

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

GRUPO DE ENSINO DE FÍSICA

TEORIA CINÉTICA E TERMODINÂMICA

Joecir Palandi
Dartanhan Baldez Figueiredo
João Carlos Denardin
Paulo Roberto Magnago

SANTA MARIA - RS
2010

PREFÁCIO

Os professores do Grupo de Ensino de Física da Universidade Federal de Santa Maria (GEF-UFSM) orientam acadêmicos de licenciatura nas disciplinas de Estágio Supervisionado em Ensino de Física e desenvolvem atividades de pesquisa em ensino e de extensão, procurando contribuir para o aperfeiçoamento dos professores do ensino médio. As atividades de extensão envolvem empréstimo de material instrucional para atividades experimentais, apresentação de cursos, oficinas e palestras e elaboração de cadernos didáticos.

De modo geral, a necessidade que os professores do ensino médio têm de educação continuada não fica satisfeita devido à dificuldade de acesso a atividades presenciais como oficinas e cursos de atualização e também devido à pouca oferta de material de apoio, como cadernos didáticos e artigos de divulgação. Além disso, entre esses professores, o livro texto goza de excessiva importância, determinando a seqüência dos conteúdos a serem trabalhados em sala de aula e o próprio método de ensino, que privilegia a solução de exercícios e problemas numéricos, como se a aplicação coerente das expressões matemáticas pudesse levar, por si mesma, à aprendizagem significativa. Por outro lado, os conhecimentos de Física são produzidos por meio de atividades teóricas e experimentais integradas e, por isso, a prática docente baseada apenas no trabalho com o livro texto apresenta a disciplina de modo parcial e incompleto. Esses três fatores representam importantes limitações ao ensino de Física na escola de ensino médio.

O GEF-UFSM defende que uma melhor compreensão dos conteúdos é alcançada quando o professor privilegia a discussão conceitual aprofundada dos princípios e leis fundamentais e de como eles operam no interior dos fenômenos, trabalhando paralelamente a notação matemática, o vocabulário, as representações gráficas, as escalas e as proporções. Essa compreensão não é alcançada pelo ensino centrado no professor, que privilegia a solução de exercícios e problemas numéricos e que conduz atividades experimentais isoladas, apenas para reproduzir fenômenos ou comprovar o valor numérico de uma ou outra constante, e sim através do processo que se estabelece pelo diálogo professor-aluno, construído a partir dos conhecimentos que os alunos já dominam. Nesse sentido, o GEF-UFSM defende uma abordagem ao ensino de Física em que a experimentação acompanhe a seqüência lógica dos conteúdos, com uma estratégia de integração à teoria, motivando o diálogo em sala de aula, apoiando a discussão conceitual e vinculando-a a elementos concretos na observação.

Este caderno foi elaborado para dar ao professor uma visão mais consistente e rigorosa do paradigma da Física, ajudando-o na elaboração de planejamentos em que os conteúdos sejam distribuídos ao longo da carga horária disponível de modo mais condizente com sua importância relativa, com estratégias de ensino mais próximas do modo de fazer ciência. O planejamento das atividades didáticas não deve ser uma tarefa meramente burocrática, uma simples cópia do sumário do livro texto, sem qualquer vínculo com a importância relativa dos conteúdos da disciplina em questão, com a carga horária disponível, com os conhecimentos que seus alunos já dominam e com a realidade do meio em que a escola está inserida. Um planejamento bem executado e constantemente reavaliado pode ser um instrumento útil para que o processo de ensino-aprendizagem se estabeleça e seja efetivo. Este caderno foi elaborado para ser útil também no trabalho direto com os alunos em sala de aula e, para isso, incorpora discussões detalhadas de um grande número de exemplos e propõe exercícios de aplicação.

O GEF-UFSM agradece as críticas e sugestões que possam levar esse caderno mais facilmente aos seus objetivos.

SUMÁRIO

I.	Introdução	1
II.	Lei Zero da Termodinâmica	1
III.	Equação de Estado de Um Gás Ideal	4
IV.	Processos Reversíveis e Irreversíveis	8
V.	Modelos	10
VI.	Modelo Microscópico de um Gás Ideal	11
VII.	Pressão e Temperatura	13
VIII.	Teorema de Equipartição da Energia	16
IX.	Distribuição de Maxwell	17
X.	Forças Intermoleculares	20
XI.	Equação de Estado de Van der Waals	23
XII.	Transições de Fase de Substâncias Simples	28
XIII.	Calor	34
XIV.	Calor Específico	35
XV.	Calor Latente	42
XVI.	Condução	44
XVII.	Convecção	48
XVIII.	Radiação	50
XIX.	Dilatação Térmica de Sólidos	60
XX.	Trabalho de Expansão	66
XXI.	Primeira Lei da Termodinâmica	70
XXII.	Processo Adiabático com um Gás Ideal	76
XXIII.	Trabalho Máximo	79
XXIV.	Ciclo de Carnot	81
XXV.	Escala Kelvin	84
XXVI.	Entropia	85
XXVII.	Segunda Lei da Termodinâmica	90
XXVIII.	Máquinas Térmicas	92
XXIX.	O Ponto de Vista Estatístico	100

I. Introdução

Nos livros de Física de modo geral, a palavra “calor” é usada como sinônimo de energia, um tipo de energia “em trânsito” entre corpos de diferentes temperaturas. A palavra “trabalho”, por sua vez, é usada pelos mesmos livros, ora como sinônimo de energia, ora como sinônimo de processo mecânico de transferência de energia. Nesse caderno, usaremos estas duas palavras para significar processos. Assim, para nós, as palavras “calor” e “trabalho” significam o seguinte:

- Calor é o processo de transferência de energia de um corpo para outro (ou de uma região para outra dentro do mesmo corpo), exclusivamente por que existe uma diferença de temperatura entre eles.

- Trabalho é o processo de transferência de energia de um corpo para outro por meios mecânicos.

Portanto, o que é transferido de um corpo a outro é energia. A energia pode ser transferida de dois modos, ou por meio de dois processos, calor e trabalho. Para diferenciar a quantidade de energia transferida por um ou outro processo, dizemos: quantidade de energia transferida por calor ou quantidade de energia transferida por trabalho.

II. Lei Zero da Termodinâmica

Um sistema está isolado quando limitado por paredes adiabáticas, ou seja, quando não pode trocar energia por calor com a vizinhança. É um fato experimental que qualquer sistema isolado sempre tende a um estado de equilíbrio, isto é, um estado para o qual as variáveis macroscópicas que o caracterizam, como pressão, volume e temperatura, não mudam com o tempo.

Um sistema está num estado de equilíbrio termodinâmico quando está, simultaneamente, em equilíbrio térmico, mecânico e químico. Só tem sentido falar na temperatura do sistema se ela é a mesma em todo o sistema e só tem sentido falar na pressão do sistema se ela é a mesma em todo o sistema. Com isso em mente, podemos dizer que o sistema está em equilíbrio térmico quando sua temperatura não varia com o tempo, em equilíbrio mecânico quando sua pressão não varia com o tempo e em equilíbrio químico quando sua composição não varia com o tempo.

Por outro lado, dizemos que um sistema que pode trocar energia por calor com a vizinhança está limitado por paredes diatérmicas. Dizemos também que o sistema e a vizinhança estão em contato térmico.

Colocando em contato térmico dois sistemas que, isoladamente, estavam em equilíbrio térmico, podemos observar mudanças em suas variáveis macroscópicas até que estas alcancem novos valores que permanecem constantes com o tempo. Dizemos, então, que os dois sistemas estão em equilíbrio térmico um com o outro. O conceito de temperatura está associado ao seguinte fato experimental, conhecido como lei zero da Termodinâmica:

- Dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si.

Assim, dois sistemas em equilíbrio térmico entre si estão à mesma temperatura. Para saber se dois sistemas têm a mesma temperatura não é necessário colocá-los em contato térmico entre si, bastando verificar se ambos estão em equilíbrio térmico com um terceiro corpo, chamado termômetro.

Na prática, podemos construir um termômetro da seguinte maneira:

escolhemos uma substância termométrica, selecionamos uma propriedade dessa substância que dependa da percepção fisiológica de temperatura e definimos a escala termométrica.

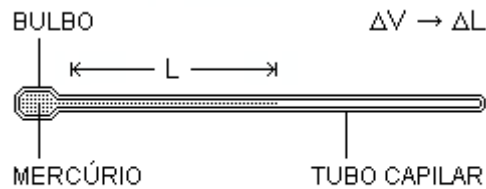


Fig.1

Um tipo de termômetro muito comum é constituído de um bulbo e um tubo capilar de vidro, tendo, no seu interior, mercúrio como substância termométrica (Fig.1). A propriedade selecionada, que depende da percepção fisiológica de temperatura, é o volume. A variação do volume do mercúrio, por efeito da variação de temperatura, aparece como variação do comprimento da coluna de mercúrio no tubo capilar.

Escala Celsius

Construímos a escala Celsius (Fig.2) por dois pontos fixos e uma lei linear. Definimos a temperatura de uma mistura de água líquida e gelo em equilíbrio como sendo zero grau Celsius (0 °C) e a temperatura de uma mistura de água líquida e vapor em equilíbrio como sendo cem graus Celsius (100 °C). Quando dividimos a diferença de temperatura entre os dois pontos fixos em cem partes, estabelecemos a escala como centígrada e ao estabelecermos que as cem partes sejam todas iguais, estabelecemos uma lei linear.

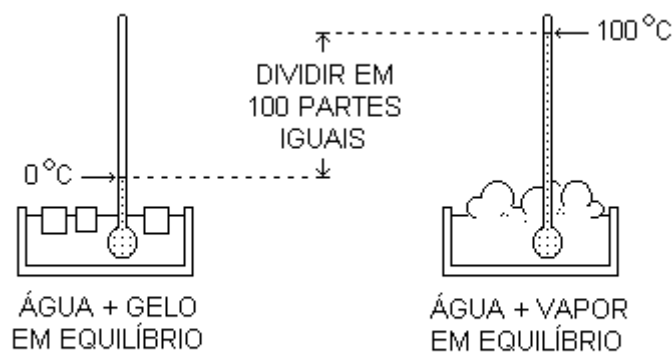


Fig.2

As leis físicas são expressas por equações matemáticas mais simples se a temperatura é dada na escala termodinâmica (também chamada escala absoluta ou escala Kelvin):

$$T [K] = 273,15 + t [^{\circ}C]$$

A tabela abaixo mostra as unidades SI de temperatura. Na tabela, podemos observar que a palavra “grau” só é usada no nome da unidade de temperatura Celsius.

Temperatura	Nome	Símbolo
Celsius	grau Celsius	°C
Termodinâmica	kelvin	K

Neste caderno, indicamos por t (minúsculo) a variável genérica para temperatura e indicamos por T (maiúsculo) a variável específica para a temperatura termodinâmica.

Os valores atribuídos à temperatura de um sistema qualquer dependem dos termômetros usados, mesmo que todos eles concordem nos pontos fixos que definem as respectivas escalas. Temos, portanto, a necessidade de escolher um termômetro padrão, pelo menos para uso científico. O termômetro escolhido como padrão é o termômetro de gás a volume constante.

Termômetro de Gás a Volume Constante

Num termômetro de gás a volume constante, uma amostra de gás enche um bulbo e um capilar ligado a um manômetro de tubo aberto com mercúrio (Fig.3). O bulbo é colocado em contato térmico com o sistema de teste, cuja temperatura queremos determinar. Um tubo flexível permite levantar ou abaixar um reservatório com mercúrio, fazendo com que a superfície do mercúrio no ramo esquerdo do manômetro coincida sempre com o zero da escala. Assim, podemos manter constante o volume da amostra de gás, apesar do aumento ou diminuição da sua temperatura.

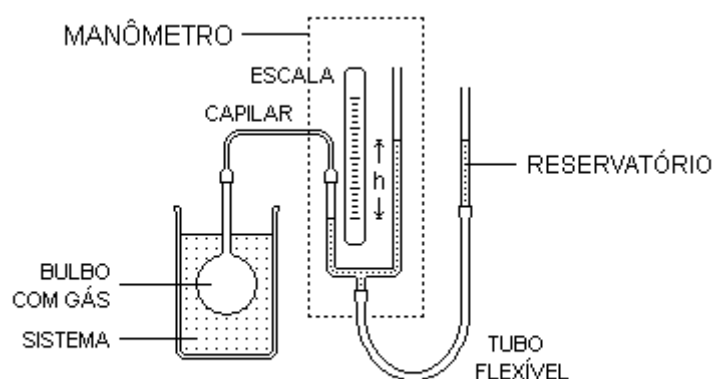


Fig.3

Neste termômetro, a propriedade termométrica é a pressão da amostra de gás. Medimos h , o desnível do mercúrio no manômetro, e conhecendo P_A , a pressão atmosférica, g , o módulo da aceleração da gravidade, e ρ , a densidade do mercúrio, podemos determinar P , a pressão da amostra de gás no bulbo, pela expressão:

$$P = P_A + \rho gh$$

Definimos a temperatura da amostra de gás no bulbo e, portanto, do sistema de teste, em função de um ponto fixo, o ponto triplo da água, por:

$$T(P) = 273,16 \left(\frac{P}{P_G} \right)_V \text{ K}$$

em que P_G é a pressão da amostra de gás no bulbo quando em contato térmico com água no ponto triplo e K é o símbolo da unidade de temperatura kelvin.

O ponto triplo representa o estado em que coexistem, em equilíbrio, as três fases da água: a fase líquida, a fase sólida e a fase de vapor. A pressão e a temperatura desse estado são, respectivamente, 4,58 mm-Hg e 0,01 °C.

Na prática, medimos P_G e P para amostras de gás com números de partículas cada vez menores (ou seja, para $P_G \rightarrow 0$) e tomamos a temperatura da amostra de gás no bulbo e, portanto, do sistema de teste, como sendo o resultado desse processo de limite:

$$T = 273,16 \lim_{P_G \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_G} \right)_V \text{ K}$$

Como os gases reais se comportam como gases ideais no limite de baixas pressões, esta escala é chamada escala termométrica de gás ideal. Portanto, o termômetro usado como padrão é o termômetro de gás a volume constante com a escala termométrica de gás ideal.

A escala de temperatura assim definida é independente de qualquer propriedade de qualquer gás em particular, mas depende das propriedades dos gases ideais. A escala termométrica Kelvin é independente de qualquer propriedade de qualquer substância particular. Por isso, é uma escala absoluta. A escala Kelvin e a escala de gás ideal são idênticas no intervalo de temperatura em que o termômetro de gás pode ser usado.

Exercício 1

Na parede de uma sala há um termômetro indicando 25°C. Discuta qual pode ser a temperatura dos outros objetos da sala.

Exercício 2

Discuta a possibilidade de dois corpos estarem em equilíbrio térmico sem que estejam em contato um com o outro.

III. Equação de Estado de Um Gás Ideal

Do ponto de vista da Termodinâmica, cada estado de equilíbrio de uma dada amostra de gás ideal fica definido pelas propriedades macroscópicas pressão (P), volume (V), temperatura Kelvin (T) e número de mols (n). A pressão está relacionada ao valor médio da quantidade de movimento transferida das partículas da amostra de gás às paredes do recipiente nas colisões. A temperatura está relacionada à energia cinética média dessas partículas. O número de mols está relacionado ao número de partículas que constituem a amostra de gás. A relação matemática entre estas

propriedades é chamada equação de estado. Gás ideal é aquele para o qual vale, para quaisquer valores de P e T, a equação de estado de Clapeyron:

$$PV = nRT$$

em que R é a constante universal dos gases:

$$R = 8,31 \text{ J / mol K} = 0,08 \text{ atm } \ell / \text{mol K} = 1,98 \text{ cal / mol K}$$

Exemplo

Uma amostra de gás ideal tem um volume de 400 cm^3 a 15°C . Calcule a temperatura para a qual essa amostra de gás passa a ter um volume de 500 cm^3 , se a pressão permanece constante.

Para os estados inicial e final temos:

$$PV_1 = nRT_1$$

e

$$PV_2 = nRT_2$$

de modo que, dividindo uma pela outra e isolando T_2 obtemos:

$$T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1}$$

e daí:

$$T_2 = \frac{(500 \text{ cm}^3)(288 \text{ K})}{400 \text{ cm}^3} = 360 \text{ K}$$

ou

$$t_2 = 87^\circ\text{C}$$

A transformação mais geral que uma amostra de gás ideal pode experimentar, sem variação na quantidade de substância, ou seja, com o número de mols constante, é aquela em que passa de um estado caracterizado por (P_1, V_1, T_1) para o estado caracterizado por (P_2, V_2, T_2) . Então, a equação de estado de Clapeyron permite escrever:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

A partir dessa expressão, podemos enunciar as leis dos gases.

Lei de Charles

Podemos enunciar a lei de Charles da seguinte forma:

- Numa transformação a volume constante, a pressão de uma dada amostra de gás varia linearmente com a sua temperatura absoluta.

Matematicamente:

$$P = kT \quad (k \text{ constante})$$

Desta forma, se uma amostra de gás passa do estado 1 para o estado 2 por um processo a volume constante, temos:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

A transformação a volume constante é chamada isovolumétrica, isométrica ou isocórica. Esses nomes também se aplicam à curva que representa essa transformação no plano PV (Fig.4).

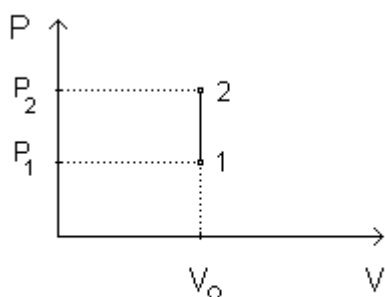


Fig.4

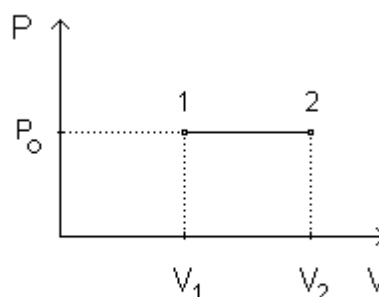


Fig.5

Lei de Gay-Lussac

Podemos enunciar a lei de Gay-Lussac da seguinte forma:

- Numa transformação a pressão constante, o volume de uma dada amostra de gás varia linearmente com a sua temperatura absoluta.

Matematicamente:

$$V = kT \quad (k \text{ constante})$$

Desta forma, se uma amostra de gás passa do estado 1 para o estado 2 por um processo a pressão constante, temos:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

A transformação a pressão constante é chamada isobárica. A curva que representa essa transformação no plano PV é chamada isóbara (Fig.5).

Lei de Boyle-Mariotte

Podemos enunciar a lei de Boyle-Mariotte da seguinte maneira:

- Numa transformação a temperatura constante, a pressão de uma dada amostra de gás varia com o inverso do seu volume.

Matematicamente:

$$PV = k \quad (k \text{ constante})$$

Desta forma, se uma amostra de gás passa do estado 1 para o estado 2 por um processo a temperatura constante, temos:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

A transformação a temperatura constante é chamada isotérmica. A curva que representa essa transformação no plano PV é chamada isoterma (Fig.6).

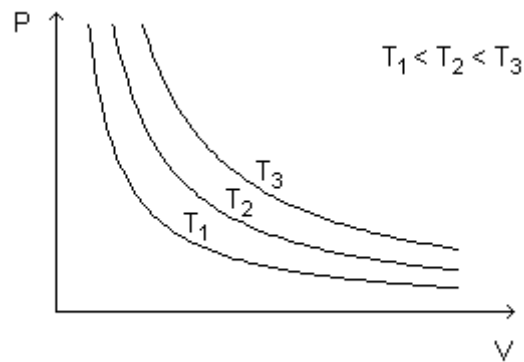


Fig.6

Exercício 1

Uma bolha de ar de 20 cm^3 está num lago a 40m de profundidade e a 4°C . Supondo que a temperatura da bolha seja sempre igual a da água na sua vizinhança, obtenha o seu volume imediatamente antes de atingir a superfície, que está a 20°C .

Exercício 2

No início de uma viagem, os pneus dianteiros de um automóvel foram calibrados com uma pressão de 28 libras por polegada ao quadrado a temperatura ambiente de 20°C . Depois da viagem, a temperatura dos pneus era de 30°C . Calcule a nova pressão dos pneus.

Exercício 3

Um cilindro contém uma amostra de oxigênio a 20°C e 15 atm num volume de 100 litros. Com um êmbolo, o volume da amostra do gás é reduzido para 80 litros, aumentando sua temperatura para 25°C . Supondo que a amostra de oxigênio se comporte como gás ideal, calcule sua pressão final.

Exercício 4

Considere uma dada amostra de um gás ideal. (a) Represente os processos isobárico, isocórico e isotérmico nos diagramas PV, PT e VT. (b) Discuta como as curvas dependem da quantidade de gás da amostra.

Exercício 5

O recipiente A contém uma amostra de gás ideal com temperatura de 300 K e pressão de $5,0 \times 10^5$ Pa. O recipiente B contém uma amostra do mesmo gás com temperatura de 400 K e pressão de $1,0 \times 10^5$ Pa. O volume do recipiente B é quatro vezes maior do que o volume do recipiente A. Calcule a pressão de equilíbrio quando os recipientes são ligados por um tubo estreito e suas temperaturas são mantidas fixas.

IV. Processos Reversíveis e Irreversíveis

Consideremos um sistema qualquer que experimenta um processo espontâneo que o leva de um estado de equilíbrio a outro estado de equilíbrio. Como o processo é espontâneo, os estados intermediários não são, genericamente falando, estados de equilíbrio.

Se o processo é efetuado muito lentamente, desenvolvendo-se em etapas infinitesimais, o sistema tem tempo suficiente para atingir um estado de equilíbrio antes que uma nova perturbação aconteça. Nesse caso, dizemos que o processo é quase-estático. Nesse tipo de processo, o sistema se encontra, em qualquer instante de tempo, ou num estado de equilíbrio ou num estado muito próximo de um estado de equilíbrio. Assim, podemos considerar, com aproximação muito boa, que um processo quase-estático é constituído por uma sucessão de estados de equilíbrio.

Se, além de ser quase-estático, o processo pode ser invertido por uma variação infinitesimal em qualquer propriedade do sistema, ele também é reversível. Em outras palavras, um processo é reversível se pode ser invertido, com o sistema passando pelos mesmos estados intermediários de equilíbrio na ordem inversa.

A importância dos processos reversíveis reside nos seguintes fatos. A energia cedida pelo sistema à vizinhança, por trabalho, numa expansão adiabática, é máxima quando o processo é reversível. E inversamente, a energia recebida pelo sistema, por trabalho, da vizinhança, numa compressão adiabática, é mínima quando o processo é reversível.

Para discutir concretamente os processos reversíveis e irreversíveis, vamos considerar, como exemplo, uma amostra de gás confinada em um cilindro com um pistão que pode se mover sem atrito. Além disso, vamos considerar que tanto o cilindro quanto o pistão estão termicamente isolados.

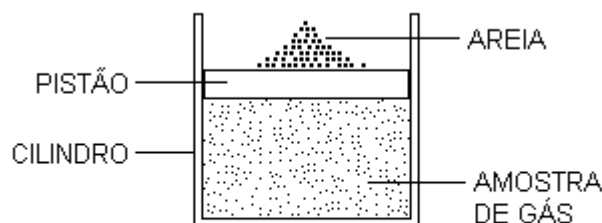


Fig.7

Podemos comprimir essa amostra de gás através de um processo quase-estático colocando grãos de areia sobre o pistão, um a um, lentamente. O processo resultante é reversível porque pode ser invertido se retirarmos os grãos de areia um a um, lentamente, na ordem inversa de sua colocação (Fig.7).

Se existe atrito entre o pistão e o cilindro, o pistão só pode ser colocado em movimento se adicionarmos certo número mínimo de grãos de areia de uma só vez porque, por assim dizer, o atrito prende o pistão ao cilindro. Nesse caso, o processo de compressão não pode ser quase-estático nem reversível.

O processo de transferência de energia por calor, de um corpo com certa temperatura para outro corpo com temperatura menor, é irreversível porque ocorre espontaneamente em um único sentido, do corpo com temperatura maior para o corpo com temperatura menor.

Também é irreversível qualquer processo que converta energia mecânica em energia interna. Por exemplo, quando dois objetos em contato mútuo se movem um em relação ao outro, o atrito faz com que a energia mecânica se transforme em energia interna. Sabemos que essa transformação ocorre porque as temperaturas dos corpos aumentam. O processo inverso, isto é, a transformação do excesso de energia interna em energia mecânica, não pode ocorrer sem que a vizinhança dos corpos seja perturbada. Dessa forma, embora os corpos possam voltar à sua condição inicial, o processo é irreversível porque a vizinhança vai ficar num estado diferente do seu estado original.

Variáveis Independentes

Por uma questão de simplicidade, na maior parte das discussões e aplicações que vamos desenvolver nesse caderno, tomaremos, por sistema, uma amostra de gás ideal com número de mols constante. Já vimos que, do ponto de vista geral da Termodinâmica, os estados de equilíbrio de uma amostra de gás ideal ficam definidos pelas quatro propriedades P , V , T e n . Contudo, sendo n constante, dessas quatro propriedades, três podem ser consideradas variáveis: P , V e T . Por outro lado, podemos calcular qualquer uma dessas três variáveis em função das outras duas usando, para isso, a equação de estado. Desta forma, apenas duas são, realmente, independentes: P e V , P e T ou V e T . Conforme a situação, podemos escolher qualquer um desses pares para representar os estados de equilíbrio do sistema. Nesse caderno, vamos privilegiar as variáveis P e V . Por isso, os estados de equilíbrio termodinâmico são representados por pontos no plano PV . As transformações reversíveis, nas quais o sistema passa por uma sucessão de estados de equilíbrio, são representadas por curvas no plano PV . As figuras 4, 5 e 6 da seção anterior, por exemplo, representam processos reversíveis.

Exercício 1

Discuta se o fenômeno em que uma pedra rola ladeira abaixo é reversível ou irreversível.

Exercício 2

Discuta um exemplo de transformação isobárica reversível.

Exercício 3

Os corpos A e B , com temperaturas diferentes, são colocados em contato e trocam energia por calor. Quando suas temperaturas se igualam e termina a troca de energia por calor, eles são separados. Discuta se o processo global é reversível ou irreversível.

V. Modelos

A ciência constrói representações do mundo. Os elementos básicos dessas representações são os modelos. Um modelo é uma imagem mental simplificada e idealizada, que simula, com maior ou menor precisão, o comportamento de um sistema. O modelo incorpora apenas as características consideradas importantes para a descrição do sistema, selecionadas intuitivamente ou por conveniência matemática. De modo geral, o propósito de um modelo é simplificar certa realidade para que ela possa ser analisada. A construção de um modelo se dá no contexto de uma teoria, quando fatos estabelecidos pela observação e hipóteses sobre a estrutura do sistema e sobre o comportamento dos seus constituintes básicos são correlacionados por leis e princípios.

Como exemplo, vamos considerar o modelo de Bohr para o átomo, construído com as seguintes hipóteses:

- Num referencial em que o núcleo do átomo está em repouso, os elétrons giram ao redor dele em órbitas circulares de acordo com as leis de Newton.
- Os elétrons podem ocupar apenas certas órbitas especiais ao redor do núcleo, chamadas órbitas estacionárias.
- Um elétron pode passar de uma órbita estacionária para outra se o átomo emite ou absorve radiação eletromagnética.

É importante compreender que o modelo de Bohr para o átomo não é o desenho de uma bolinha com circunferências concêntricas para representar o núcleo e as órbitas dos elétrons, como se encontra nos livros didáticos. Nem uma bola de isopor com argolas de arame ao seu redor, que o professor manuseia para explicar o conteúdo aos alunos. O modelo de Bohr para o átomo é simplesmente a idéia de que existe um núcleo cercado por elétrons que se movem segundo as leis de Newton. Para o modelo não faz diferença se essas partículas têm existência real ou se não passam de idéias desenvolvidas para tentar entender o comportamento dos átomos reais em certas situações e fazer previsões sobre o que pode ser observado em outras situações.

Como os modelos são construídos para dar sentido ao mundo, é necessário que sejam validados. Em outras palavras, através da verificação experimental das suas previsões, as hipóteses, aproximações e limites de aplicabilidade do modelo são testados. Se o modelo tem apenas um sucesso parcial na predição do comportamento do sistema, as hipóteses iniciais devem ser modificadas. Pode acontecer também que um modelo seja completamente abandonado com base em novas descobertas.

O modelo atômico de Bohr permite compreender alguns aspectos da estrutura dos átomos, em particular, dos átomos mais simples, mas falha redondamente na explicação de muitos outros aspectos. De qualquer modo, mesmo tendo sido substituído por um modelo mais elaborado, ele ainda é útil para uma primeira abordagem dos fenômenos atômicos.

Um modelo pode ser também uma representação matemática de um conceito. Assim, o modelo associado ao conceito de força é construído a partir das seguintes proposições:

- Toda força é representada por um vetor.
- As forças que agem sobre uma determinada partícula, causadas por um número qualquer de outras partículas, são independentes umas das outras, isto é, o efeito de cada uma delas é independente dos efeitos das demais.
- O efeito de um número qualquer de forças sobre uma partícula é idêntico ao

efeito de uma única força, chamada força resultante, representada pelo vetor que resulta da soma dos vetores que representam aquelas forças.

As duas últimas proposições, tomadas em conjunto, constituem o que chamamos princípio de superposição. Estritamente falando, podemos dizer que as forças devem ser representadas matematicamente por vetores devido ao princípio de superposição.

A qualidade de um modelo depende de certos fatores como, por exemplo, do número de hipóteses e proposições iniciais necessárias para construí-lo. Um bom modelo é aquele em que esse número é mínimo. Além disso, como todo modelo é construído a partir de certo conjunto de observações, um bom modelo é aquele que explica o maior número possível de características dessas observações. Finalmente, um bom modelo deve ser capaz de predição. Em outras palavras, deve ser capaz de explicar outras observações além daquelas que serviram de base para sua construção.

VI. Modelo Microscópico de um Gás Ideal

Amostras gasosas não têm formas permanentes nem volumes definidos porque tendem a preencher completamente os recipientes onde são colocadas. Amostras gasosas têm alta compressibilidade e nas mesmas condições exercem aproximadamente a mesma pressão. A Teoria Cinética explica de modo satisfatório essas e outras propriedades das amostras de gases a partir de um modelo microscópico em que uma amostra de gás é descrita como composta de um grande número de partículas em contínuo movimento, colidindo umas com as outras e com as paredes do recipiente.

Como o volume ocupado pelas partículas é muito menor do que o volume do recipiente, as forças exercidas pelas partículas umas sobre as outras são muito pouco efetivas. Isso explica a alta compressibilidade das amostras de gás e a tendência que as partículas têm de ocupar todo o volume disponível. A pressão de uma amostra de gás é compreendida em termos da taxa de transferência da quantidade de movimento das partículas para as paredes do recipiente por causa das colisões e a temperatura é compreendida em termos da energia cinética média das partículas.

A Teoria Cinética é uma teoria microscópica em que as leis da mecânica newtoniana são consideradas verdadeiras em escala molecular. Mas como uma amostra de gás é descrita como composta de um número extremamente grande de partículas, não podemos pretender especificar as posições e as velocidades de cada uma dessas partículas e tentar aplicar as leis de Newton para calcular os valores individuais das grandezas físicas de interesse. Ao invés disso, usamos procedimentos estatísticos para calcular valores médios. De qualquer forma, o que medimos experimentalmente são valores médios e os resultados da teoria concordam muito bem com os dados experimentais.

Genericamente falando, as amostras gasosas são formadas por moléculas, exceto no caso de amostras de gases nobres, que são formadas por átomos. Por simplicidade, nesse caderno não faremos essa distinção e usaremos a palavra “molécula” para as unidades fundamentais de qualquer amostra de gás.

Como já dissemos acima, um modelo é uma imagem mental simplificada e idealizada, que simula, com maior ou menor precisão, o comportamento de um sistema. O modelo da Teoria Cinética para uma amostra de gás ideal se baseia nas seguintes hipóteses.

- Uma amostra de gás é constituída por um número muito grande de moléculas em movimento desordenado.
- As forças intermoleculares são desprezíveis, isto é, as moléculas interagem apenas nas colisões mútuas e com as paredes do recipiente e o seu movimento, entre colisões sucessivas, é retilíneo e uniforme.
- As colisões são elásticas e de duração desprezível.
- As dimensões das moléculas são muito menores do que a distância média entre elas e o seu volume próprio pode ser desprezado frente ao volume do recipiente.
- O movimento das moléculas que constituem a amostra de gás acontece segundo as leis de Newton.

A característica mais importante desse modelo da Teoria Cinética é que as moléculas, na maior parte do tempo, não exercem forças umas sobre as outras, exceto quando colidem. Para justificar essa característica devemos considerar o seguinte. Segundo a lei das pressões parciais de Dalton, a pressão total de uma mistura de amostras de gases é a soma das pressões que cada amostra de gás exerceria se as demais não estivessem presentes. Isto significa que são desprezíveis as forças entre as moléculas de uma amostra de gás e as moléculas das outras amostras de gás da mistura. Agora, pensando em uma amostra de gás como uma mistura de duas amostras de gases idênticos, podemos concluir que são desprezíveis as forças entre suas próprias moléculas. Assim, todas as propriedades macroscópicas óbvias de uma amostra de gás são conseqüências primárias do movimento das suas moléculas e é por isso que se fala em Teoria Cinética dos gases.

As conseqüências mais importantes desse modelo cinético são as relações:

$$PV = \frac{2}{3}N \left(\frac{1}{2} m v_{qm}^2 \right)$$

e

$$\frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Nessas expressões, v_{qm} representa a velocidade quadrática média, que definimos como a raiz quadrada do valor médio dos quadrados dos módulos das velocidades:

$$v_{qm} = \sqrt{[v^2]_m}$$

Além disso, N representa o número de moléculas da amostra do gás em questão e k_B representa a constante de Boltzmann:

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

O fator entre parênteses representa a energia cinética média das moléculas da amostra de gás em questão.

A primeira expressão relaciona a pressão da amostra de gás à energia cinética média de translação das suas moléculas e a segunda, relaciona a temperatura absoluta (Kelvin) a essa mesma energia cinética média. Se a pressão de uma amostra de gás aumenta, a energia cinética média de suas moléculas aumenta e, também, a sua temperatura.

Através desse modelo, podemos explicar, com boa precisão, as leis dos gases reais e fazer previsões sobre seu comportamento, desde que em situações não muito diferentes das usuais. Não podemos, com esse modelo, descrever o comportamento de uma amostra de gás real em altas pressões ou baixas temperaturas.

VII. Pressão e Temperatura

A Teoria Cinética permite relacionar a pressão de uma amostra de gás com as variáveis microscópicas do movimento das suas moléculas considerando que a pressão exercida pela amostra de gás sobre as paredes do recipiente que a contém é devida aos choques de suas moléculas contra estas paredes. Como a pressão é a mesma em todas as paredes do recipiente, basta considerar a pressão em uma única delas. Assim, vamos considerar uma molécula de massa m que se move em um recipiente cúbico (Fig.8).

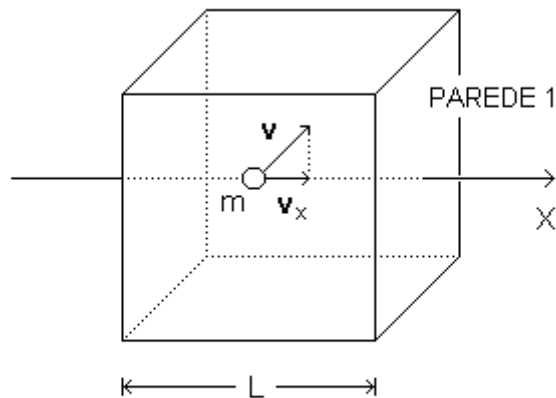


Fig.8

Para a distância d percorrida no intervalo de tempo Δt e para n_c , o número de colisões dessa molécula contra a parede em questão (parede 1) durante o mesmo intervalo de tempo Δt , podemos escrever:

$$d = v_x \Delta t$$

e

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

em que v_x representa o módulo da componente da velocidade ao longo do eixo X e L , o comprimento da aresta do cubo. Se Δt_1 é o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas, temos, para o módulo da força que a parede exerce sobre a molécula em uma colisão:

$$F_1 = ma = m \left(\frac{(-v_x) - (v_x)}{\Delta t_1} \right) = -\frac{2mv_x}{\Delta t_1}$$

e

$$\Delta t_1 = \frac{\Delta t}{n_c} = \frac{2L}{v_x}$$

Pela terceira lei de Newton, o módulo da força que a molécula exerce na parede em uma colisão é $F = -F_1$. Usando as duas expressões acima, obtemos:

$$F = \frac{mv_x^2}{L}$$

e para o módulo da força total sobre a parede devido a todas as N moléculas:

$$F_T = \frac{m}{L} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2) = \left(\frac{mN}{L} \right) [v_x^2]_m$$

Nessa expressão, $[v_x^2]_m$ é o valor médio de v_x^2 calculado sobre todas as moléculas da amostra do gás. Por outro lado, a pressão que a amostra do gás exerce sobre a parede considerada é $P = F_T / A$, em que $A = L^2$ é a área da parede. Com isso, e levando em conta que $V = L^3$ é o volume do recipiente, obtemos:

$$P = \left(\frac{mN}{V} \right) [v_x^2]_m$$

Agora, podemos escrever, para o quadrado do módulo da velocidade de cada partícula:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

e como existe, no recipiente, um número muito grande de moléculas que se movem de maneira completamente aleatória, devemos ter:

$$[v_x^2]_m = [v_y^2]_m = [v_z^2]_m$$

e

$$v_{qm}^2 = [v^2]_m = 3[v_x^2]_m$$

Assim, a expressão para a pressão fica:

$$P = \left(\frac{2N}{3V} \right) \left(\frac{1}{2} m v_{qm}^2 \right)$$

Esta expressão relaciona a pressão da amostra do gás ideal com a energia cinética média de translação das suas moléculas.

Este resultado continua verdadeiro mesmo se levarmos em conta as colisões entre moléculas. Nas colisões elásticas entre partículas idênticas, existe a troca das velocidades. Assim, se uma molécula é desviada de sua trajetória antes de colidir com a parede, outra toma o seu lugar.

O resultado também é independente da forma do recipiente. Dado um recipiente qualquer, podemos imaginar, no seu interior, uma região cúbica e, para esta, vale a demonstração dada acima. Como a pressão é a mesma em todo o recipiente se a amostra do gás está em equilíbrio, a pressão calculada para uma

parede da região cúbica é igual à pressão nas paredes do recipiente, qualquer que seja a sua forma.

Por outro lado, se N_A é o número de Avogadro, temos que $N = nN_A$ e se k_B é a constante de Boltzmann, temos que $k_B = R / N_A$. Então, podemos escrever a expressão acima como:

$$PV = nR \left(\frac{2}{3k_B} \right) \left(\frac{1}{2} m v_{qm}^2 \right)$$

Para que esta expressão, dada pela Teoria Cinética, esteja conforme a equação de Clapeyron, $PV = nRT$, deve ser verdade que:

$$\frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Isto significa que a energia cinética média das moléculas de uma amostra de gás ideal é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta.

Conforme a lei zero da Termodinâmica, a temperatura deve estar relacionada a uma das grandezas físicas que caracterizam o estado de um corpo, grandeza essa que deve ter o mesmo valor para dois corpos quaisquer em equilíbrio térmico. Pelo que mostramos acima, a grandeza física em questão deve ser a energia cinética média do movimento de translação das partículas (átomos ou moléculas) do corpo. Se os valores médios desta energia cinética são iguais para as partículas de dois corpos, não existe, em termos médios, qualquer fluxo de energia entre eles.

Para termos uma idéia do módulo da velocidade das moléculas de uma amostra gasosa, vamos calcular a velocidade quadrática média. Para uma amostra de gás ideal com massa M e densidade ρ :

$$v_{qm}^2 = \frac{3PV}{mN} = \frac{3PV}{M} = \frac{3P}{\rho}$$

Para o hidrogênio a 1 atm e 0 °C, por exemplo, $\rho = 8,99 \times 10^{-2} \text{ kg / m}^3$. Como:

$$P_A = 1,01 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

temos:

$$v_{qm}^2 = \frac{3(1,01 \times 10^5 \text{ N/m}^2)}{8,99 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3} = 3,37 \times 10^6 \text{ m}^2 / \text{s}^2$$

e

$$v_{qm} = 1,84 \times 10^3 \text{ m/s}$$

A velocidade do som em um gás é da mesma ordem de grandeza da velocidade quadrática média das moléculas desse gás porque a velocidade do som é a velocidade de propagação das perturbações de densidade no interior do gás e, microscopicamente, o movimento das moléculas constitui o mecanismo de transporte destas perturbações. No hidrogênio a 1 atm e 0 °C, a velocidade do som é 1 286 m/s.

Exercício 1

Calcule a velocidade quadrática média dos átomos de uma amostra de hélio mantida à temperatura de 1000 K. A massa atômica do hélio é 4,0 g / mol.

Exercício 2

Uma amostra de hélio e uma amostra de argônio têm a mesma temperatura. Discuta em qual delas as moléculas do gás têm velocidade média quadrática maior.

VIII. Teorema de Equipartição da Energia

Energia interna de um dado sistema é a soma das energias cinéticas e das energias potenciais de todas as moléculas que o constituem. No caso de uma amostra de gás ideal, a energia interna é a soma das energias cinéticas de todas as moléculas.

No modelo cinético de um gás ideal, cada molécula possui apenas movimento de translação. Como este movimento pode ser decomposto em três movimentos ortogonais, dizemos que cada molécula tem três graus de liberdade de translação. Por outro lado, da expressão:

$$\frac{1}{2} m v_{qm}^2 = 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

podemos ver que, para cada grau de liberdade de translação, cada molécula tem uma quantidade de energia igual a $\frac{1}{2} k_B T$. Assim, podemos escrever, para a energia interna de uma amostra de gás ideal:

$$U = N \left(\frac{1}{2} m v_{qm}^2 \right) = 3N \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

Para melhor descrever os gases reais, principalmente quanto aos seus calores específicos, temos que levar em conta outros graus de liberdade como, por exemplo, os graus de liberdade de rotação (para moléculas não esféricas) e de vibração (para moléculas não rígidas). Se o resultado acima for estendido a estes outros graus de liberdade, podemos enunciar o teorema de equipartição da energia:

- A cada grau de liberdade de cada molécula, qualquer que seja a natureza do movimento correspondente, está associada uma quantidade de energia igual a $\frac{1}{2} k_B T$.

Exercício 1

Discuta o número de graus de liberdade de cada molécula de uma amostra gasosa de oxigênio.

Exercício 2

Discuta por que podemos desprezar as variações da energia potencial gravitacional das moléculas de uma amostra de gás.

IX. Distribuição de Maxwell

As conseqüências mais importantes do modelo cinético são as relações:

$$PV = \frac{2}{3}N \left(\frac{1}{2} m v_{qm}^2 \right)$$

e

$$\frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

em que N representa o número de moléculas da amostra gasosa e v_{qm}^2 representa o valor médio dos quadrados dos módulos das velocidades. Podemos interpretar a primeira expressão, em particular, do seguinte modo. A pressão da amostra do gás é igual à pressão associada à transferência de quantidade de movimento às paredes do recipiente pelas moléculas, nas colisões, se todas elas tivessem velocidades de módulos iguais à velocidade quadrática média, v_{qm} , com direções e sentidos aleatoriamente distribuídos. Contudo, sabemos que as velocidades das moléculas não têm, todas elas, módulos iguais. Se, num dado instante, a amostra do gás está num estado em que todas as suas moléculas têm velocidades de módulos iguais, devido às colisões das moléculas umas com as outras, que provocam mudanças nas velocidades, no instante seguinte a amostra do gás estaria num outro estado. Assim, o primeiro estado da amostra do gás não poderia ser um estado de equilíbrio.

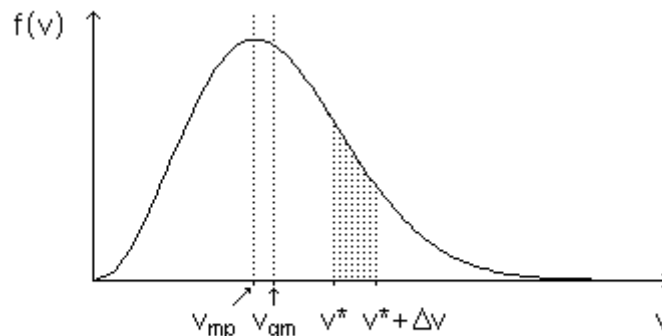


Fig.9

As moléculas de uma amostra de gás têm velocidades com módulos que vão de zero a infinito. Para uma amostra de gás ideal em equilíbrio térmico, a função que dá a distribuição das moléculas pelos módulos das velocidades, chamada função distribuição de Maxwell (Fig.9), é:

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{m}{2k_B T} v^2 \right)$$

Na Fig.9, a área pontilhada representa a fração das moléculas cujas velocidades têm módulos entre v^* e $v^* + \Delta v$. Assim, a função $f(v)$ representa a fração das moléculas cujas velocidades têm módulos entre v^* e $v^* + \Delta v$ por intervalo unitário de módulo de velocidade. A área pontilhada também representa a probabilidade de encontrar uma molécula com velocidade entre v^* e $v^* + \Delta v$.

A área total entre a curva e o eixo dos módulos das velocidades tem valor um. A forma assimétrica da curva se deve ao fato de que o módulo mais baixo para a velocidade é zero, enquanto que o módulo mais alto não tem limite.

Da expressão que relaciona a energia cinética média das moléculas de uma amostra de gás ideal com a sua temperatura absoluta, vem:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Por outro lado, o módulo mais provável para as velocidades moleculares, ou seja, o valor do módulo da velocidade para a qual o número de moléculas é máximo é dado por:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

A velocidade quadrática média é um pouco maior do que o módulo mais provável: $v_{qm} = 1,22 v_{mp}$.

Com o aumento da temperatura, o valor da velocidade mais provável e o valor da velocidade quadrática média, v_{mp} e v_{qm} , respectivamente, aumentam. A Fig.10 mostra as curvas da distribuição dos módulos das velocidades para amostras de hidrogênio em três diferentes temperaturas.

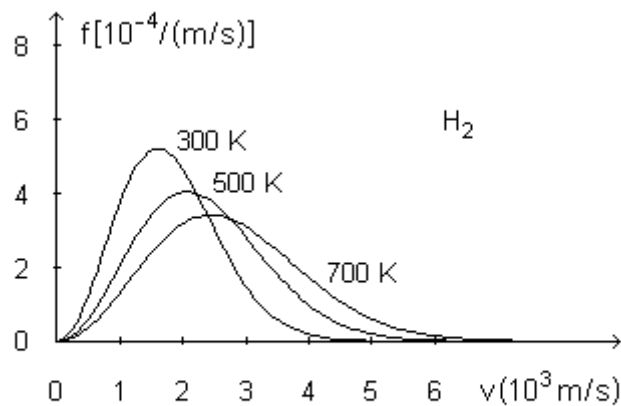


Fig.10

Devemos observar que, independentemente da temperatura da amostra de gás, suas moléculas sempre têm velocidades com módulos que vão de zero a infinito. Contudo, com o aumento da temperatura da amostra, mais e mais moléculas passam a ter velocidades de módulos cada vez maiores e, por isso, cresce v_{qm}^2 , o valor médio dos quadrados dos módulos das velocidades. E como v_{mp} está relacionado à v_{qm} , cresce também o valor da velocidade mais provável. Além disso, como a área total entre cada curva e o eixo dos módulos das velocidades tem valor um, com o aumento da temperatura da amostra de gás diminui a fração das moléculas cujas velocidades têm módulos dentro de cada intervalo de velocidade.

Por outro lado, para amostras de gases diferentes, mas com temperaturas iguais, os valores do módulo mais provável e do módulo quadrático médio das velocidades moleculares são maiores para a amostra do gás cujas moléculas têm

massa menor. A Fig.11 mostra as curvas da distribuição dos módulos das velocidades para amostras de hidrogênio e oxigênio, ambas à temperatura de 300 K. Podemos observar que o módulo mais provável e o módulo quadrático médio das velocidades moleculares são maiores para o hidrogênio. Isso acontece porque a massa da molécula entra no denominador das expressões matemáticas dessas grandezas.

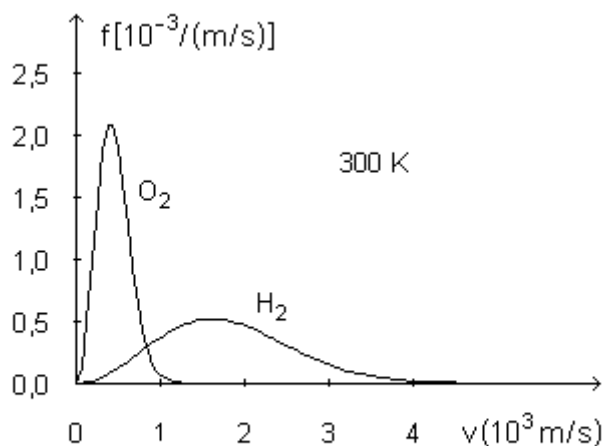


Fig.11

Para dar uma idéia dos valores do módulo quadrático médio das velocidades moleculares, vamos calcular esses valores para amostras de hidrogênio e oxigênio na temperatura 300 K. As massas das moléculas são, respectivamente:

$$m(\text{H}_2) = 3,23 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

e

$$m(\text{O}_2) = 5,32 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

e como a constante de Boltzmann vale:

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

temos:

$$v_{qm}(\text{H}_2) = 1960,92 \text{ m/s}$$

e

$$v_{qm}(\text{O}_2) = 483,18 \text{ m/s}$$

Quando dizemos que o movimento das moléculas de uma amostra de gás é caótico ou aleatório, queremos dizer que a distribuição das moléculas pelos módulos das velocidades é a distribuição de Maxwell. Isso acontece quando a amostra do gás está num estado de equilíbrio.

O estado de equilíbrio de uma amostra gasosa é caracterizado, entre outros, pelo valor da temperatura. Este, por sua vez, é determinado pela energia cinética média associada ao movimento caótico das moléculas da amostra de gás. Se, no interior da amostra, existe algum movimento coletivo das moléculas, a energia cinética associada a ele não tem relação com a temperatura da amostra do gás. Por exemplo, na atmosfera terrestre, a temperatura da porção de ar que se move como vento é independente do módulo da sua velocidade. A temperatura dessa porção de ar é

determinada, sim, pela energia cinética associada aos movimentos caóticos das moléculas num referencial que se move junto com o vento.

Evaporação

A distribuição das moléculas de uma amostra de líquido pelos módulos das velocidades é similar à distribuição de Maxwell. Podemos compreender o fenômeno da evaporação de uma amostra de líquido com base nessa distribuição.

Consideremos uma molécula que se desloca para a superfície livre de uma amostra de líquido provinda do interior da amostra. Quando a molécula está no interior da amostra, ela é solicitada radialmente e, em média, igualmente em todas as direções, pelas forças de atração das moléculas vizinhas. Desse modo, estas forças estão perfeitamente balanceadas e a resultante é zero. Quando a molécula está muito próxima da superfície livre da amostra do líquido, as forças de atração das moléculas vizinhas ficam desbalanceadas e aparece uma resultante não nula dirigida para o interior da amostra. Portanto, à medida que a molécula se aproxima da superfície livre da amostra do líquido, sua energia cinética diminui por efeito do trabalho associado à essa resultante não nula. Se a energia cinética da molécula é suficientemente alta, ela chega à superfície e escapa da amostra do líquido. Esse fenômeno, pelo que as moléculas que chegam à superfície livre de um líquido escapam dele, é o que se chama de evaporação.

As moléculas que escapam são aquelas que têm energia cinética maior. Por isso, a energia cinética média das moléculas restantes da amostra do líquido diminui à medida que mais e mais moléculas escapam. Isso significa que a temperatura da amostra do líquido diminui. No verão, nos dias em que a temperatura ambiente é alta, podemos aumentar o conforto molhando partes do corpo e deixando-as secar por evaporação. Em compensação, no inverno, nos dias em que a temperatura ambiente é baixa, é conveniente secar rapidamente o corpo depois do banho, evitando a evaporação.

Devemos lembrar que, independentemente da temperatura da amostra do líquido, suas moléculas sempre têm velocidades com módulos que vão de zero a infinito. Portanto, qualquer que seja a temperatura da amostra do líquido, sempre existe evaporação. Contudo, com o aumento da temperatura, mais e mais moléculas adquirem velocidades de módulos cada vez maiores e, desse modo, aumenta a intensidade do fenômeno.

X. Forças Intermoleculares

No modelo da Teoria Cinética para uma amostra de gás ideal, as forças intermoleculares são desprezíveis, isto é, as moléculas interagem apenas nas colisões mútuas e com as paredes do recipiente e o seu movimento, entre colisões sucessivas, é retilíneo e uniforme.

Em amostras de gases reais, as moléculas interagem umas com as outras por forças atrativas quando separadas por distâncias da ordem de alguns angstroms. Contudo, os módulos dessas forças diminuem rapidamente à medida que as distâncias intermoleculares aumentam. Em outras palavras, as forças intermoleculares são forças de curto alcance. Por outro lado, quando as moléculas estão muito próximas umas das outras, elas interagem umas com as outras por forças repulsivas e os módulos dessas forças aumentam rapidamente à medida que diminui a separação intermolecular. Estas características das forças intermoleculares são representadas indiretamente pela curva da energia potencial de um par de moléculas em função da

distância entre seus centros de massa. A Fig.12 mostra esse tipo de curva para três gases nobres: hélio, argônio e criptônio.

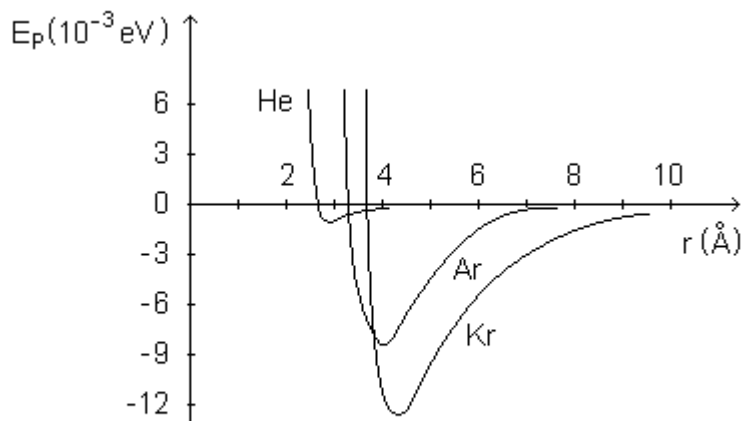


Fig.12

A 20°C , $k_B T \approx 25 \times 10^{-3}$ eV, de modo que os valores de E_p são bem menores do que o valor de $k_B T$ para temperaturas ordinárias, desde que as moléculas não estejam muito próximas umas das outras. De fato, as moléculas estão, em geral, muito distantes umas das outras a pressões ordinárias. Por isso, a energia potencial média de interação é muito menor do que a energia cinética média e, em consequência, é esta última que é grandemente responsável pelo comportamento observado dos gases. Isso explica o sucesso do modelo cinético dos gases.

Transição de Fase

As forças intermoleculares são essencialmente de natureza elétrica. As propriedades termodinâmicas das substâncias nas suas diferentes fases de agregação (líquida, sólida e gasosa) estão diretamente relacionadas às forças intermoleculares. Na fase gasosa, as moléculas estão constantemente em movimento e muito separadas umas das outras. Na fase sólida, as moléculas estão muito próximas umas das outras e só podem se mover ao redor dos pontos que definem a rede cristalina. Na fase líquida, as moléculas não estão tão próximas umas das outras e podem se mover por distâncias maiores.

Os módulos das forças intermoleculares de atração determinam em que fase a amostra da substância se encontra para uma dada pressão e uma dada temperatura. A fase de agregação da amostra muda quando muda a pressão ou a temperatura. Segundo o teorema de equipartição da energia, a temperatura é proporcional à energia média associada a cada grau de liberdade de cada molécula. Assim, quanto maior a quantidade de energia que fornecemos à amostra, maior é o aumento da energia média associada a cada grau de liberdade de cada molécula e maior o aumento da temperatura. O aumento da energia favorece a tendência de afastamento das moléculas umas das outras, contra o efeito oposto das forças intermoleculares de atração. Se mantivermos a pressão constante, com a elevação da temperatura podemos levar a amostra da fase sólida para a fase líquida e da fase líquida para a fase gasosa. O aumento da pressão tem um efeito oposto porque, à medida que as moléculas se aproximam cada vez mais umas das outras, mais efetivas se tornam as forças de atração. Assim, se mantivermos a temperatura constante, com o aumento

da pressão podemos levar a amostra da fase gasosa para a fase líquida e da fase líquida para a fase sólida.

Desvios do Comportamento Ideal

A distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas é chamada livre caminho médio. À medida que o volume do recipiente cresce, com a temperatura constante, o livre caminho médio das moléculas se torna cada vez maior e as forças intermoleculares se tornam cada vez menos efetivas. À medida que a temperatura cresce, com o volume constante, a energia cinética média das moléculas cresce e as forças intermoleculares se tornam cada vez menos efetivas porque o tempo de colisão diminui. Assim, o comportamento de um gás real se aproxima do comportamento de um gás ideal para baixas pressões e/ou altas temperaturas.

A alta compressibilidade de uma amostra de gás é consequência dos pequenos volumes próprios das moléculas relativamente ao espaço disponível para o seu movimento.

Pela lei de Boyle-Mariotte, numa transformação a temperatura constante, a pressão de uma dada quantidade de gás varia com o inverso do volume e, pela lei de Charles, numa transformação a volume constante, a pressão de uma dada quantidade de gás varia linearmente com a temperatura absoluta. Estas duas leis valem para gases ideais. Em outras palavras, valem para um gás real na medida em que ele se comporta como ideal.

Pela Teoria Cinética, compreendemos que, mantida a temperatura constante, a pressão aumenta à medida que o volume diminui porque as moléculas colidem com maior frequência com as paredes do recipiente. Além disso, compreendemos que, mantido o volume constante, a pressão aumenta com o aumento da temperatura porque a elevação da temperatura aumenta a velocidade média das moléculas e, com isso, aumenta tanto a frequência das colisões com as paredes do recipiente quanto as transferências de quantidade de movimento.

O sucesso da Teoria Cinética mostra que a massa e o movimento são as únicas propriedades moleculares responsáveis pelas leis de Boyle-Mariotte e de Charles. No modelo cinético descrito acima, o volume próprio das moléculas é inteiramente desprezado comparado ao volume disponível para o seu movimento e, também, as forças coesivas entre as moléculas são consideradas sem efeito. Assim, os comportamentos dos gases reais que se desviam do comportamento previsto pelas leis de Boyle-Mariotte e de Charles indicam a existência de forças entre moléculas de tamanho finito e permitem avaliar os módulos dessas forças.

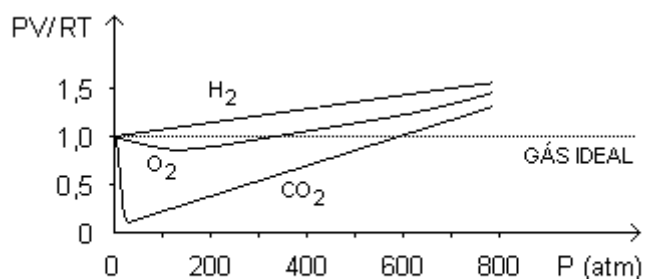


Fig.13

Para discutir os desvios das leis dos gases ideais, construímos gráficos da grandeza PV / RT em função da pressão, com a temperatura constante, para

amostras de três gases a 0 °C: hidrogênio, oxigênio e dióxido de carbono (Fig.13). Com isso, a lei de Boyle-Mariotte para um gás ideal fica representada por uma linha horizontal.

Podemos entender a forma das curvas para as amostras de oxigênio e o dióxido de carbono pelo seguinte argumento. Pela segunda lei de Newton, sabemos que $\Delta(m\mathbf{v}) = \mathbf{F}\Delta t$. Isto significa que a variação da quantidade de movimento de uma partícula depende da força aplicada e do intervalo de tempo durante o qual a força permanece atuando. As forças intermoleculares são efetivas quando as moléculas estão relativamente próximas umas das outras e, pelo que foi dito acima, quando as moléculas permanecem próximas durante um intervalo de tempo suficientemente grande.

Se mantivermos uma amostra de gás a baixa pressão, mesmo que também a baixa temperatura, as moléculas permanecem, em média, muito afastadas umas das outras. Se mantivermos a amostra de gás a alta temperatura, mesmo que também a alta pressão, as moléculas se movem com velocidades de grandes módulos e não permanecem, umas nas proximidades das outras, por intervalos de tempo apreciáveis. Nas duas situações, as forças intermoleculares não são efetivas e a amostra de gás tem um comportamento ideal.

Se tomarmos uma amostra de gás a temperatura baixa e a pressão baixa, numa situação em que o seu comportamento é ideal, e, mantendo inalterada a temperatura, formos aumentando a pressão, as moléculas vão ficando, em média, cada vez mais próximas umas das outras e as forças atrativas vão se tornando cada vez mais efetivas. Assim, com o aumento da pressão, o volume da amostra de gás diminui além do que seria de esperar se o seu comportamento continuasse sendo ideal e o faz numa proporção cada vez maior. Em conseqüência, o produto PV diminui em vez de permanecer constante. Por isso, na região de baixas pressões da Fig.13, as curvas correspondentes às amostras de oxigênio e de dióxido de carbono caem com o aumento da pressão.

Se continuarmos aumentando a pressão da amostra de gás, as moléculas continuam ficando, em média, cada vez mais próximas umas das outras e as forças intermoleculares de atração continuam ficando mais e mais efetivas. Contudo, a partir de certo ponto, as forças intermoleculares de repulsão se tornam efetivas, contrabalançam e suplantam as forças intermoleculares atrativas. Com o aumento da pressão, o volume da amostra de gás diminui menos do que poderíamos esperar e o faz numa proporção cada vez maior. Assim, o produto PV aumenta. Por isso, na região de pressões mais altas da Fig.13, as curvas correspondentes às amostras de oxigênio e de dióxido de carbono sobem com o aumento da pressão.

Portanto, para altas pressões e temperaturas baixas, as forças intermoleculares têm papel importante. Se esse papel fica mais importante do que as tendências cinéticas das moléculas, a amostra de gás pode perder suas propriedades características e se condensar, formando um líquido ou um sólido.

XI. Equação de Estado de Van der Waals

Do ponto de vista da Termodinâmica, gás ideal é aquele para o qual vale, para quaisquer valores de P e T, a equação de estado de Clapeyron:

$$P_i V_i = nRT$$

em que colocamos índices para enfatizar que as propriedades correspondentes estão associadas aos gases ideais. Do ponto de vista da Teoria Cinética, gás ideal é aquele

cuas moléculas não interagem entre si e têm apenas energia cinética de translação.

Os gases reais, para pressões não muito baixas e temperaturas não muito altas têm comportamento que se desvia do comportamento ideal. A mais conhecida equação de estado para gases reais é a equação de Van der Waals:

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

em que a e b , as chamadas constantes de Van der Waals, são parâmetros ajustáveis característicos de cada gás em particular.

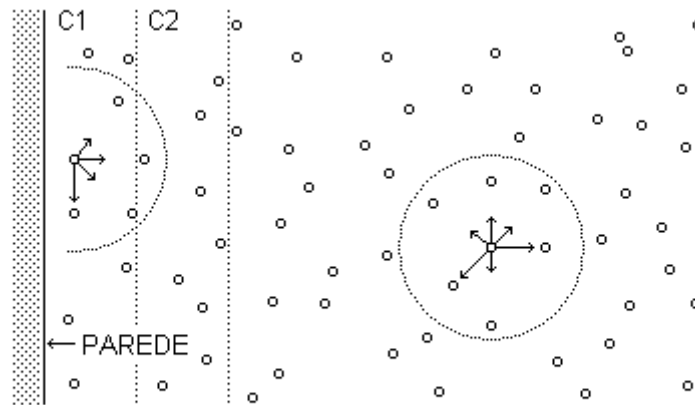


Fig.14

A equação de estado de Van der Waals pode ser deduzida a partir da equação de estado de Clapeyron levando em conta as forças intermoleculares de atração e repulsão. Em média, as forças de atração se anulam mutuamente para as moléculas do interior da amostra gasosa, mas não para as moléculas que estão junto à parede do recipiente (Fig.14). Portanto, sobre as moléculas que estão na camada C1, junto à parede do recipiente, existem forças resultantes dirigidas para o interior da amostra gasosa. A pressão P da amostra de gás deve ser igual a pressão ideal P_i menos um termo de pressão π associado a estas forças:

$$P = P_i - \pi$$

O termo π deve ser proporcional ao número das moléculas por unidade de volume na camada C1 porque as forças resultantes sobre elas não se anulam. Contudo, o termo π deve ser proporcional também ao número de moléculas por unidade de volume da camada seguinte, C2, porque são as moléculas desta camada que exercem as forças sobre as moléculas da camada C1. Assim, podemos escrever:

$$\pi \sim \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

em que n é o número de mols e V , o volume do recipiente que contém a amostra de gás. Pela expressão de cima resulta:

$$P_i = P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

Por outro lado, cada molécula de uma amostra de gás real não dispõe de todo o volume do recipiente para seus movimentos porque não pode ocupar o volume já ocupado pelas outras moléculas. Os volumes próprios das moléculas estão associados às forças intermoleculares de repulsão. O volume V do recipiente deve ser igual ao volume V_i disponível para os movimentos das moléculas mais um termo v associado ao volume excluído, isto é, o volume próprio das moléculas da amostra:

$$V = V_i + v$$

O termo v pode ser escrito na forma $v = nb$, em que n é o número de mols e b , o covolume, ou seja, o volume excluído por mol de moléculas. Assim:

$$V_i = V - nb$$

Substituindo P_i e V_i na equação de estado de Clapeyron, o resultado é a equação de estado de Van der Waals.

A tabela abaixo mostra os valores das constantes a e b para alguns gases.

Gás		a ($\text{J m}^3 / \text{mol}^2$)	b ($10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$)
Hélio	He	0,0035	2,37
Neônio	Ne	0,0214	1,71
Criptônio	Kr	0,2351	3,98
Xenônio	Xe	0,4246	5,10
Ar		0,1358	3,22
Hidrogênio	H ₂	0,0248	2,66
Oxigênio	O ₂	0,1378	3,18
Nitrogênio	N ₂	0,1409	3,91
Dióxido de Carbono	CO ₂	0,3640	4,27
Água	H ₂ O	0,5507	3,04
Cloro	Cl ₂	0,6580	5,62
Metano	CH ₄	0,2280	4,28

Quanto menores forem os valores das constantes de Van der Waals, mais o comportamento do gás real correspondente se aproxima do comportamento de gás ideal. Pela tabela acima, podemos ver que os gases nobres hélio e neônio devem ter comportamento muito próximo do comportamento de gás ideal (como deveríamos esperar).

Constante a de Van der Waals

Para uma amostra de uma dada substância, as mudanças da fase sólida para a fase líquida e da fase líquida para a fase gasosa ocorrem às custas do fornecimento de certas quantidades de energia. Estas quantidades de energia estão diretamente relacionadas às intensidades das forças intermoleculares nas fases sólida e líquida.

A constante a de Van der Waals está associada às forças intermoleculares de atração e quanto mais alto o seu valor, maiores são os módulos destas forças. Como a energia interna está diretamente relacionada à temperatura, quanto maiores os módulos das forças intermoleculares mais altos são os pontos de fusão e de ebulição da substância em questão. Assim, por exemplo, um valor alto para a constante a de Van der Waals pode significar um alto ponto de ebulição.

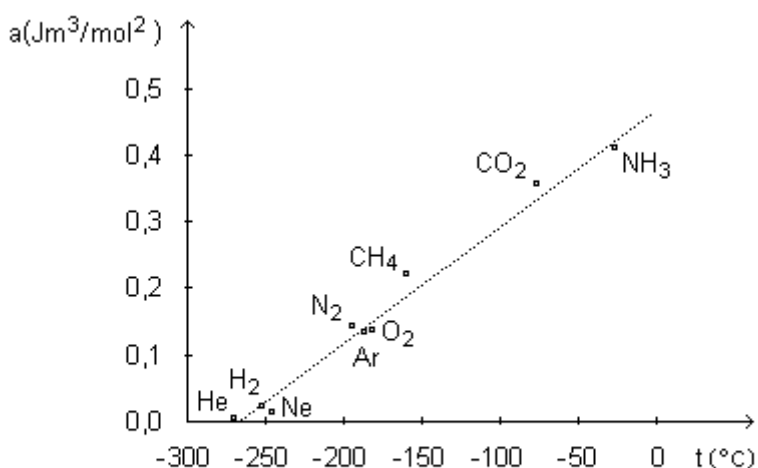


Fig.15

A Fig.15 representa, no eixo horizontal, as temperaturas de ebulição de algumas substâncias e, no eixo vertical, os correspondentes valores da constante a de Van der Waals.

Constante b de Van der Waals

A constante b de Van der Waals está associada às forças intermoleculares de repulsão, que se tornam importantes quando as moléculas estão muito próximas umas das outras. Estas forças determinam o grau de dificuldade na compressão de uma substância nas fases de líquido ou de sólido. Indiretamente, as forças intermoleculares de repulsão determinam também o tamanho próprio das moléculas de um gás.

Para estabelecer a relação entre o raio de uma molécula e o covolume, vamos considerar um modelo em que as moléculas são esferas rígidas de raio R. A distância

de maior aproximação entre duas moléculas é $2R$ (Fig.16). Então, a metade do volume da região esférica de raio $2R$ deve ser igual ao volume excluído por molécula:

$$v_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \pi (2R)^3 \right] = 4v$$

em que v é o volume de uma molécula. Escrevendo o número de Avogadro como N_A , o volume excluído por mol de moléculas, representado pelo covolume b , resulta:

$$b = 4vN_A$$

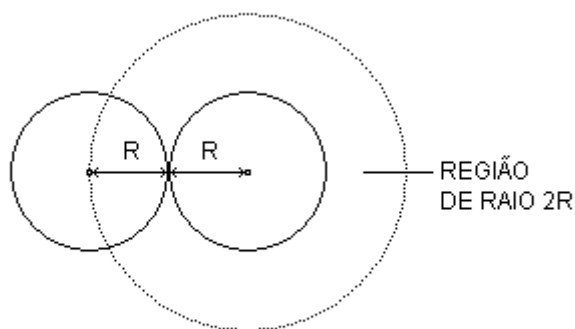


Fig.16

A partir destas expressões, podemos escrever, para o raio das moléculas:

$$R = \left(\frac{3b}{16\pi N_A} \right)^{1/3}$$

Exemplo 1

Para o hélio, $b = 2,37 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$. A expressão acima fornece:

$$R = \left[\frac{3 (2,37 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol})}{16\pi (6,02 \times 10^{23} / \text{mol})} \right]^{1/3} = 1,33 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,33 \text{ \AA}$$

O hélio é um gás nobre e, por isso, é constituído não por moléculas, mas por átomos. Portanto, o resultado acima é uma estimativa do raio atômico do hélio.

Exemplo 2

A água na fase líquida tem densidade de $1,00 \text{ g/cm}^3$ e massa molar de $18,0 \text{ g}$. Assim, o volume próprio de um mol de moléculas de água na fase líquida deve ser de $18,0 \text{ cm}^3$. Por outro lado, a constante b de Van der Waals representa o volume excluído por mol de moléculas na fase gasosa e, para a água, tem o seguinte valor:

$$b = 3,04 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

Desse modo, o volume próprio de um mol de moléculas de uma amostra de água na fase gasosa deve ser de $30,4 \text{ cm}^3$.

Podemos explicar essa diferença levando em conta o seguinte. As moléculas de água têm a forma de um V aberto, com o átomo de oxigênio no vértice e os átomos de hidrogênio nas extremidades dos braços. Na fase gasosa, as moléculas giram rapidamente ao redor de seus próprios centros de massa e, por isso, ocupam, efetivamente, um volume maior do que quando se encontram relativamente fixas em suas posições na fase líquida.

Exercício 1

Sem resolver a equação de Van der Waals, discuta se é uma amostra gasosa de oxigênio ou uma amostra gasosa de hidrogênio que tem a maior pressão para os mesmos valores de temperatura e volume.

Exercício 2

Considere algumas amostras de substâncias e, para cada uma delas, calcule o volume de um mol de moléculas na fase líquida e o volume próprio de um mol de moléculas na fase gasosa. Compare e discuta os resultados.

Exercício 3

Calcule o volume de uma amostra de um mol de vapor d'água a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm admitindo comportamento ideal. Então, determine a temperatura para a qual essa amostra de vapor ocuparia esse volume, à mesma pressão, admitindo comportamento de Van der Waals.

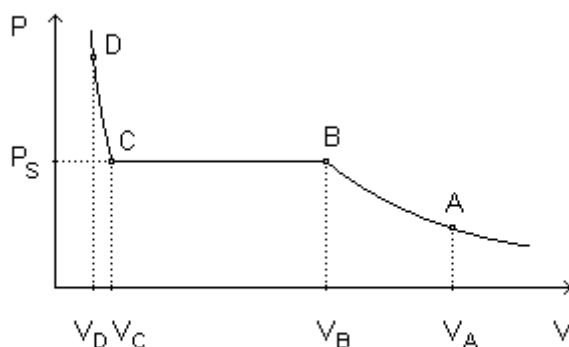


Fig.17

XII. Transições de Fase de Substâncias Simples

Como exemplo de transição de fase, vamos discutir a liquefação de uma amostra de gás por um processo de redução de volume a temperatura constante. Consideremos, então, um sistema formado por uma amostra de uma substância cujas isotermas reais, para temperaturas não é muito elevadas, são curvas do tipo daquela mostrada na Fig.17.

No estado A, o sistema tem um volume V_A e toda a amostra que o constitui está na fase gasosa. Vamos analisar o processo ABCD nas três etapas: AB, BC e CD.

Na primeira etapa, AB, o volume é reduzido de V_A para V_B e, com isso, a pressão do sistema aumenta até atingir o valor P_S . Ao longo de toda essa etapa, a amostra permaneceu na fase gasosa.

Na segunda etapa, BC, o volume é reduzido de V_B para V_C , mas a pressão do sistema não se altera porque a amostra se liquefaz. Com o andamento dessa etapa, vão aparecendo mais e mais gotinhas de líquido no sistema até que, no final, quando o sistema está no estado C, a amostra está toda na fase líquida.

Na terceira e última etapa, CD, o volume é reduzido de V_C para V_D e isso ocasiona um aumento muito grande na pressão do sistema porque os líquidos são quase incompressíveis.

A transição de fase acontece ao longo da etapa BC. A pressão P_S em que ocorre a transição de fase se chama pressão de vapor do líquido ou pressão de saturação do vapor. Com o sistema nesta pressão e na temperatura considerada, coexistem, em equilíbrio, porções da amostra na fase líquida e porções da amostra na fase gasosa.

O processo ABCD é reversível. Por isso, no processo inverso DCBA, em que uma amostra de líquido é vaporizada por um processo de aumento de volume a temperatura constante, o sistema passa pelos mesmos estados intermediários, mas na ordem inversa. Desse modo, a amostra passa da fase líquida para a fase gasosa na etapa CB.

Por outro lado, os pontos B e C são pontos de descontinuidade na variação da pressão com o volume: para volumes maiores do que V_B , a pressão varia com o volume, para volumes entre V_B e V_C , a pressão não varia com o volume e para volumes menores do que V_C , a pressão varia novamente com o volume. As transições de fase descontínuas, em que existe coexistência de fases, como a transição de vapor para líquido, a transição de líquido para sólido e suas inversas, são chamadas transições de primeira ordem.

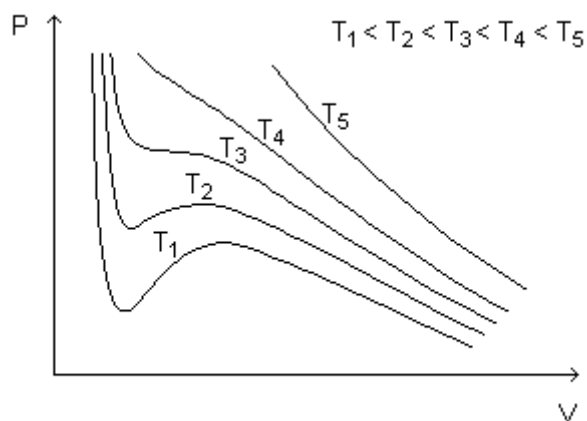


Fig.18

Critério de Maxwell

A Fig.18 mostra algumas isothermas de Van der Waals. Na região de baixas temperaturas, para um valor dado de pressão e um valor dado de temperatura, podem existir três valores possíveis para o volume do sistema. Na região de altas temperaturas, para um valor dado de pressão e um valor dado de temperatura, só

pode existir um valor para o volume do sistema e as isotermas de Van der Waals se confundem com as isotermas de gás ideal.

Por outro lado, como vimos acima, a transição de fase de vapor para líquido e a transição de fase de líquido para vapor estão associadas ao segmento BC da isoterma real, segmento esse que é paralelo ao eixo dos volumes (Fig.17). Em outras palavras, essas transições de fase estão associadas a isotermas descontínuas no plano PV, com descontinuidades nos pontos B e C. As isotermas de Van der Waals não apresentam estas descontinuidades e, por isso, não podem representar as transições de fase mencionadas. Em outras palavras, a equação de Van der Waals não descreve diferenças estruturais entre líquidos e gases (ou vapores). Contudo, dada a isoterma de Van der Waals para certa temperatura menor do que a temperatura crítica, a correspondente isoterma real para a mesma temperatura e os correspondentes pontos de descontinuidade associados às transições de fase podem ser localizados pelo critério de Maxwell.

A Fig.19 mostra, esquematicamente, uma isoterma de Van der Waals no plano PV (curva contínua) e a região de coexistência de fase correspondente à isoterma real (segmento pontilhado).

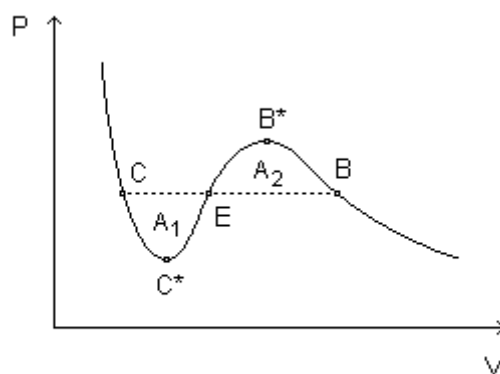


Fig.19

Para localizar o segmento pontilhado na isoterma de Van der Waals, usamos o critério de Maxwell:

$$\text{Área } A_1 = \text{Área } A_2$$

Mais adiante, na seção em que discutimos a função de estado chamada entropia, demonstramos esta igualdade.

Estados Metaestáveis

Estado metaestável é um estado de baixa estabilidade. Em outras palavras, se um sistema está num estado metaestável, uma pequena perturbação pode fazer com que ele evolua rapidamente para o estado estável condizente com os valores atuais de suas propriedades termodinâmicas. Por exemplo, no estado de equilíbrio, uma amostra de água com temperatura de 105 °C e pressão de 1 atm está na fase gasosa. Contudo, se o processo de aumento de temperatura for conduzido à pressão constante e com certos cuidados, a amostra de água pode ser levada ao estado metaestável em que permanece na fase líquida, apesar da temperatura de 105 °C. A amostra pode permanecer muito tempo nesse estado metaestável, desde que não seja perturbada. Porém, um toque no recipiente que a contém pode fazer com que ela

se vaporize, alcançando, quase instantaneamente, o estado estável correspondente.

Na Fig.19, que mostra, esquematicamente, uma isoterma de Van der Waals no plano PV (curva contínua), os estados correspondentes aos segmentos BB* e C*C são metaestáveis e podem ser alcançados sob condições especiais.

Os estados associados ao segmento BB* são estados de vapor supersaturado ou super-resfriado, com a substância totalmente na fase gasosa. Os correspondentes estados de equilíbrio para essa temperatura e para um volume dado correspondem ao sistema com parte da substância na fase gasosa e parte na fase líquida.

Os estados correspondentes ao segmento C*C são estados de líquido superaquecido, com a substância totalmente na fase líquida. Os correspondentes estados de equilíbrio para essa temperatura e para um volume dado correspondem ao sistema com parte da substância na fase gasosa e parte na fase líquida.

Podemos obter um estado de vapor supersaturado quando baixamos rapidamente a temperatura de um recipiente fechado com uma mistura de vapor d'água e ar, do qual tenhamos removido todos os traços de poeira e de cargas elétricas livres. Depois de algum tempo, apesar de tudo, aparecem gotinhas de líquido nas paredes do vaso, indicando que o vapor supersaturado se decompôs em vapor saturado e água.

Por outro lado, podemos obter um estado de líquido superaquecido, elevando a temperatura de uma amostra de água em um forno de microondas. Nesse caso, todo cuidado é pouco, porque, se for perturbada, a amostra de água pode passar rapidamente ao estado de vapor e isso pode causar sérias queimaduras em quem estiver muito perto. Quando a elevação da temperatura é feita na chama de um fogão à gás ou de um bico de Bunsen, a amostra de água não pode alcançar um estado metaestável devido às correntes de convecção que se desenvolvem.

Estados Instáveis

Os estados correspondentes aos pontos do segmento B*C* da Fig.19 são estados instáveis. Neste segmento, um aumento da pressão da amostra ocasiona um aumento do seu volume e um decréscimo da pressão ocasiona um decréscimo do volume.

Pequenos acréscimos e decréscimos de pressão são inevitáveis e constituem flutuações estatísticas ao redor do valor de equilíbrio. Um pequeno acréscimo de pressão ocasiona um acréscimo de volume e este, por sua vez, ocasiona outro acréscimo de pressão e este, por sua vez, ocasiona outro acréscimo de volume e, assim, sucessivamente. O sistema evolui, então, espontaneamente, até o estado de equilíbrio B*.

De modo análogo, um pequeno decréscimo de pressão ocasiona um decréscimo de volume e este, por sua vez, ocasiona outro decréscimo de pressão e este, por sua vez, ocasiona outro decréscimo de volume e, assim, sucessivamente. O sistema evolui, então, espontaneamente, até o estado de equilíbrio C*. Por isso, repetimos, os estados correspondentes aos pontos do segmento B*C* são instáveis.

Diagrama de Fases

Diagrama de fases é um diagrama (um desenho) em que os pontos que representam os estados de equilíbrio de um sistema estão separados em regiões. Os pontos de uma dada região representam estados em que o sistema se encontra em uma fase específica. Os pontos das linhas que delimitam regiões representam estados com coexistência de fases.

Vamos discutir o diagrama de fases de uma substância simples. Desenhando várias isotermas reais no mesmo plano PV e unindo os pontos de descontinuidade, o resultado é uma curva chamada curva de saturação (Fig.20).

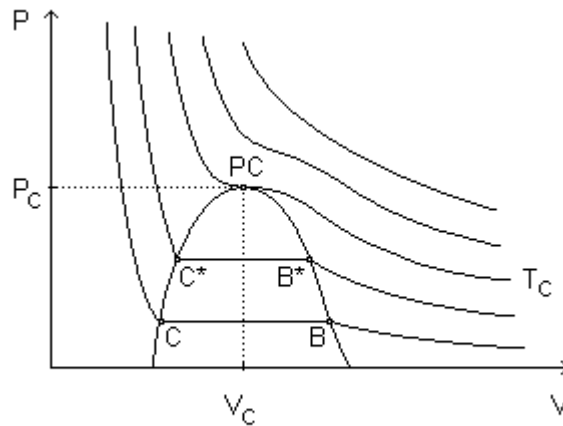


Fig.20

Para temperaturas crescentes, os segmentos como BC e B*C*, associados às transições de fase, são cada vez mais curtos, terminando por se reduzir a um ponto, chamado ponto crítico (PC). O ponto crítico está relacionado ao estado crítico (P_c, V_c, T_c) da substância em questão.

A isoterma correspondente à temperatura crítica é chamada isoterma crítica. A isoterma crítica e a curva de saturação dividem o plano PV em quatro regiões cujos pontos representam estados de gás, estados de vapor seco, estados de líquido e estados de mistura heterogênea de líquido com vapor saturado em equilíbrio (Fig.21). Esta figura representa esquematicamente o diagrama de fase de uma substância simples no plano PV.

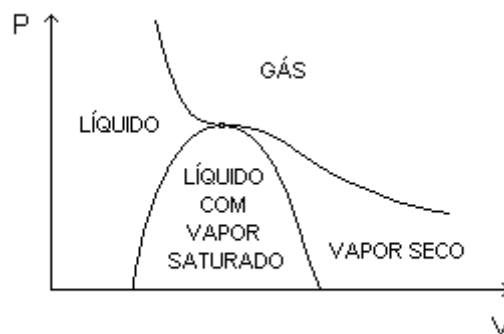


Fig.21

Como vimos, os pontos do plano PV sobre qualquer isoterma abaixo da isoterma crítica podem representar estados em que a amostra da substância está na fase líquida, estados em que parte da amostra está na fase líquida e parte na fase de vapor saturado e estados em que a amostra está na fase gasosa. Esta fase gasosa é chamada fase de vapor seco.

A tabela a seguir mostra a temperatura crítica para algumas substâncias.

Substância		T_c (°C)
Água	H ₂ O	374,2
Amônia	NH ₃	132,4
Dióxido de Carbono	CO ₂	31,1
Etano	C ₂ H ₆	32,4
Hélio	He	- 267,9
Hidrogênio	H ₂	- 239,9
Nitrogênio	N ₂	- 147,0
Oxigênio	O ₂	- 118,4

Os pontos do plano PV sobre qualquer isoterma acima da isoterma crítica representam estados em que a amostra da substância está na fase gasosa. Quando a amostra da substância está nesta fase, nós nos referimos a ela como gás.

Para isotermas acima da isoterma crítica, não há coexistência das fases líquida e de vapor saturado na transição de fase. Nesse caso, a diminuição isotérmica do volume da amostra ocasiona simplesmente um aumento na sua densidade. Como a amostra da substância pode ser colocada num estado de densidade muito maior do que aquela que normalmente associamos à fase gasosa, dizemos que ela está na fase de fluido supercrítico. Nesse sentido, é usual dizer que, para temperaturas $T > T_c$, não é mais possível liquefazer a amostra de gás, por maior que seja a pressão exercida sobre ela à temperatura constante.

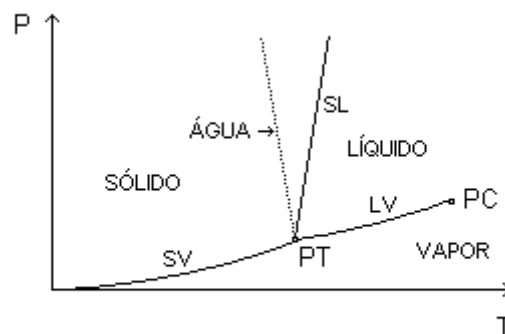


Fig.22

Podemos representar, também esquematicamente, o diagrama de fases de uma substância simples no plano PT (Fig.22). Neste diagrama, as curvas SV, LV e SL representam condições de pressão e temperatura para as quais existe transição de fase. A curva SV representa os estados de equilíbrio em que a fase sólida coexiste com a fase de vapor, a curva LV representa os estados de equilíbrio em que a fase líquida coexiste com a fase de vapor e a curva SL representa os estados de equilíbrio em que a fase sólida coexiste com a fase líquida. Além disso, PC é o ponto crítico e PT é o ponto triplo. O ponto triplo representa o estado da substância em que

coexistem, em equilíbrio, as fases sólida, líquida e gasosa. A linha tracejada representa a curva de coexistência das fases sólida e líquida para a água, que tem um comportamento anômalo.

Exercício 1

Discuta o gráfico da Fig.23, que mostra a temperatura de uma amostra de água a 1 atm em função do tempo.

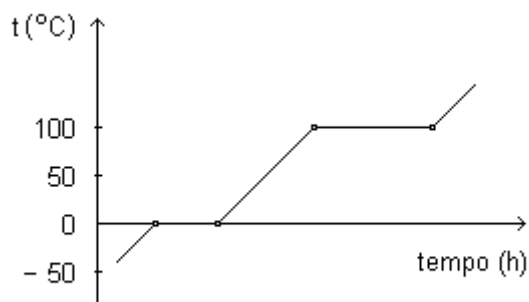


Fig.23

Exercício 2

O etano tem temperatura crítica de 32,3 °C e pressão crítica de 48,2 atm. Calcule o volume crítico considerando o etano (a) um gás ideal e (b) um gás de Van der Waals. Compare os resultados com o valor experimental, que é de 0,139 litros.

XIII. Calor

Calor é o processo de transferência de energia de um corpo para outro (ou de uma região para outra dentro do mesmo corpo), exclusivamente por que existe uma diferença de temperatura entre eles (Fig.24).

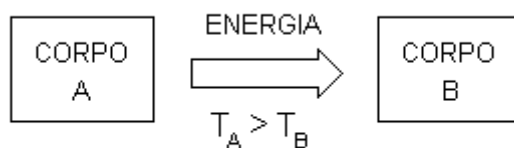


Fig.24

O processo espontâneo de transferência sempre ocorre do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. A energia interna do corpo A diminui e a energia interna do corpo B aumenta. Não podemos dizer que os corpos têm calor porque calor não é uma propriedade dos corpos, mas um processo de troca de energia entre os corpos. A propriedade dos corpos que nos interessa neste contexto é a energia interna. Podemos dizer, então, que os corpos têm energia interna. Ainda, pelo teorema de equipartição da energia, quanto maior a energia associada a cada grau de liberdade das moléculas que formam o corpo, maior é sua temperatura.

A caloria é a unidade de energia definida como sendo a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de um grama de água de 14,5 °C para 15,5 °C.

O joule é a unidade de energia definida como sendo a quantidade de energia associada ao trabalho realizado por uma força constante com módulo de 1 N, que desloca seu ponto de aplicação 1 m na sua direção.

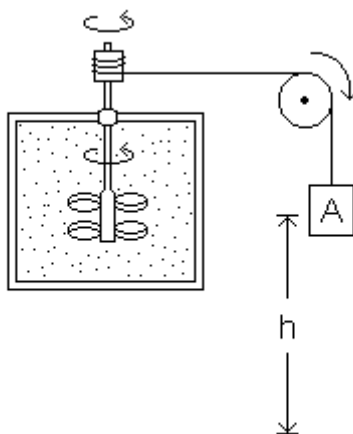


Fig.25

No experimento de Joule (Fig.25), um certo corpo A, caindo de uma altura h, faz girar um sistema de hélices no interior de uma amostra líquida. Como resultado, a energia interna da amostra aumenta e aumenta, também, a sua temperatura. Igualando a quantidade de energia fornecida à amostra pelo trabalho mecânico com a quantidade de energia que, pelo calor, provoca a mesma variação de temperatura, temos a seguinte relação entre as unidades joule e caloria:

$$1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$$

Esta relação é chamada equivalente mecânico do calor.

O experimento de Joule mostra que o calor, assim como o trabalho, são processos de transferência de energia.

Observação

Algumas palavras e expressões de uso cotidiano, encontradas também nos textos didáticos de Física, implicam ou transmitem a idéia errônea de que calor é uma propriedade dos corpos e, por isso, deveriam ser evitadas. Entre elas, citamos as seguintes: quente, frio, calor do corpo, fluxo de calor e troca de calor.

XIV. Calor Específico

O cociente da quantidade de energia (Q) fornecida por calor a um corpo pelo correspondente acréscimo de temperatura (Δt) é chamado capacidade térmica deste corpo:

$$C = \frac{Q}{\Delta t}$$

Para caracterizar não o corpo, mas a substância que o constitui, definimos o calor específico como a capacidade térmica por unidade de massa do corpo:

$$c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta t}$$

Em palavras, o calor específico representa a quantidade de energia necessária para elevar de 1 °C a temperatura de 1 g da substância considerada. Por outro lado, embora o calor específico seja função da temperatura, nesse caderno vamos considerar apenas os casos em que ele permanece constante com a variação da temperatura.

O calor específico varia grandemente de uma substância para outra. Contudo, se tomarmos amostras com o mesmo número de partículas, isso não acontece. Por isso, definimos, alternativamente, a capacidade térmica molar:

$$C_M = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta t}$$

em que n é o número de mols da substância que compõe o corpo. A tabela abaixo mostra calores específicos e capacidades térmicas molares para alguns metais.

Substância	c (cal / g °C)	C_M (cal / mol °C)
Alumínio	0,215	5,82
Chumbo	0,031	6,40
Cobre	0,092	5,85
Ferro	0,112	6,26
Mercúrio	0,033	6,60
Prata	0,056	6,09

Exemplo

Vamos supor que misturamos 2 litros de água a 20 °C com 8 litros de água a 50 °C.

O corpo A, de 8 litros de água, perde uma quantidade de energia Q_A enquanto o corpo B, de 2 litros de água, ganha a quantidade de energia Q_B . Pela definição de calor específico, podemos escrever:

$$Q_A = - cm_A (t_F - t_A)$$

e

$$Q_B = cm_B (t_F - t_B)$$

em que $m_A = 8$ kg, $t_A = 50$ °C, $m_B = 2$ kg, $t_B = 20$ °C, c representa o calor específico da água e t_F , a temperatura Celsius da mistura no equilíbrio térmico.

Ao escrevermos as duas expressões acima, estamos usando a seguinte convenção de sinal: a energia que entra num corpo é tomada como positiva e a energia que sai de um corpo é tomada como negativa.

Se, no processo de mistura, não houve perdas de energia para a vizinhança dos dois corpos, a quantidade de energia perdida pelo corpo A deve ser igual à quantidade de energia ganha pelo corpo B: $Q_A = Q_B$. Assim:

$$m_B (t_F - t_B) = - m_A (t_F - t_A)$$

Substituindo os valores numéricos e isolando a temperatura final, temos:

$$T_F = \frac{m_A T_A + m_B T_B}{m_A + m_B} = \frac{(8\text{kg})(50^\circ\text{C}) + (2\text{kg})(20^\circ\text{C})}{8\text{kg} + 2\text{kg}} = 44^\circ\text{C}$$

Portanto, a temperatura final da mistura de 2 litros de água a 20°C com 8 litros de água a 50°C é 44°C .

Experimento de Capacidade Térmica

O objetivo desta atividade experimental é desenvolver a percepção de que corpos diferentes, mas com temperaturas iguais, trocam diferentes quantidades de energia com a vizinhança.

Vamos precisar de um Becker, um bico de Bunsen, um tripé, uma tela de amianto, uma pinça e um bloco de parafina. Vamos precisar também de três corpos de teste, com forma de paralelepípedo, constituídos de metais diferentes, mas com massas iguais e com seções retas de áreas iguais.

- Colocamos a tela de amianto sobre o tripé e, sobre ela, o Becker com água. Acendemos o bico de Bunsen e esperamos a água ferver (Fig.26(a)).



Fig.26(a)

(b)

- Colocamos os três corpos de teste na água fervente por alguns minutos. Não apagamos o Bico de Bunsen.

Discussão 1

- Discuta o que acontece, em termos energéticos, com os corpos de teste.
- Discuta a temperatura dos corpos de teste enquanto eles estão na água fervente.
- Discuta a duração dos processos envolvidos.

Para avaliar a quantidade de energia trocada entre os corpos de teste e a vizinhança, podemos observar a quantidade de parafina derretida quando em contato com os corpos de teste. A parafina faz o papel da vizinhança.

- Tomando os corpos de teste com a pinça, nós os colocamos em contato com a parafina e observamos os respectivos efeitos (Fig.26(b)).

Discussão 2

(a) Discuta, em termos de fluxo de energia e calor, o motivo do derretimento da parafina nas regiões de contato com os corpos de teste.

(b) Discuta, tendo em vista o modelo cinético da matéria e o teorema de equipartição da energia, se os fatos observados dependem da massa ou da temperatura dos corpos de teste ou da área das faces em contato com a parafina.

- Para observar o fenômeno independentemente da área da superfície de contato, podemos refazer todo o procedimento colocando os corpos de teste em contato com a parafina pelas faces de mesma área.

Discussão 3

(a) Discuta o que se observa agora e compare com o que foi observado anteriormente.

(b) Discuta a possibilidade da quantidade de parafina derretida pelos corpos de teste depender apenas do material de que eles são feitos.

(c) Discuta, tendo em vista o modelo cinético da matéria e o teorema de equipartição da energia, o que poderia acontecer se o procedimento fosse repetido com corpos de teste feitos com o mesmo metal, mas com massas diferentes.

A quantidade de parafina derretida por um determinado corpo de teste depende da quantidade de energia que passa desse corpo para a região de contato na parafina. O processo de troca de energia entre cada corpo e a parafina se chama calor porque acontece devido à diferença de temperatura entre eles. A quantidade de energia que passa do corpo para a parafina depende da diferença de temperatura entre eles. Essa quantidade de energia depende também do próprio corpo, isto é, da sua massa, da substância de que ele é feito e da área da face que entra em contato com a parafina. Por isso, definimos, como propriedade do corpo, a capacidade térmica:

$$C = \frac{Q}{\Delta t}$$

e como propriedade da substância que forma o corpo, o calor específico:

$$c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta t}$$

Nestas expressões, Δt representa a variação de temperatura do corpo de massa m quando ganha ou perde a quantidade de energia Q por calor.

Capacidades Térmicas Molares dos Gases

Estritamente falando, devemos especificar as condições sob as quais a energia é transferida ao sistema por calor. Então, podemos definir as seguintes grandezas:

- c_p : calor específico a pressão constante
- c_v : calor específico a volume constante
- $C_{M,P}$: capacidade térmica molar a pressão constante
- $C_{M,V}$: capacidade térmica molar a volume constante

As capacidades térmicas molares dos gases podem ser calculadas pela Teoria Cinética, desde que, para eles, possamos aplicar o modelo de gás ideal.

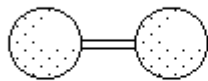
A quantidade de energia Q , absorvida pela amostra do gás, causa um aumento ΔU na sua energia interna. Se, no processo, o volume da amostra do gás permanece constante e a sua temperatura tem uma variação Δt , podemos escrever:

$$C_{M,V} = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right)_V$$

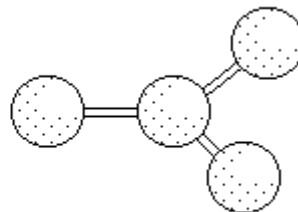
Para gases monoatômicos, como os gases nobres, cujas moléculas têm forma esférica e podem ser consideradas rígidas (Fig.27(a)), cada molécula tem três graus de liberdade de translação.



Fig.27(a)



(b)



(c)

A simetria esférica significa que não tem sentido falar na rotação da molécula e, sendo assim, não podemos considerar qualquer grau de liberdade de rotação. Então, pelo teorema de equipartição da energia, a energia interna da amostra do gás deve ser dada por:

$$U = 3N \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

em que T representa a temperatura Kelvin. Como $N = nN_A$ e $R = k_B N_A$, podemos escrever:

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

e

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$$

A capacidade térmica molar a volume constante, para esse tipo de gás, fica, então:

$$C_{M,V} = \frac{3}{2}R$$

Quando discutirmos, adiante, a primeira lei da Termodinâmica, veremos que, para um gás ideal, vale a relação:

$$C_{M,P} - C_{M,V} = R$$

Levando em conta essa relação e também que $R \approx 2 \text{ cal / mol K}$, obtemos:

$$C_{M,V} \approx 3 \text{ cal / mol K}$$

e

$$C_{M,P} = \frac{5}{2}R \approx 5 \text{ cal / mol K}$$

Para gases diatômicos cujas moléculas têm a forma de haltere e podem ser consideradas rígidas (Fig.27(b)), cada molécula tem cinco graus de liberdade, três de translação e dois de rotação. Assim:

$$U = \frac{5}{2}nRT$$

$$C_{M,V} = \frac{5}{2}R \approx 5 \text{ cal / mol K}$$

e

$$C_{M,P} = \frac{7}{2}R \approx 7 \text{ cal / mol K}$$

Finalmente, para gases poliatômicos cujas moléculas podem ser consideradas rígidas (Fig.27(c)), cada molécula tem seis graus de liberdade, três de translação e três de rotação. Assim:

$$U = 3nRT$$

$$C_{M,V} = 3R \approx 6 \text{ cal / mol K}$$

e

$$C_{M,P} = 4R \approx 8 \text{ cal / mol K}$$

A tabela abaixo mostra a capacidade térmica molar a pressão constante, a capacidade térmica molar a volume constante e a diferença entre elas para alguns gases. A análise dos dados tabelados indica que o modelo de esfera rígida é um bom modelo para as moléculas dos gases nobres hélio e argônio na temperatura de 20°C e indica também que o modelo de haltere rígido é um bom modelo para moléculas de hidrogênio e nitrogênio nessa temperatura.

Na verdade, para a maioria dos gases monoatômicos e diatômicos, os valores das capacidades térmicas molares estão próximos dos obtidos para gases ideais. Contudo, para alguns gases diatômicos como o cloro, por exemplo, e para a maioria dos poliatômicos, os valores das capacidades térmicas molares são maiores do que

os previstos. Isto significa que o modelo de molécula rígida não é apropriado, ou seja, mesmo a 20 °C, as colisões das moléculas umas com as outras provocam vibrações nas moléculas e os correspondentes graus de liberdade devem ser levados em conta.

Por outro lado, gases como o hidrogênio e o nitrogênio, que parecem se adaptar perfeitamente ao modelo de molécula rígida a essa temperatura, podem ter outro comportamento a temperaturas mais altas.

Gás	$C_{M,P}$ (cal/molK)	$C_{M,V}$ (cal/molK)	$C_{M,P} - C_{M,V}$ (cal/molK)
He	4,97	2,98	1,99
Ar	4,97	2,98	1,99
H ₂	6,87	4,88	1,99
N ₂	6,95	4,96	1,99
Cl ₂	8,29	6,15	2,14
CO ₂	8,83	6,80	2,03
SO ₂	9,65	7,50	2,15
C ₂ H ₆	12,35	10,30	2,05

Exercício 1

Um bloco de cobre é lançado num Becker com água. Por isso, aumenta a temperatura da água no Becker. (a) Discuta o que acontece com a temperatura do bloco de cobre. (b) Discuta as condições para que a água no Becker e o bloco de cobre atinjam o equilíbrio.

Exercício 2

Considere duas amostras de mesma massa, uma de ferro e outra de cobre. (a) Discuta qual delas alcança a maior temperatura se ambas são expostas, durante o mesmo intervalo de tempo, à mesma fonte de energia. (b) Discuta qual delas absorve a maior quantidade de energia, se ambas têm a mesma variação de temperatura.

Exercício 3

Um corpo com massa de 200 g é feito com uma substância com calor específico de 0,4 cal / g °C. (a) Calcule a capacidade térmica do corpo. (b) Calcule a quantidade de energia que o corpo deve receber para que sua temperatura passe de 5 °C para 35 °C. (c) Calcule a quantidade de energia que o corpo deve perder para que sua temperatura diminua 15°C.

Exercício 4

Um bloco de alumínio, com massa 100 g, é deixado no interior de um forno até atingir o equilíbrio térmico com ele. Então, o bloco é retirado do forno e colocado em

contato com uma amostra de 4400 g de água, que se encontra a 30 °C. A temperatura de equilíbrio do bloco com a amostra de água é de 32°C. Calcule a temperatura do forno considerando nulas as perdas de energia para o ambiente.

Exercício 5

No verão, com o Sol a pino, a temperatura da areia da praia é maior do que a temperatura da água do mar. Para discutir quantitativamente o fenômeno, um estudante tomou duas amostras de mesma massa, uma de areia e outra de água e fez com que ambas recebessem quantidades iguais de energia por calor, observando um aumento de temperatura de 25 °C na amostra de areia e de 3 °C na amostra de água. Calcule o calor específico da areia usada pelo estudante.

Exercício 6

Supondo que o teorema de equipartição da energia seja válido para um corpo sólido a alta temperatura, discuta o valor da capacidade térmica molar a volume constante para uma amostra de cobre sólido a alta temperatura. O valor $C_{M,V} = 3R$ (Fig.28) expressa matematicamente a lei de Dulong-Petit.

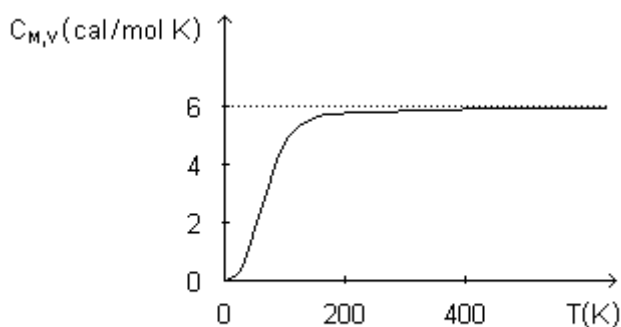


Fig.28

XV. Calor Latente

Calor é o processo de transferência de energia de um corpo para outro, exclusivamente por que existe uma diferença de temperatura entre eles. Contudo, isso não significa que aumenta necessariamente a temperatura do corpo que ganha energia ou que diminui necessariamente a temperatura do corpo que perde energia.

Em certos tipos de transição de fase, a temperatura da amostra permanece constante embora ela esteja trocando energia com a vizinhança. Isso acontece, por exemplo, na liquefação de uma amostra gasosa, na solidificação de uma amostra líquida e nas transições inversas.

Sendo Q a quantidade de energia que uma amostra de massa m troca com a vizinhança durante uma transição de fase, temos que o cociente Q / m é uma constante característica da substância de que é feita a amostra e da transição de fase em questão. Representando por L essa constante, podemos escrever:

$$Q = Lm$$

Por questões históricas, essa constante L é chamada calor latente.

A tabela a seguir mostra, para algumas substâncias, a temperatura de fusão (t_F), o calor latente de fusão (L_F), a temperatura de vaporização (t_V) e o calor latente de vaporização (L_V).

Substância	t_F (°C)	L_F (cal/g)	t_V (°C)	L_V (cal/g)
Água	0,0	79,8	100,0	539,1
Alumínio	660,4	93,5	2518,8	2569,0
Chumbo	327,5	5,9	1750,0	208,0
Etanol	- 114,0	25,8	78,0	204,0
Hélio	- 269,6	1,2	- 268,9	5,0
Mercúrio	- 38,9	2,8	356,6	65,0
Nitrogênio	- 209,9	6,1	- 195,8	48,0
Oxigênio	- 218,4	3,3	- 183,0	50,9

Exemplo

Um bloco de gelo de 50 g é tirado de um congelador a 0 °C e colocado em um ambiente a 25 °C. Vamos calcular a quantidade de energia que o corpo absorve até atingir o equilíbrio térmico com o ambiente.

O calor latente de fusão do gelo é 80 cal / g e o calor específico da água é 1 cal / g °C. Então, se Q_1 é a energia absorvida pelo gelo na mudança de fase e Q_2 é a energia absorvida pela água no processo em que ela passa de 0 °C a 25 °C, temos:

$$Q_1 = mL = (50 \text{ g})(80 \text{ cal/g}) = 4000 \text{ cal}$$

$$Q_2 = mc \Delta t = (50 \text{ g})(1 \text{ cal / g } ^\circ\text{C})(25 ^\circ\text{C} - 0) = 1250 \text{ cal}$$

e a quantidade de energia que o corpo absorve até o equilíbrio com o ambiente é:

$$Q = Q_1 + Q_2 = 5250 \text{ cal}$$

Exercício 1

Calcule a quantidade de energia que uma amostra de 50 g de gelo, inicialmente na temperatura de - 20 °C, precisa receber para se transformar em água líquida a 40° C.

Exercício 2

Uma amostra de um litro de água na fase líquida tem temperatura de 0 °C. Calcule a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura dessa amostra de água até que ela atinja 200 °C.

Exercício 3

O gráfico da Fig.29 representa a temperatura de uma amostra de certa substância, inicialmente na fase sólida, em função da quantidade de energia absorvida. (a) Identifique a temperatura de fusão da substância. (b) Sabendo que a amostra tem massa de 20 g, calcule o calor latente de fusão da substância.

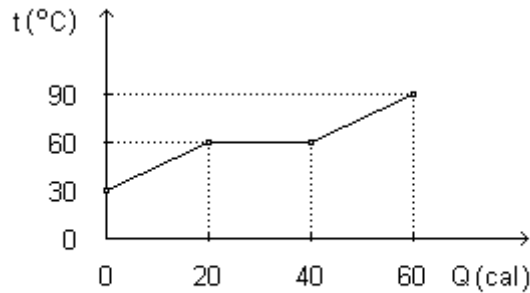


Fig.29

XVI. Condução

A transferência de energia de um ponto a outro, por efeito de uma diferença de temperatura, pode se dar por condução, convecção e radiação. Condução é o processo de transferência de energia através de um meio material, sob o efeito de diferenças de temperatura e sem transporte de matéria.

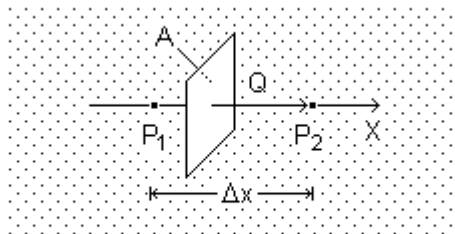


Fig.30

Consideremos, num certo meio material, dois pontos P_1 e P_2 , muito próximos um do outro (Fig.30). O ponto P_1 está na posição x_1 e tem temperatura t_1 e o ponto P_2 está na posição x_2 e tem temperatura t_2 , sendo $t_2 < t_1$. Como os pontos estão muito próximos um do outro, a distância de separação, $\Delta x = x_2 - x_1$, e a diferença de temperatura, $\Delta t = t_2 - t_1$, são pequenas. Devido à diferença de temperatura, existe transferência de energia do ponto P_1 para o ponto P_2 .

Consideremos, agora, certa quantidade Q de energia, que leva um intervalo de tempo $\Delta \tau$ para atravessar uma superfície de área A , perpendicular à direção de propagação da energia. Definimos fluxo de energia como a quantidade de energia que passa através da superfície perpendicular de área A por unidade de área e por unidade de tempo:

$$\varphi_Q = \frac{Q}{A\Delta\tau}$$

O fluxo de energia do ponto P_1 para o ponto P_2 é proporcional à diferença de temperatura e inversamente proporcional à distância entre eles:

$$\frac{Q}{A\Delta\tau} = -k \frac{\Delta t}{\Delta x}$$

O sinal negativo expressa o fato de que a energia flui sempre da região de maior temperatura para a de menor temperatura. Assim, se o gradiente de temperatura $\Delta t / \Delta x$ for negativo, isto é, se a temperatura diminui num dado sentido ao longo da direção de propagação da energia, então, nesta direção e neste sentido, o fluxo de energia é positivo.

A constante de proporcionalidade positiva k , característica do meio, é chamada condutividade térmica. Materiais diferentes têm condutividades diferentes. A tabela abaixo apresenta os valores da condutividade térmica para alguns materiais.

Material	k (kcal / s m °C)
Cobre	$9,2 \times 10^{-2}$
Alumínio	$4,9 \times 10^{-2}$
Aço	$1,1 \times 10^{-2}$
Água	$1,3 \times 10^{-4}$
Vidro	$2,0 \times 10^{-4}$
Madeira	$2,0 \times 10^{-5}$
Flanela	$2,0 \times 10^{-5}$
Cortiça	$1,0 \times 10^{-5}$
Ar	$5,7 \times 10^{-6}$

Os metais são bons condutores de energia por calor. Os líquidos de modo geral, o vidro, a madeira, a flanela e a porcelana são maus condutores e os gases são os piores condutores. Os líquidos e os gases, embora sejam maus condutores, podem transferir energia por convecção. Os materiais cuja condutividade é muito baixa, como os gases, por exemplo, são chamados isolantes térmicos.

Embora os tecidos das roupas e cobertores sejam isolantes térmicos, é principalmente o ar entre as camadas de tecido que impede o corpo de perder energia por calor.

A Porta e a Maçaneta

Consideremos uma porta de madeira e a maçaneta colocada nela, de metal. Se a temperatura ambiente é estável, a porta e a maçaneta estão em equilíbrio

térmico e, portanto, têm a mesma temperatura. No entanto, quando tocamos a porta e a maçaneta, as sensações térmicas correspondentes não são iguais: a maçaneta parece ter uma temperatura menor do que a porta. Isso, é claro, nos dias em que a temperatura ambiente não está muito alta.

A maçaneta, sendo metálica, é melhor condutora de energia do que a porta de madeira. Quando toca a maçaneta por um determinado intervalo de tempo, a mão perde mais energia do que quando toca a porta pelo mesmo intervalo de tempo. É justamente por isso, pela diferença na quantidade de energia perdida pela mão, que as sensações térmicas são diferentes.

Condução numa Barra Homogênea

Vamos considerar uma barra homogênea de comprimento L e seção reta de área A , com uma das extremidades mantida numa temperatura t_1 e a outra, numa temperatura t_2 , com t_1 maior do que t_2 (Fig.31).

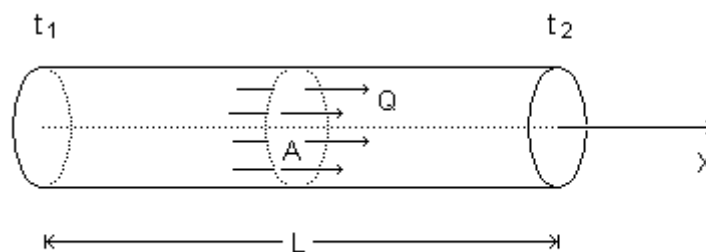


Fig.31

Devido à diferença de temperatura, existe transferência de energia da extremidade com temperatura t_1 para a extremidade com temperatura t_2 . Vamos supor que não existe perda de energia através da superfície lateral da barra e que o regime estacionário foi alcançado. No regime estacionário, a temperatura de qualquer ponto da barra não depende do tempo, mas só de sua posição ao longo da barra. Além disso, a variação da temperatura com a posição ao longo da barra é constante e podemos escrever:

$$\frac{\Delta t}{\Delta x} = \frac{t_2 - t_1}{L}$$

e então:

$$\frac{Q}{\Delta \tau} = k \left(\frac{A}{L} \right) (t_1 - t_2)$$

Esta expressão mostra que a corrente de energia, $Q / \Delta \tau$, é a mesma em qualquer ponto da barra. Esse resultado era de se esperar porque vale para regime estacionário, ou seja, um regime no qual não pode existir acúmulo ou diminuição de energia em qualquer elemento de volume da barra.

Experimento de Condução

O processo de transferência de energia de um ponto a outro, por efeito de uma diferença de temperatura, pode se dar por condução, convecção e radiação. O objetivo desta atividade experimental é estudar o processo de transferência de energia por condução.

Vamos precisar de três varetas maciças de aproximadamente 20 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, uma de aço, outra de alumínio e outra de latão. As varetas devem conter, de 2 cm em 2 cm, em seqüência, furos de 2 mm de diâmetro. É importante que as varetas sejam idênticas, exceto pela substância de que são feitas. Vamos precisar também de um bico de Bunsen, um suporte com prendedor e parafina.

- Vamos preparar as varetas preenchendo completamente os furos com parafina derretida. Esperamos a solidificação da parafina e retiramos os excessos.

- Prendemos a vareta de alumínio no suporte por uma de suas extremidades. Sob a outra extremidade, colocamos, por 5 minutos, a chama do bico de Bunsen (Fig.32).

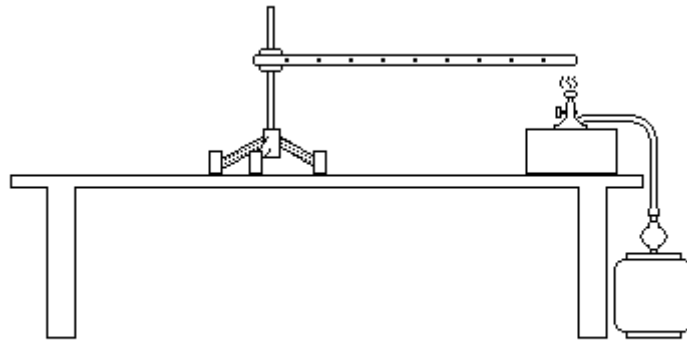


Fig.32

- Anotamos o número de furos cuja parafina se liquefaz no tempo considerado.

Discussão 1

- Relate o que acontece com a vareta à medida que o tempo passa.
- Discuta, em termos de fluxo de energia e calor, os fatos observados.
- Discuta o que pode acontecer se a vareta de alumínio fosse substituída por uma das outras disponíveis.

- Vamos repetir o procedimento com as outras varetas disponíveis e anotar, em cada caso, o número de furos cuja parafina se liquefaz no tempo considerado.

Discussão 2

- Discuta por que a parafina não se liquefaz em todos os furos.
- Discuta por que o número de furos cuja parafina se liquefaz é diferente nas diferentes varetas.

A condução é o processo de transferência de energia através de um meio material sob o efeito de uma diferença de temperatura, sem o transporte de matéria.

Discussão 3

(a) Discuta o que pode acontecer com varetas feitas com a mesma substância, mas de diâmetros diferentes.

(b) Discuta por que substâncias diferentes têm condutividades térmicas diferentes.

(c) Discuta algum fenômeno cotidiano em que participam substâncias com diferentes condutividades térmicas.

Exercício 1

Discuta por que os cabos das panelas têm revestimento de madeira ou de plástico (baquelite).

Exercício 2

Discuta a diferença entre uma panela de ferro e uma de cerâmica no cozimento dos alimentos.

XVII. Convecção

A convecção é o processo de transferência de energia através do movimento de matéria, por efeito de uma diferença de temperatura. A convecção ocorre tipicamente em fluidos (líquidos e gases).

Se uma região de um fluido está em contato com uma fonte de energia, a temperatura da porção de fluido dessa região aumenta e, portanto, aumenta também o seu volume. Com isso, o módulo do empuxo que atua sobre essa porção fica maior do que o módulo do seu peso e ela se eleva em relação ao resto da massa de fluido. O espaço deixado para trás pela porção de fluido que se eleva é ocupado por uma outra porção de fluido, que vem da vizinhança e que tem temperatura mais baixa. Se a fonte de energia continua atuando na mesma região, a temperatura desta outra porção de fluido aumenta e aumenta também o seu volume. Com isso, o módulo do empuxo que atua sobre essa outra porção fica maior do que o módulo do seu peso e ela também se eleva em relação ao resto da massa de fluido. O espaço deixado para trás por essa porção de fluido que se eleva é ocupado por uma outra porção de fluido, que vem da vizinhança e que tem temperatura mais baixa. Enquanto permanecer a fonte de energia, o processo se repete com outras porções do fluido e o resultado é o aparecimento das correntes de convecção.

Levando em conta o modo como se estabelecem as correntes de convecção, podemos compreender, por exemplo, a posição em que deve ser colocado, em um aposento, um aparelho condicionador de ar para maximizar sua eficiência em dada estação do ano. Podemos compreender também a direção e o sentido da brisa do mar.

Experimento de Convecção

O processo de transferência de energia de um ponto a outro, por efeito de uma diferença de temperatura, pode se dar por condução, convecção e radiação. O objetivo desta atividade experimental é estudar o processo de transferência de energia por convecção.

Vamos precisar de um bico de Bunsen, um Becker de base larga e um tripé.

- Colocamos o Becker com água sobre o tripé. Acendemos o bico de Bunsen e direcionamos a chama para a região central da base do Becker (Fig.33).

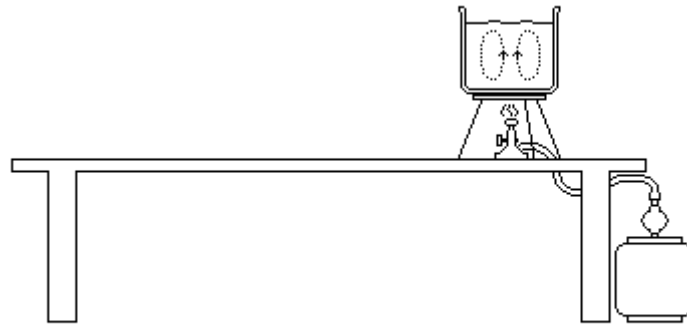


Fig.33

Discussão 1

- Relate o que acontece na água à medida que a sua temperatura aumenta.
- Discuta, em termos de fluxo de energia e calor, os fatos observados.
- Discuta a causa do movimento observado na água.

A convecção é o processo de transferência de energia através do movimento de matéria, por efeito de uma diferença de temperatura. A convecção ocorre tipicamente em fluidos. O movimento de matéria forma correntes de convecção, isto é, correntes com trajetórias fechadas no interior do fluido.

Discussão 2

- Discuta o que acontece se uma tela de amianto é colocada entre a chama do bico de Bunsen e a base do Becker.
- Discuta algum fenômeno cotidiano em que aparecem correntes de convecção.

A Brisa do Mar

Durante o dia, uma brisa sopra do mar para a terra. A radiação proveniente do Sol passa através do ar quase sem ser absorvida e incide sobre a terra e sobre o mar. Devido a essa radiação, a temperatura do ar não se altera, mas a temperatura da terra e a temperatura do mar aumentam. O calor específico da terra é menor do que o calor específico da água do mar e, por isso, absorvendo quantidades iguais de energia, a elevação da temperatura da terra é maior do que a elevação de temperatura do mar. Assim, a diferença de temperatura da terra para o ar sobre ela fica maior do que a diferença de temperatura do mar para o ar sobre ele. A quantidade de energia que passa da terra para o ar sobre ela é maior do que a quantidade de energia que passa do mar para o ar sobre ele, no mesmo intervalo de tempo. A temperatura do ar sobre a terra aumenta mais rapidamente do que a temperatura do ar sobre o mar. O volume do ar sobre a terra aumenta mais rapidamente e se eleva primeiro, deixando um espaço vazio que é preenchido pelo ar que estava sobre o mar. O processo se repete continuamente e, assim, a brisa se estabelece.

Durante a noite, uma brisa sopra da terra para o mar. A terra perde energia mais rapidamente que o mar. Sem a radiação proveniente do Sol, a temperatura da terra diminui mais rapidamente que a temperatura do mar. A diferença de temperatura da terra para o ar sobre ela fica menor do que a diferença de temperatura do mar para o ar sobre ele. A quantidade de energia que passa do mar para o ar sobre ele é maior do que a quantidade de energia que passa da terra para o ar sobre ela, no mesmo intervalo de tempo. A temperatura do ar sobre o mar aumenta mais rapidamente do que a temperatura do ar sobre a terra. O volume do ar sobre o mar aumenta mais rapidamente e se eleva primeiro, deixando um espaço vazio que é preenchido pelo ar que estava sobre a terra. O processo se repete continuamente e, assim, a brisa se estabelece.

A formação desse tipo de brisa acontece também em regiões de lagos, açudes e barragens.

Exercício

Discuta a que altura deve ser instalado, num aposento, um condicionador de ar se ele vai ser utilizado principalmente (a) para diminuir a temperatura ambiente e (b) para aumentar a temperatura ambiente.

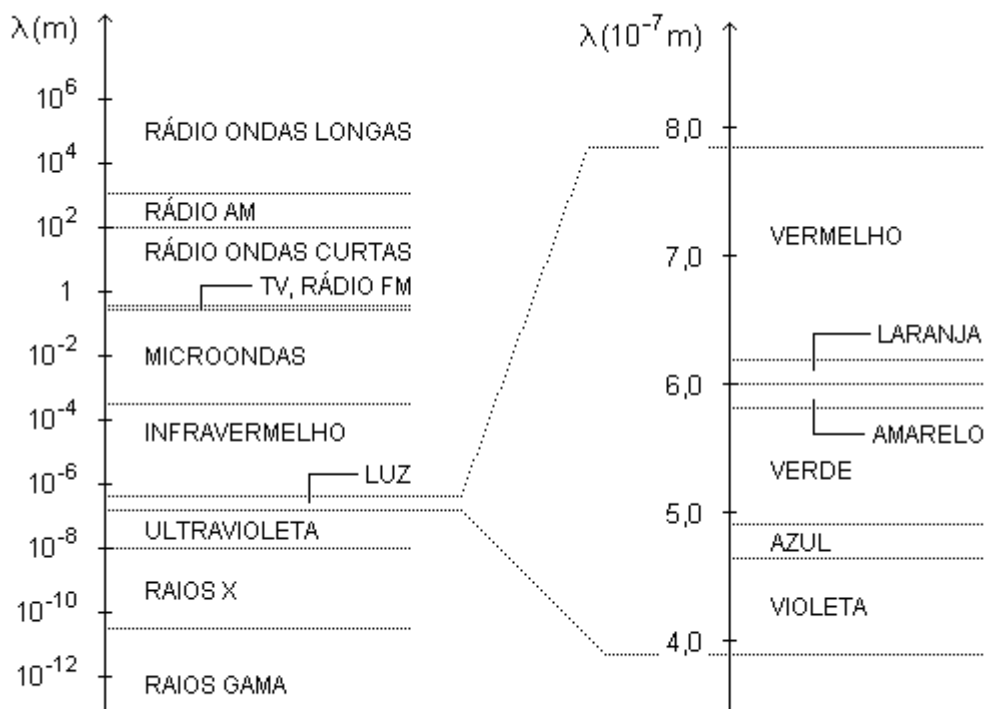


Fig.34

XVIII. Radiação

Radiação é o processo de transferência de energia por ondas eletromagnéticas. As ondas eletromagnéticas são constituídas de um campo elétrico e um campo magnético que variam harmonicamente, um perpendicular ao outro e ambos, perpendiculares à direção de propagação. As ondas eletromagnéticas podem se propagar num meio material e também no vácuo.

O espectro das ondas eletromagnéticas é contínuo, isto é, existem ondas eletromagnéticas de todos os comprimentos de onda. Contudo, é usual dividir o espectro em faixas com limites mais ou menos precisos e, a cada faixa, atribuir um nome especial (Fig.34). Por exemplo, como a retina do olho humano é sensível às ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda no intervalo aproximado de $0,4 \times 10^{-6}$ m a $0,8 \times 10^{-6}$ m, elas recebem, coletivamente, o nome de luz. Esses números não são absolutos porque diferentes pessoas têm retinas com diferentes sensibilidades e a mesma pessoa tem sensibilidade diferente conforme a idade e o estado de saúde de modo geral. As principais faixas (ou regiões) do espectro eletromagnético são: raios gama, raios x, ultravioleta, luz, infravermelho, microondas, TV e ondas de rádio FM, ondas curtas, AM e ondas longas. Todas as ondas eletromagnéticas transportam energia e é tanto maior essa energia quanto menor for o comprimento de onda.

Como já dissemos, radiação é o processo de transferência de energia por ondas eletromagnéticas. Assim, esse processo pode ocorrer também no vácuo. O aumento de temperatura da superfície da Terra, por exemplo, é um efeito das ondas eletromagnéticas recebidas do Sol.

Um meio material pode ser opaco para ondas eletromagnéticas numa faixa do espectro e transparente para ondas eletromagnéticas em outra faixa. O vidro comum, por exemplo, é transparente à luz (radiação eletromagnética visível) e opaco às ondas da faixa do infravermelho.

Experimento de Radiação

O processo de transferência de energia de um ponto a outro, por efeito de uma diferença de temperatura, pode se dar por condução, convecção e radiação. O objetivo desta atividade experimental é estudar o processo de transferência de energia por radiação.

Vamos precisar de uma lâmpada incandescente de, no mínimo, 100 watts, uma extensão com soquete, uma lâmina de isopor com um orifício central e um termômetro.

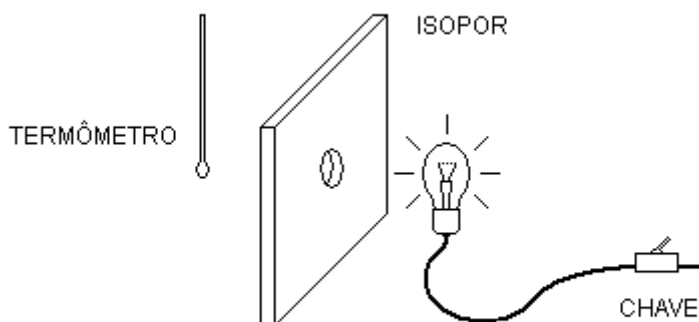


Fig.35

- Posicionamos a lâmina de isopor na vertical. Posicionamos a lâmpada na mesma horizontal que o orifício da lâmina de isopor e a 5 cm dele (Fig.35).
- Posicionamos o termômetro do outro lado do orifício, também a 5 cm dele.
- Ligamos a chave.

Discussão 1

Observe o que acontece no termômetro à medida que o tempo passa e discuta, em termos de fluxo de energia e calor, os fatos observados.

- Deixamos o termômetro voltar à situação inicial e repetimos o procedimento, posicionando-o a 10 cm do orifício, depois a 15 cm e depois a 20 cm.

Discussão 2

Observe o que acontece no termômetro em cada caso e discuta o que acontece e relacione com a posição do termômetro em relação à lâmpada.

Radiação é o processo de transferência de energia por ondas eletromagnéticas. Em termos aproximados, a radiação visível emitida por uma lâmpada incandescente transporta 5% da energia e a radiação infravermelha transporta os outros 95%.

Observação

Estamos empregando a palavra “radiação” para significar o processo de transferência de energia por ondas eletromagnéticas. Essa palavra também é usada, na literatura científica e no cotidiano, como sinônimo de onda eletromagnética. É usual dizer, por exemplo, que o Sol emite radiações eletromagnéticas. Assim, com a mesma palavra, podemos indicar o processo de transferência de energia por ondas eletromagnéticas ou as próprias ondas eletromagnéticas. Nesse caderno, vamos usar a palavra “radiação” nestes dois sentidos. O contexto deve indicar qual significado estaremos considerando na frase correspondente.

Radiação de Corpo Negro

Não apenas o Sol, mas qualquer corpo cuja temperatura Kelvin é diferente de zero, emite ondas eletromagnéticas. Para discutir o espectro da radiação emitida por um corpo, isto é, a energia emitida por unidade de área, por unidade de tempo e por unidade de comprimento de onda, vamos supor que temos um bloco a certa temperatura e que, no interior desse bloco, existe uma cavidade. A substância que forma o bloco não é transparente à radiação eletromagnética. Os átomos das paredes da cavidade emitem radiação eletromagnética para o seu interior e, ao mesmo tempo, absorvem radiação eletromagnética proveniente dos outros átomos das paredes. Quando a radiação eletromagnética no interior da cavidade atinge o equilíbrio térmico com os átomos das paredes, o conteúdo energético da radiação emitida pelos átomos num dado intervalo de tempo é igual ao conteúdo energético da radiação absorvida no mesmo intervalo de tempo. Então, a densidade de energia, que é a quantidade de energia da radiação no interior da cavidade por unidade de volume, é constante. Isto significa que a densidade de energia associada à radiação de cada comprimento de onda, ou seja, a distribuição de energia dentro da cavidade é bem definida.

A distribuição de energia não depende da substância de que é feito o bloco. Na verdade, a distribuição de energia depende apenas da temperatura Kelvin do bloco.

Abrindo um pequeno orifício numa das paredes da cavidade, podemos analisar a radiação que escapa por ele. A radiação que escapa é uma amostra da radiação no interior da cavidade e, portanto, tem a mesma distribuição de energia. A radiação que escapa do orifício é chamada radiação de corpo negro. O orifício é o corpo negro.

Usualmente, definimos corpo negro como o corpo que absorve toda radiação que nele incide. Como nada reflete, ele aparece, aos nossos olhos, de cor negra e daí vem o seu nome. Assim como é um absorvedor perfeito, um corpo negro é também um emissor perfeito. Toda radiação que incide no orifício vinda de dentro da cavidade atravessa-o e chega ao exterior. Como absorve toda radiação que vem de dentro da cavidade e emite essa mesma radiação para fora, o orifício é um corpo negro.

A energia emitida por um corpo negro por unidade de área, por unidade de tempo e por unidade de comprimento de onda, $\phi(\lambda, T)$, é dada por:

$$\phi(\lambda, T) = \frac{a_1}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{a_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1}$$

com:

$$a_1 = 2\pi hc^2 \approx 3,75 \times 10^{-16} \text{ Jm}^2/\text{s}$$

e

$$a_2 = hc / k_B \approx 1,44 \times 10^{-2} \text{ mK}$$

A expressão acima representa matematicamente a lei de radiação de Planck. Nas expressões para a_1 e a_2 , h representa a constante de Planck, c , o módulo da velocidade da luz no vácuo e k_B , a constante de Boltzmann:

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

A Fig.36 mostra os gráficos de $\phi(\lambda, T)$ em função do comprimento de onda para quatro temperaturas diferentes.

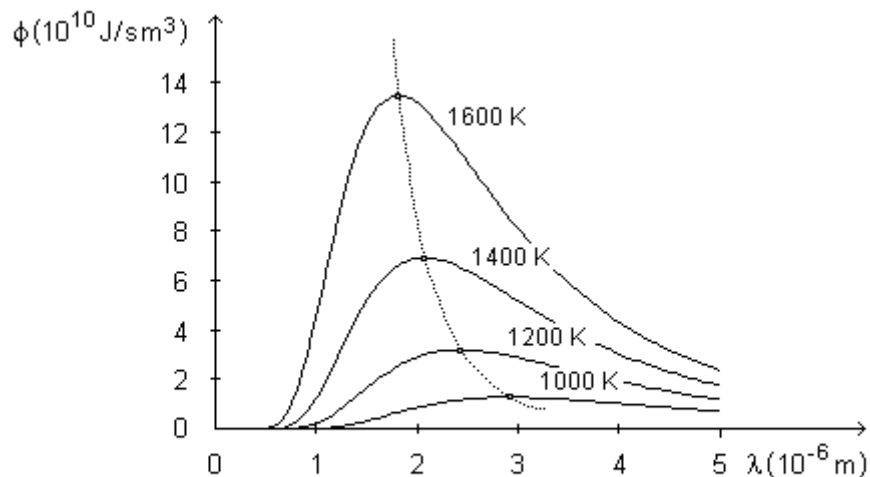


Fig.36

Podemos ver que, para cada temperatura, existe um comprimento de onda para o qual a energia emitida é máxima. O comprimento de onda para o qual a energia emitida é máxima aumenta com a diminuição da temperatura segundo a lei do

deslocamento de Wien:

$$\lambda_m = \frac{b}{T}$$

em que b, a constante de deslocamento de Wien, vale:

$$b = 2,90 \times 10^{-3} \text{ mK}$$

A energia emitida por um corpo negro por unidade de área e por unidade de tempo em todos os comprimentos de onda, isto é, o fluxo da energia total emitida, é proporcional à quarta potência da temperatura Kelvin (lei de Stefan-Boltzmann):

$$\phi(T) = \sigma T^4$$

em que σ , a constante de Stefan-Boltzmann, vale:

$$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W / m}^2 \text{ K}^4$$

O fluxo da energia total emitida por um corpo negro com dada temperatura T é proporcional à área entre o gráfico da Fig.36 correspondente a essa temperatura e o eixo dos comprimentos de onda.

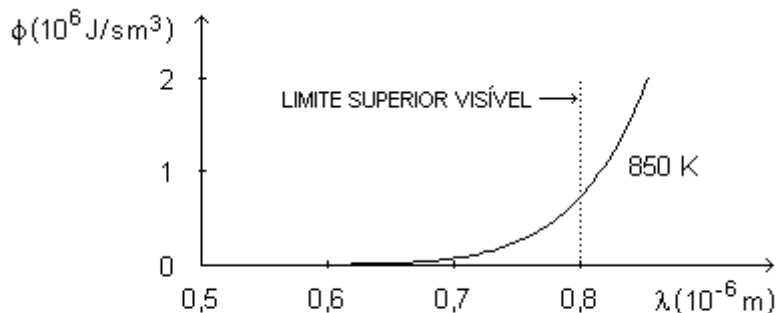


Fig.37

Exemplo 1

Como dissemos acima, não apenas o Sol, mas qualquer corpo cuja temperatura Kelvin é diferente de zero, emite radiações eletromagnéticas em todo o espectro. Contudo, a retina dos nossos olhos é sensível apenas às radiações na faixa visível, que compreende comprimentos de onda no intervalo aproximado de $0,4 \times 10^{-6} \text{ m}$ a $0,8 \times 10^{-6} \text{ m}$. Quando uma parte importante das radiações emitidas por um corpo está na faixa visível do espectro, dizemos que ele está incandescente.

A energia emitida por unidade de área, por unidade de tempo e por unidade de comprimento de onda é menor para um corpo real do que para um corpo negro. No entanto, para o objetivo de entender a cor dos corpos incandescentes, podemos supor que o espectro da radiação emitida pelos corpos reais é como o espectro da radiação emitida por um corpo negro, sem que as conclusões sejam invalidadas.

Um corpo negro com temperatura de 850 K emite radiação eletromagnética visível apenas na faixa que corresponde à cor vermelha (Fig.37). Portanto, se um

corpo real tem um espectro como o de um corpo negro, ele emite radiação visível com intensidade suficiente para que possamos perceber com nossos olhos quando sua temperatura alcança cerca de 850 K. Nesse caso, ele parece ter uma cor vermelha escura.

Para esse corpo negro, o comprimento de onda para o qual a energia emitida é máxima, segundo a lei do deslocamento de Wien, é:

$$\lambda_m = \frac{b}{T} = \frac{2,90 \times 10^{-3} \text{ mK}}{850 \text{ K}} = 3,41 \times 10^{-6} \text{ m}$$

que corresponde à radiação infravermelha. A quase totalidade da energia emitida é transportada pelas radiações infravermelhas.

Se a temperatura desse corpo aumenta, aumenta também, gradativamente, a quantidade de energia das radiações eletromagnéticas de todos os comprimentos de onda. O corpo, depois da cor vermelha escura, apresenta, em seqüência, as cores vermelha viva, laranja, amarela, azul e, finalmente, branca.

Exemplo 2

Uma lâmpada incandescente é formada por um filamento metálico e um bulbo de vidro. A passagem de corrente elétrica pelo filamento provoca um aumento na sua temperatura.

A temperatura de operação de uma lâmpada de 100 W com filamento de tungstênio, por exemplo, é de cerca de 2800 K. Vamos supor que, nesta temperatura, o espectro da radiação emitida pelo filamento pode ser aproximado pelo espectro de um corpo negro (Fig.38).

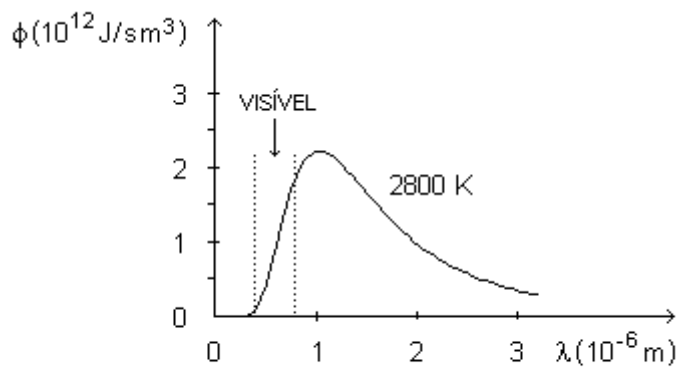


Fig.38

Desta forma, podemos ver que, da faixa visível do espectro eletromagnético, as radiações que nos parecem verde, azul e violeta transportam uma quantidade de energia bem menor do que as radiações que nos parecem amarela, laranja e vermelha. Isso faz com que o filamento de tungstênio apresente cor amarela nessa temperatura que estamos considerando.

Por outro lado, podemos ver também que as radiações emitidas na faixa visível transportam menos de 5% da energia total e que as radiações emitidas na faixa infravermelha transportam a maior parte da energia. Por isso, as lâmpadas incandescentes são muito pouco eficientes na produção e emissão de luz.

Exemplo 3

O Sol é uma esfera gigantesca de plasma incandescente. O que chamamos de plasma, na Física, é um gás ionizado, isto é, um gás formado por íons de carga positiva e os elétrons liberados, de carga negativa. A carga elétrica total é praticamente nula.

O raio solar equivale a aproximadamente 109 vezes o raio terrestre e vale:

$$R = 6,96 \times 10^8 \text{ m}$$

A Fig. 39 representa esquematicamente a estrutura do Sol. Nesta figura, as espessuras das camadas, principalmente da fotosfera, da cromosfera e da coroa, não estão desenhadas em escala.

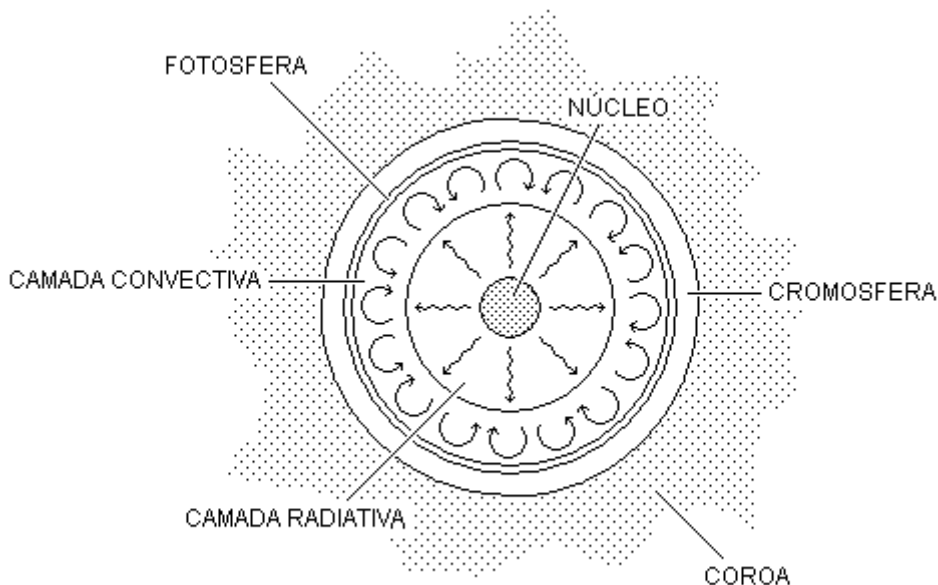


Fig.39

O núcleo tem raio de 2×10^8 m (cerca de 29% do raio solar), densidade máxima de 150 g/cm^3 e temperatura de $1,5 \times 10^7$ K. Sob estas condições, desenvolvem-se reações termonucleares que produzem principalmente neutrinos e radiações eletromagnéticas. As radiações eletromagnéticas transportam a maior parte da energia liberada pelas reações termonucleares.

A camada radiativa tem espessura de 3×10^8 m (cerca de 43% do raio solar), densidade que varia de 20 g/cm^3 para $0,2 \text{ g/cm}^3$ e temperatura que varia de 7×10^6 K para 2×10^6 K. Nessa camada, a energia proveniente do núcleo flui por radiação. As radiações eletromagnéticas produzidas no núcleo interagem com as partículas dessa região de modo intermitente e aleatório. De qualquer modo, as radiações passam através da zona radiativa, sem movimento de matéria.

A camada convectiva tem espessura de 10^8 m (cerca de 14% do raio solar) e temperatura que varia de 2×10^6 K para 5800K . Nesta camada, a energia proveniente da camada radiativa flui por correntes de convecção.

De nenhuma das camadas mencionadas até agora sai radiação diretamente para o exterior do Sol em quantidade apreciável. Por isso, elas não podem ser observadas diretamente.

A fotosfera tem espessura de 5×10^5 m (cerca de 0,07% do raio solar) e temperatura de 5800 K. Praticamente toda radiação eletromagnética que sai do Sol provém dessa camada e, por isso, ela é considerada como sendo a superfície solar. Devido às correntes de convecção que ocorrem na camada inferior, a fotosfera se apresenta com aparência granulada.

A cromosfera tem espessura de 2×10^6 m (cerca de 0,3% do raio solar) e temperatura que varia de 5800 K até 25 000 K. Por efeito de sua densidade extremamente baixa, a quantidade de energia da radiação emitida pela cromosfera é muito pequena e, por isso, ela é invisível a olho nu, exceto durante os eclipses solares totais, quando mostra uma cor avermelhada.

A coroa solar é a camada mais externa do Sol, tem espessura variável de alguns raios solares e temperatura de 10^6 K. Apesar dessa temperatura muito alta, esta camada é invisível a olho nu porque tem densidade ainda menor do que a densidade da cromosfera. Contudo, assim como esta, pode ser vista durante os eclipses solares totais.

Como dissemos acima, a temperatura da fotosfera é de 5800 K e praticamente toda radiação eletromagnética que sai do Sol provém dessa camada. Portanto, a radiação solar que chega à Terra é uma amostra da radiação emitida pela fotosfera solar.

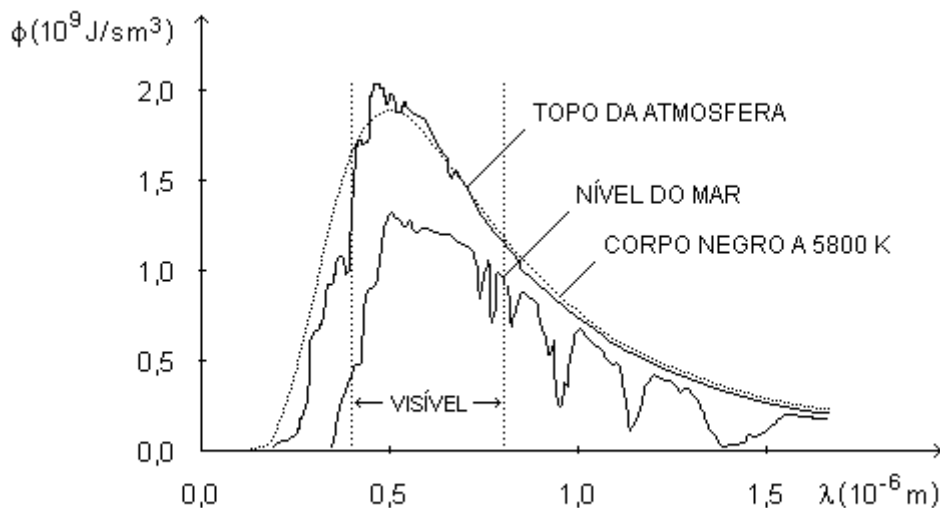


Fig.40

A Fig. 40 mostra o espectro dessa radiação no topo da atmosfera e ao nível do mar (linhas contínuas) e, para comparação, mostra também o espectro da radiação de um corpo negro com a mesma temperatura (linha pontilhada). Podemos ver que uma parte importante da energia solar que alcança a superfície da Terra é transportada pelas radiações na faixa visível. Além disso, a distribuição da energia nesta faixa é quase uniforme, exceto no caso das radiações que nos parecem azul e violeta, cujo conteúdo energético é bem menor. Por isso, o Sol parece amarelo claro brilhante, quase branco.

Exemplo 4

Vamos calcular a temperatura média da Terra. Para isso, vamos supor que os espectros das radiações eletromagnéticas emitidas pelo Sol e pela Terra são espectros de corpo negro.

Usando a lei de Stefan-Boltzmann podemos escrever a quantidade de energia transportada pelas radiações solares num intervalo de tempo pequeno $\Delta\tau$ como:

$$E = \sigma T^4 (4\pi R^2) \Delta\tau$$

em que T é a temperatura Kelvin da superfície do Sol e R , o seu raio. Podemos pensar que estas radiações estão contidas numa casca esférica de espessura dada por $s = c\Delta\tau$, onde c representa o módulo da velocidade da luz no vácuo.

As radiações são emitidas em todas as direções e se propagam com a velocidade da luz. Por isso, com o tempo, a casca esférica vai se expandindo, mas sempre com a mesma espessura. Quando a casca esférica alcança a Terra, a uma distância d do Sol, ela tem um volume:

$$v = 4\pi d^2 s$$

Então, a densidade da energia dentro da casca esférica deve ser:

$$\rho_E = \frac{E}{v} = \frac{\sigma T^4 R^2}{cd^2}$$

A Terra oferece, à radiação solar, uma superfície efetiva de área $A = \pi r^2$, em que r é o seu raio. Se a Terra se comporta como um corpo negro, absorvendo toda radiação que sobre ela incide, a quantidade de energia que absorve no intervalo $\Delta\tau$ é:

$$E_{\text{abs}} = \rho_E A s = \frac{\sigma T^4 R^2 \pi r^2 \Delta\tau}{d^2}$$

Por outro lado, se a Terra se comporta como um corpo negro, com temperatura T^* , no mesmo intervalo de tempo $\Delta\tau$, pela lei de Stefan-Boltzmann, ela emite a quantidade de energia:

$$E_{\text{emit}} = \sigma T^{*4} (4\pi r^2) \Delta\tau$$

No equilíbrio, a quantidade de energia emitida é igual à quantidade de energia absorvida. Então, igualando as duas últimas expressões, temos:

$$T^* = \left(\frac{R}{2d}\right)^{1/2} T$$

Com os seguintes valores numéricos:

$$R = 6,96 \times 10^8 \text{ m}$$

$$d = 1,49 \times 10^{11} \text{ m}$$

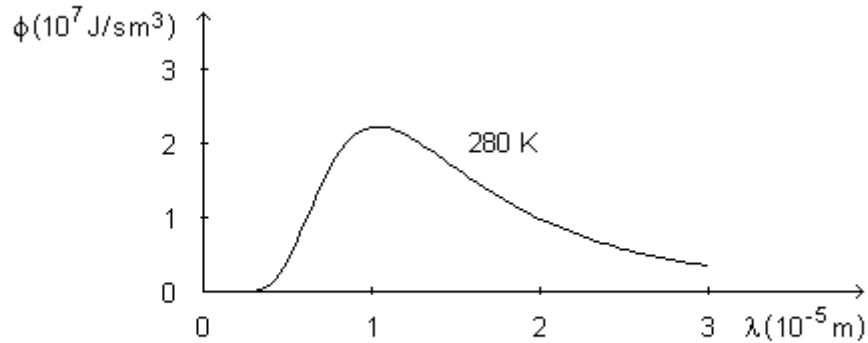
e

$$T = 5800 \text{ K}$$

obtemos:

$$T^* \approx 280 \text{ K}$$

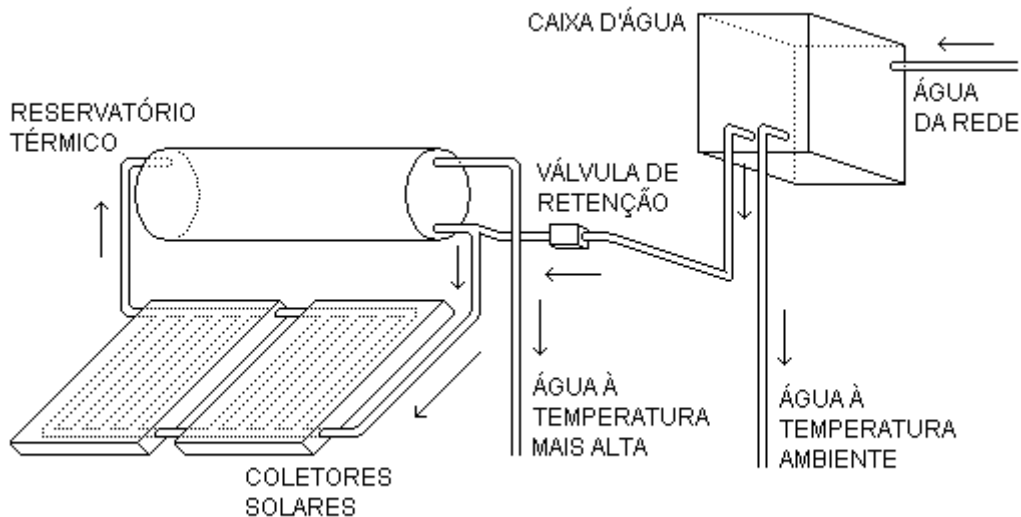
A Terra tem uma temperatura média de cerca de 280 K. Esse valor foi obtido com a hipótese de que o espectro da radiação emitida pela Terra é como o espectro de um corpo negro. A Fig.41 mostra esse espectro. Podemos ver que praticamente todas as radiações com energia significativa estão na faixa do infravermelho.



Aquecedor Solar

Um sistema básico para elevar a temperatura da água residencial é composto por alguns coletores solares e um reservatório térmico (Fig.42).

Um coletor solar é formado, basicamente, por uma chapa metálica com uma das faces pintada da cor preto fosco e com a outra face colocada em contato com uma tubulação por onde circula água. A face pintada de preto recebe a radiação solar e sua temperatura aumenta. A energia passa, por condução, da chapa à tubulação e da tubulação para a água. Assim, a temperatura da água se eleva.



A caixa d'água alimenta o reservatório térmico e a tubulação dos coletores solares, mantendo-os sempre cheios de água. Os coletores solares absorvem a radiação solar e a temperatura da água que está circulando no seu interior, nesse momento, aumenta. Dessa forma, existe uma diferença de temperatura entre a água nos coletores e a água da caixa d'água, pelo menos durante a incidência da radiação

solar sobre os coletores. Como a altura em que são montados os coletores é menor do que a altura da caixa d'água, a circulação da água no sistema acontece por convecção. Com o passar do tempo, o reservatório térmico vai armazenando água à temperatura mais alta do que a temperatura ambiente.

Exercício 1

Uma mulher veste roupas escuras e outra, roupas claras. Discuta qual delas veste roupas mais apropriadas para um dia em que a temperatura ambiente está baixa.

Exercício 2

A temperatura no centro da explosão de uma bomba H chega a 10^7 K. Calcule o comprimento de onda da radiação eletromagnética associada à máxima energia emitida por unidade de área, por unidade de tempo e por unidade de comprimento de onda. Identifique a faixa do espectro eletromagnético à qual pertence essa radiação.

Exemplo 3

Para um corpo negro mantido a certa temperatura, o comprimento de onda da radiação eletromagnética associada à máxima energia emitida por unidade de área, por unidade de tempo e por unidade de comprimento de onda é $\lambda_m = 6,5 \times 10^{-7}$ m. Calcule o valor de λ_m se for duplicada a energia emitida por esse corpo negro por unidade de área e por unidade de tempo em todos os comprimentos de onda.

Exercício 4

Discuta qual o processo pelo qual uma lareira faz aumentar a temperatura de uma sala: condução, convecção ou irradiação.

XIX. Dilatação Térmica de Sólidos

Quando a temperatura de um corpo varia, ocorrem variações de comprimento em cada uma de suas dimensões, variações estas que dependem da forma do corpo e da substância de que ele é feito.

A variação de qualquer dimensão linear de um corpo com a temperatura se chama dilatação térmica.

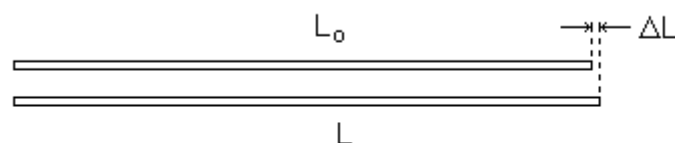


Fig.43

Considerando uma das dimensões do corpo, de comprimento L_0 à temperatura t_0 e comprimento L à temperatura t (Fig.43), de modo que $\Delta L = L - L_0$ seja a variação de comprimento e $\Delta t = t - t_0$, a variação de temperatura, a lei da dilatação linear diz

que $\Delta L / \Delta t$ é proporcional a L_0 :

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} \sim L_0$$

Definimos o coeficiente de dilatação linear α escrevendo:

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = \alpha L_0$$

O coeficiente de dilatação linear α está associado à substância de que é feito o corpo em questão.

Esta última expressão pode ser reescrita como:

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

Para entender o fenômeno da dilatação térmica, vamos considerar a curva que expressa a energia potencial entre dois átomos adjacentes de um sólido (E_p) em função da distância (r) entre eles (Fig.44(a)). A curva é assimétrica: com o aumento da distância interatômica, a curva cai rapidamente até um valor mínimo e, daí, cresce mais devagar até atingir o valor zero no infinito.

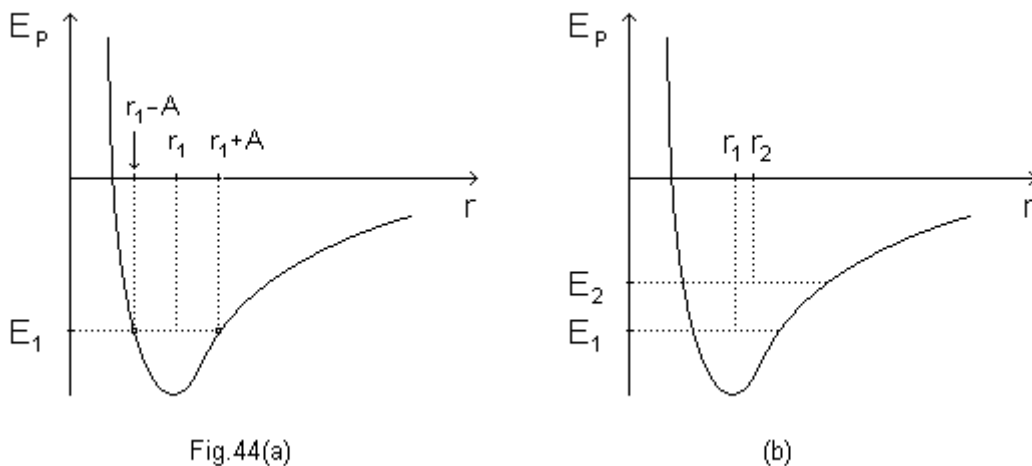


Fig.44(a)

(b)

Suponhamos que, quando o sólido tem uma temperatura t_1 , a energia de cada par de seus átomos é E_1 . Nessas condições, um átomo oscila em relação ao outro com amplitude A , deslocando-se entre as posições $r_1 - A$ e $r_1 + A$. Desse modo, a distância média entre os átomos é r_1 .

Com o aumento da temperatura do sólido de t_1 para t_2 , a energia de cada par de seus átomos aumenta de E_1 para E_2 e um átomo passa a oscilar em relação ao outro com amplitude maior (Fig.44(b)). Esse aumento na amplitude das oscilações atômicas não explica o aumento na distância média entre os átomos e, portanto, não é a causa da dilatação. Contudo, paralelamente a esse aumento na amplitude das oscilações atômicas, a distância média entre os átomos aumenta, passando de r_1 para r_2 , por efeito da assimetria da curva que representa a energia potencial de interação em função da distância entre átomos adjacentes. Este último fator é que é o responsável pela dilatação.

A tabela a seguir apresenta o valor do coeficiente de dilatação linear para algumas substâncias.

Substância	$\alpha (10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$
Aço	1,1
Alumínio	2,3
Chumbo	2,9
Cobre	1,7
Latão	1,8
Mercúrio	6,1
Ouro	1,4
Porcelana	0,3
Prata	1,9
Tijolo Comum	0,6
Vidro Comum	0,9
Vidro Pirex	0,3
Zinco	1,7

Exemplo 1

Uma barra de alumínio tem 1 m a $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Vamos calcular o seu comprimento a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Usando a expressão para a dilatação linear, $L = L_0 (1 + \alpha \Delta t)$, temos:

$$L = (1 \text{ m}) [1 + (2,3 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}) (100 \text{ }^{\circ}\text{C})] = 1,0023 \text{ m}$$

Portanto, com o aumento de $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, o comprimento da barra de alumínio aumenta 2,3 mm.

Exemplo 2

Uma barra metálica de 4 m de comprimento, de seção reta quadrada com 16 cm^2 de área, passa a ter um comprimento de 4,01 m quando sua temperatura aumenta. Vamos calcular o valor da área da nova seção reta. Como:

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta t$$

temos:

$$\alpha\Delta T = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{0,01 \text{ m}}{4 \text{ m}} = 0,0025$$

Desta forma, a nova espessura e a nova área são, respectivamente:

$$L = (4 \text{ cm})(1 + 0,0025) = 4,01 \text{ cm}$$

e

$$A = (4,01 \text{ cm})^2 \approx 16,08 \text{ cm}^2$$

Experimento de Dilatação Térmica

O objetivo desta atividade experimental é estudar a dilatação linear, isto é, a variação de uma das dimensões de um corpo com a temperatura. Então, por conveniência, vamos usar hastes longas e estreitas.

Vamos precisar de um Kitassato, um bico de Bunsen, um tripé, uma tela de amianto, uma pedaço de mangueira, um transferidor, um eixo com ponteiro e duas hastes metálicas longas e estreitas, uma de alumínio e outra de cobre.

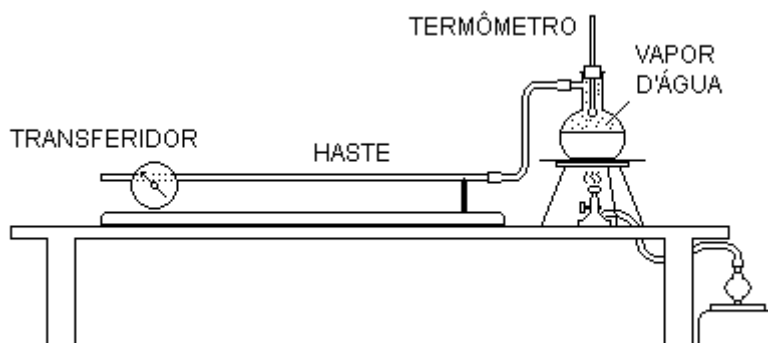


Fig.45

- Escolhemos uma das hastes e montamos o equipamento com uma das extremidades da haste fixa e a outra, apoiada sobre o eixo com ponteiro. O ponteiro deve estar na vertical, mas deve poder girar, indicando ângulos com a ajuda do transferidor quando a haste se dilatar (Fig.45).

- Anotamos o comprimento inicial da haste.
- Acendemos o bico de Bunsen e esperamos a água no Kitassato ferver, o vapor passar através da haste e ambos, vapor e haste, atingirem o equilíbrio térmico.

Discussão 1

- Discuta o comprimento inicial da haste (L_0).
- Discuta por que aumenta a temperatura da haste.
- Discuta de que variáveis macroscópicas pode depender o aumento do comprimento da haste.
- Discuta, em termos microscópicos, porque o comprimento da haste aumenta com a temperatura.

- Anotamos a variação da temperatura da haste e o ângulo descrito pelo ponteiro.

Discussão 2

(a) Discuta a relação entre o aumento de comprimento da haste (ΔL) e o ângulo descrito pelo ponteiro (θ).

(b) Discuta a unidade de ângulo apropriada nesse caso.

- Repetimos o procedimento para a outra haste.

Discussão 3

Discuta se a variação de temperatura (Δt) das hastes é sempre a mesma.

- Refazemos os procedimentos mudando o comprimento inicial das hastes.
- Completamos a tabela com os dados e com os resultados.

Haste	L_0 (cm)	Δt ($^{\circ}\text{C}$)	θ (rad)	ΔL (cm)
Alumínio				
Cobre				

A variação de cada dimensão de um corpo, causada pela variação da temperatura, é chamada dilatação térmica linear. Se uma haste tem um aumento de temperatura ΔT , todas as suas dimensões aumentam. O seu comprimento, em particular, passa de L_0 para $L_0 + \Delta L$ com:

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta t$$

Por meio desta expressão, definimos α , o coeficiente de dilatação linear, considerando-o constante na faixa de temperatura dentro da qual trabalhamos.

• Com os dados da tabela, calculamos os coeficientes de dilatação linear. Desse modo, podemos verificar se eles são independentes dos comprimentos iniciais das respectivas hastes.

Discussão 4

Discuta por que podemos afirmar que o coeficiente de dilatação linear não é propriedade do corpo, mas sim da substância que forma o corpo.

• Finalmente, calculamos os valores médios dos coeficientes de dilatação do alumínio e do cobre e comparamos os resultados com os valores tirados dos livros de Física:

$$\alpha_{\text{Cu}} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Al}} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Dilatação Superficial e Volumétrica

De modo análogo ao coeficiente de dilatação linear, podemos definir o coeficiente de dilatação superficial, β , e o coeficiente de dilatação volumétrica, γ . Nos sólidos isotrópicos, a variação percentual no comprimento é a mesma em todas as direções e temos, com muito boa aproximação:

$$\beta \approx 2\alpha$$

e

$$\gamma \approx 3\alpha$$

Para mostrar que $\beta \approx 2\alpha$, vamos considerar uma superfície retangular de área A_0 e dimensões L_{10} e L_{20} à temperatura t_0 , área A e dimensões L_1 e L_2 à temperatura t . Sendo assim, temos $A_0 = L_{10}L_{20}$ e $A = L_1L_2$ e usando a expressão acima para a dilatação linear, vem:

$$A = L_1L_2 = L_{10} (1 + \alpha\Delta t) L_{20} (1 + \alpha\Delta t) = A_0 [1 + 2\alpha\Delta t + \alpha^2 (\Delta t)^2]$$

O coeficiente de dilatação linear α tem, sempre, um valor muito menor do que zero. Então, $\alpha^2 \ll \alpha$ e podemos desprezar o termo quadrático. Portanto:

$$A \approx A_0 (1 + 2\alpha\Delta t)$$

O fator que multiplica Δt dentro dos parênteses é o coeficiente de dilatação superficial. Daí: $\beta \approx 2\alpha$.

Para mostrar que $\gamma \approx 3\alpha$ usamos um procedimento análogo, desprezando termos quadráticos e cúbicos em α .

Exercício 1

Uma esfera metálica pode atravessar um orifício circular numa chapa metálica. Se aumentarmos a temperatura da esfera, todavia, ela não pode mais atravessar o orifício. Discuta o que acontece se aumentarmos a temperatura da chapa metálica e não a temperatura da esfera.

Exercício 2

É comum um copo ficar preso dentro de outro. Discuta o que você poderia fazer para soltá-los.

Exercício 3

As cidades A e B fabricam trenas de aço. A temperatura média ambiente é de 22 °C na cidade A e de 28 °C da cidade B. Discuta em qual das duas cidades são fabricadas as trenas de maior precisão.

XX. Trabalho de Expansão

Vamos discutir a expressão matemática da quantidade de energia trocada entre um sistema e sua vizinhança quando o volume do sistema varia. Assim, vamos supor que o sistema tem uma pequena variação de volume ΔV , passando de V para $V + \Delta V$ sob o efeito de uma pressão externa P_e . Aqui devemos observar que se ΔV é positivo, o volume do sistema aumenta e se ΔV é negativo, o volume do sistema diminui.

A cada elemento de superfície ΔS da fronteira do sistema associamos um vetor $\Delta \mathbf{A}$, de módulo igual à área do elemento de superfície, direção perpendicular a ele e sentido de dentro para fora (Fig.46(a)).

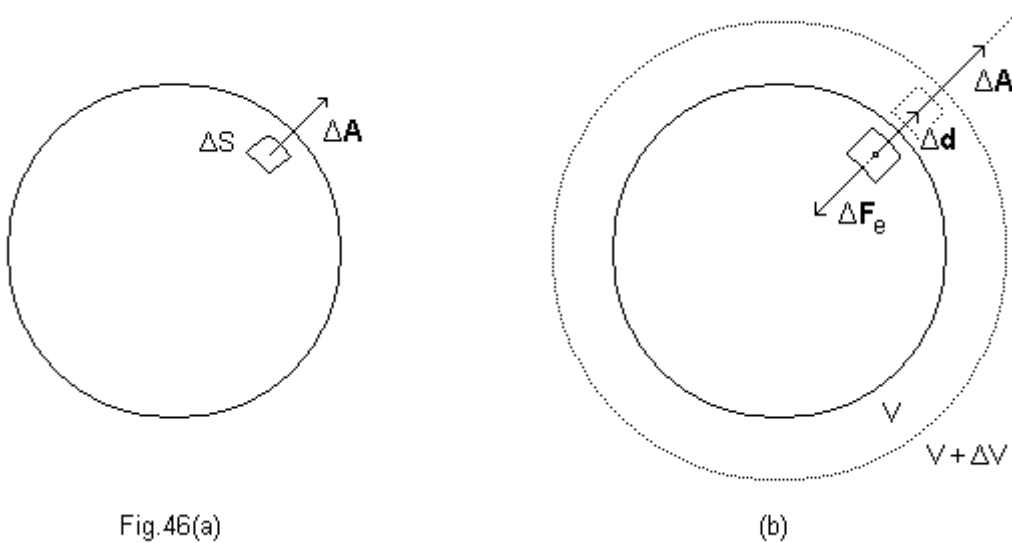


Fig.46(a)

(b)

A força externa que atua sobre um elemento de superfície da fronteira do sistema pode ser escrita:

$$\Delta \mathbf{F}_e = - P_e \Delta \mathbf{A}$$

O sinal negativo indica que esta força externa tem sentido contrário ao vetor $\Delta \mathbf{A}$ (Fig.46(b)).

Se esse elemento de superfície tem um deslocamento infinitesimal $\Delta \mathbf{d}$, a correspondente quantidade de energia trocada entre o sistema e a vizinhança, relativa ao trabalho associado a esta força externa, é:

$$\Delta W_e^* = \Delta \mathbf{F}_e \cdot \Delta \mathbf{d} = - P_e \Delta \mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{d}$$

Quando levamos em conta todos os elementos de superfície da fronteira do sistema, a correspondente quantidade de energia trocada entre o sistema e a vizinhança, relativa ao trabalho associado às forças externas, é:

$$\Delta W_e = \sum \Delta W_e^* = - P_e (\sum \Delta \mathbf{A}) \cdot \Delta \mathbf{d} = - P_e (\sum \Delta A) \Delta d = - P_e A \Delta d$$

ou

$$\Delta W_e = - P_e \Delta V$$

em que Σ representa a soma sobre todos os elementos de superfície e A representa a área da fronteira do sistema. Nesse ponto, devemos observar o seguinte:

- Quando $\Delta V > 0$, o sistema se expande. Então, $\Delta W_e < 0$ e a energia flui do sistema para a vizinhança.

- Quando $\Delta V < 0$, o sistema se contrai. Então, $\Delta W_e > 0$ e a energia flui da vizinhança para o sistema.

Até agora consideramos a variação de volume ΔV do sistema como sendo pequena. Assim, a quantidade de energia ΔW_e trocada entre o sistema e a vizinhança também é pequena. Agora vamos considerar uma variação de volume de qualquer magnitude (finita). Qualquer variação finita de volume pode ser pensada como uma seqüência de pequenas variações de volume, de modo que a correspondente quantidade de energia trocada entre o sistema e a vizinhança, relativa ao trabalho associado às forças externas, é dado pela soma $W_e = \Sigma \Delta W_e$, ou seja:

$$W_e = - \Sigma P_e \Delta V$$

Por outro lado, pela terceira lei de Newton, as forças do sistema sobre a vizinhança são iguais em módulo e direção, mas de sentido contrário, às forças externas que atuam sobre o sistema. Portanto, podemos representar a quantidade de energia trocada entre o sistema e a vizinhança relativamente ao trabalho associado às forças do sistema sobre a vizinhança pela expressão:

$$W = \Sigma P_e \Delta V$$

Esta expressão é geral. Aqui é bom lembrar que P_e representa, ainda, a pressão externa (da vizinhança) sobre o sistema. Contudo, se o processo de variação do volume do sistema é reversível, tem sentido falar na pressão P do sistema e mais, em todos os estados pelos quais passa o sistema no processo de variação de volume, a pressão do sistema é igual à pressão externa. Portanto, se a variação de volume é pequena podemos escrever:

$$\Delta W = P \Delta V \quad (\text{processo reversível})$$

Nesse ponto, devemos observar o seguinte:

- Quando $\Delta V > 0$, o sistema se expande. Então, $\Delta W > 0$ e a energia flui do sistema para a vizinhança.

- Quando $\Delta V < 0$, o sistema se contrai. Então, $\Delta W < 0$ e a energia flui da vizinhança para o sistema.

Se a variação de volume do sistema tem magnitude (finita):

$$W = \Sigma P \Delta V \quad (\text{processo reversível})$$

A vantagem desta expressão sobre a expressão $W = \Sigma P_e \Delta V$ é que podemos calcular o somatório do lado direito se conhecemos a equação de estado do sistema, ou seja, se conhecemos a expressão matemática que relaciona a pressão e o volume.

Processo Isobárico Reversível

Se o volume do sistema varia de V_1 para V_2 por um processo isobárico e reversível, com o sistema sendo mantido a uma pressão P_0 (Fig.47), temos:

$$W = \sum P \Delta V = P_0 \sum \Delta V = P_0 (V_2 - V_1)$$

Esse resultado mostra que a quantidade de energia que o sistema troca com a vizinhança corresponde à área entre o gráfico do processo isobárico no plano PV e o eixo dos volumes entre V_1 e V_2 .

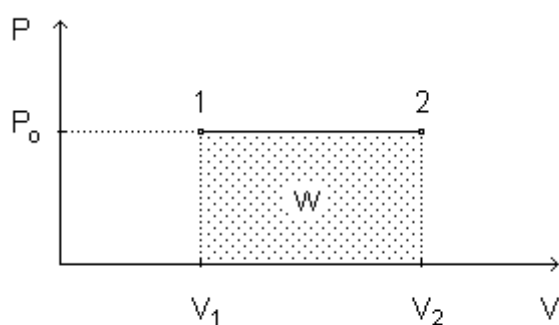


Fig.47

No caso particular em que o sistema é formado por uma amostra de gás ideal:

$$W = PV_2 - PV_1 = nR (T_2 - T_1)$$

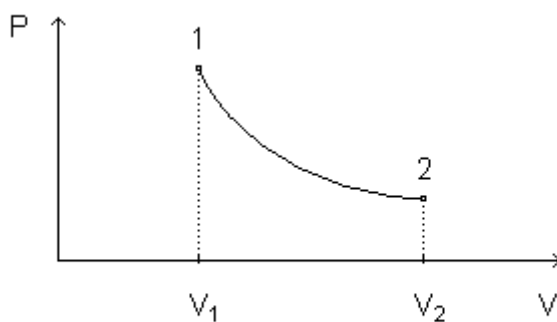


Fig.48

Processo Isotérmico Reversível

A quantidade de energia trocada entre o sistema formado por uma amostra de gás ideal e a vizinhança, no caso em que o volume do sistema varia de V_1 para V_2 por um processo isotérmico reversível (Fig.48), é dada pela expressão:

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Observação

No caso do processo isobárico reversível, concluímos que a quantidade de energia que o sistema troca com a vizinhança, em correspondência ao trabalho associado às forças do sistema sobre a vizinhança, é dada pela área entre o gráfico do processo no plano PV e o eixo dos volumes entre V_1 e V_2 . Essa conclusão é de caráter geral, isto é, vale para todos os processos reversíveis. A partir dessa interpretação, podemos entender que a quantidade de energia mencionada depende do processo que liga os estados inicial e final porque áreas diferentes estão associadas a processos diferentes.

Exercício 1

Uma amostra de 1000 mol de gás ideal percorre reversivelmente, por 10 vezes, o ciclo mostrado na Fig.49. (a) Calcule a quantidade de energia trocada por trabalho entre a amostra de gás e a vizinhança. (b) Indique o sentido em que o ciclo deve ser percorrido para que a quantidade de energia associada ao trabalho da amostra sobre a vizinhança seja positiva.

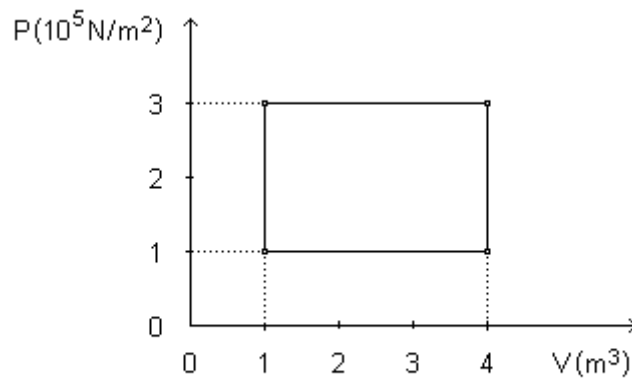


Fig.49

Exercício 2

Um mol de gás ideal, inicialmente à temperatura de 300 K, é submetido ao processo termodinâmico ABCD (Fig.50). Determine a quantidade de energia associada ao trabalho do gás sobre a vizinhança nesse processo.

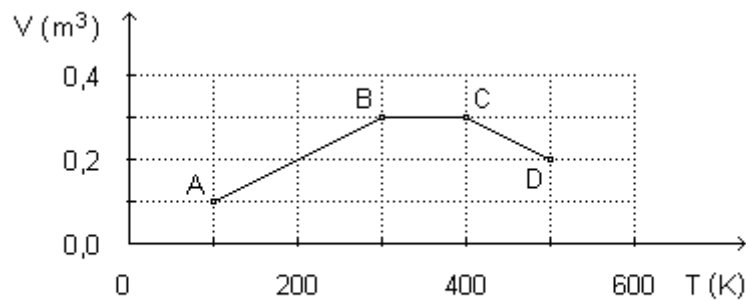


Fig.50

Exercício 3

Uma amostra de gás ideal à temperatura T_A e à pressão P_A é comprimida reversivelmente até que seu volume fique reduzido à metade. A temperatura da amostra de gás é alterada no processo, mas a relação $P = kV$, em que k é constante, é satisfeita em todos os estados intermediários. (a) Represente o processo no diagrama PV. (b) Determine, em termos de n , R e T_A , a quantidade de energia associada ao trabalho da amostra de gás sobre a vizinhança.

Exercício 4

Uma amostra de dois mols de um gás ideal tem pressão $P_1 = 2$ atm e volume $V_1 = 4$ litros. Então, a temperatura da amostra é aumentada, a volume constante, até que a pressão fique duplicada. Depois, a amostra é expandida isotermicamente até que a pressão volte ao seu valor inicial. Finalmente, a amostra é comprimida, a pressão constante, até que o seu volume volte ao valor inicial. (a) Represente todo processo num diagrama PV. (b) Determine a quantidade de energia associada ao trabalho da amostra de gás sobre a vizinhança em cada etapa do processo.

XXI. Primeira Lei da Termodinâmica

A energia interna U de um sistema é a soma das energias cinéticas e das energias potenciais de todas as partículas que formam esse sistema e, como tal, é uma propriedade do sistema. Isto significa que qualquer variação ΔU na energia interna só depende do estado inicial e do estado final do sistema na transformação considerada. Além disso:

- Se um sistema troca energia com a vizinhança por trabalho e por calor, então a variação da sua energia interna é dada por:

$$\Delta U = Q - W$$

Este é o enunciado da primeira lei da Termodinâmica. Esta lei representa a aplicação do princípio de conservação da energia a sistemas que podem trocar energia com a vizinhança por calor e por trabalho.

Nesta expressão, W representa a quantidade de energia associada ao trabalho do sistema sobre a vizinhança e, por isso:

- $W > 0$ quando o sistema se expande e perde energia para a vizinhança.
- $W < 0$ quando o sistema se contrai e recebe energia da vizinhança.

Além disso, Q representa a quantidade de energia associada ao calor da vizinhança para o sistema e, por isso:

- $Q > 0$ quando a energia passa da vizinhança para o sistema.
- $Q < 0$ quando a energia passa do sistema para a vizinhança.

Embora ΔU só dependa do estado inicial e do estado final do sistema porque representa a variação da sua energia interna, as quantidades de energia W e Q

dependem, também, do processo que leva o sistema do estado inicial ao estado final. Para discutir essa propriedade importante da energia interna vamos considerar uma amostra de gás que é levada do estado 1 para o estado 2 por três processos diferentes (Fig.51).

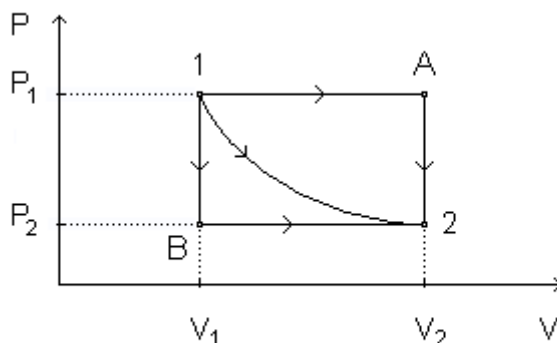


Fig.51

A quantidade de energia associada ao trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança, no processo 1A2, é dada pela área sob a isóbara 1A, no processo 1B2, é dada pela área sob a isóbara B2 e no processo 12, é dada pela área sob a curva correspondente. Por isso, a quantidade de energia associada ao trabalho depende do processo.

Por outro lado, se uma certa quantidade de energia entra no sistema por calor, por um processo em que a pressão é mantida constante, uma parte dela permanece no sistema como energia interna, aumentando a sua temperatura, e a outra parte volta à vizinhança, associada ao trabalho de expansão do sistema. Entretanto, se essa quantidade de energia associada ao calor entra no sistema por um processo em que o volume é mantido constante, o sistema não realiza trabalho sobre a vizinhança e toda a energia permanece no sistema como energia interna, causando um aumento maior na sua temperatura. Por isso, a quantidade de energia associada ao calor depende do processo.

A primeira lei afirma, então, que, apesar da quantidade de energia trocada por trabalho e da quantidade de energia trocada por calor entre o sistema e a vizinhança dependerem, cada uma delas, do processo pelo qual o sistema passa de um estado para outro, a diferença entre elas não depende.

Exemplo

Vamos calcular a variação da energia interna de uma amostra de um grama de água na transição de fase em que ela passa de líquido para vapor a temperatura constante de 100 °C e a pressão constante de 1 atm.

Para fazer isso, consideraremos o vapor d'água como um gás ideal, de modo que o seu volume pode ser calculado pela equação de estado de Clapeyron. O número de mols da amostra é:

$$n = \frac{1\text{g}}{18\text{g/mol}} = 0,06\text{ mol}$$

O volume da amostra na fase de vapor é:

$$V_2 = \frac{nRT}{P} = \frac{(0,06 \text{ mol})(8,31 \text{ J/molK})(373,15 \text{ K})}{1,01 \times 10^5 \text{ N/m}^2} = 1,84 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

O volume da amostra na fase líquida, $V_1 = 10^{-3} \text{ m}^3$, é muito menor do que o volume da amostra na fase de vapor, $V_2 = 1,84 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Desse modo, para calcular a quantidade de energia associada ao trabalho realizado pela amostra de água sobre a vizinhança no processo de expansão de V_1 para V_2 , podemos desprezar V_1 . Daí:

$$W = P \Delta V = PV_2 = (1,01 \times 10^5 \text{ N/m}^2)(1,84 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 185,84 \text{ J}$$

O calor latente de vaporização da água tem o valor $L = 2,25 \times 10^6 \text{ J/kg}$. Desse modo, a quantidade de energia associada ao calor fica:

$$Q = Lm = (2,25 \times 10^6 \text{ J/kg})(10^{-3} \text{ kg}) = 2250,00 \text{ J}$$

A variação da energia interna de uma amostra de um grama de água na transição de fase em que ela passa de líquido para vapor a temperatura constante de 100°C e a pressão constante de 1 atm é:

$$\Delta U = Q - W = 2250,00 \text{ J} - 185,84 \text{ J} = 2064,16 \text{ J}$$

Energia Interna de um Gás Ideal

A energia interna de uma dada amostra de gás ideal é função apenas da temperatura absoluta. Vamos discutir esta propriedade por meio do experimento de expansão livre.

Dois recipientes, A e B, são conectados com uma válvula fechada. No recipiente A existe certa quantidade de gás real a pressão P e no recipiente B, vácuo. Ambos estão em um banho térmico, ou seja, mergulhados numa grande quantidade de água isolada do resto do universo a temperatura T e em equilíbrio com ela (Fig.52).

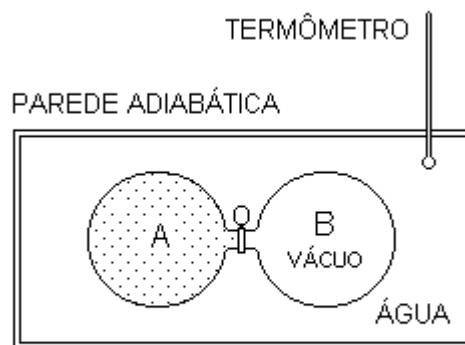


Fig.52

Quando abrimos a válvula, a amostra de gás do recipiente A se expande pelo recipiente B, contra uma pressão externa zero. Por isso, o processo é chamado expansão livre.

A quantidade de energia associada ao trabalho da amostra de gás contra a vizinhança é zero porque a pressão da vizinhança é zero.

Por outro lado, medindo a temperatura da amostra de gás quando ela ocupa os dois recipientes e alcança o equilíbrio, verificamos que essa temperatura final é um pouco maior do que a temperatura inicial. Repetindo o experimento com quantidades cada vez menores de gás, isto é, com gás a pressão cada vez menor, observamos que o aumento de temperatura também fica cada vez menor. Como, no limite em que sua pressão é muito baixa, um gás real se comporta como um gás ideal, podemos considerar que, para gases ideais, o processo de expansão livre não é acompanhado de variação de temperatura, ou seja, é isotérmico. Portanto, não há fluxo de energia associada ao calor entre a amostra de gás ideal e a vizinhança.

Desta maneira, sendo $W = 0$ e $Q = 0$, temos que $\Delta U = 0$.

No processo, a amostra de gás teve uma expansão, isto é, uma variação de volume não nula e, mesmo assim, a sua energia interna permaneceu constante. Então, devemos concluir que a energia interna de uma amostra de gás ideal não depende do volume.

As propriedades P , V , T e n de uma amostra de gás ideal estão relacionadas pela equação de estado de Clapeyron, $PV = nRT$. Como estamos considerando n constante, isso significa que apenas duas delas são independentes: P e V , P e T ou V e T . Conforme a situação, qualquer um desses pares pode ser escolhido para representar os estados de equilíbrio da amostra e qualquer outra propriedade da amostra pode ser expressa como função do par escolhido. Sendo assim, escolhemos, agora, considerar a energia interna da amostra de gás ideal como função de V e T . Contudo, concluímos, logo acima, que a energia interna de uma amostra de gás ideal não pode depender do seu volume. Portanto, a energia interna de uma amostra de gás ideal só depende da sua temperatura.

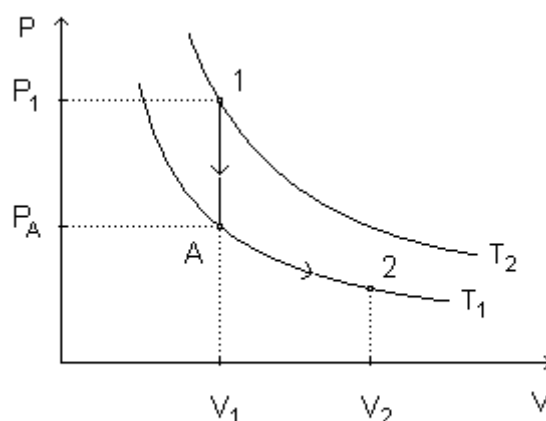


Fig.53

Varição da Energia Interna de um Gás Ideal

Consideremos uma amostra de gás ideal que passa do estado 1 para o estado 2. A variação da energia interna só depende da temperatura inicial e da temperatura final, sendo independente do processo pelo qual a amostra passa. Assim, para calcular a variação da energia interna da amostra podemos escolher qualquer processo entre o estado 1 e o estado 2. Por conveniência, vamos considerar o processo reversível 1A2, formado pelo processo isovolumétrico 1A e pelo processo isotérmico A2 (Fig.53).

No processo isovolumétrico 1A, a quantidade de energia associada ao trabalho da amostra sobre a vizinhança é zero porque não há variação de volume. Além disso, pela definição da capacidade térmica molar a volume constante, podemos escrever, para a quantidade de energia associada ao calor da vizinhança para a amostra:

$$Q_{1A} = nC_{M,V} (T_2 - T_1)$$

A variação da energia interna da amostra no processo isovolumétrico 1A fica:

$$\Delta U_{1A} = Q_{1A}$$

No processo isotérmico A2, a variação da energia interna da amostra é zero porque a energia interna de uma amostra de gás ideal só depende da sua temperatura. Portanto, a variação da energia interna total da amostra de gás ideal, quando ela passa do estado 1 para o estado 2, é:

$$\Delta U = nC_{M,V} (T_2 - T_1)$$

Esta expressão é válida para uma amostra de gás ideal qualquer que seja o processo pelo qual ela passa do estado 1 para o estado 2.

Exemplo

Uma amostra de 3 mol de certo gás ideal, para o qual capacidade térmica molar a volume constante vale 2 cal / mol K, muda do estado (27 °C, 1 atm) para o estado (327 °C, 17 atm). A variação da energia interna da amostra em decorrência dessa mudança de estado é:

$$\Delta U = nC_{M,V} (T_2 - T_1) = (3 \text{ mol})(2 \text{ cal / mol K})(600 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 1800 \text{ cal}$$

Devemos observar que o processo através do qual a amostra se transformou nem precisou ser indicado já que o resultado é independente dele. Além disso, a variação de pressão não conta para nada porque a energia interna de uma amostra de gás ideal só depende da temperatura.

Relação entre $C_{M,V}$ e $C_{M,P}$ para um Gás Ideal

Pela primeira lei da Termodinâmica, $\Delta U = Q - W$, em que W representa a quantidade de energia associada ao trabalho do sistema sobre a vizinhança e Q representa a quantidade de energia associada ao calor da vizinhança para o sistema.

Se o sistema é uma amostra de gás ideal e se essa amostra passa por um processo isobárico, podemos escrever:

$$Q_P = \Delta U + W_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + nR \Delta T$$

e se a amostra de gás ideal passa por um processo isovolumétrico, temos:

$$Q_V = \Delta U$$

Comparando as duas expressões, obtemos:

$$Q_P = Q_V + nR \Delta T$$

Agora, dividindo todos os termos desta última por $n\Delta T$, resulta:

$$\frac{1}{n} \frac{Q_P}{\Delta T} = \frac{1}{n} \frac{Q_V}{\Delta T} + R$$

e pelas definições das capacidades térmicas molares, vem:

$$C_{M,P} = C_{M,V} + R$$

Como dissemos acima, esse resultado vale para gases ideais. Contudo, para qualquer corpo, $C_{M,P} > C_{M,V}$, mas o valor da diferença $C_{M,P} - C_{M,V}$ depende da substância de que é feito o corpo. Isto pode ser entendido se levarmos em conta que, para a mesma quantidade de energia que é absorvida por um corpo, a temperatura se eleva mais no caso em que o volume do corpo permanece constante porque, então, o corpo não perde energia realizando trabalho contra a vizinhança.

Exercício 1

Considere um corpo com certa energia interna. Discuta se é possível saber que parcela dessa energia interna foi obtida por calor e que parcela foi obtida por trabalho.

Exercício 2

O volume de uma amostra de três mols de gás ideal passa isotermicamente de 2 litros para 6 litros contra uma pressão externa de 1 atm. Calcule (a) a quantidade de energia trocada por calor, (b) a energia trocada por trabalho e (c) a variação da energia interna da amostra de gás nesse processo.

Exercício 3

Um mol de gás ideal, para o qual $C_{M,V} = 3R / 2$, é mantido à pressão constante de 2 atm enquanto a temperatura varia de 100 °C para 25 °C. Calcule (a) a quantidade de energia trocada por calor, (b) a energia trocada por trabalho e (c) a variação da energia interna da amostra de gás nesse processo.

Exercício 4

Uma amostra de 1 mol de água líquida a 100° e 1atm, no interior de um cilindro com um êmbolo móvel, de massa desprezível e sem atrito, é vaporizada isotermicamente. Calcule (a) a quantidade de energia absorvida pela amostra por calor, (b) a energia associada ao trabalho da amostra sobre a vizinhança e (c) a variação da energia interna da amostra.

Exercício 5

Um sistema formado por uma mistura de amostras de hidrogênio e oxigênio é mantido no interior de um recipiente rígido e termicamente isolado. Por efeito de uma centelha de energia desprezível, o sistema explode e, como consequência, sua temperatura aumenta e sua pressão também aumenta. Discuta (a) se há transferência de energia por calor da vizinhança para o sistema, (b) se o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança e (c) se há variação da energia interna do sistema.

XXII. Processo Adiabático com um Gás Ideal

Um processo em que não há troca de energia por calor entre o sistema e a vizinhança é chamado processo adiabático. Nesse caso, a energia associada ao trabalho do sistema sobre a vizinhança fica:

$$W = - \Delta U$$

Se o sistema se expande adiabaticamente, a quantidade de energia associada ao trabalho do sistema sobre a vizinhança é positiva, a energia interna do sistema diminui e a sua temperatura também diminui.

Se o sistema se contrai adiabaticamente, a quantidade de energia associada ao trabalho do sistema sobre a vizinhança é negativa, a energia interna do sistema aumenta e sua temperatura também aumenta.

Para um processo isotérmico reversível de uma amostra de gás ideal vale a lei de Boyle-Mariotte, expressa matematicamente por:

$$PV = \text{constante}$$

Para um processo adiabático reversível de uma amostra de gás ideal vale a lei de Poisson, expressa matematicamente por:

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

com:

$$\gamma = \frac{C_{M,P}}{C_{M,V}}$$

Não demonstraremos a expressão matemática da lei de Poisson. De qualquer modo, a partir dela e usando a equação de estado de Clapeyron, chegamos facilmente às seguintes expressões, válidas também para um processo adiabático reversível de uma amostra de gás ideal:

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

e

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{constante}$$

Exemplo 1

Uma amostra de gás ideal se encontra a 10 atm num volume de 2 litros. Para esse gás ideal, $\gamma = 1,3$. Vamos calcular a nova pressão da amostra caso ela se expanda até um volume de 4 litros por dois processos diferentes: um processo isotérmico e um processo adiabático reversível.

Para o processo isotérmico, a expressão matemática da lei de Boyle-Mariotte fornece:

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{(10 \text{ atm})(2 \ell)}{4 \ell} = 5 \text{ atm}$$

Para o processo adiabático reversível, a expressão matemática da lei de Poisson fornece:

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 10 \text{ atm} \left(\frac{2 \ell}{4 \ell} \right)^{1,3} \approx 4 \text{ atm}$$

No plano PV, a adiabática cai mais rapidamente que a isoterma (Fig.54) porque o expoente γ é sempre maior do que um.

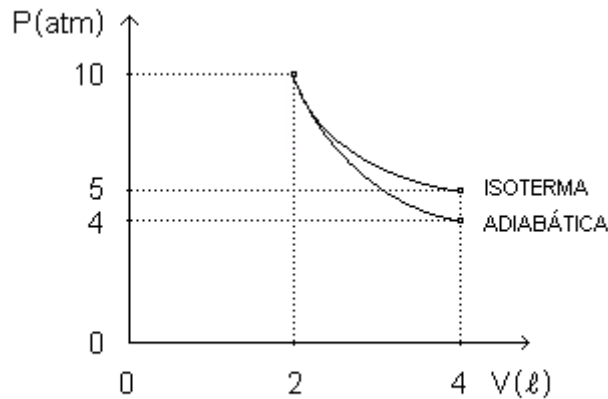


Fig.54

Exemplo 2

Uma amostra de um mol de gás ideal, para o qual $C_{M,V} = 5 \text{ cal / mol K}$, a 25°C e 10 atm, expande-se adiabática e reversivelmente até 1 atm. Vamos calcular a variação na energia interna da amostra e a quantidade de energia associada ao trabalho da amostra sobre a vizinhança.

Pela equação de estado de Clapeyron, o volume inicial é:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{(1 \text{ mol})(0,082 \text{ atm } \ell / \text{ mol K})(298,15 \text{ K})}{10 \text{ atm}} = 2,44 \ell$$

Como o processo pelo qual passa a amostra é adiabático e reversível, o volume final pode ser calculado pela expressão matemática da lei de Poisson. Usando a relação $C_{M,P} = C_{M,V} + R$ e o valor $R \approx 2 \text{ cal / mol K}$, temos:

$$\gamma = \frac{C_{M,P}}{C_{M,V}} = \frac{7 \text{ cal / mol K}}{5 \text{ cal / mol K}} = 1,4$$

e então:

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} = (2,44 \ell) \left(\frac{10 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)^{1/1,4} = 12,64 \ell$$

Agora, a temperatura final pode ser calculada com a equação de estado de Clapeyron:

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{(1 \text{ atm})(12,64 \text{ l})}{(1 \text{ mol})(0,082 \text{ atm l/molK})} = 154,15 \text{ K}$$

A variação da energia interna da amostra e a quantidade de energia associada ao trabalho da amostra sobre a vizinhança ficam, respectivamente:

$$\Delta U = nC_{M,V} \Delta T = (1 \text{ mol})(5 \text{ cal/mol K})(154,15 \text{ K} - 298,15 \text{ K}) = -720,00 \text{ cal}$$

e

$$W = -\Delta U = 720,00 \text{ cal}$$

Exemplo 3

Vamos considerar o mesmo que o exemplo anterior, isto é, uma amostra de um mol de gás ideal, para o qual $C_{M,V} = 5 \text{ cal/mol K}$, a 25°C e 10 atm , só que agora a amostra se expande adiabática e irreversivelmente, com a pressão caindo instantaneamente de 10 atm para 1 atm .

O volume inicial da amostra continua sendo $V_1 = 2,44 \text{ l}$, mas o volume final não pode mais ser calculado com a expressão matemática da lei de Poisson porque ela só vale para processos reversíveis. Contudo, pela primeira lei da Termodinâmica, podemos escrever $\Delta U = -W$ ou:

$$nC_{M,V} (T_2 - T_1) = -P_2 (V_2 - V_1)$$

e usando a equação de estado de Clapeyron:

$$nC_{M,V} (T_2 - T_1) = -nR \left[T_2 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right) T_1 \right]$$

Depois de um pouco de álgebra, obtemos, desta última expressão:

$$T_2 = \left[\frac{C_{M,V} + R(P_2/P_1)}{C_{M,V} + R} \right] T_1$$

ou

$$T_2 = \left[\frac{5 \text{ cal/molK} + (2 \text{ cal/molK})(1/10)}{5 \text{ cal/molK} + 2 \text{ cal/molK}} \right] 298,15 \text{ K} = 221,48 \text{ K}$$

Usando novamente a equação de estado de Clapeyron:

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{(1 \text{ mol})(0,082 \text{ atm l/molK})(221,48 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 18,16 \text{ l}$$

A variação da energia interna da amostra e a quantidade de energia associada ao trabalho da amostra sobre a vizinhança ficam, respectivamente:

$$\Delta U = nC_{M,V} \Delta T = (1 \text{ mol})(5 \text{ cal / mol K})(221,48 \text{ K} - 298,15 \text{ K}) = -383,35 \text{ cal}$$

e

$$W = -\Delta U = 383,35 \text{ cal}$$

Comparando os resultados desse exemplo com os resultados do exemplo anterior, podemos observar que a quantidade de energia associada ao trabalho da amostra sobre a vizinhança é maior para o processo reversível.

Exercício 1

Uma amostra de um mol de gás ideal a 25°C e 10 atm se expande adiabaticamente até que sua pressão caia para 1 atm. Sabendo que $\gamma = 1,4$ para esse gás, determine o volume final da amostra.

Exercício 2

Uma amostra de um mol de gás ideal a 15°C e 3 atm se expande adiabática e reversivelmente até que sua pressão caia para 1 atm. Sabendo que $C_{M,V} = 3 \text{ cal / mol K}$, determine a variação da energia interna da amostra e a quantidade de energia associada ao trabalho que ela faz sobre a vizinhança.

Exercício 3

A Fig.55 mostra a expansão adiabática AB de uma amostra de gás ideal entre as isotermas $T_A = 400 \text{ K}$ e T_B .

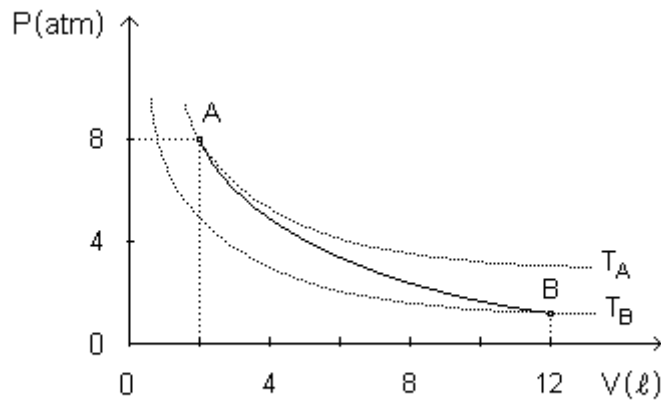


Fig.55

Sabendo que, para esse gás, $\gamma = 5 / 3$, determine (a) a pressão P_B e (b) a temperatura T_B .

XXIII. Trabalho Máximo

Para mostrar que é máxima a quantidade de energia trocada entre o sistema e a vizinhança por trabalho quando o processo é reversível, vamos considerar uma amostra de gás dentro de um cilindro fechado por um pistão móvel e sem atrito, sobre

o qual repousa um corpo A, de massa m . A amostra de gás está isolada termicamente e em equilíbrio. A amostra de gás representa o sistema e o corpo A, a vizinhança.

Para descobrir qual o processo (adiabático) em que a quantidade de energia associada ao trabalho realizado pela amostra de gás sobre o corpo A é máxima, como primeira tentativa deslocamos o corpo A horizontalmente (Fig.56).

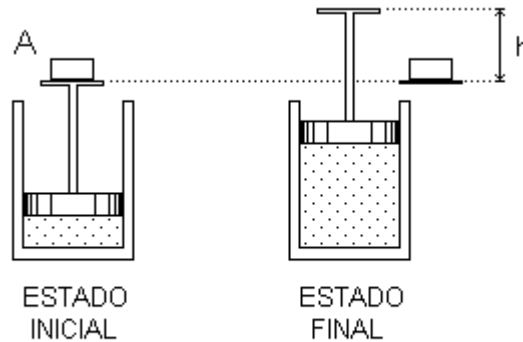


Fig.56

Com isso, o pistão dispara para cima e, depois de algumas oscilações, atinge o estado de equilíbrio a certa altura h . Como o corpo A não é deslocado verticalmente, a amostra de gás não realiza trabalho sobre ele. A quantidade de energia associada ao trabalho realizado pela amostra de gás sobre o corpo é nula.

Como segunda tentativa, dividimos o corpo A em duas partes iguais e deslocamos uma delas horizontalmente (Fig.57).

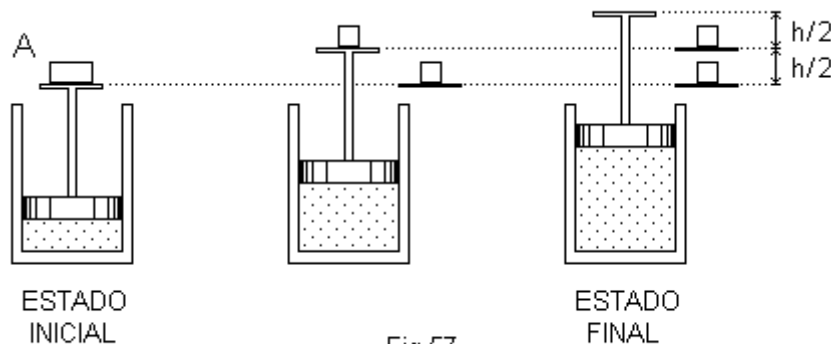


Fig.57

Com isso, o pistão dispara para cima e alcança o equilíbrio a uma altura $\frac{1}{2} h$. Então, deslocamos horizontalmente a outra parte do corpo A e, com isso, o pistão alcança a posição de equilíbrio final elevando-se mais $\frac{1}{2} h$. Nesta tentativa, a amostra de gás realiza trabalho sobre a metade do corpo A, elevando-a a uma altura $\frac{1}{2} h$. A quantidade de energia associada ao trabalho da amostra de gás sobre o corpo é:

$$W = \left(\frac{m}{2}\right)g\left(\frac{h}{2}\right) = \left(\frac{1}{4}\right)mgh$$

Como terceira tentativa, dividimos o corpo A em três partes iguais e repetimos o procedimento feito na segunda tentativa, deslocando horizontalmente uma parte de

cada vez. Assim, a quantidade de energia associada ao trabalho realizado pela amostra de gás sobre o corpo A é:

$$W = \left(\frac{2m}{3}\right)g\left(\frac{h}{3}\right) + \left(\frac{m}{3}\right)g\left(\frac{h}{3}\right) = \left(\frac{1}{3}\right)mgh$$

A partir dos resultados destas tentativas, podemos concluir que a quantidade de energia associada ao trabalho realizado pela amostra de gás sobre o corpo A é máxima quando o corpo A é dividido no maior número possível de partes e estas são, uma a uma, deslocadas horizontalmente. Cada vez que uma dessas partes é movida horizontalmente, a amostra de gás tem uma pequena mudança porque o pistão sobe uma pequena fração da altura h . A última parte do corpo A é deslocada horizontalmente com o pistão quase na altura h . Não é difícil ver que, no final das contas, a quantidade de energia associada ao trabalho realizado pela amostra de gás sobre o corpo A é equivalente à quantidade de energia necessária para elevar o corpo até uma altura $h/2$. Então:

$$W = W_{MAX} = \left(\frac{1}{2}\right)mgh$$

O processo desenvolvido em passos infinitesimais e sem atrito é aquele para o qual a quantidade de energia associada ao trabalho realizado pela amostra de gás sobre o corpo A é máxima. O processo desenvolvido em passos infinitesimais é quase-estático e porque não existe atrito, é reversível.

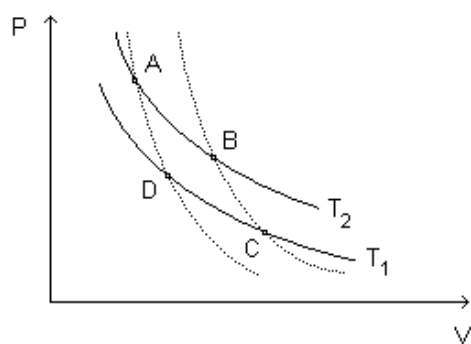
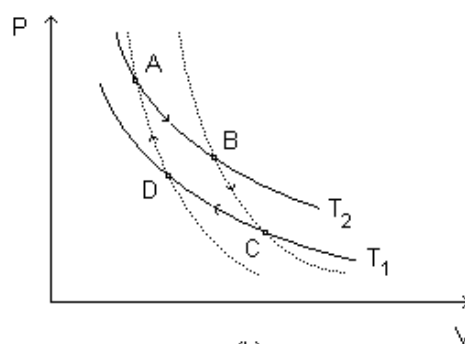


Fig.58(a)



(b)

XXIV. Ciclo de Carnot

O ciclo de Carnot (Fig.58(a)) é o ciclo reversível constituído por dois processos isotérmicos, AB e CD, e dois processos adiabáticos, BC e DA. A figura representa um ciclo de Carnot com uma amostra de gás ideal por questões didáticas. Qualquer substância pode ser levada a executar um ciclo de Carnot.

Para discutir o ciclo de Carnot, vamos considerar que ele é percorrido pelo sistema no sentido indicado na Fig.58(b).

- Processo AB: Expansão isotérmica, temperatura T_2 constante. O sistema recebe a quantidade de energia Q_2 por calor e entrega a quantidade de energia W_{AB} por trabalho sobre a vizinhança.

- Processo BC: Expansão adiabática, temperatura cai de T_2 para T_1 . O sistema não troca energia por calor, mas entrega a quantidade de energia W_{BC} por trabalho sobre a vizinhança.

- Processo CD: Compressão isotérmica, temperatura T_1 constante. O sistema entrega a quantidade de energia Q_1 por calor e recebe a quantidade de energia W_{CD} por trabalho sobre a vizinhança.

- Processo DA: Compressão adiabática, temperatura aumenta de T_1 para T_2 . O sistema não troca energia por calor, mas recebe a quantidade de energia W_{DA} por trabalho sobre a vizinhança.

Nesse contexto, é usual dizer que o sistema submetido ao ciclo de Carnot ganha a quantidade de energia Q_2 de um reservatório térmico mantido à temperatura alta T_2 e perde a quantidade de energia Q_1 para um reservatório térmico mantido à temperatura baixa T_1 .

Como a energia interna é função de estado, para um ciclo completo devemos ter $\Delta U = 0$. Portanto:

$$W = Q$$

em que W é a quantidade de energia total associada ao trabalho do sistema sobre a vizinhança:

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

e Q é a quantidade de energia total associada ao calor da vizinhança para o sistema:

$$Q = Q_2 + Q_1$$

Como estamos considerando o ciclo de Carnot percorrido pelo sistema no sentido indicado na Fig.58(b), as quantidades W_{AB} , W_{BC} e Q_2 são positivas e as quantidades W_{CD} , W_{DA} e Q_1 são negativas.

Ciclo de Carnot para um Gás Ideal

Para poder aprofundar um pouco mais a discussão, vamos considerar que o sistema que realiza o ciclo de Carnot é formado por uma amostra de gás ideal.

Os processos BC e DA são adiabáticos e a energia interna de uma amostra de gás ideal só depende da sua temperatura. Por isso, podemos escrever, pela primeira lei da Termodinâmica:

$$\Delta U_{BC} = U(T_1) - U(T_2) = W_{BC}$$

e

$$\Delta U_{DA} = U(T_2) - U(T_1) = W_{DA}$$

de modo que:

$$W_{BC} = -W_{DA}$$

e

$$W = W_{AB} + W_{CD}$$

Como o sistema é formado por uma amostra de gás ideal e como os processos AB e CD são isotérmicos, temos:

$$W_{AB} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

e

$$W_{CD} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

Para um processo adiabático reversível, $TV^{\gamma-1} = \text{constante}$. Então, para os processos BC e DA podemos escrever:

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$$

e

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

Dividindo, membro a membro, a primeira pela segunda, obtemos:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

e com esse resultado, vem:

$$W_{CD} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{-1} = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

e

$$W = nR(T_2 - T_1) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Por outro lado, $\Delta U = 0$ para uma amostra de gás ideal que realiza um processo isotérmico. Assim, para os processos AB e CD resulta, respectivamente:

$$Q_2 = W_{AB} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

e

$$Q_1 = W_{CD} = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

e dividindo, membro a membro, a primeira pela segunda, obtemos:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1}$$

Vamos fazer um comentário sobre o sinal negativo nessa expressão. As temperaturas Kelvin T_2 e T_1 são positivas. Portanto, o lado esquerdo da igualdade é

positivo. Como estamos considerando o ciclo de Carnot percorrido pelo sistema no sentido indicado na Fig.58(b), a quantidade Q_2 é positiva e a quantidade Q_1 é negativa. Portanto, o lado direito da igualdade também é positivo.

XXV. Escala Kelvin

A escala Kelvin é definida em termos do ciclo de Carnot. O procedimento para estabelecer a temperatura Kelvin de um corpo qualquer (corpo de teste) é o seguinte.

Em primeiro lugar, escolhemos certo estado particular de um sistema de referência, para o qual arbitramos uma temperatura T_0 . Em geral, tomamos como sistema de referência uma amostra de água e como estado particular, o seu ponto triplo. O ponto triplo representa o estado em que coexistem, em equilíbrio, as três fases da amostra de água: a fase líquida, a fase sólida e a fase de vapor. A pressão e a temperatura correspondentes são 4,58 mm-Hg e 0,01 °C, respectivamente. Então, para o ponto triplo da água, arbitramos a temperatura:

$$T_0 \equiv 273,16 \text{ K}$$

Vamos supor, apenas para tornar a discussão mais concreta, que a temperatura T do corpo de teste, que queremos estabelecer, é maior do que T_0 . Então, na seqüência, tomamos o sistema de referência como reservatório térmico de baixa temperatura e o corpo de teste como reservatório térmico de alta temperatura e estabelecemos, entre eles, um ciclo de Carnot.

Usamos o termo reservatório térmico para significar um sistema auxiliar cuja temperatura permanece praticamente constante, mesmo recebendo ou cedendo energia como calor ou como trabalho. Na prática, significa um sistema constituído por uma amostra com alta capacidade térmica como, por exemplo, uma grande quantidade de água.

Tomar o sistema de referência como reservatório térmico de baixa temperatura e o corpo de teste como reservatório térmico de alta temperatura para estabelecer, entre eles, um ciclo de Carnot, significa, em outras palavras, que as trocas de energia envolvidas na operação do ciclo de Carnot não mudam apreciavelmente as temperaturas do sistema de referência e do corpo de teste. Com isso, podemos continuar falando nas suas temperaturas como sendo T_0 e T , respectivamente.

Qualquer amostra de qualquer substância pode ser usada para realizar este ciclo de Carnot.

Finalmente, medimos a quantidade de energia Q_1 , que a amostra da substância perde, por calor, para o sistema de referência e a quantidade de energia Q_2 , que a amostra da substância recebe, por calor, do corpo de teste. Então, tomamos, por definição:

$$T = \left(-\frac{Q_2}{Q_1} \right) T_0$$

Como não impomos qualquer substância particular para realizar o ciclo de Carnot, a escala de temperatura assim definida não depende de qualquer propriedade de qualquer substância particular. Por isso, é uma escala absoluta. Por outro lado, medidas de temperatura se reduzem a medidas calorimétricas. Além disso, lembrando que, para o ciclo de Carnot tendo uma amostra de gás ideal como substância de operação, vale a relação:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1}$$

que é a mesma usada para definir a escala Kelvin, fica evidente que a escala termométrica de gás ideal, definida pelo termômetro de gás a volume constante, é idêntica à escala Kelvin.

Com a definição dada acima para a escala Kelvin, esta última expressão passa a valer não apenas para o ciclo de Carnot com uma amostra de gás ideal como substância de operação, mas também para um ciclo de Carnot com uma amostra de qualquer substância como substância de operação.

XXVI. Entropia

Já vimos que, quando um sistema percorre um ciclo de Carnot com um reservatório térmico mantido à temperatura alta T_2 e um reservatório térmico mantido à temperatura baixa T_1 , independentemente da substância que forma o sistema, vale a relação:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1}$$

ou:

$$\sum_{k=1}^2 \frac{Q_k}{T_k} = 0$$

Um ciclo reversível C qualquer pode ser pensado como composto de certo número de ciclos de Carnot, todos percorridos no mesmo sentido (Fig.59). As porções adiabáticas de ciclos adjacentes, que coincidem, como EF , por exemplo, são percorridas duas vezes, em sentidos contrários, e seus efeitos cancelam-se mutuamente.

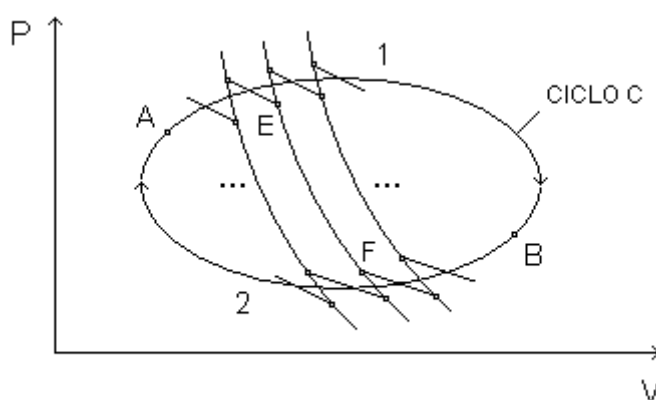


Fig.59

As porções isotérmicas e as porções adiabáticas não canceladas constituem um ciclo, que denotaremos por Z e que aparece como uma linha em ziguezague no plano PV . Para esse ciclo Z , podemos escrever:

$$\sum_Z \frac{Q}{T} = 0$$

Nesta expressão, os termos do somatório estão relacionados às porções isotérmicas do ciclo Z.

Se o número de ciclos de Carnot aumenta, existe um cancelamento mais completo dos efeitos das porções adiabáticas. Se tomarmos um número de ciclos de Carnot muito grande, o ciclo Z se confunde com o ciclo original C, as quantidades de energia trocadas entre o sistema e a vizinhança por calor se tornam muito pequenas (e são simbolizadas por ΔQ) e o seu número se torna muito grande. Nesse caso, escrevemos:

$$\sum_C \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

Por outro lado, consideremos dois estados A e B arbitrários sobre o ciclo C. Nesse caso, o ciclo C pode ser considerado como formado pelos processos A1B e B2A. A expressão acima pode, então, ser escrita:

$$\sum_{A1B} \frac{\Delta Q}{T} + \sum_{B2A} \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

O ciclo C é reversível. Portanto, o processo B2A pode ser percorrido em sentido contrário, de modo que:

$$\sum_{B2A} \frac{\Delta Q}{T} = - \sum_{A2B} \frac{\Delta Q}{T}$$

Com isso, a expressão anterior fica:

$$\sum_{A1B} \frac{\Delta Q}{T} = \sum_{A2B} \frac{\Delta Q}{T}$$

Colocando esse resultado em palavras, podemos escrever o seguinte: a soma das quantidades $\Delta Q / T$ tem o mesmo valor, seja ela feita para o processo reversível A1B ou para o processo reversível A2B. Como podemos repetir todo o argumento para qualquer outro ciclo reversível que passe pelos estados A e B, concluímos que a soma das quantidades $\Delta Q / T$ é a mesma, independentemente do processo reversível que leva o sistema do estado A para o estado B. Na verdade, temos aqui duas idéias diferentes, que podem ser representadas matematicamente pelas seguintes expressões:

$$\Delta S = S_B - S_A$$

e

$$\Delta S = \sum_A^B \frac{\Delta Q}{T} \quad (\text{Processos Reversíveis})$$

A primeira expressão indica que, quando o sistema passa do estado A para o estado B, uma propriedade sua, representada pela letra S, tem uma variação que

depende apenas do estado A e do estado B. Essa propriedade é chamada entropia. Como a entropia depende apenas dos estados A e B, ela é uma função de estado.

A segunda expressão indica que, se o processo pelo qual o sistema é levado do estado A para o estado B é reversível, a variação da entropia do sistema é dada pelo somatório à direita da igualdade.

Se o processo pelo qual o sistema é levado do estado A para o estado B é irreversível, a variação da entropia do sistema não é dada pelo somatório à direita da igualdade. Como veremos no exemplo abaixo:

$$\Delta S > \sum_A^B \frac{\Delta Q}{T} \quad (\text{Processos Irreversíveis})$$

Exemplo

Vamos calcular a variação da entropia de uma amostra de gás ideal que passa do estado A, em que tem volume de 1ℓ , pressão de 10atm e temperatura de 25°C , para o estado B, em que tem volume de 10ℓ , pressão de 1atm e temperatura de 25°C . Como a variação da entropia entre dois estados dados é independente do processo, podemos arbitrar, para o cálculo, um processo isotérmico reversível. Desse modo, temos:

$$\Delta S = \sum_A^B \frac{\Delta Q}{T} = \frac{1}{T} \sum_A^B \Delta Q = \frac{Q_{AB}}{T}$$

Como a energia interna de uma dada amostra de gás ideal é função apenas da sua temperatura, $\Delta U = 0$ num processo isotérmico. Sendo assim, a primeira lei da Termodinâmica permite escrever: $Q_{AB} = W_{AB}$. Então:

$$Q_{AB} = W_{AB} = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Pela equação de estado de Clapeyron:

$$n = \frac{P_A V_A}{RT} = \frac{(10 \text{ atm})(1\ell)}{(0,08 \text{ atm } \ell / \text{mol K})(298,15\text{K})} = 0,42 \text{ mol}$$

de modo que temos:

$$Q_{AB} = (0,42 \text{ mol})(1,98 \text{ cal/mol K})(298,15\text{K}) \ln\left(\frac{10\ell}{1\ell}\right) = 570,91 \text{ cal}$$

e

$$\Delta S = \frac{Q_{AB}}{T} = \frac{570,91 \text{ cal}}{298,15 \text{ K}} = 1,91 \text{ cal/K}$$

Vamos ver, agora, o que acontece no caso em que a amostra de gás ideal passa do estado A para o estado B por um processo irreversível. Vamos considerar que, nesse processo irreversível, a amostra de gás ideal se expande, desde o início, contra uma pressão constante de 1 atm . Como a entropia é função de estado, isto é,

não depende do processo, ainda é verdade que $\Delta S = 1,91 \text{ cal / K}$. Contudo, agora temos:

$$Q_{AB} = W_{AB} = P\Delta V = (1 \text{ atm})(10 \text{ l} - 1 \text{ l}) = 9 \text{ atm l}$$

e como $1 \text{ atm l} = 24,15 \text{ cal}$, segue-se que:

$$Q_{AB} = (9)(24,15 \text{ l}) = 217,35 \text{ cal}$$

e

$$\sum_A^B \frac{\Delta Q}{T} = \frac{Q_{AB}}{T} = \frac{217,35 \text{ cal}}{298,15 \text{ K}} = 0,73 \text{ cal / K}$$

A variação da entropia da amostra de gás ideal quando ela passa do estado A para o estado B, nesse exemplo, é $\Delta S = 1,91 \text{ cal / K}$. Então, o resultado acima mostra que o somatório do lado esquerdo da primeira igualdade não é igual à variação da entropia do sistema quando ele passa do estado A para o estado B por um processo irreversível.

Podemos pensar, neste caso, que a quantidade ΔS é a soma de dois termos:

$$\Delta S = \Delta S^* + \sigma$$

em que:

$$\Delta S^* = 0,73 \text{ cal / K}$$

e

$$\sigma = 1,18 \text{ cal / K}$$

O primeiro termo, ΔS^* , representa o aumento da entropia da amostra de gás ideal devido à quantidade de energia absorvida da vizinhança como calor. O segundo termo, σ , representa a quantidade de entropia gerada no interior da amostra de gás ideal pela irreversibilidade do processo.

Por outro lado, como a quantidade de energia absorvida pela amostra de gás é igual à quantidade de energia cedida pela vizinhança com o sinal contrário, a vizinhança tem uma variação de entropia ΔS_{viz} dada por:

$$\Delta S_{viz} = -\Delta S^* = -0,73 \text{ cal / K}$$

A entropia da vizinhança diminui $0,73 \text{ cal / K}$. Contudo, a entropia da amostra de gás aumenta $1,91 \text{ cal / K}$. Portanto, a variação da entropia do universo (amostra de gás + vizinhança) é diferente de zero e vale $\sigma = 1,18 \text{ cal / K}$.

De modo geral, os processos naturais são espontâneos e, portanto, não são quase-estáticos. Isto significa que eles são irreversíveis e ocorrem, sempre, com aumento de entropia. Assim, a entropia do universo aumenta sempre.

O aumento da entropia em processos irreversíveis é muito importante para dar sentido ao próprio conceito de entropia. A energia e a entropia de um sistema isolado não variam se o sistema evolui reversivelmente. Por definição, os estados do sistema, associados a qualquer processo reversível, são estados de equilíbrio termodinâmico. Além disso, leva um certo intervalo de tempo para que o sistema, uma vez perturbado, atinja um novo estado de equilíbrio termodinâmico. Desta forma, um processo só pode ser completamente reversível caso se desenvolva muito lentamente. Os processos

naturais não são reversíveis justamente por isso. Por outro lado, a energia se conserva e a entropia sempre aumenta nos processos irreversíveis que ocorrem num sistema isolado. A propriedade de conservação da energia, sendo inerente a um sistema isolado, quaisquer que sejam os processos, reversíveis ou não, pelos quais ele passa, mostra que a energia não pode indicar o sentido da evolução de tais processos. Contudo, o aumento da entropia nos processos irreversíveis, aumento esse também inerente a um sistema isolado, mostra que a entropia pode indicar, sim, o sentido da evolução de tais processos: o estado inicial pode ser diferenciado do estado final porque este último tem, necessariamente, maior entropia.

Critério de Maxwell

Dada uma isoterma de Van der Waals para certa temperatura menor do que a temperatura crítica, a correspondente isoterma real para a mesma temperatura e os correspondentes pontos de descontinuidade associados às transições de fase podem ser localizados pelo critério de Maxwell. A Fig.60 mostra, no plano PV, uma isoterma de Van der Waals, ABB*EC*CD, e a correspondente isoterma real, ABECD.

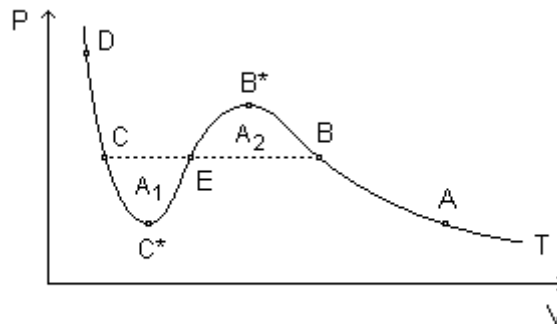


Fig.60

O segmento BEC da isoterma real pode ser localizado na isoterma de Van der Waals pelo critério de Maxwell:

$$\text{Área } A_1 = \text{Área } A_2$$

Para demonstrar essa relação, vamos considerar o seguinte. Pela primeira lei da Termodinâmica, a variação da energia interna de um sistema pode ser escrita:

$$\Delta U = Q - W$$

em que W representa a quantidade de energia associada ao trabalho do sistema sobre a vizinhança e Q representa a quantidade de energia associada ao calor da vizinhança para o sistema. Para um processo cíclico, $\Delta U = 0$ e $Q = W$.

Para um processo reversível, a variação da entropia do sistema é dada por:

$$\Delta S = \sum \frac{\Delta Q}{T}$$

Para um processo cíclico reversível, $\Delta S = 0$ e se a temperatura T for mantida constante, resulta $Q = 0$. Levando em conta o resultado $Q = W$ obtido acima,

concluimos que, para um processo cíclico isotérmico reversível, $W = 0$.

O ciclo BECC*EB*B (Fig.60) é isotérmico e reversível e, assim, o trabalho realizado, calculado geometricamente pela correspondente área no diagrama PV, deve ser nulo. Mas os ciclos EB*BE e EC*CE são descritos em sentidos opostos, de modo que as respectivas áreas associadas têm sinais contrários. Como a área total é zero, os valores absolutos das áreas destes dois ciclos devem ser iguais. Esse é justamente o critério de Maxwell.

Exercício 1

Calcule a variação da entropia de uma amostra de um mol de gás ideal quando sua temperatura aumenta de 100 K para 300 K (a) a volume constante e (b) a pressão constante. Considere $C_{M,V} = 3R / 2$ para esse gás.

Exercício 2

Uma amostra de um mol de gás ideal a 27°C e 1atm expande-se reversivelmente, a temperatura constante, até que sua pressão chegue a 10 atm. Discuta se esse processo é espontâneo ou não.

XXVII. Segunda Lei da Termodinâmica

Pelo princípio de conservação da energia, a energia de um sistema isolado é constante, quaisquer que sejam os processos pelos quais passa o sistema. A primeira lei da Termodinâmica representa a aplicação do princípio de conservação da energia a sistemas que podem trocar energia com a vizinhança por calor. Esta lei, assim como o princípio de conservação da energia, não contém restrições quanto à direção do fluxo de energia entre dois sistemas. Por exemplo, estão de acordo com essa lei tanto a passagem de energia, por calor, de um corpo de temperatura maior a outro de temperatura menor, quanto a passagem de energia, por calor, de um corpo de temperatura menor a outro de temperatura maior. Na natureza, observamos que é possível a passagem espontânea de energia por calor apenas de um corpo de temperatura maior a outro de temperatura menor. A segunda lei da Termodinâmica dá conta desta falta de correspondência. Com base na discussão que fizemos quando introduzimos a função de estado entropia, podemos enunciar a segunda lei da Termodinâmica da seguinte forma:

- A entropia de um sistema isolado não se altera se ele realiza um processo reversível e aumenta se ele realiza um processo irreversível.

De modo mais conciso:

- A entropia do universo aumenta sempre.

Vamos discutir, a seguir, mais dois enunciados para a segunda lei da Termodinâmica. Estes enunciados são muito úteis nas discussões que envolvem máquinas térmicas e refrigeradores.

Enunciado de Kelvin

O enunciado de Kelvin para a segunda lei da Termodinâmica é o seguinte:

- Nenhum sistema pode realizar qualquer processo cíclico cujo único efeito seja retirar, por calor, certa quantidade de energia de um único reservatório térmico e ceder, por trabalho, uma quantidade igual de energia para a vizinhança.

Aqui, é muito importante observar que esse enunciado se refere a um processo cíclico. Podemos perfeitamente imaginar um processo não cíclico através do qual certa quantidade de energia é retirada, como calor, de um único reservatório térmico e uma quantidade igual de energia é devolvida, por trabalho, à vizinhança. Como exemplo, vamos considerar uma amostra de gás ideal que se expande isotermicamente em contato com um reservatório térmico. A amostra recebe energia, por calor, do reservatório térmico e, simultaneamente, cede energia, por trabalho, para a vizinhança. Nesse processo, $\Delta U = 0$ e, então, $Q = W$, isto é, a quantidade de energia recebida por calor é igual à quantidade de energia cedida por trabalho.

Por outro lado, é perfeitamente possível que, num processo cíclico, um sistema receba certa quantidade de energia por trabalho e ceda a mesma quantidade de energia, por calor, para a vizinhança. Como exemplo, vamos considerar um corpo apoiado sobre uma superfície com atrito que é mantido, por uma força externa, em movimento circular uniforme num referencial fixo na superfície. A cada volta, o corpo recebe certa quantidade de energia, como trabalho, do agente que exerce a força e igual quantidade de energia é transferida, em parte para o corpo e em parte para a superfície, aumentando suas energias internas e também suas temperaturas.

Enunciado de Clausius

O enunciado de Clausius para a segunda lei da Termodinâmica é o seguinte:

- Nenhum sistema pode realizar qualquer processo cíclico cujo único efeito seja retirar, por calor, certa quantidade de energia de um reservatório térmico com temperatura baixa e ceder, também por calor, igual quantidade de energia a um reservatório térmico com temperatura alta.

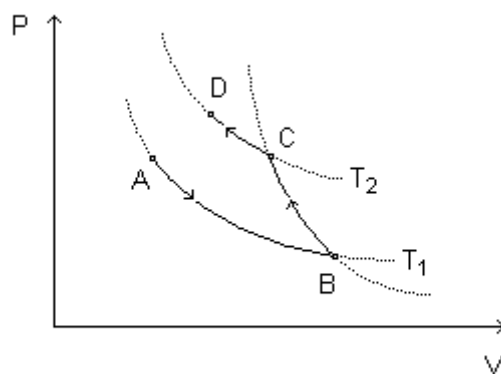


Fig.61

Aqui, novamente, é muito importante observar que esse enunciado se refere também a um processo cíclico. Se o sistema não volta ao estado inicial, a transferência de energia, por calor, do reservatório térmico com temperatura baixa para o reservatório térmico com temperatura alta é perfeitamente possível. Como exemplo, vamos considerar uma amostra de gás que é expandida isotermicamente em contato com um reservatório térmico de temperatura baixa T₁, depois comprimida

adiabaticamente, de modo que sua temperatura aumente de T_1 para T_2 e, finalmente, comprimida isotermicamente em contato com um reservatório térmico de temperatura alta T_2 (Fig.61).

No processo AB, de expansão isotérmica, a amostra retira do reservatório térmico de temperatura baixa certa quantidade de energia por calor e no processo CD, de compressão isotérmica, a amostra cede certa quantidade de energia, também por calor, ao reservatório térmico de temperatura alta. A quantidade de energia associada ao trabalho pode ser nula, mas certa quantidade de energia diferente de zero foi transferida, por calor, do reservatório térmico de temperatura baixa para o reservatório térmico de temperatura alta.

XXVIII. Máquinas Térmicas

Para que um dado sistema realize um processo cíclico no qual retira certa quantidade de energia, por calor, de um reservatório térmico e cede, por trabalho, outra quantidade de energia à vizinhança, são necessários dois reservatórios térmicos com temperaturas diferentes. Máquina térmica é qualquer dispositivo que permite a um dado sistema realizar um processo cíclico desse tipo.

Uma máquina térmica retira certa quantidade de energia Q_2 , por calor, de um reservatório térmico de temperatura alta T_2 , cede uma quantidade de energia menor Q_1 , também por calor, a um reservatório térmico de temperatura baixa T_1 e cede uma quantidade de energia W , por trabalho, à vizinhança (Fig.62).

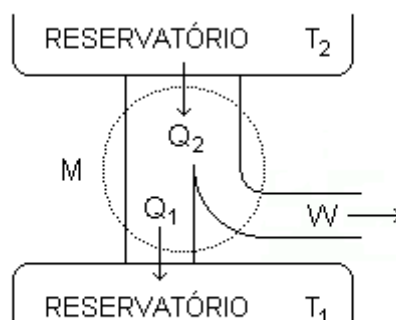


Fig.62

Em cada ciclo, o sistema retorna ao estado inicial: $\Delta U = 0$. Então, quantidade de energia W , cedida, por trabalho, à vizinhança, pode ser escrita:

$$W = Q_2 + Q_1$$

Não podemos esquecer que as quantidades W e Q_2 são positivas e a quantidade Q_1 é negativa. Nesse contexto, é interessante usar apenas quantidades positivas e, por isso, vamos substituir Q_1 por $-Q_1$. Com isso, a expressão acima fica:

$$W = Q_2 - Q_1$$

Agora, todas as grandezas são positivas. É claro que essa última expressão pode ser escrita: $Q_2 = Q_1 + W$. A vantagem de usar apenas quantidades positivas é que fica evidente o balanço energético, isto é, a conservação da energia: da

quantidade de energia Q_2 , retirada do reservatório de alta temperatura, a fração Q_1 é cedida ao reservatório de baixa temperatura e a fração W é cedida à vizinhança.

Para caracterizar a qualidade de uma máquina térmica em transformar a energia retirada do reservatório térmico de alta temperatura por calor em energia cedida à vizinhança por trabalho, definimos o rendimento:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_2}$$

ou, levando em conta a expressão acima:

$$\eta = 1 - \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)$$

Pelo enunciado de Kelvin para a segunda lei da Termodinâmica, nenhum sistema pode realizar qualquer processo cíclico cujo único efeito seja retirar, por calor, certa quantidade de energia de um único reservatório térmico e ceder, por trabalho, uma quantidade igual de energia para a vizinhança. Então, devemos ter, sempre, $Q_1 \neq 0$ e, daí, $\eta < 1$. O rendimento de uma máquina térmica é sempre inferior a 100%. Portanto, pela segunda lei da Termodinâmica, não podemos construir uma máquina térmica que transforme integralmente a energia retirada do reservatório térmico de alta temperatura por calor em energia cedida à vizinhança por trabalho através de um processo cíclico.

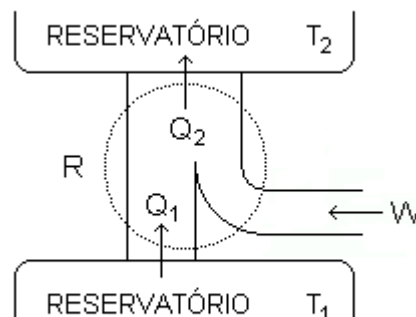


Fig.63

Refrigeradores

Refrigerador é qualquer dispositivo que permite a um dado sistema realizar um processo cíclico através do qual retira certa quantidade de energia, por calor, de um reservatório térmico de temperatura baixa e cede outra quantidade de energia, também por calor, para um reservatório térmico de alta temperatura. No processo cíclico, é indispensável que o sistema receba certa quantidade de energia como trabalho.

Um refrigerador recebe certa quantidade de energia W , por trabalho, da vizinhança, retira uma quantidade de energia Q_1 , por calor, de um reservatório térmico de temperatura baixa T_1 e cede uma quantidade maior de energia Q_2 , também por calor, para um reservatório térmico de temperatura alta T_2 (Fig.63).

Em cada ciclo, o sistema retorna ao estado inicial: $\Delta U = 0$. Então, quantidade de energia Q_2 , cedida ao reservatório térmico de alta temperatura, pode ser escrita:

$$Q_2 = W + Q_1$$

Para caracterizar a qualidade de um refrigerador em usar a energia recebida da vizinhança por trabalho para retirar energia do reservatório térmico de baixa temperatura por calor, definimos a eficiência:

$$\varepsilon \equiv \frac{Q_1}{W}$$

ou, levando em conta a expressão acima:

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$$

Pelo enunciado de Clausius para a segunda lei da Termodinâmica, nenhum sistema pode realizar qualquer processo cíclico cujo único efeito seja retirar, por calor, certa quantidade de energia de um reservatório térmico com temperatura baixa e ceder, também por calor, igual quantidade de energia a um reservatório térmico com temperatura alta. Então, devemos ter, sempre, $W \neq 0$. Portanto, pela segunda lei da Termodinâmica, não podemos construir um refrigerador que transfira a energia que retira de um reservatório térmico de baixa temperatura para um reservatório térmico de alta temperatura através de um processo cíclico, sem receber energia, por trabalho, da vizinhança.

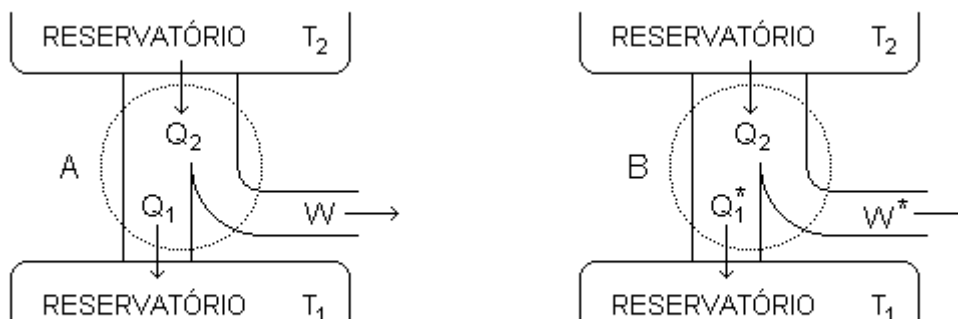


Fig.64

Teorema de Carnot

Por questões didáticas, vamos separar o teorema de Carnot em duas partes. Para a primeira parte, vamos dar o seguinte enunciado:

- Todas as máquinas térmicas que operam reversivelmente entre reservatórios térmicos com as mesmas temperaturas alta e baixa têm o mesmo rendimento.

Para demonstrar esse enunciado, consideremos duas máquinas reversíveis, A e B, com rendimentos η e η^* , respectivamente (Fig.64).

Em primeiro lugar, vamos fazer a hipótese de que o rendimento da máquina A é maior do que o rendimento da máquina B:

$$\eta > \eta^*$$

Como os rendimentos são dados pelas expressões:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)$$

e

$$\eta^* = \frac{W^*}{Q_2} = 1 - \left(\frac{Q_1^*}{Q_2} \right)$$

devemos ter: $W > W^*$ e $Q_1 < Q_1^*$.

As máquinas A e B são reversíveis. Podemos, portanto, construir um dispositivo AB, acoplando as máquinas uma à outra, mas com a máquina B funcionando com seu ciclo inverso, isto é, como um refrigerador (Fig.65).

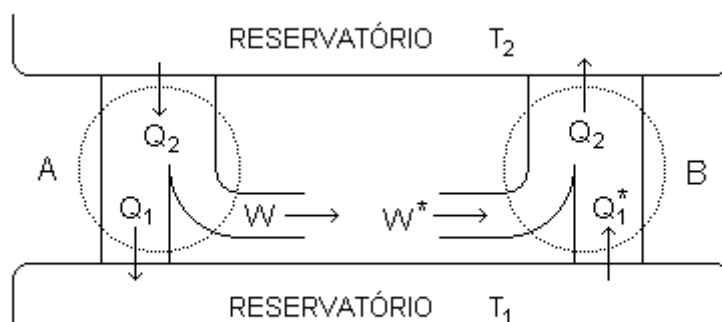


Fig.65

O resultado efetivo do acoplamento é o seguinte. O dispositivo AB mantém o reservatório térmico de alta temperatura inalterado, retira, por calor, a quantidade de energia $Q_1^* - Q_1$ do reservatório térmico de baixa temperatura e cede à vizinhança, por trabalho, a quantidade de energia $W - W^*$. Portanto, o dispositivo AB opera tendo, como único efeito, a retirada, por calor, de certa quantidade de energia de um único reservatório térmico e a cedência, por trabalho, de uma quantidade igual de energia para a vizinhança.

Pelo enunciado de Kelvin, podemos ver que isso não pode acontecer porque viola a segunda lei da Termodinâmica. Portanto, a hipótese inicial, de que $\eta > \eta^*$, não pode ser verdadeira.

Agora, vamos fazer a hipótese oposta, de que o rendimento da máquina A é menor do que o rendimento da máquina B:

$$\eta < \eta^*$$

Podemos desenvolver um argumento análogo àquele usado acima, apenas trocando entre si os papéis desempenhados pelas duas máquinas, isto é, construindo um dispositivo AB, acoplando as máquinas uma à outra, mas com a máquina A funcionando com seu ciclo inverso, isto é, como um refrigerador. Desse modo,

chegaremos à conclusão de que a hipótese formulada, de que $\eta < \eta^*$, não pode ser verdadeira porque viola a segunda lei da Termodinâmica.

Como a desigualdade $\eta > \eta^*$ não pode ser verdadeira e a desigualdade $\eta < \eta^*$ também não pode ser verdadeira, só nos resta uma única possibilidade, que deve ser verdadeira: $\eta = \eta^*$. Isto demonstra a primeira parte do teorema de Carnot.

Para a segunda parte do teorema de Carnot, vamos dar o seguinte enunciado:

- Qualquer máquina térmica que opera irreversivelmente entre um reservatório térmico de temperatura alta e um reservatório térmico de temperatura baixa tem rendimento menor do que qualquer máquina térmica que opera reversivelmente entre reservatórios térmicos com as mesmas temperaturas alta e baixa.

Para demonstrar esse enunciado, consideremos uma máquina irreversível A, com rendimento η e uma máquina reversível B, com rendimentos η^* .

Em primeiro lugar, vamos fazer, como na demonstração da primeira parte do teorema, a hipótese de que o rendimento da máquina A é maior do que o rendimento da máquina B:

$$\eta > \eta^*$$

Como a máquina A é irreversível e a máquina B é reversível, ainda podemos construir o dispositivo AB, acoplando as máquinas uma à outra, mas com a máquina B funcionando com seu ciclo inverso, isto é, como um refrigerador. Seguindo, então, o mesmo argumento desenvolvido na demonstração da primeira parte do teorema, chegaremos à conclusão de que essa hipótese não pode ser verdadeira.

Agora, vamos fazer a hipótese oposta, de que o rendimento da máquina A é menor do que o rendimento da máquina B:

$$\eta < \eta^*$$

Como os rendimentos são dados pelas expressões:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)$$

e

$$\eta^* = \frac{W^*}{Q_2} = 1 - \left(\frac{Q_1^*}{Q_2} \right)$$

devemos ter: $W < W^*$ e $Q_1 > Q_1^*$.

Contudo, como a máquina A é irreversível e a máquina B é reversível, não podemos construir um dispositivo AB, acoplando as máquinas uma à outra, mas com a máquina A funcionando com seu ciclo inverso, isto é, como um refrigerador. De qualquer modo, podemos ficar com o dispositivo AB em que acoplamos as máquinas uma a outra, mas com a máquina B funcionando com seu ciclo reverso (Fig.65).

O resultado efetivo do acoplamento é o seguinte. O dispositivo AB mantém o reservatório térmico de alta temperatura inalterado, fornece, por calor, a quantidade de energia $Q_1 - Q_1^*$ para o reservatório térmico de baixa temperatura e recebe da vizinhança, por trabalho, a quantidade de energia $W^* - W$. Portanto, o dispositivo AB opera tendo, como único efeito, o fornecimento, a um único reservatório térmico, por calor, da mesma quantidade de energia que recebe, por trabalho, da vizinhança.

Como já discutimos no contexto do enunciado de Kelvin para a segunda lei da Termodinâmica, essa operação do dispositivo AB é perfeitamente possível. Desta forma, esta segunda hipótese, de que $\eta < \eta^*$, é verdadeira. Isto demonstra a segunda parte do teorema de Carnot.

Aqui cabe uma observação. Esta demonstração da segunda parte do teorema de Carnot é a demonstração formal, de caráter geral, de que, quando o processo é reversível, a quantidade de energia que o sistema cede à vizinhança, por trabalho, é máxima. Na seção XIX, demonstramos o mesmo resultado, mas para um processo particular.

Máquinas Reversíveis e Ciclo de Carnot

O processo de condução de energia, isto é, o processo de transferência de energia através de um meio material, sob o efeito de uma diferença de temperatura e sem transporte de matéria, é irreversível.

Por esta razão, num ciclo reversível, a troca de energia, por calor, entre o sistema e o reservatório térmico de alta temperatura, deve acontecer através de um processo isotérmico, com a temperatura do sistema igual à temperatura desse reservatório. Do mesmo modo, num ciclo reversível, a troca de energia, por calor, entre o sistema e o reservatório térmico de baixa temperatura, deve acontecer através de um processo isotérmico, com a temperatura do sistema sendo mantida igual à temperatura desse reservatório. Pela mesma razão, num ciclo reversível, os processos pelos quais a temperatura do sistema varia devem acontecer sem troca de energia por calor, isto é, devem ser adiabáticos. Em outras palavras, uma máquina térmica reversível, que funciona entre dois reservatórios com temperaturas diferentes, deve operar segundo um ciclo de Carnot. Por isso, as máquinas térmicas reversíveis são também chamadas máquinas de Carnot.

Podemos aplicar a mesma conclusão aos refrigeradores. Sendo assim, um refrigerador reversível, que funciona entre dois reservatórios com temperaturas diferentes, deve operar segundo um ciclo de Carnot. Por isso, os refrigeradores reversíveis são também chamados refrigeradores de Carnot.

Na verdade, quando invertemos o sentido do ciclo de funcionamento de uma máquina térmica reversível, temos um refrigerador reversível e quando invertemos o sentido do ciclo de funcionamento de um refrigerador reversível, temos uma máquina térmica reversível. Estritamente falando, os refrigeradores não deixam de ser máquinas térmicas.

Por outro lado, a definição da escala Kelvin é independente de qualquer propriedade de qualquer substância particular. Por isso, ela é uma escala absoluta. Por essa definição e usando apenas quantidades positivas, temos:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_1}{T_2}$$

de modo que o rendimento de uma máquina térmica reversível pode ser expresso em função das temperaturas absolutas dos dois reservatórios térmicos:

$$\eta = 1 - \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$$

Assim, podemos ver claramente que todas as máquinas térmicas reversíveis que operam entre reservatórios térmicos com as mesmas temperaturas T_1 e T_2 têm o

mesmo rendimento. Qualquer máquina térmica real que opera entre um reservatório térmico de temperatura alta e um reservatório térmico de temperatura baixa tem rendimento menor do que qualquer máquina térmica reversível que opera entre reservatórios térmicos com as mesmas temperaturas alta e baixa.

De modo análogo, a eficiência de um refrigerador reversível pode ser expressa em função das temperaturas absolutas dos dois reservatórios térmicos:

$$\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Exemplo 1

Vamos calcular a quantidade de energia retirada do reservatório térmico de temperatura alta e a quantidade de energia cedida ao reservatório térmico de temperatura baixa por uma máquina térmica que, funcionando entre 30 °C e 150 °C, entrega 1000 J de energia útil à vizinhança.

Como:

$$T_1 = (273,15 + 30) \text{K} = 303,15 \text{K}$$

e

$$T_2 = (273,15 + 150) \text{K} = 423,15 \text{K}$$

o rendimento teórico (máximo) da máquina é:

$$\eta = 1 - \left(\frac{T_1}{T_2} \right) = 1 - \left(\frac{303,15 \text{K}}{423,15 \text{K}} \right) = 0,28$$

Podemos dizer que o rendimento dessa máquina térmica é de 28%.

A quantidade de energia retirada do reservatório térmico de temperatura alta e a quantidade de energia cedida ao reservatório térmico de temperatura baixa, supondo rendimento máximo da máquina, ficam, respectivamente:

$$Q_2 = \frac{W}{\eta} = \frac{1000 \text{J}}{0,28} = 3571,43 \text{J}$$

e

$$Q_1 = Q_2 - W = 3571,43 \text{J} - 1000 \text{J} = 2571,43 \text{J}$$

A caloria é uma unidade de energia muito usada na Física do Calor. Então, vamos ver como os resultados acima ficam quando expressos nessa unidade. Como:

$$1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$$

vem:

$$Q_2 = \frac{3571,43 \text{J}}{4,185 \text{J/cal}} = 853,39 \text{cal}$$

e

$$Q_1 = \frac{2571,43 \text{J}}{4,185 \text{J/cal}} = 614,44 \text{cal}$$

Exemplo 2

Vamos calcular a quantidade de energia que deve ser fornecida, por trabalho, a um refrigerador doméstico, para que ele transfira 100 cal do congelador, mantido na temperatura de 0 °C, para o ambiente, cuja temperatura é de 27 °C.

Supondo que o refrigerador funcione reversivelmente, a sua eficiência é:

$$\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{273 \text{ K}}{300 \text{ K} - 273 \text{ K}} = 10$$

Podemos dizer que a eficiência desse refrigerador é de 1000%. Então, para a quantidade de energia que deve ser fornecida, por trabalho, temos:

$$W = \frac{Q_1}{\varepsilon} = \frac{100 \text{ cal}}{10} = 10 \text{ cal}$$

Degradação da Energia

A expansão livre de uma amostra de gás rarefeito é um bom exemplo de processo irreversível. A temperatura da amostra de gás não muda e, portanto, também não muda a sua energia interna. Isto é, depois da expansão, a amostra de gás tem a mesma energia que tinha antes da expansão. Contudo, para levar a amostra de gás de volta ao seu estado inicial, devemos realizar trabalho sobre ela. Nesse sentido, dizemos que a expansão livre da amostra de gás produz certa degradação termodinâmica. Esta expressão significa que a amostra de gás perde parte de sua capacidade de realizar trabalho.

Outro exemplo de degradação termodinâmica é o que acontece quando dois corpos com temperaturas diferentes são colocados em contato e atingem o equilíbrio térmico sem perda de energia para a vizinhança. Antes de serem postos em contato, eles poderiam ter sido aproveitados para ceder alguma energia para a vizinhança, por trabalho, servindo como reservatórios térmicos de uma máquina térmica apropriada. Após o contato, os corpos não podem mais ser aproveitados desta maneira porque não existe mais diferença de temperatura entre eles.

De fato, em todos os processos irreversíveis existe, em maior ou menor grau, certa degradação termodinâmica. Como esta degradação corresponde ao desperdício de alguma quantidade de energia que, de outro modo, poderia ter sido utilizada para algum fim útil, falamos também, nesse sentido, em degradação de energia.

A entropia é a grandeza física que, de certa maneira, permite atribuir um valor numérico à degradação termodinâmica.

Exercício 1

Calcule o rendimento máximo de uma máquina a vapor que absorve energia por calor de uma caldeira a 200°C e libera energia também por calor ao ar a 100°C.

Exercício 2

O motor de um refrigerador tem potência de 200 watts. Calcule a quantidade máxima de energia que pode ser extraída do congelador, por calor, em 10 minutos, se o compartimento de congelamento está a - 3 °C e o ar ambiente está a 27 °C.

Exercício 3

Uma máquina térmica, em cada ciclo, retira 300 joules de energia do reservatório térmico de alta temperatura e rejeita 240 joules de energia para o reservatório térmico de baixa temperatura. Determine (a) a quantidade de energia que essa máquina pode ceder, por trabalho, para a vizinhança e (b) o seu rendimento.

Exercício 4

O rendimento de uma máquina térmica que opera com um gás é de 60%. Em cada ciclo, o gás recebe 800 joules de energia do reservatório térmico de temperatura alta. Determine, para cada ciclo de operação, (a) a energia cedida à vizinhança por trabalho e (b) a quantidade de energia cedida, por calor, para o reservatório térmico de baixa temperatura.

Exercício 5

Uma máquina de Carnot opera entre reservatórios térmicos de temperaturas T_1 e T_2 , com $T_1 = 300 \text{ K}$ e $T_2 > T_1$. A cada ciclo de operação da máquina, 4000 J de energia são retirados do reservatório térmico a temperatura T_2 e 800 J de energia são disponibilizados para a vizinhança. Determine T_2 .

XXIX. O Ponto de Vista Estatístico

Sob o ponto de vista da Termodinâmica, definimos os estados do sistema em estudo por variáveis macroscópicas como pressão, temperatura e volume e a partir delas, procuramos descrever, fenomenologicamente, o comportamento do sistema nos processos pelos quais troca energia com a vizinhança por trabalho e por calor. Sob o ponto de vista da Mecânica Estatística, definimos os estados de um sistema por variáveis microscópicas e por cálculos estatísticos envolvendo grandes números, procuramos relacionar as propriedades dos átomos ou moléculas às propriedades macroscópicas do sistema.

Estado Macroscópico e Microestados

Vamos considerar um sistema macroscópico isolado do resto do universo, com energia interna E . A energia interna do sistema é a soma das energias cinéticas dos movimentos desordenados, microscópicos, dos seus átomos e das energias potenciais associadas às interações mútuas entre esses mesmos átomos. Essa energia E está, portanto, distribuída entre os átomos do sistema. O número de átomos de um sistema macroscópico é extremamente grande e cada átomo pode ter, em princípio, qualquer fração da energia interna. Desse modo, a energia E pode estar distribuída de um imenso número de modos microscópicos entre os átomos do sistema.

Cada configuração do sistema associada a um modo de distribuição da energia E entre seus átomos é um microestado do sistema. Se o sistema está isolado e em equilíbrio, todos os microestados têm igual probabilidade de ocorrência. Pelas interações dos átomos do sistema uns com os outros, o modo de distribuição da energia E muda continuamente e o microestado em que se encontra o sistema muda continuamente.

Cada estado macroscópico do sistema, definido pelos valores de suas

propriedades termodinâmicas, pode ser realizado por um número muito grande de microestados. Em outras palavras, existe um número muito grande de microestados para os quais as medidas das propriedades termodinâmicas do sistema resultam os mesmos valores. O estado macroscópico ao qual está associado o número máximo de microestados é o estado mais provável do sistema e também o seu estado de equilíbrio.

Quando mudamos as condições às quais o sistema está submetido, mudamos, indiretamente, os modos como a energia interna pode estar distribuída entre os átomos do sistema. Desta forma, o estado macroscópico ao qual está associado o número máximo de microestados passa a ser outro e outro passa a ser o estado de equilíbrio do sistema.

Entropia

Vamos representar por Ω o número de microestados associados a um mesmo estado macroscópico. A entropia do sistema, quando ele se encontra nesse estado macroscópico, é definida pela expressão:

$$S = k_B \ln \Omega$$

em que k_B é a constante de Boltzmann.

Um sistema, abandonado a si próprio num estado qualquer, evolui para outro estado, para o qual Ω é maior. Isso se repete de estado para estado até que o sistema alcança o estado de equilíbrio, para o qual Ω tem o valor máximo. Desta forma, a evolução do sistema é no sentido do aumento de sua entropia.

Um sistema qualquer pode ser imaginado como composto de dois subsistemas arbitrários. Assim, o número de microestados associados a qualquer estado macroscópico do sistema pode ser escrito:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

em que Ω_1 e Ω_2 representam os números de microestados associados aos estados macroscópicos do subsistema 1 e do subsistema 2, respectivamente. Então:

$$S = k_B \ln [\Omega_1 \Omega_2] = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

Assim, a entropia de um sistema é a soma das entropias de suas partes. Para que esta propriedade seja realizada é que definimos a entropia com o logaritmo de Ω .

Por outro lado, se um sistema passa de um estado para outro muito próximo, absorvendo ou perdendo uma pequena quantidade de energia ΔQ por calor, de modo que sua entropia tenha uma pequena variação ΔS , temos:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$$

Nesta expressão, vale a igualdade se a mudança de estado do sistema é reversível e vale a desigualdade se a mudança é irreversível. Podemos justificar fisicamente essa expressão, vamos pensar que a quantidade de energia ΔQ é absorvida pelo sistema.

A energia absorvida por calor vai se somar à energia interna que já está distribuída nos movimentos microscópicos dos átomos do sistema e nas interações

entre eles. Desta forma, aumenta o número de modos microscópicos pelos quais a energia pode estar distribuída e aumenta o número de microestados associados ao novo estado do sistema. Por isso, a variação da entropia do sistema é proporcional à quantidade de energia absorvida por calor: $\Delta S \sim \Delta Q$.

Além disso, para certa quantidade de energia ΔQ absorvida por calor, o aumento no número de modos microscópicos pelos quais a energia pode estar distribuída nos movimentos microscópicos dos átomos do sistema e nas interações entre eles deve ser tanto menor quanto maior for a energia interna que o sistema já possui. Como a temperatura do sistema é proporcional à sua energia interna, o aumento do número de microestados associados ao novo estado do sistema, isto é, o aumento da entropia do sistema, deve ser tanto menor quanto maior for a sua temperatura: $\Delta S \sim T^{-1}$.

A relação dada acima pode ser considerada como a expressão matemática da segunda lei da Termodinâmica em termos da entropia. Assim, podemos enunciar a segunda lei dizendo que a entropia de um sistema isolado não se altera nos processos reversíveis e aumenta nos processos irreversíveis pelos quais passa o sistema.

Irreversibilidade

Consideremos um sistema isolado que passa de um estado de não equilíbrio a um estado de equilíbrio por um processo espontâneo. Uma vez atingido o estado de equilíbrio, o sistema permanece nele e não retorna espontaneamente ao estado de não equilíbrio original. O processo espontâneo, não sendo quase-estático, é irreversível. A irreversibilidade do processo espontâneo é de caráter probabilístico, isto é, o retorno ao estado original de não equilíbrio, estritamente falando, não é impossível, mas é tanto mais improvável quanto maior o número de partículas que constituem o sistema.

Para discutir essa última afirmação, vamos considerar um recipiente dividido pela metade por uma parede. Uma das metades contém certa quantidade de gás e a outra metade está vazia. Então, removemos a parede de separação. O gás passa a ocupar as duas metades igualmente. A probabilidade do processo inverso, isto é, do esvaziamento espontâneo de uma das metades, pode ser calculada como segue.

Cada molécula do gás permanece, em média, o mesmo intervalo de tempo em cada uma das duas metades do recipiente e, por isso, a probabilidade de encontrar qualquer molécula numa destas metade é $p(1) = 1/2$. Se o gás em questão tem comportamento ideal, cada molécula se move independentemente das demais e a probabilidade de encontrar N moléculas na mesma metade do recipiente é:

$$p(N) = 2^{-N}$$

Se existem, por exemplo, 10 moléculas no recipiente, a probabilidade de encontrar todas elas na mesma metade, é:

$$p(10) = 2^{-10} \approx 9,77 \times 10^{-4}$$

Caso fosse possível medir a posição dessas 10 moléculas uma vez a cada segundo, existe uma chance a cada $(1/2)^{-10}$ segundos de encontrar todas elas na mesma metade do recipiente, ou seja, uma chance a cada 2^{10} segundos. Isto significa uma chance a cada 17 minutos.

Se existem 100 moléculas no recipiente, a probabilidade de encontrar todas elas na mesma metade, é:

$$p(100) = 2^{-100} \approx 7,89 \times 10^{-31}$$

Caso também fosse possível medir a posição dessas 100 moléculas uma vez a cada segundo, existe uma chance a cada $(1/2)^{-100}$ segundos de encontrar todas elas na mesma metade do recipiente, ou seja, uma chance a cada $1,27 \times 10^{30}$ segundos. Isto significa uma chance a cada $4,03 \times 10^{22}$ anos.

Para 10 partículas, o tempo que devemos esperar para que todas elas fiquem na mesma metade do recipiente é pequeno. Já para 100 partículas, o tempo de espera está muito além da própria idade do Universo.

O número de partículas de qualquer sistema macroscópico é da ordem do número de Avogadro, ou seja, da ordem de 10^{23} . Portanto, a afirmativa de que não é impossível a passagem espontânea do sistema de um estado de equilíbrio a um estado de não equilíbrio, embora verdadeira, é apenas formal.