

Calor e a Primeira Lei da Termodinâmica

A transferência de energia produzida apenas por uma diferença de temperatura denomina-se **transferência de calor** ou **fluxo de calor**, e a energia transferida deste modo denomina-se **calor**

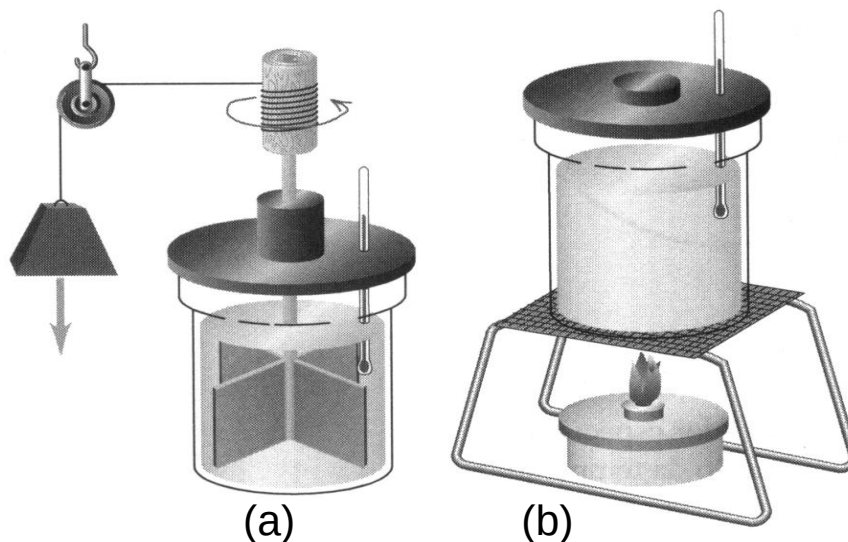


Fig.1

O estudo da relação entre calor e outras formas de energia evoluiu gradualmente durante os séculos XVIII e XIX. **Sir James Joule** estudou como a água pode ser aquecida quando ela é intensamente mexida com um agitador (ver figura 1(a)). As pás do agitador transferem energia para a água realizando um trabalho sobre ela. **Joule** verificou que o aumento de temperatura é proporcional ao trabalho realizado. A mesma variação de temperatura pode também ser obtida colocando-se a água em contato com algum corpo mais quente (ver figura 1(b)); portanto, esta interação também deve envolver uma troca de energia.

Atenção: É muito importante que saibamos distinguir com clareza a diferença entre **calor** e **temperatura**. A temperatura depende do estado físico de um material e sua descrição quantitativa indica se o material está quente ou frio. Na física o termo “**calor**” sempre se refere a uma transferência de energia de um corpo ou sistema para outro em virtude de uma diferença de temperatura existente entre eles, nunca indica a quantidade energia contida em um sistema particular.

Calor Q : Energia em Trânsito

“O calor é energia que flui entre um sistema e seu ambiente (vizinhança) devido a uma diferença de temperatura entre eles”.

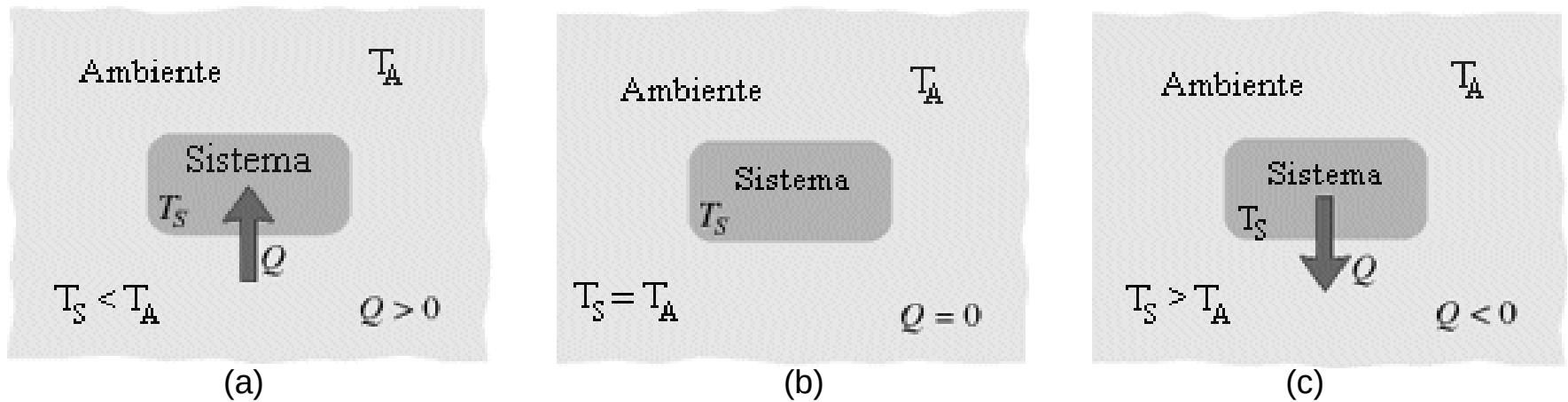


Fig.2 – (a) Se a temperatura $T_S < T_A$, o calor é transferido para o sistema até que o equilíbrio térmico seja estabelecida, como em (b). (c) Se a temperatura $T_S > T_A$, o calor é transferido para fora do sistema.

Mecanismos de Transferência de Calor

Os três mecanismos de transferências de calor são a **convecção**, a **radiação** e a **condução**.

- A convecção depende do movimento da massa de uma região para outra. Exemplo.

A radiação é a transferência de calor que ocorre pela radiação eletromagnética, tal como a luz solar, sem que seja necessária a presença de matéria no espaço entre os corpos.

- A condução ocorre no interior de um corpo ou entre dois corpos em contato.

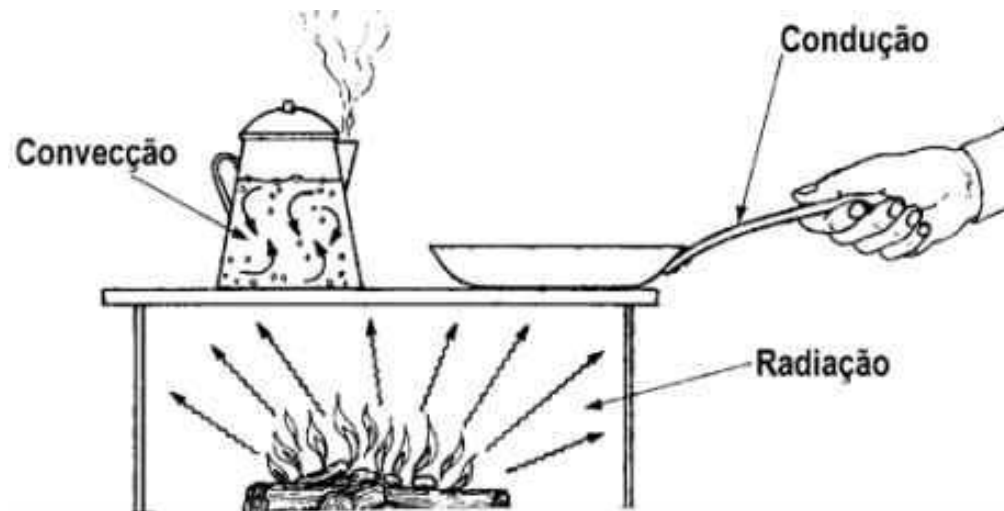


Fig. 3 - Mecanismos de Transferência de Calor

CONVECÇÃO

A transferência de energia térmica por convecção acontece quando diferenças de temperatura fazem com que as partículas mais quentes de um fluido subam e as partículas mais frias desçam.

RADIAÇÃO

A taxa de emissão de energia térmica por radiação é dada por.

$$P_{rad} = \frac{Q}{t} = \sigma \varepsilon A T^4$$

Na expressão acima σ ($= 5,6704 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$) é a constante de Stefan-Boltzmann, ε é a emissividade, A é a área e T é a temperatura (em kelvins) da superfície do objeto. A taxa de absorção de energia térmica por radiação é dada por:

$$P_{abs} = \frac{Q}{t} = \sigma \varepsilon A T_{amb}^4$$

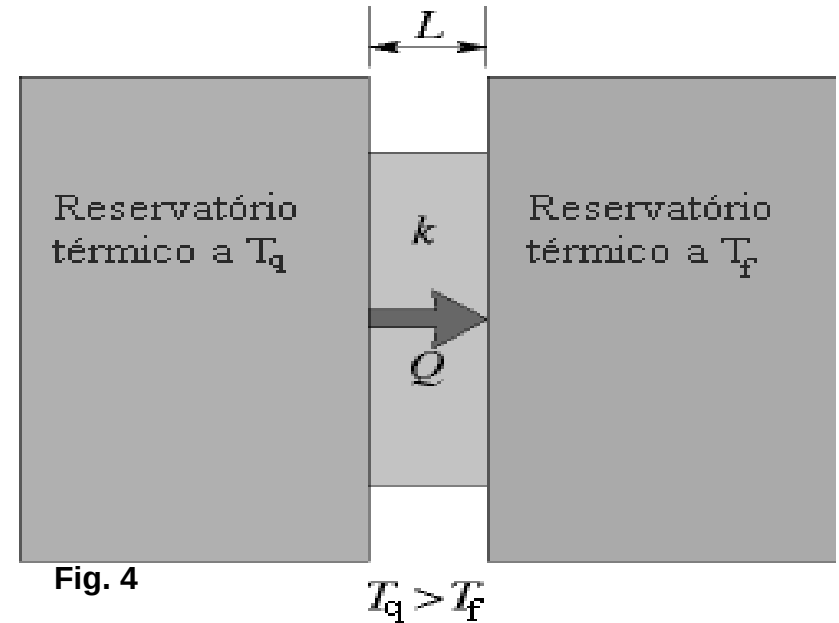
em que T_{amb} é a temperatura do ambiente em kelvins

Condução Térmica

Consideremos uma placa de área A e largura L , mantidas a temperaturas T_q e T_f como mostrada na fig.4. Seja Q o calor que é transferido através da placa, da sua fase quente para a fase fria, no tempo t . A experiência mostra que a taxa de transmissão de calor é dada por

$$H = \frac{Q}{t} = kA \frac{T_q - T_f}{L} = -kA \frac{\Delta T}{L}$$

onde k , chamado de condutividade térmica, é uma constante que depende do material de que a placa é feita. Grandes valores de k significa boa condutividade térmica e valores pequenos significam maus condutores.



Considere o caso no qual a placa tem uma espessura infinitesimal dx e uma diferença de temperatura dT entre as suas fases. Neste limite,

$$H = -kA \frac{dT}{dx}$$

A derivada dT/dx é chamada de gradiente de temperatura. O sinal menos é para garantir que H , a taxa de transferência de calor, seja uma grandeza positiva.

A Primeira Lei da Termodinâmica

Quando um sistema termodinâmico vai de um estado inicial i para um estado final f , ele pode fazer este “**percurso**” através de vários “caminhos”; representados por **ac** e **abc**, em cada processo o trabalho executado pelo sistema tem um resultado diferente. A troca de calor do sistema com a sua vizinhança também é diferente nos dois “processos”.

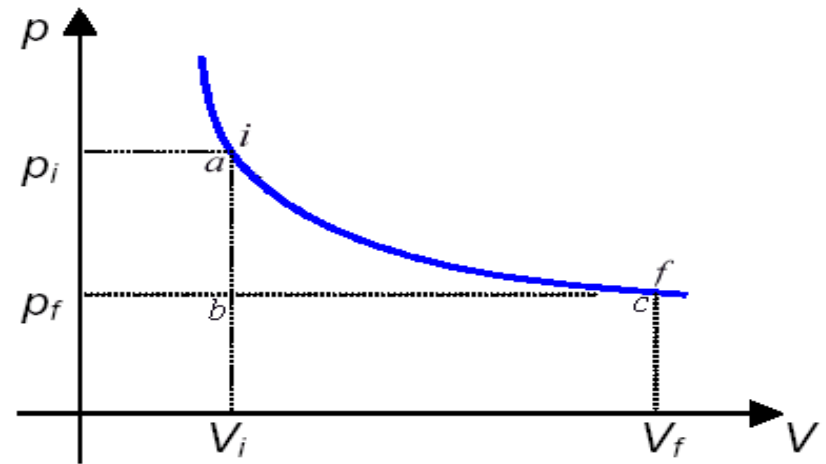


Fig.5

Experimentalmente, encontra-se um resultado surpreendente. **A quantidade $Q - W$ é a mesma para qualquer processo.** Ela depende apenas dos estados inicial e final e não de como o sistema passa de um para outro. Chamamos esta propriedade de energia interna e escrevemos,

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$$

(Primeira Lei da Termodinâmica)

Por convenção

$$\left\{ \begin{array}{l} Q > 0 \text{ (calor transferido para o sistema)} \\ W > 0 \text{ (trabalho realizado pelo sistema)} \end{array} \right.$$

- Q é a energia transferida (como calor) entre o sistema e a sua vizinhança devido a diferença de temperatura entre eles.
- W é o trabalho realizado pelo sistema por forças que agem através da fronteira do sistema.
- ΔE_{int} é a variação na energia interna do sistema que ocorre quando a energia é transferida para dentro ou para fora do sistema como calor ou trabalho.

A energia interna ΔE_{int} de um sistema tende a crescer se a energia é adicionada sob a forma de calor Q e tende a diminuir se a energia for perdida sob a forma de trabalho W realizado pelo sistema

Se o sistema termodinâmico sofre somente uma mudança infinitesimal, podemos escrever a primeira como,

$$dE_{\text{int}} = \delta Q - \delta W$$

Medindo o Calor: Unidades

Antes dos cientistas descobrirem que calor é energia transferida, ele era medido em termos da sua capacidade para aumentar a temperatura da água. Assim, *a caloria (cal) era definido como a quantidade de calor que era preciso para elevar a temperatura de 1g de água de 14,5 para 15,5°C.*

Na década de 40 (1948) a comunidade científica decidiu que, como o calor é energia transferida, a unidade SI para o calor deveria ser a mesma para a energia ou seja, **joule**.

Relações entre várias unidades de calor:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1J = 0,2389cal = 9,481 \times 10^{-4} Btu, \\ 1Btu = 1,055J = 252,0cal, \\ 1cal = 3,969 \times 10^{-3} Btu = 4,186J \\ 1Kcal = 10^3 cal = 3,969Btu = 4.186J \end{array} \right.$$

Capacidade Térmica (ou calorífica)

Define-se a capacidade térmica C de um corpo como a razão entre a quantidade de energia transferida para um corpo na forma de calor Q em um processo qualquer e a sua variação de temperatura correspondente ΔT ;

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

Calor Específico

A quantidade de calor Q necessária para elevar a temperatura da massa m de um material de uma pequena variação de temperatura ΔT é dada por

$$Q = mc\Delta T$$

onde c é o calor específico do material. Quando o calor específico do material depende da temperatura, ou seja, $c = c(T)$, temos:

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c(T) dT$$

Calores de Transformação

A propriedade física que define a quantidade de calor Q necessária para uma mudança de fase de uma massa m de determinada substância é chamada calor latente, e é definida como:

$$Q = mL$$

Quando a mudança de fase é de líquida para gasosa (a amostra precisa absorver calor) ou de gás para líquida (a amostra precisa perder calor), o calor de transformação é chamado de **calor de vaporização** L_V . Para a água, à sua temperatura normal de evaporação ou condensação,

$$L_V = 539 \text{ cal} / \text{g} = 40,7 \text{ kJ} / \text{mol} = 2260 \text{ kJ} / \text{kg}$$

Quando a mudança de fase é de sólida para líquida (a amostra precisa absorver calor) ou de líquida para sólida (a amostra precisa perder calor), o calor de transformação é chamado de **calor de fusão** L_F . Para a água, à sua temperatura normal de solidificação ou fusão,

$$L_F = 79,5 \text{ cal} / \text{g} = 6,01 \text{ kJ} / \text{mol} = 333 \text{ kJ} / \text{kg}$$

Calores Específicos à temperatura ambiente

<i>Substância</i>	<i>Calor Específico</i>		<i>Calor Específico Molar</i>
	<i>cal/g.K</i>	<i>J/kg.K</i>	<i>J/mol.K</i>
<i>Sólidos Elementares</i>			
Chumbo	0,0305	128	26,5
Tungstênio	0,0321	134	24,8
Prata	0,0564	236	25,5
Cobre	0,0923	386	24,5
Alumínio	0,215	900	24,4
<i>Líquidos</i>			
Mercúrio	0,033	140	
Álcool etílico	0,58	2.430	
Água do mar	0,93	3.900	
Água doce	1,00	4.190	

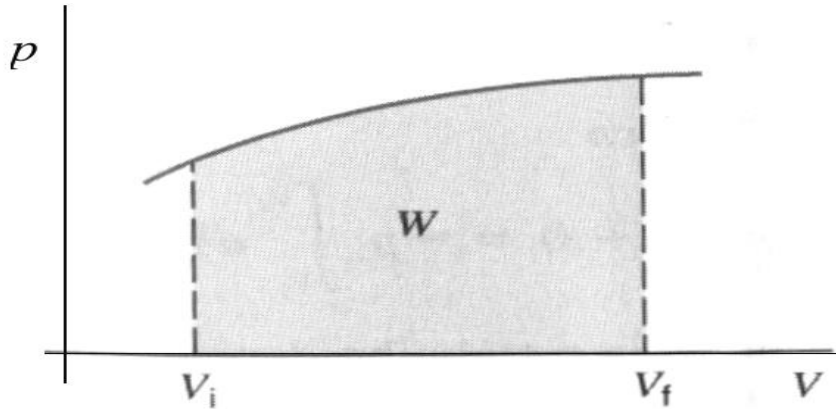
Alguns Calores de Transformação

<i>Substância</i>	<i>Fusão</i>		<i>Ebulição</i>	
	<i>Ponto de Fusão (K)</i>	<i>Calor de Fusão (kJ/kg)</i>	<i>Ponto de Ebulição (K)</i>	<i>Calor de Vaporização (kJ/kg)</i>
Hidrogênio	14,0	58,0	20,3	455
Oxigênio	54,8	13,9	90,2	213
Mercúrio	234	11,4	630	296
Água	273	333	373	2.256
Chumbo	601	23,2	2.017	858
Prata	1.235	105	2.323	2.336
Cobre	1.356	207	2.868	4.730

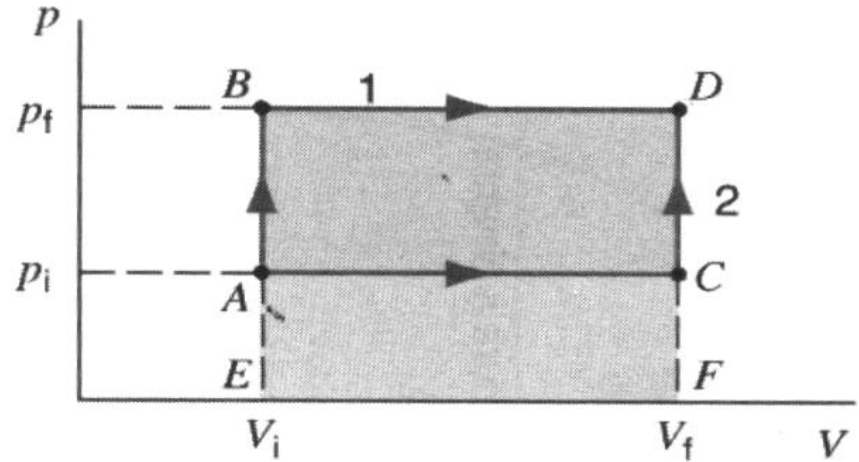
Trabalho Realizado Sobre ou Pelo Gás Ideal

Usando o sistema “um gás confinado em um cilindro com um pistão móvel”, mostramos que,

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$



(a)



(b)

Fig.6 – Diagramas pV

(a) A intensidade do trabalho W realizado sobre um gás por um processo onde a pressão varia arbitrariamente é igual à área sob a curva no diagrama pV entre o volume V_i e o volume V_f .

(b) Ao longo do caminho 1 (ABD) o trabalho é igual à área do retângulo $BDFE$, enquanto ao longo do caminho 2 (ACD) o trabalho é a área do retângulo $ACFE$.

“A intensidade do trabalho realizado sobre o gás é igual à área sob a curva representando o processo em um diagrama pV .”

$$V_f > V_i \Rightarrow W > 0$$

$$V_f < V_i \Rightarrow W < 0$$

Trabalho Realizado a Volume Constante

Se V é constante $\Rightarrow dV = 0$. Logo, $W = \int_{V_i}^{V_f} p dV \Rightarrow W = 0$

Por exemplo, os dos processos AB e CD (processos isocóricos) da fig.6.

Trabalho Realizado a Pressão Constante

Se p é constante $\Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} p dV \Rightarrow W = p(V_f - V_i)$.

Por exemplo, os dos processos AC e BD (processos isobáricos) da fig.6.

Trabalho Realizado a Temperatura Constante

Na **contração** ou **expansão** de um gás ideal a temperatura constante, a relação entre p e V ($pV = nRT$) é:

$$pV = \text{const.}$$

Um processo realizado a temperatura constante é chamado *processo isotérmico*, e a curva hiperbólica correspondente no diagrama pV é chamada *isoterma*.

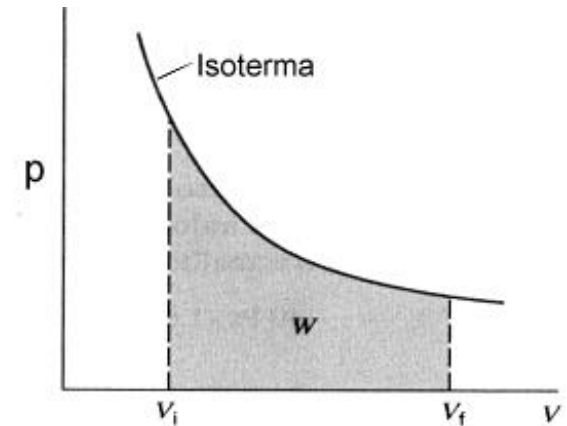
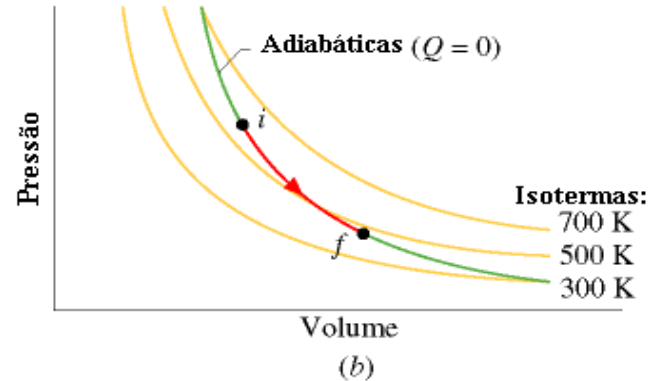
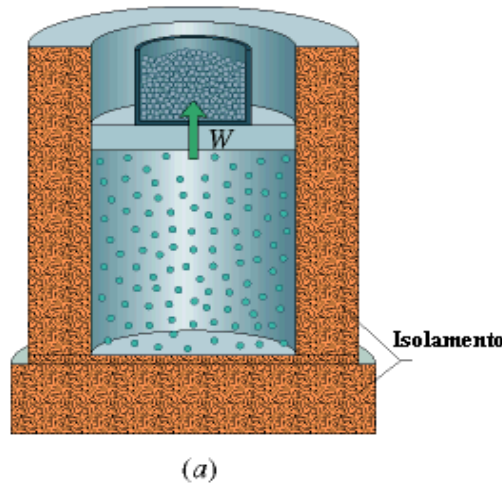


Fig. 7

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \Rightarrow W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Um processo desenvolvido em Isolamento térmico é chamado de *processo adiabático*.

Fig. 8



No processo adiabático se for permitido ao **GÁS IDEAL** varia seu volume **sem** nenhuma restrição o caminho que ele percorrerá em um diagrama pV pode ser representado por uma curva como uma parábola

$$pV^\gamma = \text{constante} \quad \text{com } \gamma > 1$$

Podemos determinar a constante na equação acima se γ for conhecido e também se forem conhecidos a pressão e o volume em qualquer ponto particular sobre a curva. Escolhendo o ponto inicial p_i, V_i (conhecido), a constante possui o valor $p_i V_i^\gamma$ e podemos escrever a equação acima na forma:

$$pV^\gamma = p_i V_i^\gamma \Rightarrow p = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma}$$

O trabalho no processo adiabático:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma} dV = p_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma} = p_i V_i^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_i}^{V_f} = \frac{p_i V_i^\gamma}{(1-\gamma)} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma})$$

usando a relação: $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$ o trabalho no processo adiabático fica na forma:

$$W = \frac{1}{(1-\gamma)} (p_f V_f - p_i V_i)$$

A Energia Interna de Um Gás Ideal

Vamos considerar um **gás ideal monoatômico**, ou seja as suas moléculas têm apenas um átomo. Ao nível dessa nossa descrição da Natureza, não estamos considerando a estrutura interna dos átomos e portanto eles podem ter apenas um tipo de energia: a energia associada ao seu movimento. Desse modo, a energia interna total das $N = nN_A$ moléculas monoatômicas que compõe esse gás terá a forma:

$$E_{\text{int}} = N(K_{\text{trans}}) = N\left(\frac{3}{2}k_B T\right) = \frac{3}{2}nRT \quad \therefore \boxed{E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nRT}$$

Capacidades Térmicas de um Gás

A capacidade térmica de uma substância depende da forma como o calor é adicionado a substância. Para um gás, temos duas capacidades térmicas diferentes, são elas:

(i) A capacidade térmica a volume constante, definida por: $C_V = \frac{1}{n} \frac{dQ_V}{dT}$

Usando a primeira **Lei da Termodinâmica**: $dE_{\text{int}} = dQ - dW \quad \Rightarrow \quad \boxed{dE_{\text{int}} = dQ - pdV}$

Processo isocórico (V constante, $dV = 0$). Logo, $dE_{\text{int}} = dQ_V$

Portanto,

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dQ_V}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_V = \frac{3}{2}R}$$

Gás Ideal monoatômico

Gás ideal diatômico

$$E_{\text{int}} = N(K_{\text{trans}}) = N\left(\frac{5}{2}k_B T\right) = \frac{5}{2}nRT \quad \therefore \quad \boxed{E_{\text{int}} = \frac{5}{2}nRT}$$

Portanto,

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dQ_V}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{5}{2}R$$

Gás Ideal diatômico

Gás ideal poliatômico

$$E_{\text{int}} = N(K_{\text{trans}}) = N\left(\frac{6}{2}k_B T\right) = \frac{6}{2}nRT \quad \therefore \quad \boxed{E_{\text{int}} = 3nRT}$$

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dQ_V}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V \quad \Rightarrow \quad C_V = 3R$$

Gás Ideal poliatômico

(ii) A capacidade térmica a pressão constante, definida por:

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{dQ_p}{dT}$$

Usando a primeira **Lei da Termodinâmica**:

$$dE_{\text{int}} = dQ - dW \Rightarrow dE_{\text{int}} = dQ - pdV$$

Processo Isobárico

$$\left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{Gás Ideal: } pV = nRT \Rightarrow \begin{cases} E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow \left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T} \right)_p = \frac{3}{2} nR \\ V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = nR \end{cases}$$

Para o gás ideal monoatômico

$$C_p = \frac{3}{2} R + R$$

$$C_p = C_v + R$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} C_v = \frac{3}{2} R & (\text{gás monoatômico}) \\ C_v = \frac{5}{2} R & (\text{gás diatômico}) \\ C_v = 3R & (\text{gás poliatômico}) \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow C_p = C_v + R$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} C_p = \frac{5}{2} R & (\text{gás monoatômico}) \\ C_p = \frac{7}{2} R & (\text{gás diatômico}) \\ C_p = 4R & (\text{gás poliatômico}) \end{array} \right.$$

Razão entre as capacidade térmicas molares:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\underbrace{\gamma = \frac{5}{3} = 1,67}_{\text{gás monoatômico}}$$

$$\underbrace{\gamma = \frac{7}{5} = 1,40}_{\text{gás diatômico}}$$

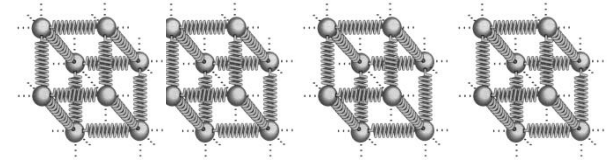
$$\underbrace{\gamma = \frac{4}{3} = 1,33}_{\text{gás poliatômico}}$$

Atenção: Ver com cuidado a tabela 19-2 p.227 (7ª. Ed). **O modelo do gás ideal não é tão desprezível !!**

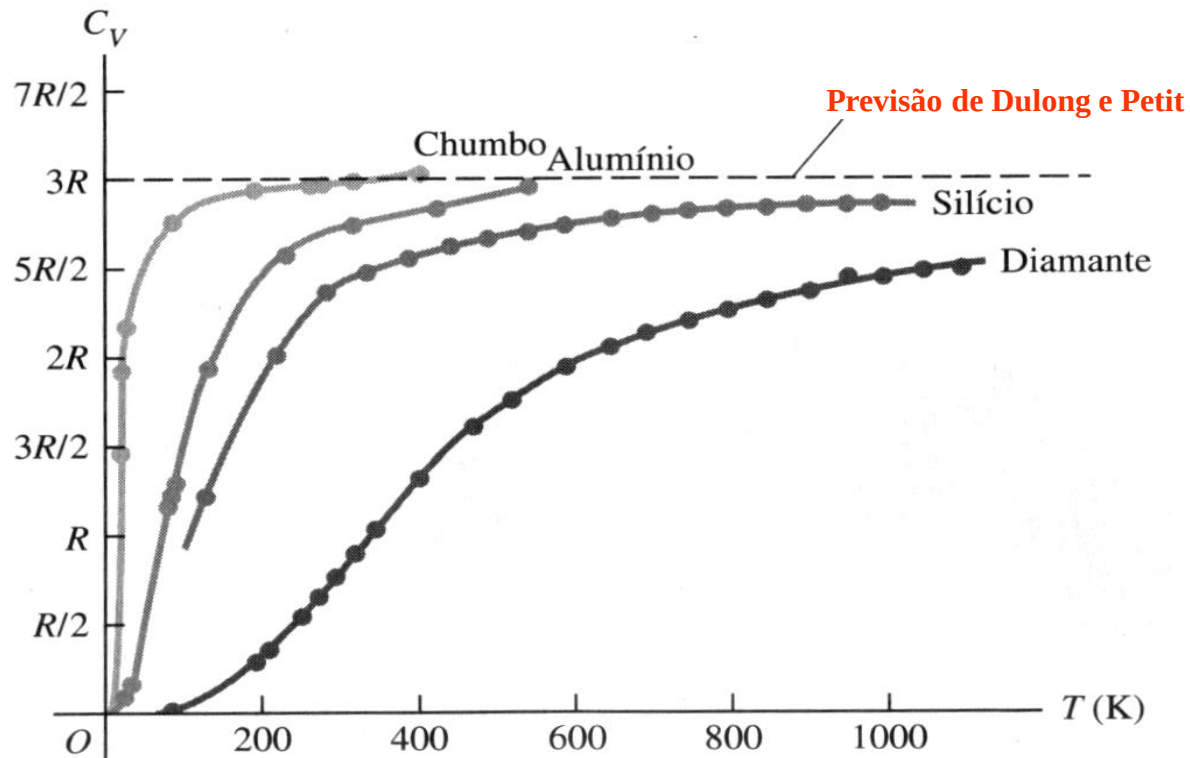
Capacidade Térmica Molares dos Sólidos

Modelo de Dulong-Petit

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 \quad E_p = \frac{1}{2}kx^2$$

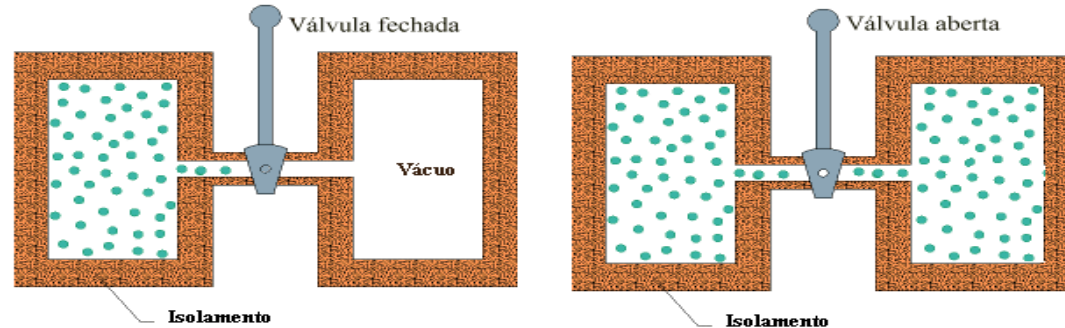


$$E_{\text{int}} = 3nRT \quad \Rightarrow \quad \underbrace{C_V = 3R}_{\text{sólido monoatômico}}$$



Aplicação da Primeira Lei da Temperatura

Expansão Livre



Em uma expansão livre nenhum trabalho é realizado e nenhum calor é transferido para a vizinhança. Portanto,

$$dE_{\text{int}} = dQ - dW = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta E_{\text{int}} = 0$$

Em sala de aula vamos mostrar toda tabela abaixo.

Processos	Restrições	Primeira Lei	Outros Resultados
Todos	Nenhuma	$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$	$\Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T$; $W = \int p dV$
Adiabático	$Q = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = -W$	$W = \frac{(p_f V_f - p_i V_i)}{1 - \gamma}$
Volume constante	$W = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = Q$	$Q = nC_V \Delta T$
Pressão constante	$\Delta p = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$	$W = p \Delta V$; $Q = nC_p \Delta T$
Isotérmico	$\Delta E_{\text{int}} = 0$	$Q = W$	$W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$
Cíclico	$\Delta E_{\text{int}} = 0$	$Q = W$	--
Expansão Livre	$Q = W = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$	$\Delta T = 0$

Os itens em **vermelho** só são aplicados a gases ideais.