

Calor e a Primeira Lei da Termodinâmica

- 18-1 Capacidade Térmica e Calor Específico
- 18-2 Mudança de Fase e Calor Latente
- 18-3 O Experimento de Joule e a Primeira Lei da Termodinâmica
- 18-4 A Energia Interna de um Gás Ideal
- 18-5 Trabalho e o Diagrama PV para um Gás
- 18-6 Capacidades Térmicas dos Gases
- 18-7 Capacidades Térmicas dos Sólidos
- 18-8 Falha do Teorema da Equipartição
- 18-9 A Compressão Adiabática Quase-estática de um Gás

A relação entre o calor transferido para um sistema, o trabalho realizado sobre ele e a variação de sua energia interna é a base da primeira lei da termodinâmica. Na Parte I deste livro discutimos o movimento; agora, consideramos o papel desempenhado pelo calor na geração de movimento — seja o movimento de pessoas correndo para pegar um ônibus, o movimento cíclico dos pistões do motor de um carro, ou mesmo o gotejar da água nas paredes externas de um copo de limonada gelada em um dia quente.

Durante anos, a potência gerada pela troca de calor tem sido aproveitada. Desde as antigas máquinas a vapor até os motores de combustão interna de automóveis e os motores a jato, os engenheiros têm descoberto maneiras de melhorar o desempenho de suas máquinas, retirando delas a maior quantidade possível de energia. Mesmo os atletas de hoje treinam e se alimentam visando aperfeiçoar seu desempenho, essencialmente tratando seus corpos como qualquer outra máquina mecânica.

C A P Í T U L O

18

A COMPETIÇÃO MASCULINA DE CICLISMO DA UNIVERSIDADE DE INDIANA, ESTADOS UNIDOS, ACONTECE DESDE 1951. APENAS ESTUDANTES DA UNIVERSIDADE PODEM COMPETIR NESTA PROVA DE 200 VOLTAS E 50 MILHAS. (@ Carlos Sanchez Pereyra/ Dreamstime.com.)



Qual é o trabalho necessário para encher um pneu de bicicleta? (Veja o Exemplo 18-13.)

Neste capítulo definimos capacidade térmica e examinamos como o aquecimento de uma amostra pode causar ou um aumento de sua temperatura ou uma mudança de sua fase (de sólido para líquido, por exemplo). Examinamos, depois, a relação entre variações da energia interna de um sistema e a energia transferida para o sistema através de calor e trabalho, e expressamos a lei de conservação da energia para sistemas como a primeira lei da termodinâmica. Finalmente, veremos como a capacidade térmica de um sistema está relacionada à sua estrutura molecular.

18-1 CAPACIDADE TÉRMICA E CALOR ESPECÍFICO

Calor é a transferência de energia em razão de uma diferença de temperatura. Durante o século XVII, Galileu, Newton e outros cientistas concordavam de maneira geral com a teoria dos antigos atomistas gregos que consideravam a energia térmica como uma manifestação do movimento molecular. Durante o século seguinte foram desenvolvidos métodos para realizar medidas quantitativas da quantidade de energia transferida em função de diferenças de temperatura e se verificou que, se corpos estão em contato térmico, a quantidade de energia liberada por um dos corpos é igual à quantidade de energia absorvida pelo outro corpo. Esta descoberta levou a uma teoria segundo a qual o calor era considerado uma substância material conservada. De acordo com esta teoria, um fluido invisível chamado de “calórico” fluía de um dos corpos para entrar no outro, e este calórico não poderia nem ser criado nem destruído.

A teoria do calórico reinou até o século XIX, quando foi observado que o atrito cinético entre corpos poderia produzir uma transferência ilimitada de energia entre eles, contrariando a idéia de que o calórico era uma substância presente em quantidades fixas. A teoria moderna para o calor não surgiu antes dos anos de 1840, quando James Joule (1818–1889) demonstrou que, quando um líquido viscoso era agitado com uma pá, o aumento ou a diminuição de uma dada quantidade de energia térmica era sempre acompanhado pela diminuição ou pelo aumento de uma quantidade equivalente de energia mecânica. Portanto, a energia térmica em si não é conservada. Ocorre que a energia térmica é uma forma de energia interna e a grandeza conservada é a energia.

Quando um corpo mais quente está em contato térmico com um corpo mais frio, a energia transferida do corpo mais quente para o corpo mais frio, em razão da diferença de temperatura entre os dois corpos, é chamada de calor. Uma vez transferida para o corpo mais frio, a energia não passa mais a ser identificada como calor. Ela passa a ser identificada como parte da energia interna do corpo mais frio. A **energia interna** de um corpo é sua energia total no referencial de seu centro de massa. Neste livro, Q é o símbolo para calor e E_{int} é o símbolo para energia interna.

Quando energia é transferida para uma substância na forma de calor, a temperatura da substância usualmente aumenta.* A quantidade de calor Q necessária para aumentar a temperatura de uma amostra da substância é proporcional à variação da temperatura e à massa da amostra:

$$Q = \Delta E_{\text{int}} = C \Delta T = mc \Delta T \quad 18-1$$

DEFINIÇÃO: CAPACIDADE TÉRMICA

onde C é a **capacidade térmica**, definida como a variação da energia interna necessária para aumentar em um grau a temperatura de uma amostra. O **calor específico** c é a capacidade térmica específica, ou a capacidade térmica por unidade de massa:

$$c = \frac{C}{m} \quad 18-2$$

DEFINIÇÃO: CALOR ESPECÍFICO

A unidade histórica de calor, a **caloria**, foi definida originalmente como a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de um grama de água em um grau

! O termo *capacidade térmica* não significa que o corpo contém certa quantidade de calor.

* Uma exceção ocorre durante uma mudança de fase, como quando a água congela ou evapora. Mudanças de fase são discutidas na Seção 18-2.

Celsius.[†] Como reconhecemos, agora, que calor é uma medida de transferência de energia, podemos definir caloria em termos da unidade SI de energia, o joule:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \quad 18-3$$

A unidade americana usual para o calor é o **Btu** (*British thermal unit*, unidade térmica britânica), que foi definida originalmente como a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de 1 libra de água em 1°F. O Btu está relacionado à caloria e ao joule por

$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1,054 \text{ kJ} \quad 18-4$$

A definição original da caloria implica que o calor específico da água (no estado líquido) é*

$$c_{\text{água}} = 1 \text{ cal}/(\text{g} \cdot \text{K}) = 1 \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot \text{K}) = 4,184 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \quad 18-5a$$

De maneira similar, da definição de Btu, o calor específico da água na unidade americana usual é

$$c_{\text{água}} = 1 \text{ Btu}/(\text{lb} \cdot ^\circ\text{F}) \quad 18-5b$$

A capacidade térmica por mol é chamada de calor específico molar c' ,

$$c' = \frac{C}{n}$$

onde n é o número de moles. Como $C = mc$, o calor específico molar c' e o calor específico c estão relacionados por

$$c' = \frac{C}{n} = \frac{mc}{n} = Mc \quad 18-6$$

CALOR ESPECÍFICO MOLAR

onde $M = m/n$ é a massa molar. A Tabela 18-1 lista o calor específico e o calor específico molar de alguns sólidos e líquidos. Observe que o calor molar de todos os metais é aproximadamente o mesmo. Discutimos o significado da similaridade entre os valores para o calor específico dos metais na Seção 18-7.

Tabela 18-1 Calores Específicos e Calores Específicos Molares de Alguns Sólidos e Líquidos

Substância	c , kJ/kg · K	c , kcal/kg · K ou Btu/lb · F°	c' , J/mol · K
Água	4,18	1,00	75,2
Álcool (etílico)	2,4	0,58	111
Alumínio	0,900	0,215	24,3
Bismuto	0,123	0,0294	25,7
Chumbo	0,128	0,0305	26,4
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Gelo (−10°C)	2,05	0,49	36,9
Merúrio	0,140	0,033	28,3
Ouro	0,126	0,0301	25,6
Prata	0,233	0,0558	24,9
Tungstênio	0,134	0,0321	24,8
Vapor (a 1 atm)	2,02	0,48	36,4
Vidro	0,840	0,20	—
Zinco	0,387	0,0925	25,2

Exemplo 18-1 Elevando a Temperatura

Um joalheiro está criando peças de ouro. Para isto, ele precisa fundir o ouro para preencher os moldes. Quanto calor é necessário para elevar a temperatura de 3,00 kg de ouro de 22°C (temperatura ambiente) para 1063°C, o ponto de fusão do ouro?

SITUAÇÃO A quantidade de calor Q necessária para aumentar a temperatura da substância (ouro) é proporcional à variação da temperatura e à massa da substância.

SOLUÇÃO

1. O calor necessário é dado pela Equação 18-1, com $c = 0,126 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ da Tabela 18-1:

$$Q = mc \Delta T = (3,00 \text{ kg})(0,126 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}))(1041 \text{ K}) = \boxed{393 \text{ kJ}}$$

CHECAGEM O problema pede a quantidade de energia e a resposta é dada em joules, que é unidade de energia.

INDO ALÉM Observe que usamos $\Delta T = 1063^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C} = 1041^\circ\text{C} = 1041 \text{ K}$.

PROBLEMA PRÁTICO 18-1 Um bloco de 2,0 kg de alumínio está originalmente a 10°C. Se 36 kJ de energia são transferidos ao bloco, qual é a sua temperatura final?

[†] A quilocaloria é, então, a quantidade de calor necessária para aumentar em 1°C a temperatura de 1 kg de água. A “caloria” usada para medir o equivalente energético de alimentos corresponde, na verdade, à quilocaloria.

* Medidas cuidadosas mostram que o calor específico da água varia em cerca de 1 por cento na faixa de temperaturas de 0°C a 100°C. Normalmente, desprezaremos esta pequena variação.

Vemos, na Tabela 18-1, que o calor específico da água líquida é consideravelmente maior do que o de outras substâncias comuns. Portanto, a água é um excelente material para armazenamento de energia térmica, como em um sistema de aquecimento solar. Ela também é um excelente líquido refrigerante, como o de motores de automóvel. (O líquido refrigerante dos motores de automóvel é uma mistura de água e etileno glicol.)

CALORIMETRIA

Para medir o calor específico de um objeto podemos, primeiro, aquecê-lo até uma temperatura conhecida, digamos o ponto de ebulição da água. Depois, transferimos o objeto para um banho de água cuja massa e temperatura inicial são conhecidas. Finalmente, medimos a temperatura final de equilíbrio do sistema (o objeto, a água do banho e o contêiner da água). Se o sistema estiver termicamente isolado do ambiente (isolando-se o contêiner, por exemplo), então o calor liberado pelo objeto será igual ao calor absorvido pela água e pelo contêiner. Este procedimento é chamado de **calorimetria**, e o contêiner isolado cheio d'água é chamado de **calorímetro**.

Sejam m a massa do objeto, c o seu calor específico e T_{io} a temperatura inicial do objeto. Se T_f é a temperatura final do objeto, da água e do contêiner, o calor liberado pelo objeto é

$$Q_{\text{sai}} = mc(T_{io} - T_f)$$

Do mesmo modo, se T_{ia} é a temperatura inicial da água e do contêiner, então o calor absorvido pela água e pelo contêiner é

$$Q_{\text{entra}} = m_a c_a (T_f - T_{ia}) + m_c c_c (T_f - T_{ia})$$

onde m_a e $c_a = 4,18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ são a massa e o calor específico da água e m_c e c_c são a massa e o calor específico do contêiner. (Observe que expressamos a diferença entre as temperaturas de maneira que ambas sejam quantidades positivas. Conseqüentemente, nossas expressões para Q_{entra} e Q_{sai} são ambas positivas.) Igualando estas quantidades de calor, obtemos uma equação que pode ser resolvida para o calor específico c do objeto:

$$Q_{\text{sai}} = Q_{\text{entra}} \Rightarrow mc(T_{io} - T_f) = m_a c_a (T_f - T_{ia}) + m_c c_c (T_f - T_{ia}) \quad 18-7$$

Como a Equação 18-7 contém apenas diferenças de temperatura e como o kelvin e o grau Celsius têm o mesmo tamanho, é indiferente usar kelvins ou graus Celsius.



Grandes quantidades de água, como lagos ou oceanos, tendem a moderar as flutuações de temperatura do ar de sua vizinhança, porque a água pode absorver ou liberar grandes quantidades de calor sofrendo variações muito pequenas de temperatura. (De Frank Press e Raymond Siever, *Understanding Earth*, 3rd ed., W. H. Freeman and Company, 2001.)

Exemplo 18-2 Medindo o Calor Específico

Para medir o calor específico do chumbo, você aquece 600 g de chumbo até $100,0^\circ\text{C}$ e o coloca em um calorímetro de alumínio de 200 g de massa que contém 500 g de água inicialmente a $17,3^\circ\text{C}$. Se a temperatura final da mistura é $20,0^\circ\text{C}$, qual é o calor específico do chumbo? (O calor específico do contêiner de alumínio é $0,900 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.)

SITUAÇÃO Iguale o calor liberado pelo chumbo ao calor absorvido pela água e pelo contêiner e resolva para o calor específico do chumbo, c_{pb} .

SOLUÇÃO

- Escreva o calor liberado pelo chumbo em termos do seu calor específico:
- Escreva o calor absorvido pela água:
- Escreva o calor absorvido pelo contêiner:
- Iguale o calor liberado ao calor absorvido pela água e pelo contêiner:

$$Q_{\text{pb}} = m_{\text{pb}} c_{\text{pb}} |\Delta T_{\text{pb}}|$$

$$Q_a = m_a c_a \Delta T_a$$

$$Q_c = m_c c_c \Delta T_c$$

$$Q_{\text{sai}} = Q_{\text{entra}} \Rightarrow Q_{\text{pb}} = Q_a + Q_c$$

$$m_{\text{pb}} c_{\text{pb}} |\Delta T_{\text{pb}}| = m_a c_a \Delta T_a + m_c c_c \Delta T_c$$

$$\text{onde } \Delta T_c = \Delta T_a = 2,7 \text{ K e } |\Delta T_{\text{pb}}| = 80,0 \text{ K}$$

5. Resolva para c_{pb} :

$$\begin{aligned} c_{pb} &= \frac{(m_a c_a + m_c c_c) \Delta T_a}{m_{pb} |\Delta T_{pb}|} \\ &= \frac{[(0,50 \text{ kg})(4,18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})) + (0,20 \text{ kg})(0,90 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}))](2,7 \text{ K})}{(0,600 \text{ kg})(80,0 \text{ K})} \\ &= 0,128 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) = \boxed{0,13 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})} \end{aligned}$$

CHECAGEM Como esperado, o calor específico do chumbo é consideravelmente menor do que o da água. (O calor específico da água líquida é $4,18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.)

INDO ALÉM O resultado do passo 5 é expresso com dois algarismos significativos porque a variação da temperatura da água é conhecida com apenas dois algarismos significativos.

PROBLEMA PRÁTICO 18-2 Uma casa contém $1,00 \times 10^5 \text{ kg}$ de concreto (calor específico = $1,00 \text{ kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$). Quanto calor é liberado pelo concreto quando ele resfria de 25°C para 20°C ?

18-2 MUDANÇA DE FASE E CALOR LATENTE

Se calor é absorvido por gelo a 0°C , a temperatura do gelo não varia. No lugar disso, o gelo se funde. A fusão é um exemplo de uma **mudança de fase** ou **mudança de estado**. Tipos comuns de mudanças de fase são a solidificação (líquido para sólido), a fusão (sólido para líquido), a vaporização (líquido para vapor ou gás), a condensação (gás ou vapor para líquido) e a sublimação (sólido diretamente para gás ou vapor, como ocorre com o dióxido de carbono sólido, ou gelo seco). Outros tipos de mudança de fase também existem, como a mudança de um sólido de uma forma cristalina para outra. Por exemplo, carbono grafite sob pressão intensa se transforma em diamante.

A teoria molecular pode nos ajudar a entender por que a temperatura permanece constante durante uma mudança de fase. As moléculas em um líquido estão mais próximas e exercem forças atrativas umas sobre as outras, enquanto as moléculas em um gás estão mais afastadas. Devido a esta atração intermolecular, é preciso energia para remover as moléculas de um líquido e formar um gás. Seja uma panela de água sobre a chama de um fogão. Primeiro, enquanto a água é aquecida, os movimentos de suas moléculas aumentam e a temperatura aumenta. Quando a temperatura atinge o ponto de ebulição, as moléculas não podem mais aumentar sua energia cinética e permanecem no líquido. Enquanto a água líquida se transforma em vapor, o acréscimo de energia é utilizado para romper as atrações intermoleculares. Isto é, a energia é utilizada para aumentar a energia potencial das moléculas em vez de aumentar sua energia cinética. Como a temperatura é uma medida da energia cinética média de translação das moléculas, a temperatura não varia.

Para uma substância pura, uma mudança de fase a uma dada pressão ocorre apenas em uma temperatura específica. Por exemplo, água pura a uma pressão de 1 atm muda de sólido para líquido a 0°C (o ponto normal de fusão da água) e de líquido para gás a 100°C (o ponto normal de ebulição da água).

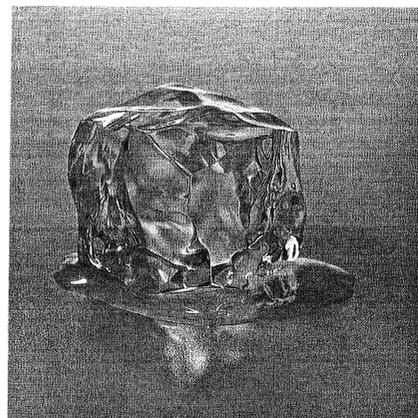
A energia necessária para fundir uma amostra de uma substância de massa m , sem variação da temperatura, é proporcional à massa da amostra:

$$Q_f = mL_f \quad 18-8$$

onde L_f é chamado de **calor latente de fusão** da substância. A uma pressão de 1 atm, o calor latente de fusão da água é $333,5 \text{ kJ}/\text{kg} = 79,7 \text{ kcal}/\text{kg}$. Se a mudança de fase é de líquido para gás, o calor necessário é

$$Q_v = mL_v \quad 18-9$$

onde L_v é o **calor latente de vaporização**. Para água a uma pressão de 1 atm, o calor latente de vaporização é $2,26 \text{ MJ}/\text{kg} = 540 \text{ kcal}/\text{kg}$. A Tabela 18-2 fornece os pontos de fusão e de ebulição e os calores latentes de fusão e de vaporização, todos a 1 atm, para várias substâncias.



Embora a fusão indique que o gelo passou por uma mudança de fase, sua temperatura não se altera. (De Donald Wink, Sharon Gislason e Sheila McNicholas, *The Practice of Chemistry*, W. H. Freeman and Company, 2002.)

Tabela 18-2 Ponto de Fusão (PF), Calor Latente de Fusão (L_f), Ponto de Ebulição (PE) e Calor Latente de Vaporização (L_v) para Várias Substâncias a 1 atm

Substância	PF, K	L_f , kJ/kg	PE, K	L_v , kJ/kg
Água (líquida)	273,15	333,5	373,15	2257
Álcool etílico	159	109	351	879
Bromo	266	67,4	332	369
Chumbo	600	24,7	2023	858
Cobre	1356	205	2839	4726
Dióxido de carbono	—	—	194,6*	573*
Enxofre	388	38,5	717,75	287
Hélio	—	—	4,2	21
Mercúrio	234	11,3	630	296
Nitrogênio	63	25,7	77,35	199
Ouro	1336	62,8	3081	1701
Oxigênio	54,4	13,8	90,2	213
Prata	1234	105	2436	2323
Zinco	692	102	1184	1768

* Estes valores são para sublimação. O dióxido de carbono não possui um estado líquido a 1 atm.

Exemplo 18-3 Transformando Gelo em Vapor

Quanto calor é necessário para transformar 1,5 kg de gelo, a -20°C e a 1,0 atm, em vapor?

SITUAÇÃO O calor necessário para transformar o gelo em vapor é a soma de quatro fatores: Q_1 , o calor necessário para aumentar a temperatura do gelo de -20°C para 0°C ; Q_2 , o calor necessário para fundir o gelo; Q_3 , o calor necessário para aumentar a temperatura da água de 0°C para 100°C ; e Q_4 , o calor necessário para vaporizar a água. Ao calcular Q_1 e Q_3 , supomos constantes os calores específicos, iguais a $2,05 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ para o gelo e $4,18 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ para a água.

SOLUÇÃO

- Use $Q_1 = mc \Delta T$ para determinar o calor necessário para aumentar a temperatura do gelo até 0°C :

$$Q_1 = mc \Delta T = (1,5 \text{ kg})(2,05 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K})(20 \text{ K}) = 61,5 \text{ kJ} = 0,0615 \text{ MJ}$$
- Use L_f , da Tabela 18-2, para determinar o calor Q_2 necessário para fundir o gelo:

$$Q_2 = mL_f = (1,5 \text{ kg})(333,5 \text{ kJ/kg}) = 500 \text{ kJ} = 0,500 \text{ MJ}$$
- Determine o calor Q_3 necessário para aumentar a temperatura da água de 0°C para 100°C :

$$Q_3 = mc \Delta T = (1,5 \text{ kg})(4,18 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K})(100 \text{ K}) = 627 \text{ kJ} = 0,627 \text{ MJ}$$

$$Q_3 = 627 \text{ kJ} = 0,627 \text{ MJ}$$
- Use L_v , da Tabela 18-2, para determinar o calor Q_4 necessário para evaporar a água:

$$Q_4 = mL_v = (1,5 \text{ kg})(2,26 \text{ MJ/kg}) = 3,39 \text{ MJ}$$
- Some seus resultados para determinar o calor total Q :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = \boxed{4,6 \text{ MJ}}$$

CHECAGEM Você já deve ter observado que é necessário um tempo muito menor para ferver uma chaleira cheia d'água do que para evaporar toda a água até secar a chaleira. Esta observação é consistente com o fato de nosso resultado do passo 3 ser menos de 20 por cento do resultado do passo 4.

INDO ALÉM Observe que a maior parte do calor foi necessária para evaporar a água, e que a quantidade necessária para fundir o gelo foi uma fração significativa do calor necessário para aumentar a temperatura da água líquida até 100°C . Um gráfico da temperatura *versus* tempo para o caso no qual calor é absorvido a uma taxa constante de $1,0 \text{ kJ/s}$ é mostrado na Figura 18-1. Observe que leva um tempo consideravelmente maior para evaporar a água do que para fundir o gelo ou para aumentar

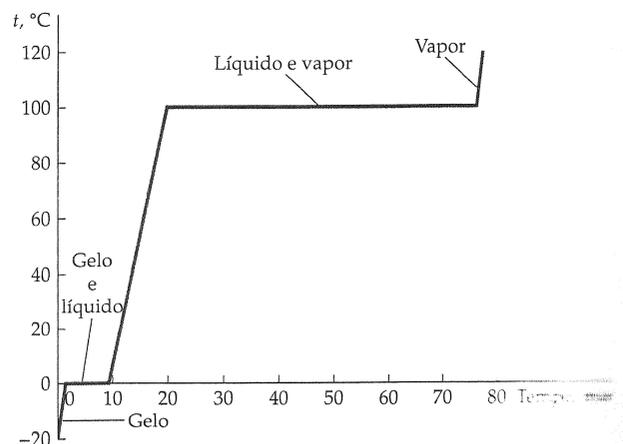


FIGURA 18-1 Uma amostra de 1,5 kg de água é aquecida de -20°C para 120°C a uma taxa constante de 60 kJ/min .

a temperatura da água. Quando toda a água tiver evaporado, a temperatura voltará a aumentar à medida que calor for absorvido.

PROBLEMA PRÁTICO 18-3 Um pedaço de 830 g de chumbo é aquecido até seu ponto de fusão de 600 K. Quanta energia adicional deve ser absorvida pelo chumbo, a 600 K, para fundir completamente todas as 830 g?

Exemplo 18-4 Uma Bebida Gelada

Rico em Contexto

Uma jarra com 2,0 litros de limonada ficou sobre uma mesa de piquenique exposta à luz solar durante todo o dia, a 33°C. Você despeja 0,24 kg em um copo de isopor e adiciona 2 cubos de gelo (cada um com 0,025 kg e a 0,0°C). (a) Supondo que nenhum calor seja liberado para o ambiente, qual é a temperatura final da limonada? (b) Qual é a temperatura final se você adicionar seis cubos de gelo, ao invés de dois?

SITUAÇÃO Igualamos o calor liberado pela limonada ao calor absorvido pelos cubos de gelo. Seja T_f a temperatura final da limonada e da água. Supomos que a limonada tenha o mesmo calor específico que a água.

SOLUÇÃO

(a) 1. Escreva o calor liberado pela limonada em termos da temperatura final T_f :

$$Q_{\text{sai}} = m_L c |\Delta T| = m_L c (T_{\text{Li}} - T_f)$$

2. Escreva o calor absorvido pelos cubos de gelo e pela água resultante em termos da temperatura final:

$$Q_{\text{entra}} = m_{\text{gelo}} L_f + m_{\text{gelo}} c \Delta T_a = m_{\text{gelo}} L_f + m_{\text{gelo}} c (T_f - T_{\text{ai}})$$

3. Iguale o calor liberado ao calor absorvido e resolva para T_f :

$$\begin{aligned} Q_{\text{sai}} &= Q_{\text{entra}} \\ m_L c (T_{\text{Li}} - T_f) &= m_{\text{gelo}} L_f + m_{\text{gelo}} c (T_f - T_{\text{ai}}) \\ \text{logo } T_f &= \frac{(m_{\text{gelo}} T_{\text{ai}} + m_L T_{\text{Li}})c - m_{\text{gelo}} L_f}{(m_L + m_{\text{gelo}})c} \\ &= \frac{(0,050 \times 273,15 + 0,24 \times 306,15)4,18 - 0,050 \times 333,5}{0,29 \times 4,18} \\ &= 286,7 \text{ K} = \boxed{14^\circ\text{C}} \end{aligned}$$

(b) 1. Para 6 cubos de gelo, $m_{\text{gelo}} = 0,15 \text{ kg}$. Determine a temperatura final como no passo 3 da Parte (a):

$$\begin{aligned} T_f &= \frac{(m_{\text{gelo}} T_{\text{ai}} + m_L T_{\text{Li}})c - m_{\text{gelo}} L_f}{(m_L + m_{\text{gelo}})c} \\ &= \frac{(0,150 \times 273,15 + 0,24 \times 306,15)4,18 - 0,150 \times 333,5}{0,39 \times 4,18} \\ &= 262,8 \text{ K} = -10,4^\circ\text{C} \end{aligned}$$

2. Uma temperatura final abaixo de 0°C não pode estar correta! Nenhuma quantidade de gelo a 0°C pode diminuir a temperatura da limonada morna para abaixo de 0°C. Nosso cálculo está errado porque nossa hipótese de que todos os cubos de gelo derreteram estava errada. Ao invés disso, o calor liberado pela limonada enquanto ela resfriava de 33°C até 0°C não foi suficiente para derreter todo o gelo. A temperatura final é, portanto:

$$= \boxed{0^\circ\text{C}}$$

CHECAGEM Vamos calcular quanto gelo derrete. Para que a limonada esfrie de 33°C até 0°C, ela deve liberar calor na quantidade $Q = (0,24 \text{ kg})(4,18 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K})(33 \text{ K}) = 33,1 \text{ kJ}$. A massa de gelo que esta quantidade de calor derreterá é $m_{\text{gelo}} = Q/L_f = 33,1 \text{ kJ}/(333,5 \text{ kJ/kg}) = 0,10 \text{ kg}$. Isto é a massa de apenas 4 cubos de gelo. A adição de mais do que 4 cubos de gelo não diminuirá a temperatura abaixo de 0°C, mas meramente aumentará a quantidade de gelo na mistura gelo-limonada a 0°C. Em problemas como este, devemos primeiro determinar quanto gelo deve ser fundido para reduzir a temperatura do líquido para 0°C. Se uma quantidade menor do que esta for adicionada, podemos proceder como na Parte (a). Se mais gelo for adicionado, a temperatura final é 0°C.

18-3 O EXPERIMENTO DE JOULE E A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Podemos aumentar a temperatura de um sistema fornecendo-lhe calor, mas também podemos aumentar sua temperatura realizando trabalho sobre ele. A Figura 18-2 é um diagrama do aparato que Joule usou em um famoso experimento no qual ele determinou a quantidade de trabalho necessário para aumentar a temperatura de uma libra de água em um grau Fahrenheit. Aqui, o sistema é um recipiente com água termicamente isolado. O aparato de Joule converte a energia potencial de pesos caindo em trabalho realizado sobre a água por uma pá, como mostrado na figura. Joule descobriu que ele podia aumentar a temperatura de 1,00 libra de água em 1,00°F deixando cair pesos de 772 lb (347,4 kg) de uma altura de um pé. Convertendo para unidades modernas e usando valores atuais, Joule descobriu que precisa de aproximadamente 4,184 J (a unidade de energia adotada pela comunidade científica em 1948) para aumentar a temperatura de 1 g de água em 1°C. A conclusão de que 4,184 J de energia mecânica são exatamente equivalentes a 1 cal de calor é conhecida como o **equivalente mecânico do calor**.

Há outras maneiras de se realizar trabalho sobre este sistema. Por exemplo, poderíamos deixar a gravidade realizar o trabalho soltando o recipiente de água isolado de alguma altura h , permitindo que o sistema sofresse uma colisão inelástica com o chão, ou poderíamos realizar trabalho mecânico para gerar eletricidade e, então, usar a eletricidade para aquecer a água (Figura 18-3). Durante todos estes experimentos, a mesma quantidade de trabalho é necessária para produzir uma dada variação de temperatura. Pela conservação da energia, o trabalho realizado é igual ao aumento da energia interna do sistema.

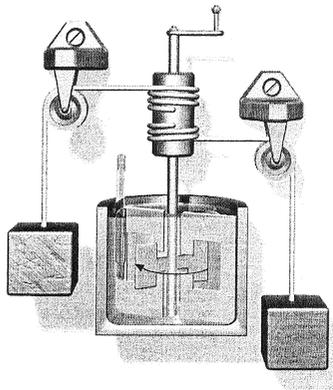


FIGURA 18-2 Diagrama esquemático para o experimento de Joule. Paredes isolantes circundam a água. Enquanto os pesos caem com rapidez constante, eles giram uma roda de pá que realiza trabalho sobre a água. Se o atrito é desprezível, o trabalho realizado pela roda de pá sobre a água é igual à perda de energia mecânica dos pesos, que é determinada calculando-se sua perda de energia potencial.

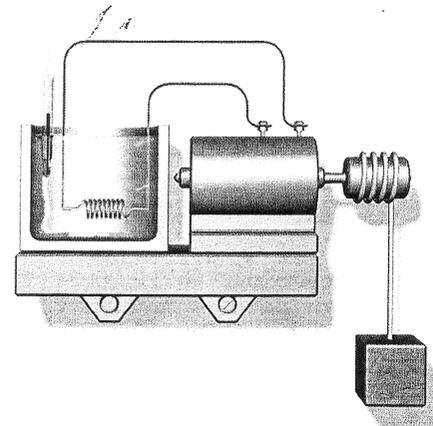


FIGURA 18-3 Outro método de realizar trabalho sobre um recipiente com água termicamente isolado. Trabalho elétrico é realizado sobre o sistema pelo gerador que é acionado pela queda do peso.



CHECAGEM CONCEITUAL 18-1

O experimento de Joule, estabelecendo a equivalência mecânica do calor, envolveu a conversão de energia mecânica em energia interna. Dê alguns exemplos da energia interna de um sistema sendo convertida em energia mecânica.

Exemplo 18-5 Aquecendo Água Deixando-a Cair

(a) Nas cataratas do Niágara (fronteira EUA–Canadá), a queda d'água tem 50 m. Se a diminuição da energia potencial gravitacional da água é igual ao aumento de sua energia interna, calcule o aumento de sua temperatura. (b) Nas cataratas do Yosemite (EUA), a queda d'água é de 740 m. Se a diminuição da energia potencial gravitacional da água é igual ao aumento de sua energia interna, calcule o aumento de sua temperatura. (Estes aumentos de temperatura não são facilmente observados porque, enquanto a água cai, sua temperatura é afetada por vários outros fatores. Por exemplo, ela resfria por evaporação e é aquecida enquanto o ar realiza trabalho sobre ela através de interação viscosa.)

SITUAÇÃO A energia cinética da água, um instante antes de atingir o solo, é igual à sua energia potencial original mgh . Durante a colisão, esta energia é convertida em energia interna que, por sua vez, provoca um aumento de temperatura dado por $mc \Delta T$.

SOLUÇÃO

(a) 1. Iguale a diminuição da energia potencial ao aumento da energia interna: $mgh = mc \Delta T$

2. Resolva para a variação de temperatura:

$$\Delta T = \frac{gh}{c} = \frac{(9,81 \text{ N/kg})(50 \text{ m})}{4,184 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}} = 0,117 \text{ K} = \boxed{0,12 \text{ K}}$$

(b) Repita o cálculo com $h = 740 \text{ m}$:

$$\Delta T = \frac{gh}{c} = \frac{(9,81 \text{ N/kg})(740 \text{ m})}{4,184 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}} = 1,74 \text{ K} = \boxed{1,7 \text{ K}}$$

CHECAGEM As cataratas do Yosemite são 14,8 vezes mais altas do que as do Niágara; logo, a variação da energia potencial da água das cataratas do Yosemite é 14,8 vezes maior do que a variação da energia potencial da água das cataratas do Niágara. Portanto, a variação da temperatura deve ser 14,8 vezes maior no primeiro caso. Multiplicando 0,117 K por 14,8 resulta em 1,73 K, o que é muito próximo do nosso resultado da Parte (b).

INDO ALÉM Estes cálculos ilustram uma das dificuldades com o experimento de Joule — uma grande quantidade de energia mecânica deve ser dissipada para produzir uma variação mensurável da temperatura da água.

Suponha realizarmos o experimento de Joule substituindo as paredes isolantes do recipiente por paredes condutoras. Descobrimos que o trabalho necessário para produzir uma dada variação da temperatura do sistema depende de quanto calor é absorvido ou liberado pelo sistema por condução através das paredes. Entretanto, se somamos o trabalho realizado sobre o sistema ao calor efetivo absorvido pelo sistema, o resultado é sempre o mesmo para uma dada variação de temperatura. Isto é, a soma da transferência de calor *para* o sistema com o trabalho realizado *sobre* o sistema é igual à variação da energia interna do sistema. Este resultado é a **primeira lei da termodinâmica** que é, simplesmente, um enunciado da conservação da energia.

Seja W_{sobre} o trabalho realizado pela vizinhança *sobre* o sistema. Por exemplo, suponha que nosso sistema seja um gás confinado em um cilindro por um pistão. Se o pistão comprime o gás, a vizinhança realiza trabalho sobre o gás e W_{sobre} é positivo. (Entretanto, se o gás se expande contra o pistão, o gás realiza trabalho sobre a vizinhança e W_{sobre} é negativo.) Além disso, seja Q_{entra} a transferência de calor para o sistema. Se calor é transferido para o sistema, então Q_{entra} é positivo; se calor é retirado do sistema, então Q_{entra} é negativo (Figura 18-4). Usando estas convenções e representando a energia interna por E_{int} ,* a primeira lei da termodinâmica é escrita como

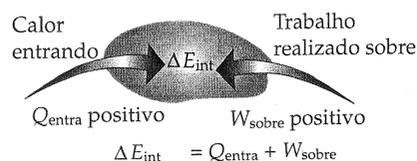


FIGURA 18-4 Convenção de sinais para a primeira lei da termodinâmica.

$$\Delta E_{\text{int}} = Q_{\text{entra}} + W_{\text{sobre}} \quad 18-10$$

A variação da energia interna de um sistema é igual ao calor transferido para o sistema mais o trabalho realizado sobre o sistema.

PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A Equação 18-10 é a mesma que o teorema do trabalho-energia $W_{\text{ext}} = \Delta E_{\text{sis}}$ do Capítulo 7 (Equação 7-9), exceto que somamos o termo de calor Q_{entra} e chamamos a energia do sistema de E_{int} .

Exemplo 18-6 Agitando a Água

Você realiza 25 kJ de trabalho sobre um sistema que consiste em 3,0 kg de água, agitando-a com uma pá. Durante este tempo, 15 kcal de calor são liberados pelo sistema, devido ao precário isolamento térmico. Qual é a variação da energia interna do sistema?

SITUAÇÃO Expressamos todas as energias em joules e aplicamos a primeira lei da termodinâmica.

* Outro símbolo comumente usado para a energia interna é U .

SOLUÇÃO

1. Determinamos ΔE_{int} usando a primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q_{\text{entra}} + W_{\text{sobre}}$$

2. Calor é *liberado* pelo sistema; logo, o termo Q_{entra} é negativo:

$$Q_{\text{in}} = -15 \text{ kcal} = -(15 \text{ kcal}) \left(\frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} \right) = -62,7 \text{ kJ}$$

3. O trabalho é realizado *sobre* o sistema; logo, o termo W_{sobre} é positivo:

$$W_{\text{sobre}} = +25 \text{ kJ}$$

4. Substitua estas quantidades e resolva para ΔE_{int} :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{int}} &= Q_{\text{entra}} + W_{\text{sobre}} = (-62,7 \text{ kJ}) + (+25 \text{ kJ}) \\ &= -37,7 \text{ kJ} = \boxed{-38 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

CHECAGEM A perda de calor excede o ganho em trabalho; logo, a variação da energia interna é negativa.

É importante entender que a energia interna E_{int} é uma função do estado do sistema, assim como P , V e T são funções do estado do sistema. Considere um gás em algum estado inicial (P_i, V_i) . A temperatura T_i pode ser determinada pela equação de estado. Por exemplo, se o gás é ideal, $T_i = P_i V_i / (nR)$. A energia interna E_{int} também depende apenas do estado do gás, que é determinado por quaisquer duas variáveis de estado, como P e V , P e T , ou V e T . Se aquecemos ou resfriamos lentamente o gás, e se trabalhamos sobre o gás ou deixamos que ele realize trabalho, ele se moverá através de uma seqüência de estados; isto é, ele terá valores diferentes para as funções de estado P , V , T e E_{int} .

Por outro lado, o calor Q e o trabalho W não são funções do estado do sistema. Isto é, não há funções Q e W associadas a nenhum estado particular do gás. Podemos conduzir o gás através de uma seqüência de estados, iniciando e terminando no estado (P_i, V_i) , durante a qual o gás realiza trabalho positivo e absorve uma quantidade igual de calor. Ou podemos conduzi-lo através de uma seqüência diferente de estados, durante a qual trabalho é realizado sobre o gás e calor é liberado por ele. Calor não é algo que esteja contido em um sistema. O calor é uma medida da energia que é transferida de um sistema para outro em razão de uma diferença de temperatura. Trabalho é uma medida da energia que é transferida de um sistema para outro porque o ponto de aplicação de uma força exercida por um dos sistemas sobre o outro sofre um deslocamento com uma componente que é paralela à força.

Para quantidades muito pequenas de calor absorvido, de trabalho realizado ou de variações de energia interna, é comum escrever-se a Equação 18-10 como

$$dE_{\text{int}} = dQ_{\text{entra}} + dW_{\text{sobre}} \quad 18-11$$

Nesta equação, dE_{int} é a diferencial da função energia interna. Entretanto, nem dQ_{entra} nem dW_{sobre} são diferenciais de nenhuma função. A rigor, dQ_{entra} meramente representa uma pequena quantidade de energia transferida para ou pelo sistema, em razão de aquecimento ou resfriamento, e dW_{sobre} representa uma pequena quantidade de energia transferida para ou pelo sistema através de trabalho realizado sobre ele ou por ele.

18-4 A ENERGIA INTERNA DE UM GÁS IDEAL

A energia cinética de translação K das moléculas em um gás *ideal* está relacionada à temperatura absoluta T pela Equação 17-20:

$$K = \frac{3}{2} nRT$$

onde n é o número de moles do gás e R é a constante universal dos gases. Se a energia interna de um gás é apenas a energia cinética de translação, então $E_{\text{int}} = K$ e

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nRT \quad 18-12$$

Então, a energia interna dependerá apenas da temperatura do gás, e não de seu volume ou da pressão. Se as moléculas tiverem outros tipos de energia além da energia cinética de translação, como energia rotacional, a energia interna será maior do que a

! Se, depois, o gás retorna ao seu estado original (P_i, V_i) , a temperatura T e a energia interna E_{int} devem ser iguais aos valores originais.

! É correto dizer que a energia interna de um sistema aumentou, mas não é correto dizer que o trabalho de um sistema aumentou ou que o calor de um sistema aumentou.

dada pela Equação 18-12. Mas, de acordo com o teorema da equi-partição da energia (Capítulo 17, Seção 4), a energia média associada a qualquer grau de liberdade será $\frac{1}{2}RT$ por mol ($\frac{1}{2}kT$ por molécula) e, novamente, a energia interna dependerá apenas da temperatura e não do volume ou da pressão.

Podemos imaginar que a energia interna de um gás *real* deve incluir outros tipos de energia, dependentes da pressão e do volume do gás. Suponha, por exemplo, que moléculas vizinhas do gás exerçam forças atrativas umas sobre as outras. Então, trabalho é necessário para aumentar a separação entre as moléculas. Assim, se a distância média entre as moléculas aumentar, a energia potencial associada à atração molecular aumentará. A energia interna do gás dependerá, portanto, do volume do gás, além de sua temperatura.

Joule, usando um aparato semelhante ao mostrado na Figura 18-5, realizou um experimento simples, porém interessante, para determinar se a energia interna de um gás depende, ou não, de seu volume. O compartimento da esquerda na Figura 18-5 contém, inicialmente, um gás, e o compartimento da direita está evacuado. Uma válvula, inicialmente fechada, conecta os dois compartimentos. O sistema todo está termicamente isolado da vizinhança por paredes rígidas; logo, nenhuma energia pode ser transferida para ou do sistema, nem por aquecimento nem por resfriamento, e nenhuma energia pode ser transferida através de trabalho realizado sobre o gás ou por ele. Quando a válvula é aberta, o gás rapidamente entra na câmara evacuada. Este processo é chamado de **expansão livre**. O gás acaba atingindo o equilíbrio térmico consigo mesmo. Como nenhum trabalho foi realizado sobre o gás e nenhum calor foi transferido para ele, a energia interna final do gás deve ser igual à sua energia interna inicial. Se as moléculas do gás exercem forças atrativas umas sobre as outras, a energia potencial associada a estas forças aumentará quando o volume aumentar. Como a energia é conservada, a energia cinética de translação, portanto, diminuirá, o que resultará em uma diminuição da temperatura do gás.

Quando Joule realizou este experimento, ele descobriu que a temperatura final era igual à temperatura inicial. Experimentos subsequentes confirmaram este resultado para gases com pequenas massas específicas. Este resultado implica que, para um gás com pequena massa específica — isto é, para um gás ideal — a temperatura depende apenas da energia interna, ou, como usualmente dizemos, a energia interna depende apenas da temperatura. Entretanto, se o experimento é realizado com uma grande quantidade de gás inicialmente no compartimento da esquerda e, portanto, com uma massa específica elevada, então a temperatura após a expansão é levemente mais baixa do que a temperatura antes da expansão. Este resultado indica que existe uma pequena atração entre as moléculas de um gás.

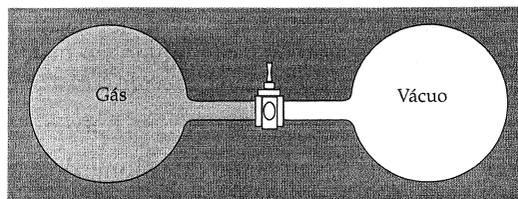


FIGURA 18-5 Expansão livre de um gás. Quando a válvula é aberta, o gás se expande rapidamente para dentro da câmara de vácuo. Como nenhum trabalho é realizado sobre o gás e o sistema está todo ele termicamente isolado, as energias internas inicial e final do gás são iguais.

18-5 TRABALHO E O DIAGRAMA PV PARA UM GÁS

Em muitos tipos de motores, um gás realiza trabalho expandindo-se contra um pistão móvel. Por exemplo, em uma máquina a vapor, água é aquecida em uma caldeira para produzir vapor. O vapor, então, realiza trabalho à medida que se expande e conduz um pistão. Em um motor de automóvel, uma mistura de vapor de gasolina e ar sofre ignição, entrando em combustão. As altas temperatura e pressões resultantes fazem com que o gás se expanda rapidamente, conduzindo o pistão e realizando trabalho. Nesta seção, vemos como podemos descrever matematicamente o trabalho realizado por um gás em expansão.

PROCESSOS QUASE-ESTÁTICOS

A Figura 18-6 mostra um gás ideal confinado em um cilindro com um pistão bem ajustado e que supomos sem atrito. Se o pistão se move, o volume do gás varia. A temperatura ou a pressão, ou ambos, também devem variar, pois estas três variáveis estão relacionadas pela equação de estado $PV = nRT$. Se empurrarmos repentinamente o pistão para comprimir o gás a pressão será, inicialmente, maior nas proximidades

do pistão do que longe dele. O gás acabará por atingir novos valores de equilíbrio para a pressão e a temperatura. Não podemos determinar variáveis macroscópicas como T , P ou E_{int} para todo o sistema antes que o equilíbrio seja restabelecido no gás. Entretanto, se movemos o pistão lentamente, em pequenas etapas, e permitimos que o equilíbrio seja restabelecido após cada etapa, podemos comprimir ou expandir o gás de tal maneira que este nunca esteja muito distante de um estado de equilíbrio. Durante este tipo de processo, chamado de **processo quase-estático**, o gás se move através de uma série de estados de equilíbrio. Na prática, é possível realizar processos quase-estáticos com boa aproximação.

Vamos começar com um gás em alta pressão que se expande quase-estaticamente. A magnitude da força F exercida pelo gás sobre o pistão é PA , onde A é a área do pistão e P é a pressão do gás. Enquanto o pistão se move por uma pequena distância dx , o trabalho realizado *pelo gás sobre o pistão* é

$$dW_{\text{pelo gás}} = F_x dx = PA dx = P dV \quad 18-13$$

onde $dV = A dx$ é o aumento do volume do gás. Durante a expansão o pistão exerce uma força de magnitude PA sobre o gás, mas no sentido oposto ao da força do gás sobre o pistão. Portanto, o trabalho realizado *pelo pistão sobre o gás* é exatamente o negativo do trabalho realizado *pelo gás*

$$dW_{\text{sobre o gás}} = -dW_{\text{pelo gás}} = -P dV \quad 18-14$$

Observe que, para uma expansão, dV é positivo, o gás realiza trabalho sobre o pistão e, portanto, $dW_{\text{sobre o gás}}$ é negativo; para uma compressão, dV é negativo, trabalho é realizado sobre o gás e, portanto, $dW_{\text{sobre o gás}}$ é positivo.

O trabalho realizado sobre o gás durante uma expansão ou compressão, de um volume V_i até um volume V_f , é

$$W_{\text{sobre o gás}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad 18-15$$

TRABALHO REALIZADO SOBRE UM GÁS

Para calcular este trabalho, precisamos conhecer como varia a pressão durante a expansão ou compressão. As várias possibilidades podem ser ilustradas mais facilmente usando um diagrama PV .

DIAGRAMAS PV

Podemos representar os estados de um gás em um diagrama P versus V . Como, ao especificar P e V , estamos especificando o estado do gás, cada ponto do diagrama PV indica um estado particular do gás. A Figura 18-7 mostra um diagrama PV com uma linha horizontal representando uma série de estados do mesmo valor de P . Esta linha representa uma *compressão* à pressão constante. Este processo é chamado de **compressão isobárica**. Para uma variação de volume ΔV (ΔV é negativo, para uma compressão), temos

$$W_{\text{sobre}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = -P \Delta V = |P \Delta V|$$

que é igual à área sombreada sob a curva (a linha) na figura. Para uma compressão, o trabalho realizado sobre o gás é igual à área sob a curva P versus V . (Para uma expansão, o trabalho realizado sobre o gás é igual ao valor negativo da área sob a curva P versus V .) Como freqüentemente as pressões são dadas em atmosferas e os volumes são dados em litros, é conveniente ter um fator de conversão de litro-atmosfera para joule:

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = (10^{-3} \text{ m}^3)(101,325 \times 10^3 \text{ N/m}^2) \approx 101,3 \text{ J} \quad 18-16$$

PROBLEMA PRÁTICO 18-4

Se 5,00 L de um gás ideal, a uma pressão de 2,00 atm, é resfriado de forma que seu volume é reduzido, à pressão constante, até atingir 3,00 L, qual é o trabalho realizado sobre o gás?

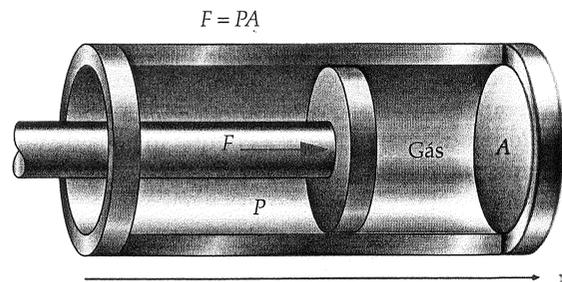


FIGURA 18-6 Gás confinado em um cilindro termicamente isolado com um pistão móvel. Se o pistão se move uma distância dx , o volume do gás varia de $dV = A dx$. O trabalho realizado pelo gás é $PA dx = P dV$, onde P é a pressão.

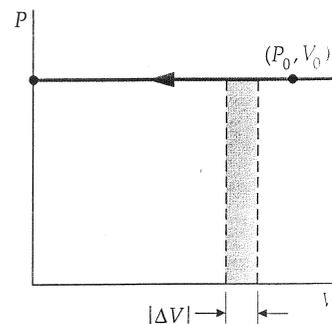


FIGURA 18-7 Cada ponto em um diagrama PV , tal como (P_0, V_0) , representa um particular estado do gás. A linha horizontal representa estados com uma pressão constante P_0 . A área sombreada, $P_0|\Delta V|$, representa o trabalho realizado sobre o gás ao ser comprimido de $|\Delta V|$.

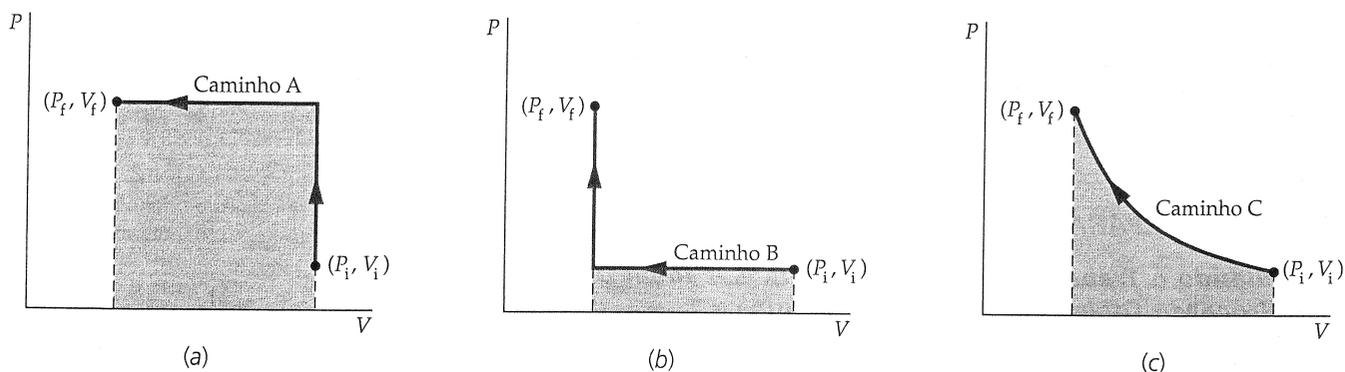


FIGURA 18-8 Três caminhos em diagramas PV ligando um estado inicial (P_i, V_i) a um estado final (P_f, V_f) . A área sombreada indica o trabalho realizado sobre o gás ao longo de cada caminho.

A Figura 18-8 mostra três diferentes caminhos possíveis em um diagrama PV para um gás que está inicialmente no estado (P_i, V_i) e atinge o estado final (P_f, V_f) . Supomos o gás ideal e escolhemos os estados inicial e final com a mesma temperatura, de modo que $P_i V_i = P_f V_f = nRT$. Como a energia interna depende apenas da temperatura, as energias internas inicial e final também são iguais.

Na Figura 18-8a, o gás é aquecido **isometricamente** (a volume constante)* até atingir a pressão P_f , e depois é resfriado isobaricamente (à pressão constante) até atingir o volume V_f . O trabalho realizado sobre o gás ao longo do trecho com volume constante (vertical) do caminho A é zero; ao longo do trecho com pressão constante (horizontal) do caminho A, este trabalho vale

$$P_f |V_f - V_i| = -P_f (V_f - V_i).$$

Na Figura 18-8b, o gás é primeiramente resfriado à pressão constante até atingir o volume V_f , e depois é aquecido a volume constante até atingir a pressão P_f . O trabalho realizado sobre o gás ao longo deste caminho é $P_i |V_f - V_i| = -P_i (V_f - V_i)$, que é muito menor do que o realizado ao longo do caminho mostrado na Figura 18-8a, como pode ser visto comparando-se as regiões sombreadas na Figura 18-8a e na Figura 18-8b.

Na Figura 18-8c, o caminho C representa uma compressão **isotérmica**, significando que a temperatura permanece constante. (Para manter a temperatura constante durante a compressão é preciso que energia seja retirada do gás, na forma de calor, durante o processo.) Podemos calcular o trabalho realizado sobre o gás ao longo do caminho C usando $P = nRT/V$. Assim, o trabalho realizado sobre o gás enquanto ele é comprimido de V_i até V_f , ao longo do caminho C, é

$$W_{\text{sobre}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

Como T é constante para um processo isotérmico, podemos fatorá-lo da integral. Temos, então

$$W_{\text{isoterma}} = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f} \quad 18-17$$

TRABALHO REALIZADO SOBRE UM GÁS DURANTE UMA COMPRESSÃO ISOTÉRMICA

Vemos que a quantidade de trabalho realizado sobre o gás é diferente para cada um dos processos ilustrados. A variação da energia interna do gás depende dos estados inicial e final do gás, mas não do caminho escolhido. A variação da energia interna é igual ao trabalho realizado sobre o gás mais o calor transferido para o gás. Assim, podemos ver que, como o trabalho é diferente para cada um dos processos ilustrados, a quantidade de calor transferido também deve ser diferente para ca-



Veja
o Tutorial Matemático para mais
informações sobre
Logaritmos

* Processos com volume constante também são chamados de *processos isocóricos* ou *processos isovolumétricos*.

da processo. Esta discussão ilustra o fato de que tanto o trabalho realizado quanto a quantidade de calor transferido dependem apenas de como o sistema executa a transição de um estado para outro, mas a variação da energia interna do sistema não tem esta dependência.

ESTRATÉGIA PARA SOLUÇÃO DE PROBLEMAS

Calculando o Trabalho Realizado por um Gás Ideal Durante um Processo Quase-estático com Vínculo

SITUAÇÃO O incremento do trabalho realizado por um gás é igual à pressão vezes o incremento do volume. Isto é, $dW_{\text{pelo gás}} = P dV$. Segue que $W_{\text{pelo gás}} = \int_{V_i}^{V_f} P dV$. O vínculo do processo quase-estático é que determina como avaliar esta integral.

SOLUÇÃO

1. Se o volume V é constante, então dV é igual a zero e $W_{\text{pelo gás}} = 0$.

2. Se a pressão P é constante, então $W_{\text{pelo gás}} = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$

3. Se a temperatura T é constante, então $P = nRT/V$ e

$$W_{\text{pelo gás}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

4. Se nenhuma energia é trocada com o gás na forma de calor, então veja a Seção 18-9.

CHECAGEM Se o volume aumenta, então o $W_{\text{pelo gás}}$ deve ser positivo e vice-versa.

Exemplo 18-7 Trabalho Realizado sobre um Gás Ideal

Um gás ideal passa por um processo cíclico, do ponto A para o ponto B , do ponto B para o ponto C , do ponto C para o ponto D e de volta para o ponto A , como mostra a Figura 18-9. O gás, que inicialmente tem um volume de 1,00 L e uma pressão de 2,00 atm, expande-se à pressão constante até atingir o volume de 2,50 L e, depois, é resfriado a volume constante até atingir a pressão de 1,00 atm. Em seguida, ele é comprimido à pressão constante até atingir, novamente, o volume de 1,00 L, e, depois, é aquecido a volume constante até retornar ao seu estado original. Determine o trabalho realizado sobre o gás e a quantidade total de calor transferida para ele durante o ciclo.

SITUAÇÃO Calculamos o trabalho realizado durante cada etapa. Como $\Delta E_{\text{int}} = 0$ para qualquer ciclo completo, a primeira lei da termodinâmica implica que a quantidade total de calor transferido para o gás, somada ao trabalho total realizado sobre o gás, é igual a zero.

SOLUÇÃO

1. Do ponto A até o ponto B o processo é uma expansão à pressão constante e, portanto, o trabalho realizado sobre o gás tem um valor negativo. O trabalho realizado sobre o gás é igual ao valor negativo da área sombreada sob a curva AB , mostrada na Figura 18-10a:

$$\begin{aligned} W_{AB} &= -P \Delta V = -P(V_B - V_A) \\ &= -(2,00 \text{ atm})(2,50 \text{ L} - 1,00 \text{ L}) \\ &= -3,00 \text{ L} \cdot \text{atm} \end{aligned}$$

FIGURA 18-10 (a) O trabalho realizado sobre o gás durante a expansão de A até B é igual ao negativo da área sob a curva. (b) O trabalho realizado sobre o gás durante a compressão de C até D é igual à área sob a curva.

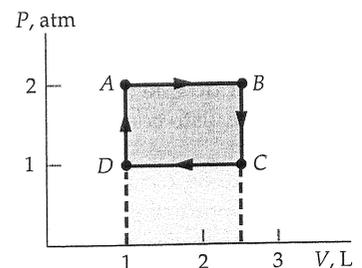
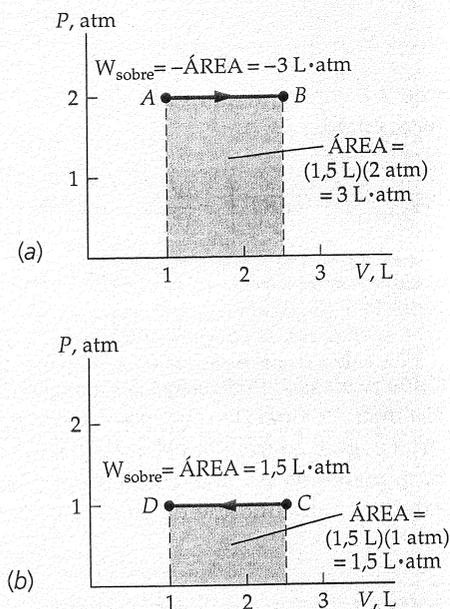


FIGURA 18-9



2. Converta as unidades para joules: $W_{AB} = -3,00 \text{ L} \cdot \text{atm} \times \frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} = -304 \text{ J}$
3. Do ponto B até o ponto C (Figura 18-9) o gás resfria a volume constante e, portanto, o trabalho realizado é zero: $W_{BC} = 0$
4. Enquanto o gás sofre a compressão à pressão constante, do ponto C até o ponto D, o trabalho realizado sobre ele tem um valor positivo. Este trabalho é igual à área sob a curva CD, mostrada na Figura 18-10b: $W_{CD} = -P \Delta V = -P(V_D - V_C) = -(1,00 \text{ atm})(1,00 \text{ L} - 2,50 \text{ L}) = 1,50 \text{ L} \cdot \text{atm} = 152 \text{ J}$
5. Enquanto o gás é aquecido de volta ao seu estado original A o volume é, novamente, constante (Figura 18-9) e, portanto, nenhum trabalho é realizado: $W_{DA} = 0$
6. O trabalho total realizado sobre o gás é a soma dos trabalhos realizados ao longo de cada passo: $W_{\text{total}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = (-304 \text{ J}) + 0 + 152 \text{ J} + 0 = -152 \text{ J}$
7. Como o gás volta ao seu estado original, a variação total da energia interna é zero: $\Delta E_{\text{int}} = 0$
8. A quantidade de calor transferido para o gás é determinada usando-se a primeira lei da termodinâmica: $\Delta E_{\text{int}} = Q_{\text{entra}} + W_{\text{sobre}}$
 $\text{logo } Q_{\text{entra}} = \Delta E_{\text{int}} - W_{\text{sobre}} = 0 - (-152 \text{ J}) = 152 \text{ J}$

CHECAGEM Esperamos que a energia efetiva transferida para o gás seja zero em um processo cíclico, o que é o caso neste Exemplo, porque o trabalho realizado sobre o gás é de -152 J e a quantidade de calor transferido para o gás é de $+152 \text{ J}$.

INDO ALÉM O trabalho realizado pelo gás é igual ao valor negativo do trabalho realizado sobre o gás; logo, o trabalho total realizado pelo gás durante o ciclo é de $+152 \text{ J}$. Durante o ciclo, o gás absorve da vizinhança 152 J de calor e realiza 152 J de trabalho sobre a vizinhança. Este processo leva o gás de volta ao seu estado inicial. O trabalho total realizado pelo gás é igual à área envolvida pelo ciclo da Figura 18-9. Tais processos cíclicos têm aplicações importantes para máquinas térmicas, como veremos no Capítulo 19.

18-6 CAPACIDADES TÉRMICAS DOS GASES

A determinação da capacidade térmica de uma substância fornece informações sobre sua energia interna, que está relacionada à sua estrutura molecular. Para todas as substâncias que se expandem quando aquecidas, a capacidade térmica à pressão constante C_p é maior do que a capacidade térmica a volume constante C_v . Se calor é absorvido por uma substância à pressão constante, a substância se expande e realiza trabalho positivo sobre a vizinhança (Figura 18-11). Portanto, é preciso mais calor para se obter uma dada variação de temperatura à pressão constante do que para se obter a mesma variação de temperatura quando o volume é mantido constante. A expansão é geralmente desprezível para sólidos e líquidos e, portanto, para eles $C_p \approx C_v$. Mas um gás, aquecido à pressão constante, expande-se rapidamente e realiza uma quantidade significativa de trabalho, o que faz com que $C_p - C_v$ não seja desprezível.

Se calor é absorvido por um gás a volume constante, nenhum trabalho é realizado (Figura 18-12); logo, a quantidade de calor transferido para o gás é igual ao aumento da energia interna do gás. Chamando de Q_v a quantidade de calor transferido para o gás a volume constante, temos

$$Q_v = C_v \Delta T$$

Como $W = 0$, temos, da primeira lei da termodinâmica,

$$\Delta E_{\text{int}} = Q_v + W = Q_v$$

Logo,

$$\Delta E_{\text{int}} = C_v \Delta T$$

Tomando o limite quando ΔT tende a zero, obtemos

$$dE_{\text{int}} = C_v dT$$

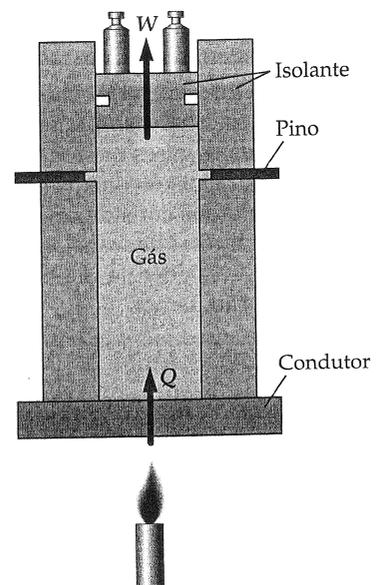


FIGURA 18-11 Calor é absorvido e a pressão permanece constante. O gás se expande, realizando trabalho sobre o pistão.

e

$$C_V = \frac{dE_{\text{int}}}{dT} \quad 18-18b$$

A capacidade térmica a volume constante é a taxa de variação da energia interna com a temperatura. Como E_{int} e T são funções de estado, as Equações 18-18a e 18-18b valem para qualquer processo.

Vamos, agora, calcular a diferença $C_P - C_V$ para um gás ideal. Da definição de C_P , a quantidade de calor transferido para o gás à pressão constante é

$$Q_P = C_P \Delta T$$

Da primeira lei da termodinâmica,

$$\Delta E_{\text{int}} = Q_P + W_{\text{sobre}} = Q_P - P \Delta V$$

Então,

$$\Delta E_{\text{int}} = C_P \Delta T - P \Delta V \quad \text{ou} \quad C_P \Delta T = \Delta E_{\text{int}} + P \Delta V$$

Para variações infinitesimais, fica

$$C_P dT = dE_{\text{int}} + P dV$$

Usando a Equação 18-18a para dE_{int} , obtemos

$$C_P dT = C_V dT + P dV \quad 18-19$$

A pressão, o volume e a temperatura para um gás ideal estão relacionados por

$$PV = nRT$$

Diferenciando os dois lados da lei dos gases ideais, obtemos

$$P dV + V dP = nR dT$$

Para um processo à pressão constante, $dP = 0$; logo,

$$P dV = nR dT$$

Substituindo $P dV$ por $nR dT$ na Equação 18-19, temos

$$C_P dT = C_V dT + nR dT = (C_V + nR) dT$$

Logo,

$$C_P = C_V + nR \quad 18-20$$

mostrando que, para um gás ideal, a capacidade térmica à pressão constante é maior do que a capacidade térmica a volume constante pela quantidade nR .

A Tabela 18-3 lista valores das capacidades térmicas molares c_p e c_v medidas para vários gases. Observe, na tabela, que a previsão de gás ideal, $c_p - c_v = R$, vale muito bem para todos os gases. A tabela também mostra que c_v vale, aproximadamente, $1,5R$ para todos os gases monoatômicos, $2,5R$ para todos os gases diatômicos e mais do que $2,5R$ para gases constituídos de moléculas mais complexas. Podemos entender estes resultados considerando o modelo molecular de um gás (Capítulo 17). A energia cinética total de translação de n moles de um gás é $K_{\text{trans}} = \frac{1}{2}nRT$ (Equação 17-20). Assim, se a energia interna de um gás é constituída apenas de energia cinética de translação, temos

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nRT \quad 18-21$$

As capacidades térmicas são, portanto,

$$C_V = \frac{dE_{\text{int}}}{dT} = \frac{3}{2}nR \quad 18-22$$

C_V PARA UM GÁS MONOATÔMICO IDEAL

e

$$C_P = C_V + nR = \frac{5}{2}nR \quad 18-23$$

C_P PARA UM GÁS MONOATÔMICO IDEAL

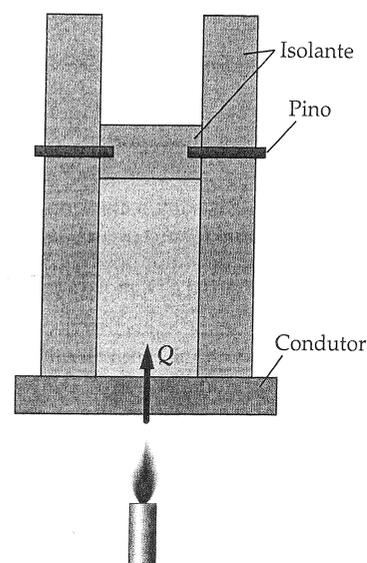


FIGURA 18-12 O pistão é mantido fixo através de pinos. Calor é absorvido a volume constante, de modo que nenhum trabalho é realizado e todo o calor é transformado em energia interna do gás.

Tabela 18-3 Capacidades Térmicas Molares de Vários Gases a 25°C, em J/mol · K

Gás	c'_p	c'_v	c'_v/R	$c'_p - c'_v$	$(c'_p - c'_v)/R$
<i>Monoatômico</i>					
He	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Ne	20,79	12,68	1,52	8,11	0,98
Ar	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Kr	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Xe	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
<i>Diatômico</i>					
N ₂	29,12	20,80	2,50	8,32	1,00
H ₂	28,82	20,44	2,46	8,38	1,01
O ₂	29,37	20,98	2,52	8,39	1,01
CO	29,04	20,74	2,49	8,30	1,00
<i>Poliatômico</i>					
CO ₂	36,62	28,17	3,39	8,45	1,02
N ₂ O	36,90	28,39	3,41	8,51	1,02
H ₂ S	36,12	27,36	3,29	8,76	1,05

Os resultados da Tabela 18-3 apresentam boa concordância com estas previsões para gases monoatômicos mas, para outros gases, as capacidades térmicas são maiores do que as previstas pelas Equações 18-22 e 18-23. A energia interna de um gás constituído de moléculas diatômicas ou mais complicadas é, evidentemente, maior do que $\frac{3}{2}nRT$. A razão é que estas moléculas podem ter outros tipos de energia, como energia de rotação ou de vibração, além da energia cinética de translação.

Exemplo 18-8

Aquecendo, Resfriando e Comprimindo um Gás Ideal

Um sistema, constituído de 0,32 mol de um gás monoatômico, com $c'_v = \frac{3}{2}R$, ocupa um volume de 2,2 L à pressão de 2,4 atm, como representado pelo ponto A da Figura 18-13. O sistema é conduzido através de um ciclo formado por três processos:

1. O gás é aquecido à pressão constante até atingir o volume de 4,4 L no ponto B.
2. O gás é resfriado a volume constante até que a pressão diminua para 1,2 atm (ponto C).
3. O gás sofre uma compressão isotérmica de volta para o ponto A.

(a) Qual é a temperatura nos pontos A, B e C? (b) Determine W , Q e ΔE_{int} para cada processo e para o ciclo inteiro.

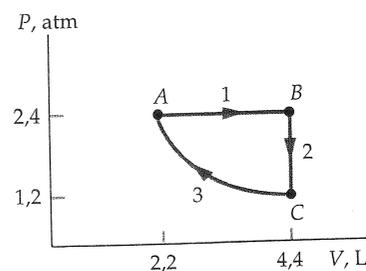


FIGURA 18-13 O trabalho total realizado sobre o gás durante um ciclo é o negativo da área envolvida pela curva. O trabalho total realizado pelo gás durante um ciclo é a área envolvida pela curva.

SITUAÇÃO Você pode determinar a temperatura, em todos os pontos, a partir da lei dos gases ideais. Você pode determinar, para cada processo, o trabalho, determinando a área sob a curva, e o calor transferido, usando a capacidade térmica dada e as temperaturas inicial e final de cada processo. No processo 3, T é constante, de forma que $\Delta E_{\text{int}} = 0$ e o calor absorvido pelo gás somado ao trabalho realizado sobre ele é igual a zero.

SOLUÇÃO

(a) Determine as temperaturas nos pontos A, B e C usando a lei dos gases ideais:

$$T_C = T_A = \frac{P_A V_A}{nR} = \frac{(2,4 \text{ atm})(2,2 \text{ L})}{(0,32 \text{ mol})(0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K}))}$$

$$= 201 \text{ K} = \boxed{2,0 \times 10^2 \text{ K}}$$

$$T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{P_A 2V_A}{nR} = 2 \frac{P_A V_A}{nR} = 2T_A = 402 \text{ K} = \boxed{4,0 \times 10^2 \text{ K}}$$

- (b) 1. Para o processo 1, use $W_1 = -P_A \Delta V$ para calcular o trabalho e $C_p = \frac{5}{2}nR$ para calcular o calor Q_1 . Então, use W_1 e Q_1 para calcular $\Delta E_{\text{int}1}$:

$$W_1 = -P_A \Delta V = -P_A(V_B - V_A) = -(2,4 \text{ atm})(2,2 \text{ L}) \\ = -5,28 \text{ L} \cdot \text{atm} \left(\frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} \right) = -534,9 \text{ J} = \boxed{-0,53 \text{ kJ}}$$

$$Q_1 = C_p \Delta T = \frac{5}{2}nR \Delta T = \frac{5}{2}(0,32 \text{ mol})(8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))(201 \text{ K}) \\ = 1337 \text{ J} = \boxed{1,3 \text{ kJ}}$$

$$\Delta E_{\text{int}1} = Q_1 + W_1 = 1337 \text{ J} - 534,9 \text{ J} = 802 \text{ J} = \boxed{0,80 \text{ kJ}}$$

2. Para o processo 2, use $C_v = \frac{3}{2}nR$ e $T_C - T_B$ do passo 1 para determinar Q_2 :
Então, como $W_2 = 0$, $\Delta E_{\text{int}2} = Q_2$:

$$W_2 = \boxed{0}$$

$$Q_2 = C_v \Delta T = \frac{3}{2}nR \Delta T = \frac{3}{2}(0,32 \text{ mol})(8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))(-201 \text{ K}) \\ = -802 \text{ J} = \boxed{-0,80 \text{ kJ}}$$

$$\Delta E_{\text{int}2} = W_2 + Q_2 = 0 + (-802 \text{ J}) = \boxed{-0,80 \text{ kJ}}$$

3. Calcule W_3 de $W = -nR T \ln(V_A/V_C)$ (Equação 18-17) na compressão isotérmica. Então, como $\Delta E_{\text{int}3} = 0$, $Q_3 = -W_3$:

$$W_3 = nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C} = (0,32 \text{ mol})(8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))(-201 \text{ K}) \ln 2,0 \\ = 371 \text{ J} = \boxed{0,37 \text{ kJ}}$$

$$\Delta E_{\text{int}3} = \boxed{0}$$

$$Q_3 = \Delta E_{\text{int}3} - W_3 = -371 \text{ J} = \boxed{-0,37 \text{ kJ}}$$

4. Determine o trabalho total W , o calor total Q e a variação total ΔE_{int} somando as quantidades encontradas nos passos 2, 3 e 4:

$$W_{\text{total}} = W_1 + W_2 + W_3 = (-535 \text{ J}) + 0 + 371 \text{ J} = \boxed{-0,16 \text{ kJ}}$$

$$Q_{\text{total}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 1337 \text{ J} + (-802 \text{ J}) + (-371 \text{ J}) \\ = \boxed{0,16 \text{ kJ}}$$

$$\Delta E_{\text{int total}} = \Delta E_{\text{int}1} + \Delta E_{\text{int}2} + \Delta E_{\text{int}3} \\ = 802 \text{ J} + (-802 \text{ J}) + 0 = \boxed{0,00 \text{ kJ}}$$

CHECAGEM A variação total da energia interna é zero, como deve ser para um processo cíclico. A soma do trabalho total realizado sobre o gás ao calor total absorvido pelo gás é igual a zero.

INDO ALÉM O trabalho total realizado sobre o gás é igual à área sob a curva CA menos a área sob a curva AB, o que é igual ao valor negativo da área envolvida pelas três curvas na Figura 18-13.

CAPACIDADES TÉRMICAS E O TEOREMA DA EQUÍPARTIÇÃO

De acordo com o teorema da equi-partição, enunciado na Seção 4 do Capítulo 17, a energia interna de n moles de um gás deve ser igual a $\frac{1}{2}nRT$ para cada grau de liberdade das moléculas do gás. A capacidade térmica a volume constante de um gás deve, então, ser $\frac{1}{2}nR$ vezes o número de graus de liberdade das moléculas. Da Tabela 18-2, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e monóxido de carbono têm capacidades térmicas molares a volume constante de cerca de $\frac{5}{2}R$. Assim, as moléculas de cada um destes gases têm cinco graus de liberdade. Por volta de 1880, Rudolf Clausius especulou que estes gases deveriam consistir em moléculas diatômicas que podiam girar em torno de dois eixos, o que lhes dava dois graus de liberdade adicionais (Figura 18-14). Sabemos, agora, que estes dois graus de liberdade, adicionais aos três de translação, estão associados com a rotação em torno dos dois eixos, x' e y' , perpendiculares à linha que une os átomos. A energia cinética de uma molécula diatômica é, portanto,

$$K = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2$$

A energia interna total de n moles deste tipo de gás é, então,

$$E_{\text{int}} = 5 \times \frac{1}{2}nRT = \frac{5}{2}nRT \quad 18-24$$

e a capacidade térmica a volume constante é

$$C_v = \frac{5}{2}nR \quad 18-25$$

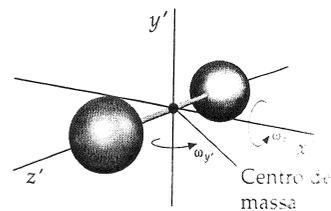


FIGURA 18-14 Modelo de haltere rígido para uma molécula diatômica

Aparentemente, gases diatômicos não giram em torno da linha que une os dois átomos — se eles girassem, haveria seis graus de liberdade e C_v deveria ser $\frac{6}{2}nR = 3nR$, o que não concorda com os resultados experimentais. Além disso, gases monoatômicos simplesmente não giram. Veremos, na Seção 18-8, que estes fatos desconcertantes são facilmente explicados quando levamos em conta a quantização da quantidade de movimento angular.

Exemplo 18-9 Aquecendo um Gás Ideal Diatômico

Uma amostra, constituída de 2,00 mol de oxigênio a uma pressão inicial de 1,00 atm, é aquecida de 20,0°C para 100,0°C. Suponha válido o modelo de gás ideal para o sistema. (a) Que quantidade de calor transferido para a amostra é necessária, se o volume é mantido constante durante o aquecimento? (b) Que quantidade de calor transferido para a amostra é necessária, se a pressão é mantida constante? (c) Quanto trabalho realiza o gás, na Parte (b)?

SITUAÇÃO A quantidade de calor transferido necessária para aquecimento a volume constante é $Q_v = C_v \Delta T$, onde $C_v = \frac{5}{2}nR$ (porque o oxigênio é um gás diatômico). Para aquecimento à pressão constante, $Q_p = C_p \Delta T$, com $C_p = C_v + nR$. Finalmente, a quantidade de trabalho realizado pelo gás é igual ao valor negativo do trabalho realizado sobre o gás, o que pode ser determinado de $\Delta E_{\text{int}} = Q_{\text{entra}} + W_{\text{sobre}}$. (Alternativamente, $W_{\text{pelo}} = P \Delta V$.)

SOLUÇÃO

- (a) 1. Escreva a quantidade de calor transferido necessária para volume constante, em termos de C_v e de ΔT : $Q_v = C_v \Delta T$
2. Calcule a quantidade de calor transferido necessária para $\Delta T = 80^\circ\text{C} = 80\text{ K}$: $Q_v = C_v \Delta T = \frac{5}{2}nR \Delta T = \frac{5}{2}(2,00\text{ mol})[8,314\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})](80,0\text{ K}) = \boxed{3,33\text{ kJ}}$
- (b) 1. Escreva a quantidade de calor transferido necessária para pressão constante, em termos de C_p e de ΔT : $Q_p = C_p \Delta T$
2. Calcule a capacidade térmica à pressão constante: $C_p = C_v + nR = \frac{5}{2}nR + nR = \frac{7}{2}nR$
3. Calcule a quantidade de calor transferido necessária à pressão constante para $\Delta T = 80\text{ K}$: $Q_p = C_p \Delta T = \frac{7}{2}(2,00\text{ mol})[8,314\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})](80,0\text{ K}) = \boxed{4,66\text{ kJ}}$
- (c) 1. O trabalho W_{sobre} pode ser determinado a partir da primeira lei da termodinâmica: $\Delta E_{\text{int}} = Q_{\text{entra}} + W_{\text{sobre}}$ logo $W_{\text{sobre}} = \Delta E_{\text{int}} - Q_{\text{entra}}$
2. A variação da energia interna é igual ao calor transferido a volume constante, que foi calculado na Parte (a): $\Delta E_{\text{int}} = Q_v = C_v \Delta T = \frac{5}{2}nR \Delta T$
e $Q_p = C_p \Delta T = \frac{7}{2}nR \Delta T$
logo $W_{\text{sobre}} = \Delta E_{\text{int}} - Q_p = \frac{5}{2}nR \Delta T - \frac{7}{2}nR \Delta T = -nR \Delta T$
 $= -(2,00\text{ mol})[8,314\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})](80,0\text{ K}) = -1,33\text{ kJ}$
3. O trabalho realizado pelo gás à pressão constante é, então: $W_{\text{pelo}} = -W_{\text{sobre}} = \boxed{1,33\text{ kJ}}$

CHECAGEM Observe que o trabalho realizado pelo gás na Parte (c) tem um valor positivo. Isto está de acordo com o esperado, porque o gás se expande quando aquecido à pressão constante.

PROBLEMA PRÁTICO 18-5 Determine os volumes inicial e final deste gás a partir da lei dos gases ideais e use-os para calcular o trabalho realizado pelo gás se o calor é adicionado à pressão constante, usando $W_{\text{pelo}} = P \Delta V$.

Exemplo 18-10 Modos Vibracionais do Dióxido de Carbono

Conceitual

A molécula de dióxido de carbono consiste em um átomo de carbono localizado diretamente entre dois átomos de oxigênio. Esta molécula tem três modos de vibração distintos. Esboce estes modos em um sistema de referência no qual o centro de massa da molécula esteja em repouso.

SITUAÇÃO Se a molécula não estivesse vibrando, os centros dos átomos estariam ao longo de uma linha reta. Quando vibram, os átomos podem se mover paralela ou perpendicularmente

à linha que passa pelos seus centros. Há dois modos de estiramento nos quais os átomos se movem paralelamente à linha que passa pelos seus centros, e um modo de flexão em que eles se movem perpendicularmente a esta linha.

SOLUÇÃO

1. No modo de estiramento simétrico (Figura 18-15a), o átomo de carbono permanece estacionário e os átomos de oxigênio oscilam defasados de 180° entre si. Você consegue perceber por que este modo é, algumas vezes, chamado de modo de respiração?
2. No modo de estiramento anti-simétrico (Figura 18-15b), os dois átomos de oxigênio vibram em fase entre si, mas defasados de 180° em relação ao movimento do átomo de carbono.
3. No modo de flexão (Figura 18-15c), os dois átomos de oxigênio vibram em fase entre si, mas defasados de 180° em relação ao movimento do átomo de carbono.

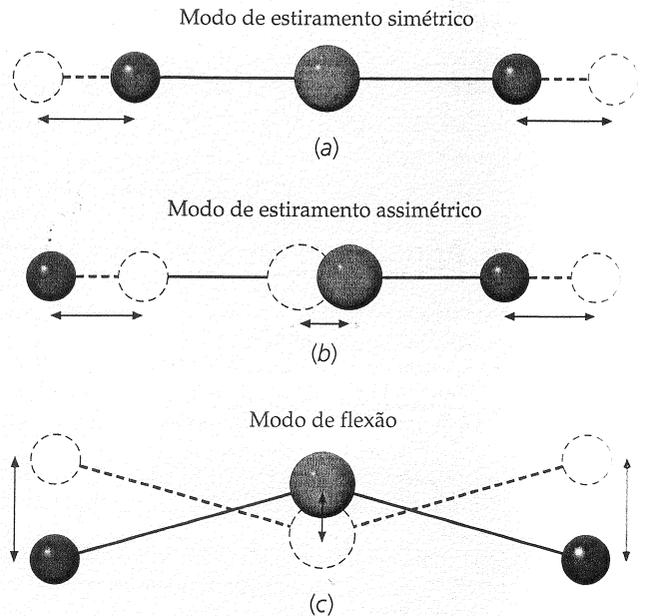


FIGURA 18-15

18-7 CAPACIDADES TÉRMICAS DOS SÓLIDOS

Na Seção 18-1, observamos que todos os metais listados na Tabela 18-1 têm calores específicos molares aproximadamente iguais. A maioria dos sólidos tem capacidades térmicas molares aproximadamente iguais a $3R$:

$$c' = 3R = 24,9 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad 18-26$$

Este resultado é conhecido como a **lei de Dulong–Petit**. Podemos compreender esta lei aplicando o teorema da equipartição ao modelo simples para sólido mostrado na Figura 18-16. De acordo com este modelo, um sólido consiste em um arranjo regular de átomos no qual cada átomo tem uma posição fixa de equilíbrio e está conectado por molas aos seus vizinhos. Cada átomo pode vibrar nas direções x , y e z . A energia total de um átomo em um sólido é:

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}k_{\text{ef}}x^2 + \frac{1}{2}k_{\text{ef}}y^2 + \frac{1}{2}k_{\text{ef}}z^2$$

onde k_{ef} é a constante de força efetiva das molas hipotéticas. Cada átomo tem, portanto, seis graus de liberdade. O teorema da equipartição afirma que uma substância em equilíbrio tem uma energia média de $\frac{1}{2}RT$ por mol para cada grau de liberdade. Assim, a energia interna de um mol de um sólido é

$$E_{\text{int m}} = 6 \times \frac{1}{2}RT = 3RT \quad 18-27$$

o que significa que c' é igual a $3R$.

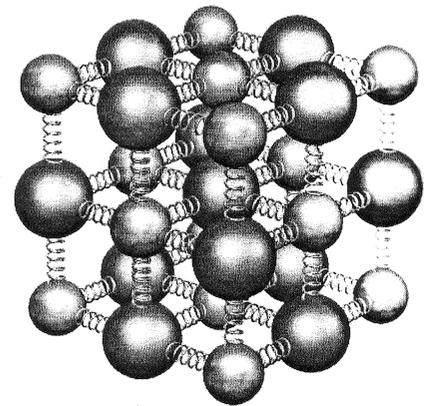


FIGURA 18-16 Modelo de um sólido no qual os átomos estão ligados uns aos outros por molas. A energia interna da molécula é constituída por energias cinética e potencial de vibração.

Exemplo 18-11 Usando a Lei de Dulong–Petit

A massa molar do cobre é $63,5 \text{ g/mol}$. Use a lei de Dulong–Petit para calcular o calor específico do cobre.

SITUAÇÃO A lei de Dulong–Petit fornece o calor específico molar de um sólido, c' . O calor específico é, então, $c = c'/M$ (Equação 18-6), onde M é a massa molar.

SOLUÇÃO

1. A lei de Dulong–Petit fornece c' em termos de R :

$$c' = 3R$$

2. Usando $M = 63,5 \text{ g/mol}$ para o cobre, o calor específico é:

$$c = \frac{c'}{M} = \frac{3R}{M} = \frac{3(8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)})}{63,5 \text{ g/mol}}$$

$$= 0,392 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} = \boxed{0,392 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}}$$

CHEGAGEM Este resultado difere do valor medido de $0,386 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$, dado na Tabela 18-1, em menos de 2 por cento.

PROBLEMA PRÁTICO 18-6 O valor medido para o calor específico de certo metal é $1,02 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$. (a) Calcule a massa molar deste metal, supondo que ele obedeça à lei de Dulong-Petit. (b) Que metal é este?

18-8 FALHA DO TEOREMA DA EQUÍPARTIÇÃO

Embora o teorema da equi-partição tenha tido um sucesso espetacular ao explicar as capacidades térmicas de gases e sólidos, ele também apresentou falhas espetaculares. Por exemplo, se uma molécula de um gás diatômico, como a da Figura 18-14, girasse em torno da linha que une os átomos, haveria um grau de liberdade a mais. Da mesma forma, uma molécula diatômica não sendo rígida, os dois átomos poderiam vibrar ao longo da linha que os une. Teríamos, então, mais dois graus de liberdade, correspondendo às energias cinética e potencial de vibração. Mas, de acordo com os valores medidos das capacidades térmicas molares na Tabela 18-3, gases diatômicos aparentemente não giram em torno da linha que une os átomos nem vibram. O teorema da equi-partição não explica esta conseqüência nem o fato de que moléculas monoatômicas não giram em torno de nenhum dos três possíveis eixos perpendiculares do espaço. Além disso, observa-se que as capacidades térmicas dependem da temperatura, ao contrário do que prevê o teorema da equi-partição. O caso mais espetacular de dependência da capacidade térmica com a temperatura é o do H_2 , como mostrado na Figura 18-17. Para temperaturas abaixo de 70 K , c'_v vale $\frac{3}{2}R$ para o H_2 , o mesmo que para um gás de moléculas que sofrem translação, mas não giram nem vibram. Para temperaturas entre 250 K e 700 K , $c'_v = \frac{5}{2}R$, que é o valor para moléculas com movimento de translação e de rotação, mas que não vibram. E, para temperaturas acima de 700 K , as moléculas de H_2 começam a vibrar. No entanto, as moléculas se dissociam antes que c'_v atinja $\frac{7}{2}R$. Finalmente, o teorema da equi-partição prevê um valor constante de $3R$ para a capacidade térmica dos sólidos. Enquanto este resultado vale para quase todos os sólidos a altas temperaturas, ele não vale para temperaturas muito baixas.

O teorema da equi-partição falha porque a energia é **quantizada**. Isto é, uma molécula pode ter apenas certos valores de energia interna, como ilustrado esquematicamente pelo diagrama de níveis de energia da Figura 18-18. A molécula pode ganhar ou perder energia apenas se o ganho ou a perda a conduza a outro nível permitido. Por exemplo, a energia que pode ser trocada entre moléculas de gás que colidem é da ordem de kT , a energia térmica típica de uma molécula. A validade do teorema da equi-partição depende do valor relativo entre kT e o espaçamento entre os níveis de energia permitidos.

Se o espaçamento entre os níveis permitidos de energia for grande em comparação a kT , então não poderá ocorrer transferência de energia através de colisões e o teorema clássico da equi-partição não será válido. Se o espaçamento entre os níveis for muito menor do que kT , então a quantização da energia não será notada e o teorema da equi-partição será válido.

CONDIÇÕES PARA A VALIDADE DO TEOREMA DA EQUÍPARTIÇÃO

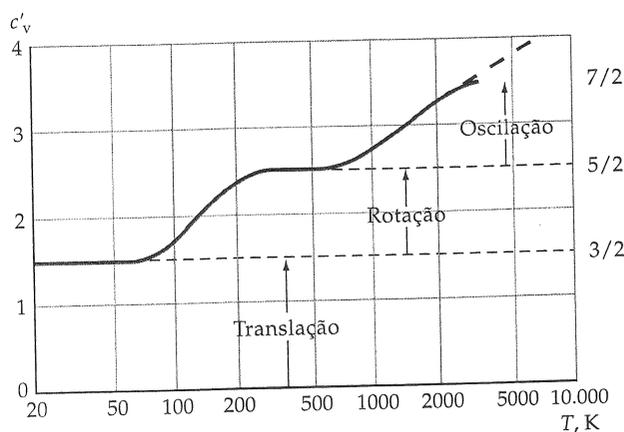


FIGURA 18-17 Dependência com a temperatura da capacidade térmica molar do H_2 . (A curva é qualitativa nas regiões onde c'_v está variando.) Noventa e cinco por cento das moléculas de H_2 são dissociadas em hidrogênio atômico a 5000 K .

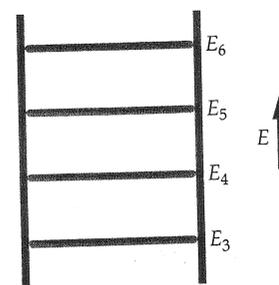


FIGURA 18-18 Diagrama de níveis de energia. Um sistema ligado pode ter apenas certas energias discretas.

Considere a rotação de uma molécula. A energia de rotação é

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{(L\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I} \quad 18-28$$

onde I é o momento de inércia da molécula, ω é sua velocidade angular e $L = I\omega$ é a sua quantidade de movimento angular. Havíamos mencionado, na Seção 10-5, que a quantidade de movimento angular é quantizada, e sua magnitude está restrita a

$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)\hbar} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad 18-29$$

onde $\hbar = h/(2\pi)$ e h é a constante de Planck. A energia de uma molécula que gira é, portanto, quantizada nos valores

$$E = \frac{L^2}{2I} = \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2I} = \ell(\ell + 1)E_{0r} \quad 18-30$$

onde

$$E_{0r} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad 18-31$$

é característica do intervalo de energia entre os níveis. Se esta energia é muito menor do que kT , esperamos que a física clássica e que o teorema da equi-partição sejam válidos. Vamos definir uma temperatura crítica T_c como

$$kT_c = E_{0r} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad 18-32$$

Se T for muito maior do que esta temperatura crítica, então kT será muito maior do que o espaçamento entre os níveis de energia, que é da ordem de kT_c , e esperamos que a física clássica e o teorema da equi-partição sejam válidos. Se T for menor, ou da ordem de T_c , então kT não será muito maior do que o espaçamento entre os níveis de energia e esperamos que a física clássica e o teorema da equi-partição falhem. Vamos estimar T_c para alguns casos de interesse.

1. Rotação de H_2 em torno de um eixo que passa pelo centro de massa perpendicularmente à linha que une os átomos de H (Figura 18-19): O momento de inércia de H_2 em relação ao eixo é

$$I_H = 2M_H \left(\frac{r_s}{2} \right)^2 = \frac{1}{2}M_H r_s^2$$

onde M_H é a massa de um átomo de H e r_s é a distância de separação. Para o hidrogênio, $M_H = 1,67 \times 10^{-27}$ kg e $r_s \approx 8 \times 10^{-11}$ m. A temperatura crítica é, então,

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{\hbar^2}{2kI} = \frac{\hbar^2}{kM_H r_s^2} \\ &= \frac{(1,05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(1,67 \times 10^{-27} \text{ kg})(8 \times 10^{-11} \text{ m})^2} \approx 75 \text{ K} \end{aligned}$$

Como vemos na Figura 18-17, esta é aproximadamente a temperatura abaixo da qual a energia rotacional não contribui para a capacidade térmica.

2. O_2 : Como a massa do O_2 é aproximadamente 16 vezes a do H_2 , e a separação é aproximadamente a mesma, a temperatura crítica para o O_2 deve ser aproximadamente $(75/16) \approx 4,6$ K. Para todas as temperaturas para as quais O_2 existe como gás, $T \gg T_c$; logo, kT é muito maior do que o espaçamento entre os níveis de energia. Conseqüentemente, esperamos que o teorema da equi-partição da física clássica seja válido.
3. Rotação de um gás monoatômico: Considere o átomo de He, que tem um núcleo constituído por dois prótons e dois nêutrons e possui dois elétrons. A massa de um elétron é cerca de 8000 vezes menor do que a massa do núcleo de He, mas o raio do núcleo é aproximadamente 100.000 vezes menor do que a distância entre o núcleo e um elétron. Portanto, o momento de inércia do átomo de He é praticamente todo ele devido aos seus dois elétrons. A distância do núcleo de He a um de seus elétrons é aproximadamente a metade da distância de separação entre os átomos de H no H_2 , e a massa do elétron é cerca de 2000 vezes menor do que a do núcleo de H. Portanto, usando $m_e = M_H/2000$ e $r = r_s/2$, encontramos o momento de inércia dos dois elétrons no He sendo aproximadamente

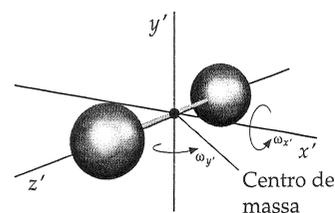


FIGURA 18-19 Modelo de haltere rígido para uma molécula diatômica.

$$I_{\text{He}} = 2m_e r^2 \approx 2 \frac{M_{\text{H}}}{2000} \left(\frac{r_s}{2}\right)^2 = \frac{I_{\text{H}}}{2000}$$

A temperatura crítica para o He é, assim, cerca de 2000 vezes a do H_2 , ou aproximadamente 150.000 K. Isto é muito maior do que a temperatura de dissociação (a temperatura na qual os elétrons são arrancados dos seus núcleos) para o hélio. Logo, o intervalo entre os níveis permitidos é sempre muito maior do que kT e as moléculas de He não podem ser induzidas a girar, pelas colisões que ocorrem no gás. Outros gases monoatômicos têm momentos de inércia levemente maiores por possuírem mais elétrons, mas suas temperaturas críticas são, ainda assim, de dezenas de milhares de kelvins. Portanto, suas moléculas também não podem ser induzidas a girar pelas colisões que ocorrem no gás.

4. *Rotação de um gás diatômico em torno de um eixo unindo os átomos:* Vemos, de nossa discussão sobre gases monoatômicos, que o momento de inércia de uma molécula de gás diatômico em relação ao seu eixo também será praticamente todo ele devido aos elétrons e será da mesma ordem de grandeza que para um gás monoatômico. Novamente, a temperatura crítica calculada, T_c , associada à ocorrência de rotações provocadas por colisões entre moléculas do gás, excede a temperatura de dissociação do gás, tornando impossível a rotação nestas circunstâncias.

É interessante observar que o sucesso do teorema da equipartição ao explicar os valores medidos para as capacidades térmicas de gases e sólidos conduziu ao primeiro entendimento real sobre a estrutura molecular no século XIX, enquanto sua falha desempenhou um papel importante no desenvolvimento da mecânica quântica no século XX.

Exemplo 18-12 Energia Rotacional do Átomo de Hidrogênio

À temperatura ambiente (300 K) o hidrogênio é um gás diatômico. Contudo, para temperaturas mais altas a molécula de hidrogênio se dissocia. A uma temperatura de 8000 K o gás hidrogênio é 99,99 por cento monoatômico. (a) Estime a menor energia rotacional (diferente de zero) para o átomo de hidrogênio e compare-a com kT à temperatura ambiente. (b) Calcule a temperatura crítica T_c para um gás de hidrogênio atômico.

SITUAÇÃO Da Equação 18-30, a menor energia rotacional corresponde a $\ell = 1$. Usamos a Equação 18-30 para determinar a energia em termos do momento de inércia. Podemos desprezar o momento de inércia do núcleo, porque seu raio é 100.000 vezes menor do que o raio do átomo. Assim, o momento de inércia do átomo é essencialmente o momento de inércia do elétron em relação ao núcleo. Então $I = m_e r^2$, onde $r = 5,29 \times 10^{-11}$ m é a distância entre o núcleo e o elétron.

SOLUÇÃO

(a) 1. A menor energia diferente de zero ocorre para $\ell = 1$:

$$E_\ell = \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2I} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{logo } E_1 = \frac{1(1 + 1)\hbar^2}{2m_e r^2} = \frac{\hbar^2}{m_e r^2}$$

$$\begin{aligned} \hbar &= 1,05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \\ m_e &= 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ r &= 5,29 \times 10^{-11} \text{ m} \end{aligned}$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{m_e r^2} = \boxed{4,32 \times 10^{-18} \text{ J}}$$

2. Os valores numéricos são:

$$kT = (1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K}) = 4,14 \times 10^{-21} \text{ J}$$

3. Substitua os valores numéricos:

$$\frac{E_1}{kT} = \frac{4,32 \times 10^{-18} \text{ J}}{4,14 \times 10^{-21} \text{ J}} \approx 10^3$$

4. O valor de kT a $T = 300$ K é:

5. Compare E_1 e kT :

E_1 é cerca de três ordens de grandeza maior do que kT .

(b) Iguale $kT_c = E_1$ e resolva para T_c :

$$\begin{aligned} kT_c &= E_1 \\ T_c &= \frac{E_1}{k} = \frac{4,32 \times 10^{-18} \text{ J}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}} = \boxed{3,13 \times 10^5 \text{ K}} \end{aligned}$$

CHECAGEM A temperatura crítica para um átomo de hidrogênio ($\sim 3 \times 10^5$ K) é tão alta que o átomo estaria ionizado muito antes de a temperatura crítica ter sido atingida. Isto “explica” por que nenhum grau de liberdade rotacional contribui para a capacidade térmica dos átomos de hidrogênio.

18-9 A COMPRESSÃO ADIABÁTICA QUASE-ESTÁTICA DE UM GÁS

Um processo no qual um sistema não recebe e nem libera calor é chamado de **processo adiabático**. Este tipo de processo ocorre quando o sistema está extremamente bem isolado ou quando o processo acontece de forma muito rápida. Considere a compressão adiabática quase-estática na qual um gás, que está em um recipiente isolado termicamente, é lentamente comprimido por um pistão que está, portanto, realizando trabalho sobre o gás. Como não existe troca de calor com o gás, o trabalho realizado sobre ele é igual ao aumento de sua energia interna, e a temperatura do gás aumenta. A curva representando este processo em um diagrama PV é mostrada na Figura 18-20.

Podemos encontrar a equação da curva adiabática para um gás ideal usando a equação de estado ($PV = nRT$) e a primeira lei da termodinâmica ($dE_{\text{int}} = dQ_{\text{entra}} + dW_{\text{sobre}}$). A primeira lei da termodinâmica leva a

$$C_V dT = 0 + (-P dV) \quad 18-33$$

onde usamos $dE_{\text{int}} = C_V dT$ (Equação 18-18a), $dQ_{\text{entra}} = 0$ (o processo é adiabático) e $dW_{\text{sobre}} = -P dV$ (Equação 18-15). Substituindo $P = nRT/V$, obtemos

$$C_V dT = -nRT \frac{dV}{V}$$

Separando as variáveis e dividindo os dois lados por TC_V , temos

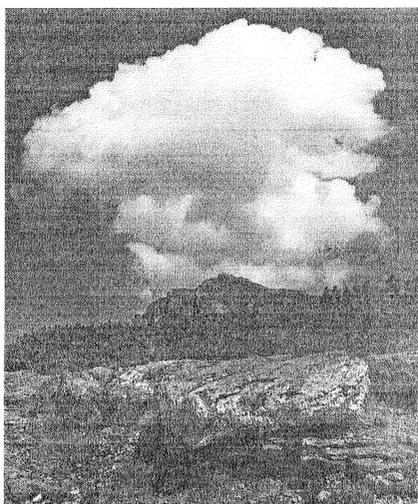
$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

Integrando,

$$\ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V = \text{constante}$$

Simplificando,

$$\ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V = \ln T + \ln V^{nR/C_V} = \ln(TV^{nR/C_V}) = \text{constante}$$



Nuvens se formam se o ar úmido que sobe se resfria devido à expansão adiabática do ar. O resfriamento faz com que o vapor d'água se condense em gotículas líquidas. (© Cosmin Constantin Sava/Dreamstime.com.)

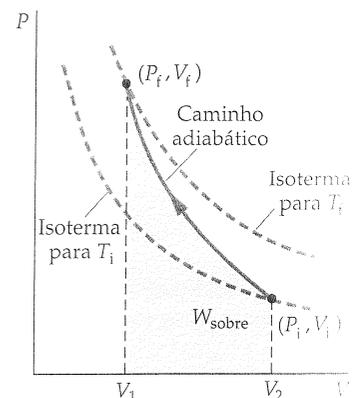


FIGURA 18-20 Compressão adiabática quase-estática de um gás ideal. As linhas tracejadas são as isotermas para as temperaturas inicial e final. A curva que liga os estados inicial e final da compressão adiabática é mais inclinada do que as isotermas, porque a temperatura aumenta durante a compressão.

Logo,

$$TV^{nR/C_V} = \text{constante} \quad 18-34$$

onde as constantes nas duas equações precedentes não são iguais. A Equação 18-34 pode ser reescrita lembrando que $C_P - C_V = nR$, o que nos dá

$$\frac{nR}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1 \quad 18-35$$

onde γ é a razão entre as capacidades térmicas:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad 18-36$$

Logo,

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad 18-37$$

Podemos eliminar T da Equação 18-37 usando $PV = nRT$. Temos, então,

$$\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

ou

$$PV^\gamma = \text{constante} \quad 18-38$$

PROCESSO ADIABÁTICO QUASE-ESTÁTICO

A Equação 18-38 relaciona P e V para expansões e compressões adiabáticas. Explicitando V da equação $PV = nRT$ (a equação do gás ideal), substituindo na Equação 18-38 e simplificando, obtemos

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = \text{constante} \quad 18-39$$

PROBLEMA PRÁTICO 18-7

Mostre que, para um processo adiabático quase-estático, $T^\gamma/P^{\gamma-1} = \text{constante}$.

O trabalho realizado sobre o gás em uma compressão adiabática pode ser calculado a partir da primeira lei da termodinâmica:

$$dE_{\text{int}} = dQ_{\text{entra}} + dW_{\text{sobre}} \quad \text{ou} \quad dW_{\text{sobre}} = dE_{\text{int}} - dQ_{\text{entra}}$$

Como $dE_{\text{int}} = C_V dT$ e $dQ_{\text{entra}} = 0$, temos

$$dW_{\text{sobre}} = C_V dT$$

Logo,

$$W_{\text{adiabático}} = \int dW_{\text{sobre}} = \int C_V dT = C_V \Delta T \quad 18-40$$

TRABALHO ADIABÁTICO SOBRE UM GÁS IDEAL

onde supomos C_V constante.* Observamos que o trabalho realizado sobre um gás depende apenas da variação da temperatura do gás. Durante uma compressão adiabática trabalho é realizado sobre o gás e sua energia interna e temperatura aumentam. Durante uma *expansão* adiabática quase-estática, trabalho é realizado *pele* gás e a energia interna e a temperatura diminuem.

Também podemos usar a lei dos gases ideais para escrever a Equação 18-40 em termos dos valores inicial e final da pressão e do volume. Se T_i é a temperatura inicial e T_f é a temperatura final temos, para o trabalho realizado,

$$W_{\text{adiabático}} = C_V \Delta T = C_V(T_f - T_i)$$

* Para um gás ideal, E_{int} é proporcional à temperatura absoluta e, portanto, $C_V = dE_{\text{int}}/dT$ é uma constante.

Usando $PV = nRT$, obtemos

$$W_{\text{adiabático}} = C_V \left(\frac{P_f V_f}{nR} - \frac{P_i V_i}{nR} \right) = \frac{C_V}{nR} (P_f V_f - P_i V_i)$$

Usando a Equação 18-35 para simplificar esta expressão, temos

$$W_{\text{adiabático}} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} \quad 18-41$$

Exemplo 18-13 Compressão Adiabática Quase-estática do Ar

Uma bomba manual é usada para inflar um pneu de bicicleta até uma pressão manométrica de 482 kPa. (a) Quanto trabalho precisa ser realizado, se cada acionamento da bomba é um processo adiabático quase-estático? A pressão atmosférica é 1,00 atm, a temperatura externa do ar é 20°C e o volume de ar no pneu permanece constante e igual a 1,00 L. (b) Qual é a pressão do pneu inflado depois que a bomba é removida e a temperatura do ar no pneu retorna para 20°C?

SITUAÇÃO O trabalho realizado é determinado a partir de $\Delta E_{\text{int}} = Q_{\text{entra}} + W_{\text{sobre}}$, com $Q_{\text{entra}} = 0$. Para um gás ideal, $\Delta E_{\text{int}} = C_V \Delta T$ (Equação 18-40). Como o processo é quase-estático e adiabático, sabemos que $T^\gamma/P^{\gamma-1} = \text{constante}$ (Equação 18-39). (Esta relação fornece a temperatura final.) Determine γ usando $\gamma = C_p/C_V$, $C_p = C_V + nR$ e $C_V = \frac{5}{2}nR$ (Equações 18-36, 18-20 e 18-25). Adote o subscrito 1 para se referir aos valores iniciais e o subscrito 2 para os valores finais. Então, $P_1 = 1,00 \text{ atm}$, $V_2 = 1,00 \text{ L}$ e $T_1 = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$.

SOLUÇÃO

- (a) 1. Para determinar o trabalho realizado, aplicamos a primeira lei da termodinâmica. Como a compressão é adiabática, $Q_{\text{entra}} = 0$: $\Delta E_{\text{int}} = Q_{\text{entra}} + W_{\text{sobre}} = 0 + W_{\text{sobre}}$
2. Para um gás ideal, a variação da energia interna é $C_V \Delta T$: $W = \Delta E_{\text{int}} = C_V \Delta T$
3. Para um gás diatômico, $C_V = \frac{5}{2}nR$: $W = C_V \Delta T = \frac{5}{2}nR \Delta T$
4. A temperatura final pode ser determinada usando-se $T^\gamma/P^{\gamma-1} = \text{constante}$ (Equação 18-39): $\frac{T_1^\gamma}{P_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^\gamma}{P_2^{\gamma-1}} \Rightarrow T_2 = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} T_1$
5. Determine γ para um gás diatômico usando as Equações 18-36, 18-20 e 18-25: $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + nR}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V} = 1 + \frac{nR}{\frac{5}{2}nR} = \frac{7}{5} = 1,4$
6. Resolva para T_2 . A pressão informada é a manométrica e, portanto, adicione 1,00 atm = 101,3 kPa à pressão informada de 482 kPa: $T_2 = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} T_1 = \left(\frac{583 \text{ kPa}}{101,3 \text{ kPa}} \right)^{0,4/1,4} 293 \text{ K} = 483 \text{ K}$
7. Calcule o trabalho, usando o resultado do passo 3. Use $PV = nRT$ (a lei dos gases ideais) para expressar nR em termos de P_2 , V_2 e T_2 : $P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = (1,00 \text{ atm}) \left(\frac{4,00 \text{ L}}{2,00 \text{ L}} \right)^{1,4} = 2,64 \text{ atm}$
- $W = \frac{5}{2}nR \Delta T = \frac{5}{2} \frac{P_2 V_2}{T_2} (T_2 - T_1)$
 $= \frac{5}{2} \frac{(583 \text{ kPa})(1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{483 \text{ K}} (483 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 634 \text{ J}$
- (b) O ar no pneu resfria a volume constante. Então, $P_3/T_3 = P_2/T_2$, onde P_3 e T_3 são a pressão e a temperatura finais: $\frac{P_3}{T_3} = \frac{P_2}{T_2}$, onde $T_3 = T_0 = 293 \text{ K}$
- $P_3 = \frac{T_3}{T_2} P_2 = \frac{293 \text{ K}}{483 \text{ K}} 2,64 \text{ atm} = 1,22 \text{ atm}$

CHECAGEM Para a compressão adiabática a temperatura final é maior do que a temperatura inicial, como esperado, e o trabalho realizado sobre o gás é positivo, como esperado.

INDO ALÉM (1) O trabalho também pode ser calculado usando-se $W_{\text{adiabático}} = (P_f V_f - P_i V_i)/(\gamma - 1)$ (Equação 18-41), mas o uso de $W_{\text{adiabático}} = C_V \Delta T$ é preferível porque está ligado de forma mais direta a um princípio (a primeira lei da termodinâmica) e, portanto, é mais fácil de lembrar. (2) Uma bomba e um pneu de bicicleta reais não estão isolados; logo, o processo de encher um pneu não está nem perto de ser adiabático.

RAPIDEZ DAS ONDAS SONORAS

Podemos usar a Equação 18-38 para calcular o módulo volumétrico adiabático de um gás ideal, que está relacionado à rapidez das ondas sonoras no ar. Primeiro, diferenciamos a expressão $PV^\gamma = \text{constante}$ (Equação 18-38):

$$P d(V^\gamma) + V^\gamma dP = 0$$

ou

$$\gamma PV^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP = 0$$

Então,

$$dP = -\frac{\gamma P dV}{V}$$

Lembrando a Equação 13-6, o módulo volumétrico adiabático* é

$$B_{\text{adiabático}} = -\frac{dP}{dV/V} = \gamma P \quad 18-42$$

A rapidez do som (Equação 15-4) é dada por

$$v = \sqrt{\frac{B_{\text{adiabático}}}{\rho}}$$

onde a massa específica ρ está relacionada ao número de moles n e à massa molecular M por $\rho = m/V = nM/V$. Usando a lei dos gases ideais, $PV = nRT$, podemos eliminar V da massa específica:

$$\rho = \frac{nM}{V} = \frac{nM}{nRT/P} = \frac{MP}{RT}$$

Usando este resultado e γP para $B_{\text{adiabático}}$, obtemos

$$v = \sqrt{\frac{B_{\text{adiabático}}}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{MP/(RT)}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

que é a Equação 15-5, a rapidez do som em um gás.

* O módulo volumétrico, discutido no Capítulo 13, é o negativo da razão entre a variação da pressão e a variação relativa do volume, $B = -\Delta P/(\Delta V/V)$. O módulo volumétrico isotérmico, que descreve as variações que ocorrem à temperatura constante, difere do módulo volumétrico adiabático, que descreve as variações que ocorrem sem transferência de calor. Para ondas sonoras a frequências audíveis, as variações de pressão ocorrem de maneira rápida demais para que haja transferência apreciável de calor e, portanto, o módulo volumétrico apropriado é o módulo volumétrico adiabático.

Respirometria: Respirando o Calor

A calorimetria, o estudo e a medida de transferência de calor, ajuda a determinar o balanço energético total de sistemas. Wilber O. Atwater, o primeiro diretor de estações experimentais do Departamento Americano de Agricultura,* ambiciosamente decidiu medir o balanço energético de pessoas. Este esforço consistiu em medir e analisar a alimentação e a água dadas aos participantes, medir, analisar e queimar o lixo dos participantes e analisar a temperatura, a química e a umidade de uma sala pequena na qual os participantes viviam.† Esta sala estava termicamente isolada e seu interior era uma caixa de cobre revestida com tubulações de cobre para a água, o que permitia medidas cuidadosas do calor liberado, e bobinas elétricas para a manutenção da temperatura. Qualquer variação da temperatura do ar na sala era resultante da energia proveniente das pessoas dentro dela. Esta energia era medida pelas variações de temperatura registradas por termômetros sensíveis suspensos dentro da caixa e por variações da temperatura da água que circulava pelas tubulações que revestiam as paredes.‡

Mas, apesar desta sala de cobre se prestar muito bem para a medida do balanço energético de pessoas em repouso e em ação, ela era cara e de difícil uso. Isto levou à calorimetria indireta com a medida da respiração — *respirometria*. Pesquisas adicionais mostraram que mais de 95 por cento# do gasto energético humano pode ser confiavelmente calculado apenas medindo-se as quantidades de oxigênio inalado e de dióxido de carbono exalado.° Um dado freqüentemente usado hoje em dia é o de 5 kcal/L de consumo de oxigênio.§ Dependendo do equipamento de medida, o volume de oxigênio pode ser calculado a partir da pressão parcial de oxigênio no ar inalado, ou pode estar baseado na inalação de oxigênio ambulatorialmente administrado à pessoa.

A respirometria é extremamente útil, pois é a forma mais rápida de se medir a energia usada por organismos. Com modificações apropriadas, a respirometria é usada em gado,¶ aves domésticas,** animais exóticos†† e até mesmo em resíduos de esgoto.‡‡ Recentemente, a respirometria tem sido usada para determinar se um composto já está maduro o suficiente para ser adicionado ao solo. Se a taxa de troca de gás do composto é alta, então a atividade de bactérias ainda é alta e o composto ainda não está completamente maduro.##

Na medicina, a respirometria é usada em terapia nutricional, especialmente para pacientes gravemente feridos ou muito doentes.°°§§ Em ginásios e centros esportivos, respirômetros portáteis fornecem, aos atletas e a pacientes em dieta,¶¶ medidas rápidas e precisas das necessidades de energia e são usados para auxiliá-los a alcançar e manter o peso saudável.

Finalmente, a respirometria é usada como ferramenta auxiliar na avaliação de políticas públicas e para definir padrões de nutrição. Um estudo comparou os cálculos de dois padrões diferentes de nutrição com medidas reais de respirometria de adultos sedentários e ativos. Um dos padrões indicava a necessidade de mais energia do que os participantes, de fato, usavam.*** À medida que a calorimetria indireta vai se tornando mais barata, ela vai sendo usada como auxiliar no estudo das necessidades energéticas de pessoas em todo o mundo.

* Swan, P., "100 Years Ago," *Nutrition Notes of the American Society for Nutritional Sciences*, June 2004, Vol. 40, No. 2, 4–5. <http://www.nutrition.org/media/publications/nutrition-notes/njnjun04a.pdf>

† Atwater, W. O., *A Respiration Calorimeter with Appliances for the Direct Determination of Oxygen*. Washington, D. C.: Carnegie Institution, 1905.

‡ Morrison, P., and Morrison, P., "Laws of Calorie Counting," *Scientific American*, Aug. 2000, 93+.

Ferrannini, E., "The Theoretical Bases of Indirect Calorimetry: A Review," *Metabolism*, Mar. 1988, Vol. 37, No. 3, 287–301.

° Mansell, P. L., and MacDonald, I. A., "Reappraisal of the Weir Equation for Calculation of Metabolic Rate," *AJP—Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, June 1990, Vol. 258, No. 6, R1347–R1354.

§ Food and Nutrition Board, *Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein, and Amino Acids*. Washington, D. C.: National Academies Press, 2005, 884.

¶ Mcleod, K., et al. "Effects of Brown Midrib Corn Silage on the Energy Balance of Dairy Cattle," *Journal of Dairy Science*, April 2000, Vol. 84, 885–895.

** "Animal Calorimetry," *Biomeasurements and Experimental Techniques for Avian Species*. <http://web.uconn.edu/poultry/NE-127/NewFiles/Home2.html> as of July 2006.

†† Schalkwyk, S. J., et al., "Gas Exchange of the Ostrich Embryo During Peak Metabolism in Relation to Incubator Design," *South African Journal of Animal Science*, 2002, Vol. 32, 122–129.

‡‡ Rai, C. L., et al., "Influence of Ultrasonic Disintegration on Sludge Growth Reduction and Its Estimation by Respirometry," *Environmental Science and Technology*, Nov. 2004, Vol. 38, No. 21, 5779–5785.

Seekings, B., "Field Test for Compost Maturity," *Biocycle*, July 1996, Vol. 37, No. 8, 72–75.

°° American Association for Respiratory Care, "Metabolic Measurement Using Indirect Calorimetry During Mechanical Ventilation—2004 Revision & Update," *Respiratory Care*, Sept. 2004, Vol. 49, No. 9, 1073–1079. http://www.guideline.gov/summary/summary.aspx?ss=15&doc_id=6515 as of July 2006.

§§ Steward, D., and Pridham, K., "Stability of Respiratory Quotient and Growth Outcomes of Very Low Birth Weight Infants," *Biological Research for Nursing*, Jan. 2001, Vol. 2, No. 3, 198–205.

¶¶ St-Onge, M., et al., "A New Hand-Held Indirect Calorimeter to Measure Postprandial Energy Expenditure," *Obesity Research*, April 2004, Vol. 12, No. 4, 704–709.

*** Alfonso-González, G., et al., "Estimation of Daily Energy Needs with the FAO/WHO/UNU 1985 Procedures in Adults: Comparison to Whole-Body Indirect Calorimetry Measurements," *European Journal of Clinical Nutrition*, Aug. 2004, Vol. 58, No. 8, 1125–1131.

Resumo

1. A primeira lei da termodinâmica, que expressa a conservação da energia, é uma lei fundamental da física.
2. O teorema da equi-partição é uma lei fundamental da física clássica. Ele falha se a energia térmica típica kT é pequena em comparação com o espaçamento entre os níveis quantizados de energia.

TÓPICO	EQUAÇÕES RELEVANTES E OBSERVAÇÕES
1. Calor	A energia que é transferida de um sistema para outro devido a uma diferença de temperatura é chamada de calor.
Caloria	A caloria, originalmente definida como o calor necessário para aumentar em 1°C a temperatura de 1 g de água, é agora definida como exatamente igual a 4,184 joules.
2. Capacidade Térmica	A capacidade térmica é a quantidade de calor necessária para aumentar em um grau a temperatura de uma substância.
	$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad 18-1$
A volume constante	$C_V = \frac{Q_V}{\Delta T}$
A pressão constante	$C_P = \frac{Q_P}{\Delta T}$
Calor específico (capacidade térmica por unidade de massa)	$c = \frac{C}{m} \quad 18-2$
Calor específico molar (capacidade térmica por mol)	$c' = \frac{C}{n} \quad 18-6$
Relação entre capacidade térmica e energia interna	$C_V = \frac{dE_{\text{int}}}{dT} \quad 18-18a$
Gás ideal	$C_P - C_V = nR \quad 18-20$
Gás ideal monoatômico	$C_V = \frac{3}{2}nR \quad 18-22$
Gás ideal diatômico	$C_V = \frac{5}{2}nR \quad 18-25$
3. Fusão e Vaporização	A fusão e a vaporização ocorrem a uma temperatura constante.
Calor latente de fusão	O calor necessário para fundir uma substância é o produto da massa da substância pelo seu calor latente de fusão L_f :
	$Q_f = mL_f \quad 18-8$
L_f da água	$L_f = 333,5 \text{ kJ/kg}$
Calor latente de vaporização	O calor necessário para evaporar um líquido é o produto da massa do líquido pelo seu calor latente de vaporização, L_v :
	$Q_v = mL_v \quad 18-9$
L_v da água	$L_v = 2257 \text{ kJ/kg}$
4. Primeira Lei da Termodinâmica	A variação da energia interna de um sistema é igual à energia transferida para o sistema na forma de calor mais a energia transferida para o sistema na forma de trabalho:
	$\Delta E_{\text{int}} = Q_{\text{entra}} + W_{\text{sobre}} \quad 18-10$
5. Energia Interna E_{int}	A energia interna de um sistema é uma propriedade do estado do sistema, como são a pressão, o volume e a temperatura. Calor e trabalho não são propriedades de estado.
Gás ideal	E_{int} depende apenas da temperatura T .

TÓPICO	EQUAÇÕES RELEVANTES E OBSERVAÇÕES
Gás ideal monoatômico	$E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nRT$ 18-12
Relação entre energia interna e capacidade térmica	$dE_{\text{int}} = C_V dT$ 18-18b
6. Processo Quase-estático	Um processo quase-estático ocorre lentamente, permitindo que o sistema se mova através de uma série de estados de equilíbrio.
Isométrico (isocórico)	$V = \text{constante}$
Isobárico	$P = \text{constante}$
Isotérmico	$T = \text{constante}$
Adiabático	$Q = 0$
Adiabático, gás ideal	$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$ 18-37 $PV^{\gamma} = \text{constante}$ 18-38 $T^{\gamma}/P^{\gamma-1} = \text{constante}$ 18-39
	onde
	$\gamma = C_P/C_V$ 18-36
7. Trabalho Realizado sobre um Gás	$W_{\text{sobre}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = C_V \Delta T - Q_{\text{entra}}$ 18-10, 18-15, e 18-18
Isométrico	$W_{\text{sobre}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = 0 \quad V_f = V_i$
Isobárico	$W_{\text{sobre}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = -P \Delta V$
Isotérmico	$W_{\text{isotérmico}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f}$ 18-17
Adiabático	$W_{\text{adiabático}} = C_V \Delta T$ 18-40
8. Teorema da Equipartição	O teorema da equipartição estabelece que, se o sistema está em equilíbrio, há uma energia média de $\frac{1}{2}kT$ por molécula, ou $\frac{1}{2}RT$ por mol, associada a cada grau de liberdade.
Falha do teorema da equipartição	O teorema da equipartição falha se a energia térmica ($\sim kT$) que pode ser trocada em colisões for menor do que o intervalo de energia ΔE entre níveis quantizados de energia. Por exemplo, moléculas de um gás monoatômico não podem girar porque a primeira energia diferente de zero permitida é muito maior do que kT .
9. Lei de Dulong-Petit	O calor específico molar da maioria dos sólidos é $3R$. Isto é previsto pelo teorema da equipartição, supondo que um átomo em um sólido tenha seis graus de liberdade.

Resposta da Checagem Conceitual

18-1 Uma mola comprimida em um disparador de dardos é liberada e sua energia interna é transferida para o dardo na forma de energia cinética. O ar comprimido em um tanque é liberado e usado para levantar um carro no elevador da oficina.

Respostas dos Problemas Práticos

18-1 30°C
 18-2 500 kJ
 18-3 20,5 kJ
 18-4 405 J
 18-5 $V_i = 48,0 \text{ L}$, $V_f = 61,1 \text{ L}$, $W = 13,1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 1,33 \text{ kJ}$
 18-6 (a) $M = 24,4 \text{ g/mol}$. (b) O metal deve ser o magnésio, que tem massa molar de 24,3 g/mol.
 18-7 Para um processo quase-estático, $PV^{\gamma} = \text{constante}$. Pela lei dos gases ideais, $V = nRT/P$. A substituição de nRT/P na equação PV^{γ} resulta em $P(nRT/P)^{\gamma} = \text{constante}$. Rearranjando os termos, obtemos $T^{\gamma}/P^{\gamma-1} = \text{constante}/(nR)$.

Problemas

Em alguns problemas, você recebe mais dados do que necessita; em alguns outros, você deve acrescentar dados de seus conhecimentos gerais, fontes externas ou estimativas bem fundamentadas.

Interprete como significativos todos os algarismos de valores numéricos que possuem zeros em seqüência sem vírgulas decimais.

Use 343 m/s para a rapidez do som, a não ser quando especificamente indicado.

PROBLEMAS CONCEITUAIS

- O corpo A tem o dobro da massa do corpo B e o dobro do calor específico do corpo B. Se quantidades iguais de calor são transferidas para estes corpos, como se comparam as subseqüentes variações de suas temperaturas? (a) $\Delta T_A = 4\Delta T_B$, (b) $\Delta T_A = 2\Delta T_B$, (c) $\Delta T_A = \Delta T_B$, (d) $\Delta T_A = \frac{1}{2}\Delta T_B$, (e) $\Delta T_A = \frac{1}{4}\Delta T_B$.
- O corpo A tem o dobro da massa do corpo B. A variação da temperatura do corpo A é igual à variação da temperatura do corpo B quando eles absorvem quantidades iguais de calor. Conseqüentemente, a relação entre seus calores específicos é (a) $c_A = 2c_B$, (b) $2c_A = c_B$, (c) $c_A = c_B$, (d) nenhuma das respostas anteriores.
- O calor específico do alumínio é mais do que o dobro do calor específico do cobre. Um bloco de cobre e um bloco de alumínio têm a mesma massa e a mesma temperatura (20°C). Os blocos são jogados simultaneamente em um único calorímetro contendo água a 40°C . Qual afirmativa é verdadeira quando o equilíbrio térmico é atingido? (a) O bloco de alumínio está a uma temperatura maior do que o bloco de cobre. (b) O bloco de alumínio absorveu menos energia do que o bloco de cobre. (c) O bloco de alumínio absorveu mais energia do que o bloco de cobre. (d) As afirmativas (a) e (c) estão corretas.
- Um bloco de cobre está em uma panela de água fervente e tem uma temperatura de 100°C . O bloco é removido da água fervente e colocado imediatamente em um recipiente isolado cheio com uma quantidade de água que tem uma temperatura de 20°C e a mesma massa do bloco de cobre. (A capacidade térmica do recipiente isolado é desprezível.) A temperatura final será mais próxima de (a) 40°C , (b) 60°C , (c) 80°C .
- Você derrama uma certa quantidade de água a 100°C e uma quantidade igual de água a 20°C em um recipiente isolado. A temperatura final da mistura será (a) 60°C , (b) menor do que 60°C , (c) maior do que 60°C .
- Você derrama água a 100°C e alguns cubos de gelo a 0°C em um recipiente isolado. A temperatura final da mistura será (a) 50°C , (b) menor do que 50°C , mas maior do que 0°C , (c) 0°C , (d) você não pode dizer a temperatura final a partir dos dados fornecidos.
- Você derrama água a 100°C e alguns cubos de gelo a 0°C em um recipiente isolado. Quando o equilíbrio térmico é atingido, você percebe que alguns cubos de gelo permanecem e flutuam na água líquida. A temperatura final da mistura será (a) maior do que 0°C , (b) menor do que 0°C , (c) 0°C , (d) você não pode dizer a temperatura final a partir dos dados fornecidos.
- O experimento de Joule estabelece o equivalente mecânico do calor envolvido na conversão de energia mecânica em energia interna. Dê alguns exemplos do dia-a-dia nos quais parte da energia interna de um sistema é convertida em energia mecânica.
- Pode um gás absorver calor enquanto sua energia interna não varia? Caso afirmativo, dê um exemplo. Caso negativo, explique por quê.

- Um só conceito, um só passo, relativamente simples
 - Nível intermediário, pode requerer síntese de conceitos
 - Desafiante, para estudantes avançados
- Problemas consecutivos sombreados são problemas pareados.

10 • A equação $\Delta E_{\text{int}} = Q + W$ é o enunciado formal da primeira lei da termodinâmica. Nesta equação, as quantidades Q e W , respectivamente, representam (a) o calor absorvido pelo sistema e o trabalho realizado pelo sistema, (b) o calor absorvido pelo sistema e o trabalho realizado sobre o sistema, (c) o calor liberado pelo sistema e o trabalho realizado pelo sistema, (d) o calor liberado pelo sistema e o trabalho realizado sobre o sistema.

11 • Um gás real resfria durante uma expansão livre, enquanto um gás ideal não resfria durante uma expansão livre. Explique a razão para esta diferença.

12 • Um gás ideal, a uma pressão de 1,0 atm e a uma temperatura de 300 K, é confinado na metade de um recipiente isolado por uma fina divisória. A outra metade do recipiente está evacuada. A divisória é perfurada e o equilíbrio é rapidamente estabelecido. Qual das seguintes afirmativas é verdadeira? (a) A pressão do gás é 0,50 atm e a temperatura do gás é 150 K. (b) A pressão do gás é 1,0 atm e a temperatura do gás é 150 K. (c) A pressão do gás é 0,50 atm e a temperatura do gás é 300 K. (d) Nenhuma das afirmativas anteriores.

13 • Um gás consiste em íons que se repelem. O gás sofre uma expansão livre, na qual não ocorre absorção ou liberação de calor e nenhum trabalho é realizado. A temperatura do gás aumenta, diminui ou permanece a mesma? Explique sua resposta.

14 • Dois balões de borracha de mesmo volume, cheios de gás, estão localizados no fundo de um lago frio e escuro. A temperatura da água diminui com o aumento da profundidade. Um dos balões sobe rapidamente e se expande adiabaticamente enquanto está subindo. O outro balão sobe mais lentamente e se expande isotermicamente. A pressão em cada balão permanece igual à pressão da água em contato com o balão. Qual dos balões terá o maior volume quando atingir a superfície do lago? Explique sua resposta.

15 • Um gás varia seu estado quase-estaticamente de A para C, ao longo dos caminhos mostrados na Figura 18-21. O trabalho realizado pelo gás é (a) máximo para o caminho $A \rightarrow B \rightarrow C$, (b) mínimo para o caminho $A \rightarrow C$, (c) máximo para o caminho $A \rightarrow D \rightarrow C$, (d) o mesmo para os três caminhos.

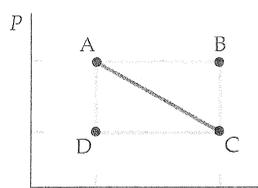


FIGURA 18-21 Problema 15

16 • Quando um gás ideal sofre um processo adiabático, (a) nenhum trabalho é realizado pelo sistema, (b) não há transferência de calor para o sistema, (c) a energia interna do sistema permanece

constante, (d) a quantidade de calor transferido para o sistema é igual à quantidade de trabalho realizado pelo sistema.

- 17 • Verdadeiro ou falso:
- (a) Quando um sistema pode ir do estado 1 para o estado 2 através de vários processos diferentes, a quantidade de calor absorvida pelo sistema será a mesma para todos os processos.
- (b) Quando um sistema pode ir do estado 1 para o estado 2 através de vários processos diferentes, a quantidade de trabalho realizado sobre o sistema será a mesma para todos os processos.
- (c) Quando um sistema vai do estado 1 para o estado 2 através de vários processos diferentes, a variação da energia interna do sistema será a mesma para todos os processos.
- (d) A energia interna de uma dada quantidade de gás ideal depende apenas de sua temperatura absoluta.
- (e) Um processo quase-estático é aquele no qual o sistema nunca está longe do equilíbrio.
- (f) Para qualquer substância que se expande quando aquecida, C_p é maior do que C_v .

18 • O volume de uma amostra de gás permanece constante enquanto sua pressão aumenta. (a) A energia interna do sistema não varia. (b) O sistema realiza trabalho. (c) O sistema não absorve calor. (d) A variação da energia interna deve ser igual ao calor absorvido pelo sistema. (e) Nenhuma das alternativas anteriores.

19 •• Quando um gás ideal sofre um processo isotérmico, (a) nenhum trabalho é realizado pelo sistema, (b) o sistema não absorve calor, (c) o calor absorvido pelo sistema é igual à variação de sua energia interna, (d) o calor absorvido pelo sistema é igual ao trabalho que ele realiza.

20 •• Considere a seguinte série de processos quase-estáticos pelos quais um sistema passa seqüencialmente: (1) uma expansão adiabática, (2) uma expansão isotérmica, (3) uma compressão adiabática e (4) uma compressão isotérmica que leva o sistema de volta ao seu estado original. Esboce a série de processos em um diagrama PV e, depois, esboce a série de processos em um diagrama VT (no qual o volume é plotado em função da temperatura).

21 • Um gás ideal, em um cilindro, está a uma pressão P e com um volume V . Durante um processo adiabático quase-estático, o gás é comprimido até que seu volume diminua para $V/2$. Então, em um processo quase-estático isotérmico, o gás se expande até que seu volume atinja novamente o valor V . Que tipo de processo trará o sistema de volta ao seu estado original? Esboce o ciclo em um gráfico.

22 •• O metal A é mais denso do que o metal B. Qual deles você esperaria ter uma maior capacidade térmica por unidade de massa — o metal A ou o metal B? Por quê?

23 •• Um gás ideal sofre um processo durante o qual $P\sqrt{V} = \text{constante}$ e o volume do gás diminui. A temperatura aumenta, diminui ou permanece a mesma durante este processo? Explique.

ESTIMATIVA E APROXIMAÇÃO

24 • **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA, RICO EM CONTEXTO** Durante os primeiros estágios do projeto de uma moderna planta de geração de energia elétrica, você está encarregado da equipe de engenheiros ambientais. A nova planta deve ser localizada no oceano e usará a água do oceano para refrigeração. A planta produzirá energia elétrica a uma taxa de 1,00 GW. Como ela terá uma eficiência de um terço (típico da maioria das plantas modernas), calor será liberado para a água de refrigeração a uma taxa de 2,00 GW. Se os códigos ambientais exigem que a água só pode retornar ao oceano com um aumento de temperatura de no máximo 15°F, estime o fluxo (em kg/s) de água para a refrigeração da planta.

25 •• Um forno de microondas típico tem um consumo de energia de aproximadamente 1200 W. Estime quanto tempo uma xícara de água levará para ferver no forno de microondas, supondo que 50

por cento do consumo de energia elétrica são utilizados para aquecer a água. Como esta estimativa se compara com a experiência do dia-a-dia?

26 •• Uma demonstração sobre o aquecimento de um gás sob compressão adiabática consiste em colocar uma pequena tira de papel dentro de um grande tubo de ensaio de vidro, o qual é, então, fechado com um pistão. Se o pistão comprimir rapidamente o ar confinado, o papel pegará fogo. Supondo que a temperatura na qual o papel pega fogo seja de 451°F, estime o fator pelo qual o volume do ar aprisionado pelo pistão deve ser reduzido para que esta demonstração funcione.

27 •• Uma pequena variação do volume de um líquido ocorre quando ele é aquecido à pressão constante. Use os seguintes dados para estimar a contribuição relativa desta variação para a capacidade térmica da água entre 4,00°C e 100°C. A massa específica da água a 4,00°C e 1,00 atm é 1,000 g/cm³. A massa específica da água líquida a 100°C e 1,00 atm é 0,9584 g/cm³.

CAPACIDADE TÉRMICA, CALOR ESPECÍFICO, CALOR LATENTE

28 • **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA, RICO EM CONTEXTO** Você projetou uma casa solar que contém $1,00 \times 10^5$ kg de concreto (calor específico = 1,00 kJ/kg · K). Quanto calor é liberado pelo concreto à noite, quando ele esfria de 25,0°C para 20,0°C?

29 • Quanto calor deve ser absorvido por 60,0 g de gelo a -10,0°C para transformá-lo em 60,0 g de água líquida a 40,0°C?

30 •• Quanto calor deve ser liberado por 0,100 kg de vapor a 150°C para transformá-lo em 0,100 kg de gelo a 0,00°C?

31 •• Uma peça de alumínio de 50,0 g é resfriada de 20°C para -196°C, quando colocada em um grande recipiente com nitrogênio líquido a esta temperatura. Quanto nitrogênio evapora? (Suponha que o calor específico do alumínio seja constante neste intervalo de temperatura.)

32 •• **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA, RICO EM CONTEXTO** Você está supervisionando a criação de alguns moldes de chumbo para uso na indústria da construção. Cada molde exige que um de seus trabalhadores derrame 0,500 kg de chumbo derretido, a uma temperatura de 327°C, em uma cavidade em um grande bloco de gelo a 0°C. Quanta água líquida deve ser drenada por hora, se há 100 trabalhadores capazes de realizar, na média, uma operação a cada 10,0 min?

CALORIMETRIA

33 • **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA, RICO EM CONTEXTO** Durante o verão, na fazenda de cavalos de seu tio, você passa uma semana auxiliando o ferreiro. Você observa a maneira como ele resfria uma ferradura depois de configurar a peça, quente e maleável, na forma e no tamanho corretos. Suponha que 750 g de ferro para uma ferradura tenham sido retirados do fogo, configurados e, a uma temperatura de 650°C, mergulhados em um balde de 25,0 L com água a 10,0°C. Qual é a temperatura final da água, depois de atingido o equilíbrio com a ferradura? Despreze qualquer aquecimento do balde e suponha o calor específico do ferro igual a 460 J/(kg · K).

34 • O calor específico de um determinado metal pode ser determinado medindo-se a variação da temperatura que ocorre quando um pedaço do metal é aquecido e colocado em um recipiente isolado feito do mesmo material e contendo água. Seja um pedaço deste metal com 100 g de massa, inicialmente a 100°C. O recipiente tem 200 g de massa e contém 500 g de água a uma temperatura inicial de 20,0°C. A temperatura final é 21,4°C. Qual é o calor específico do metal?

35 •• **APLICAÇÃO BIOLÓGICA** Em suas várias participações do *Tour de France*, o ciclista campeão Lance Armstrong tipicamente desenvolveu uma potência média de 400 W, 5,0 horas por dia durante 20 dias. Que quantidade de água, inicialmente a 24°C, poderia ser fervida se você pudesse aproveitar toda essa energia?

36 •• Um copo de vidro de 25,0 g contém 200 mL de água a 24,0°C. Se dois cubos de gelo, de 15,0 g cada um e a uma temperatura de -3,00°C são colocados no copo, qual é a temperatura final da bebida? Despreze qualquer transferência de calor entre o copo e o ambiente.

37 •• Um pedaço de gelo de 200 g, a 0°C, é colocado em 500 g de água a 20°C. Este sistema está em um recipiente com capacidade térmica desprezível e isolado da vizinhança. (a) Qual é a temperatura final de equilíbrio do sistema? (b) Quanto do gelo se derrete?

38 •• Um bloco de cobre de 3,5 kg, a 80°C, é colocado em um balde contendo uma mistura de gelo e água com massa total de 1,2 kg. Quando o equilíbrio térmico é atingido, a temperatura da água é 8,0°C. Quanto de gelo estava no balde, antes de o bloco de cobre ser colocado nele? (Considere desprezível a capacidade térmica do balde.)

39 •• Um recipiente bem isolado, com capacidade térmica desprezível, contém 150 g de gelo a 0°C. (a) Se 20 g de vapor d'água a 100°C são inseridos no recipiente, qual é a temperatura final de equilíbrio do sistema? (b) Sobra algum gelo, após o sistema ter atingido o equilíbrio?

40 •• Um calorímetro, com capacidade térmica desprezível, contém 1,00 kg de água a 303 K e 50,0 g de gelo a 273 K. (a) Determine a temperatura final T . (b) Determine a temperatura final T se a massa do gelo é 500 g.

41 •• Um calorímetro de alumínio, de 200 g, contém 600 g de água a 20,0°C. Um pedaço de gelo de 100 g, a -20,0°C, é colocado no calorímetro. (a) Determine a temperatura final do sistema, supondo que não haja transferência de calor para ou do sistema. (b) Um pedaço de 200 g de gelo, a -20,0°C, é adicionado. Quanto gelo permanece no sistema depois de atingido o equilíbrio? (c) A resposta para a Parte (b) mudaria se os dois pedaços de gelo tivessem sido colocados ao mesmo tempo?

42 •• O calor específico de um bloco de 100 g de uma substância deve ser determinado. O bloco é colocado em um calorímetro de cobre com massa de 25 g, contendo 60 g de água a 20°C. Depois, 120 mL de água a 80°C são adicionados ao calorímetro. Quando o equilíbrio é atingido, a temperatura do sistema é 54°C. Determine o calor específico do bloco.

43 •• Um pedaço de cobre de 100 g é aquecido, em um forno, até uma temperatura t_c . O cobre é, então, colocado em um calorímetro de cobre, de 150 g de massa, contendo 200 g de água. A temperatura inicial da água e do calorímetro é 16,0°C e a temperatura depois que o equilíbrio é estabelecido é 38,0°C. Quando o calorímetro e seu conteúdo são pesados, descobre-se que 1,20 g de água evaporaram. Qual era a temperatura t_c ?

44 •• Um calorímetro de alumínio, de 200 g, contém 500 g de água a 20,0°C. Um pedaço de alumínio de 300 g é aquecido a 100,0°C e, então, colocado no calorímetro. Determine a temperatura final do sistema, supondo que não haja transferência de calor para o ambiente.

47 • Se um gás absorve 84 J de calor enquanto realiza 30 J de trabalho, qual é a variação de sua energia interna?

48 •• Uma bala de chumbo, inicialmente a 30°C, funde-se assim que atinge um alvo. Supondo que toda a energia cinética inicial se transforme em energia interna da bala, calcule a velocidade de impacto da bala.

49 •• Em um dia frio você pode aquecer suas mãos esfregando-as uma na outra. Suponha que o coeficiente de atrito cinético entre suas mãos seja 0,500, que a força normal entre elas seja de 35,0 N e que você as esfregue com uma velocidade relativa média de 35,0 cm/s. (a) Qual é a taxa na qual a energia mecânica é dissipada? (b) Suponha, além disso, que a massa de cada uma de suas mãos seja de 350 g, que o calor específico delas seja de 4,00 kJ/kg · K, e que toda a energia mecânica dissipada sirva para aumentar a temperatura de suas mãos. Durante quanto tempo você deve esfregar as mãos para produzir um aumento de 5,00°C na temperatura delas?

TRABALHO E O DIAGRAMA PV PARA UM GÁS

Nos Problemas 50 a 53, o estado inicial de 1,00 mol de um gás diluído é $P_1 = 3,00$ atm, $V_1 = 1,00$ L e $E_{\text{int}1} = 456$ J, e seu estado final é $P_2 = 2,00$ atm, $V_2 = 3,00$ L e $E_{\text{int}2} = 912$ J.

50 • O gás se expande à pressão constante até atingir seu volume final. Ele é, então, resfriado a volume constante até atingir sua pressão final. (a) Ilustre este processo em um diagrama PV e calcule o trabalho realizado pelo gás. (b) Determine o calor absorvido pelo gás durante este processo.

51 • O gás é, primeiramente, resfriado a volume constante até atingir sua pressão final. Depois, ele se expande à pressão constante até atingir seu volume final. (a) Ilustre este processo em um diagrama PV e calcule o trabalho realizado pelo gás. (b) Determine o calor absorvido pelo gás durante este processo.

52 •• O gás se expande isotermicamente até atingir seu volume final, a uma pressão de 1,00 atm. Ele é, então, aquecido a volume constante até atingir sua pressão final. (a) Ilustre este processo em um diagrama PV e calcule o trabalho realizado pelo gás. (b) Determine o calor absorvido pelo gás durante este processo.

53 •• O gás é aquecido e se expande de tal forma a seguir uma trajetória reta em um diagrama PV, do seu estado inicial até o seu estado final. (a) Ilustre este processo em um diagrama PV e calcule o trabalho realizado pelo gás. (b) Determine o calor absorvido pelo gás durante este processo.

54 •• Neste problema, 1,00 mol de um gás diluído tem, inicialmente, uma pressão de 1,00 atm, um volume de 25,0 L e uma energia interna de 456 J. Enquanto o gás é aquecido lentamente, a representação de seus estados em um diagrama PV move-se em linha reta até o estado final. O gás tem, no final, uma pressão de 3,00 atm, um volume de 75,0 L e uma energia interna de 912 J. Determine o trabalho realizado pelo gás e o calor por ele absorvido.

55 •• Neste problema, 1,00 mol de um gás ideal é aquecido enquanto seu volume varia de forma que $T = AP^2$, onde A é uma constante. A temperatura varia de T_0 até $4T_0$. Determine o trabalho realizado pelo gás.

56 •• **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA, RICO EM CONTEXTO** Uma lata de tinta *spray*, selada e praticamente vazia, ainda contém uma quantidade residual do propelente: 0,020 mol de gás nitrogênio. A etiqueta na lata alerta claramente: "Não incinerar." (a) Explique este alerta e desenhe um diagrama PV para o gás no caso de a lata ser submetida a uma temperatura alta. (b) Você está encarregado de testar a lata. O fabricante alega que ela pode suportar uma pressão interna de gás de 6,00 atm antes de explodir. A lata está, inicialmente, nas condições normais de temperatura e pressão em seu laboratório. Você inicia o aquecimento da lata uniformemente,

PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

45 • Um gás diatômico realiza 300 J de trabalho e, também, absorve 2,50 kJ de calor. Qual é a variação da energia interna do gás?

46 • Se um gás absorve 1,67 MJ de calor enquanto realiza 800 kJ de trabalho, qual é a variação de sua energia interna?

usando um aquecedor com uma potência de saída de 200 W. A lata e o aquecedor estão em um forno isolado e você pode supor que 1,0 por cento do calor liberado pelo aquecedor seja absorvido pelo gás na lata. Quanto tempo você espera que o aquecedor permaneça aceso antes de a lata explodir?

57 •• Um gás ideal, inicialmente a 20°C e a 200 kPa, tem um volume de 4,00 L. Ele sofre uma expansão isotérmica quase-estática até que sua pressão seja reduzida para 100 kPa. Determine (a) o trabalho realizado pelo gás, e (b) o calor absorvido pelo gás durante a expansão.

CAPACIDADES TÉRMICAS DOS GASES E O TEOREMA DA EQUÍPARTIÇÃO

58 • A capacidade térmica a volume constante de certa quantidade de gás monoatômico é 49,8 J/K. (a) Determine o número de moles do gás. (b) Qual é a energia interna do gás a $T = 300\text{ K}$? (c) Qual é a sua capacidade térmica à pressão constante?

59 •• A capacidade térmica à pressão constante de certa quantidade de gás diatômico é 14,4 J/K. (a) Determine o número de moles do gás. (b) Qual é a energia interna do gás a $T = 300\text{ K}$? (c) Qual é a sua capacidade térmica molar a volume constante? (d) Qual é a sua capacidade térmica a volume constante?

60 •• (a) Calcule, para o ar, a capacidade térmica a volume constante por unidade de massa e a capacidade térmica à pressão constante por unidade de massa. Suponha o ar a uma temperatura de 300 K e a uma pressão de $1,00 \times 10^5\text{ N/m}^2$. Suponha, também, que o ar seja constituído por 74,0 por cento de moléculas de N_2 (peso molecular de 28,0 g/mol) e 26,0 por cento de moléculas de O_2 (peso molecular de 32,0 g/mol) e que ambos os constituintes sejam gases ideais. (b) Compare sua resposta para o calor específico à pressão constante com o valor tabelado nos manuais, de 1,032 kJ/kg · K.

61 •• Neste problema, 1,00 mol de um gás ideal diatômico é aquecido, a volume constante, de 300 K a 600 K. (a) Determine o aumento da energia interna do gás, o trabalho realizado pelo gás e o calor por ele absorvido. (b) Determine as mesmas quantidades para quando o gás é aquecido de 300 K a 600 K à pressão constante. Use a primeira lei da termodinâmica e seus resultados da Parte (a) para calcular o trabalho realizado pelo gás. (c) Calcule novamente o trabalho na Parte (b), agora integrando a equação $dW = P dV$.

62 •• Um gás diatômico está confinado em um recipiente fechado de volume constante V_0 e à pressão P_0 . O gás é aquecido até que sua pressão triplique. Que quantidade de calor foi absorvida pelo gás para triplicar a pressão?

63 •• Neste problema, 1,00 mol de ar está confinado em um cilindro com um pistão. O ar confinado é mantido à pressão constante de 1,00 atm. O ar está, inicialmente, a 0°C e com um volume V_0 . Determine o volume depois de 13.200 J terem sido absorvidos pelo ar confinado.

64 •• A capacidade térmica à pressão constante de uma amostra de um gás supera a capacidade térmica a volume constante em 29,1 J/K. (a) Quantos moles do gás estão presentes? (b) Se o gás é monoatômico, quais são os valores de C_V e de C_P ? (c) Quais são os valores de C_V e de C_P à temperatura ambiente normal?

65 •• Dióxido de carbono (CO_2), a uma pressão de 1,00 atm e à temperatura de $-78,5^\circ\text{C}$, sublima diretamente do estado sólido para o estado gasoso sem passar pela fase líquida. Qual é a variação da capacidade térmica à pressão constante por mol de CO_2 ao sofrer sublimação? (Suponha que as moléculas do gás possam girar, mas não vibrar.) A variação da capacidade térmica é positiva ou negativa, durante a sublimação? A molécula de CO_2 está desenhada na Figura 18-2.

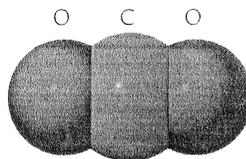


FIGURA 18-22 Problema 65

66 •• Neste problema, 1,00 mol de um gás ideal monoatômico está inicialmente a 273 K e a 1,00 atm. (a) Qual é a energia interna inicial do gás? (b) Determine o trabalho realizado pelo gás quando 500 J de calor são absorvidos por ele à pressão constante. Qual é a energia interna final do gás? (c) Determine o trabalho realizado pelo gás quando 500 J de calor são absorvidos por ele a volume constante. Qual é a energia interna final do gás?

67 •• Liste todos os graus de liberdade possíveis para a molécula de água e estime a capacidade térmica da água a uma temperatura muito acima de seu ponto de ebulição. (Ignore o fato de a molécula poder se dissociar a altas temperaturas.) Pense cuidadosamente sobre as diferentes maneiras nas quais uma molécula de água pode vibrar.

CAPACIDADES TÉRMICAS DOS SÓLIDOS E A LEI DE DULONG-PETIT

68 • A lei de Dulong–Petit foi originalmente usada para se determinar a massa molar de uma substância a partir da medida de sua capacidade térmica. O calor específico de certa substância sólida foi medido, obtendo-se como resultado 0,447 kJ/kg · K. (a) Determine a massa molar da substância. (b) Qual é o elemento que tem este valor para o calor específico?

EXPANSÃO ADIABÁTICA QUASE-ESTÁTICA DE UM GÁS

69 •• Uma amostra de 0,500 mol de um gás monoatômico ideal, a 400 kPa e 300 K, expande-se quase-estaticamente até que sua pressão diminua para 160 kPa. Determine a temperatura e o volume finais do gás, o trabalho realizado por ele e o calor que ele absorve, se a expansão é (a) isotérmica e (b) adiabática.

70 •• Uma amostra de 0,500 mol de um gás diatômico ideal, a 400 kPa e 300 K, expande-se quase-estaticamente até que sua pressão diminua para 160 kPa. Determine a temperatura e o volume finais do gás, o trabalho realizado por ele e o calor que ele absorve, se a expansão é (a) isotérmica e (b) adiabática.

71 •• Uma amostra de 0,500 mol de gás hélio expande-se adiabática e quase-estaticamente, de uma pressão inicial de 5,00 atm e uma temperatura de 500 K para uma pressão final de 1,00 atm. Determine (a) a temperatura final do gás, (b) o volume final do gás, (c) o trabalho realizado pelo gás e (d) a variação da energia interna do gás.

PROCESSOS CÍCLICOS

72 •• Uma amostra de 1,00 mol de gás N_2 , a $20,0^\circ\text{C}$ e 5,00 atm, expande-se adiabática e quase-estaticamente até que sua pressão seja igual a 1,00 atm. Ele é, então, aquecido à pressão constante até que sua temperatura seja novamente de $20,0^\circ\text{C}$. Depois de atingir esta temperatura, ele é aquecido a volume constante até que sua pressão seja novamente 5,00 atm. A seguir, ele é comprimido à pressão constante até voltar ao seu estado original. (a) Construa um diagrama PV mostrando cada processo do ciclo. (b) A partir do seu gráfico, determine o trabalho realizado pelo gás durante o ciclo completo. (c) Quanto calor é absorvido (ou liberado) pelo gás durante o ciclo completo?

73 •• Uma amostra de 1,00 mol de um gás diatômico ideal se expande. Esta expansão é representada pela linha reta de 1 a 2 no diagrama PV (Figura 18-23). Depois, o gás é comprimido isotermicamente. Esta compressão é representada pela linha curva de 2 a 1 no diagrama PV . Calcule o trabalho realizado pelo gás a cada ciclo.

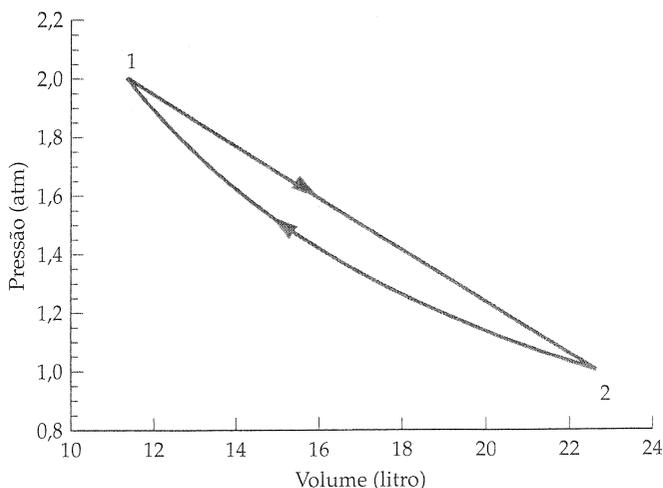


FIGURA 18-23 Problema 73

74 •• Uma amostra de um gás monoatômico ideal tem uma pressão inicial de 2,00 atm e um volume inicial de 2,00 L. O gás é, então, conduzido através do seguinte ciclo quase-estático: Ele se expande isotermicamente até que seu volume seja de 4,00 L. Depois, ele é aquecido a volume constante até que sua pressão seja de 2,00 atm. A seguir, ele é resfriado à pressão constante de volta ao seu estado inicial. (a) Mostre este ciclo em um diagrama PV . (b) Determine a temperatura no final de cada etapa do ciclo. (c) Calcule o calor absorvido e o trabalho realizado pelo gás durante cada etapa do ciclo.

75 ••• No ponto D da Figura 18-24, a pressão e a temperatura de 2,00 mol de um gás monoatômico ideal são 2,00 atm e 360 K, respectivamente. O volume do gás no ponto B do diagrama PV é igual a três vezes o volume no ponto D e sua pressão é o dobro da pressão no ponto C. Os caminhos AB e CD representam processos isotérmicos. O gás é conduzido através de um ciclo completo ao longo do caminho DABCD. Determine o trabalho realizado pelo gás e o calor por ele absorvido, em cada etapa do ciclo.

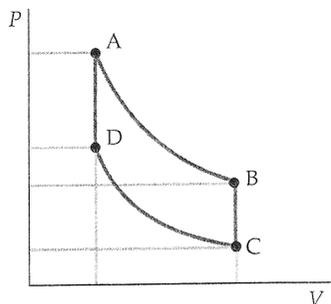


FIGURA 18-24 Problemas 75 e 76

76 ••• No ponto D na Figura 18-24, a pressão e a temperatura de 2,00 mol de um gás diatômico ideal são 2,00 atm e 360 K, respectivamente. O volume do gás no ponto B do diagrama PV é igual a três vezes o volume no ponto D e sua pressão é o dobro da

pressão no ponto C. Os caminhos AB e CD representam processos isotérmicos. O gás é conduzido através de um ciclo completo ao longo do caminho DABCD. Determine o trabalho realizado pelo gás e o calor por ele absorvido em cada etapa do ciclo.

77 ••• Uma amostra constituída de n moles de um gás ideal está inicialmente a uma pressão P_1 , com um volume V_1 e à temperatura T_q . O gás se expande isotermicamente até que sua pressão e volume sejam P_2 e V_2 . Depois, ele se expande adiabaticamente até que sua temperatura seja T_f e sua pressão e volume sejam P_3 e V_3 . A seguir, ele é comprimido isotermicamente até que sua pressão seja P_4 e seu volume seja V_4 , que está relacionado ao volume inicial V_1 por $T_f V_4^{\gamma-1} = T_q V_1^{\gamma-1}$. O gás é, então, comprimido adiabaticamente até voltar ao seu estado original. (a) Supondo que cada processo seja quase-estático, represente este ciclo em um diagrama PV . (Este ciclo é conhecido como o ciclo de Carnot para um gás ideal.) (b) Mostre que o calor Q_q absorvido durante a expansão isotérmica a T_q é $Q_q = nRT_q \ln(V_2/V_1)$. (c) Mostre que o calor Q_f liberado pelo gás durante a compressão isotérmica a T_f é $Q_f = nRT_f \ln(V_3/V_4)$. (d) Usando o fato de que $TV^{\gamma-1}$ é constante para uma expansão adiabática quase-estática, mostre que $V_2/V_1 = V_3/V_4$. (e) A eficiência de um ciclo de Carnot é definida como o trabalho total realizado pelo gás dividido pelo calor Q_q absorvido pelo gás. Usando a primeira lei da termodinâmica, mostre que a eficiência vale $1 - Q_f/Q_q$. (f) Usando seus resultados para as partes anteriores deste problema, mostre que $Q_f/Q_q = T_f/T_q$.

PROBLEMAS GERAIS

78 • Durante o processo quase-estático de compressão de um gás diatômico ideal a um quinto de seu volume inicial, 180 kJ de trabalho são realizados sobre o gás. (a) Se esta compressão é realizada isotermicamente à temperatura ambiente (293 K), quanto de calor é liberado pelo gás? (b) Quantos moles de gás contém esta amostra?

79 • O diagrama PV da Figura 18-25 representa 3,00 mol de um gás monoatômico ideal. O gás está inicialmente no ponto A. Os caminhos AD e BC representam variações isotérmicas. Se o sistema é conduzido ao ponto C ao longo da trajetória AEC, determine (a) as temperaturas inicial e final do gás, (b) o trabalho realizado pelo gás e (c) o calor absorvido pelo gás.

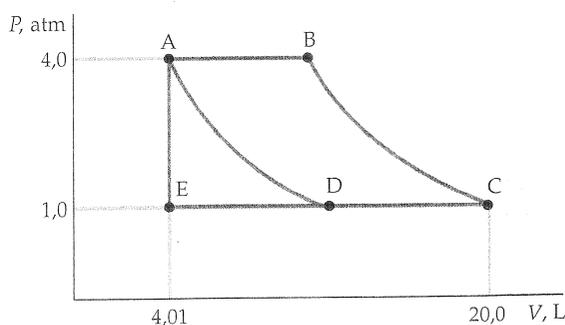


FIGURA 18-25 Problemas 79, 80, 81 e 82

80 •• O diagrama PV da Figura 18-25 representa 3,00 mol de um gás monoatômico ideal. O gás inicialmente está no ponto A. Os caminhos AD e BC representam variações isotérmicas. Se o sistema é conduzido ao ponto C ao longo do caminho ABC, determine (a) as temperaturas inicial e final do gás, (b) o trabalho realizado pelo gás e (c) o calor absorvido pelo gás.

81 •• O diagrama PV da Figura 18-25 representa 3,00 mol de um gás monoatômico ideal. O gás inicialmente está no ponto A. Os caminhos AD e BC representam variações isotérmicas. Se o sistema

é conduzido ao ponto C ao longo do caminho ADC, determine (a) as temperaturas inicial e final do gás, (b) o trabalho realizado pelo gás e (c) o calor absorvido pelo gás.

82 •• Suponha que os caminhos AD e BC da Figura 18-25 representem processos adiabáticos. Quais são os valores do trabalho realizado pelo gás e do calor absorvido pelo gás ao seguir o caminho ABC?

83 •• **APLICAÇÃO BIOLÓGICA, RICO EM CONTEXTO** Em um experimento de laboratório, você testa o conteúdo calórico de vários alimentos. Suponha que, ao ingerir estes alimentos, 100 por cento da energia liberada por eles sejam absorvidos pelo seu corpo. Você queima 2,50 g de batatas fritas e a chama resultante aquece uma pequena lata de alumínio contendo água. Depois de queimar as batatas fritas, você mede a sua massa e obtém 2,20 g. A massa da lata é 25,0 g e o volume da água contida na lata é 15,0 mL. Se o aumento de temperatura da água é de 12,5°C, quantas quilocalorias (1 kcal = 1 caloria dietética) por porção de 150 g destas batatas fritas você estima que hajam? Suponha que a lata com água capture 50,0 por cento do calor liberado durante a queima das batatas fritas. *Nota: Apesar de o joule ser a unidade SI de escolha para a maioria das situações em termodinâmica, a indústria alimentícia expressa a energia liberada durante o metabolismo em termos de "caloria dietética", que é a nossa quilocaloria.*

84 •• **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA** Motores a diesel operam sem velas de ignição, diferentemente dos motores a gasolina. O ciclo do motor diesel envolve compressão adiabática do ar em um cilindro seguida da injeção de combustível. Quando o combustível é injetado, se a temperatura do ar no interior do cilindro está acima do ponto de explosão do combustível a mistura combustível-ar sofrerá ignição. A maioria dos motores diesel tem razões de compressão na faixa de 14:1 a 25:1. Para este intervalo de razões de compressão (que corresponde à razão entre os volumes máximo e mínimo), qual é o intervalo de temperaturas máximas do ar no cilindro, supondo que ele entre no cilindro a 35°C? A maioria dos motores modernos a gasolina tem, tipicamente, razões de compressão da ordem de 8:1. Explique por que você espera que o motor a diesel necessite de um sistema de refrigeração melhor (mais eficiente) do que o motor a gasolina.

85 •• As temperaturas muito baixas, o calor específico de um metal é dado por $c = aT + bT^3$. Para o cobre, $a = 0,0108 \text{ J/kg} \cdot \text{K}^2$ e $b = 7,62 \times 10^{-4} \text{ J/kg} \cdot \text{K}^4$. (a) Qual é o calor específico do cobre a 4,00 K? (b) Quanto calor é necessário para aquecer o cobre de 1,00 a 3,00 K?

86 •• Quanto trabalho deve ser realizado sobre 30,0 g de monóxido de carbono (CO), nas condições normais de temperatura e pressão, para comprimi-lo a um quinto de seu volume inicial, se o processo é (a) isotérmico, (b) adiabático?

87 •• Quanto trabalho deve ser realizado sobre 30,0 g de dióxido de carbono (CO₂), nas condições normais de temperatura e pressão, para comprimi-lo a um quinto de seu volume inicial, se o processo é (a) isotérmico, (b) adiabático?

88 •• Quanto trabalho deve ser realizado sobre 30,0 g de argônio (Ar), nas condições normais de temperatura e pressão, para comprimi-lo a um quinto de seu volume inicial, se o processo é (a) isotérmico, (b) adiabático?

89 •• Um sistema termicamente isolado consiste em 1,00 mol de um gás diatômico a 100 K e 2,00 mol de um sólido a 200 K, separados por uma parede rígida isolante. Determine a temperatura de equilíbrio do sistema depois que a parede isolante é removida, supondo que o gás obedeça à lei dos gases ideais e que o sólido obedeça à lei de Dulong-Petit.

90 •• Quando um gás ideal sofre uma variação de temperatura a volume constante, a variação de sua energia interna é dada pela fórmula $\Delta E_{\text{int}} = C_V \Delta T$. No entanto, esta fórmula fornece corretamen-

te a variação da energia interna se o volume permanece constante ou não. (a) Explique por que esta fórmula fornece valores corretos para um gás ideal mesmo quando o volume varia. (b) Usando esta fórmula, juntamente com a primeira lei da termodinâmica, mostre que, para um gás ideal, $C_p = C_V + nR$.

91 •• Um cilindro isolante contém um pistão móvel isolante que serve para manter a pressão constante. Inicialmente, o cilindro contém 100 g de gelo a -10°C . Calor é transferido para o gelo, a uma taxa constante, por um aquecedor de 100 W. Faça um gráfico mostrando a temperatura de gelo/água/vapor como função do tempo, começando em t_i quando a temperatura é -10°C e terminando em t_f quando a temperatura é 110°C .

92 •• (a) Neste problema, 2,00 mol de um gás ideal diatômico expande-se adiabática e quase-esticamente. A temperatura inicial do gás é 300 K. O trabalho realizado pelo gás durante a expansão é 3,50 kJ. Qual é a temperatura final do gás? (b) Compare o seu resultado com o que você obteria se o gás fosse monoatômico.

93 •• Um cilindro vertical isolante é dividido em duas partes por um pistão móvel de massa m . Inicialmente, o pistão é mantido em repouso. A parte de cima do cilindro está evacuada e a parte de baixo está preenchida com 1,00 mol de um gás ideal diatômico à temperatura de 300 K. Depois que o pistão é liberado e o sistema atinge o equilíbrio, o volume ocupado pelo gás está reduzido à metade. Determine a temperatura final do gás.

94 ••• De acordo com o modelo de Einstein para um sólido cristalino, a energia interna por mol é dada por $U = (3N_A k T_E) / (e^{T_E/T} - 1)$, onde T_E é a temperatura característica, chamada de *temperatura de Einstein*, e T é a temperatura do sólido em kelvin. Use esta expressão para mostrar que a capacidade térmica molar de um sólido cristalino, a volume constante, é dada por

$$c'_V = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2}$$

95 ••• (a) Use os resultados do Problema 94 para mostrar que, no limite $T \gg T_E$, o modelo de Einstein fornece a mesma expressão para o calor específico que a lei de Dulong-Petit. (b) Para o diamante, T_E é aproximadamente 1060 K. Integre numericamente $dE_{\text{int}} = c'_V dT$ para determinar o aumento da energia interna se 1,00 mol de diamante é aquecido de 300 K até 600 K.

96 ••• Use os resultados do modelo de Einstein do Problema 94 para determinar a energia interna molar do diamante ($T_E = 1060 \text{ K}$) a 300 K e a 600 K e, portanto, o aumento da energia interna quando o diamante é aquecido de 300 K até 600 K. Compare seu resultado com o do Problema 95.

97 ••• Durante uma expansão isotérmica um gás ideal, a uma pressão inicial P_0 , se expande até que seu volume seja o dobro de seu volume inicial V_0 . (a) Determine a pressão depois da expansão. (b) O gás é, então, comprimido adiabática e quase-esticamente até que seu volume seja V_0 e sua pressão seja $1,32P_0$. O gás é monoatômico, diatômico ou poliatômico? (c) Como varia a energia cinética de translação do gás em cada estágio deste processo?

98 ••• Se um pneu furar, o gás do interior vazará gradualmente. Suponha o seguinte: a área do furo é A ; o volume do pneu é V ; e o tempo τ que leva para a maior parte do gás vazar do pneu pode ser expresso em termos da razão A/V , da temperatura T , da constante de Boltzmann k e da massa inicial m do gás dentro do pneu. (a) Com base nestas suposições, use análise dimensional para fazer uma estimativa de τ . (b) Use o resultado da Parte (a) para estimar o tempo que leva para esvaziar um pneu de carro que foi furado por um prego.