

1ª lei da termodinâmica

(* Preparado por [C.A. Bertulani](#) para o projeto de **Ensino de Física a Distância**)

Calor

Vimos que quando dois corpos com mesma massa, mas com diferentes temperaturas entram em contato, a temperatura final é intermediária entre as duas temperaturas. Podemos descrever este resultado algebricamente dizendo que, ao entrar em equilíbrio, a mudança de temperatura, DT , dos objetos são iguais e opostas: $DT_g = -DT_p$. Por exemplo, quando diferentes massas de água são misturadas, a temperatura varia inversamente com as massas: $DT_g/DT_p = -(m_p)/(m_g)$. Ou seja, a massa menor muda mais de temperatura, de modo que os produtos mDT permanece com a mesma magnitude:

$$m_p DT_p = -m_g DT_g \quad [5.1]$$

Como as quantidades numéricas nessa equação são fixas e reproduzíveis em qualquer situação, é tentador imaginá-las como medindo algo trocado entre as duas massas de água: algo perdido em um, e ganho em outro. Este foi como se chegou a utilização de expressões como "troca de quantidades de calor", e o produto mDT é utilizado como uma medida de tal quantidade quando diferentes amostras da mesma substância são misturadas, ou trazidas em contato entre si a diferentes temperaturas.

A técnica experimental de observar mudanças de temperatura quando se mistura ou se põe em contato sistemas isolados térmicamente, é frequentemente chamado de método das misturas. Um recipiente em que este tipo de experiência é realizado se chama de **calorímetro** e o processo é chamado de *calorimetria*.

A energia que entra em um sistema em forma de calor deve ser também uma característica própria do material que o compõe. Logo, podemos definir a energia em forma de calor necessária para variar a temperatura de um sistema por

$$Q = cmDT \quad [5.2]$$

onde c , a constante de proporcionalidade, depende do material que compõe o sistema. Esta constante é chamada de **calor específico**. As unidades de calor são unidades de energia. Exemplos são o Joule, J , a caloria, cal , a kilocaloria, Cal , e o Btu (British Thermal Units). Historicamente, a caloria foi definida como a energia necessária para aquecer 1g de água de 14,5 para 15,5 °C. O Btu foi definido como a energia necessária para aquecer 1lb de água de 63 para 64 °F. A caloria é frequentemente utilizada em sistemas químicos e biológicos. O Btu ainda é usado em sistemas de aquecimento e resfriamento, por exemplo o ar condicionado. O Joule é a unidade de energia do sistema MKS. Na tabela abaixo mostramos a equivalência entre as unidades.

1J	0,2389 cal	9,481 x 10 ⁻⁴ Btu
1 Btu	1,055 x 10 ³ J	252,0 cal
1 cal	3,969 x 10 ⁻³ Btu	4,186 J
1 Cal	10 ³ cal	4.186 J

O calor específico é dado em unidades de energia/massa/grau e depende do sistema de unidades utilizado para cada uma dessas grandezas.

Também podemos definir o calor específico por mol de substância, ou **calor específico molar, C**. Lembramos que 1 mol é a quantidade de massa de substância equivalente ao seu número de massa atômico, ou molecular, expresso em gramas. Em um mol existem

$$1 \text{ mol} = 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos, ou moléculas} \quad [5.3]$$

(número de Avogadro)

Substância	Calor Específico (cal/g.K)	Calor específico (J/kg.K)

chumbo	0,0305	128
vidro	0,20	840
álcool etílico	0,58	2.430
água	1,00	4,190
alumínio	0,215	900

Existem situações em que energia é transferida para uma dada substância, mas a sua temperatura não varia. A definição [5.3] não se aplica, pois $Q > 0$, mas DT é nulo. Isto ocorre quando uma substância sofre uma transição de fase, como por exemplo a água em ebulição. Enquanto a evaporação durar, a água não se aquece. Neste caso, a energia transferida para a água é utilizada para transformar a água do estado líquido para o estado gasoso. Microscopicamente, uma molécula de água necessita de energia para se livrar das outras moléculas que a cercam (este é o processo de evaporação). Assim, a energia transferida para a água é usada na liberação das moléculas de água do meio líquido. O mesmo acontece quando a água passa do estado sólido (gelo) para o estado líquido, e também se aplica a outras substâncias. O calor necessário para esta transição de fase depende da quantidade de massa envolvida, e é chamado de **calor latente**:

$$Q = L m \quad [5.4]$$

onde L é chamado de calor de fusão, L_F , ou de evaporação, L_V . Para a água

$$L_V = 539 \text{ cal/g} = 40,7 \text{ kJ/mol} = 2.260 \text{ kJ/kg} \quad [5.5]$$

$$L_F = 79,5 \text{ cal/g} = 6,01 \text{ kJ/mol} = 333 \text{ kJ/kg} \quad [5.6]$$

Equação de estado

Pressão, temperatura, volume e número de partículas são tudo que precisamos para especificarmos completamente um sistema. A relação entre essas variáveis pode ser expressa em termos de uma equação conhecida como **equação de estado**. Para um gás ideal, a equação de estado é

$$pV = nRT \quad [5.7]$$

onde p é a pressão, V o volume, n o número de moléculas, e T a temperatura do gás. A constante R possui valor 8.314 J/mol.K . Esta equação pode ser usada para resolver problemas com gases ideais quando existe uma quantidade desconhecida.

A equação de estado para um gás de van der Waals é um pouco mais complicada, já que esse modelo leva em consideração as interações devidas ao tamanho finito e as interações das moléculas do gás. a equação de van der Waals é

$$[p + a(n/V)^2] (V/n - b) = RT \quad [5.8]$$

onde a equação foi escrita de forma a se reduzir a equação dos gases ideais quando a e b vão a zero. O termo $a(n/V)^2$ é um efeito da força intermolecular (devido aos momentos de dipolo elétricos induzidos, que levam a uma pequena força de atração entre as moléculas. A pressão do gás deve aumentar devido a essas forças. Ela deve crescer com a densidade (n/V) de moléculas. Encontra-se um crescimento na forma quadrática com a densidade quando o efeito é levado em consideração microscopicamente. Como as moléculas possuem um tamanho finito, o volume por molécula (V/n) deve ser diminuído do volume da própria molécula. Esta é a razão para o segundo termo, b , no segundo parênteses.

Trabalho em sistemas térmicos, diagramas p-V

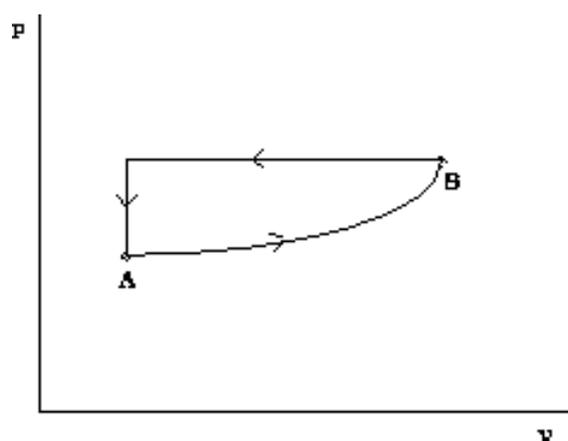
O trabalho realizado por um gás ideal ao ir de um estado **A** para um estado **B** é

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p(V, T) dV \quad [5.9]$$

onde é necessário saber exatamente como a pressão muda em função do volume para calcular a integral. A fórmula possui uma origem simples. Se considerarmos um gás empurrando um pistão com pressão p , a força sobre o pistão é o produto da pressão do gás e a área do pistão. Se o gás desloca o pistão de Dx , o trabalho realizado é o

produto da força sobre o pistão e a distância que o pistão se moveu, $W = pADx = pDV$, onde DV é a variação de volume do gás (o pistão foi empurrado para trás, permitindo que as moléculas de gás ocupem mais espaço). Note que se o volume do gás aumenta ele faz um trabalho positivo no ambiente externo. Se o gás for comprimido, ele faz um trabalho negativo (em outras palavras, você tem que realizar trabalho para comprimir um gás. Isto é a razão da dificuldade em se encher um balão, ou um pneu de bicicleta).

Uma boa maneira de visualizar o processo de fazer a integral acima é esboçar um gráfico da pressão em função do volume e traçar o caminho do estado **A** (um ponto no diagrama p - V) ao estado **B** (um outro ponto). A área embaixo da curva é o trabalho realizado pelo gás. Também é possível voltar ao estado **A**. Esta é chamada de *transformação cíclica*, já que ela o leva de volta ao estado de origem. Se você voltar ao longo do mesmo caminho, o trabalho feito pelo gás é nulo, já que a área positiva no primeiro caminho cancela a área negativa do segundo caminho. No entanto, é possível tomar uma rota totalmente diferente ao ir de **B** voltando para **A**, como mostra a figura abaixo. Se o caminho seguir o sentido dos ponteiros de um relógio, o trabalho feito pelo gás no ambiente externo é justamente a área dentro do caminho. Se a rota segue o sentido contrário aos ponteiros do relógio, o gás faz um trabalho negativo no ambiente externo.

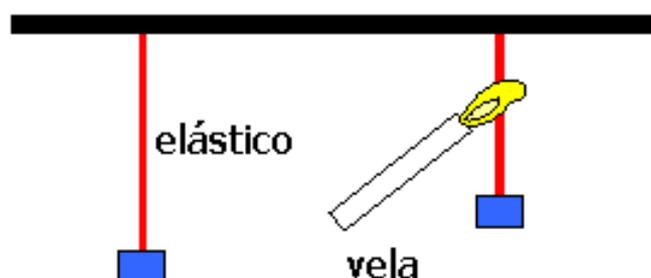


Suponha que queiramos expandir um gás mantendo a pressão constante. Como se faz isso? Pela lei dos gases ideais, a temperatura do gás deve aumentar. Logo, você poderia aumentar lentamente o volume do recipiente em que o gás é mantido, enquanto que simultaneamente o gás é aquecido o suficiente para manter a pressão

constante. A densidade do gás diminui, mas as moléculas se movem mais rápido agora que a temperatura é maior, de modo que a pressão permanece constante. A variação de temperatura necessária pode ser calculada da equação dos gases perfeitos.

Também é possível variar a pressão de um gás enquanto o mantemos com volume constante. O gás não realiza trabalho no ambiente externo neste caso, mas você necessita por energia no gás (ou retirá-la) por aquecimento (ou esfriamento) a fim de mudar a pressão de acordo com a equação dos gases perfeitos. O gás não realiza trabalho sobre o ambiente, mas existe um fluxo de calor não nulo para o gás. O fluxo de calor para o gás é positivo se a pressão do gás aumenta a volume constante, e negativo se a pressão diminuir. O fluxo de calor é $dQ = c_V dT$.

Em outros sistemas também podemos transformar calor em trabalho. Um exemplo simples é um elástico suportando um peso. Se aquecermos o elástico com uma vela ele encolherá. Desprezando a parte da energia utilizada para o rearranjo das suas moléculas, o calor é transformado em energia potencial do peso quando o elástico encolhe.



Primeira lei da termodinâmica

Podemos quantificar as afirmações acima sobre transferência de calor e trabalho realizado em sistemas térmicos, combinando-os em uma expressão, a primeira lei da termodinâmica. Ela nos diz que a energia interna do sistema (por exemplo, um gás ideal) é relacionada ao trabalho realizado sobre o ambiente e ao calor transferido ao sistema

$$U_A - U_B = -W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B} \quad [5.10]$$

onde $W_{A \rightarrow B}$ é o trabalho realizado pelo gás sobre o ambiente ao irmos do estado **A** para o estado **B**, e $Q_{A \rightarrow B}$ é o fluxo de calor para o sistema neste processo. Note que:

- Se o gás realizar trabalho sobre o ambiente, ele perde energia. Isto faz sentido, já que a energia necessária para realizar o trabalho sobre o ambiente se origina do próprio gás.
- Se adicionarmos uma quantidade DQ de calor ao gás, sua energia interna aumenta deste mesmo valor.

A primeira lei da termodinâmica pode ser escrita numa forma diferencial (para transformações infinitesimais):

$$dU = -dW + dQ \quad [5.11]$$

A energia interna de um gás é uma função sómente de sua temperatura (quando estudarmos a teoria cinética dos gases, veremos que $DU = 3nRDT/2$). A temperatura, e portanto a energia interna, de um gás em expansão livre não muda. Existem duas maneiras de se entender isso. Uma de acordo com a equação dos gases perfeitos e outra numa forma intuitiva. Na primeira maneira, observamos que se um gás expande sem que trabalho seja realizado sobre ele, sua pressão decresce. A pressão decrescente, multiplicada pelo volume crescente, resulta em um produto (proporcional à temperatura) que é constante. Na segunda maneira, observamos que movendo as paredes do recipiente que contém o gás não possui efeito sobre as velocidades individuais sobre as moléculas do gás. Elas terão que viajar mais longe na média antes de bater em outra parede (de modo que a pressão decresce), mas se você adicionar as energias cinéticas individuais de todas as moléculas do gás, você deveria obter o mesmo número inicial. Como nenhuma energia é transferida para o gás numa expansão livre, a temperatura permanece constante.

Energia interna e fluxo de calor

Para um volume constante, o fluxo de calor de um gás indo do estado **A** para o estado **B** é

$$\Delta Q = Q_B - Q_A = \int_A^B C_V dT$$

[5.12]

Para uma pressão constante, o fluxo de calor é

$$\Delta Q = Q_B - Q_A = \int_A^B C_P dT$$

[5.13]

Os coeficientes c_V e c_P são os calores específicos de uma substância com massa m , a pressão e volume constante, respectivamente.

Isotermas e transformações adiabáticas

Dois tipos importantes de transformações serão discutidas nessa seção. Uma é em que a temperatura é mantida constante. A outra em que nenhum calor é transferido para o gás.

Transformação isotérmica

Uma transformação isotérmica de um gás ideal ocorre mantendo a temperatura constante e variando a pressão. A pressão em função do volume e temperatura é dada pela equação do gás ideal, de modo que o trabalho realizado em ir do estado **A** para o estado **B** é facilmente calculado:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_A}^{V_B} p dV \\ &= \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \ln V \Big|_{V_A}^{V_B} \\ &= nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \end{aligned}$$

[5.14]

Note que ela é positiva somente se o gás expande (o volume final é maior do que o inicial). É necessário trabalho para comprimir um gás (o mesmo que dizer que o gás realiza um trabalho negativo sobre o

ambiente).

Transformação adiabática

Uma transformação adiabática ocorre sem transferência de calor para o sistema. Pela primeira lei da termodinâmica, é possível variar a energia interna do gás ideal sem transferência de calor (simplesmente realizando trabalho sobre o gás). Vamos derivar a dependência temporal da pressão em termos de volume em uma transformação adiabática de um gás ideal, usando a primeira lei da termodinâmica e a equação dos gases ideais.

A primeira lei para $dQ = 0$ é

$$dU = - dW \quad [5.15]$$

Logo,

$$c_V dT = - p dV \quad [5.16]$$

Note que na passagem de [5.15] para [5.16] usamos que $dU = c_V dT$ que é a mesma relação que usamos anteriormente para dQ quando o volume do gás não variava. Isto acontece porque, como veremos na teoria cinética dos gases, a variação da energia interna de um gás só depende da variação de temperatura do mesmo. Ou seja, não importa de o volume ou a pressão variam, se o gás realiza ou não trabalho, a variação da energia interna do gás será sempre dada por essa relação.

A equação dos gases ideais pode ser utilizada para expressar dT em termos de dp e dV :

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ pdV + Vdp &= nRdT \\ dT &= (pdV + Vdp)/nR \end{aligned} \quad [5.17]$$

Usando novamente a equação dos gases ideais, podemos escreve-la na forma:

$$c_V dT = c_V (pdV + Vdp)/nR = - pdV \quad [5.18]$$

Rearrumando a equação podemos obter tudo relacionado com a pressão em um dos lados, e tudo relacionado com o volume no outro:

$$\begin{aligned}
 -c_V(p/nR)dV - pdV &= c_V(V/nR)dp \\
 -p(c_V + nR)dV &= c_VVdp \\
 dp/p &= -(c_V+nR)/c_V \cdot (dV/V) \quad [5.19]
 \end{aligned}$$

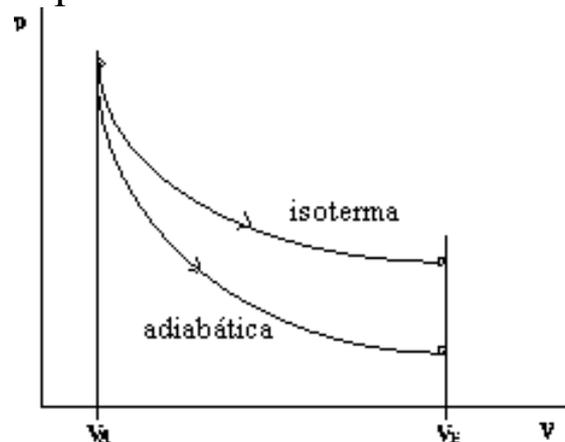
A quantidade $c_V + nR$ é igual a c_P (como veremos mais tarde), e a razão c_P/c_V é chamada de razão de calor específico g . Para gases mono-atômicos ideais, $g = 5/3$. Agora podemos integrar ambos os lados da equação acima, obtendo:

$$\ln p = -g \ln V + C \quad [5.20]$$

onde C é uma constante de integração. Exponenciando ambos os lados, obtemos uma equação para a pressão em função do volume

$$\begin{aligned}
 p &= C V^{-g} \quad [5.21] \\
 p V^g &= C \quad \text{ou seja} \quad p_i V_i^g = p_f V_f^g \quad [5.22]
 \end{aligned}$$

Para uma transformação isotérmica, dizemos que a pressão era inversamente proporcional ao volume durante a transformação. Logo, a pressão traça uma hipérbole quando é apresentada na figura abaixo em função do volume. Em uma transformação adiabática, a pressão cai mais rápido à medida que o volume aumenta.



Devido a isso, a energia interna de um gás diminui mais rápido também. Em uma transformação isotérmica, a energia interna do gás permanece constante. Se começarmos a uma pressão p_A e volume V_A , a pressão final é

$$p_B = p_A (V_A/V_B) \quad [5.23]$$

para uma transformação isotérmica, enquanto ela é

$$p_B/p_A = C (V_A/V_B)^{\gamma} \quad [5.24]$$

para uma transformação adiabática. A energia interna permanece constante em uma transformação isotérmica já que o trabalho realizado pelo gás sobre o ambiente é exatamente cancelado pelo calor adicionado ao gás. Em uma transformação adiabática, nenhum calor é adicionado ao gás; logo, o trabalho realizado pelo gás sobre o ambiente é igual a energia interna do gás.

Usando a equação dos gases ideais também podemos re-escrever [5.22] como

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1} \quad [5.25]$$

Projeto: Ensino de Física a distância
Desenvolvido por: [Carlos Bertulani](#)