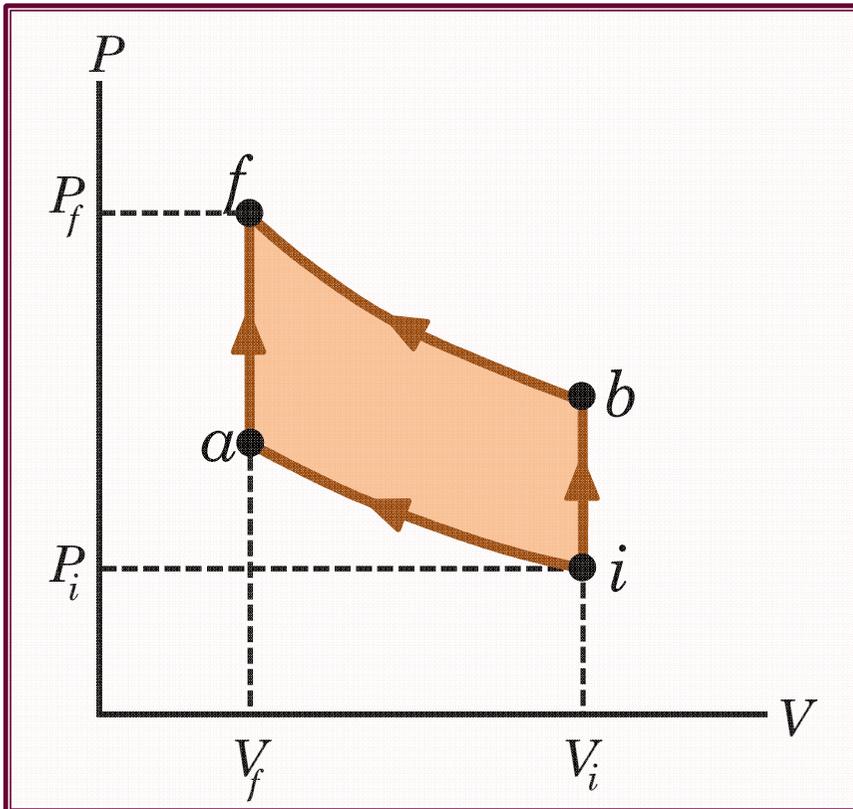
Trabalho adiabático: Supondo que o fluido contido no calorímetro é um gás, no lugar da água, o trabalho adiabático, neste caso, poderia ser realizado, por exemplo, variando o volume do gás através de uma compressão adiabática. No sistema representado na figura, podemos passar de um estado inicial (P_i, V_i) para um estado final (P_f, V_f) através de diferentes processos.



Representando graficamente, em um diagrama de $P \times V$, esta passagem, vamos representar estes processos partindo do ponto inicial i para o ponto final f

A Primeira Lei da Termodinâmica

Partindo do ponto inicial i , podemos alcançar o ponto final f , através dos caminhos (iaf) ou (ibf) , mantendo o sistema sempre *termicamente isolado*.



$i \rightarrow a$: compressão adiabática
 $a \rightarrow f$: trabalho adiabático a volume constante (resistência ou corrente)

$i \rightarrow b$: trabalho adiabático a volume constante (resistência ou corrente)
 $b \rightarrow f$: compressão adiabática



Trabalho adiabático total para passar de i para f é o mesmo, para qualquer dos dois caminhos \Rightarrow associamos uma energia interna U

A Primeira Lei da Termodinâmica

Enunciado: Existe uma função do estado do sistema termodinâmico, a energia interna U , cuja variação $\Delta U = U_f - U_i$, entre os estados final e inicial, é independente do caminho e é igual ao trabalho adiabático necessário para levar o sistema (termicamente isolado) de i até f :

$$\Delta U = U_f - U_i = -W_{i \rightarrow f}$$

O sinal negativo (-) significa que a energia interna do sistema aumenta ($\Delta U > 0$) quando se realiza trabalho sobre o sistema ($W_{i \rightarrow f} < 0$) e diminui ($\Delta U < 0$) se o trabalho é realizado pelo sistema ($W_{i \rightarrow f} > 0$)

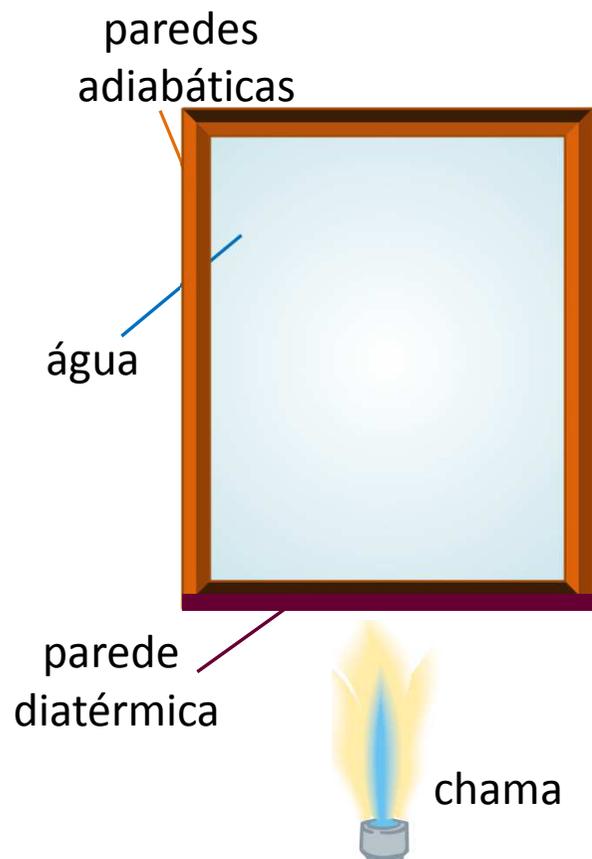
A Primeira Lei da Termodinâmica

Especificar que a energia interna U de um sistema termodinâmico é uma função de estado significa que U fica completamente definida (a menos de uma constante aditiva arbitrária U_0) quando especificamos o estado do sistema. Para um fluido homogêneo, por exemplo, temos que um estado de equilíbrio é especificado por qualquer par das variáveis P, V, T :

$$U = U(P, V); U = U(P, T); U = U(V, T)$$

Trabalho e Calor

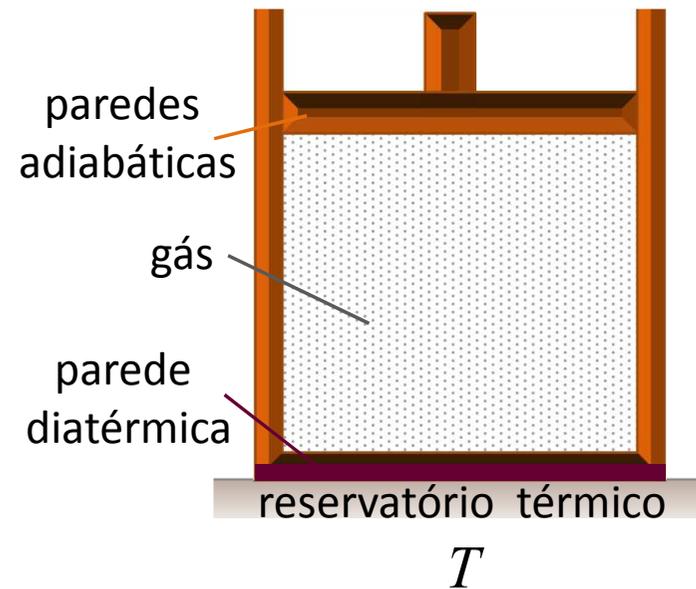
Partindo do estado inicial i podemos alcançar o estado final f através de processos não adiabáticos e, para isso, o recipiente que encerra o sistema deve ter, pelo menos, uma parede diatérmica.



Para aquecer a água, ao invés de fornecer trabalho mecânico (Joule), podemos fazê-lo sem realizar trabalho mecânico ($W_{i \rightarrow f} = 0$), bastando colocar uma chama na parede diatérmica

Trabalho e Calor

Partindo do estado inicial i podemos alcançar o estado final f através de processos reversíveis não adiabáticos e, para isso, o recipiente que encerra o sistema deve ter, pelo menos, uma parede diatérmica. Em lugar de expandir ou comprimir um gás adiabaticamente, podemos fazê-lo isotermicamente, ou seja, colocando o recipiente em contato com um reservatório térmico à temperatura T . Neste caso, o movimento do pistão estará associado a um trabalho $W_{i \rightarrow f}$, mas ele não será igual à variação da energia interna do sistema (como no caso adiabático)



Trabalho e Calor

Como a energia interna do sistema é uma função de estado, a variação da energia interna entre os estados final f e inicial i , $\Delta U = U_f - U_i$, é sempre a mesma, independente do caminho, mas não é igual à $-W_{i \rightarrow f}$ se o processo **é não adiabático!!!**

A Primeira Lei da Termodinâmica identifica a contribuição a ΔU , que não é devida ao trabalho, como uma nova forma de energia: o calor Q transferido ao sistema, de modo que

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W_{i \rightarrow f}$$

calor fornecido ao sistema

trabalho realizado pelo sistema ($W_{i \rightarrow f} > 0$)

\Rightarrow Se o processo é adiabático, então $Q = 0$

Assim, a Primeira Lei da Termodinâmica pode ser enunciada, resumidamente por: a energia se conserva quando levamos em conta o calor

Trabalho e Calor

Devemos mostrar que a definição termodinâmica de Q e a definição calorimétrica de Q , onde um corpo A é colocado em contato térmico com uma massa de água dentro do calorímetro, são equivalentes. No caso do calorímetro, o recipiente é isolado adiabaticamente e, portanto, nenhum trabalho é realizado, ou seja, $W_{i \rightarrow f} = 0$, e temos:

$$\Delta U_A = Q_A \quad \text{e} \quad \Delta U_{\text{água}} = Q_{\text{água}}$$

Para o sistema total temos que $Q = 0$ (paredes adiabáticas) e

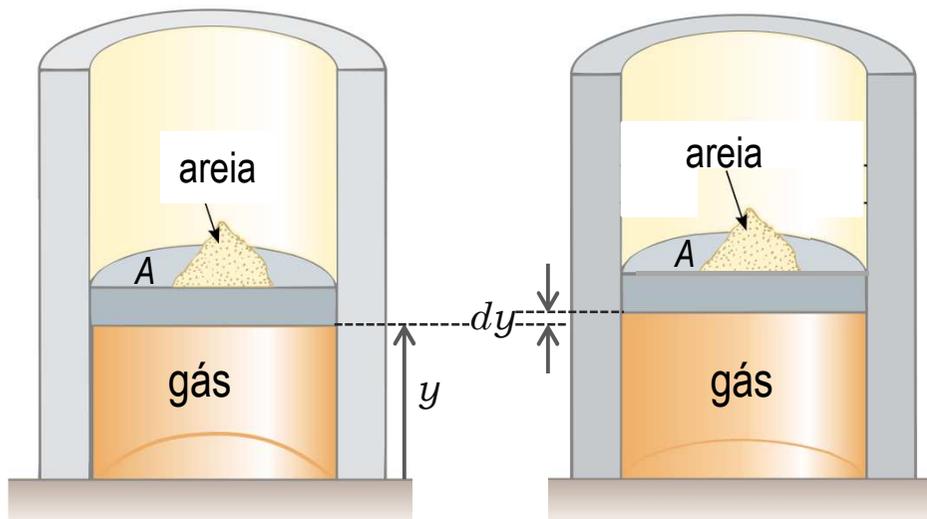
$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_{\text{água}} = 0 \longrightarrow Q_A = -Q_{\text{água}}$$

calor cedido por A é transferido para a água \rightarrow variação da temperatura dos corpos, sem troca de calor com o meio externo

Processos Reversíveis

Exemplo: Gás em equilíbrio térmico que exerce uma pressão P sobre o pistão móvel cuja força $F = PA$ é equilibrada por um monte de areia. O volume ocupado pelo gás é $V = Ay$. Se retiramos um grão de areia, o gás sofre uma expansão infinitesimal, que corresponde a um deslocamento dy do pistão. O trabalho realizado pelo fluido é

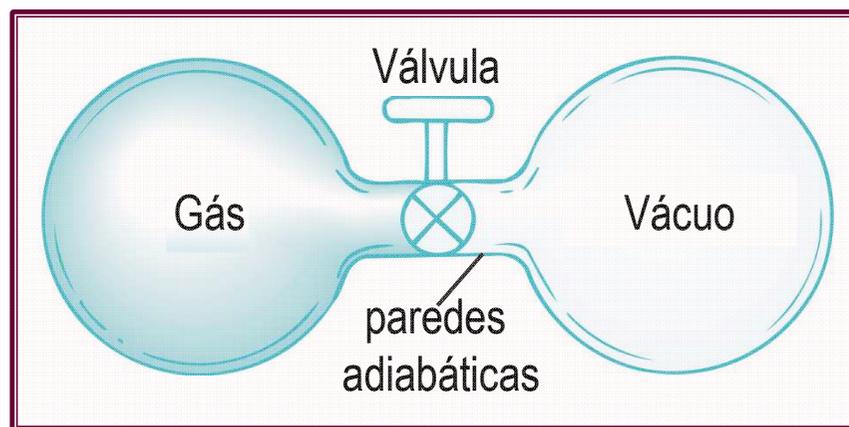
$$dW = F dy = PA dy = PdV$$



Se repetirmos este procedimento, levando gradativamente a uma expansão finita, o processo se diz **reversível** se: *(i)* se realiza muito lentamente e *(ii)* o atrito entre o pistão e as paredes é desprezível

Processos Reversíveis

(i) **Processo se realiza muito lentamente:** passa por uma sucessão de estados de equilíbrio térmico, onde, em cada um deles, P e V são bem definidos. **Contra-exemplo:** expansão livre de um gás é irreversível. Inicialmente o gás ocupa um volume V_i . Quando a válvula é aberta, o gás se expande rapidamente até preencher os dois recipientes. Depois de atingir o equilíbrio térmico, terá havido uma variação de volume e de pressão ($T = \text{constante}$), mas o trabalho realizado pelo gás é nulo. Os estados intermediários atravessados



pelos sistema estão muito longe do equilíbrio termodinâmico, sendo impossível descrevê-los em termos das variáveis P e V .

Processos Reversíveis

(ii) Processo com atrito desprezível: Se houver atrito entre o pistão e as paredes, a pressão P' externa ao sistema, durante a expansão, será menor que a pressão P interna ao sistema, onde a diferença representa a força necessária para vencer o atrito. Assim, o trabalho externo realizado será

$$P' dV < P dV$$

diferença representa o calor gerado pelo atrito

Processos Reversíveis

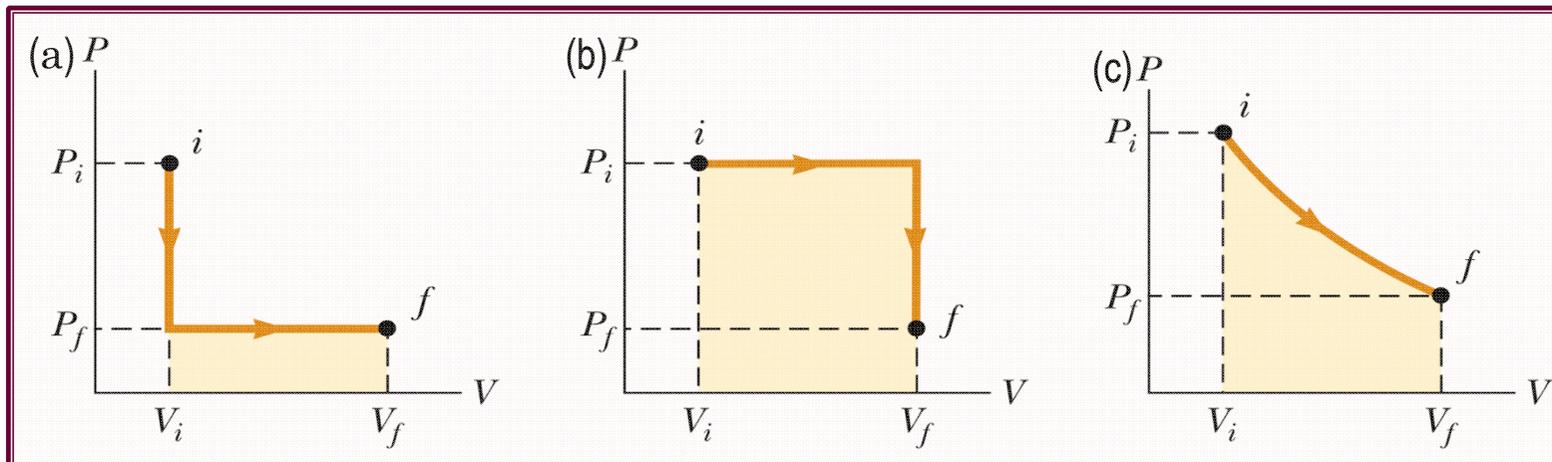
Um processo de expansão quase-estático de um fluido, sem atrito entre o pistão e as paredes do recipiente, é reversível, ou seja, pode ser invertido. Assim, o processo inverso consiste de uma compressão, pela sucessão de estados de equilíbrio em sentido inverso, recolocando a areia grão a grão. Como $dV < 0$, o trabalho realizado pelo fluido $PdV < 0$ representa, na realidade, que foi realizado trabalho sobre ele para comprimí-lo ($-PdV > 0$).

O trabalho realizado por um fluido num processo reversível em que o volume passa de V_i para V_f é

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

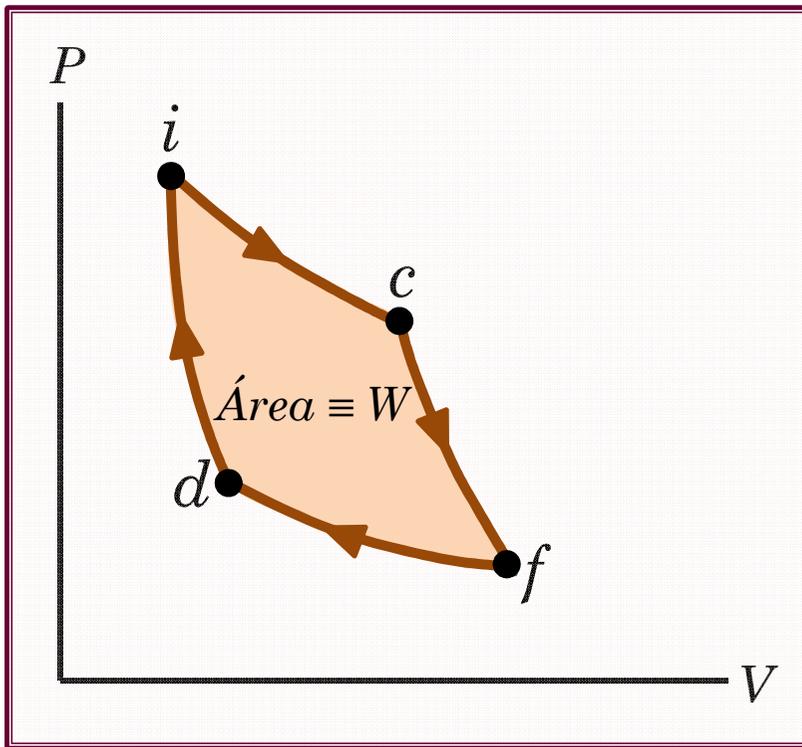
Representação Gráfica

Como um estado de equilíbrio termodinâmico de um fluido fica definido por um par de variáveis, podemos representá-lo por um ponto no plano $P \times V$ (ou $T \times V$, etc.). Cada curva ou caminho para ir de um ponto i a um ponto f deste plano, que corresponde a um processo reversível, define como é que a temperatura varia. Nas figuras (a) e (b) os caminhos são compostos por porções de curvas *isóboras* ($P = \text{constante}$) e *isócoras* ($V = \text{constante}$). A figura (c) pode ou não representar uma *isoterma* ($T = \text{constante}$). Como o trabalho realizado, para ir de um ponto i a um ponto f deste plano, é a área sob o gráfico de $P \times V$, concluímos que ele é dependente dos estados *inicial e final e do caminho seguido pelo sistema entre estes dois estados, ou seja, não existe uma função de estado $W \rightarrow$ “trabalho contido no sistema” e δW é uma diferencial inexata.*



Representação Gráfica

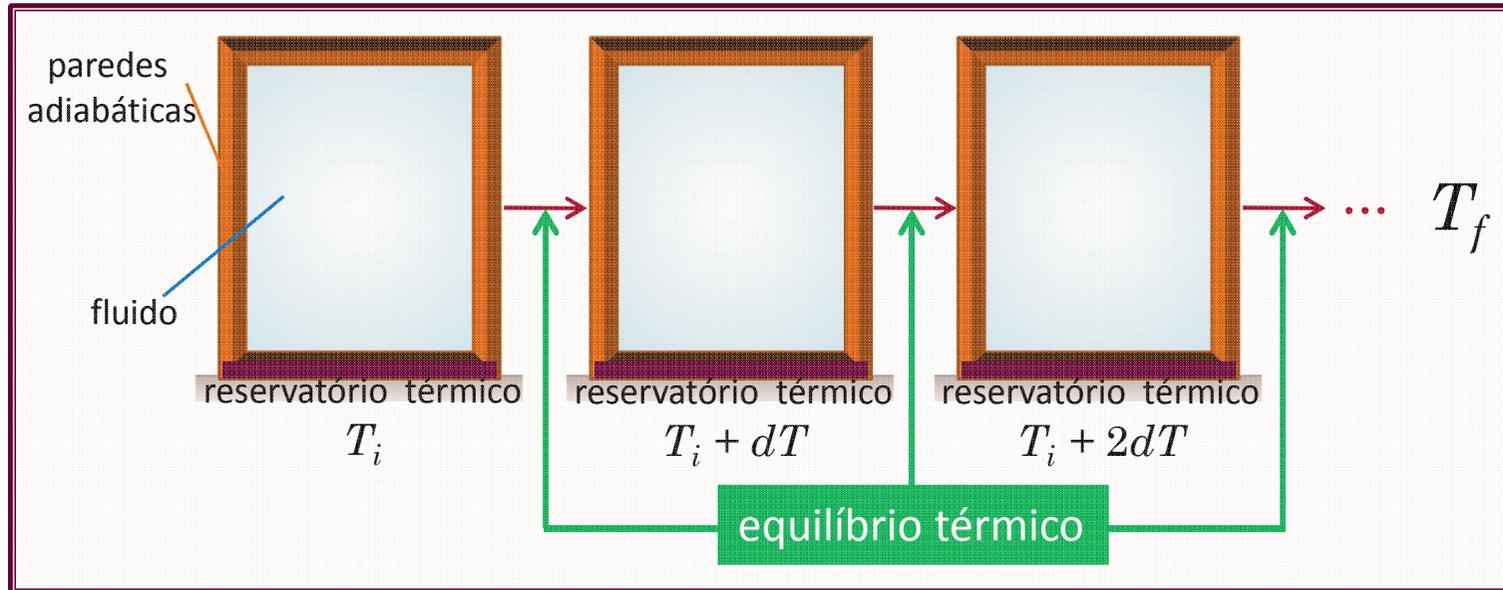
Se o sistema é levado do estado inicial i para o estado final f através do caminho (icf) e depois de volta para seu estado inicial através do caminho (fdi) , o processo é reversível e é chamado de cíclico, com $\Delta U = 0 \rightarrow W = Q$.



O trabalho realizado pelo sistema é a área contida dentro da curva fechada, com $W > 0$ se o ciclo é descrito no sentido horário e $W < 0$ se descrito no sentido anti-horário. No caso de um processo cíclico podemos escrever:

$$W = \oint P dV$$

Calor em um Processo Reversível



$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W_{i \rightarrow f}$$

não depende do caminho

depende do caminho

?

Processos Reversíveis

⇒ Em um processo reversível, a transferência de calor produz uma variação de temperatura dT em um sistema de capacidade térmica C , tal que $dQ = C dT$ e

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT$$

$C_P \neq C_V$

depende do caminho seguido pelo sistema entre os estados i e f , indicando que não existe uma função de estado Q → “calor contido no sistema” e $\dot{d}Q$ é uma diferencial inexata.

$$dU = \dot{d}Q + \dot{d}W = C dT - P dV$$

Trabalho, Calor e Energia Interna

A energia interna de um sistema, em um dado estado termodinâmico, não pode ser identificada nem como calor nem como trabalho: é impossível dizer que proporção dela representa calor e que proporção representa trabalho. Isso decorre diretamente do fato de que calor e trabalho não são funções de estado. Podemos produzir a mesma variação de energia interna num sistema fornecendo-lhe calor e trabalho em proporções variáveis de forma arbitrária. Os termos calor e trabalho referem-se sempre a trocadas ou fluxos de energia, entre um sistema e a sua vizinhança, e não podemos definir um “calor contido no sistema” ou um “trabalho contido no sistema”

Primeira Lei da Termodinâmica

Para um processo onde há transferência de uma quantidade infinitesimal de calor δQ e a realização de um trabalho infinitesimal δW , a formulação infinitesimal da **1ª Lei da Termodinâmica** é:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

diferencial exata

diferenciais inexatas

Exemplos de Processos Isobáricos

Processo Isobárico: aquele em que a pressão P é constante

⇒ Em um processo reversível, temos

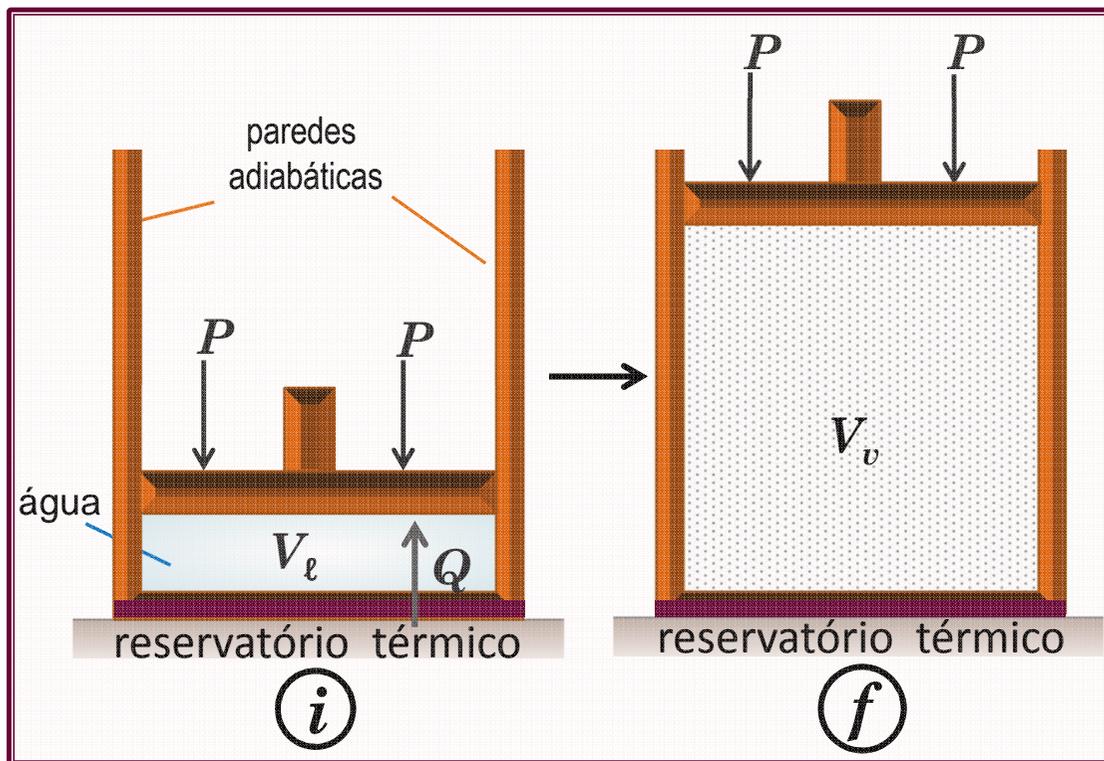
$$W_{i \rightarrow f} = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$$

e a **1ª Lei da Termodinâmica** fica:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - P(V_f - V_i)$$

Exemplos de Processos Isobáricos

Exemplo de Processo Isobárico: Caldeira da máquina a vapor (reservatório térmico) é onde a água é primeiro aquecida até a temperatura de ebulição e, depois, vai sendo vaporizada a pressão constante ($V_v \gg V_\ell$)



A quantidade de calor Q que deve ser fornecida para vaporizar a água está associada a uma mudança de fase líquido-vapor e depende do Calor Latente de vaporização (L_v). Para m gramas de água temos que

$$Q = m L_v$$

$$\text{e } \Delta U = mL_v - P(V_v - V_\ell)$$

Exemplos de Processos Adiabáticos

Processos Adiabáticos: não há troca de calor entre o sistema e sua vizinhança

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = -W_{i \rightarrow f}$$

Exemplos:

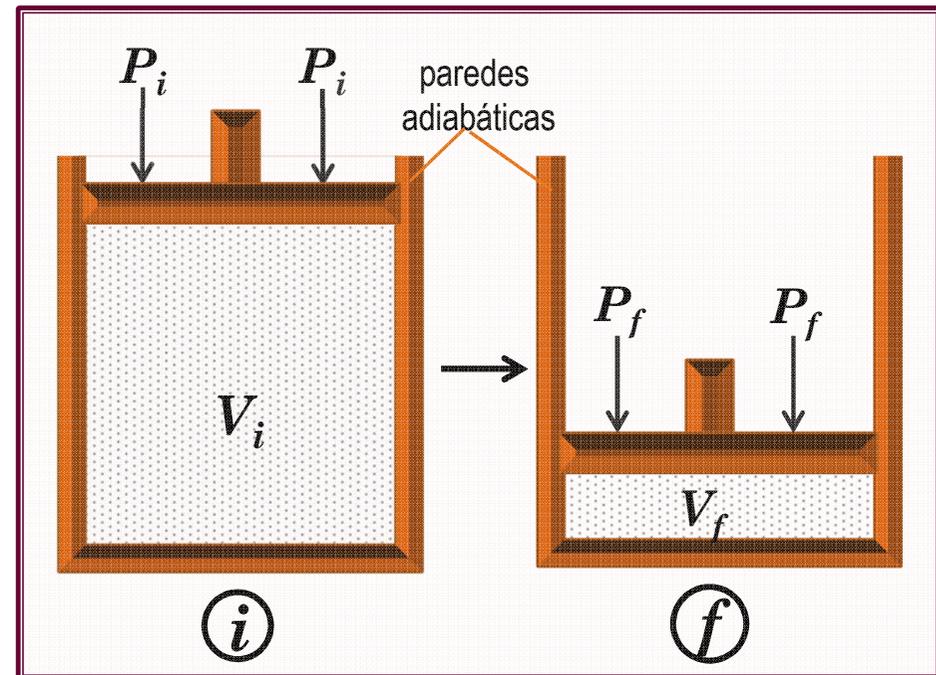
1) Compressão e expansão

Compressão adiabática:

$$W_{i \rightarrow f} < 0 \rightarrow U_f > U_i \\ \rightarrow T_f > T_i \text{ (aquece o gás)}$$

Expansão adiabática:

$$W_{i \rightarrow f} > 0 \rightarrow U_f < U_i \\ \rightarrow T_f < T_i \text{ (esfria o gás)}$$



Exemplos de Processos Adiabáticos

2) Qualquer processo realizado em um calorímetro de paredes adiabáticas (experiência de Joule)

3) Qualquer processo suficientemente rápido para que não haja tempo de transferência de calor (propagação de ondas sonoras)

4) Expansão livre, com o sistema todo imerso em um calorímetro (paredes adiabáticas) de água. Neste caso tem-se que $W_{i \rightarrow f} = 0$, o volume do sistema total não se altera e $\Delta U = 0$, ou seja, a energia interna do gás não varia neste processo adiabático irreversível. Neste caso, apesar de os estados inicial e final serem de equilíbrio termodinâmico, podendo ser representados em um gráfico $P \times V$, os estados intermediários não são de equilíbrio termodinâmico e não podem ser representados neste gráfico.