

Temperatura

O conceito de **temperatura** é originado das idéias qualitativas de “quente” e de “frio”, que são baseadas em nosso sentido de tato. Um corpo que parece estar quente normalmente possui uma temperatura mais elevada do que um corpo análogo que parece estar frio. Isso é vago, e os sentidos podem ser enganosos. Contudo, muitas propriedades da matéria que podemos **medir** dependem da temperatura, por exemplo, o comprimento de uma barra.

Felizmente existem substâncias que nos dão uma medida da temperatura de outros corpos e a relação entre elas. São chamadas de substâncias termométricas.

A temperatura é uma medida da agitação das partículas que compõem um certo material. Se considerarmos as moléculas de um gás, quanto maior a sua temperatura mais energia cinética terão essas moléculas.

Equilíbrio térmico

Dois corpos em contato físico, estão em equilíbrio térmico quando param de trocar energia, quando o fluxo líquido de energia entre eles é nulo. Quando isso acontece, a temperatura dos dois corpos é a mesma.

Lei Zero da Termodinâmica

“Se dois corpos A e B estão em equilíbrio térmico com um terceiro corpo C (o termômetro), eles também estarão em equilíbrio térmico entre si”.

“Existem uma grandeza escalar chamada de temperatura, que é uma propriedade de todos os sistemas termodinâmicos em equilíbrio. Dois sistemas estão em equilíbrio térmico se e somente se as suas temperaturas são iguais”.

Portanto, a **lei zero** define o conceito de temperatura e permite que os Termômetros possam ser construídos.

Existem várias grandezas que variam as suas características quando varia a nossa percepção fisiológica de temperatura. Entre essas grandezas estão:

- o volume de um líquido,
- o comprimento de uma barra
- a resistência elétrica de um material
- o volume de um gás mantido a pressão constante

Qualquer dessas pode ser usada para construir um termômetro, isto é: estabelecer uma determinada **escala termométrica**. Uma tal escala termométrica é estabelecida pela escolha de uma determinada **substância termométrica** e também uma propriedade termométrica desta substância.

Escala Termométrica

A figura ao lado mostra uma comparação entre as três escalas de temperatura mais conhecida: **Kelvin, Celsius e Fahrenheit**.

Para converter temperaturas em graus Celsius para temperaturas em graus Fahrenheit (e vice-versa) use as seguintes relações:

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^0 ; \quad T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32^0).$$

A escala Kelvin possui uma temperatura zero obtida por extrapolação do valor da pressão nula de um termômetro de gás com volume constante, equivalente a $-273,15^0$.

$$T_K = T_C + 273 ; \quad T_C = T_K - 273$$

Na nomenclatura do SI, não se usa o termo “grau” para a escala Kelvin (escala absoluta).

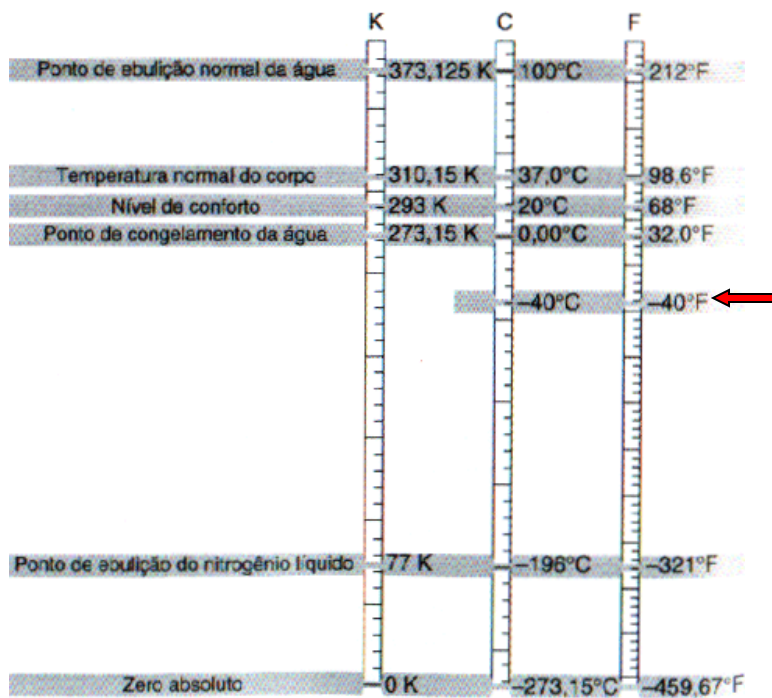


Fig.1

Quando **aumentamos a temperatura** de um sólido ele se dilata. A **dilatação térmica** desse sólido está associada ao aumento da distância entre os átomos vizinhos que o compõe. Poderíamos dizer que a força de interação elétrica entre esses átomos já não é suficiente para mantê-los tão próximos um dos outros devido a agitação térmica oriunda do aumento da temperatura.

Exemplos:

Fig.2 – Uma lâmina bi-metálica, aço e latão, coladas à temperatura T_0 . A lâmina se encurva quando a temperatura sobe acima desse valor. Abaixo de T_0 a lâmina se encurva em sentido oposto. Este efeito é usado na maioria dos termostatos, abrindo ou fechando um contato elétrico quando a temperatura varia.

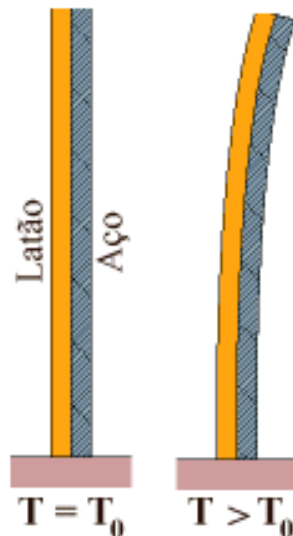


Fig.2

Fig.3 - Trilhos deformados pela expansão térmica num dia de verão muito quente em um parque, New Jersey.



Fig.3

Dilatação Térmica: Estudo Quantitativo

Se a temperatura de uma barra metálica de comprimento L_0 aumenta de uma quantidade ΔT , o seu comprimento aumenta de uma quantidade

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T$$

onde α é uma constante chamada de coeficiente de dilatação linear do material. Como $\Delta L = L - L_0$, podemos escrever

$$L = L_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

Quando ocorre uma variação de temperatura ΔT , a variação de volume ΔV para qualquer sólido ou líquido que possui inicialmente um volume V_0 é dada aproximadamente por

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T, \quad \therefore V = V_0 (1 + \beta \Delta T)$$

onde β é o coeficiente de dilatação volumétrica. Para um sólido $\beta \approx 3\alpha$.

Propriedades Moleculares dos Gases

Quando consideramos um gás contido em um recipiente podemos analisa-lo de uma maneira global usando a Termodinâmica, e calcular as suas *propriedades macroscópicas* tais como **temperatura, pressão, volume**, etc. Por outro lado, se quisermos entender os porquês do comportamento macroscópico, devemos analisar os constituintes deste gás, como eles interagem entre si e como interagem com as paredes do volume que os contém.

Uma nova maneira de ver os Gases

Os gases são constituídos de pequenas entidades, que podem ser átomos, moléculas ou ambos. Ele será um **gás monoatômico** quando composto apenas de átomos (ou seja: moléculas monoatômicas) ou um gás poliatômico, dependendo das suas características moleculares.

As moléculas interagem entre si, e essa interação acontece aos pares, ou seja elas interagem duas a duas. Se neste gás existirem N moléculas cada molécula interage com todas as outras $N-1$ moléculas. Cada molécula deve ter o seu movimento governado pela segunda lei de Newton, e portanto temos N equações referentes a aplicação dessa lei, uma para cada molécula. Como cada molécula interage com as restantes, o seu movimento irá interferir no movimento de todas as outras, e dizemos então que essas equações estão acopladas uma as outras.

O número de equações resultante deste modelo torna a sua solução numérica impossível, mesmo usando os melhores computadores.

O Número de Avogadro

Quantas moléculas existem em uma amostra macroscópica de uma dada substância? Vamos definir uma grandeza adequada para lidar com moléculas, o mol. Um mol é o número de moléculas que existem em 12g de carbono-12. Experimentalmente se determina quantas moléculas existem em um mol, e esse é o chamado número de Avogadro N_A

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

O número de moles n contido numa amostra de qualquer substância pode ser calculado usando a relação

$$n = \frac{N}{N_A}$$

onde N é o número de moléculas da amostra. O número de moles numa amostra também pode ser calculado a partir da massa M_{am} da amostra e da molar M (massa de um mol da substância), ou da massa m de uma molécula:

$$n = \frac{M_{am}}{M} = \frac{M_{am}}{mN_A}$$

Gases Ideais:

Se considerarmos uma amostra com 12g de carbono-12, teremos neste material $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas, e se desejarmos usar a segunda lei de Newton para calcular as trajetórias das moléculas, teremos que resolver N_A equações acopladas. O que fazer nesta situação? A aproximação mais drástica possível será considerar que as moléculas não interagem, elas se ignoram, e desse modo elas interagem apenas com as paredes do recipiente que contém a mostra do gás. Apesar desta aproximação ser drástica, ela se aproxima da realidade em muitas situações práticas, quando a densidade do gás é suficientemente baixa. Nesta circunstância, uma amostra de um gás real se aproxima do modelo do gás ideal.

Trabalhos experimentais com gases reais (de baixa densidade) mostraram que a pressão, temperatura e volume se relacionam de tal modo que:

$$pV = nRT \quad (\text{Equação de Estado dos Gases Ideais})$$

onde n é o número de moles e $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$ é a constante dos gases. Por outro lado, se ao invés de moles estivermos usando o número de moléculas, a equação acima fica na forma

$$pV = Nk_B T$$

onde N é o número de moléculas do gás presentes na amostra considerada e $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann. Note que:

$$nR = Nk_B \Rightarrow k_B = \frac{n}{N} R = \frac{R}{N_A} \Rightarrow R = k_B N_A$$

Trabalho com Temperatura Constante

Fig.4 - Nosso sistema um gás confinado em um cilindro com um pistão móvel. A pressão do gás é controlada pelo peso das pequenas esferas de chumbo em cima do pistão. As paredes do cilindro são feitas de material isolante, que não permite qualquer transferência de calor, mas na parte de baixo do cilindro contém um reservatório de calor, cuja temperatura T pode ser controlar girando um botão.

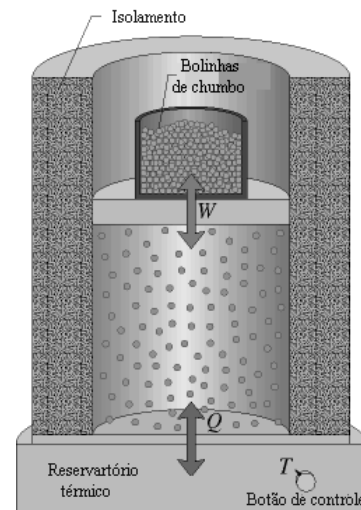


Fig.4

Quando removemos uma das esfera de chumbo do pistão, permitindo ao gás empurrar o pistão para cima de um deslocamento ds , com uma força F . Como esse deslocamento é pequeno, podemos supor que, enquanto acontece, F é constante. Então, F tem uma magnitude que é igual a pA , onde p é a pressão do gás e A é a área da fase do pistão. O trabalho diferencial dW feito pelo gás, durante o deslocamento, é

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = (pA)(ds) = p(Ads) = pdV$$

onde dV é a variação infinitesimal no volume do gás devido ao movimento do pistão.

Suponha que n moles de um **gás ideal**, confinado em um sistema pistão-cilindro, se expanda desde um volume inicial V_i até um volume final V_f . Além disso, suponha que a temperatura T do gás fique constante durante o processo. O trabalho feito pelo gás ideal durante essa **expansão isotérmica** é:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} pdV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT(\ln V_f - \ln V_i) \Rightarrow W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

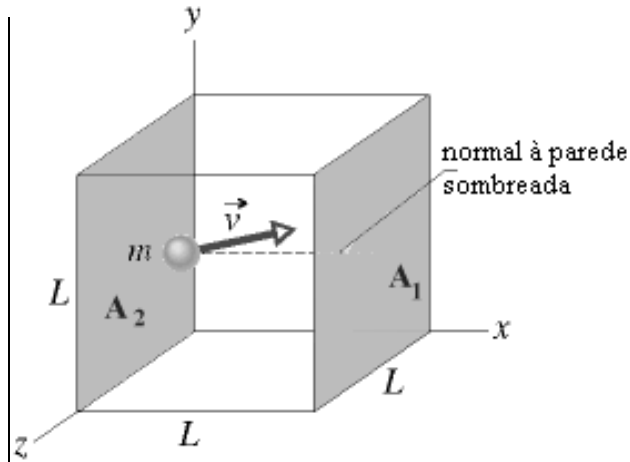
$$V_f > V_i \Rightarrow W > 0 \text{ (trabalho feito **pelo** gás)}$$

$$V_f < V_i \Rightarrow W < 0 \text{ (trabalho feito **sobre** gás)}$$

Uma visão Molecular da Pressão

Vamos considerar N moléculas um gás ideal em um recipiente em forma de um cubo de aresta L e eixos cartesianos paralelos as arestas, como na figura abaixo.

As moléculas desse gás estão continuamente colidindo com as paredes do recipiente. Vamos analisar especificamente a colisão de uma molécula, que se dirige para colidir com a parede do recipiente paralela ao plano yz e que passa pela origem. Quando ela colide com a parede, não acontecerá mudança nas componentes y e z do momento linear, mas a componente x do **momento linear** mudará de sinal, acontecerá uma reversão neste movimento. Estamos considerando que as colisões são perfeitamente elásticas. A variação do momento dever-se-á apenas a mudança da componente x .



$$\Delta p_{lx} = p_{lx_f} - p_{lx_i} = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

Sejam A_1 e A_2 as paredes do cubo perpendiculares ao eixo x . A molécula vai colidir com a face A_1 e levar um intervalo de tempo Δt para colidir com a face oposta A_2 e depois colidir novamente com A_1 . O tempo t necessário para essa molécula ir de uma face até outra é dado por $t = L/v_x$, e desse modo:

$$\Delta t = 2t = \frac{2L}{v_x}$$

A variação do momento linear de uma molécula, num intervalo Δt entre duas colisões com a mesma face do recipiente é dada por:

$$\frac{\Delta p_{lx}}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L} \Rightarrow F_x = \frac{mv_x^2}{L}$$

Para se encontrar a força total exercida por todas as moléculas, devemos considerar as contribuições de todas as N moléculas:

$$F_x = \frac{m}{L} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \dots + v_{xN}^2)$$

A pressão que essas moléculas exercerão dependerá da força média e será dada por:

$$p = \frac{\bar{F}}{L^2} = \frac{m}{L^3} \left(\overline{v_{x1}^2} + \overline{v_{x2}^2} + \overline{v_{x3}^2} + \cdots + \overline{v_{xN}^2} \right)$$

Como as moléculas não são distinguíveis, os valores médios das componentes x de cada uma das moléculas são iguais, ou seja:

$$\overline{v_{x1}^2} + \overline{v_{x2}^2} + \overline{v_{x3}^2} + \cdots + \overline{v_{xN}^2} = N \overline{v_x^2}$$

Considerando que neste cubo não existe direção privilegiada, os valores médios das diversas componentes serão iguais, ou seja:

$$\overline{v^2} = \left(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \right) = 3 \overline{v_x^2}$$

Desse modo

$$p = \frac{mN}{3V} \overline{v^2} \quad \Rightarrow \quad pV = \frac{mN}{3} \overline{v^2}$$

Mas mN é a massa total do gás pois: N é número de moléculas e m é a massa de cada molécula. Por outro lado, a massa total também pode ser expressa como nM pois: n é o número de moles e M é a massa molar. Portanto, usando a equação dos gases ideais:

$$pV = \frac{nM}{3} \overline{v^2} = nRT \quad \Rightarrow \quad \overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$$

Definindo (a velocidade média quadrática):

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} .$$

$$\text{Temos: } v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Ou ainda:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{M}} ;$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

Energia Cinética de Translação

Como já foi mencionada, em um gás ideal as moléculas não interagem, portanto **não** existem energia potencial e o único tipo de energia possível é a energia cinética de translação. A energia cinética média de uma partícula é dada por:

$$\overline{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m v_{ms}^2 = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{2N_A} \Rightarrow \boxed{\overline{K} = \frac{3}{2} k_B T}$$

Na equação acima usamos: $M/m = N_A$ e $R/N_A = k_B$.

Calores específicos molares de um gás ideal

Se tivermos uma certa massa m de uma substância, podemos tentar relacionar qual a variação de temperatura ΔT que sofrerá essa massa, quando ela absorver uma quantidade de calor ΔQ . Existe uma relação, que tem a forma:

$$\boxed{\Delta Q = mc\Delta T}$$

onde chamamos a grandeza c de calor específico. Quando lidamos com gases, surge a necessidade de definir uma relação mais específica que leve em contas as especificidades deste fluido. Definimos o *calor específico a volume constante* para relacionar variação de temperatura ΔT que sofrerá um gás, quando ele absorver uma quantidade de calor ΔQ ; na situação em que o recipiente que contém o gás é mantido a volume constante. De maneira equivalente, definimos o *calor específico a pressão constante* para relacionar variação de temperatura ΔT que sofrerá um gás, quando ele absorver uma quantidade de calor ΔQ ; na situação em que o recipiente que contém o gás é mantido a pressão constante

A Energia Interna:

Vamos considerar uma 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 moléculas monoatômicas que compõe esse gás terá a forma:

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT \quad (\text{Gás Ideal Monoatômico})$$

Quando o número de moléculas é grande, a energia média por molécula é $1/2 k_B T$ para cada grau de liberdade independente. Assim,

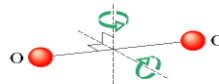
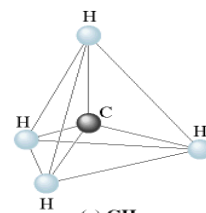
$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT \quad (\text{Gás Ideal Monoatômico})$$

$$E_{\text{int}} = \frac{5}{2} Nk_B T = \frac{5}{2} nRT \quad (\text{Gás Ideal diatômico})$$

$$E_{\text{int}} = \frac{6}{2} Nk_B T = 3nRT \quad (\text{Gás Ideal poliatômico})$$



(a) He

(b) O₂(c) CH₄

Calores específicos molar– C_V e C_p

O calor específico molar a volume constante é definido por:

$$dQ_V = nC_V dT \Rightarrow C_V = \frac{1}{n} \frac{dQ_V}{dT}$$

O calor específico molar a pressão constante é definido por

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