

# Calor

Final do  
século XVIII

- 1) Fluido indestrutível (*calórico*) que “preencheria os poros” dos corpos, escoando-se de um corpo mais quente para um mais frio, mantendo constante a quantidade total de *calórico*  $\Rightarrow$  Lei de conservação do calor
- 2) Consiste em um minúsculo movimento de vibração das partículas dos corpos

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

# Quantidade de Calor



1 ℓ de leite  $\rightarrow$  tempo  $t \rightarrow \Delta T \rightarrow Q$

2 ℓ de leite  $\rightarrow$  tempo  $2t \rightarrow \Delta T \rightarrow 2Q$

} fervura

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

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

# Quantidade de Calor

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

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

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

desprezamos esta variação

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

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

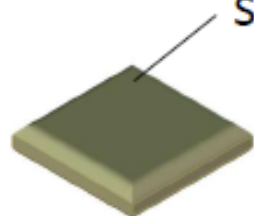
Para líquidos e sólidos:  $C_P \approx C_V$

Para gases:  $C_P \neq C_V$

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

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

# Capacidade Térmica

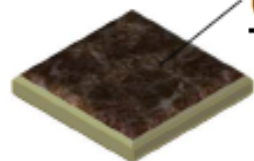


substância pura com  $m$  gramas e calor específico  $C$

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

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

$\mathbb{C} = m C$   $\longrightarrow$  Capacidade Térmica ( $\text{cal}/^{\circ}\text{C}$ )



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

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

# Capacidade Térmica

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

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

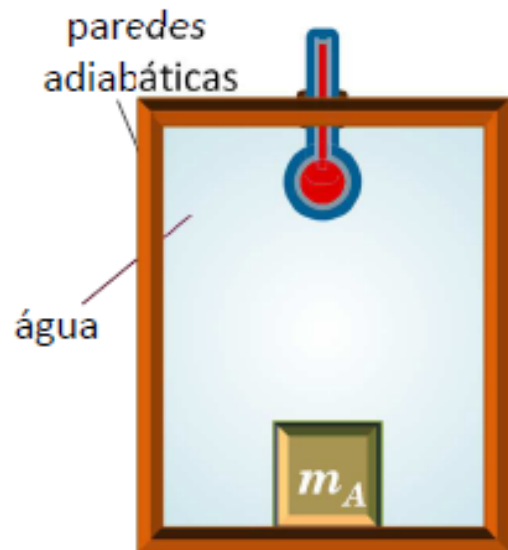
$\bar{C} \longrightarrow$  calor específico médio entre  $T_i$  e  $T_f$

## Como medir $\bar{C}$ ?

Utilizando um **Calorímetro de misturas**

# Calorímetro de Misturas

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



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

# Calorímetro de Misturas

Quantidade de calor perdida pela amostra  $A$ :


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

Quantidade de calor cedida à água:

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

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

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


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



# *Capacidade Térmica Molar*

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

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

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

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

# *Reservatório Térmico*

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

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

pela transferência de uma quantidade de calor  $\Delta Q$

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

# Calor Latente

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

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

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

# *Mudança de Fase: Interpretação*

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

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

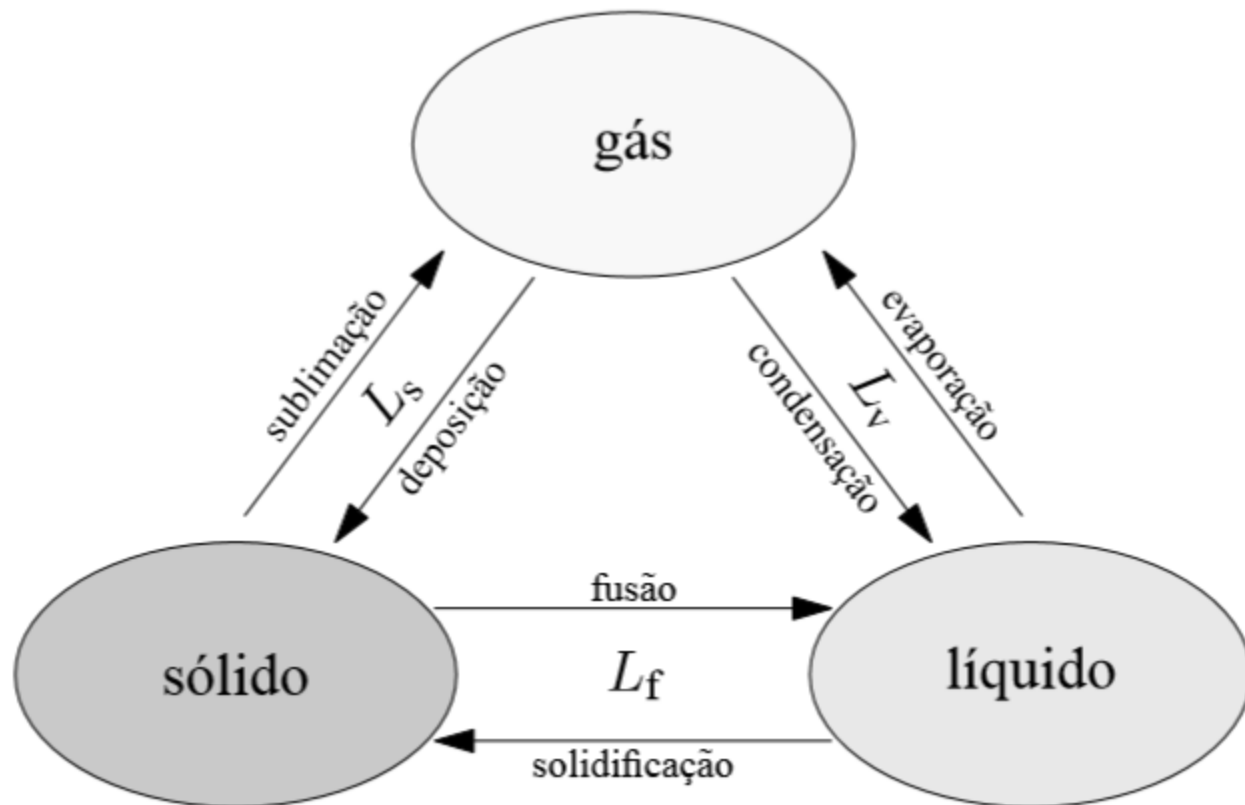
# Mudança de Fase: Interpretação

⇒ Sólido-Líquido:

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

# Mudanças de Estado

Três estados da matéria



**Três estados da matéria. Mudanças de estado.**

# Diagrama de fases da água

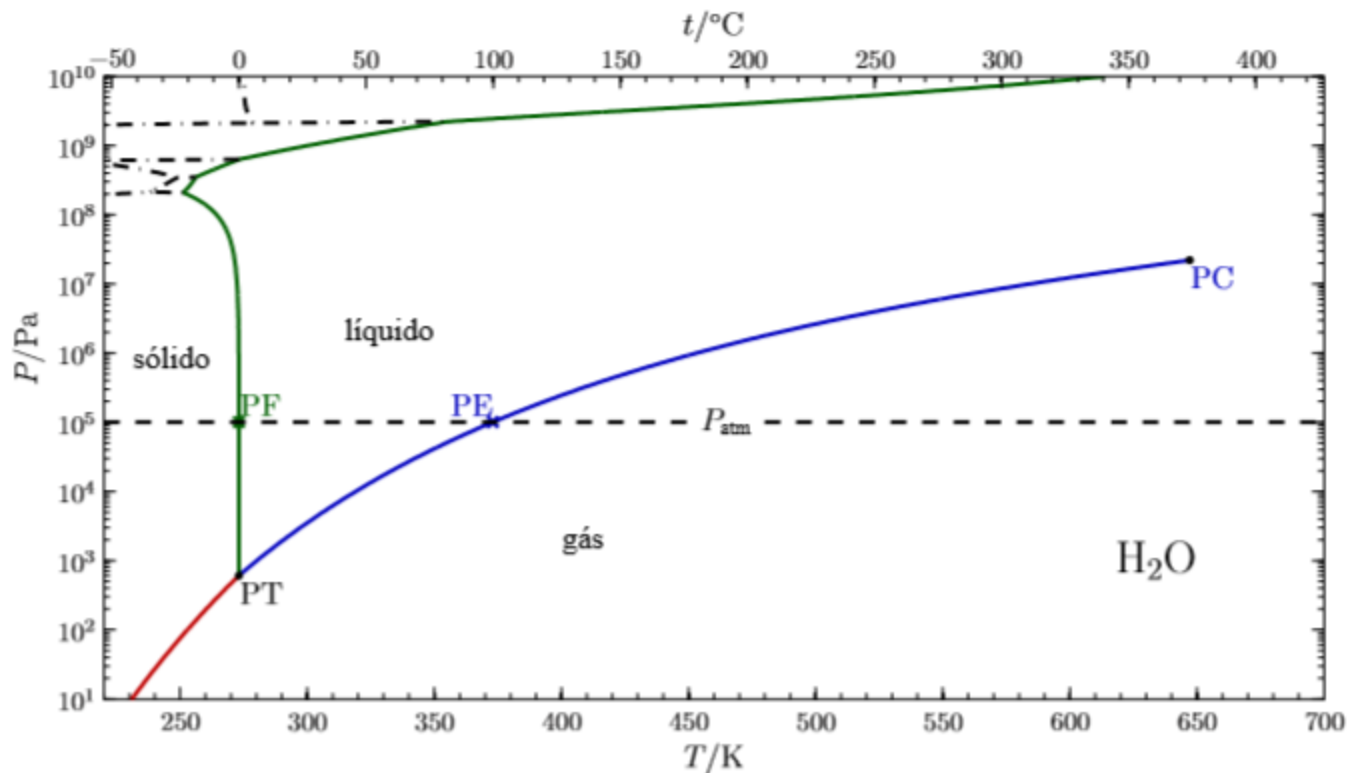
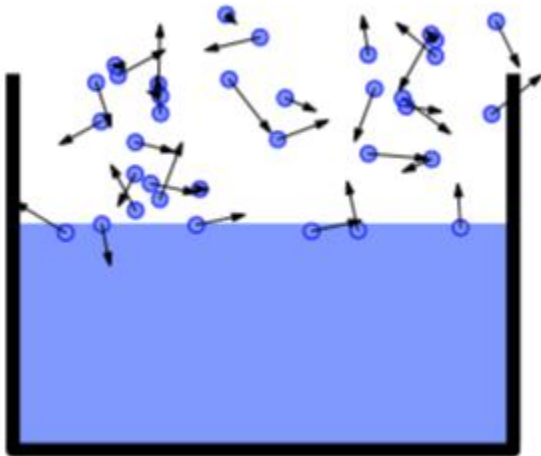


Diagrama de fase da água. [20, 25] Curva de fusão–solidificação, Curva de evaporação–condensação, Curva de sublimação–deposição. PC: ponto crítico, PT: ponto triplo, PE: ponto de ebulição normal, PF: ponto de fusão normal.  $P_{atm} = 101\,325$  Pa.

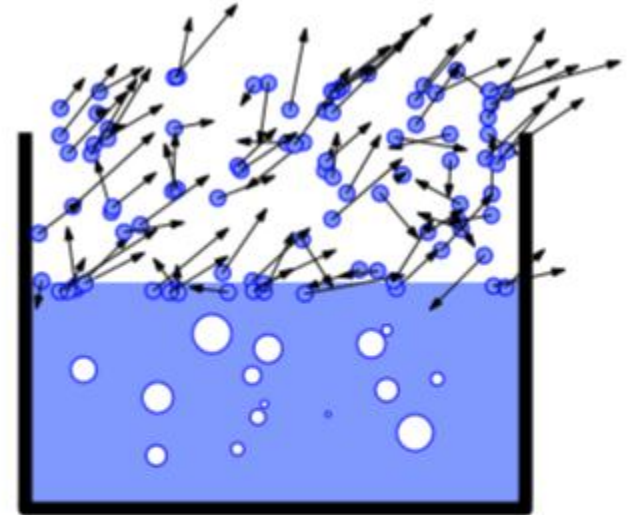


# Diagrama de fases da água

## Evaporação e ebulição



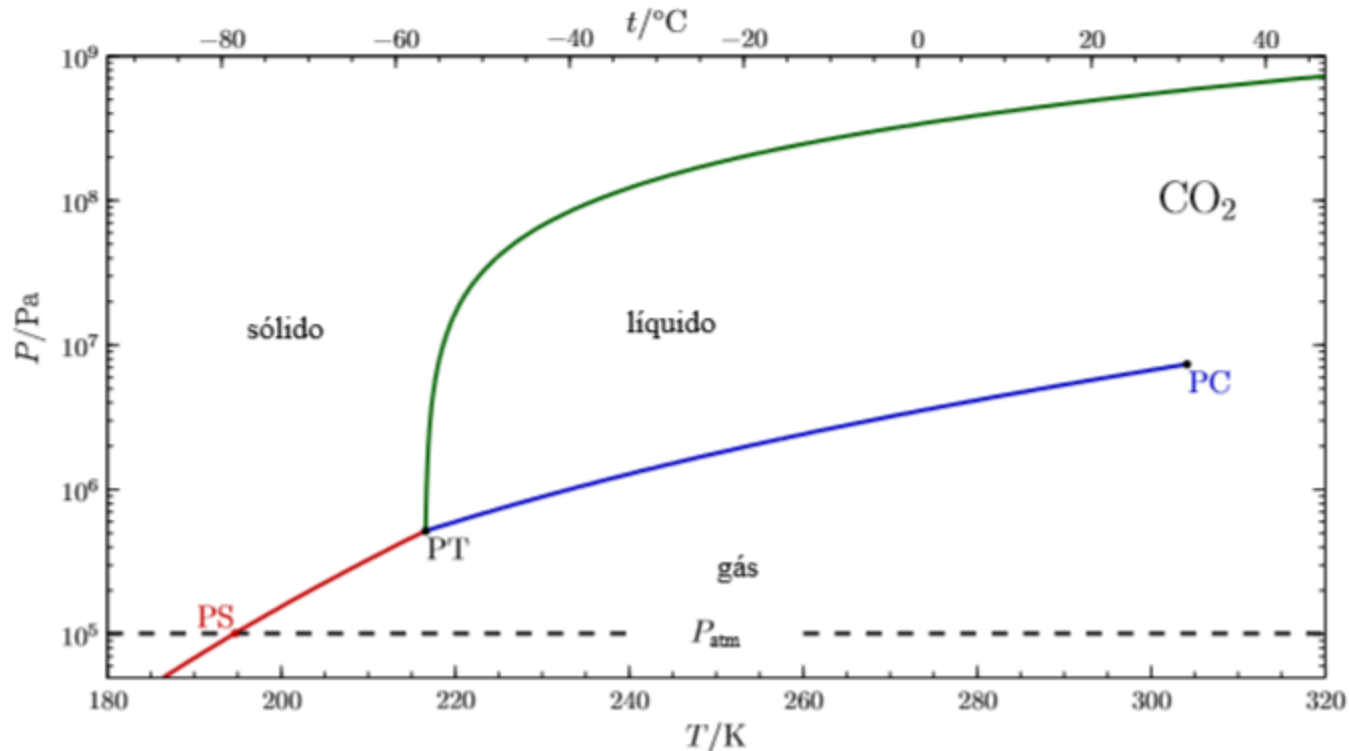
Evaporação: fenômeno superficial  
( $P_v < P_a$ ).



Ebulição: evaporação em toda a  
extensão do líquido → bolhas  
( $P_v = P_a$ ).



# Diagrama de fases do dióxido de carbono



**Diagrama de fase do CO<sub>2</sub>.** [26] Curva de evaporação–condensação, Curva de fusão–solidificação, Curva de sublimação–deposição. PC: ponto crítico, PT: ponto triplo, PS: ponto de sublimação normal ( $T_s = 194,685$  K),  $P_{atm} = 101\,325$  Pa.



# Calor Latente

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

# Calor Latente

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

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

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

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

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

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

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

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

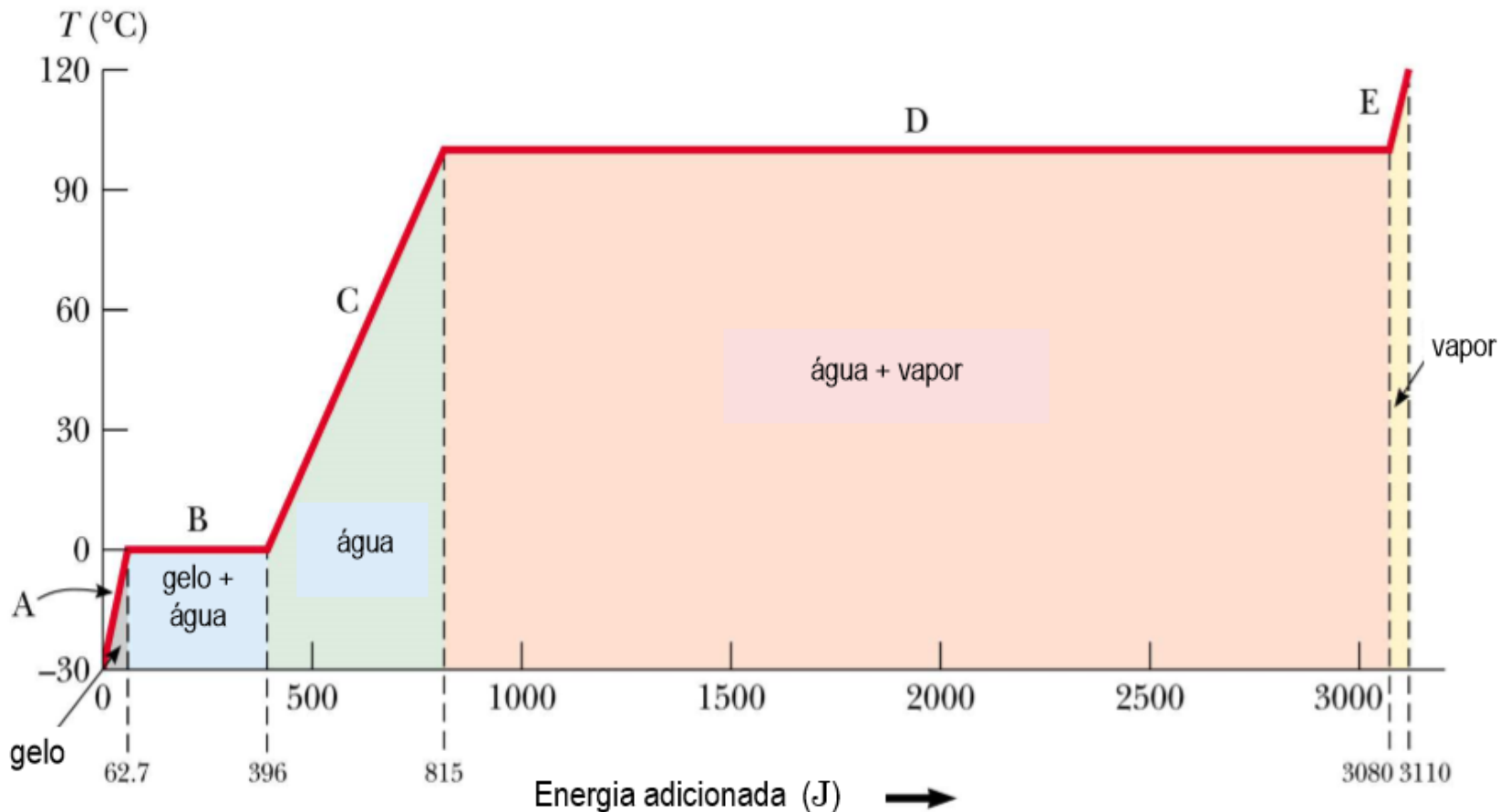
$$Q = m L_v = (1 \times 10^{-3})(2,26 \times 10^6) = 2,26 \times 10^3 \text{ J}$$

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

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

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

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



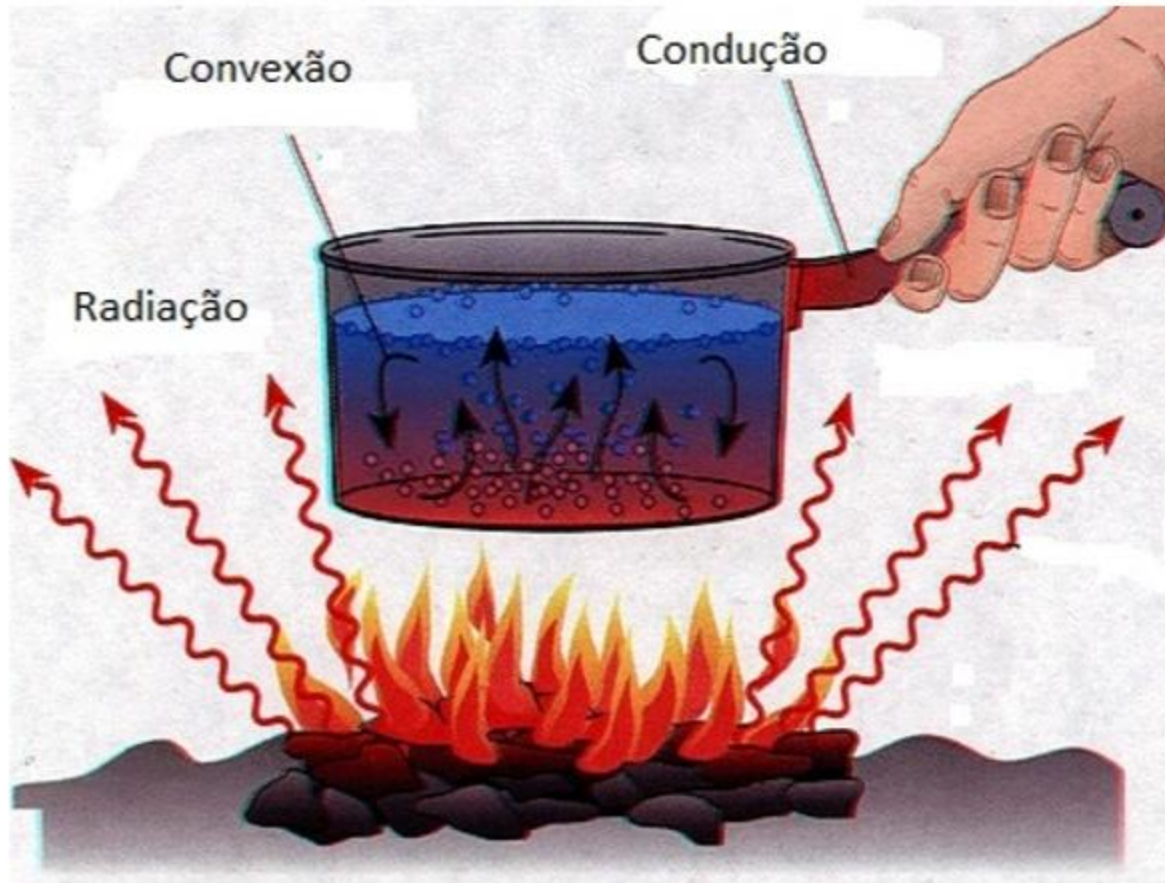
# Condução de Calor

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

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

# Transferência de Calor

## Mecanismos



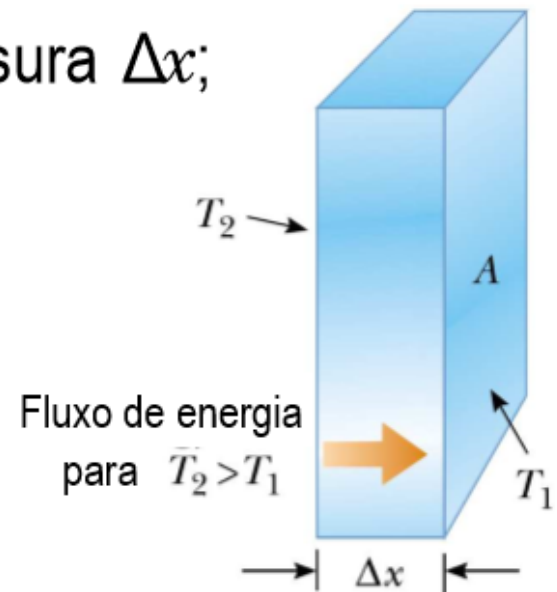
**Mecanismos de transferência de calor.**

# Condução de Calor

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

- 1) O calor flui sempre de um ponto a temperatura mais alta para um ponto a temperatura mais baixa.
- 2) A quantidade de calor  $\Delta Q$  transportada durante um intervalo de tempo  $\Delta t$  é:
  - (a) proporcional à diferença de temperatura  $\Delta T$ ;
  - (b) inversamente proporcional à espessura  $\Delta x$ ;
  - (c) proporcional à área  $A$ ;
  - (d) proporcional à  $\Delta t$

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





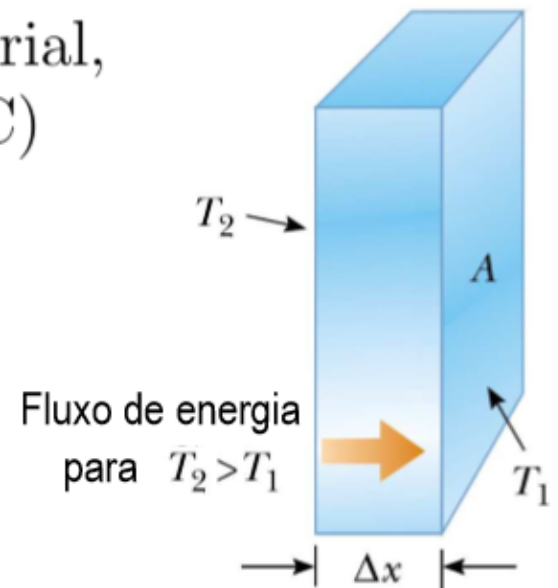
# Condução de Calor

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

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

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

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



# Condução do calor

## Condutividades Térmicas

Condutividades térmicas a 0 °C de alguns materiais.

Material	$\kappa$ W/(m K)	Material	$\kappa$ W/(m K)
Diamante	1000	Gelo	1,6
Prata	406	Água (20 °C)	0,6
Cobre	385	Concreto	0,8
Ouro	314	Vidro	0,8
Alumínio	205	Cortiça	0,2
Latão	109	Amianto	0,08
Ferro	80	Madeira	0,08
Platina	72	Hidrogênio (25 °C)	0,182
Aço	50	Argônio (25 °C)	0,0172
Chumbo	35	Nitrogênio (25 °C)	0,026
Mercúrio	8,3	Oxigênio (25 °C)	0,026
		Ar	0,026

# Condução de Calor

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

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

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

*Lei de Wiedemann e Franz*

melhores isolantes térmicos: gases

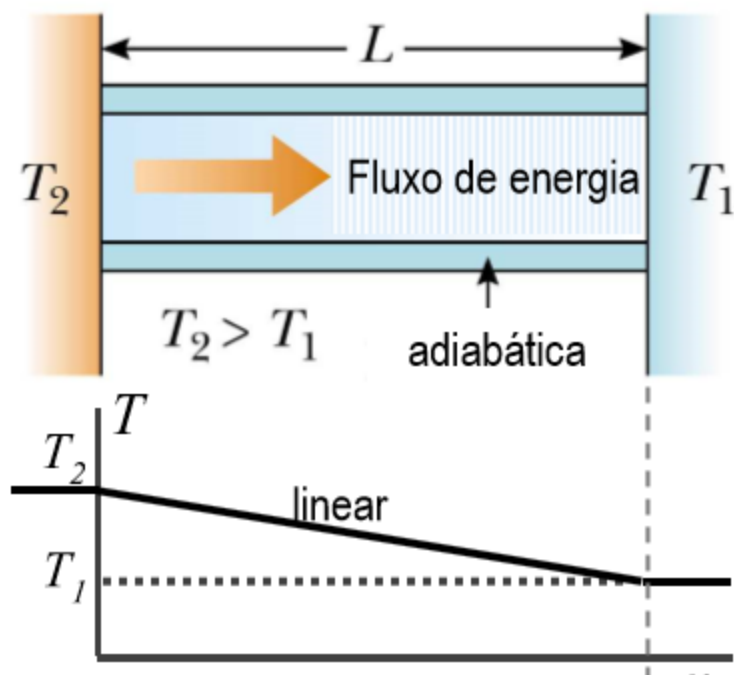
líquidos são, em geral, maus condutores de calor, podendo transmiti-lo por convecção

## Como medir $k$ ?

# Condução de Calor

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

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



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

e

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

com o auxílio deste sistema podemos medir  $k$  da barra

# Condução de Calor

Para este novo arranjo, em regime estacionário, temos

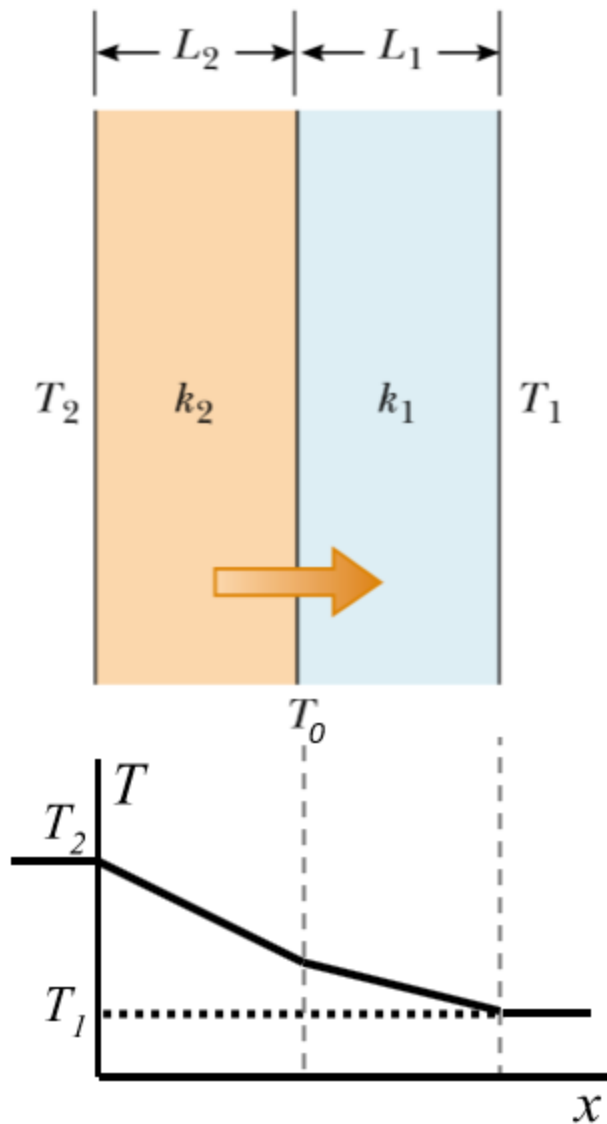
$$\frac{dQ}{dt} = k_2 A \frac{(T_2 - T_0)}{L_2} = k_1 A \frac{(T_0 - T_1)}{L_1}$$

onde, eliminando  $T_0$ , temos

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

Para um sistema composto de várias fatias:

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



# Radiação Térmica

Lei de Stefan-Boltzmann/Lei de Wien

**Radiação térmica:** radiação eletromagnética que é emitida continuamente por todos os corpos densos (líquidos ou sólidos).

**Lei de Stefan-Boltzmann:**  $R_T = \varepsilon\sigma T^4$ .

**Lei de Wien:**  $\lambda_{\max}T = b = 2,898 \times 10^{-3} \text{ m K}$

# Radiação Térmica

## Lei de Stefan-Boltzmann

Lei de Stefan-Boltzmann:  $R_T = \varepsilon\sigma T^4$      $P_{\text{rad}} = AR_T = A\varepsilon\sigma T^4$

$R_T$ : radiância (potência emitida por unidade de área do emissor).

$P_{\text{rad}}$ : potência térmica emitida.

$T$ : temperatura absoluta do emissor.

$\sigma$ : constante de Stefan-Boltzmann.

$$\sigma = 5,670400(40) \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

$\varepsilon$ : emissividade do corpo,  $0 \leq \varepsilon \leq 1$ .  
(absortividade  $a = \varepsilon$ )

Corpo Negro:  $\varepsilon = a = 1$ , absorve completamente qualquer radiação incidente.

# Radiação Térmica

Emissividades à temperatura ambiente

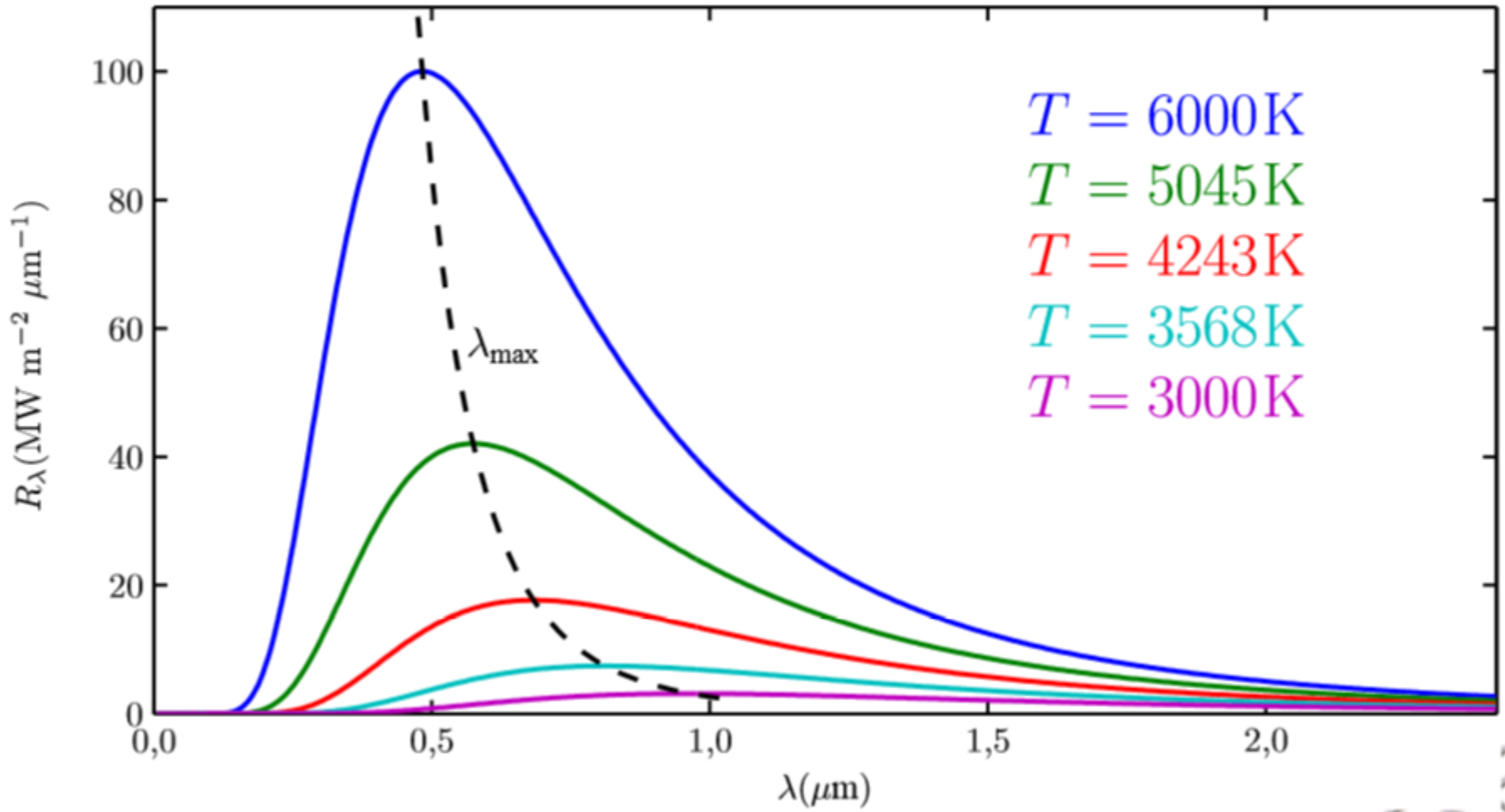
- A emissividade,  $\varepsilon$ , é uma propriedade da superfície do corpo e depende da temperatura. Na tabela exemplos para  $T \sim 300$  K.[19]

Folha de alumínio	0,04	Granito	0,45
Alumínio anodizado	0,77	Gelo liso	0,966
Asbesto (amianto)	0,96	Gelo rugoso	0,985
Asfalto	0,93	Mármore Branco	0,95
Tinta Epoxy Preta	0,89	Mercúrio (líquido)	0,1
Latão Polido	0,03	Tinta a óleo (qualquer cor)	0,94
Concreto	0,85	Papel	0,93
Tecido de algodão	0,77	Plásticos	0,91
Cobre eletrodepositado	0,03	Areia	0,76
Vidro, Pyrex	0,9	Prata Polida	0,025
Ouro não polido	0,47	Aço oxidado	0,79
Ouro polido	0,025	Aço polido	0,07
		Água	0,95



# Radiação Térmica

Espectro da radiação de corpo negro



# Transferência de Calor

## Fenômenos Associados

Sensação térmica ao tato depende da condutividade térmica do material.

Forno de micro-ondas **não** envolve radiação térmica ( $f = 2,45 \text{ GHz}$   
 $\lambda = 0,122 \text{ m}$ ): aquecimento dielétrico.

Imagens de infra-vermelho

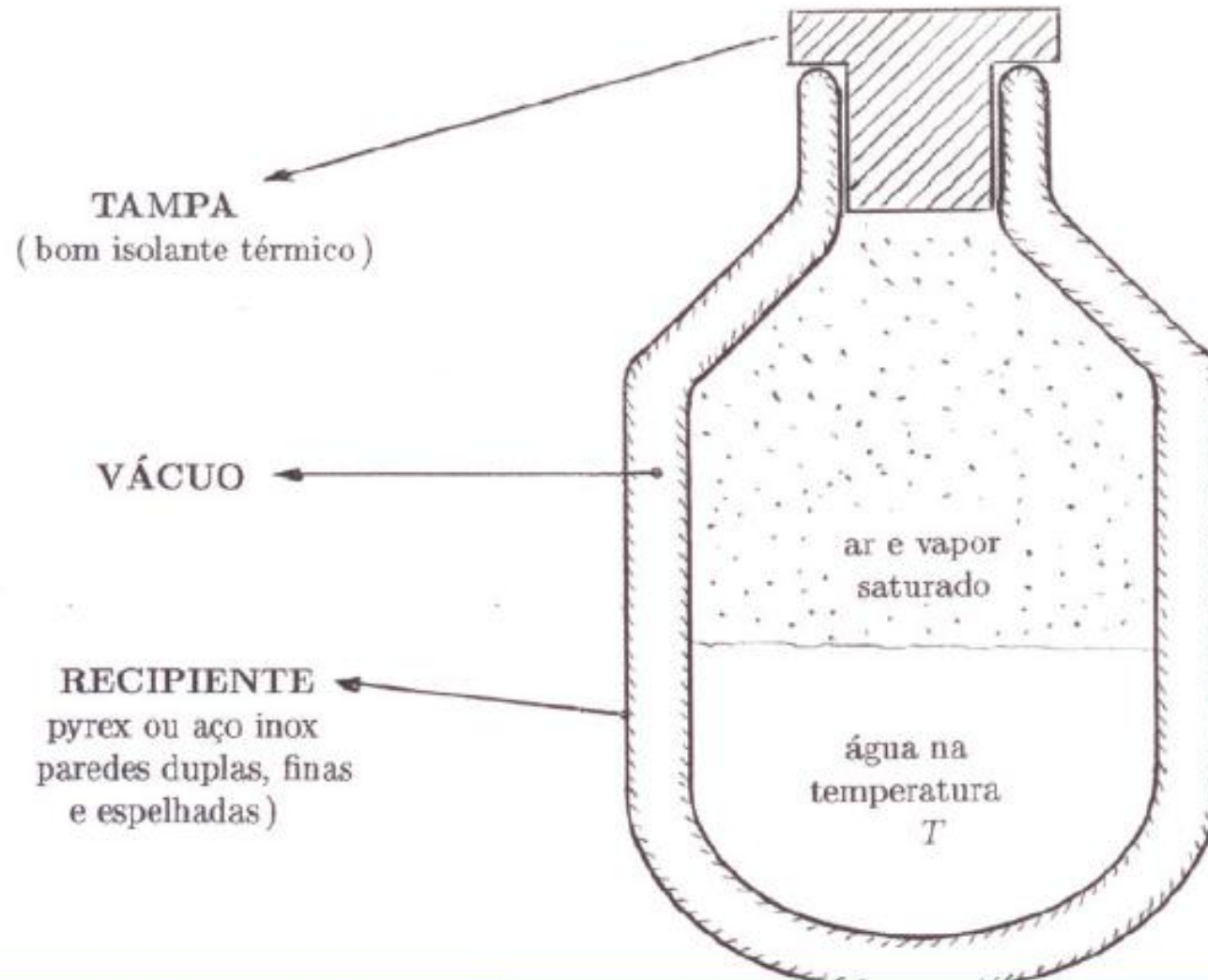
Termometria

Isolamento térmico

# Fenômenos Associados

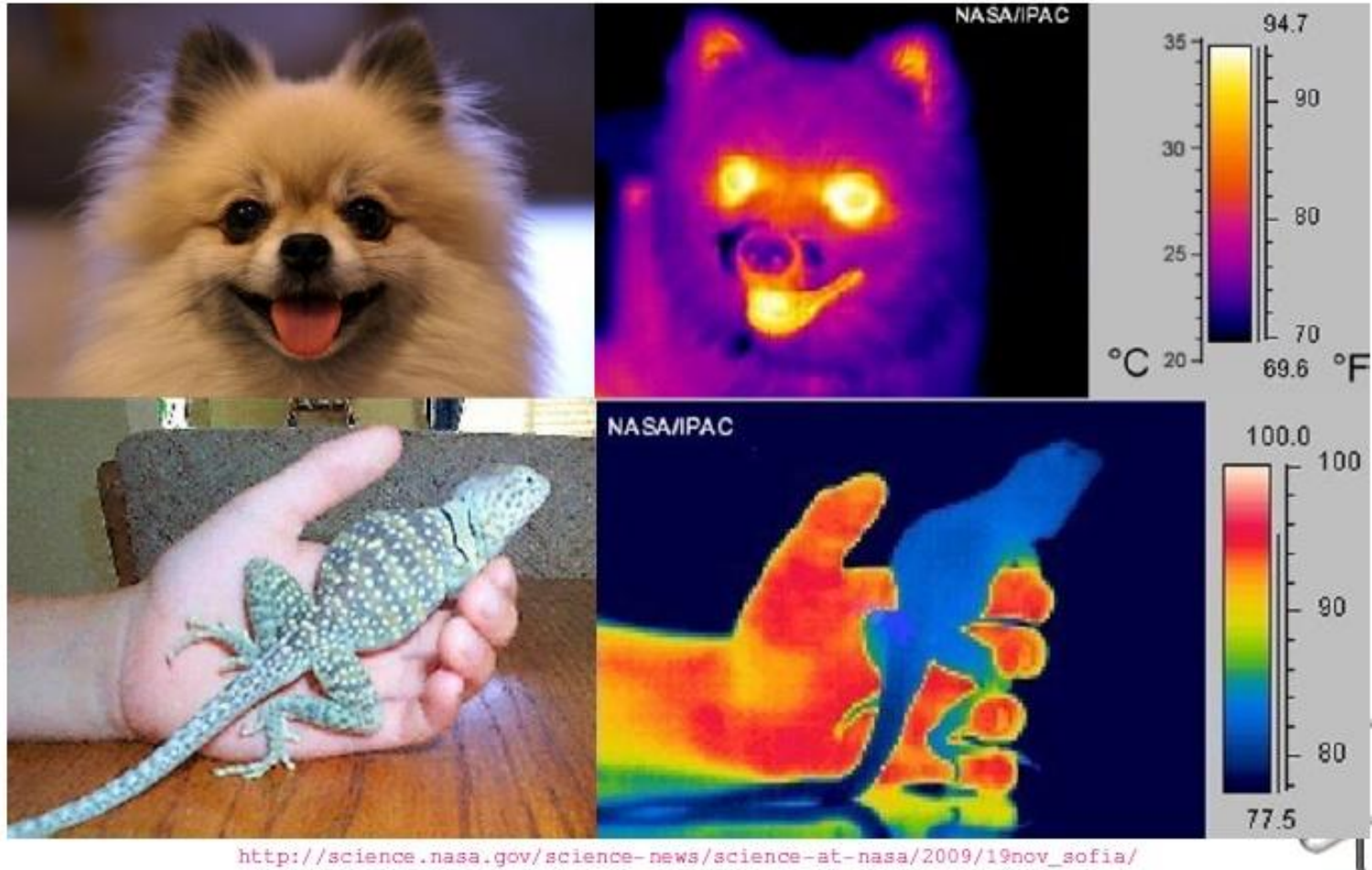
## Isolamento Térmico

### Garrafa térmica



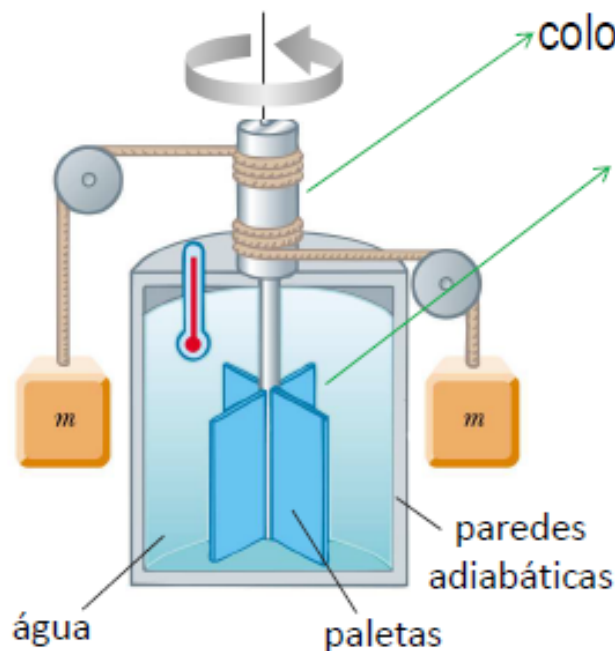
# Fenômenos Associados

## Imagem Térmica



# *O Equivalente Mecânico da Caloria*

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



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

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

# Interpretação Microscópica

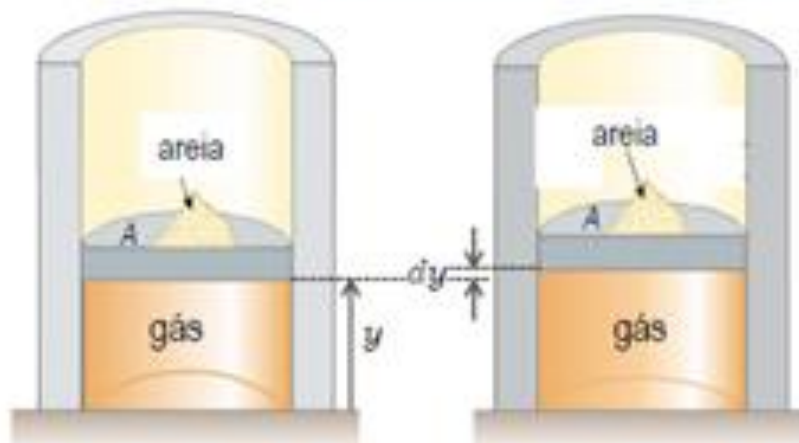
## Energia Interna e agitação térmica

- Componentes da energia interna (térmica) de um sistema material:
  - ① energia cinética associada ao movimento de translação do centro de massa de cada partícula,  $K_{tr}$ ;
  - ② e energia “interna” de cada partícula (energia cinética de rotação de moléculas, energia de vibração em moléculas ou sólidos, excitações eletrônicas de átomos ou moléculas, etc.).
  - ③ energia potencial da interação entre eles (de origem eletromagnética);
  - ④ eventualmente, energia potencial de interação com o exterior (campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais).

# Processos Reversíveis

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

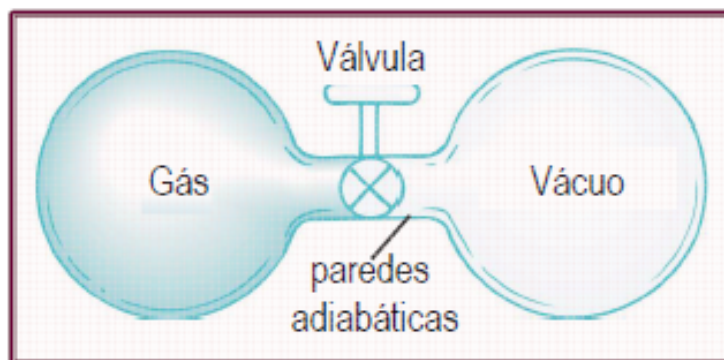
$$dW = F dy = PA dy = PdV$$



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

# Processos Reversíveis

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

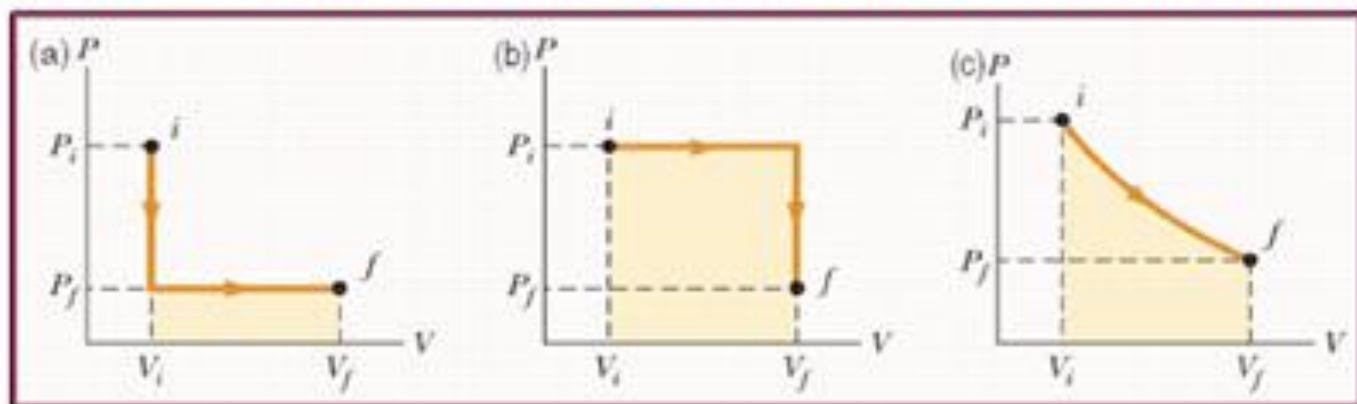


estados intermediários atravessados pelo sistema estão muito longe do equilíbrio termodinâmico, sendo impossível descrevê-los em termos das variáveis  $P$  e  $V$ .



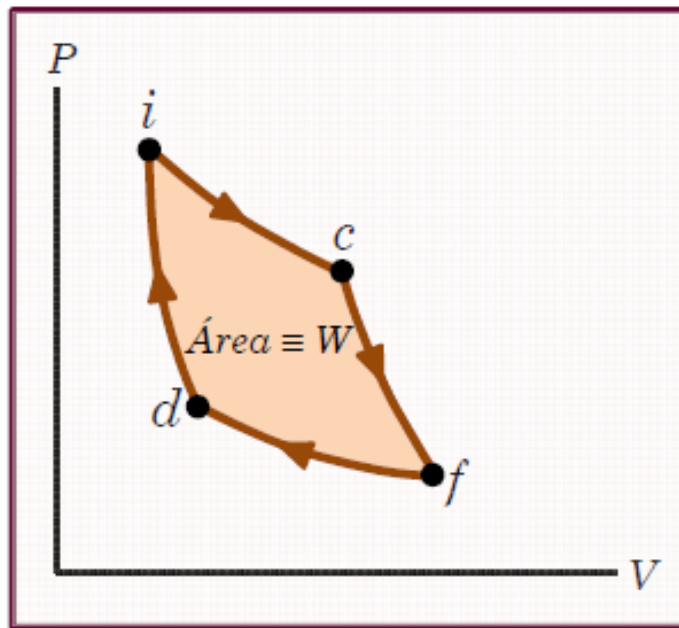
## Representação Gráfica

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



# Representação Gráfica

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



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

$$W = \oint P dV$$

# Primeira Lei da Termodinâmica

Para um processo onde há transferência de uma quantidade infinitesimal de calor  $\delta Q$  e a realização de um trabalho infinitesimal  $\delta W$ , a formulação infinitesimal da **1ª Lei da Termodinâmica** é:

$$dU = dQ - W$$

Calor fornecido ao sistema

Trabalho realizado pelo sistema

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

$$W = \int_i^f p dV \quad (\text{Processos reversíveis})$$

# Exemplos de Processos Isobáricos

**Processo Isobárico:** aquele em que a pressão  $P$  é constante

⇒ Em um processo reversível, temos

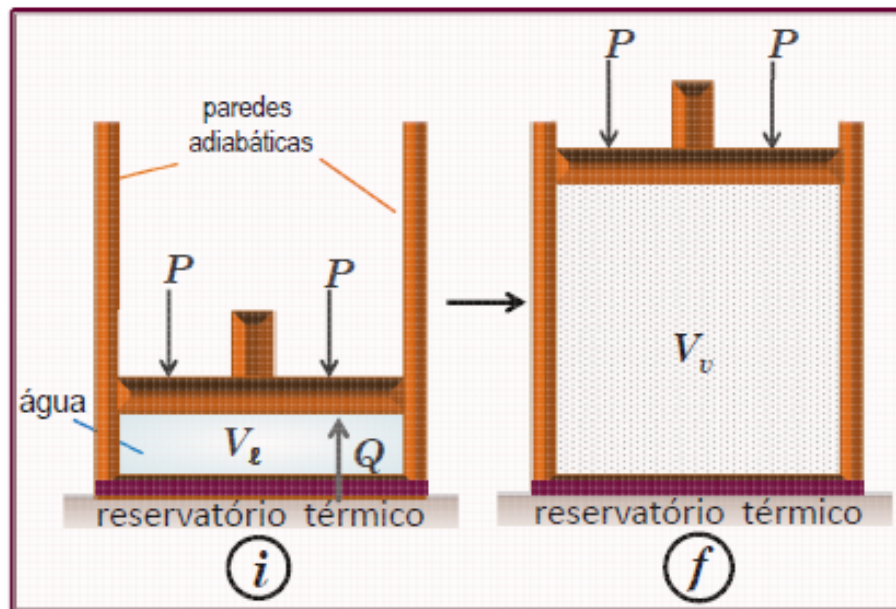
$$W_{i \rightarrow f} = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$$

e a 1ª Lei da Termodinâmica fica:

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

# Exemplos de Processos Isobáricos

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



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

$$Q = m L_v$$

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

# Exemplos de Processos Adiabáticos

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

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

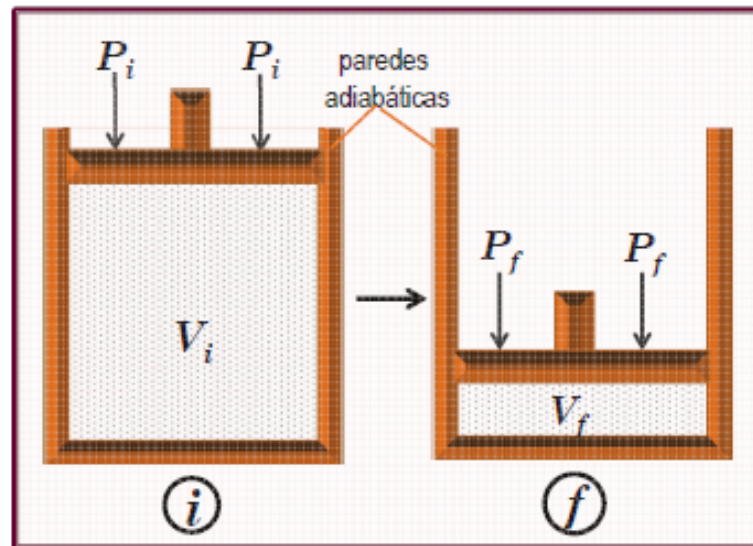
**Exemplos: 1)** Compressão e expansão

**Compressão adiabática:**

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

**Expansão adiabática:**

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



# *Exemplos de Processos Adiabáticos*

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

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

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

Processo Isocórico ( $V=\text{cte}$ ):  $W=0$

$$\Delta U = \Delta Q$$

Processos Cíclicos:  $\Delta U=0$   $W=\Delta Q$

Expansão livre com paredes adiabáticas:

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