

Cap. 18



TEMPERATURA, CALOR E A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

18.1 Introdução



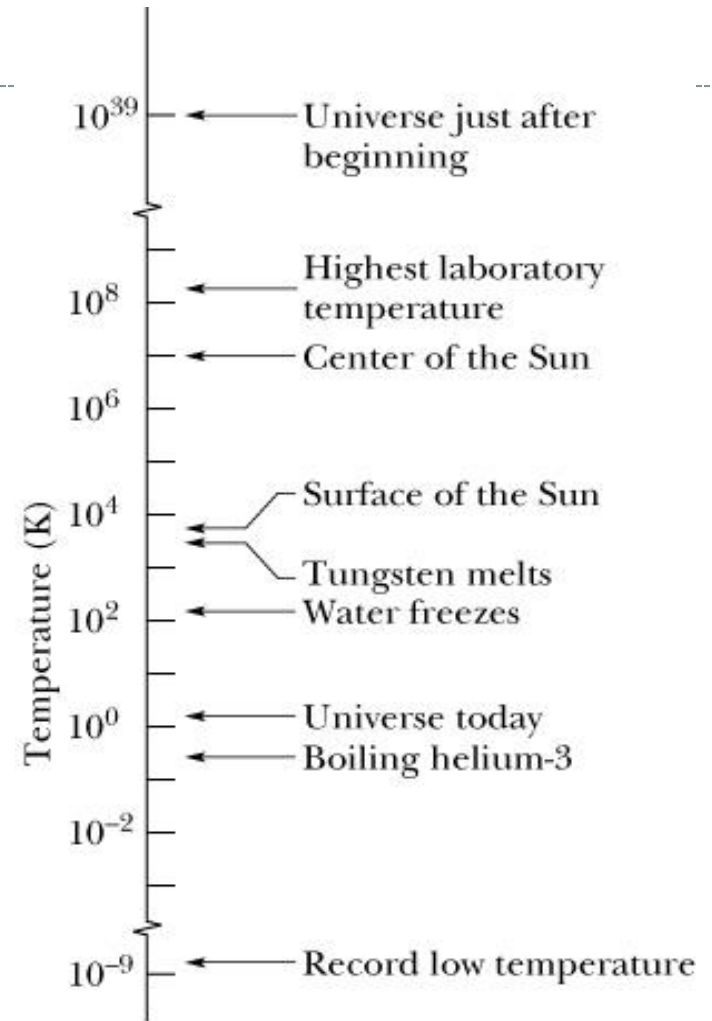
A termodinâmica estuda a energia térmica (energia interna) de um sistema, bem como suas aplicações. De acordo com a área, o aumento ou a redução desta energia produz alterações no sistema.

Engenheiro mecânico – aquecimento do motor de um carro;

Nutricionista – aquecimento/resfriamento de alimentos;

Geólogos – aquecimento global (El Niño, geleiras etc);

Médicos – temperatura interna do corpo humano.



18.2 Temperatura

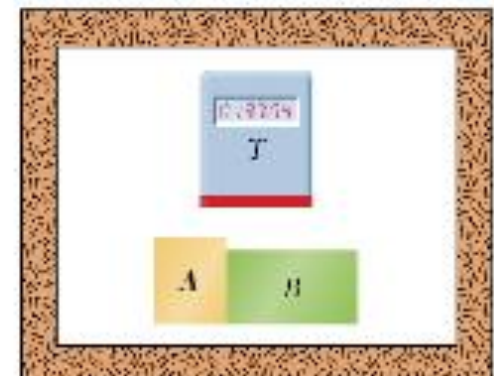
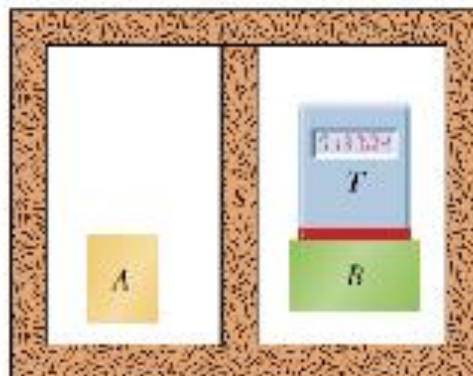
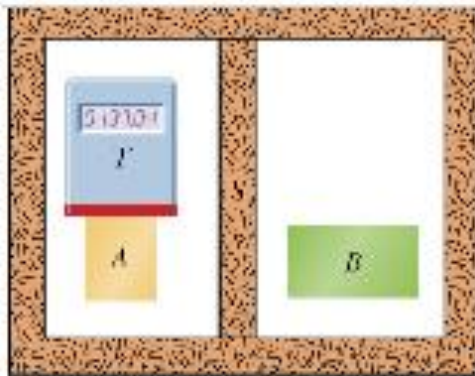
Grandeza fundamental, medida em Kelvin (K) no SI, cujo limite inferior é 0K (zero absoluto) nesta escala.



18.3 A Lei Zero da Termodinâmica

As propriedades de muitos corpos variam quando alteramos suas temperaturas. De acordo com esta lei:

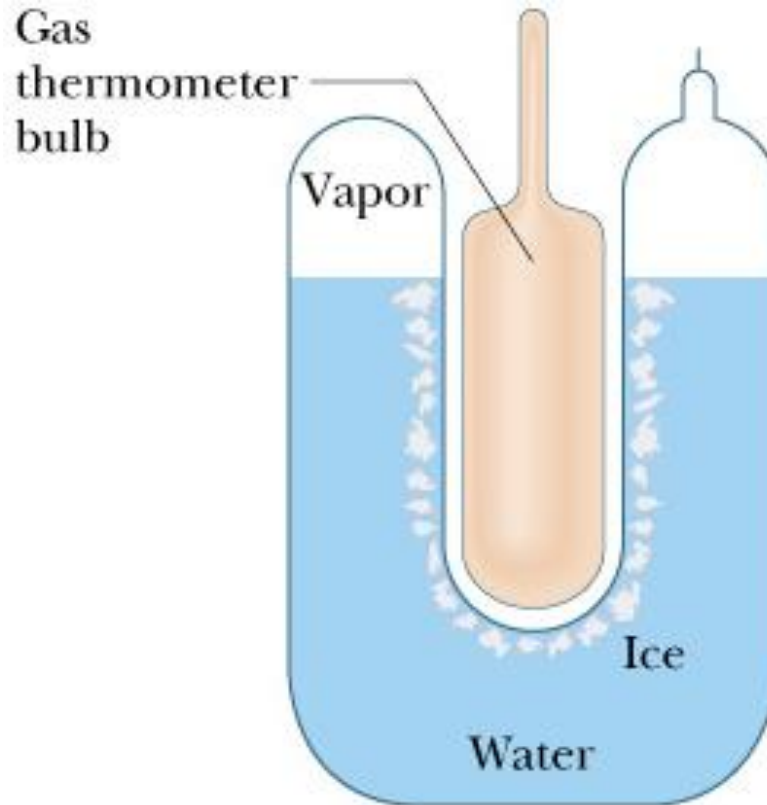
Se dois corpos A e B estão em equilíbrio térmico com um terceiro corpo T, estão em equilíbrio térmico entre si.



18.4 Medindo Temperatura

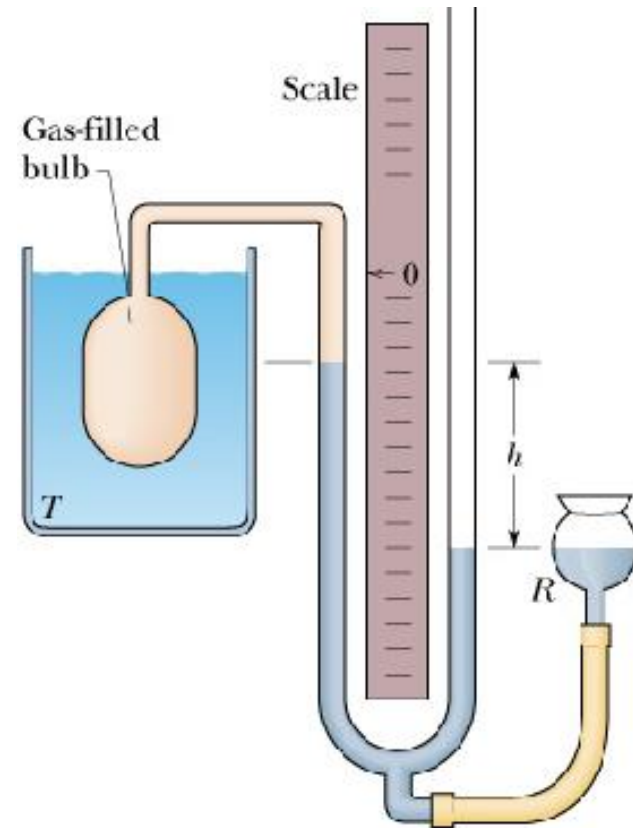


O Ponto Triplo da Água – fenômeno térmico no qual coexistem água (líquido), gelo (sólido) e vapor de água (gás) em equilíbrio térmico, conforme mostra a figura ao lado. Por acordo internacional a temperatura desta mistura foi definida como 273,16K.



O Termômetro de Gás a Volume Constante

Termômetro padrão, em relação ao qual todos os outros termômetros devem ser calibrados. Está baseado na pressão de um gás em um volume fixo. Consiste em um bulbo de gás conectado por um tubo a um manômetro de mercúrio. Levantando ou abaixando o reservatório R, o nível de mercúrio no braço esquerdo do tubo em U pode sempre ser levado ao zero da escala para manter o volume do gás constante (variações no volume do gás podem afetar as medidas de temperatura).



A temperatura de qualquer corpo em contato com o bulbo do termômetro é dada por:

$$T = Cp$$

p é a pressão exercida pelo gás e C é uma constante.

A pressão p é:

$$p = p_o - \rho gh$$

p_o é a pressão atmosférica ρ é a densidade do mercúrio no manômetro e h é a diferença entre os níveis de mercúrio medida nos dois braços do tubo.

Se em seguida colocarmos o bulbo do termômetro em uma célula de ponto triplo, a temperatura será:

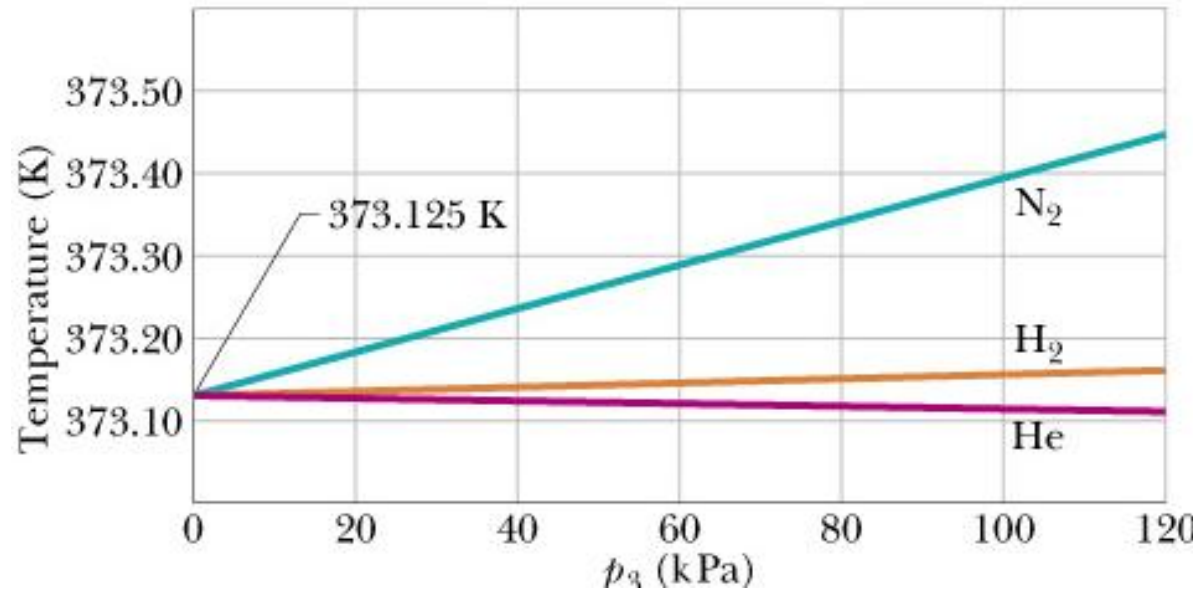
$$T_3 = Cp_3$$

na qual p_3 é a pressão no ponto triplo. Eliminando C entre as equações:

$$T = T_3 \left(\frac{p}{p_3} \right) = (273,16) \left(\frac{p}{p_3} \right)$$

Mesmo que os gases sejam diferentes dentro do bulbo do termômetro, para pequenas quantidades, as leituras convergem para uma única temperatura, Conforme a figura ao lado.

A receita para se medir a temperatura com um termômetro de gás é



$$T = (273,16) \left(\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_3} \right)$$

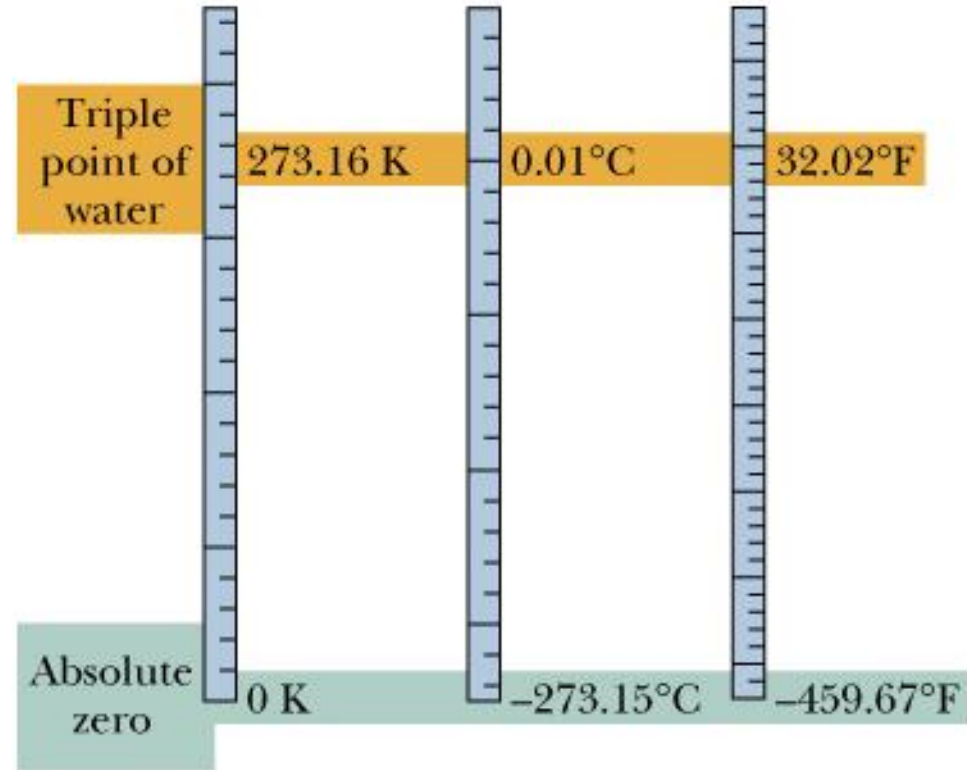
18.5 As Escalas Celsius e Fahrenheit

Popularmente, a escala Celsius é a mais utilizada mas cientificamente, considera-se apenas a escala Kelvin. Estas escalas se relacionam pela equação:

$$T_C = T_K - 273,15^\circ$$

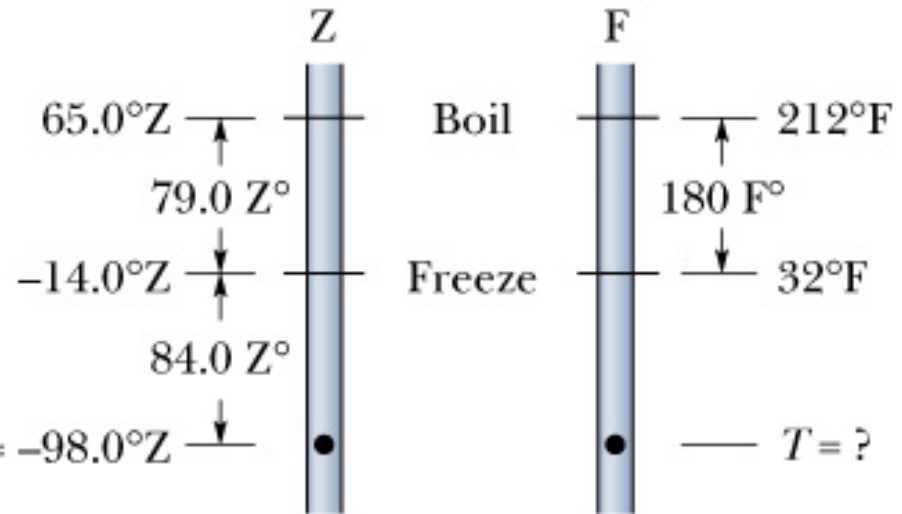
A escala Fahrenheit usada nos Estados Unidos, emprega um grau menor que o grau Celsius e um zero de temperatura diferente.

$$T_F = \frac{9}{5} T_C + 32^\circ$$



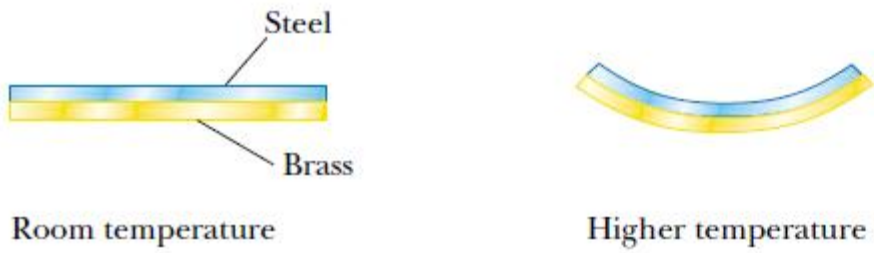
Exemplo 18-1

Suponha que você encontre notas científicas antigas que descrevem uma escala de temperatura chamada de Z na qual o ponto de ebulição da água é $65,0^{\circ}\text{Z}$ e o ponto de congelamento é $-14,0^{\circ}\text{Z}$. A quanto uma temperatura $T = -98,0^{\circ}\text{Z}$ corresponderia na escala Fahrenheit? Suponha que a escala Z é linear; ou seja, o tamanho de um grau Z $T = -98,0^{\circ}\text{Z}$ é o mesmo em toda a escala Z.



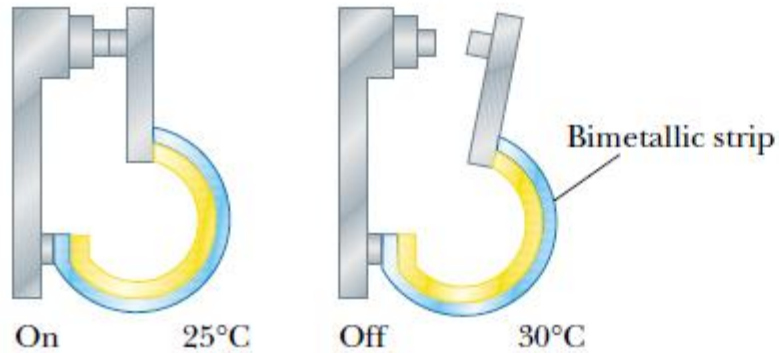
18.6 Expansão Térmica

Expansão Térmica Se a temperatura de uma barra aumenta, ela se expande. Observe a barra composta de aço e latão.

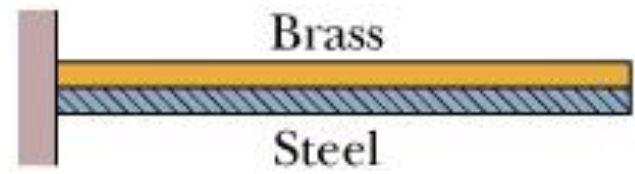


(a)

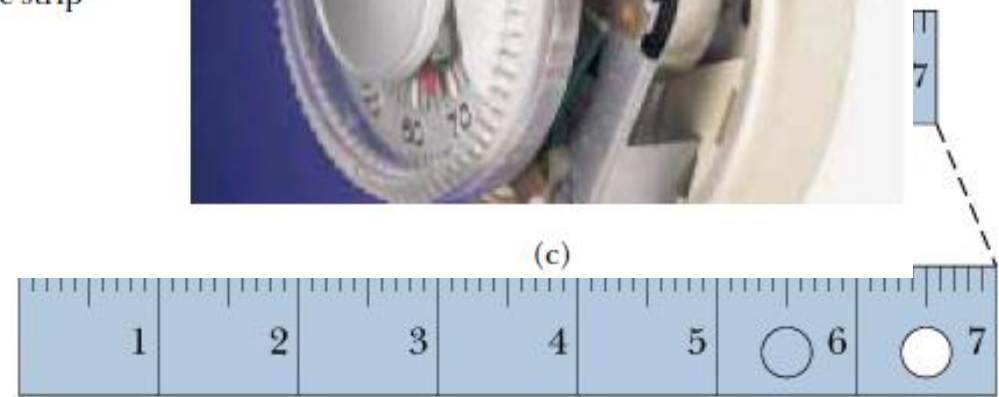
onde o coeficiente de dilatação linear do material é maior. Quando a temperatura aumenta, a espessura, e o diâmetro do círculo e do furo circular são aumentados pelo mesmo fator.



(b)



(c)



(b)

$$\Delta A = A_0 \gamma \Delta T$$

Expansão Volumétrica – Se a temperatura de um sólido ou de um líquido cujo volume é V for aumentada de uma quantidade ΔT , observamos que o aumento de volume correspondente é

$$\Delta V = V_0 \beta \Delta T$$

Onde β é o **coeficiente de expansão volumétrica** do sólido ou líquido. Os coeficientes se relacionam por:

$$\gamma = 2\alpha \qquad \beta = 3\alpha$$

Comportamento anômalo da água:
Acima de 4°C ela se expande como qualquer outro líquido;
Entre 0 e 4°C a água se contrai com o aumento da temperatura.

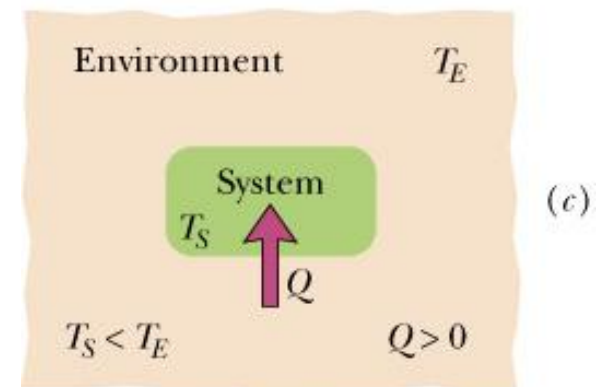
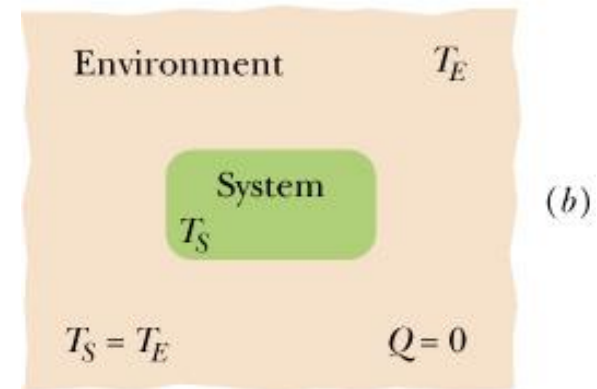
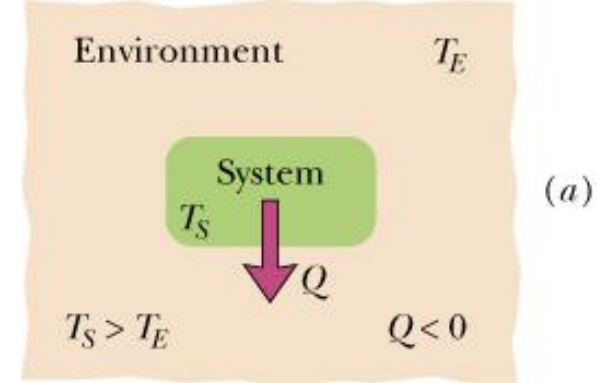
Exemplo 18-2

Em um dia quente em Las Vegas, um caminhão de óleo é carregado com 37000L de óleo diesel. Ele encontrou tempo frio em seu caminho para Payson, Utah, onde a temperatura estava 23,0K abaixo da temperatura em Las Vegas, onde ele entregou toda a sua carga. Quantos litros ele entregou? O coeficiente de expansão volumétrica do óleo diesel é $9,50 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, e o coeficiente de expansão linear do aço de que é feito o tanque é $11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

18.7 Temperatura e Calor

Uma variação na **Temperatura** está associada a variação da energia térmica (energia interna) do sistema por causa da transferência de energia entre ele e suas vizinhanças.

*A energia transferida entre um sistema e seu meio devido a uma diferença de temperatura é chamada de **calor** e simbolizada pela letra **Q**. Será positiva quando transferida para o sistema e negativa quando transferida para o meio. Quando as temperaturas do sistema e do meio são iguais, não há transferência de energia.*



A energia também pode ser transferida entre um sistema e seu meio na forma de **trabalho** W , através de uma força que atua no sistema.

Algumas definições:

caloria (cal) – quantidade de calor que aumenta a temperatura de 1g de água de 14,5°C para 15,5°C.

Btu (unidade térmica britânica) – quantidade de calor que aumenta a temperatura de 1lb de água de 63°F para 64°F.

A partir de 1948, o calor passou a ter a mesma unidade de trabalho (energia transferida).

$$1cal = 4,1868J$$

18.8 A absorção de Calor por Sólidos e Líquidos

Capacidade Calorífica C de um objeto é a constante de proporcionalidade entre o calor Q que o objeto absorve ou perde e a variação de temperatura ΔT resultante do objeto, ou seja:

$$Q = C\Delta T = C(T_f - T_i)$$

T_f e T_i são as temperaturas final e inicial do objeto. A capacidade calorífica tem unidade de energia por grau ou energia por kelvin.

Ex. 120cal/°C ou 120cal/K ou 502,4J/K.

Calor Específico “ c ” é a capacidade calorífica por unidade de massa unitária do material de que é feito o corpo.

$$Q = mc\Delta T = mc(T_f - T_i)$$

Calor Específico Molar – Quando as grandezas são expressas em moles, os calores específicos também devem envolver moles, em vez de unidade de massa.

$$1\text{mol} = 6,02 \times 10^{23} \text{unid. elem.}$$

Importante - na determinação e no uso do calor específico de qualquer substância, precisamos saber as condições (pressão, volume) sob as quais a energia é transferida sob a forma de calor.

Alguns Calores Específicos e Calores específicos Molares na Temperatura Ambiente			
Substância	Calor Específico		Calor Específico Molar
	Cal/g.K	J/kg.K	J/mol.k
Sólidos elementares			
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
Outros sólidos			
Bronze	0,092	380	
Granito	0,19	790	
Vidro	0,20	840	
Gelo (-10°C)	0,530	2220	
Líquidos			
Mercúrio	0,033	140	
Álcool etílico	0,58	2430	
Água do mar	0,93	3900	
Água	1,00	4190	

Calores de Transformação – a quantidade de energia por unidade de massa que deve ser transferida sob a forma de calor quando a amostra sofre uma mudança de fase.

$$Q = mL$$

L_V calor de vaporização. Para a água em sua temperatura normal de evaporação ou de condensação:

$$L_V = 539cal / g = 40,7kJ / mol = 2256kJ / kg$$

L_F calor de fusão. Para a água em sua temperatura normal de congelamento ou de fusão,

$$L_F = 79,5cal / g = 6,01kJ / mol = 333kJ / kg$$

Alguns Calores de Transformação

Substância	Fusão		Evaporação	
	Ponto de fusão (K)	Calor de Fusão kJ/kg	Ponto de Ebulição (K)	Calor de Vaporização kJ/kg
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	2256
Chumbo	601	23,2	2017	858
Prata	1235	105	2323	2336
Cobre	1356	207	2868	4730

Exemplo 18-3

(a) Que quantidade de calor deve absorver uma amostra de gelo com massa $m=720\text{g}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para ser levada ao estado líquido a 15°C ? (b) Se fornecermos ao gelo uma energia total de apenas 210kJ (sob a forma de calor), quais são o estado final da amostra e sua temperatura?

Exemplo 18-4

Uma barra de cobre cuja massa $m_c = 75\text{g}$ é aquecida em forno até a temperatura $T=312^\circ\text{C}$. A barra é então colocada em um bquer de vidro contendo uma massa de água $m_a=220\text{g}$. A capacidade calorífica do bquer é $C_b=45\text{cal/K}$. A temperatura inicial da água e do bquer é $T_i=12^\circ\text{C}$. Supondo que a barra, o bquer e a água são um sistema isolado e que a água não evapora, encontre a temperatura final do sistema em equilíbrio térmico.

18.9 Uma Análise mais Detalhada de Calor e Trabalho

Considere um gás confinado em um cilindro com um pistão móvel. O calor Q pode ser adicionado ao gás ou dele retirado regulando-se a temperatura T do reservatório térmico ajustável. O trabalho W pode ser realizado pelo gás levantando-se ou abaixando-se o pistão.

Supondo que se retire algumas esferas do pistão e que o gás confinado empurre o pistão e as esferas restantes através de um deslocamento ds com uma força F para cima. Como o deslocamento é muito pequeno, podemos supor que F é constante durante o deslocamento. Então tem F módulo pA , onde p é a pressão e A a área de seção reta do pistão. O trabalho infinitesimal dW realizado pelo gás durante o deslocamento é

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

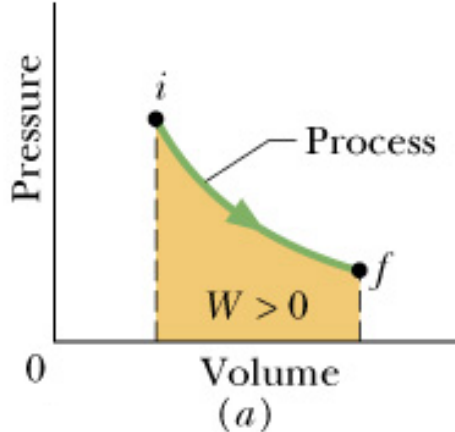
na qual dV é a variação infinitesimal no volume do gás devida ao movimento do pistão.



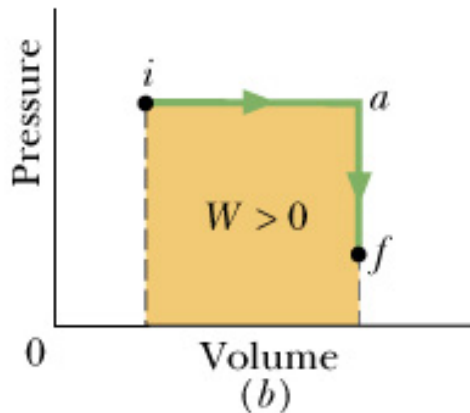
Quando você tiver removido esferas o suficiente para que o volume varie de V_i para V_f , o trabalho realizado pelo gás será

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

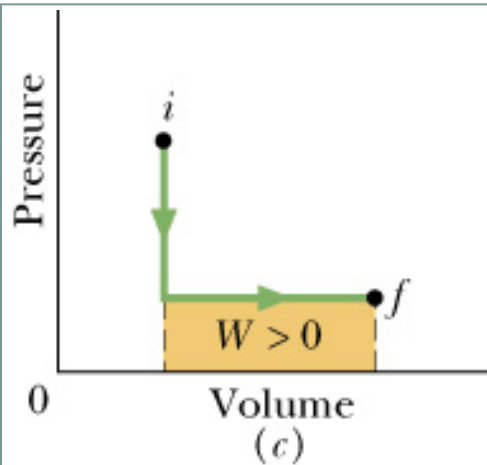
Veremos agora, num diagrama PV, algumas maneiras de se levar o gás do estado i para o estado f .



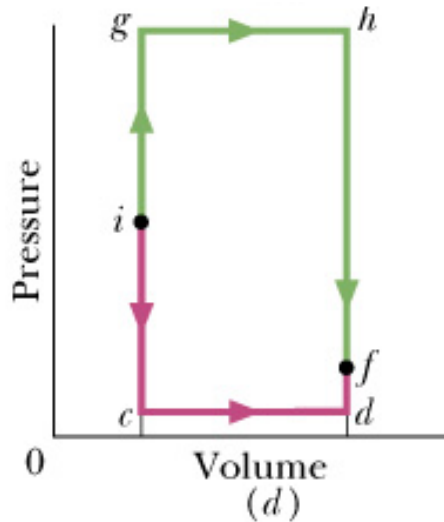
Na figura (a) a curva (isoterma) indica que a pressão decresce com o aumento do volume. A integral fornece o trabalho sob a curva, que é positivo, pois o volume aumenta.



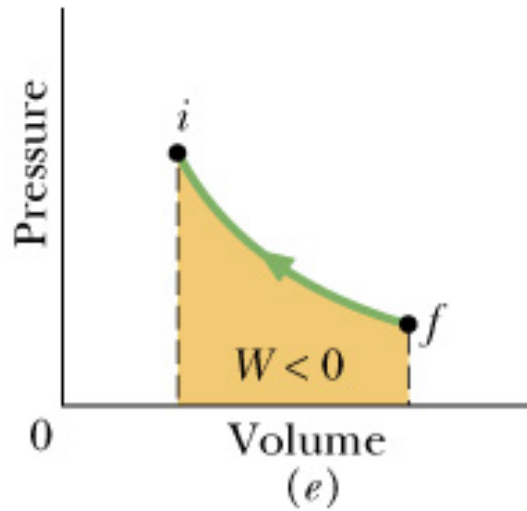
Na figura (b) a mudança ocorre em duas etapas. De i para a o processo ocorre a pressão constante (trabalho positivo) na mudança de a para f o processo ocorre a volume constante, ou seja, não realiza trabalho.



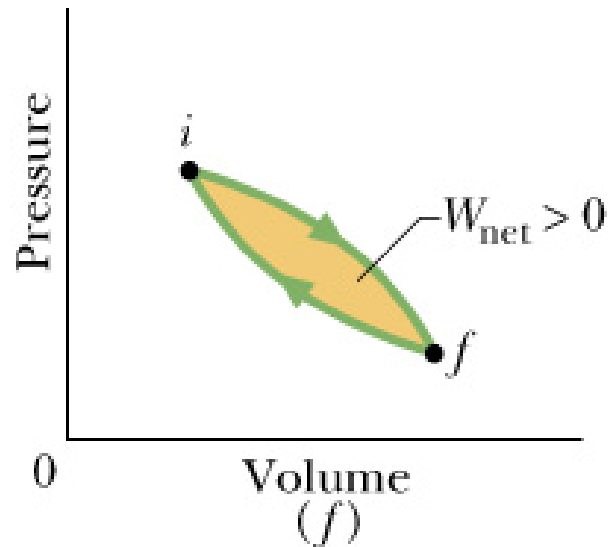
Na figura (c) temos um processo que ocorre a volume constante e um outro processo que ocorre a pressão constante. O trabalho é menor neste caso que no anterior.



Na figura (d) vemos que é possível minimizar o trabalho realizado pelo gás tanto quanto queira (icdf), ou aumentá-lo a gosto (ighf). O trabalho W e o calor Q fornecido ou retirado são *grandezas dependentes da trajetória*.



Na figura (e) temos um exemplo de trabalho negativo, quando uma força externa comprime o sistema, reduzindo seu volume.



Na figura (f) temos um *ciclo termodinâmico* no qual o sistema é levado de um estado inicial *i* até um estado final *f* e então volta para *i*. Durante o ciclo, o trabalho total realizado é positivo pois:

$$W_{\text{expansão}} > W_{\text{compressão}}$$

18.10 A Primeira Lei da Termodinâmica

Vimos que quando um sistema muda de um estado inicial para um estado final, tanto W quanto Q depende da natureza do processo. Experimentalmente, uma coisa surpreendente acontece: *A grandeza $Q-W$, e apenas ela, é a mesma para todos os processos.* Ela depende apenas do estado inicial e final e não da trajetória. As demais combinações envolvendo apenas Q ou apenas W , $Q+W$, $Q-2W$, são dependentes da trajetória.

A grandeza $Q-W$ é a energia interna E_{int} do sistema. Assim:

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

Primeira Lei da Termodinâmica

Se o sistema sofre variações infinitesimais:

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

A energia interna E_{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.

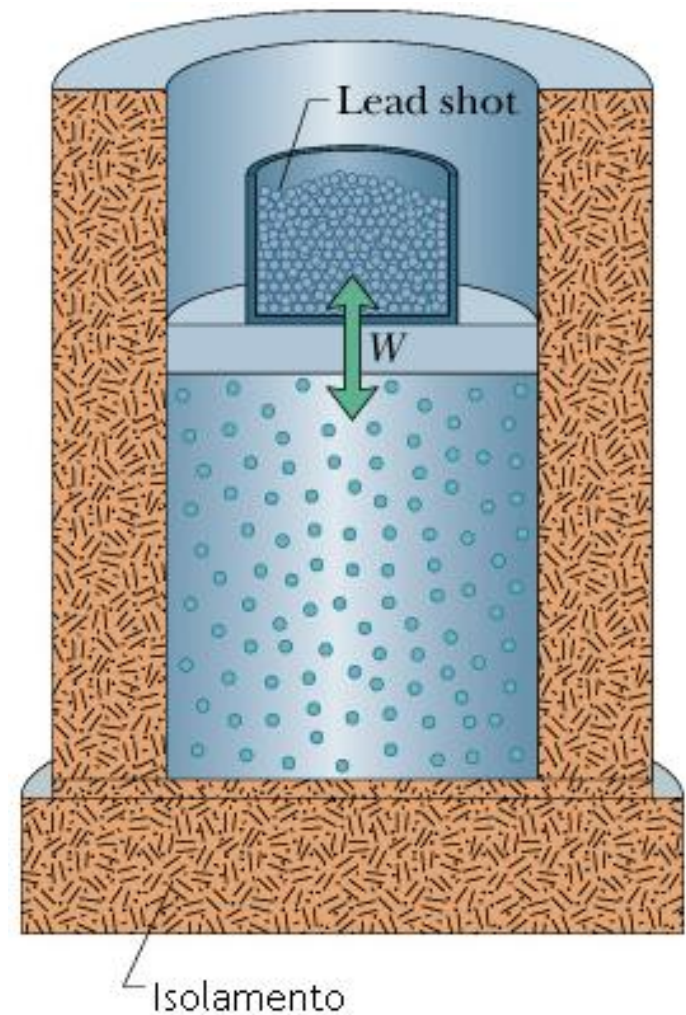
18.11 Alguns Casos Especiais da primeira Lei da Termodinâmica

Veremos quatro processos termodinâmicos diferentes, onde uma certa restrição é imposta para cada um deles. Existem consequências quando se aplica a 2ª Lei da Termodinâmica em cada caso.

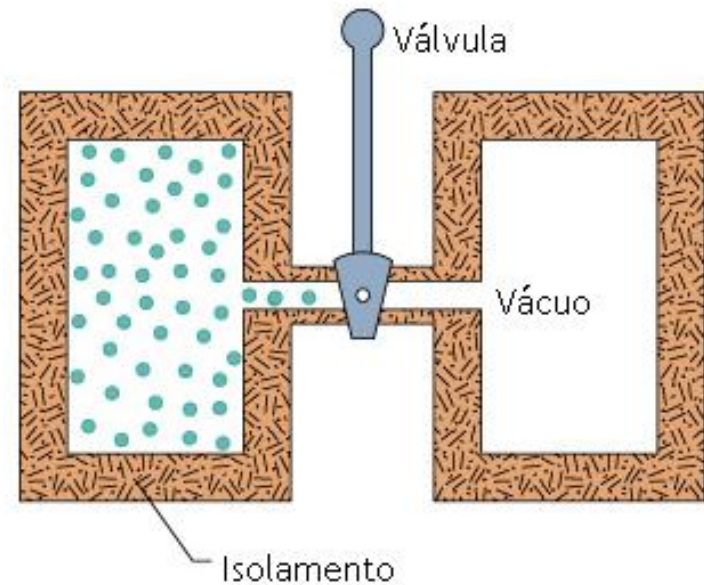
1 - Processo adiabático- Ocorre tão rapidamente ou acontece num sistema bem isolado que *nenhuma transferência de energia sob forma de calor* ocorre entre o sistema e o ambiente: $\Delta E_{\text{INT}} = -W$

2 - Processos a volume constante – Se o volume de um sistema (gás) for mantido constante, o sistema não poderá realizar trabalho. $\Delta E_{\text{INT}} = Q$

3 - Processos cíclicos – após certas trocas de calor e trabalho, o sistema é levado de volta ao seu estado inicial. Neste caso, a energia interna do sistema não varia: $\Delta E_{\text{INT}} = 0$ ou seja, $Q = W$



4 - Expansões livres – processos adiabáticos em que não ocorre transferência de calor entre o sistema e o ambiente e nenhum trabalho é realizado pelo sistema ou sobre o sistema. Assim $Q=W=0$, o que nos leva a $\Delta E_{INT}=0$.



Resumindo:

A Primeira Lei da Termodinâmica: Quatro Casos Especiais

A Lei: $\Delta E_{INT} = Q - W$

Processo

Restrição

Consequência

Adiabático

$$Q=0$$

$$\Delta E_{INT} = -W$$

Volume constante

$$W=0$$

$$\Delta E_{INT} = Q$$

Ciclo fechado

$$\Delta E_{INT} = 0$$

$$Q=W$$

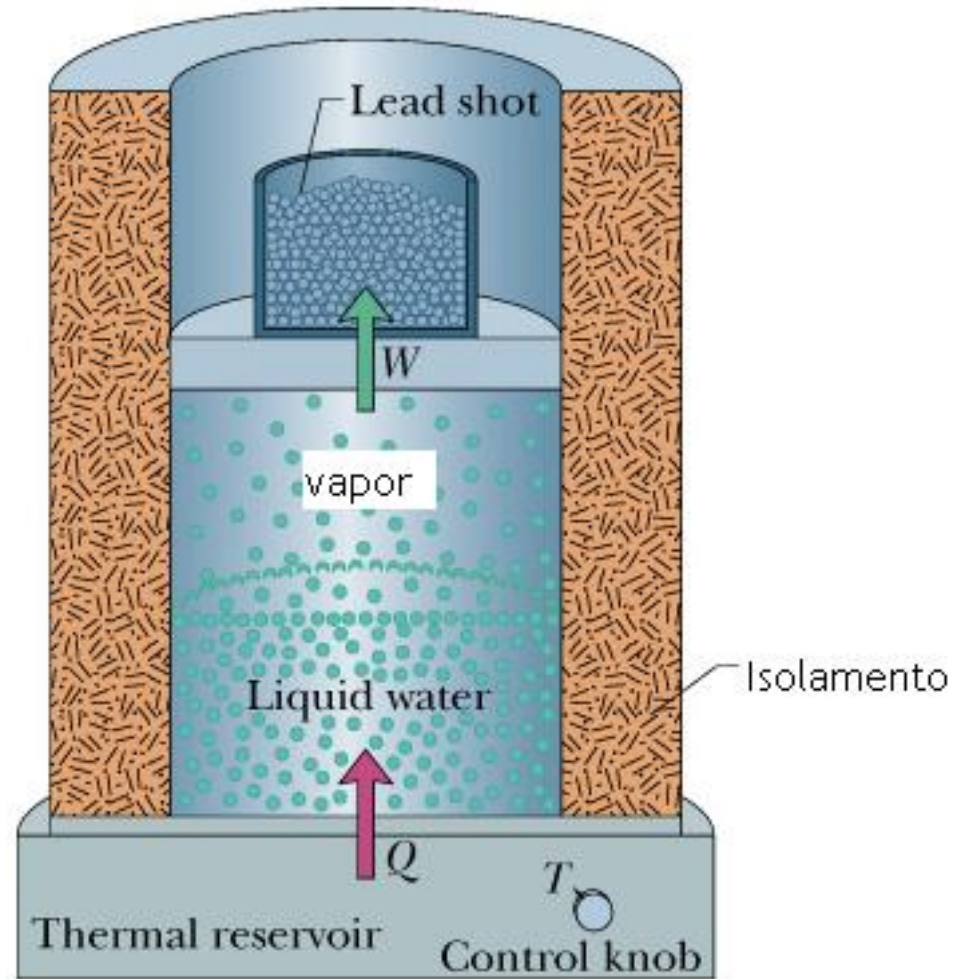
Expansão livre

$$Q=W=0$$

$$\Delta E_{INT} = 0$$

Exemplo 18-5

Suponha que 1,00kg de água a 100°C é convertido em vapor a 100°C numa evaporação na pressão atmosférica normal (que é 1,00 atm ou $1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$), conforme a figura ao lado. O volume da água varia de um estado inicial $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de quando líquida para $1,671 \text{ m}^3$ quando vapor. (a) Que trabalho é realizado pelo sistema durante este processo? (b) Quanta energia é transferida sob a forma de calor durante o processo? (c) Qual é a variação da energia interna do sistema durante o processo?



18.12 Mecanismo de Transferência de Calor

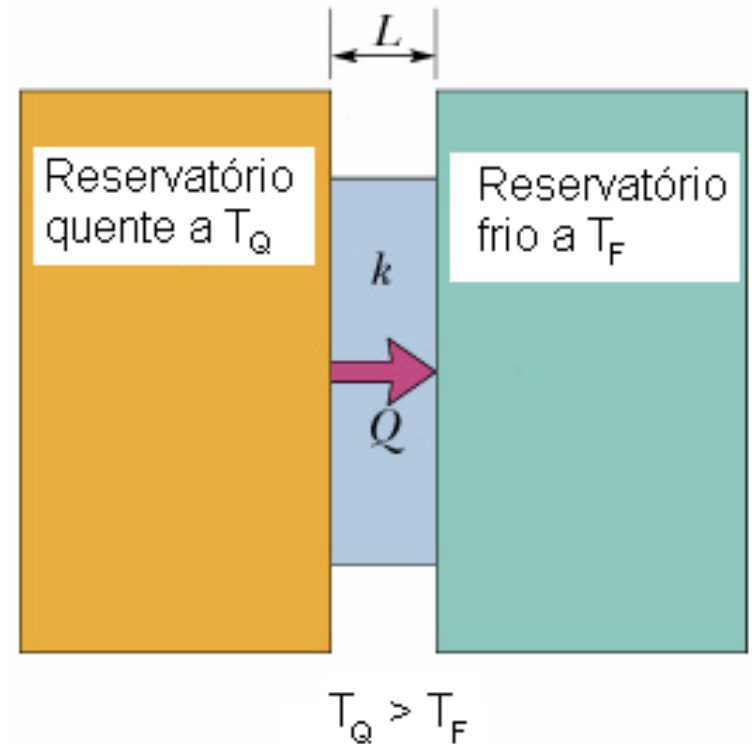
Existem três mecanismos de transferência de calor: **condução, convecção e radiação**.

Condução: Se colocarmos uma das extremidades de uma barra metálica no fogo, a energia será transferida, por **condução térmica** através da barra, chegando até a outra extremidade.

Na figura ao lado, temos uma placa cuja área da face é A e com espessura L , com as faces mantidas nas temperaturas T_Q e T_F por um reservatório quente e frio respectivamente. A energia Q (calor) é transferida da face quente para a face fria em um tempo t . A taxa de condução (a quantidade de energia transferida por unidade de tempo) é dada por:

$$P_{cond} = \frac{Q}{t} = kA \frac{T_Q - T_F}{L}$$

onde k é a **condutividade térmica**, que depende do material da placa.
Unidade W/m.K.



Resistência Térmica a Condução (R)

Materiais com baixa condutividade térmica são utilizados na engenharia para isolar ambientes. O valor de R de uma placa de espessura L é definido como:

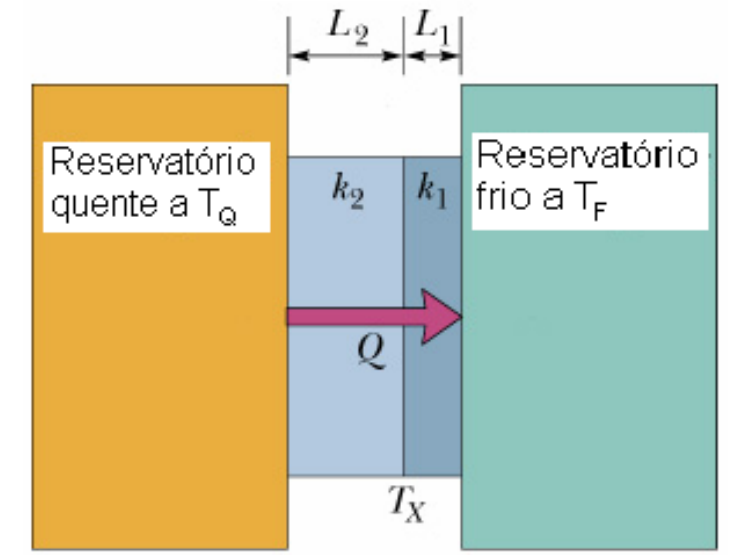
$$R = \frac{L}{k}$$

A unidade de R é (pe².ºF.h/Btu)

Algumas Condutividades Térmicas	
Substância	K(W/mK)
<i>Metais</i>	
Aço inox	14
Chumbo	35
Ferro	67
Bronze	109
Alumínio	235
Cobre	401
Prata	428
<i>Gases</i>	
Ar(seco)	0,026
Hélio	0,15
Hidrogênio	0,18
<i>Materiais de construção</i>	
Espuma de poliuretano	0,024
Lã de rocha	0,043
Fibra de vidro	0,048
Pinho branco	0,11
Vidro de janela	1,0

Condução Através de uma Placa Composta

A figura ao lado mostra uma placa composta, constituída de dois materiais diferentes de espessura L_1 e L_2 e diferentes condutividades térmicas k_1 e k_2 . As temperaturas das placas são T_Q e T_F . Cada face da placa tem área A . Se a condução for um processo em *estado estacionário*, ou seja, as temperaturas em cada ponto da placa e a taxa de transferência de energia não variam com o tempo, temos:



$$P_{cond} = \frac{k_2 A (T_Q - T_X)}{L_2} = \frac{k_1 A (T_X - T_F)}{L_1} \quad *$$

Resolvendo para T_X , teremos

$$T_X = \frac{k_1 L_2 T_F + k_2 L_1 T_Q}{k_1 L_2 + k_2 L_1}$$

Substituindo T_X na equação acima (*), chegamos a:

$$P_{cond} = \frac{A(T_Q - T_F)}{L_1 / k_1 + L_2 / k_2}$$

Estendendo para um número n de placas teremos:

$$P_{cond} = \frac{A(T_Q - T_F)}{\sum (L / k)}$$

Convecção – ocorre nos líquidos e gases. A convecção atmosférica exerce um papel importante na determinação de padrões globais de clima e variações diárias no tempo. Aves e pára-quedistas aproveitam correntes de convecção de ar quente para se manter mais tempo flutuando. Por este processo, grandes transferências de energia ocorrem nos oceanos.

Radiação – terceiro método através do qual um sistema e seu ambiente podem trocar energia sob a forma de calor é através de ondas eletromagnéticas. A energia transferida desta forma é freqüentemente chamada de **radiação térmica**, para distingui-la de outros sinais eletromagnéticos.

A taxa P_{rad} na qual um objeto emite energia por meio de radiação eletromagnética depende da área A da superfície do objeto e da temperatura T desta área. Para T em kelvins, P_{rad} é dada por:

$$P_{\text{rad}} = \sigma \epsilon A T^4$$

Aqui, $\sigma = 5,673 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ é chamada de *constante de Stefan-Boltzmann*. ϵ representa a *emissividade* da superfície do objeto, a qual tem valor entre 0 e 1.

A taxa P_{abs} na qual um objeto absorve energia através de radiação térmica de seu ambiente, com uma temperatura T_{amb} em kelvins, é dada por:

$$P_{\text{abs}} = \sigma \epsilon A T_{\text{amb}}^4$$

um radiador de corpo negro ideal ($\epsilon=1$) absorveria toda energia radiada que ele interceptasse.

Como um objeto pode radiar energia e absorver energia de um ambiente, temos que:

$$P_{\text{res}} = P_{\text{abs}} - P_{\text{rad}} = \sigma \epsilon A (T_{\text{amb}}^4 - T^4)$$

P_{res} é positiva se a energia líquida estiver sendo absorvida por radiação e negativa se ela estiver sendo perdida por radiação.

Exemplo 18-6

A figura ao lado mostra a seção transversal de uma parede feita de pinho de espessura L_a e outra de tijolos $L_d=2L_a$, “sanduichando” duas camadas de materiais desconhecidos com espessuras e condutividades térmicas idênticas. A condutividade térmica do pinho é k_a e a do tijolo é $k_d=5k_a$. A área A da face da parede é desconhecida. A condução térmica através da parede atingiu o regime estacionário; as únicas temperaturas nas interfaces conhecidas são $T_1=25^\circ\text{C}$; $T_2=20^\circ\text{C}$; $T_5=-10^\circ\text{C}$. Qual a temperatura da interface T_4 ?

