

Visão histórica:

No século XVII Galileu, Newton e outros cientistas acreditavam na teoria dos antigos atomistas gregos. O calor estaria associado com o movimento das partículas.

No século XVIII calor uma substância “calórica” devido a sua conservação.

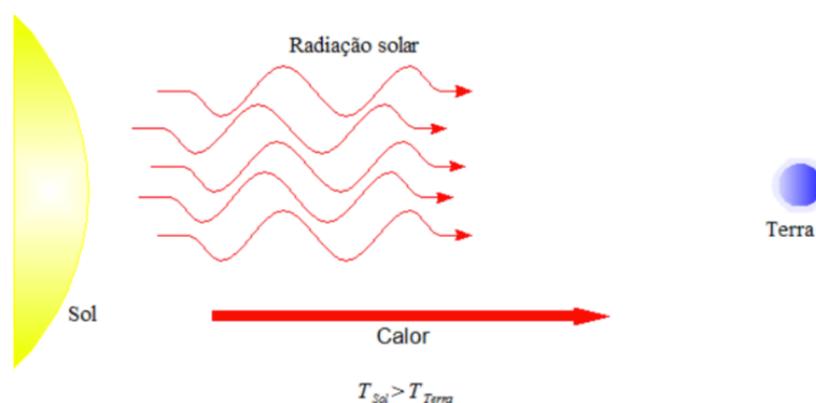
No século XIX aproximadamente em 1840 com experimentos em fluidos viscosos, James Joule relacionou o calor com energia mecânica. Sendo assim o calor por si só não se conservaria. A partir de então temos a visão atual do que é calor.

Calor é a transferência de energia devido a uma diferença de temperatura (mesmo que infinitesimal). Essa transferência de energia de um lugar para outro acontece através de 3 processos distintos: condução, convecção e radiação.

Condução = transferência de calor entre corpos em contato **sem** transporte de matéria. Neste processo as moléculas transferem energia através das colisões. Quando os corpos são sólidos, eles podem ser colocados em contato direto, mas quando são líquidos ou gases é necessário uma parede condutora de calor entre eles para que não haja o transporte de matéria. Em geral, os metais são bons condutores de calor. Exemplos de transferência de calor através da condução: o calor que se propaga de um lado quente para um lado frio de uma barra metálica; um copo de água gelada que esquenta fora da geladeira; uma comida que esquenta no forno, etc.

Convecção = transferência de calor entre corpos em contato **com** transporte de matéria. Neste processo as moléculas transferem energia através das colisões e da mistura entre as moléculas dos corpos frios e quentes. Em geral, esse processo ocorre os corpos nas fases líquida e gasosa em contato, pois assim facilmente pode ocorrer o transporte das moléculas. Exemplos de transferência de calor através da convecção: o calor que se propaga de um aquecedor para um ambiente através da liberação de um vento quente; mistura de dois líquidos com temperaturas diferentes, etc.

Radiação (térmica) = transferência de calor entre corpos sem contato através das ondas eletromagnéticas. Neste processo as ondas eletromagnéticas transportam energia e parte dessa energia é transferida para os corpos que interagem com essas ondas. As ondas eletromagnéticas são geradas devido ao movimento não uniforme das partículas carregadas que compõem os átomos e não necessitam de meio material para se propagar. Exemplo de transferência de calor através da radiação: o calor que se propaga de Sol para a Terra.



Observações experimentais:

- * O calor (Q) flui espontaneamente dos corpos (ou sistemas) quentes para os frios.
- * Para sistemas que não mudam de volume durante a transferência de calor, uma vez transferido o calor passam a ser parte da energia interna (E_{int}). Lembre que a energia interna é o mesmo que energia total que é a soma da energia cinética (E_c) mais a energia potencial (E_p):

$$E_{int} = E = E_{cinética} + E_{potencial} = E_c + E_p.$$

* Na termodinâmica, em muitos livros texto a energia interna é chamada de U . Este é o caso do livro texto Tipler que estamos adotando nesta disciplina.

* Para sistemas que não mudam de volume durante a transferência de calor, quando calor é transferido ocorre uma variação de temperatura que pode ser escrita a seguinte forma

$$Q = \Delta E_{int} = C\Delta T = nc\Delta T,$$
$$c = \frac{C}{m} \text{ ou } c' = \frac{C}{n}$$

onde C é a capacidade térmica do sistema que, c e c' são a capacidade térmica e a capacidade térmica molar, m é a massa.

c (ou C) grande significa que recebe ou perde muito Q e ΔT varia pouco. Sendo assim, é um bom material para armazenar calor. Um exemplo é a água.

1 cal é o calor necessário para aumentar 1°C uma grama de água.

1 Btu (British thermal unit) é o calor necessário pra aumentar 1°F uma libra de água.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J},$$
$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1,054 \text{ kJ}.$$

Com essa definição temos que

$$c_{\text{água}} = 1 \text{ cal/gK} = 4,184 \text{ kJ/kgK} = 1 \text{ Btu/lb}^\circ\text{F}.$$

Exemplo 1)

Se uma massa de 1kg de água a 30°C absorve 10 kcal de calor, qual a sua temperatura final?
30°C = 303K

$$Q = mc\Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{Q}{mc} = \frac{(10000\text{cal})}{(1000\text{g})(1\text{cal/gK})} = 10\text{K},$$

Assim a temperatura final será de 313K ou 40°C.

Caso a temperatura (T) seja constante, observamos uma transição de fase.

Quando ocorre uma transferência de calor e o sistema não apresenta variação de temperatura, observamos o fenômeno de mudança de fase (água e gelo por exemplo).

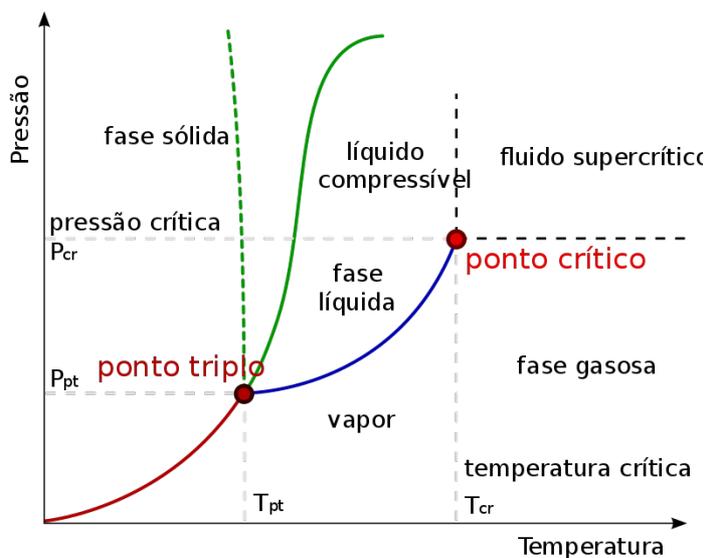
$$Q = mL,$$

onde L é o calor latente do material, pode ser tanto de fusão quanto de vaporização.

Exemplo 2)

Quanto de gelo a 0°C derrete se adicionarmos 200kJ de calor.

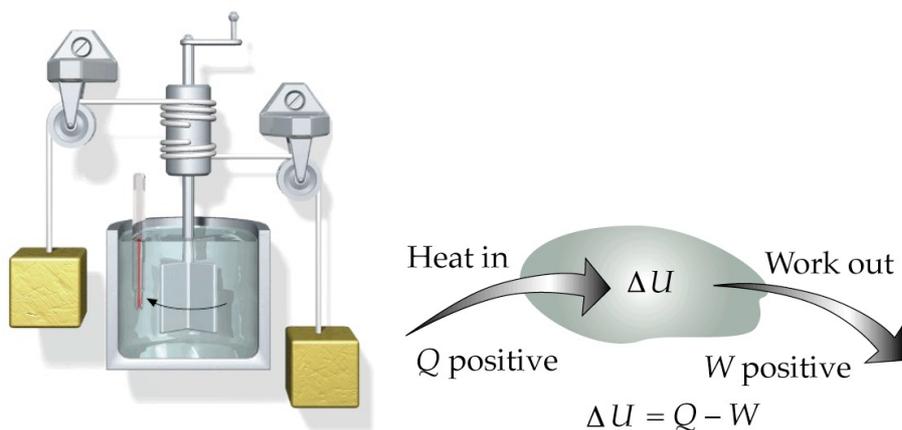
$$Q = mL \Rightarrow m = \frac{Q}{L} = \frac{(200\text{kJ})}{(333,5\text{kJ/kg})} = 0,6\text{kg}.$$



As fases da matéria podem ser apresentadas de forma simples através de um diagrama, onde as linhas separam regiões com diferentes fases. Em geral, este diagrama é mostrado num gráfico PT (ver exemplo ao lado). Neste diagrama as linhas vermelha, azul e verde representam as condições termodinâmicas de temperatura e pressão com as quais existe a coexistência de fases, ou seja, na linha vermelha existem simultaneamente as fases sólida e gasosa, na linha azul as fases líquida e gasosa e na linha verde as fases sólida e líquida. Note que existem dois pontos importantes. Um deles é o **ponto triplo** onde coexistem as

três fases: sólida, líquida e gasosa; e o **ponto crítico** onde acaba a linha de coexistência entre líquido e gás. Assim, acima da região tracejada em preto está a região supercrítica onde o material se encontra na fase fluida que pode ter características de gases e de líquidos dependendo da condição termodinâmica de temperatura e pressão. Esta região supercrítica é importante tecnologicamente pois muitas características do fluido podem ser modificadas simplesmente variando a condição termodinâmica. A química verde, que é uma área da química onde após processos químicos o solvente (fluido) é recuperado quase 100% e portanto não produz resíduos químicos, utiliza muito fluidos supercríticos para isto.

Experimento de Joule



Na Termodinâmica muitas vezes U é denotado pela energia interna total (energia cinética + energia potencial)

1ª Lei da termodinâmica.

A variação da energia interna ΔU pode ser definida como o calor absorvido pelo sistema subtraído pelo trabalho realizado pelo sistema.

$$\Delta U = Q_{recebe} - W_{sis}$$

Se não houver variação da energia interna ($\Delta U = 0$) a quantidade de trabalho que o sistema realiza é igual ao calor recebido.

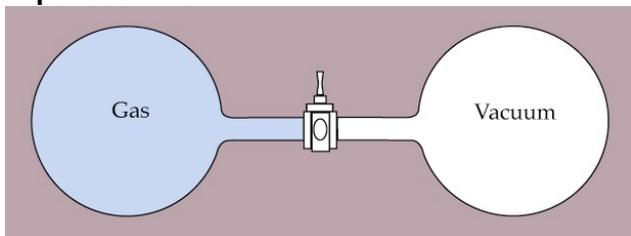
$$Q_{recebe} = W_{sis}.$$

(P V N T) definem um estado termodinâmico, assim ao expressar a energia interna em termos destas variáveis obtemos uma equação de estado $U(P, N, T)$ ou $U(V, N, T)$. O calor Q e o trabalho W não são equações de estado pois dependem do processo ou caminho. Ou seja, se os estados termodinâmicos inicial e final for o mesmo em dois processos diferentes, a variação de energia interna será a mesma, mas o calor trocado e o trabalho produzido podem ser diferentes.

$$dU = dQ - dW_{sis}.$$

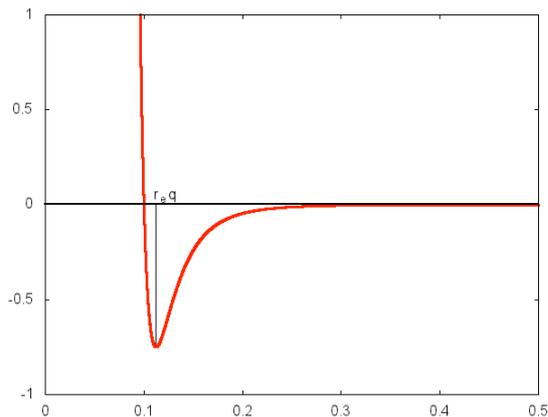
Para um gás ideal, $E_p = 0$, o teorema de equipartição de energia diz que $U = E_c = \nu nRT/2 = \nu NkT/2$, onde ν é o grau de liberdade, $\nu = 3, 5$ ou 6 para um gás monoatômico, diatômico rígido e poliatômico rígido respectivamente.

Expansão livre.



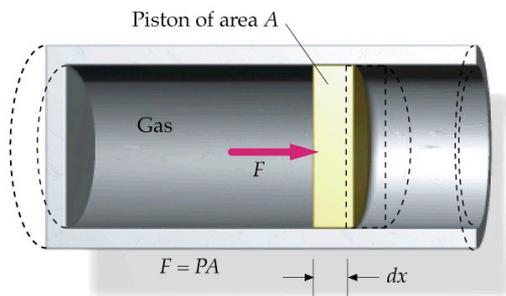
Consideramos uma expansão livre quando um sistema isolado ($Q = W = 0$) apresenta dois reservatórios conectados contendo o gás de um lado e vácuo do outro.

Durante uma expansão livre de um gás denso (real) existe um resfriamento enquanto que para um gás ideal não. Isso porque o gás ideal não apresenta energia de interação enquanto que o gás real quando sai da posição de equilíbrio durante a expansão o termo da energia potencial aumenta e por consequência diminui o termo cinético. Como a temperatura está relacionada com a energia cinética, se ela diminui a temperatura também. Veja na figura a seguir uma curva que mostra como a energia potencial de um sistema varia tipicamente com a distância entre as partículas.

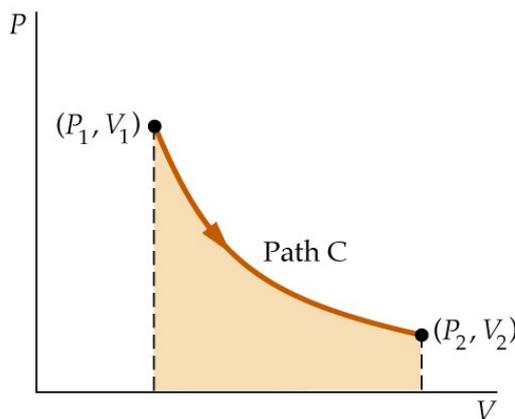
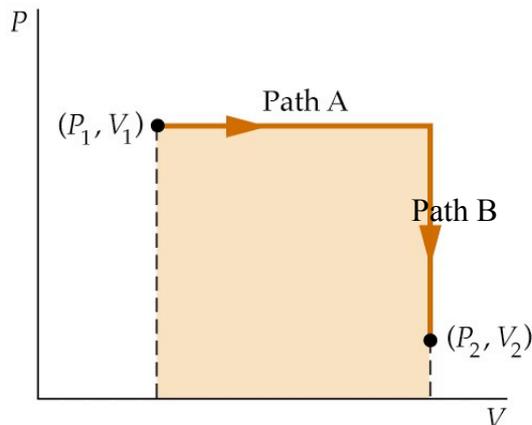


Processos quase estáticos.

São processos lentos a ponto de a cada etapa intermediária o sistema está em equilíbrio.



$$dW_{sis} = Fdx = PAdx = PdV \Rightarrow W_{sis} = \int_{V_i}^{V_f} PdV, \text{ (área do diagrama PV)}$$



No caminho A temos um processo isobárico ($\Delta P = 0$), no caminho B temos um processo isocórico ($\Delta V = 0$) e no caminho C temos uma curva isotérmica, ou seja, quanto a temperatura T é constante.

Como os caminhos são diferentes, os trabalhos realizados por cada um deles também é diferente. Para um gás ideal $dE_{int} = C_v dT$ independentemente do processo.

Isocório, o volume é constante

$$W_{sis} = \int_{V_1}^{V_1} PdV = 0.$$

$$dU = dQ = C_v dT.$$

Para um gás ideal

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{vnR}{2}.$$

Isobárico, a pressão é constante

$$W_{sis} = \int_{V_i}^{V_f} PdV = P\Delta V.$$

$$dU = C_p dT - PdV = C_v dT \Rightarrow C_v dT = C_p dT - nRdT.$$

$$d(PV) = PdV + VdP = nRdT.$$

$$C_p = C_v + nR.$$

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{vnR}{2}.$$

Isotérmico, a temperatura é constante

$$W_{sis} = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right).$$

Processo adiabático, $Q = 0 \Rightarrow dU = -dW$

$$C_v dT = -P dV = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_v} \frac{dV}{V} = 0$$

Integrando

$$\ln(T) + \frac{nR}{C_v} \ln(V) = \ln \left(T V^{\frac{nR}{C_v}} \right) = cte \Rightarrow T V^{\frac{nR}{C_v}} = cte$$

$$\frac{nR}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \gamma - 1$$

$$TV^{\gamma-1} = cte$$

Utilizando a equação do gás ideal $PV = nRT$

$$\frac{PV^\gamma}{nR} = cte \Rightarrow PV^\gamma = cte$$

$$P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = cte \Rightarrow \frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = cte$$

$$W = \Delta U = C_v \Delta T = C_v (T_f - T_i) = C_v \left(\frac{P_f V_f}{nR} - \frac{P_i V_i}{nR} \right) = \frac{C_v}{nR} (P_f V_f - P_i V_i) = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$$

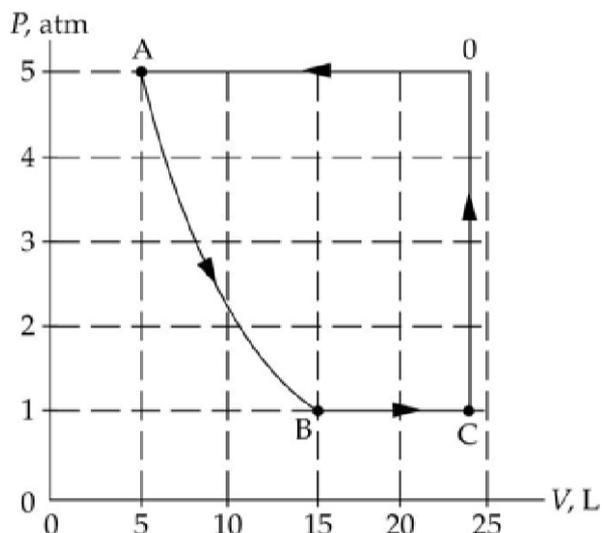
Em um ciclo termodinâmico $\Delta U = 0 \Rightarrow W_{total} = Q_{total}$

Exercício 1)

Considere 1 mol de um gás de N_2 que está com uma temperatura de 20°C e pressão de 5atm inicialmente. Este gás expande-se adiabaticamente e quase estaticamente até que sua pressão seja igual a 1 atm. Ele é, então aquecido à pressão constante até que sua temperatura seja novamente 20°C . Depois de atingir esta temperatura, ele é aquecido a volume constante até que sua pressão seja novamente 5atm. A seguir, ele é comprimido à pressão constante até voltar ao estado inicial.

(a) Construa um diagrama PV mostrando cada processo do ciclo. (b) Determine o trabalho realizado pelo gás durante o ciclo completo. (c) Quanto calor é absorvido ou liberado pelo gás durante o ciclo completo?

a) Diagrama PV



b)

$$W_{A-B} = \frac{(5atm)(4,82L) - (1atm)(15,2L)}{1,4 - 1} = 22,3atm L = 2,25kJ$$

$$W_{B-C} = P\Delta V = (1atm)(24L - 15,2L) = 8,8atm L = 0,89kJ$$

$$W_{C-D} = 0$$

$$W_{D-A} = P\Delta V = (5\text{atm})(5L - 24L) = -95\text{atm L} = -9,62\text{kJ}$$

$$W = W_{A-B} + W_{B-C} + W_{C-D} + W_{D-A} = -6,48\text{kJ}$$

c)

$$\Delta U = Q_{\text{recebido}} + W_{\text{sobre}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{recebido}} = -W_{\text{sobre}} = 6,48\text{kJ}$$