

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Departamento de Química, ICEX, Setor de Físico-Química



FÍSICO-QUÍMICA I

Termodinâmica do Equilíbrio

Prof. Welington Ferreira de MAGALHÃES,
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail: welmag@ufmg.br

Prof. Nelson Gonçalves Fernandes,
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail: ngfernandes@ufmg.br

Prof. Amary Cesar,
Depto. de Química, sala 121 D.Q, tel.: 3409-5718, e-mail: yrra@qui.ufmg.br

Aula 10

Primeiro Princípio da Termodinâmica e o Conceito de Energia Interna

Propósito:

Nesta aula apresentaremos o conceito de energia interna de um sistema termodinâmico e a relação. Analisaremos a relação entre a variação da energia interna e o calor q e trabalho W trocados entre um sistema e suas vizinhanças, durante a ocorrência de todas transformações termodinâmicas. Serão introduzidas as propriedades de uma função de estado e reconheceremos a energia interna de um sistema termodinâmico como descrita por uma função de estado. Serão desenvolvidas as relações matemáticas que possibilitam o cálculo da energia interna para diferentes tipos de transformações termodinâmicas.

Objetivo:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

- 1- Compreender e interpretar fisicamente a definição da propriedade de estado termodinâmica energia interna U .
- 2- Calcular a variação da energia nas transformações de estado termodinâmicas envolvendo gases ideais.

1. Introdução

Até agora, apresentamos de formas praticamente independentes, respectivamente nas aulas 7 e 8, os conceitos de trabalho e de calor; Na Aula 9, uma análise de um modelo microscópico de um gás conduziu à introdução de uma energia interna ao sistema termodinâmico investigado. Aprendemos, pelos resultados trabalhados nos exemplos finais, resumidamente abordados na Aula 8, que, em quase todas as transformações termodinâmicas, calor e trabalho são simultaneamente trocados entre o sistema e suas vizinhanças. As exceções são as transformações termodinâmicas

adiabáticas, nas quais apenas trabalho é trocado com as vizinhanças, e as transformações isovolumétricas, nas quais nenhum trabalho do tipo expansão-compressão é envolvido (e, adicionalmente, na ausência de qualquer outro tipo de trabalho especial, vide seção 2.5, Aula 7); nesse processos, somente calor pode ser trocado com as vizinhanças.

Descrevemos uma mudança de estado ou transformação termodinâmica como um evento físico ou químico que modifica o estado de um sistema (termodinâmico) de sua condição inicial descrita pelas variáveis de estado ($p_i, V_i, T_i, n_i, \dots$) para um estado final especificado pelas variáveis de estado ($p_f, V_f, T_f, n_f, \dots$). Um estado de um sistema termodinâmico é descrito por um conjunto de variáveis termodinâmicas suficientes para especificá-lo de forma única e inequívoca. Uma variável de estado (termodinâmico) é alguma propriedade física mensurável de um sistema investigado como a pressão, temperatura, volume, quantidade de matéria, estado físico, número de fase, grau de dissociação (em solução), magnetização, *etc.*. A sucessão de valores que o conjunto de variáveis de estado assume ao ser levado do seu estado inicial i até o estado final f é denominado de caminho de uma transformação termodinâmica. A Figura 10.1 ilustra, em um diagrama indicador (um gráfico pressão *versus* volume) quatro caminhos alternativos que levam um sistema termodinâmico arbitrário de seu estado inicial i para o estado final f

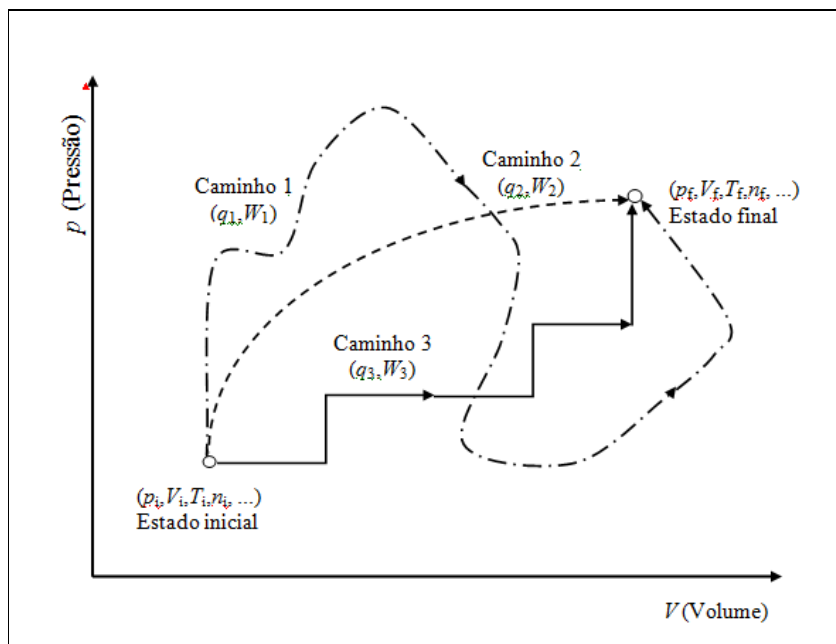


Figura 10.1: Caminhos alternativos que levam uma transformação de um sistema termodinâmico do estado inicial ($p_i, V_i, T_i, n_i, \dots$) para o estado final ($p_f, V_f, T_f, n_f, \dots$). Para cada caminho seguido, valores diferentes de trabalho w e calor q , são obtidos.

Existe sempre uma infinidade de caminhos conectando dois estados termodinâmicos bem definidos. Isso equivale a dizer que existem infinitos caminhos através dos quais uma mesma mudança de estado termodinâmica pode se processar. Lembremos também que uma mudança de estado é caracterizada pelos estados inicial e o seu estado final do sistema termodinâmico, e não a sucessão de estados intermediários (quando conhecidos ou medidos (vide discussão sobre reversibilidade e irreversibilidade na seção 2, Aula 7), que caracterizam o caminho da transformação.

Na próxima seção vamos investigar os efeitos observados de calor e trabalho nas vizinhanças de um sistema contendo um mol de gás ideal que sofre um processo mecânico de expansão no seu volume, através de caminhos (seqüência de transformações intermediárias) termodinâmicos alternativos. Vamos observar que, como amplamente explorado nas Aulas 7 e 8, valores diferentes de calor e trabalho serão encontrados para os diferentes caminhos termodinâmicos seguidos pela transformação. Vamos descobrir, porém, que, qualquer que seja o caminho escolhido para ser seguido pela transformação termodinâmica, a *soma* dos valores do calor e trabalho envolvidos será sempre a mesma. Verificaremos que essa soma só irá depender dos estados inicial e final do sistema escolhido para sofrer a transformação termodinâmica. E esta novidade será essencial para o estabelecimento firme e seguro da Ciência Termodinâmica.

2. Cálculo do Calor e Trabalho obtidos durante transformações termodinâmicas envolvendo gases ideais, para diferentes caminhos que conectam estados inicial e final comuns.

Exemplificamos alguns dos possíveis caminhos que podem ser seguidos por uma transformação termodinâmica sofrida por um sistema que é preparado em um mesmo estado inicial e alcança outro estado final comum à todos os caminhos seguidos, ver Figura 10.2. Tendo em vista que uma mudança de estado termodinâmica é caracterizada *apenas* pelos seus estados inicial e final do sistema, então a variação de cada uma das propriedades de estado do sistema, qualquer que seja o caminho entre esses dois estados bem definidos, deve ser sempre a mesma.

Consideremos, a título de exemplo, que os estados inicial e final de um sistema termodinâmico representadas na Figura 10.2 sejam aqueles de um sistema constituído de 1 mol de gás ideal monoatômico, inicialmente a 0°C e 1 atm, que sofre uma mudança de estado na qual seu volume duplique, sua pressão triplique e sua temperatura termodinâmica varie de forma

compatível com a equação de estado do gás ideal, a equação de Clapeyron. Essa mudança de estado pode ser representada pelo Esquema 10.1.

<p><i>Gás ideal</i></p> <p>(1 mol; 1 atm; 22,414 L; 273,15 K)</p> <p>Estado inicial (estado 1)</p>	<p>·</p> <p><i>mudança de estado</i></p> <p>→</p> <p>·</p>	<p><i>Gás ideal</i></p> <p>(1 mol; 3 atm; 44,828 L; 1638,5 K)</p> <p>Estado Final (estado 2)</p>
--	--	--

Esquema 10.1: Uma mudança de estado de um sistema fechado constituído de 1 mol de um gás ideal caracterizada por estados inicial e final nos quais a temperatura, a pressão e o volume aumentam simultaneamente.

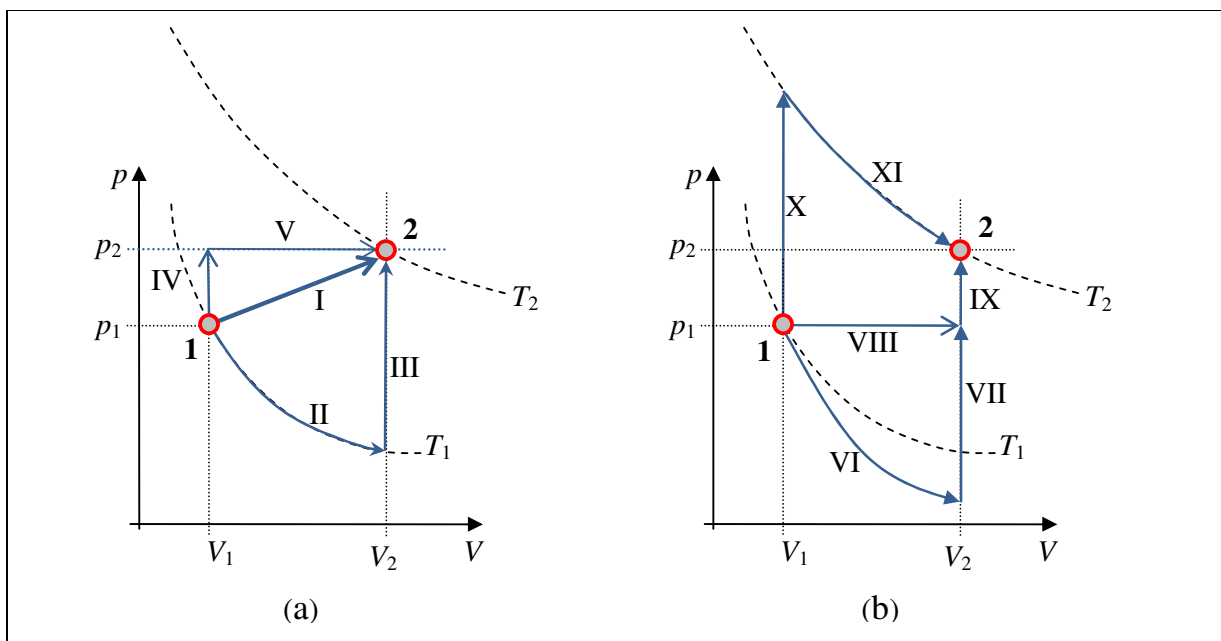


Figura 10.2: Diagrama pV para alguns dos caminhos possíveis para uma dada mudança de estado termodinâmica bem definida entre o estado inicial **1** e o estado final **2**. As linhas tracejadas representam as isotermas de Boyle nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente. Cada uma dos caminhos (representados por setas) de I a XI representa uma etapa reversível de cada um das seis transformações reversíveis A, B, C, D, E e F detalhada nos textos, ver Esquemas 10.2 a 10.7.

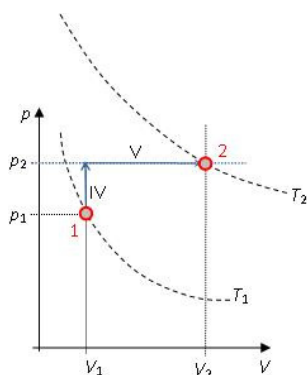
No nosso exemplo, um sistema fechado será estudado: qualquer que seja os caminhos seguidos por uma transformação indicada, a variação da quantidade de matéria será sempre nula

$\Delta n = 0$ mol. Pelo enunciado, a variação da pressão será sempre $\Delta p = 2$ atm, enquanto que a variação do volume será sempre $\Delta V = 22,414$ L e a da temperatura $\Delta T = 1365,35$ K. Isso ocorre porque a quantidade de matéria, a pressão, o volume e a temperatura são propriedades de estado; suas variações só dependem dos estados inicial e final do sistema escolhido, portanto terão sempre a mesma variação qualquer que seja o Caminho para a mudança de estado estabelecida.

Já mencionamos que trabalho e calor **não** são propriedades de estado (ver Aulas 7 e 8), assim não podemos falar em variação de trabalho ou de calor observadas de uma transformação termodinâmica. Também, não podemos falar do trabalho ou do calor do sistema, pois o sistema não tem nenhuma dessas duas quantidades. Calor e trabalho são quantidades observadas nas vizinhanças de um sistema e, conforme discutido anteriormente, das definições de calor e trabalho, essas grandezas só aparecem durante uma mudança de estado termodinâmica.

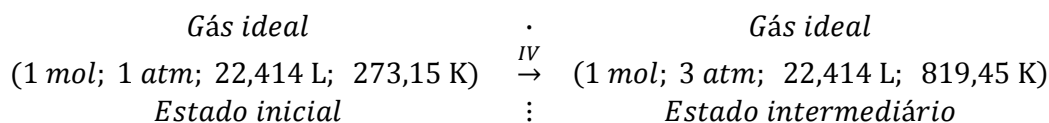
Vamos, nas próximas sub-seções, calcular o trabalho e o calor envolvidos nos diferentes Caminhos reversíveis apresentados na Figura 10.2 para uma mudança de estado entre os estados **1** e **2** (representados como círculos) do sistema já especificado. Iniciaremos esses cálculos por dois caminhos simples, para os quais já conhecemos todo o ferramental termodinâmico necessário.

2.1 Transformação seguindo o Caminho C: seqüência isovolumétrica (IV) e isobárica (V) entre os estados inicial **1** e final **2**



Caminho C: representado pela seta IV seguida da seta V na Figura 10.2(a). Esse Caminho apresenta duas etapas: a primeira etapa, representada pela seta IV, corresponde à um aquecimento isovolumétrico e na segunda etapa, representada pela seta V, desenvolve-se uma expansão isobárica com um simultâneo aquecimento isobárico. Ver o Esquema 10.2.

Primeira etapa do Caminho C, seta IV na Figura 10.2(a), aquecimento isovolumétrico:



Segunda etapa do Caminho C, seta V na Figura 10.2(a), expansão isobárica com simultâneo aquecimento isobárico:

<i>Gás ideal</i>	·	<i>Gás ideal</i>
(1 mol; 3 atm; 22,414 L; 819,45 K)	→	(1 mol; 3 atm; 44,828 L; 1638,5 K)
<i>Estado intermediário</i>	∴	<i>Estado final</i>

Esquema 10.2: Mudança de estado do Esquema 10.1 e Figura 10.2(a) realizada ao longo do Caminho C.

O trabalho envolvido na primeira etapa desse Caminho isovolumétrico, de acordo com a eq. 7.14 (Aula 7) é nulo, então nenhum trabalho é produzido ou destruído nessa etapa, uma vez que os dois limites da integração da eq. 7.14 são iguais entre si:

$$w_{IV,rev} = -\int_{V_1}^{V_1} p dV = 0 \quad [10.1]$$

A segunda etapa do processo é uma expansão isobárica na qual o volume passa de seu valor inicial V_1 para o seu valor final V_2 , com V_2 maior que V_1 . Considerando essa etapa como reversível então a pressão de oposição nas vizinhanças será sempre igual (a menos de um infinitésimo) à pressão constante do sistema $p_2 = 3 \text{ atm}$, e podemos nesse caso usar a eq. 7.14 para calcular o trabalho:

$$\begin{aligned} w_{V,rev} &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = -p_2 \Delta V = \\ &= 3 \text{ atm} \times (44,828 \text{ L} - 22,414 \text{ L}) = -67,242 \text{ atm L} = -6.813,3 \text{ J} \end{aligned} \quad [10.2]$$

O trabalho total do Caminho C, w_C , é a soma dos trabalhos das duas etapas que constituem esse Caminho. Portanto obtemos:

$$w_C = w_{IV,rev} + w_{V,rev} = 0 + w_{V,rev} = w_{V,rev} = -6.813,3 \text{ J} \quad [10.3]$$

Logo, o trabalho do Caminho C é aquele produzido na etapa isobárica representada pela seta V na Figura 10.2(a) e corresponde em módulo à área do retângulo debaixo dessa seta.

Passemos agora ao cálculo do calor envolvido em cada etapa do Caminho C. Para calcularmos o calor da primeira etapa de aquecimento isovolumétrico do Caminho C usamos a eq. 8.21 (Aula 8). Como o sistema é constituído de um gás ideal, sua capacidade térmica molar a volume constante não varia com a temperatura, e por ser monoatômico, ela tem o valor de $c_{V,m} = 1,5 R$. Precisamos agora de conhecer a temperatura final dessa etapa, aquela que o sistema tem quando alcança a ponta

da seta IV, representaremos essa temperatura pelo símbolo T_{IVf} . Para calcularmos essa temperatura usamos a equação do gás ideal, reconhecendo através da Figura 10.2(a) que o estado final após a etapa da seta IV tem o mesmo volume $V_{IVf} = V_1 = 22,414 \text{ L}$ do estado 1 e a mesma pressão $p_{IVf} = p_2 = 3 \text{ atm}$ do estado 2. Assim obtemos:

$$\begin{aligned} T_{IVf} &= \frac{p_{IVf} V_{IVf}}{nR} = \frac{p_2 V_1}{nR} = \\ &= \frac{3 \text{ atm} \times 22,414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 0,0820571 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 819,45 \text{ K} \end{aligned}$$

Assim, já dispomos da informação necessária para usar a eq. 8.21 para obter:

$$\begin{aligned} q_{IV,\text{rev}} = q_V &= \int_{T_1}^{T_{IVf}} n c_{V,m} dT = n c_{V,m} \Delta T = \\ &= 1 \text{ mol} \times 1,5 \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (819,45 - 273,15) \text{ K} = 6.813,3 \text{ J} \end{aligned} \quad [10.4]$$

Atenção, a letra V em q_V não é o número cinco em algarismos romanos, ela representa a restrição experimental de volume constante durante a mudança de estado. Note que, como a temperatura final T_{IVf} é maior que a inicial T_1 , a variação da temperatura do gás e o calor transferido têm ambos sinal positivo, sendo o calor absorvido pelo sistema.

Para calcularmos o calor envolvido no aquecimento isobárico da segunda etapa do Caminho C (seta V na Figura 10.2(a)) usamos a eq. 8.20 (Aula 8). A temperatura inicial dessa etapa é igual à temperatura final da primeira etapa, logo $T_{Vi} = T_{IVf} = 819,45 \text{ K}$, enquanto a temperatura final dessa etapa é a temperatura do estado 2, $T_{Vf} = T_2 = 1638,5 \text{ K}$. Para usar a eq. 8.20 ainda precisamos conhecer o valor da capacidade térmica a pressão constante do gás ideal monoatômico. Para um gás ideal, a relação entre $C_{V,m}$ e $C_{p,m}$ é conhecida e igual a $C_{p,m} - C_{V,m} = R$. Assim, $C_{p,m} = R + C_{V,m} = R + (3/2)R = (5/2)R$. Agora usando a eq. 8.20, calculamos :

$$\begin{aligned} q_{V,\text{rev}} = q_p &= \int_{T_{Vi}}^{T_2} n c_{p,m} dT = n c_{p,m} \Delta T = \\ &= 1 \text{ mol} \times 2,5 \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (1.638,9 - 819,45) \text{ K} = 17.033,2 \text{ J} \end{aligned} \quad [10.5]$$

Novamente, como a temperatura final T_2 é maior que a inicial T_{Vi} , a variação da temperatura do gás e o calor transferido têm ambos sinal positivo, sendo o calor absorvido pelo sistema.

O calor total do Caminho C, q_C , é a soma dos calores das duas etapas que constituem esse caminho. Portanto obtemos:

$$q_C = q_{IV,\text{rev}} + q_{V,\text{rev}} = 6.813,3 \text{ J} + 17.033,3 \text{ J} = 23.846,5 \text{ J} \quad [10.6]$$

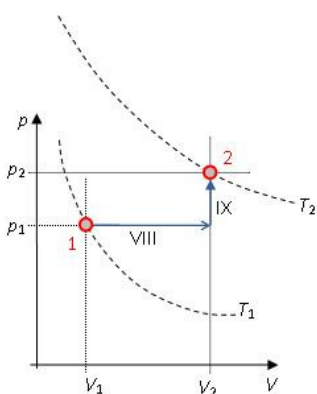
Para finalizar a discussão das trocas de trabalho e calor durante a mudança de estado da Figural 10.2(a) e do Esquema 10.1 pelo Caminho C, faremos aqui uma operação matemática cuja importância se revelará ao fim da discussão do Caminho E. Vimos acima que a mudança de estado em discussão realizada através do Caminho C produziu 6.813,3 J de trabalho (atenção para a seguinte observação de linguagem termodinâmica: o uso da palavra produziu junto o valor do trabalho, dispensa o uso do sinal negativo) e ao mesmo tempo absorveu 23.846,5 J de calor. Considerando que calor e trabalho são formas de transferência de energia entre o sistema e suas vizinhanças, então o sistema perdeu energia na forma de trabalho, mas ganhou energia na forma de calor. Parece-nos razoável calcular a quantidade total de energia trocada na mudança de estado como a soma das energias transferidas na forma de calor e de trabalho, o que resulta no valor:

$$q_C + w_C = 23.846,5 \text{ J} + (-6.813,3 \text{ J}) = 17.033,2 \text{ J} \quad [10.7]$$

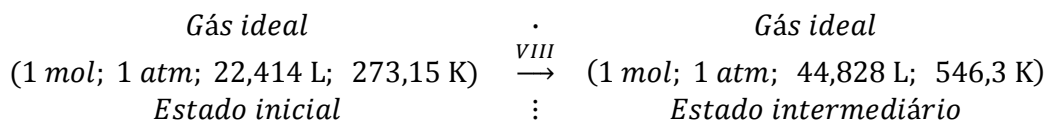
O que significa que após a mudança de estado o sistema aumentou sua energia interna, ou que o estado 2 tem mais energia que o estado 1. Mas passaremos agora a discussão do Caminho E.

2.2 Transformação seguindo o Caminho E: seqüência isobárica (VIII) e isovolumétrica (IX) entre os estados inicial 1 e final 2

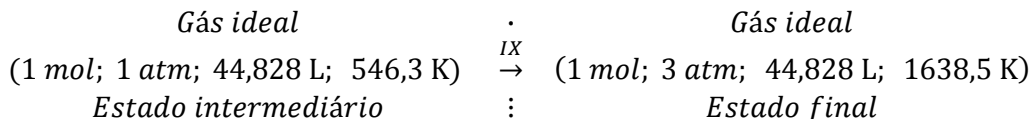
Caminho E: Representado pela seta VIII seguida da seta IX na Figura 10.2(b). Esse Caminho apresenta duas etapas: a primeira etapa, representada pela seta VIII, é uma expansão isobárica e a segunda etapa, representada pela seta IX, é um aquecimento isovolumétrico. Ver o Esquema 10.3. Esse caminho é muito semelhante ao Caminho C, mas não são iguais; há uma diferença na ordem das transformações isovolumétricas e isobáricas. Ambos têm uma expansão isobárica, envolvendo os mesmos volumes iniciais e finais, mas com pressões de oposição diferentes. Ambos os caminhos têm uma etapa de aquecimento isovolumétrico, mas envolvendo temperaturas inicial e final diferentes.



Primeira etapa do Caminho E, seta VIII na Figura 10.2(b), expansão isobárica com simultâneo aquecimento isobárico:



Segunda etapa do Caminho E, seta IX na Figura 10.2(b), aquecimento isovolumétrico:



Esquema 10.3: Mudança de estado do Esquema 10.1 e Figura 10.2(b) realizada ao longo do Caminho E.

A primeira etapa é uma expansão isobárica na qual o volume passa de seu valor inicial V_1 para o valor final V_2 , com V_2 maior que V_1 . Considerando essa etapa como reversível então a pressão de oposição nas vizinhanças será sempre igual (a menos de um infinitésimo) à pressão constante do sistema $p_1 = 1 \text{ atm}$, e, usando a eq. 7.14, podemos calcular o trabalho de expansão:

$$w_{VIII,rev} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_1 dV = -p_1 \Delta V = \quad [10.8]$$

$$= 1 \text{ atm} \times (44,828 \text{ L} - 22,414 \text{ L}) = -22,414 \text{ atm L} = -2.271,1 \text{ J}$$

O trabalho envolvido na segunda etapa isovolumétrica desse caminho, de acordo com a eq. 7.14, é nulo. Assim, nenhum trabalho é produzido ou destruído nessa etapa, uma vez que os dois limites da integração da eq. 7.14 são iguais entre si:

$$w_{IX,rev} = -\int_{V_2}^{V_2} p dV = 0 \quad [10.9]$$

O trabalho total do Caminho E, w_E , é a soma dos trabalhos das duas etapas que constituem esse caminho. Portanto obtemos:

$$w_E = w_{VIII,rev} + w_{IX,rev} = w_{VIII,rev} + 0 = w_{VIII,rev} = -2.271,1 \text{ J} \quad [10.10]$$

Logo, o trabalho do Caminho E é aquele produzido na etapa isobárica representada pela seta VIII na Figura 10.2(b) e corresponde em módulo à área do retângulo definido debaixo dessa seta. Note que

o trabalho produzido nesse caminho é bem menor que aquele produzido no Caminho C, uma vez que o retângulo abaixo da seta VIII tem menor área que o retângulo abaixo da seta V.

Passemos agora ao cálculo do calor envolvido em cada etapa do Caminho E. Para calcularmos o calor envolvido no aquecimento isobárico da primeira etapa do Caminho E (seta VIII na Figura 10.2(b) e no Esquema 10.3) usamos a eq. 8.20. A temperatura inicial dessa etapa é igual à temperatura do estado 1. Precisamos agora de conhecer a temperatura final dessa etapa, aquela que o sistema tem quando alcança a ponta da seta VIII, representaremos essa temperatura pelo símbolo $T_{\text{VIII}f}$. Para calcularmos essa temperatura usamos a equação do gás ideal, reconhecendo através da Figura 10.2(b) que o estado final após a etapa da seta VIII tem o mesmo volume $V_{\text{VIII}f} = V_2 = 44,828 \text{ L}$ do estado 2 e a mesma pressão $p_{\text{VIII}f} = p_1 = 1 \text{ atm}$ do estado 1. Assim obtemos:

$$\begin{aligned} T_{\text{IV}f} &= \frac{P_{\text{VIII}f} V_{\text{VIII}f}}{nR} = \frac{p_1 V_2}{nR} = \\ &= \frac{1 \text{ atm} \times 44,828 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 0,0820571 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 546,3 \text{ K} \end{aligned}$$

Para usar a eq. 8.20 utilizaremos a capacidade térmica à pressão constante do gás ideal monoatômico obtida anteriormente: $C_{p,m} = R + C_{v,m} = R + (3/2)R = (5/2)R$. Agora usando a eq. 8.20 calculamos:

$$\begin{aligned} q_{\text{VIII,rev}} = q_p &= \int_{T_1}^{T_{\text{VIII}f}} n c_{p,m} dT = n c_{p,m} \Delta T = \\ &= 1 \text{ mol} \times 2,5 \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (546,3 - 273,15) \text{ K} = 5.677,7 \text{ J} \end{aligned} \quad [10.11]$$

Novamente, como a temperatura final $T_{\text{VIII}f}$ é maior que a inicial T_1 , a variação da temperatura do gás e o calor transferido têm ambos sinal positivo, sendo o calor absorvido pelo sistema. No entanto, esse calor é bem menor que aquele absorvido na etapa isobárica do Caminho C, na qual a variação de temperatura era maior.

Para calcularmos o calor da segunda etapa de aquecimento isovolumétrico do Caminho E usamos a eq. 8.21. Como no Caminho C a capacidade térmica molar a volume constante do sistema é: $c_{v,m} = 1,5 R$. Assim, usando a eq. 8.21, obtemos :

$$\begin{aligned} q_{\text{IX,rev}} = q_V &= \int_{T_{\text{IX}i}}^{T_2} n c_{v,m} dT = n c_{v,m} \Delta T = \\ &= 1 \text{ mol} \times 1,5 \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (1638,9 - 546,3) \text{ K} = 13.626,6 \text{ J} \end{aligned} \quad [10.12]$$

Atenção, a letra V em q_V não é o número cinco em algarismos romanos, ela representa a restrição experimental de volume constante durante a mudança de estado. Novamente como a temperatura final T_2 é maior que a inicial T_{IXi} , a variação da temperatura do gás e o calor transferido têm ambos sinal positivo, sendo o calor absorvido pelo sistema. No entanto, esse calor é bem maior que aquele absorvido na etapa isovolumétrica do Caminho C, na qual a variação de temperatura era menor.

O calor total do Caminho E, q_E , é a soma dos calores das duas etapas que constituem esse caminho. Portanto obtemos:

$$q_E = q_{VIII,rev} + q_{IX,rev} = 5.677,7 \text{ J} + 13.626,6 \text{ J} = 19.304,3 \text{ J} \quad [10.13]$$

Como fizemos ao final da discussão do Caminho C, calculemos a quantidade total de energia trocada na mudança de estado como a soma das energias transferidas na forma de calor e trabalho, obtemos o valor:

$$q_E + w_E = 19.304,3 \text{ J} + (-2.271,1 \text{ J}) = 17.033,2 \text{ J} \quad [10.14]$$

O que significa novamente que após a mudança de estado pelo Caminho E o sistema aumentou sua energia interna, ou que o estado 2 tem mais energia que o estado 1. Mas notar que o valor da soma do calor e do trabalho encontrado aqui é o mesmo valor encontrado no Caminho C, embora os valores de trabalho e de calor em cada um dos Caminhos C e E tenham sido diferentes para cada caminho. Ou seja, a variação da energia do sistema para sair do estado 1 e alcançar o estado 2 foi a mesma pelos dois Caminhos C e E.

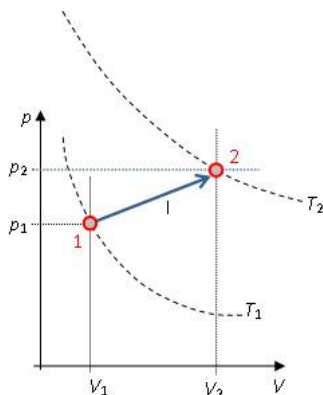
2.3 Uma hipótese de trabalho relativamente ao calor e ao trabalho envolvidos em uma mudança de estado termodinâmica

Baseando-se nos resultados obtidos na eq. 10.7 e na eq. 10.14 para os Caminhos C e E, respectivamente, vamos então trabalhar com a seguinte hipótese de trabalho:

Hipótese de trabalho 10.1: *A soma do calor e do trabalho envolvidos em qualquer caminho que une dois estados bem definidos é sempre a mesma.*

De posse dessa hipótese, podemos retomar os cálculos das quantidades de calor e de trabalho envolvidos nos diversos caminhos apresentados nas Figuras 10.2 para a mudança de estado apresentada no Esquema 10.1. Vamos escolher, para prosseguir, o caminho A.

2.4 Transformação seguindo o Caminho A: seqüência I entre os estados inicial 1 e final 2



Caminho A : Representado pela seta I na Figura 10.2(a) assim como pelo Esquema 10.2. Esse caminho é composto de uma única etapa na qual a pressão e volume mudam continuamente e simultaneamente de acordo com a equação de uma reta que une os dois estados.

O Caminho A é representado por um segmento de linha reta, ligando diretamente o estado inicial 1 ou estado final 2. A equação dessa reta pode ser escrita explicitamente a pressão p como uma função do volume V em qualquer uma das seguintes formas :

$$p = p_1 + \left(\frac{p_2 - p_1}{V_2 - V_1} \right) (V - V_1) = \left[p_1 - \left(\frac{p_2 - p_1}{V_2 - V_1} \right) V_1 \right] + \left(\frac{p_2 - p_1}{V_2 - V_1} \right) V = a + bV \quad [10.15]$$

onde, a fração entre parêntese é a inclinação $b = 0,0892 \text{ atm L}$ da reta e os termos do colchete o intercepto $a = -1 \text{ atm}$. Como os estados inicial e final da transformação de estado são conhecidos, os valores de $p_1, p_2, V_1,$ e V_2 também o são, assim conhecemos também o intercepto e a inclinação da reta dada pela eq. 10.15. Note que nesse Caminho A também a temperatura muda continuamente com a pressão ou o volume. Como a temperatura do gás ideal é dada pela expressão $T = pV/(nR)$, usando a eq. 10.15 obtemos a temperatura como um polinômio de segundo grau incompleto do volume:

$$T = \frac{aV + bV^2}{nR}$$

Assim, durante essa mudança de estado realizada através do Caminho A reversível da seta I na Figura 10.2(a), à medida que o volume varia, também e simultaneamente, variam a temperatura e a pressão, no entanto a pressão varia linearmente com o volume, enquanto a temperatura varia parabolicamente com o volume. Isso porque de fato nessa mudança de estado se feita de maneira reversível, o sistema caminha sobre a superfície pVT de um gás ideal mostrada na Figura 5.7(a) e 5.7(b) da Aula 5, sendo a reta representada pela seta I na Figura 10.2(a) apenas uma projeção desse

Caminho curvo sobre o plano pV . Considerando esse Caminho A como reversível, então a pressão de oposição nas vizinhanças deve ser igual à pressão do sistema em todo instante, *i.e.*, para todo volume intermediário entre V_1 e V_2 pelos quais o sistema passa durante sua mudança de estado. Podemos então calcular o trabalho reversível $w_A = w_{I,rev}$ dessa mudança de estado pelo Caminho A através da integração da eq. 7.14, que se torna a eq. 7.21 para as mudanças de estado reversíveis ou isobáricas, na qual a pressão é dada pela eq. 10.15, obtendo:

$$w_A = w_{I,rev} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} (a + bV) dV = -\left[a(V_2 - V_1) + \frac{b(V_2^2 - V_1^2)}{2} \right] = -44,828 \text{ atm L} = -4.542,2 \text{ J} \quad [10.16]$$

O módulo desse trabalho corresponde exatamente à área do trapézio sobe a seta I na Figura 10.2(b). Se a transformação em questão fosse feita por um caminho irreversível, o maior trabalho que ela poderia produzir em uma única etapa seria aquele obtido se a pressão de oposição nas vizinhanças fosse igual à pressão inicial p_1 , nesse caso o trabalho seria igual a $w_{irrev} = -p_1(V_2 - V_1)$, que é menor que aquele dado pela eq. 10.16 para o Caminho A reversível. Lembramos que uma vez que em um caminho irreversível o sistema não apresenta uma sucessão de estados de equilíbrio, o caminho irreversível não pode ser convenientemente representado por uma linha suave e contínua no plano pV , como já discutimos na Aula 7, seção 2.5.

Vamos usar a hipótese de trabalho 10.1 para calcular o calor $q_A = q_I$ envolvido nesse caminho. Como a soma do calor e do trabalho nesse Caminho A deve ser a mesma dos Caminhos C e E que vale 17.033,2 J obtemos:

$$q_C + w_C = 17.033,2 \text{ J} = q_A + w_A = q_A + (-4.542,2 \text{ J})$$
$$\therefore q_A = 17.033,2 \text{ J} - (-4.542,2 \text{ J}) = 21.575,4 \text{ J} \quad [10.17]$$

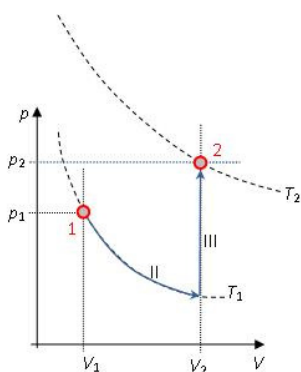
Exercício 10.1:

Faça o que se pede:

- (a) **ESCREVA** a expressão matemática do intercepto a e da inclinação b implicitamente definidos na eq. 10.15 em termos das pressões e volumes iniciais e finais da transformação de estado representada na Figura 10.2(a) e no Esquema 10.1, quando ela ocorre pelo Caminho representado pela seta I naquela figura. Com os dados do Esquema 10.1 **CALCULE** os valores numéricos do intercepto e da inclinação da reta da eq. 10.15, lembre-se de indicar as devidas unidades nos valores calculados.

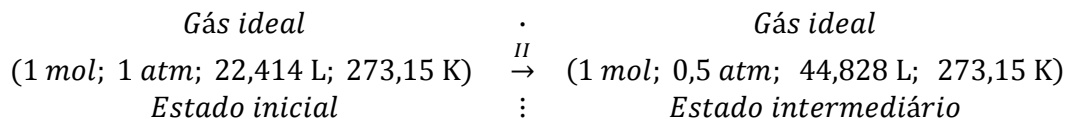
- (b) Usando as equações obtidas no item (a) e as inserindo na eq. 10.16 **ESCREVA** uma equação para w_A na qual apenas as variáveis de pressão e volume nos estados 1 e 2 apareçam. Substitua na equação obtida os valores numéricos e suas unidades mostrados no Esquema 10.1 e **CALCULE** o trabalho w_A , comprovando o valor mostrado na eq. 10.16.
- (c) **ESCREVA** a equação da área do trapézio sobe a seta I na Figura 10.2 cujas alturas são p_1 e p_2 , e a largura da base é $V_2 - V_1$.
- (d) **DEMONSTRE** analiticamente, *i.e.*, usando apenas equações matemáticas e nenhum valor numérico, nossa afirmação do texto de que o módulo do trabalho reversível $w_{I,rev}$ dado pela eq. 10.16 é exatamente igual à área do trapézio sobe a seta I na Figural 10.2(a).
- (e) Usando a equação da área de um trapézio e os dados do Esquema 10.1, **CALCULE** o trabalho w_A , comprovando o valor mostrado na eq. 10.10.16
- (f) **DEMONSTRE** analiticamente, *i.e.*, usando apenas equações matemáticas e nenhum valor numérico, nossa afirmação do texto de que o trabalho reversível $w_{I,rev}$ dado pela eq. 10.16 é maior que o trabalho irreversível dado por $w_{I,irrev} = p_1(V_2 - V_1)$.

2.5 Transformação seguindo o Caminho B: seqüência isotérmica (II) e isovolumétrica (III) entre os estados inicial 1 e final 2

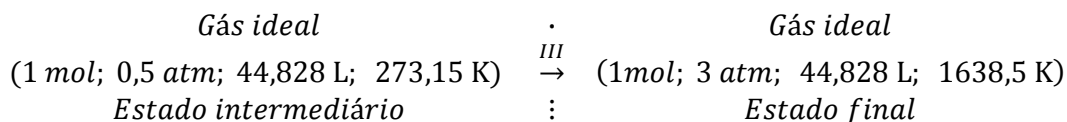


Caminho B: Representado pela seta II seguida da seta III na Figura 10.2(a). Esse Caminho apresenta duas etapas: a primeira etapa, representada pela seta II, é uma expansão isotérmica e a segunda etapa, representada pela seta III, é um aquecimento isovolumétrico. Ver o Esquema 10.4.

Primeira etapa do Caminho B, seta II na Figura 10.2(b), expansão isotérmica:



Segunda etapa do Caminho B, seta III na Figura 10.2(b), aquecimento isovolumétrico:



Esquema 10.4: Mudança de estado do Esquema 10.4 e Figura 10.2(b) realizada ao longo do Caminho B

O trabalho produzido pelo sistema na primeira etapa desse Caminho, considerando-a uma etapa reversível, é dado pela expressão dada pela eq. 7.14 que toma a forma da eq. (7.22) nas expansões-compressões isotérmicas reversíveis de um gás ideal:

$$w_{II,rev} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \quad [10.18]$$

$$= -1 \text{ mol} \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273,15 \text{ K} \times \ln 2 = -1.574,2 \text{ J}$$

A segunda etapa desse caminho é isovolumétrica, então de acordo com a eq. 7.14 nenhum trabalho é produzido ou destruído nessa etapa, uma vez que os dois limites da integração são iguais entre si:

$$w_{III,rev} = -\int_{V_2}^{V_2} p dV = 0 \quad [10.19]$$

O trabalho total do Caminho B, w_B , é a soma dos trabalhos das duas etapas que constituem esse caminho. Portanto obtemos:

$$w_B = w_{II,rev} + w_{III,rev} = w_{II,rev} + 0 = w_{II,rev} = -1.574,2 \text{ J} \quad [10.20]$$

Logo, o trabalho do Caminho B é aquele produzido na etapa isotérmica representada pela seta II na Figura 10.2(b) e corresponde em módulo à área debaixo dessa seta. Portanto é fácil de perceber que o trabalho reversível do Caminho B é menor que aquele, também reversível, produzido pelo

Caminho A, uma vez que a área do trapézio sob a seta I é maior que a área sob a seta II na Figura 10.2(b).

Assim como o trabalho, também o calor trocado com as vizinhanças nesse Caminho B é igual à soma dos calores trocados na primeira etapa isotérmica, q_{II} , e aquele trocado na segunda etapa isovolumétrica, q_{III} .

$$q_B = q_{II,rev} + q_{III,rev} \quad [10.21]$$

Nesse ponto podemos afoitamente e erroneamente concluir que o calor q_{II} da etapa isotérmica seria nulo, uma vez que a temperatura do sistema não muda. Mas como já foi discutido nas seções 3 e 4 da Aula 8, a variação ou não da temperatura do sistema não é suficiente para demonstrar a existência da troca de calor. Veremos a seguir que essa etapa é na realidade endotérmica.

Vamos inicialmente usar a hipótese de trabalho 10.1 para calcular o calor q_B envolvido nesse caminho. Como a soma do calor e do trabalho nesse Caminho B deve ser a mesma dos Caminhos C e E que vale 17.033,2 J obtemos:

$$q_C + w_C = 17.033,2 \text{ J} = q_B + w_B = q_B + (-4.542,2 \text{ J}) \quad [10.22]$$

$$\therefore q_B = 17.033,2 \text{ J} - (-1.574,2 \text{ J}) = 18.607,4 \text{ J}$$

Em seguida para calcularmos o calor q_{III} da etapa isovolumétrica do Caminho B usamos a eq. 8.21. Como o sistema é constituído de um gás ideal sua capacidade térmica molar a volume constante não varia com a temperatura, e por ser monoatômico, ela vale $c_{V,m} = 1,5 R$. Assim, já dispomos da informação necessária para usar a eq. 8.21 para obter:

$$\begin{aligned} q_{III,rev} = q_V &= \int_{T_1}^{T_2} n c_{V,m} dT = \\ &= n c_{V,m} \Delta T = 1 \text{ mol} \times 1,5 \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (1.638,5 - 273,15) \text{ K} = 17.028,2 \text{ J} \end{aligned} \quad [10.23]$$

Atenção, a letra V em q_V não é o número cinco em algarismos romanos, ela representa a restrição experimental de volume constante durante a mudança de estado. Note que como a temperatura final T_2 é maior que a inicial T_1 , a variação da temperatura do gás e o calor transferido têm ambos sinal positivo, sendo o calor absorvido pelo sistema.

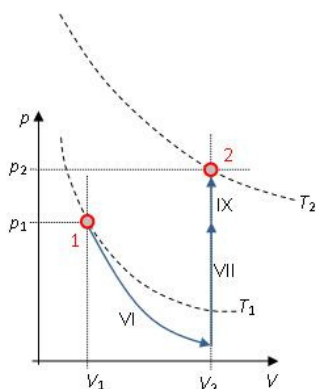
Finalmente podemos calcular o calor q_{II} da etapa isotérmica desse Caminho B, inserindo o calor total desse caminho calculado na eq. 10.22 e o calor q_{III} da etapa isovolumétrica na eq. 10.21 obtendo:

$$q_B = q_{II,rev} + q_{III,rev} \Rightarrow 18.607,4 \text{ J} = q_{II,rev} + 17.028,2 \text{ J} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow q_{II,rev} = 18.607,4 \text{ J} - 17.028,2 \text{ J} = 1.579,2 \text{ J} \quad [10.24]$$

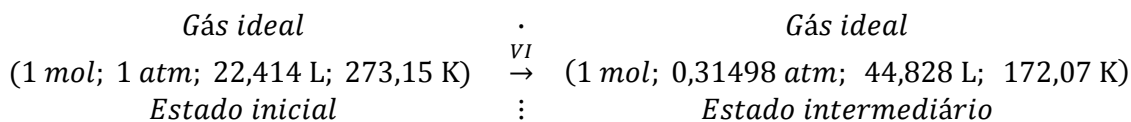
Como anunciado anteriormente, a etapa de expansão isotérmica é endotérmica, visto que o calor tem sinal positivo.

2.6 Transformação seguindo o Caminho D: seqüência adiabática (VI) e isovolumétricas (VII e IX) entre os estados inicial 1 e final 2

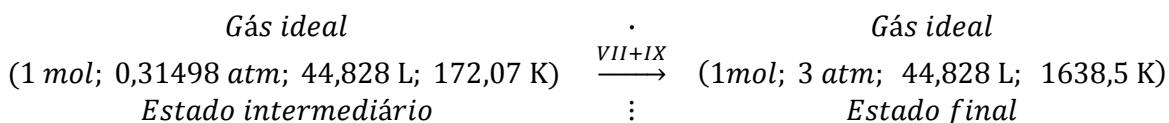


Caminho D: Representado pela seta VI seguida da seta VII e seta IX na Figura 10.2(b). Esse Caminho apresenta duas etapas: a primeira etapa, representada pela seta VI, é uma expansão adiabática e a segunda etapa, representada pelas setas VII e IX, é um aquecimento isovolumétrico. Ver o Esquema 10.5. Note que podemos considerar as setas VII e IX como sendo uma única etapa, pois ambas representam aquecimentos isovolumétricos no mesmo volume V_2 e o término da seta VII coincide com o início da seta IX. Assim essa única etapa tem a pressão inicial igual a aquela do início da seta VII e pressão final igual a aquela da ponta da seta IX.

Primeira etapa do Caminho D, seta VI na Figura 10.2(b), expansão adiabática com resfriamento simultâneo:



Segunda etapa do Caminho B, seta III na Figura 10.2(b), aquecimento isovolumétrico:



Esquema 10.6: A mudança de estado do Esquema 10.1 e Figura 10.2(b) realizada ao longo do Caminho D.

O Caminho D apresenta dois facilitadores para nossos cálculos de calor e trabalho, a saber: *i*) a primeira etapa corresponde à uma transformação adiabática e, por causa da definição de uma transformação adiabática, o calor trocado nessa etapa é nulo, $q_{VI} = 0$; *ii*) A segunda etapa é isovolumétrica, assim o trabalho envolvido é também nulo, $w_{VII,IX} = 0$. Este último resultado já foi repetidamente mostrado para as etapas isovolumétricas dos Caminhos B, C e E. Usando novamente a hipótese de trabalho 10,1 podemos escrever:

$$q_C + w_C = 17.033,2 \text{ J} = q_D + w_D = q_{VI} + q_{VII,IX} + w_{VI} + w_{VII,IX} = 0 \text{ J} + q_{VII,IX} + w_{VI} + 0 \text{ J} =$$

$$\therefore q_{VII,IX} + w_{VI} = 17.033,2 \text{ J}$$

[10.25]

Assim nosso trabalho se limita em calcular o calor $q_{VII,IX}$ da etapa isovolumétrica, a segunda etapa, e substituí-lo na eq. 10.25 para então obter o trabalho w_{VI} da etapa adiabática, a primeira etapa desse caminho. Por enquanto, essa é a única forma que temos para obter o valor da etapa adiabática, uma vez que não temos uma expressão para a variação da pressão com o volume representada pela seta VI curva, que nos permita inseri-la na eq. 7.14 e resolver sua integral.

Para calcularmos o calor da segunda etapa precisamos da temperatura do seu estado inicial, no início da seta VII (fim da seta VI), e da temperatura do estado final na ponta da seta IX, que é a temperatura já conhecida do estado 2 de nossa mudança de estado. Usaremos a informação do Esquema 10.6 de que a temperatura inicial da segunda etapa desse caminho é 172,0737 K. Mais adiante aprenderemos como chegar nesse valor. Assim temos:

$$\begin{aligned} q_{VII,IX,rev} = q_V &= \int_{T_1}^{T_2} n c_{V,m} dT = n c_{V,m} \Delta T = \\ &= 1 \text{ mol} \times 1,5 \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (1638,5 - 172,0737) \text{ K} = 18.288,8 \text{ J} \end{aligned}$$

[10.26]

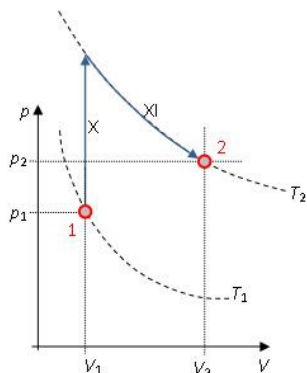
Substituindo esse valor na eq. 10.25 obtemos:

$$q_{VII,IX} + w_{VI} = 17.033,2 \text{ J} = 18.288,8 \text{ J} + w_{VI} \Rightarrow w_{VI} = 17.033,2 \text{ J} - 18.288,8 \text{ J} = -1.255,6 \text{ J}$$

[10.27]

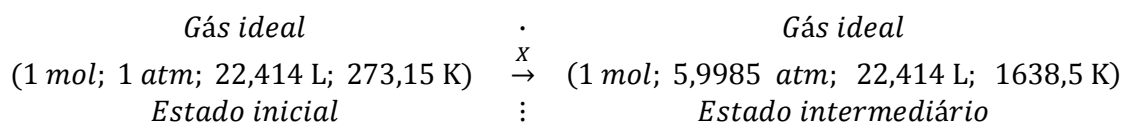
De todos os Caminhos A a F reversíveis discutidos aqui, esse Caminho D é o que produz a menor quantidade de trabalho. Evidentemente existem os caminhos irreversíveis, que podem produzir um trabalho ainda menor.

2.7 Transformação seguindo o Caminho F: seqüência isovolumétrica (X) e isotérmica (XI) entre os estados inicial 1 e final 2

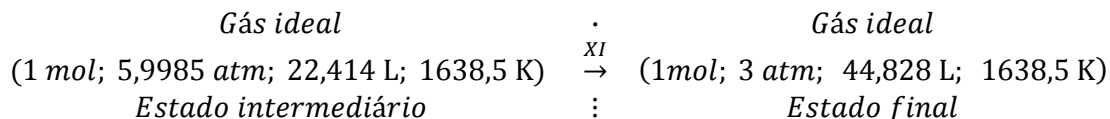


Caminho F: Representado pela seta X seguida da seta XI na Figura 10.2(b). Esse Caminho apresenta duas etapas: a primeira etapa, representada pela seta X, é um aquecimento isovolumétrico e a segunda etapa, representada pela seta XI, é uma expansão isotérmica. Ver o Esquema 10.7.

Primeira etapa do Caminho F, seta X na Figura 10.2(b), aquecimento isovolumétrico:



Segunda etapa do Caminho B, seta XI na Figura 10.2(b), expansão isotérmica:



Esquema 10.7: A mudança de estado do Esquema 10.1 e Figura 10.2(b) realizada ao longo do Caminho F.

O Caminho F é muito parecido com o Caminho B discutido anteriormente na sub-seção 2.5: apenas há a inversão da ordem da etapa de aquecimento isovolumétrico que agora é a primeira etapa, enquanto a de expansão isotérmica passa a corresponder à segunda etapa da transformação. Por isso os cálculos são análogos, as mesmas equações são utilizadas, mas os valores calculados para o calor e trabalho são diferentes daqueles obtidos pela transformação seguindo o Caminho B.

A primeira etapa desse Caminho F é isovolumétrica, então de acordo com a eq. 7.14 ou a eq. (7.21), nenhum trabalho é produzido ou destruído nessa etapa, uma vez que os dois limites da integração são iguais entre si e:

$$w_{X,\text{rev}} = -\int_{V_1}^{V_1} p dV = 0 \quad [10.28]$$

O trabalho w_{XI} da segunda etapa é:

$$w_{XI,rev} = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT_2 \ln \frac{2V_1}{V_1} = -nRT_2 \ln 2 =$$

$$= -1 \text{ mol} \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1.638,5 \text{ K} \times \ln 2 = -9.442,9 \text{ J} \quad [10.29]$$

O trabalho total do Caminho F, w_F , é a soma dos trabalhos das duas etapas que constituem esse caminho. Portanto obtemos:

$$w_B = w_{X,rev} + w_{XI,rev} = 0 + w_{XI,rev} = w_{XI,rev} = -9.442,9 \text{ J} \quad [10.30]$$

Semelhantemente ao Caminho B, o trabalho conseguido seguindo o Caminho F é aquele produzido na etapa isotérmica, aqui representada pela seta XI na Figura 10.2 e corresponde em módulo à área debaixo dessa seta. Portanto, é fácil perceber que o trabalho reversível do Caminho F é maior que aquele, também reversível, produzido pelo Caminho A. Isto porque, a área sob a seta XI é maior que a área sob a seta II na Figura 10.2. Na verdade, observando a Figura 10.2, esse é o caminho que produz a maior quantidade de trabalho entres os Caminhos A a F.

Assim como o trabalho, também o calor trocado com as vizinhanças nesse Caminho F é igual à soma dos calores trocados na primeira etapa isovolumétrica, q_X , e aquele trocado na segunda etapa isotérmica, q_{XI} .

$$q_F = q_{X,rev} + q_{XI,rev} \quad [10.31]$$

Vamos usar a hipótese de trabalho 10.1 para calcular o calor q_F envolvido nesse caminho. Como a soma do calor e do trabalho nesse Caminho F deve ser a mesma dos Caminhos C e E que valem 17.033,2 J obtemos:

$$q_C + w_C = 17.033,2 \text{ J} = q_F + w_F = q_F + (-9.442,9 \text{ J})$$

$$\quad [10.32]$$

$$\therefore q_F = 17.033,2 \text{ J} - (-9.442,9 \text{ J}) = 26.476,1 \text{ J}$$

Para calcularmos o calor q_X da etapa isovolumétrica do Caminho F usamos a eq. 8.21. Como o sistema é constituído de um gás ideal sua capacidade térmica molar a volume constante não varia com a temperatura, e por ser monoatômico, ela é: $c_{V,m} = 1,5 R$. Assim, já dispomos da informação necessária para usar a eq. 8.21 para obter:

$$q_{XI,rev} = q_V = \int_{T_1}^{T_2} n c_{V,m} dT =$$

$$= n c_{V,m} \Delta T = 1 \text{ mol} \times 1,5 \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (1.638,5 - 273,15) \text{ K} = 17.028,2 \text{ J} \quad [10.33]$$

Atenção, a letra V em q_V não é o número cinco em algarismos romanos, ela representa a restrição experimental de volume constante durante a mudança de estado. Note que como a temperatura final T_2 é maior que a inicial T_1 , a variação da temperatura do gás e o calor transferido têm, ambos, sinal positivo, sendo o calor absorvido pelo sistema. Esse calor é também exatamente igual a aquele da segunda etapa do Caminho B.

Finalmente podemos calcular o calor q_{XI} da etapa isotérmica desse Caminho F, inserindo o calor total desse caminho calculado na 10.32 e o calor q_X da etapa isovolumétrica na eq. 10.31 obtendo:

$$\begin{aligned}q_F &= q_{X,\text{rev}} + q_{XI,\text{rev}} \Rightarrow 26.476,1 \text{ J} = 17.028,2 \text{ J} + q_{XI,\text{rev}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow q_{XI,\text{rev}} = 26.476,1 \text{ J} - 17.028,2 \text{ J} = 9.447,9 \text{ J}\end{aligned}\tag{10.34}$$

2.8 Um breve sumário: valores do Calor e Trabalho calculados para uma mesma mudança de estado termodinâmica que têm os estados inicial e final comuns mas que ocorre ao longo de diferentes caminhos termodinâmicos.

Resumimos os valores de calor e trabalho calculado para os Caminhos A a F tratados nas subseções acima na Tabela 10.1. Ela mostra claramente que a mesma mudança de estado realizada por diferentes caminhos envolve diferentes quantidades de calor e trabalho em cada um desses caminhos. Esses resultados corroboram nossa afirmação de que calor e trabalho não são propriedades de estado e são ditas propriedades dependentes do caminho.

Consideramos aqui seis caminhos diferentes para a mudança de estado entre os estados **1** e **2** do Esquema 10.1 e Figura 10.2. Evidentemente, existe uma infinidade de outros caminhos para unirmos esses dois estados, cada um desses infinitos caminhos envolverão quantidades de calor e trabalho diferentes entre si e das já obtidas nos Caminhos A a F.

Tabela 10.1 : O calor e o trabalho envolvidos em diversos caminhos para a mudança de estado do Esquema 10.1 e Figura 10.2.

Caminho	Trabalho, w / J	Calor, q / J	$(w + q) / J$
A	-4.542,2	21.575,4	17.033,2
B	-1.574,2	18.607,4	17.033,2
C	-6.813,3	23.846,5	17.033,2
D	-1.255,6	18.288,8	17.033,2
E	-2.271,1	19.304,3	17.033,2
F	-9.442,9	26.476,1	17.033,2

Para todos os caminhos da mudança de estado do Esquema 10.1 vale a igualdade : $q + w = 17.033,2 J$

Exercício 10.2: Considerando a mudança de estado do Esquema 10.1 e da Figura 10.2, faça o que se pede:

- (a) **CALCULE** o trabalho $w_{II,irrev}$ que seria envolvido na etapa de expansão isotérmica representada pela seta II da Figura 10.2(a), primeira etapa do Caminho B, Esquema 10.4, se ela fosse irreversível contra uma pressão de oposição constante e igual à pressão final dessa etapa. Usando a hipótese de trabalho 10.1 e o valor do calor $q_{III,rev}$ já calculado no texto para o Caminho B. **CALCULE** também o calor $q_{II,irrev}$ dessa expansão irreversível. **CALCULE** os valores de w_B e q_B usando esses resultados e os valores de $w_{III,rev}$ e $q_{III,rev}$ calculados no texto. **COMPARE** esses novos valores de w_B e q_B calculados aqui para um Caminho B com a primeira etapa irreversível e a segunda reversível com os valores de q_B e w_B da Tabela 10.1 para quando as duas etapas do Caminho B são reversíveis.
- (b) **CALCULE** o trabalho $w_{XI,irrev}$ que seria envolvido na etapa de expansão isotérmica representada pela seta XI da Figura 10.2(b), segunda etapa do Caminho F, Esquema 10.7, se ela fosse irreversível contra uma pressão de oposição constante e igual à pressão final dessa etapa. Usando a hipótese de trabalho 10.1 e o valor do calor $q_{X,rev}$ já calculado no texto para o Caminho F, **CALCULE** também o calor $q_{XI,irrev}$ dessa expansão irreversível.

CALCULE os valores de w_F e q_F usando esses resultados e os valores de $w_{X,rev}$ e $q_{X,rev}$ calculados no texto. **COMPARE** esses novos valores de w_F e q_F calculados aqui para um Caminho F com a primeira etapa reversível e a segunda irreversível com os valores de q_F e w_F da Tabela 10.1 para quando as duas etapas do Caminho F são reversíveis.

- (c) **CALCULE** o trabalho $w_{I,irrev}$ que seria envolvido na etapa de expansão representada pela seta I da Figura 10.2(a), etapa única do Caminho A, Esquema 10.1, se ela fosse irreversível contra uma pressão de oposição constante e igual à pressão inicial p_1 dessa etapa. **INDIQUE** a que área da Figura 10.2(a) corresponde esse trabalho. **CALCULE** também o calor $q_{I,irrev}$ dessa expansão irreversível. **CALCULE** os valores de w_A e q_A usando esses resultados. **COMPARE** esses novos valores de w_A e q_A calculados aqui para um Caminho A com sua única etapa irreversível com os valores de q_A e w_A da Table 10.1 para quando essa única etapa do Caminho A é reversível.

Nos exercícios acima, para os itens (a) e (b) acima foram calculados os valores de w e de q para a mudança de estado do Esquema 10.1 e da Figura 10.2 realizada em duas etapas, uma reversível e outra irreversível (não necessariamente nessa ordem). Já no item (c) esses cálculos foram feitos para a mesma mudança de estado envolvendo uma única etapa irreversível. Nesses casos em que uma ou mais das etapas de uma mudança de estado é irreversível, dizemos que a mudança de estado total é irreversível, *i.e.*, basta que uma das etapas intermediárias de uma mudança de estado seja irreversível para considerarmos toda a mudança de estado como irreversível. Dessa forma podemos diferenciar as quantidades de calor e trabalho envolvidas em cada caminho de uma mudança de estado com os subscritos “*rev*” e “*irrev*”, se houver algum interesse particular caracterizar essas diferenças. Assim, todos os calores e trabalhos calculados no texto e resumidos na Tabela 10.1 são reversíveis, enquanto aqueles calculados nos itens (a), (b) e (c) são irreversíveis. Note que já usamos essa notação nos cálculos de w e q feitos para as várias etapas reversíveis I a XI dos diferentes caminhos A a F discutidos no texto dessa seção e apresentados na Figura 10.2.

Exercício 10.3:

Usando os resultados dos itens (a), (b) e (c), **CALCULE** as somas $w_{B,irrev} + q_{B,irrev}$, $w_{F,irrev} + q_{F,irrev}$ e $w_{A,irrev} + q_{A,irrev}$. **COMPARE** os valores dessas somas com aquelas de

$w_{B,rev} + q_{B,rev}$, $w_{F,rev} + q_{F,rev}$ e $w_{A,rev} + q_{A,rev}$ da Tabela 10.1. Com base nessa comparação, **REDIJA** uma hipótese de trabalho que pode ser levantada quanto aos valores das somas $w + q$ envolvendo quaisquer caminhos reversíveis ou irreversíveis para uma mesma mudança de estado.

3. Definição Operacional da Variação de Energia

3.1 O primeiro princípio da termodinâmica.

Na seção anterior calculamos as quantidades de calor e de trabalho envolvidas para diferentes caminhos de uma mesma mudança de estado. Para alguns daqueles caminhos tivemos que considerar uma hipótese de trabalho, para conseguirmos fazer os cálculos de seus calores e trabalhos. No entanto, mesmo que não soubéssemos fazer esses cálculos ou que não tivéssemos estabelecido a hipótese de trabalho 10.1, poderíamos ainda assim obter os valores para os calores e trabalhos desses caminhos experimentalmente, *i.e.*, através de medições do calor e do trabalho trocados com as vizinhanças imediatas do sistema, medindo as variações de temperatura e as alturas de massas nessas vizinhanças para cada um desses caminhos. A experiência de mais de quase dois séculos de medições desse tipo mostra como sendo sempre verdadeira a hipótese de trabalho 10.1 estabelecida na sub-seção 2.3 de que a soma do calor e do trabalho para qualquer caminho, reversível ou irreversível, unindo dois estados bem definidos é sempre a mesma.

Outra característica que define uma propriedade de estado também é observada para a soma do calor e do trabalho, a qual sempre resulta em um valor nulo em qualquer mudança de estado cíclica, já que o sistema retorna ao seu estado inicial. De acordo com a discussão realizada na introdução desta aula, sobre a independência da variação das propriedades de estado com o caminho da mudança de estado, devemos concluir que a soma do calor e do trabalho de uma mudança de estado deve constituir a variação de alguma propriedade de estado. Isso nos permite definir uma nova propriedade de estado através de sua variação da seguinte forma:

A **energia** é uma propriedade de estado termodinâmica extensiva, cuja variação durante uma mudança de estado é igual à soma do calor e do trabalho envolvidos nessa mudança de estado, e sua variação é nula para toda mudança de estado cíclica.

Essa é uma das formas de enunciarmos o **primeiro princípio da termodinâmica**. Uma vez que já temos definições operacionais para o trabalho e para o calor, então este enunciado constitui também uma definição operacional para a variação da energia de uma mudança de estado. A equação do primeiro princípio é então:

$$\Delta U \equiv q + w \quad [10.35]$$

Na equação 10.35, a letra U simboliza a energia do sistema também chamada de **energia termodinâmica**. Portanto ΔU simboliza a variação da energia do sistema ocorrida durante uma mudança de estado. Note que essa equação não nos permite saber qual é o valor da energia do sistema no seu estado final, U_f , e no seu estado inicial, U_i . O primeiro princípio apenas estabelece que a diferença entre esses dois valores é a mesma para qualquer caminho. Dessa forma, existem, física e matematicamente, infinitos valores de U_f e de U_i para uma mesma mudança de estado que obedecem o primeiro princípio e sua equação. Isso ocorre porque o valor da energia do sistema em um dado estado termodinâmico depende, como discutiremos a seguir, do referencial adotado para o valor zero da energia potencial.



Em matemática, o símbolo \equiv significa “idêntico a” ou “igual por definição” usaremos também esse símbolo para denotar a equivalência ou correspondência entre os valores de uma mesma grandeza em unidades diferentes, através dos seus fatores de conversão, e a equivalência numérica entre grandezas diferentes como calor e trabalho.

A eq. 10.35 do primeiro princípio da termodinâmica pode ser escrita na sua forma diferencial. Uma diferencial é uma representação matemática para variações infinitesimais de um termo matemático ou de uma quantidade física. Assim uma forma mais fundamental da equação do primeiro princípio é:

$$dU \equiv dq + dw \quad [10.36]$$

Lemos essa equação da seguinte forma: em uma mudança de estado infinitesimal, *i.e.*, de um estado inicial a um estado final infinitesimalmente próximo do estado inicial, a variação infinitesimal da energia, dU , é igual à soma da quantidade infinitesimal de calor, dq , e da quantidade infinitesimal de trabalho, dw .

É importante notar aqui que há um duplo significado da letra “ d ” nas diferenciais envolvidas: Para a energia, uma propriedade de estado, o “ d ” significa uma variação infinitesimal. Para o calor e para o trabalho, entretanto, “ d ” significa uma *quantidade infinitesimal*, e não uma *variação*

infinitesimal, propriamente dita. Essa diferença de significado advém do fato que a energia é uma propriedade de estado, cujos valores são fixados pelas propriedades de estado (como temperatura, pressão, volume, quantidade de matéria, *etc.*) inicial e final do sistema, enquanto calor e trabalho não são propriedades de estado de um sistema: calor e trabalho não existem em um sistema termodinâmico como uma quantidade absoluta; calor e trabalho são quantidades físicas *trocadas* entre sistema e suas vizinhanças *durante* uma mudança de estado termodinâmica,

Podemos de certa forma dizer que um sistema tem propriedades de estado; assim quando ele muda de estado, suas propriedades de estado variam de seus valores iniciais para seus valores finais. Dessa forma o sistema em seu estado inicial tem uma temperatura, um volume, uma quantidade de matéria, uma pressão e uma energia inicial e após a mudança de estado o sistema passa a ter os valores finais dessas propriedades de estado. No entanto, não podemos falar a mesma coisa relativamente ao trabalho e o calor. Um sistema no seu estado inicial, não tem um trabalho ou um calor inicial, assim como no seu estado final ele não tem um calor e um trabalho final. Isso porque como vimos nas definições de trabalho (ver Aula 7, seção 2.1) e calor (ver Aula 8, seção 3)), essas quantidades só aparecem durante a mudança de estado. Assim não faz o menor sentido falar da variação de uma quantidade que não se tem. Poderíamos até mesmo dizer que calor e trabalho são criados à medida que a mudança de estado ocorre, não existindo nem antes nem após a mesma.

Tendo em vista as diferenças apontadas nos parágrafos acima, dU formado para uma diferença infinitesimal da energia interna de um sistema termodinâmico é chamada de uma diferencial exata enquanto que a quantidade infinitesimal dq ou dw indicado para o calor ou trabalho trocados em uma processo termodinâmico elementar é chamado de uma diferencial não exata. Diferenciais não exatas representam quantidades infinitesimais de propriedades físicas cujos valores dependem do caminho percorrido durante a mudança de estado; Por outro lado, quantidades físicas cujas variações podem ser representadas como uma diferencial exata são quantidades cujas diferenças entre dois estados independem do modo (do caminho) como estes estados foram alcançados.

3.2 A energia interna U de um sistema termodinâmico.

Do ponto de vista mecânico, a energia termodinâmica de um sistema pode ser decomposta em termos de duas contribuições: *i*- **energia potencial**, que resulta das posições espaciais relativas entre as unidades elementares constitutivas do sistema que interagem entre si através de forças atrativas ou repulsivas, e, *ii*- **energia cinética**, que resulta dos movimentos relativos das unidades

elementares entre si, sejam eles movimentos translacionais, rotacionais ou vibracionais. Dessa forma podemos estabelecer uma equivalência entre a energia interna U de um sistema termodinâmico e sua energia mecânica presente na Física de Newton para a estática e dinâmica de sistemas de partículas, fluidos e sólidos em geral. Uma vez que a energia potencial depende das posições relativas entre as unidades elementares constitutivas do sistema, ou seja, de sua configuração, é necessário que se estabeleça por convenção uma configuração de referência, para se estabelecer o nível zero de energia potencial. Para a grande maioria dos sistemas termodinâmicos essa configuração de referência com energia potencial nula é aquela em que as unidades elementares ou partículas do sistema estão infinitamente separadas entre si, quando, em princípio, a força resultante das interações entre elas também seria nula. Observar que a energia potencial e a energia cinética às quais nos referimos nesse parágrafo não são aquelas relacionadas à posição ou ao movimento do sistema como um todo (um corpo) relativamente a um referencial externo ao sistema.

A partição da energia em duas contribuições ou componentes permite uma interpretação microscópica ou molecular. De acordo com o teorema da equipartição da energia (ver Aula 9), *o valor médio de cada contribuição quadrática para a energia é igual a $\frac{1}{2}RT$* . Uma contribuição quadrática para a energia é toda aquela relacionada com o quadrado da velocidade ou da posição relativa das unidades elementares do sistema.

A título de exemplo, a energia cinética média das moléculas de água em uma mistura de gelo e água líquida em equilíbrio a 0°C e 1 atm, é a mesma tanto para as moléculas na fase sólida gelo como para aquelas na fase líquida. Porém a energia potencial média das moléculas na água líquida é ligeiramente inferior à energia potencial média das moléculas de água no gelo, ambos a 0°C e 1 atm, devido à maior aproximação entre as moléculas no estado líquido da água mais denso que seu estado sólido. Dessa forma a energia termodinâmica (ou mecânica) da fase líquida é ligeiramente inferior à da fase sólida no seu ponto de fusão normal. O oposto ocorre para a maioria das demais substâncias, que em seus pontos de fusão têm a fase sólida mais densa que a fase líquida. No entanto nessa temperatura e pressão as duas fases sólida e líquida da água estão em equilíbrio termodinâmico (ver seção 2.3, Aula 2) e coexistirão eternamente com as mesmas quantidades (massas) se mantidas essa temperatura e pressão, não havendo nenhuma tendência da água sólida de maior energia termodinâmica se liquefazer. Isso mostra que em condições isotérmicas e isobáricas a variação da energia termodinâmica não determina o equilíbrio termodinâmico nem em qual sentido ocorrerá as transições de fase. Veremos após o estudo do segundo princípio da termodinâmica, que a variação da energia termodinâmica não determina o

sentido espontâneo de nenhuma mudança de estado isotérmica e isobárica, mas sim a variação da energia de Gibbs ainda não definida até aqui.

Uma vez que a energia termodinâmica, ou melhor, sua variação, é definida a partir da soma do calor e do trabalho, então as unidades para a grandeza energia ou sua variação devem ser as mesmas de calor e trabalho. No sistema internacional de unidades, o SI, a unidade de energia é o joule, representado pela letra J. Algumas correspondências com outras unidades e inclusive com as unidades de base do SI são as seguintes :

$$1 \text{ J} \equiv 1 \text{ N m} \equiv 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \equiv 101,325 \text{ atm L} \equiv 0,239 \text{ cal} \equiv 5,034 \times 10^{24} \text{ m}^{-1}.$$

Ou, em uma representação gráfica:

	1 N m	kg m ² s ⁻²	atm L	Cal	m ⁻¹
1 J ≡	1	1	101,325	0,239	5,304×10 ²⁴

Um antigo sistema de unidades, denominado de CGS (ou sistemas reduzido de Gauss) usava como unidades de comprimento, massa e tempo, respectivamente, o centímetro, o grama e o segundo. Nesse sistema de unidades, a unidade de força é o *dina* e a unidade de energia o *erg*. Com essas definições, temos que 1 dina ≡ 1 g cm s⁻² e 1 erg = 1 dina cm. Assim, a relação entre as unidades de energia J (sistema SI) e erg (sistema CGS) é:

$$1 \text{ J} \equiv 1 \times 10^7 \text{ erg}$$

Outros fatores de conversão entre algumas das unidades de energia mais comuns são mostradas na Tabela A10.1 do apêndice A desta Aula.

Exemplo 10.1:

DEDUZA os fatores de conversão entre as unidades de energia: (a) elétron-volts (eV) e atm L e (b) entre cal e atm L.

Solução:

A **análise dimensional**, é o procedimento através do qual se obtém as corretas unidades de uma grandeza de saída (definição 2.51 em [VIM JCGM 200 2008]) a partir das unidades das

grandezas de entrada (definição 2.50 em [VIM JCGM 200 2008]) usadas para calculá-la através de uma equação do mensurando ou equação de medição ou função de medição (definição 2.49 em [VIM JCGM 200 2008]). Nesse procedimento os valores das grandezas são representados por um número multiplicado por uma unidade de medição, as unidades se cancelam como os números em uma equação matemática. A álgebra da análise dimensional tem as seguintes regras:

- i-* Nas somas e subtrações as parcelas devem ter as mesmas unidades, as quais são preservadas pelo resultado da soma.
- ii-* Nas multiplicações e divisões os símbolos das unidades são justapostos multiplicando-se ou dividindo-se entre si, como se números fossem. Unidades iguais no numerado e no denominador das frações ou de ambos os lados do sinal de igualdade nas equações se cancelam entre si. Observe que para cada par de unidades de uma mesma grandeza existem dois fatores de conversão um para cada direção da conversão, sendo um o inverso (recíproco) do outro.

(a) Conversão entre eV para atm L:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ J} \equiv 6,2415 \times 10^{18} \text{ eV} \\ 1 \text{ J} \equiv 9,869 \times 10^{-3} \text{ atm L} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{6,2415 \times 10^{18} \text{ eV/J}}{9,869 \times 10^{-3} \text{ atm L/J}} = 6,3243 \times 10^{20} \text{ eV atm}^{-1} \text{ L}^{-1}$$

Logo,

$$1 \text{ atm L} = 6,3243 \times 10^{20} \text{ eV.}$$

Também,

$$1 \text{ eV} = \frac{1 \text{ atm L}}{6,3243 \times 10^{20}} = 1,5812 \times 10^{-22} \text{ atm L}$$

ou,

$$1 \text{ eV} = 1,5812 \times 10^{-22} \text{ atm L}$$

(b) Conversão entre cal e atm L.

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ cal} \equiv 4,184 \text{ J} \\ 1 \text{ atm L} \equiv 101,325 \text{ J} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{4,184 \text{ J/cal}}{101,325 \text{ J/atm L}} = 4,12928695 \times 10^{-2} \text{ atm L/cal}$$

Assim,

$$1 \text{ cal} = 4,12928695 \times 10^{-2} \text{ atm L.}$$

Também,

$$1 \text{ atm L} = \frac{1 \text{ cal}}{4,129\,286\,95 \times 10^{-2}} = 24,217\,256\,2 \text{ cal}$$

Ou,

$$1 \text{ atm L} = 24,217\,256\,2 \text{ cal.}$$

Exercício 10.4:

FAÇA o que se pede

- (a) Tendo em vista que atm L é unidade de energia, trabalho ou calor, então atm m³ também o é. **DEDUZA** os fatores de conversão entre essas duas unidades.
- (b) Tendo em vista que atm L é unidade de energia, trabalho ou calor, então mmHg L também o é. **DEDUZA** os fatores de conversão entre essas duas unidades.

Exercício 10.5:

Leia o material do apêndice C, parte 3. Analise os exercícios resolvidos A10.2 desse apêndice. Faça o que se pede:

- (a) A massa de um elétron é $m_e = 9,109.38 \times 10^{-31}$ kg. **CALCULE** a energia correspondente à massa do elétron nas unidades J e eV.
- (b) **CALCULE** a energia em unidades de J e de eV que um corpo absorve, quando ele absorve um fóton de luz ultra-violeta com comprimento de onda de 400 nm.
- (c) Podemos de forma aproximada, considerar as vibrações moleculares de uma molécula diatômica como um oscilador harmônico. **CALCULE** a energia mecânica em unidades de J e de eV que uma molécula diatômica teria se sua frequência de vibração fosse de 30 GHz, que corresponde a um comprimento de onda de 1 cm ou um comprimento de onda recíproco de 1 cm⁻¹.

Outros exemplos suplementares e uma variedade de exercícios de conversão entre unidades de grandezas físicas podem ser encontrados no Apêndice C desta aula. Neste apêndice, algumas regras úteis são estabelecidas para a conversão segura entre duas unidades de grandezas físicas quaisquer.

3.3 Interpretação microscópica atômico-molecular do primeiro princípio da Termodinâmica

Retornemos à discussão da equivalência da energia mecânica E da física e da energia termodinâmica U de um sistema. Se um dado sistema sofre uma variação em sua energia cinética ΔE_{cin} e uma outra variação na sua energia potencial ΔE_{pot} , então tendo em vista que a energia mecânica é a soma da energia cinética e da energia, a variação da energia mecânica desse sistema será dada pela expressão :

$$\Delta E = \Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} \quad [3.37]$$

A semelhança das operações dessa equação com a eq. 10.35 e a equivalência entre a variação da energia mecânica e a variação da energia termodinâmica nos mostra que a variação da energia cinética do sistema está “relacionada” ao calor por ele trocado com suas vizinhanças, enquanto a variação da energia potencial do sistema está “relacionada” com o trabalho realizado (produzido ou destruído) pelo sistema. Em uma mudança de estado adiabática, o trabalho trocado entre o sistema e suas vizinhanças é armazenado no sistema na forma da variação de sua energia mecânica, alterando (variando) sua energia cinética ou sua energia potencial ou ambas. Se o sistema destrói trabalho, as vizinhanças fazem trabalho sobre o sistema, então a energia cinética ou a energia potencial ou ambas aumenta, dependendo de como esse trabalho foi feito sobre o sistema. Por exemplo, se certa quantidade de trabalho é feita sobre o sistema através de uma massa que nas vizinhanças abaixa seu nível no campo gravitacional da terra, comprimindo adiabaticamente um gás, sua temperatura aumenta, refletindo o aumento da energia cinética média de suas moléculas. Uma vez que o volume do sistema diminuiu, suas moléculas estão mais próximas umas das outras, e a energia potencial do sistema também diminui, já que as forças entre as moléculas da matéria predominantemente atrativas aumentaram. Por outro lado, se o a mesma quantidade de trabalho é feita sobre um sistema rígido, *i.e.*, cujo volume não varia, através de uma corrente elétrica que passa por uma resistência no interior do sistema, ou através da agitação mecânica do sistema feita por uma pá giratória no interior do sistema, somente a energia cinética média das moléculas do sistema

aumenta, assim como sua temperatura, uma vez que a distância média entre suas moléculas não foi alterada. Nesse caso, o trabalho adiabático faz apenas alterar a temperatura do sistema. Poderíamos por assim dizer, que o trabalho feito sobre o sistema o aqueceu. Isso é mais uma demonstração de que calor não é a única forma de alterar a temperatura de um sistema.

Uma discussão análoga pode ser feita quando o sistema absorve ou libera calor. Nesse caso se o sistema for rígido, mudança de estado isovolumétrica, só a energia cinética média das moléculas do sistema, assim como sua temperatura, é altera. Se o volume do sistema também varia, então tanto a energia cinética média como a energia potencial do sistema varia.

3.4 A variação da energia interna U como equivalente ao trabalho adiabático.

Consideremos uma mudança de estado através de um caminho adiabático, *i.e.*, uma mudança de estado adiabática, na qual nenhum calor é trocado com suas vizinhanças (ver seção 3.4, Aula 3). Nesse caso o valor de q na eq. 10.35 e de dq na eq. 10.36 serão nulos e essas equações se reduzem a :

$$\Delta U \equiv w_{adiab} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{op} dV_{adiab} \quad [10.38]$$

e

$$dU \equiv dw_{adiab} = -p_{op} dV_{adiab} \quad [10.39]$$

As segundas igualdades na eq. 10.38 e na eq. 10.39 somente são válidas se a mudança de estado envolver apenas trabalho de expansão/compressão, *i.e.*, nenhum trabalho especial for envolvido. Outro aspecto importante dessas duas equações é que o primeiro sinal de igualdade em cada uma delas significa uma igualdade apenas numérica, ou seja, que o valor do trabalho adiabático é igual ao valor da variação da energia do sistema. Isso não significa que a grandeza física energia é igual à grandeza física trabalho envolvido em uma mudança de estado adiabático. O fato de duas grandezas terem o mesmo valor não as torna a mesma grandeza. Portanto essas igualdades significam equivalência, no sentido de que 1 J de trabalho adiabático equivale a 1 J de variação de energia do sistema. A variação da energia em uma mudança de estado adiabática é equivalente ao trabalho trocado com as (realizado nas) vizinhanças durante essa mudança de estado. Essas equações nos permite fazer outra definição operacional da variação da energia em uma mudança de estado da seguinte forma:

A **variação da energia** em uma dada mudança de estado é equivalente (numericamente igual) ao trabalho envolvido em um caminho adiabático entre o estado inicial e o estado final dessa mudança de estado. Ou de uma forma mais simplificada: A **variação da energia** em uma dada mudança de estado é numericamente igual ao trabalho adiabático trocado durante essa mudança de estado.

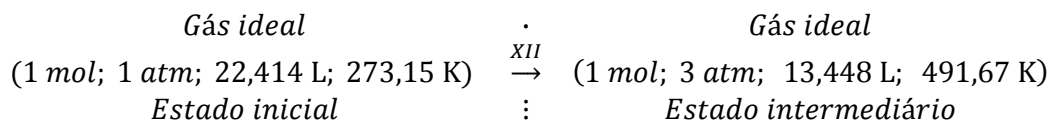
Por exemplo, a mudança de estado de um gás ideal representada na Figura 10.2 e no Esquema 10.1 poderia ser realizada através de um caminho adiabático da seguinte forma, entre as infinitas formas existentes: Colocar-se-ia 1 mol do gás ideal em um cilindro cujas paredes e o êmbolo móvel fossem constituídas de um “isolante perfeito”. No interior do cilindro haveria uma resistência elétrica ligada a uma fonte de corrente elétrica no exterior do cilindro. Em uma primeira etapa, seta XII na Figura 10.3 e Esquema 10.8, 1 mol do gás ideal inicialmente a $T_1 = 273,15^\circ\text{C}$, $p_1 = 1 \text{ atm}$ e ocupando $V_1 = 22,414 \text{ L}$, seu estado inicial 1 seria comprimido por uma pressão de oposição nas vizinhanças de $p_{\text{op}} = 3 \text{ atm}$, exercida por um peso que seria adicionado sobre o êmbolo. Dessa forma o êmbolo pararia de comprimir o gás quando sua pressão interna atingisse exatamente $p_{\text{if}} = p_2 = 3 \text{ atm}$. Observaríamos então que a temperatura do gás aumentaria para $491,67 \text{ K}$, mas seu volume teria sido reduzido para o volume $V^* = 13,4484 \text{ L} = V_{\text{XII f}} = V_{\text{XIII i}}$ do estado intermediário (ver Figura 10.3 e Esquema 10.8) e não dobrado como mostra a Figura 10.2 e o Esquema 10.1. Em seguida, na segunda etapa, seta XIII Figura 10.3 e Esquema 10.8, ligaríamos a fonte de tensão elétrica que provocaria a passagem de uma corrente elétrica pela resistência. Isso faria a temperatura e o volume do gás no interior do cilindro aumentar sem alterar sua pressão. Quando o volume do gás atingisse o valor de $V_2 = 44,818 \text{ L}$ desligaríamos a fonte de tensão elétrica. Nesse instante observaríamos que a temperatura do sistema teria atingido os exatos $1638,5 \text{ K}$ do estado final mostrado na Figura 10.2 e no Esquema 10.1 o mesmo estado final também mostrado na Figura 10.3 e no Esquema 10.8. Na primeira etapa dessa mudança de estado, trabalho mecânico adiabático de expansão/compressão $w_{\text{I,comp adiab}}$ seria destruído, uma vez que o sistema sofreu uma compressão. Na segunda etapa o trabalho elétrico, também adiabático, $w_{\text{II,elet adiab}}$, feito sobre o sistema através da resistência elétrica em seu interior, seria em parte convertido em energia cinética das moléculas do gás, aumentando-lhe a temperatura, e o restante provocaria o aumento do volume do sistema que produziria um trabalho mecânico adiabático de expansão/compressão $w_{\text{II,exp adiab}}$, contra uma pressão de oposição constante de 3 atm . Enfatizamos que embora a temperatura do sistema tenha aumentado nessa mudança de estado, nenhum calor foi absorvido ou liberado pelo

sistema, pois ele estava envolvido por um isolante perfeito, somente trabalho foi trocado entre o sistema e as suas vizinhanças. Isso mostra mais uma vez que a variação da temperatura do sistema não garante que houve transferência de calor para ou a partir do sistema, como já foi discutido nas seções 3 e 4, Aula 8. Nessa mudança de estado trabalho foi executado sobre o sistema, e, portanto, destruído pelo sistema, através da massa adicionada sobre o êmbolo na primeira etapa e através da corrente elétrica na segunda etapa, e também na segunda etapa trabalho foi produzido pelo sistema para levar seu volume para 44,218 L levantando a massa sobre o êmbolo. As duas etapas desse caminho adiabático são representadas no Esquema 10.8 e na Figura 10.3.

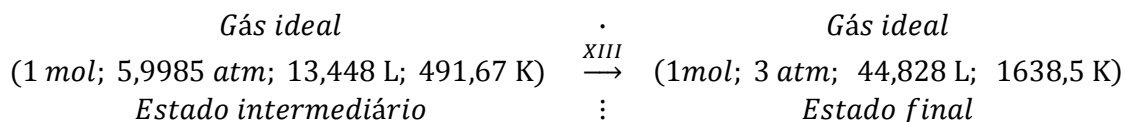
Como todas as duas etapas da mudança de estado são adiabáticas, tanto o calor da primeira etapa q_{XII} como o da segunda etapa q_{XIII} são ambos nulos. Dessa forma o calor total da mudança de estado, q , a soma dos calores de suas duas etapas também é nulo: $q = q_{XII} + q_{XIII} = 0 + 0 = 0$. Então de acordo com a eq. 10.35 a variação da energia da mudança de estado é igual ao trabalho $w_{G \text{ adiab}}$ total da mudança de estado, igual à soma dos três trabalhos adiabáticos envolvidos nesse caminho :

$$\Delta U_G = w_G = w_{XII, \text{comp adiab}} + w_{XIII, \text{elet adiab}} + w_{XIII, \text{exp adiab}} \quad [10.40]$$

Primeira etapa do Caminho G, seta XII na Figural 10.3, compressão adiabática:



Segunda etapa do Caminho G, seta XIII na Figura 10.3, aquecimento e expansão adiabáticos:



Esquema 10.8: A mudança de estado do Esquema 10.1 e Figura 10.2(b) realizada pelo Caminho G adiabático constituído de duas etapas completamente adiabáticas.

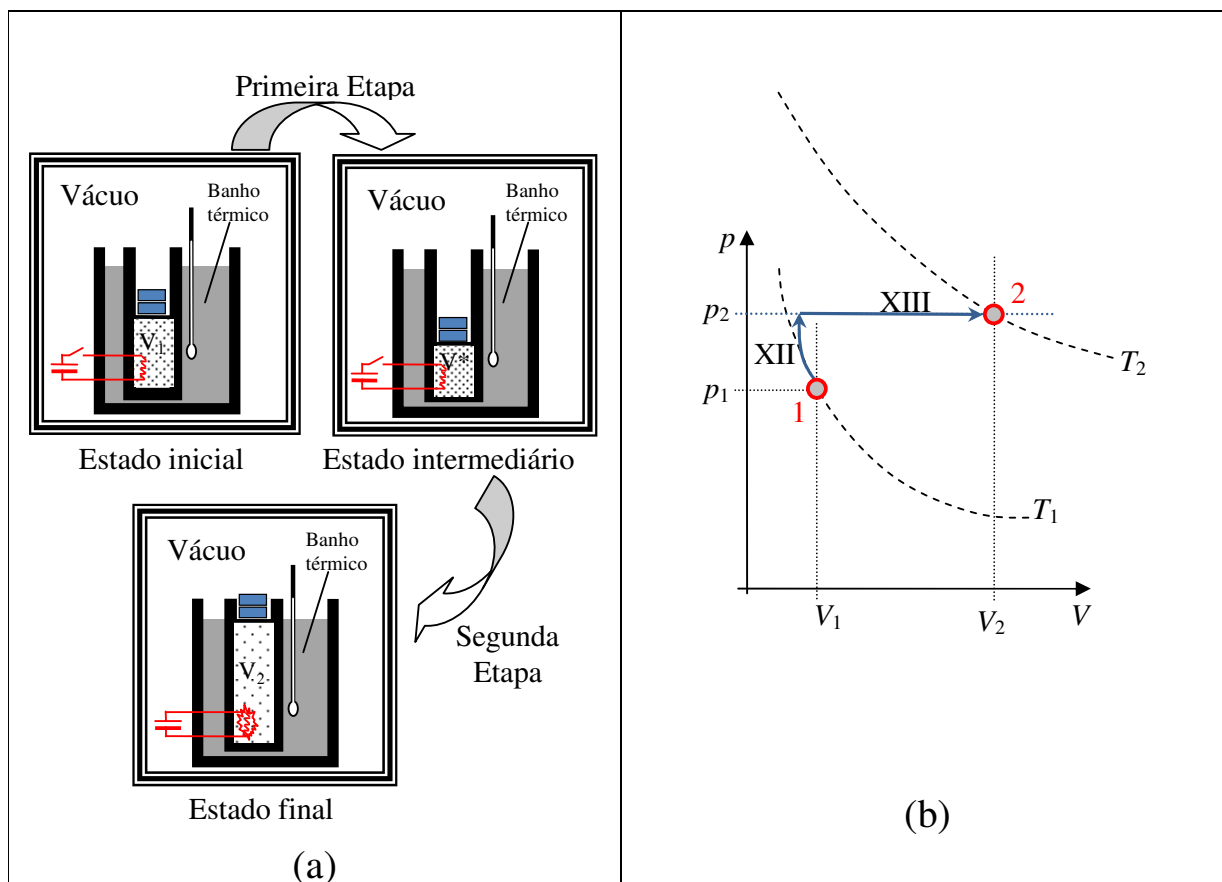


Figura 10.3: A mudança de estado termodinâmica entre o estado inicial 1 e o estado final 2 bem definidos.

(a) Montagem experimental em diferentes momentos da mudança de estado em questão.

(b) Diagrama pV para Caminho G, um dos diferentes caminhos adiabáticos possíveis para uma dada mudança de estado em questão. As linhas tracejadas representam as isotermas nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente. Cada uma das setas de XII e XIII representa uma etapa adiabática do Caminho G, representado nessa figura e também pelos Esquema 10.8. A temperatura lida no termômetro no banho térmico não se alteraria em nenhum momento durante as duas etapas da transformação, pois nenhum calor é liberado ou absorvido pelo banho, uma vez que as paredes do cilindro e do êmbolo são adiabáticas. Representamos as paredes do cilindro revestidas de “isolante perfeito” por linhas espessas e pretas.

As medições dos desníveis ocorridos com a massa sobre o êmbolo, do diâmetro do êmbolo ou das variações de volume do sistema, da massa sobre o êmbolo, da diferença de potencial, ϕ , e da corrente elétrica, I , através da resistência elétrica e do intervalo de tempo, t , no qual a corrente

elétrica passou pela resistência nos permitem medir os trabalhos envolvidos nesse Caminho G adiabático para a mudança de estado em questão. Usando na segunda etapa da mudança de estado uma bateria de 12,000.0 V e uma corrente elétrica de 500,000 mA, gastaríamos 3.974,42 s para levar o sistema até sua temperatura e volume finais, resultando nos seguintes valores de trabalhos:

$$w_{\text{XII,comp adiab}} = -3,000.0 \text{ atm} \times (13,448 \text{ L} - 22,414 \text{ L}) = 26,898 \text{ atm L}$$

$$w_{\text{XIII,exp adiab}} = -3,000.0 \text{ atm} (44,828 \text{ L} - 13,448 \text{ L}) = -94,140 \text{ atm L}$$

$$w_{\text{XIII,elet adiab}} = \phi \times I \times t = 12,000.0 \text{ V} \times 0,500.000 \text{ A} \times 3.974,42 \text{ s} = 23.846,5 \text{ J} \equiv 235,347 \text{ atm L}$$

Para o cálculo do trabalho elétrico usamos a lei de Joule do efeito Joule causado pela passagem de uma corrente elétrica I através de uma resistência R submetida a uma diferença de potencial V pelo intervalo de tempo t : $w = V I t = I^2 R t = V^2 t / R$. Usando esses valores na eq. 10.39 obtemos que a variação da energia nessa mudança de estado através desse novo Caminho G adiabático é 168,105 atm L que corresponde a 17.033,2 J, exatamente igual a aquela encontrada nos Caminhos A a F anteriormente discutidos.

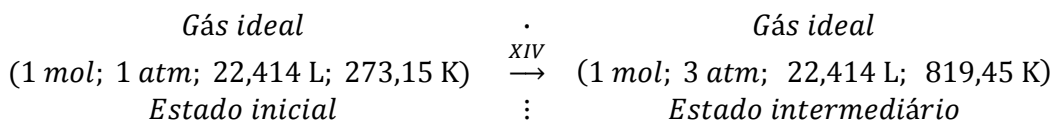
Dessa forma fica demonstrado que o trabalho em uma mudança de estado adiabática é igual à variação da energia termodinâmica do sistema nessa mudança de estado. Note, no entanto, que para se obter essa confirmação com precisão de décimos de joule através de medições experimentais, todas as medições de pressão de oposição e, portanto, de massa, diâmetro do êmbolo e aceleração da gravidade no local do experimento, de tensão elétrica, de corrente elétrica e de tempo devem ser feitas com altas precisões, conforme mostrado pelos números de algarismos significativos dos cálculos acima. Tal nível de precisão de medição é altamente onerosa, somente disponível em laboratórios de alta qualidade metrológica.

3.5 A variação da energia interna U como equivalente ao calor de uma mudança de estado isovolumétrica (sem envolvimento de trabalho)

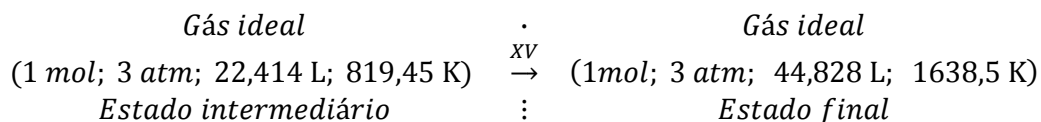
Consideremos agora um oitavo caminho diferente, Caminho H, para a mudança de estado representada na Figura 10.2 e no Esquema 10.1, constituído também de duas etapas, sendo a primeira etapa um aquecimento isovolumétrico até o sistema atingir a pressão de 3 atm, seguida da segunda etapa, uma expansão isobárica e adiabática. Notar que a primeira etapa deverá ser diatérmica e o sistema absorverá calor sem alterar seu volume. Terminada a primeira etapa,

envolvemos o sistema com um “isolante perfeito” e, usando o mesmo sistema elétrico com fonte de tensão elétrica e corrente elétrica constantes e uma resistência, usado no Caminho G, faríamos o aquecimento e expansão adiabática da segunda etapa. Esse Caminho H é mostrado na Figura 10.4 e Esquema 10.9.

Primeira etapa do Caminho H, seta XIV na Figura 10.4, aquecimento isovolumétrico:



Segunda etapa do Caminho H, seta XV na Figura 10.4, aquecimento e expansão adiabáticos:



Esquema 10.9: A mudança de estado do Esquema 10.1 e Figura 1.2(b) realizada pelo Caminho H constituído de uma primeira etapa diatérmica e uma segunda etapa adiabática.

Note que o diagrama pV para esse Caminho H na Figura 10.4(b) é igual a aquele para o Caminho C na Figura 10.2, mas esses não são os mesmos caminhos, pois no Caminho C as duas etapas são diatérmicas, trocando calor com as vizinhanças imediatas nas duas etapas. Aqui, no Caminho H, somente a primeira etapa é diatérmica e troca calor com as vizinhanças, enquanto a segunda etapa é adiabática e não troca calor com as vizinhanças, logo $q_{\text{XV}} = 0$. Observe que nos dois primeiros quadros na Figura 10.4(a) representamos as paredes diatérmicas do cilindro por linhas menos espessas e cinzas, enquanto nas paredes adiabáticas do cilindro, após seu revestimento com o isolante térmico, foram representadas por linhas mais espessas e pretas.

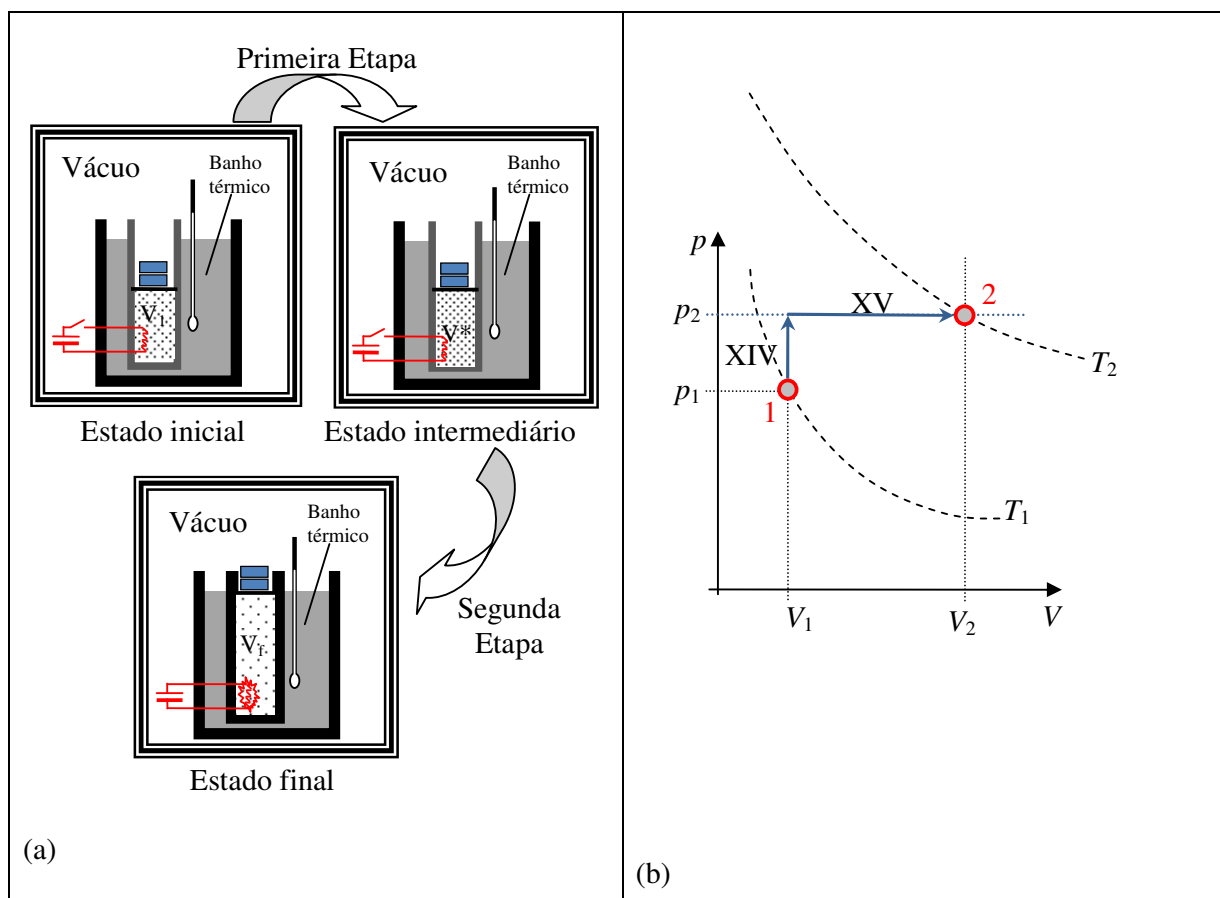


Figura 10.4: A mudança de estado termodinâmica entre o estado inicial 1 e o estado final 2 bem definidos.

- (c) Montagem experimental em diferentes momentos da mudança de estado em questão.
- (d) (b) Diagrama pV para Caminho H, um dos diferentes caminhos possíveis para a mudança de estado em questão. As linhas tracejadas representam as isotermas nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente. Cada uma das setas de XII e XIII representa uma etapa adiabática do Caminho G, representado nessa figura e também pelo Esquema 10.9. A temperatura lida no termômetro no banho térmico diminui na primeira etapa, mas não se altera em nenhum momento durante a segunda etapa da transformação, pois nenhum calor é liberado ou absorvido pelo banho, uma vez que as paredes do cilindro e do êmbolo são adiabáticas nessa segunda etapa. Representamos as paredes do cilindro revestidas de “isolante perfeito” por linhas espessas e pretas e as paredes diatérmicas por linhas cinzas mais finas.

Os valores do calor q_{XIV} e do trabalho w_{XIV} da primeira etapa seta XIV na Figura 10.4(b) e no Esquema 10.9, desse Caminho H são calculados exatamente da mesma maneira que na eq. 10.1 e na eq. 10.4 para a primeira etapa do Caminho C

$$w_{XIV} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{op} dV = 0 \quad [10.41]$$

$$\begin{aligned} q_{XIV} = q_V &= \int_{T_i}^{T_{XIVf}} n c_{V,m} dT = n c_{V,m} \Delta T = \\ &= 1 \text{ mol} \times 1,5 \times 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (819,45 - 273,15) \text{ K} = 6.813,3 \text{ J} \end{aligned} \quad [10.42]$$

Observe que o índice “V” em q_V não é o número cinco em algarismos romanos, ela representa a restrição experimental de volume constante durante a mudança de estado. Somando o calor e o trabalho envolvidos nessa primeira etapa, obtemos a variação da energia ΔU_{XIV} que ocorre na mudança de estado que ocorre nessa etapa, que ainda não é a mudança de estado total que desejamos provocar no sistema. Assim temos:

$$\Delta U_{XIV} = q_{XIV} + w_{XIV} = 6.813,3 \text{ J} + 0 \text{ J} = 6.813,3 \text{ J} \equiv 67,242 \text{ atm L} \quad [10.43]$$

Dessa forma verificamos que para uma mudança de estado isovolumétrica a variação da energia do sistema é numericamente igual ao calor a volume constante q_V trocado na mudança de estado isovolumétrica. Isso é verdade para qualquer mudança de estado isovolumétrica, assim podemos escrever:

$$\Delta U \equiv q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = \int_{T_i}^{T_f} n c_{V,m} dT = \int_{T_i}^{T_f} m c_V dT \quad [10.44]$$

Ou na sua forma diferencial:

$$dU \equiv dq_V = C_V dT = n c_{V,m} dT = m c_V dT \quad [10.45]$$

Como discutido anteriormente no caso da eq. 10.38 e da eq. 10.39, aqui também no caso da eq. 10.44 e da eq. 10.45 o primeiro sinal de igualdade em cada uma delas significa uma igualdade apenas numérica, ou seja, que o valor do calor isovolumétrico é igual ao valor da variação da energia do sistema. Isso não significa que a grandeza física energia é igual à grandeza física calor envolvido em uma mudança de estado isovolumétrico. O fato de duas grandezas terem o mesmo valor não as torna a mesma grandeza. Portanto essas igualdades significam equivalência, no sentido de que 1 J de calor isovolumétrico equivale a 1 J de variação de energia do sistema. A variação da energia em uma mudança de estado isovolumétrica é equivalente ao calor trocado com as

vizinhanças durante essa mudança de estado. Essas equações nos permitem fazer outra definição operacional da variação da energia em uma mudança de estado da seguinte forma:

A **variação da energia** em uma dada mudança de estado isovolumétrica é equivalente (numericamente igual) ao calor trocado em um caminho isovolumétrico entre o estado inicial e o estado final dessa mudança de estado. Ou de uma forma mais simplificada: A **variação da energia** em uma dada mudança de estado isovolumétrica é equivalente (numericamente igual) ao calor trocado durante essa mudança de estado.

Chamemos a atenção para um detalhe da definição acima que aparenta uma redundância. Na primeira frase dessa definição aparecem os termos: “mudança de estado isovolumétrica” e “caminho isovolumétrico”, numa leitura desatenta nos parece desnecessário o segundo termo uma vez que o primeiro já tenha sido dito. A necessidade do segundo termo decorre do fato de que uma mudança de estado isovolumétrica não é necessariamente de caminho isovolumétrico. Para que uma mudança de estado seja isovolumétrica basta que o volume inicial seja igual ao volume final, isso significa que em um diagrama pV , no qual o volume está no eixo das abscissa (eixo x), o ponto representando o estado inicial (p_i, V_i) está verticalmente debaixo do ponto representando o estado final (p_f, V_f) . Se a mudança de estado é de caminho isovolumétrico, então todos os estados intermediários entre o estado inicial e final têm os mesmos volumes intermediários V_j , e iguais aos volumes inicial e final. Assim temos: $V_i = V_j = V_f$. Dessa forma uma representação geométrica desse caminho seria uma seta vertical apontado de p_i para p_f . Exemplos de diferentes transformações isovolumétricas de caminhos isovolumétricos são representados, cada uma delas, pela seta XIV na Figura 10.4(b), as setas III e IV na Figura 10.2(a) e as setas VII e IX na Figura 10.2(b). Qualquer outra linha diferente de uma reta vertical unindo dois estados isovolumétricos é um caminho não isovolumétrico de uma mudança de estado isovolumétrica. Esse tipo de consideração pode também ser feita para as mudanças de estado isobáricas, cujos caminhos isobáricos em um diagrama pV seriam setas horizontais, e para transformações isotérmicas, cujos caminhos isotérmicos em um diagrama pV seriam setas curvas sobre as isotermas do sistema, que para o caso particular dos gases ideais são hipérbolos.

Continuemos agora analisando o calor e o trabalho envolvidos na segunda etapa, seta XV na Figura 10.4(b) e no Esquema 10.9, do Caminho H. O calor dessa segunda etapa, já falamos acima é nulo, $q_{XV} = 0$. Já o trabalho adiabático envolvido nessa segunda etapa é o trabalho elétrico feito

pela fonte de tensão através da corrente elétrica que passa pela resistência no interior do cilindro para levar o sistema ao seu estado **2** final aquecendo-o e expandindo-o a partir de seu sua temperatura $T^* = T_{XIVf} = T_{XVi} = 819,45 \text{ K}$ e volume $V^* = V_{XIVf} = V_{XVi} = 22,414 \text{ L}$ no estado intermediário até o estado final. Usando uma bateria de $12,000.0 \text{ V}$ e uma corrente elétrica de $500,000 \text{ mA}$, gastaríamos $1.703,32 \text{ s}$ para levar o sistema até sua temperatura e volume finais, resultando no seguinte valores de trabalho que também é a variação da energia da segunda etapa :

$$\Delta U_{XV} = w_{XV,\text{elet adiab}} = \phi \times I \times t = 12,000.0 \text{ V} \times 0,500.000 \text{ A} \times 1.703,32 \text{ s} = 10.219,9 \text{ J} \equiv 100,836 \text{ atm L}$$

A variação da energia do sistema para a mudança de estado global que estamos considerando através do Caminho H será a soma das variações de energia das duas etapas desse caminho, resultando no valor:

$$\Delta U = \Delta U_{XIV} + \Delta U_{XV} = 10.219,9 \text{ J} + 6.813,3 \text{ J} = 17.033,2 \text{ J}$$

Sem surpresas, pela oitava vez, obtemos o mesmo valor para a variação da energia da mudança de estado. Nesse ponto devemos estar convencidos de que a variação da energia para uma dada mudança de estado não depende do caminho que escolhermos para realizá-la, assim todos os caminhos para se realizar uma mesma mudança de estado resultam na mesma variação da energia do sistema. Isto mostra que a energia é uma propriedade de estado termodinâmica ou uma função de estado termodinâmica. Dessa forma para a mudança de estado representada pelas Figuras 10.2, 10.3 e 10.4 e nos Esquemas 10.1-10.9 vale as seguintes igualdades:

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B + \Delta U_C + \Delta U_D + \Delta U_E + \Delta U_F + \Delta U_G + \Delta U_H = 17.033,2 \text{ J}$$

Consideremos agora que um sistema saia de seu estado inicial **1** e através de uma mudança de estado feita por qualquer caminho alcance um estado final **2** diferente do inicial. A variação da energia do sistema independe do caminho como mostrado anteriormente e será a diferença entre a energia no estado final U_2 menos a energia no estado inicial U_1 : $\Delta U_{21} = U_2 - U_1$. Considere agora que o sistema no estado **2** retorne ao estado **1** por um outro caminho qualquer, para essa mudança de estado de retorno a variação de energia será $\Delta U_{12} = U_1 - U_2$. A mudança de estado total de ida e de retorno, que costumamos chamar de mudança de estado direta e mudança de estado inversa ou reversa constitui um ciclo e sua variação de energia ΔU_{ci} de acordo com o primeiro princípio será nula, assim a soma das variações de energia da mudança de estado direta e da reversa

deve ser zero : $\Delta U_{ci} = \Delta U_{21} + \Delta U_{12} = 0$. Como conseqüência a variação da energia da mudança de estado inversa ΔU_{12} tem sinal oposto da variação da energia da mudança de estado direta ΔU_{21} :

$$\Delta U_{ci} = \Delta U_{12} + \Delta U_{21} = 0 \Rightarrow \Delta U_{21} = -\Delta U_{12} \quad [10.46]$$

Uma das conseqüências mais bela da eq. 10.35 e da eq. 10.36 resulta de suas aplicações em um sistema isolado. Definimos um **sistema isolado** como aquele sistema que não troca matéria, nem calor nem trabalho, em nenhuma de suas formas, com suas vizinhanças, e portanto não troca energia. Um sistema isolado é necessariamente um sistema fechado e adiabático, porém um sistema fechado não é necessariamente isolado. Dessa definição concluímos que a variação da energia de um sistema isolado é nula e a energia de tal sistema é constante. Se consideramos o universo, sistema e vizinhanças (seção 2.1 da aula 2), como tudo aquilo que existe, ou ainda, toda a parte do espaço onde podemos encontrar matéria ou energia, então o universo não pode trocar matéria nem energia com ninguém, e é portanto um exemplo típico de sistema isolado. Essas considerações nos levam ao aforismo:

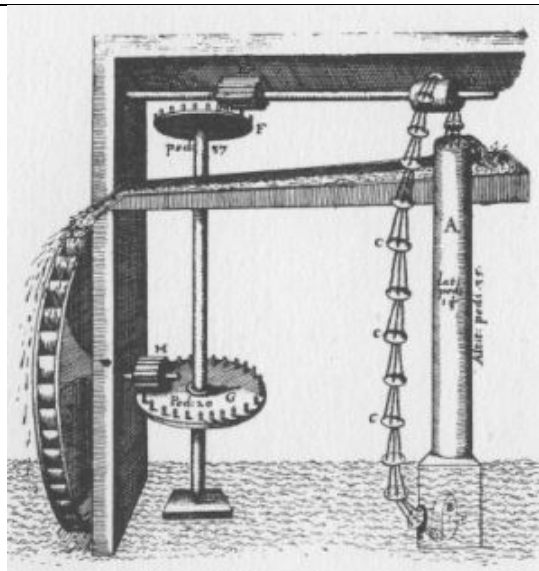
A energia do universo é constante.

Esta é a forma mais famosa de enunciar o primeiro princípio da termodinâmica, aprendida por todos nas aulas de física do ensino médio. Fisicamente, desse enunciado, aprendemos que nenhuma mudança de estado pode criar mais energia ou extinguir alguma energia do universo.

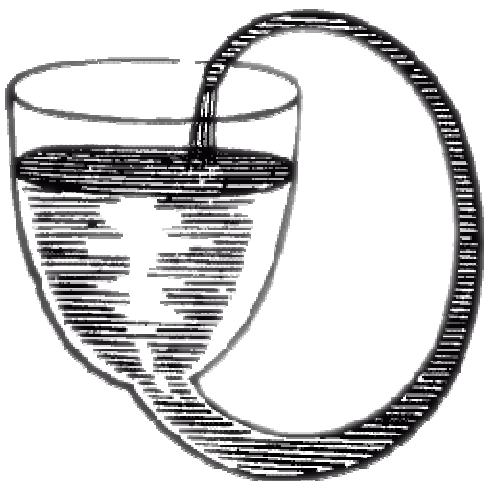
Em termodinâmica costumamos chamar de máquina um sistema que converte alguma forma de energia em trabalho. Uma máquina que criasse energia não precisaria de nenhuma fonte de energia para funcionar e portanto poderia funcionar por si só eternamente. Essa máquina, chamada de *moto contínuo de primeira espécie*, não existe e de acordo com o primeiro princípio jamais será inventada, embora muito freqüentemente haja alguém que reivindica tal invenção, Figura 10.5.



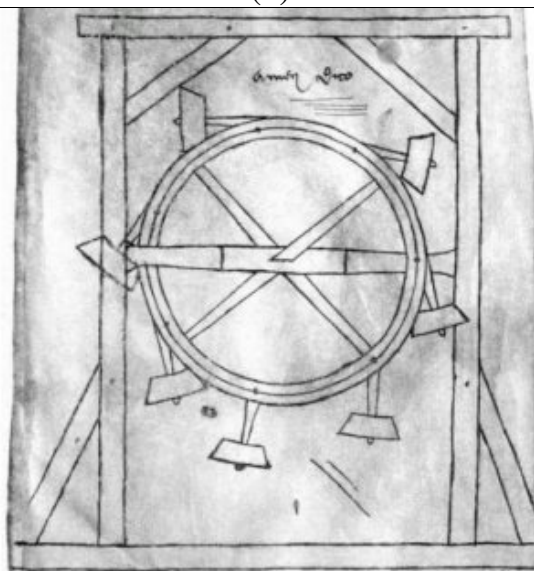
(a)



(b)



(c)



(d)

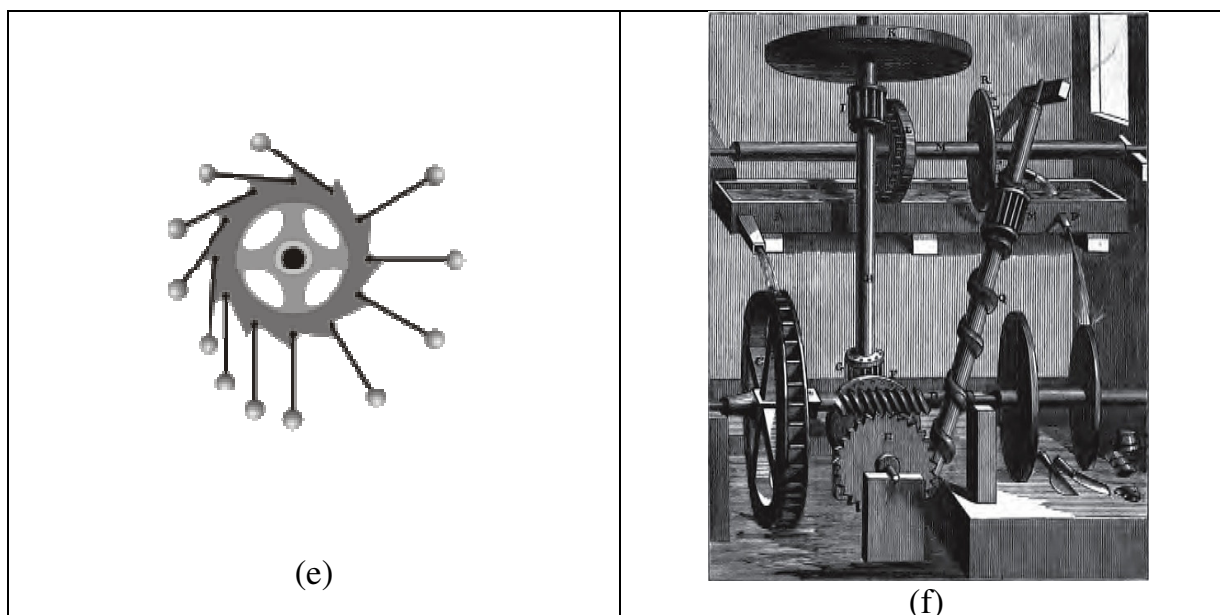


Figura 10.5: Projetos e tentativas mal sucedidas de se inventar um *moto contínuo de primeira espécie*.

- (a) Uma das tentativas mais recentes feita em 2006 pela empresa irlandesa Steorn, com novos lançamentos em 2009 o Steorn Orbo, baseia-se na interação de campos magnéticos [<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115060821> consultado em 13/01/10, <http://www.steorn.com/> consultado em 13/01/10].
- (b) Um dos mais rudimentares projeto de um moto perpétuo de primeira espécie. [<http://alvaroaugusto.blogspot.com/search?q=moto> consultado em 13/01/10]
- (c) Paradoxo hidrostático de Boyle [consultado em 13/01/10
<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Boyle%27sSelfFlowingFlask.png>]
- (d) O moto contínuo de Villard de Honnecurt (construtor francês [http://en.wikipedia.org/wiki/Villard_de_Honnecourt consultado em 13/01/10]) proposto aproximadamente em 1230 e baseado na ação da gravidade, chamado de roda desbalanceada [http://en.wikipedia.org/wiki/Perpetual_motion_machine, em 13/01/10].
- (e) Moto contínuo da roda desbalanceada (overbalanced Wheel). Acreditava-se que por causa da maior alavanca do lado direito a roda giraria no sentido horário. Isso não ocorre porque o maior número de pesos do lado esquerdo contrabalança o torque [http://en.wikipedia.org/wiki/Perpetual_motion_machine consultado em 13/01/10]
- (f) Parafuso de água de Robert Fludd 1618, figura entalhada em madeira de 1660. Acredita-se que esta foi uma das primeiras tentativas de descrever esse tipo de máquina com roda d'água [http://en.wikipedia.org/wiki/Perpetual_motion_machine consultado em 13/01/10]

4. O equivalente mecânico do calor

Até o presente momento, calor e trabalho foram considerados como quantidades termodinâmicas independentes e complementares. Pela expressão matemática do primeiro princípio da termodinâmica, eq. 10.35 ou, equivalentemente, eq. 10.36, sabemos que ambas as quantidades correspondem a formas diferentes que energia pode assumir em um processo termodinâmico. Vamos investigar, nesta seção, uma relação quantitativa entre estas duas formas de energia.

Induzido pelos experimentos de Benjamin Thomson (Conde Rumford) em 1789, de Davy em 1799 e pelas considerações experimentais e conceituais feitas por Meyer em 1842 de que o calor era uma forma de energia [PILLA 2006], Joule realizou um experimento no qual o trabalho mecânico da queda de certa massa m , provocava a agitação de uma certa massa de água contida em uma caixa isolada termicamente, através do movimento rotatório de um pá causado pela queda da massa m , conforme mostrado nas Figuras 10.6a-c. Joule verificou que a temperatura da água aumentava à medida que a massa m caía, e que esse aumento da temperatura ΔT era proporcional ao desnível h da queda da massa. Quanto maior a altura da queda da massa maior o aumento da temperatura da massa fixa de água.

$$\frac{\Delta T}{h} = k' \quad [10.47]$$

Onde k' é a constante de proporcionalidade. Cada metro de queda de uma massa de 1 kg causava um aumento de $2,3438 \times 10^{-3}$ K na temperatura de 1 kg de água. Como as paredes da caixa que continha a água eram adiabáticas, nenhum calor poderia ter causado o aumento da temperatura da água. Joule conclui que o trabalho destruído para agitar o sistema e realizado pela queda da massa m na vizinhança era responsável por esse aumento de temperatura.

Após cada experimento de aquecimento da água pela agitação mecânica causada pela queda do peso, Joule colocava a água aquecida em contato diatérmico com um corpo frio, no interior da caixa adiabática do experimento, *i.e.*, um calorímetro adiabático, até que a água aquecida retornasse à sua temperatura inicial antes de seu aquecimento pela agitação mecânica. Isso podia ser feito, por exemplo, inserindo na caixa adiabática com a água quente um certo volume de água fria ou uma certa massa de um bloco de metal frio, suficiente para que a água quente retornasse à sua temperatura inicial, antes da queda do peso. Dessa forma ele verificou que o calor, em unidades de calorias, liberado pela água quente para o corpo frio era proporcional ao trabalho, em unidades de joules, realizado pela queda peso para esquentar a água. Dessa forma Joule demonstrou que o

trabalho mecânico pode causar uma variação de temperatura da mesma forma que o calor o faz, estabelecendo a equivalência entre trabalho e calor no que desrespeita seus possíveis efeitos sobre o sistema. Assim podemos dizer: Calor e trabalho são grandezas equivalentes, mas não são as mesmas grandezas, *i.e.*, não são grandezas iguais entre si:

$$\frac{q}{w} = k \quad [10.48]$$

Acima k é uma constante de proporcionalidade entre o calor e o trabalho é o chamado **equivalente mecânico do calor**. Nos vários valores obtidos por Joule nos anos que se seguiram a 1842 encontramos $838 \text{ ft lbf lb}^{-1} \text{ }^\circ\text{F}^{-1} \equiv 4,509 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (1842), $819 \text{ ft lbf lb}^{-1} \text{ }^\circ\text{F}^{-1} \equiv 4,41 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (1845) e $772,692 \text{ ft lbf lb}^{-1} \text{ }^\circ\text{F}^{-1} \equiv 4,16 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (1850), esse último bem próximo do atual valor 4,184 J/cal.

Joule demonstrou através de seus experimentos, como explorado no Exercício 10.6, que cada caloria de calor trocado por um sistema na ausência de trabalho, causa no sistema os mesmos efeitos que a transferência de 4,184 J de trabalho adiabático, *i.e.*, trabalho na ausência de transferência de calor. Dessa forma 1 cal de calor corresponde, ou equivale, exatamente a 4,184 J de trabalho:

$$1 \text{ cal} \equiv 4,184 \text{ J} \quad (\text{valor exato})$$

Esse valor assim como seu inverso são os fatores de conversão entre as unidades de energia caloria e joule conforme mostrado na Tabela A10.1 do Apêndice A, desta aula. Joule anunciou seus resultados na cidade de Cork em 1843 na seção de química da Sociedade Britânica para o Progresso da Ciência. Sua estimativa para o equivalente mecânico do calor era de que seriam necessários 838 ft lbf de trabalho para elevar de 1°F a temperatura de 1 lb de água. [http://en.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule visitada em 17/01/2010].

Podemos considerar o aquecimento pela agitação mecânica da água pela queda do peso seguida pelo seu resfriamento pelo contato diatérmico com uma vizinhança mais fria como um ciclo de duas etapas. A primeira etapa desse ciclo é o aquecimento adiabático feito pela agitação térmica e a segunda etapa o resfriamento diatérmico causado pelo contato com o corpo frio. Joule também verificou que a constante de proporcionalidade entre o calor e o trabalho, eq. 10.48, era a mesma para todo e qualquer desses ciclos. Isso constitui implicitamente o primeiro anúncio da primeira lei da termodinâmica:

O trabalho total é o mesmo para todo processo adiabático unindo dois estados de equilíbrio termodinâmico com a mesma energia cinética e potencial. [SEARS 1975]

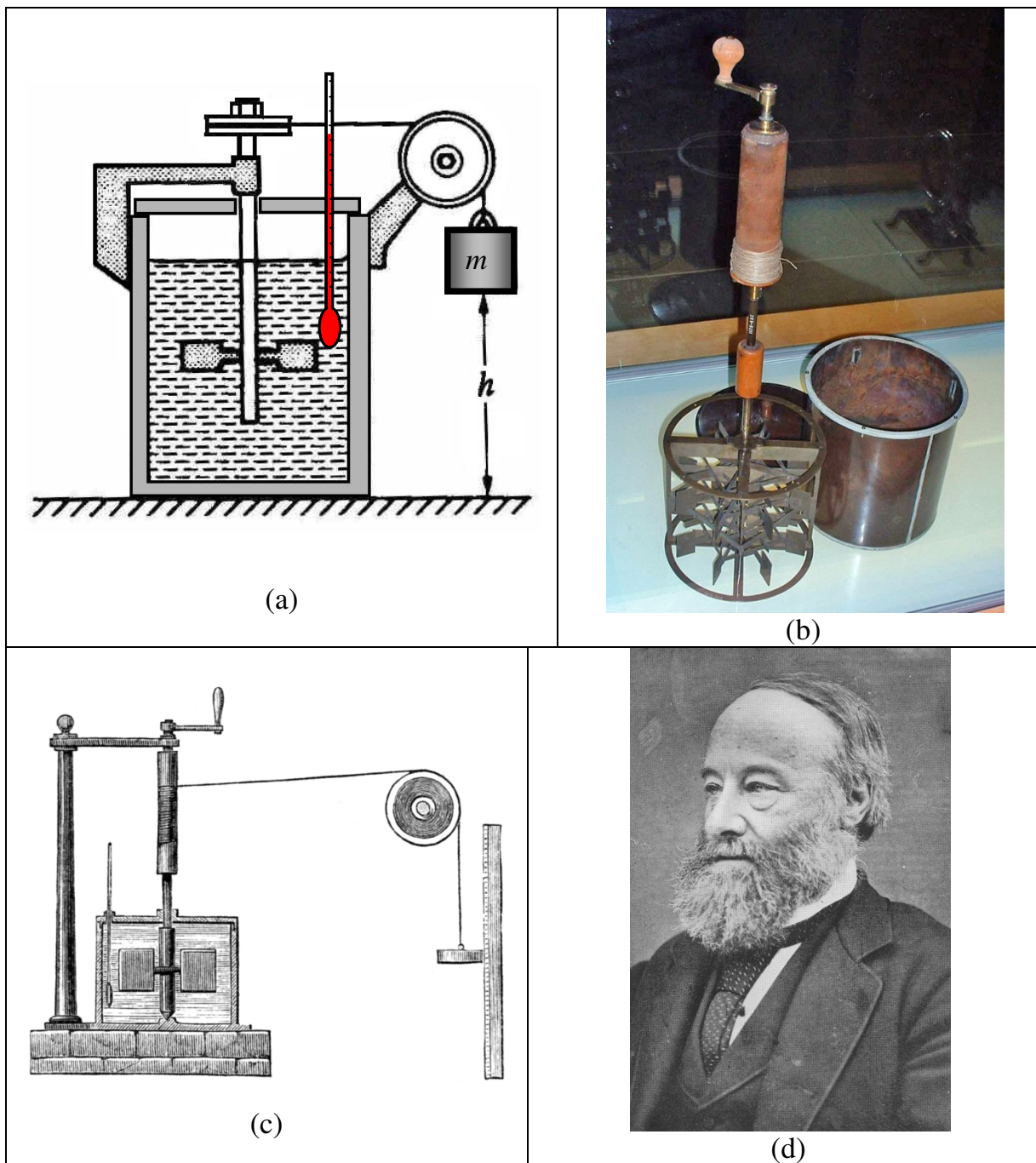


Figura 10.6: (a) Esquema do aparato experimental da experiência de Joule para o equivalente mecânico do calor. Adaptado da ref. [CASTELLAN 1986]

(b) Fotografia do equipamento de Joule de 1845 para o experimento do equivalente mecânico.

Observar a linha enrolada no carretel na qual o peso era pendurado. A manivela era usada para subir o peso e funcionava como o sarilho em uma cisterna d'água. Com esse aparelho ele obteve o equivalente mecânico do calor como 819 ft·lbf/Btu (4,41 J/cal). Posteriormente em 1850 ele obteve seu mais exato e preciso valor de 772,692 ft·lbf/Btu (4,159 J/cal) [http://pt.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule visitado em 17/01/2010].

(c) Desenho do aparelho mostrado em (b). Imagem obtida no sítio http://pt.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule visitado em 17/01/2010

(d) James Prescott Joule físico britânico nasceu em Salford, nos arredores de Manchester, em 24 de dezembro de 1818, faleceu aos 70 anos em Sale, Trafford, também nos arredores de Manchester, em 11 de outubro de 1889. Joule trabalhou com Lord Kelvin no estabelecimento da escala absoluta de temperatura, estudou os efeitos da corrente elétrica sobre uma resistência elétrica, o chamado efeito Joule. Imagem obtida no sítio http://pt.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule visitado em 17/01/2010.

As experiências de Runford, Joule e as considerações de Meyer levaram ao abandono da teoria do calórico que considerava o **calórico** como um fluido indestrutível, imponderável (não passível de pesagem) e capaz de penetrar qualquer corpo (ver discussão na seção 5 da Aula 8). Ao mesmo tempo esses experimentos reforçam os efeitos experimentais, contidos nas definições de calor e trabalho, que devem ser observados nas vizinhanças quando da troca dessas quantidades (grandezas). No experimento de Joule nenhum calor escoava entre o sistema, a massa de água, e suas vizinhanças. Isso é verificado pelo fato da temperatura da vizinhança não ser alterada. Por outro lado uma dada massa m nas vizinhanças tem sua altura relativamente ao nível do solo alterada, caracterizando o escoamento de trabalho entre sistema e vizinhança, no presente caso no sentido das vizinhanças para o sistema, e trabalho é destruído pelo sistema ou produzido pelas vizinhanças. Embora no experimento de Joule o sistema não tenha trocado calor com as vizinhanças, sua temperatura aumenta, reforçando nossa discussão prévia (ver seções 3 e 4 da Aula 8) quanto à verificação experimental da transferência (escoamento) de calor e de trabalho nas vizinhanças, e de que a absorção ou liberação de calor não é a única forma e variar a temperatura de um sistema (corpo).

Tendo em vista que demonstramos que a variação de energia é equivalente ao trabalho envolvido em uma mudança de estado adiabática, de acordo com a sub-seção 3.4 acima), e é também equivalente ao calor envolvido em uma mudança de estado sem envolvimento de trabalho, ver sub-seção 3.5 da seção anterior, então podemos concluir que calor, trabalho e energia são

grandezas equivalentes entre si. Às vezes brincamos dizendo que uma mudança de estado que não envolve trabalho é uma mudança de estado à-toa.

Exercício 10.6:

Considere o experimento do equivalente mecânico de Joule representado nas Figuras 10.6a-c. **FAÇA** o que se pede.

- (a) No texto dessa seção lê-se: “Dessa forma ele demonstrou que o trabalho mecânico pode causar uma variação de temperatura da mesma forma que o calor o faz, estabelecendo a equivalência entre trabalho e calor no que desrespeita seus possíveis efeitos sobre o sistema”. **DISCUTA** conceitualmente e através de exemplos experimentais a importância das palavras “pode” e “possíveis” sublinhadas nessas frases.
- (b) Se o experimento do equivalente mecânico de Joule for repetido diversas vezes com a mesma massa de água e o mesmo peso, variando a altura de queda do peso, **INDIQUE** qual será a forma do gráfico de variação da temperatura versus a altura de queda. **JUSTIFIQUE** sua resposta.
- (c) **INDIQUE** o que aconteceria com a temperatura de um sistema adiabático que em um experimento semelhante ao experimento do equivalente mecânico de Joule produzisse trabalho elevando o nível de altura de uma massa nas vizinhanças. **JUSTIFIQUE** sua resposta.
- (d) Considerando a equivalência dos efeitos do calor e do trabalho nesse experimento, **DEDUZA** a expressão matemática da equação que permite calcular a razão $\Delta T/h$ em relação com a massa de água $m_{\text{água}}$, a massa do peso m e demais constantes físicas pertinentes. **INDIQUE** a equação da constante de proporcionalidade k' que aparece na eq. 10.47. **CALCULE** o valor dessa constante de proporcionalidade, considerando a capacidade térmica específica a pressão constante da água como $c_p = 1 \text{ cal/g} \equiv 4,184 \text{ J/g}$. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: $2,3438 \times 10^{-3} \text{ K m}^{-1}$.)

- (e) Se o experimento do equivalente mecânico de Joule for realizado usando uma massa de água $m_{\text{água}}$ de 0,5 kg e um peso de massa m de 15 kg pendurado nas polias, **CALCULE** qual deverá ser a variação da altura h do peso para a temperatura da água aumentar de 1°C . O resultado desse item mostra que porque Joule fez seus experimentos da janela do prédio de seu Laboratório na Inglaterra. Dado: $g = 9,806.65 \text{ m/s}^2$. (Resposta: 14,22 m)

Exercício 10.7:

Considere um experimento do equivalente mecânico de Joule representado na Figura 3.1a-c no qual 0,5 kg de água é aquecida a partir de sua temperatura inicial $T_i = 25,000^{\circ}\text{C}$ para a temperatura final $T_f = 26,399^{\circ}\text{C}$ pela queda de um peso metálico de 15,0 kg por uma altura de 19,90 m. **FAÇA** o que se pede.

- (a) **Calcule** o trabalho realizado sobre a água pela queda da massa. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: 2.927,3 J)
- (b) **REFAÇA** o cálculo do trabalho feito no item (a) considerando que se tenha errado a medição da altura da queda do peso de um centésimo de metro para menos, e se tenha errado na pesagem da massa do peso metálico um decigrama para menos. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: 2.925,6 J)
- (c) **REFAÇA** o cálculo do trabalho feito no item (a) considerando que se tenha errado a medição da altura da queda do peso de um centésimo de metro para mais, e se tenha errado na pesagem da massa do peso metálico um grama para mais. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: 2.929,0 J)
- (d) **Calcule** a diferença entre os valores calculados em (b) e (a), calcule também a diferença entre os valores calculados em (c) e (a). Esses valores são uma estimativa para menos e para mais da maior incerteza no trabalho, com base na incerteza de centésimo de metro assumida para a medição de desnível de altura e com base na incerteza de décimo de grama para a medida de massa do peso metálico. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: $-1,7 \text{ J}$ e $1,7 \text{ J}$. Existe uma pequeníssima diferença, da ordem de $0,0001 \text{ J}$, entre os dois valores aqui calculados que é real, mas não visível se os cálculos são arredondados para um dígito decimal, não se tratando apenas de efeito de um artifício

- matemático devido a arredondamento nos cálculos. Essa pequeníssima diferença é devida a não linearidade do modelo matemático para o cálculo do trabalho que inclui a multiplicação de duas grandezas medidas.)
- (e) **Calcule** o calor liberado por essa água aquecida a $26,399^{\circ}\text{C}$ para seu resfriamento de volta a $25,000^{\circ}\text{C}$, para o que foi necessário misturá-la à massa de $109,331\text{ g}$ de água fria a $20,000^{\circ}\text{C}$ no interior de um recipiente adiabático. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: $-2.927,2\text{ J}$)
- (f) **REFAÇA** o cálculo do calor feito no item (c) considerando que se tenha errado na medição da temperatura da água quente de um centésimo de grau Celsius para menos, errado na medição da temperatura da água fria de um centésimo de grau Celsius para mais e, se tenha errado na pesagem da massa da água fria de um miligrama para menos. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: $-2.918,0\text{ J}$)
- (g) **REFAÇA** o cálculo do calor feito no item (c) considerando que se tenha errado na medição da temperatura da água quente de um centésimo de grau Celsius para mais, errado na medição da temperatura da água fria de um centésimo de grau Celsius para menos e, se tenha errado na pesagem da massa da água fria de um miligrama para mais. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: $-2.936,3\text{ J}$)
- (h) **Calcule** a diferença entre os valores calculados em (f) e (e), calcule também a diferença entre os valores calculados em (g) e (e). Esses valores são uma estimativa para menos e para mais da maior incerteza no calor, com base na incerteza de centésimo de grau assumida para a medição de temperatura e com base na incerteza de milésimo de grama para a medida de massa de água. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: $-9,2\text{ J}$ e $9,1\text{ J}$. A pequena diferença, da ordem de $0,1\text{ J}$, entre os dois valores aqui calculados é real, não se tratando apenas de efeito de um artifício matemático devido a arredondamento nos cálculos. Essa diferença é devida a não linearidade do modelo matemático para o cálculo do calor, que inclui a multiplicação de duas grandezas medidas.)
- (i) Considerando as incertezas experimentais das medições trabalho e calor desse experimento estimadas nos itens (d) e (h), **REDIJA** uma conclusão que pode ser tirada quanto à

igualdade ou desigualdade dos módulos do trabalho e do calor calculados nos itens (a) e (e). Os itens (b), (c), (d), (f), (g) e (h) foram elaborados para induzir uma reflexão sobre o significado metrológico da igualdade dos resultados de duas medições. Esse tipo de reflexão é muito importante para se compreender como podemos estabelecer princípios ou teorias baseando-se em resultados experimentais que sempre apresentam alguma incerteza de medição. Na época de Joule, dificilmente ele teria acesso a instrumentos de medição de temperatura, massa e altura com incertezas menores que as assumidas nos itens (b), (c), (f) e (g). Isso significa que as suas incertezas nas medições de trabalho e calor eram provavelmente maiores que aquelas calculadas nos itens (d) e (h), o que não o impediu de chegar à conclusão correta relativamente à equivalência do calor e do trabalho mecânico. Isso mostra o quão importante é uma análise, mesmo que grosseira, da incerteza das medições para se chegar a uma boa e confiável interpretação dos resultados experimentais.

- (j) **DISCUTA**, a exemplo da seção 5 da aula 8, sobre o significado da palavra “aquecida”, usada no caput desse exercício, para o aquecimento da água por agitação mecânica realizado pela queda do peso.

Exercício 10.8:

Considere um experimento do equivalente mecânico de Joule representado na Figura 10.6a-c no qual 1,000 kg de água é aquecida a partir de sua temperatura inicial $T_i = 25,000^\circ\text{C}$ pela queda de um peso de 20 kg por uma altura de 10,70 m. **FAÇA** o que se pede.

- (a) **CALCULE** a temperatura final T_f da água após a sua agitação pela queda do peso. **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: $25,502^\circ\text{C}$)
- (b) **CALCULE** qual a massa de água a 20°C deverá ser misturada com essa água quente na temperatura T_f calculada no item (a) para que a temperatura final da mistura das duas águas seja novamente 25°C . **DEIXE** seus cálculos indicados de modo a explicitar seu raciocínio. (Resposta: 91,164 g de água a 20°C .)

5. Considerações finais

Nesta aula apresentamos algumas evidências que demonstram que calor e trabalho são quantidades físicas cujos valores dependem do caminho seguido por uma transformação termodinâmica. Para um sistema formado por 1 mol de gás ideal e para os estados inicial (p_i, V_i, T_i) e final (p_f, V_f, T_f) fixos, várias combinações “j” de caminhos termodinâmicos do tipo isobáricos, isovolumétricos, isotérmicos, adiabáticos ou genéricos foram considerados e os respectivos calor q_j e trabalho w_j foram calculados.

Para cada uma das transformações estudadas, foi verificado que sua soma $q_j + w_j$ do calor e trabalho envolvidos fornece o mesmo valor, independente do caminho seguido entre os seus estados inicial e final que têm em comum. Esta soma recebeu a interpretação de uma variação de energia interna ΔU , $\Delta U = q_j + w_j$, uma quantidade que pertence ao sistema termodinâmico e cuja variação independe do caminho da transformação que leva o sistema do seu estado inicial ao estado final. Esta relação corresponde ao primeiro princípio da termodinâmica. Fisicamente, este princípio estabelece que qualquer transformação natural só ocorre se a conservação de energia total é garantida durante todas as etapas (infinitesimais) do processo.

Associações entre a energia termodinâmica interna U com a energia mecânica total de um sistema foram feitas e interpretações procuradas para a identificação da variação da energia interna ΔU comum equivalente ao trabalho adiabático ou ao calor de uma transformação isovolumétrica.

Finalmente, pelas considerações do experimento de Joule, a equivalência entre calor e trabalho pode ser feito e o valor numérico exato para uma troca especificada de trabalho em calor foi estabelecido: 1 cal de calor equivale a exatos 4,184 J de trabalho trocados entre um sistema termodinâmica e suas vizinhanças.

Na próxima Aula estudaremos as conseqüências do primeiro princípio da termodinâmica na investigação de alguns processos termodinâmicos simples de interesse. Esses estudos irão facilitar nossa aproximação ao segundo princípio da termodinâmica, com a descoberta de uma nova grandeza termodinâmica de estado, a entropia. Embora o primeiro princípio da termodinâmica exija que as transformações naturais só ocorram com a conservação da energia total inicialmente fornecida a um sistema termodinâmico, a variação ΔU da energia interna não determina em que sentido essas transformações ocorrem espontaneamente. Este critério de espontaneidade das mudanças de estado será identificado com as propriedades da nova função entropia como viremos a aprender.

6. Bibliografia

[ANDERSON 1981] ANDERSON, Herbert L., AIP 50th “Anniversary Physics Vade Mecum”, Herbert L. Anderson Editor in Chief, American Institute of Physics, NY, 1981.

[ATKINS 2008] Peter W. ATKINS, Julio de PAULA, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8^aed., Rio de Janeiro.

[CODATA 2006] CODATA, The Committee on Data for Science and Technology, 5 rue Auguste Vacquerie, 75016 Paris, France. Sítio na internet: <http://www.codata.org/> Os dados de constantes físicas do CODATA encontram-se no sítio do NIST a seguir: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.

[CASTELLAN 1996] CASTELLAN, G., “Fundamentos de Físico-Química”, 1^a ed., Livros Técnicos e Científicos, 1986, 5^a reimpressão 1995.

[IUPAC GB 1993] International Union Of Pure And Applied Chemistry, “Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry”, the Green Book, Prepared for publication by: IAN MILLS, Reading, TOMISLAV CVITA, Zagreb, KLAUS HOMANN, Darmstadt NIKOLA KALLAY, Zagreb, KOZO KUCHITSU, Tokyo, Second Edition, Blackwell Science Ltd, 1993

[PILLA 2006] PILLA, Luiz, (2006). “Físico-Química I, Termodinâmica química e equilíbrio químico”, Segunda edição revisada e atualizada por José Schifino, série graduação, UFRGS Editora, Porto Alegre.

[SEARS 1975] SEARS, Francis W; SALINGER, Gerhard L, “Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics” Third Edition, Addison-Wesley Publishing company, Reading, 1975

[VIM JCGM 200:2008] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, JCGM 200:2008 “International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)”, “Vocabulaire international de métrologie — Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)”, Document produced by Working Group 2 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 2), 2008. Disponível em: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html> visitado em 25-01-2009.

7. Apêndices

Apêndice A:

Fatores de conversão entre unidades mais comuns de energia.

Tabela A10.1: Fatores de conversão entre unidades de energia. Valores não exatos foram arredondados para no máximo seis casas decimais.

Nome	Unidade	J	atm L	Cal	eV
Joule	1 J \equiv	1	$9,869.232.67 \times 10^{-3}$	0,239.005.736	$6,241.5 \times 10^{18} \ddagger$
atmosfera litro	1 atm L \equiv	$101,325 \ddagger \text{ex}$	1	24,217.256.2	$6,324.3 \times 10^{21}$
Caloria	1 Cal \equiv	$4,184 \ddagger \text{ex}$	$4,129.286.95 \times 10^{-2}$	1	$2,611.4 \times 10^{19}$
elétron-volt	1 eV \equiv	$1,602.176.5 \times 10^{-19} \ddagger$	$1,581.225.3 \times 10^{-21}$	$3,829 \times 10^{-20}$	1
Erg	1 erg \equiv	$1 \times 10^{-7} \text{ex}$	$9,869.232.67 \times 10^{-10}$	$2,390.057.36 \times 10^{-8}$	$6,241.5 \times 10^{11}$
unidade térmica britânica	1 Btu \equiv	$1.055,056^*$	10,406	252,2	$6,585.1 \times 10^{21}$
Pé libra-força	1 ft lbf \equiv	$1,355.817.9^*$	$1,338.1 \times 10^{-2}$	0,324	$8,462.3 \times 10^{18}$

Fontes: \ddagger http://physics.nist.gov/cuu/Document/factors_2006.pdf ver [Tabela 3.5](#), \ddagger [ATKINS 2008], * Calculadora HP. Ex valores exatos. Os valores sem as marcas \ddagger , \ddagger , * foram obtidos a partir de relações entre os valores marcados (ver Exemplo 10.1, seção 3.2) e devido aos arredondamentos dos valores marcados, podem ser menos precisos.

Tabela A10.1: (Continuação)

Nome	Unidade	erg	Btu	ft lbf
Joule	1 J \equiv	$1 \times 10^7 \text{ex}$	$9,478.171 \times 10^{-4} \text{ex}$	$0,737.562.15^*$
atmosfera litro	1 atm L \equiv	$101,325 \times 10^7 \text{ex} \ddagger$	$9,603.8 \times 10^{-2}$	74,733.485
Caloria	1 Cal \equiv	$4,184 \times 10^7 \text{ex}$	$3,965.667 \times 10^{-3}$	3,085.960.0
elétron-volt	1 eV \equiv	$1,602.176.5 \times 10^{-12} \ddagger$	$1,518.6 \times 10^{-22}$	$1,181.704.7 \times 10^{-19}$
Erg	1 erg \equiv	1	$9,478.171 \times 10^{-11}$	$7,375.621.5 \times 10^{-8}$
unidade térmica britânica	1 Btu \equiv	$1,055.05 \times 10^{10}$	1	778,169.4
Pé libra-força	1 ft lbf \equiv	$1,355.8 \times 10^7$	$1,285.067 \times 10^{-3}$	1

Fontes: \ddagger http://physics.nist.gov/cuu/Document/factors_2006.pdf ver [Tabela 3.5](#), \ddagger [ATKINS 2008], * Calculadora HP. Ex valores exatos. Os valores sem as marcas \ddagger , \ddagger , * foram obtidos a partir de relações entre os valores marcados (ver Exemplo 10.1, seção 3.2) e devido aos arredondamentos dos valores marcados, podem ser menos precisos.

Apêndice B:

Fatores de conversão entre unidades de energia Joule e seus equivalentes.

Tabela A10.2: Fatores de conversão entre a unidade de energia Joule e seus equivalentes em unidades de massa, kg, de comprimento de onda recíproco, m^{-1} , de frequência, Hz, de temperatura termodinâmica, K, de elétron-volts, eV, de unidade de massa atômica, uma ou u, e de hartree, E_h .

Fonte : http://physics.nist.gov/cuu/Document/factors_2006.pdf. e [CODATA 2006]

From: <http://physics.nist.gov/constants>

Energy Equivalents				
Relevant unit				
	J	kg	m^{-1}	Hz
1 J	(1 J) = 1 J	(1 J)/ c^2 = $1.112\,650\,056 \dots \times 10^{-17}$ kg	(1 J)/ hc = $5.034\,117\,47(25) \times 10^{24}$ m^{-1}	(1 J)/ h = $1.509\,190\,450(75) \times 10^{33}$ Hz
1 kg	(1 kg) c^2 = $8.987\,551\,787 \dots \times 10^{16}$ J	(1 kg) = 1 kg	(1 kg) c/h = $4.524\,439\,15(23) \times 10^{41}$ m^{-1}	(1 kg) c^2/h = $1.356\,392\,733(68) \times 10^{50}$ Hz
1 m^{-1}	(1 m^{-1}) hc = $1.986\,445\,501(99) \times 10^{-25}$ J	(1 m^{-1}) h/c = $2.210\,218\,70(11) \times 10^{-42}$ kg	(1 m^{-1}) = 1 m^{-1}	(1 m^{-1}) c = 299 792 458 Hz
1 Hz	(1 Hz) h = $6.626\,068\,96(33) \times 10^{-34}$ J	(1 Hz) h/c^2 = $7.372\,496\,00(37) \times 10^{-51}$ kg	(1 Hz) c = $3.335\,640\,951 \dots \times 10^{-9}$ m^{-1}	(1 Hz) = 1 Hz
1 K	(1 K) k = $1.380\,6504(24) \times 10^{-23}$ J	(1 K) k/c^2 = $1.536\,1807(27) \times 10^{-40}$ kg	(1 K) k/hc = $69.503\,56(12)$ m^{-1}	(1 K) k/h = $2.083\,6644(36) \times 10^{10}$ Hz
1 eV	(1 eV) = $1.602\,176\,487(40) \times 10^{-19}$ J	(1 eV)/ c^2 = $1.782\,661\,758(44) \times 10^{-36}$ kg	(1 eV)/ hc = $8.065\,544\,65(20) \times 10^5$ m^{-1}	(1 eV)/ h = $2.417\,989\,454(60) \times 10^{14}$ Hz
1 u	(1 u) c^2 = $1.492\,417\,830(74) \times 10^{-10}$ J	(1 u) = $1.660\,538\,782(83) \times 10^{-27}$ kg	(1 u) c/h = $7.513\,006\,671(11) \times 10^{14}$ m^{-1}	(1 u) c^2/h = $2.252\,342\,7369(32) \times 10^{23}$ Hz
1 E_h	(1 E_h) = $4.359\,743\,94(22) \times 10^{-18}$ J	(1 E_h)/ c^2 = $4.850\,869\,34(24) \times 10^{-35}$ kg	(1 E_h)/ hc = $2.194\,746\,313\,705(15) \times 10^7$ m^{-1}	(1 E_h)/ h = $6.579\,683\,920\,722(44) \times 10^{15}$ Hz

The values of some energy equivalents derived from the relations $E = mc^2 = hc/\lambda = h\nu = kT$, and based on the 2006 CODATA adjustment of the values of the constants; 1 eV = (e/C) J, 1 u = $m_u = \frac{1}{12}m(^{12}\text{C}) = 10^{-3}$ kg mol $^{-1}$ /N $_A$, and $E_h = 2R_\infty hc = \alpha^2 m_e c^2$ is the Hartree energy (hartree).

From <http://physics.nist.gov/constants>

Energy Equivalents

	Relevant unit			
	K	eV	u	E_h
1 J	$(1 \text{ J})/k = 7.242\,963(13) \times 10^{22} \text{ K}$	$(1 \text{ J}) = 6.241\,509\,65(16) \times 10^{18} \text{ eV}$	$(1 \text{ J})/c^2 = 6.700\,536\,41(33) \times 10^9 \text{ u}$	$(1 \text{ J}) = 2.293\,712\,69(11) \times 10^{17} E_h$
1 kg	$(1 \text{ kg})c^2/k = 6.509\,651(11) \times 10^{29} \text{ K}$	$(1 \text{ kg})c^2 = 5.609\,589\,12(14) \times 10^{26} \text{ eV}$	$(1 \text{ kg}) = 6.022\,141\,79(30) \times 10^{26} \text{ u}$	$(1 \text{ kg})c^2 = 2.061\,486\,16(10) \times 10^{34} E_h$
1 m ⁻¹	$(1 \text{ m}^{-1})hc/k = 1.438\,7752(25) \times 10^{-2} \text{ K}$	$(1 \text{ m}^{-1})hc = 1.239\,841\,875(31) \times 10^{-6} \text{ eV}$	$(1 \text{ m}^{-1})h/c = 1.331\,025\,0394(19) \times 10^{-15} \text{ u}$	$(1 \text{ m}^{-1})hc = 4.556\,335\,252\,760(30) \times 10^{-8} E_h$
1 Hz	$(1 \text{ Hz})h/k = 4.799\,2374(84) \times 10^{-11} \text{ K}$	$(1 \text{ Hz})h = 4.135\,667\,33(10) \times 10^{-15} \text{ eV}$	$(1 \text{ Hz})h/c^2 = 4.439\,821\,6294(64) \times 10^{-24} \text{ u}$	$(1 \text{ Hz})h = 1.519\,829\,846\,006(10) \times 10^{-16} E_h$
1 K	$(1 \text{ K}) = 1 \text{ K}$	$(1 \text{ K})k = 8.617\,343(15) \times 10^{-5} \text{ eV}$	$(1 \text{ K})k/c^2 = 9.251\,098(16) \times 10^{-14} \text{ u}$	$(1 \text{ K})k = 3.166\,8153(55) \times 10^{-6} E_h$
1 eV	$(1 \text{ eV})/k = 1.160\,4505(20) \times 10^4 \text{ K}$	$(1 \text{ eV}) = 1 \text{ eV}$	$(1 \text{ eV})/c^2 = 1.073\,544\,188(27) \times 10^{-9} \text{ u}$	$(1 \text{ eV}) = 3.674\,932\,540(92) \times 10^{-2} E_h$
1 u	$(1 \text{ u})c^2/k = 1.080\,9527(19) \times 10^{13} \text{ K}$	$(1 \text{ u})c^2 = 931.494\,028(23) \times 10^6 \text{ eV}$	$(1 \text{ u}) = 1 \text{ u}$	$(1 \text{ u})c^2 = 3.423\,177\,7149(49) \times 10^7 E_h$
1 E_h	$(1 E_h)/k = 3.157\,7465(55) \times 10^5 \text{ K}$	$(1 E_h) = 27.211\,383\,86(68) \text{ eV}$	$(1 E_h)/c^2 = 2.921\,262\,2986(42) \times 10^{-8} \text{ u}$	$(1 E_h) = 1 E_h$

The values of some energy equivalents derived from the relations $E = mc^2 = hc/\lambda = h\nu = kT$, and based on the 2006 CODATA adjustment of the values of the constants; $1 \text{ eV} = (e/C) \text{ J}$, $1 \text{ u} = m_u = \frac{1}{12}m(^{12}\text{C}) = 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}/N_A$, and $E_h = 2R_\infty hc = \alpha^2 m_e c^2$ is the Hartree energy (hartree).

Apêndice C:

Exercícios suplementares para a determinação de fatores de conversão entre unidades de propriedades físicas.

Vamos explorar neste exercício os conceitos das grandezas físicas e termodinâmicas força, pressão e energia assim como as muitas unidades para essas grandezas e os fatores de conversão entre essas unidades. O objetivo é familiarizar-se com as diversas unidades de uma mesma grandeza, com os procedimentos de conversão de uma unidade de medição em outra e com a análise dimensional.

Conhecido o fator de conversão das unidades de medição diferentes da do SI de uma dada grandeza, un_1 , com as unidades da mesma grandeza no SI, un_{SI} , podemos obter os fatores de conversão entre as unidades não SI un_1 e uma segunda unidade não SI, un_2 , dessa mesma grandeza da seguinte forma:

Divide-se o valor da grandeza na primeira unidade de medição não SI, $x un_1$, pelo número de unidades dessa primeira unidade de medição não SI por unidade do SI, o fator de conversão de un_{SI} para un_1 , $fc_{un1/unSI}$. Em seguida multiplica-se essa razão pelo número de unidades da segunda unidade de medição não SI por unidade SI, esse é o fator de conversão de un_{SI} para un_2 , $fc_{un2/unSI}$.

Ou ainda

Multiplica-se o valor da grandeza na primeira unidade de medição não SI, $x un_1$, pelo número de unidades do SI por unidade dessa primeira unidade de medição não SI, o fator de conversão de un_1 para un_{SI} , $fc_{unSI/un1}$. Em seguida divide-se esse produto pelo número de unidades do SI por unidade da segunda unidade de medição não SI, esse é o fator de conversão de un_2 para un_{SI} , $fc_{unSI/un2}$.

Assim temos as seguintes equações equivalentes :

$$x un_1 \equiv \frac{x un_1}{fc_{un1/unSI}} \times fc_{un2/unSI} = y un_2 \quad \text{ou} \quad x un_1 \equiv \frac{x un_1 \times fc_{unSI/un1}}{fc_{unSI/un2}} = y un_2$$

[A10.1]

Esses procedimentos também podem ser usados entre os múltiplos e submúltiplos das unidades do SI e para se obter os fatores de conversão entre duas unidades quaisquer de uma grandeza, sabido

seus fatores de conversão com uma terceira unidade de referência. Valores de fatores de conversão de diferentes bibliografias, como em [ANDERSON 1981], podem diferir ligeiramente entre si devido à sua precisão na data de suas determinações.

Exemplo A10.1:

$$(a) 1 \text{ cm} \equiv \frac{1 \text{ cm}}{100 \text{ cm/m}} \times 1000 \text{ mm/m} = 0,01 \text{ m} \times 1000 \text{ mm/m} = 10 \text{ mm}$$

$$(b) 1 \text{ atm L} \equiv \frac{1 \text{ atm L}}{9,869.232.67 \times 10^{-3} \text{ atm L/J}} \times 0,737.562.15 \text{ ft lbf/J} = 101,325 \text{ J} \times 0,737.562.15 \text{ ft lbf/J} = 74,733.485 \text{ ft lbf}$$

$$(c) 8,368 \text{ cal} \equiv \frac{8,368 \text{ cal}}{0,2390 \text{ cal/J}} \times 9,8692 \times 10^{-3} \text{ atm L/J} = 35,0126 \text{ J} \times 9,8692 \times 10^{-3} \text{ atm L/J} = 0,3455 \text{ atm L}$$

Note que o exemplo A10.1(a) nos fornece o fator de conversão da grandeza comprimento de cm para mm, e exemplo A10.1(b) o fator de conversão da grandeza energia de atm L para ft lbf, esse último apresentado na Tabela A10.1 do apêndice A, Aula 10.

Exercícios:

Parte 1:

FAÇA o que se pede

(a) **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de comprimento pé, símbolo: ft (ou pé), e polegada, símbolo: in (ou pol), sabendo que $1 \text{ in} \equiv 2,54 \text{ cm}$ e $1 \text{ ft} \equiv 30,48 \text{ cm}$.

(b) Em tipografia a unidade de tamanho dos tipos é o ponto, símbolo pt. No sistema americano, $1 \text{ pt} \equiv 0,3515 \text{ mm}$. O Word usa essa convenção para o tamanho de suas fontes (tipos de letras). A título de exemplo esse texto usa a fonte Times New Roman 12 pt. **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de comprimento pt e in, e **MOSTRE** que uma forma de definir o ponto é escrevendo $12 \text{ pt} \equiv 1/6 \text{ in}$.

- (c) O côvado é provavelmente a mais antiga unidade de comprimento conhecida, surgiu no Egito por volta de 3000 a.C. Um côvado corresponderia ao comprimento do antebraço do faraó da ponta do dedo médio ao cotovelo. Evidentemente esse valor alterava com o faraó de plantão. Vários côvados foram definidos ao longo da história da humanidade [<http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%B4vado> consultado em 10/01/10]. Assumindo que 1 côvado corresponde a 45,72 cm, **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de comprimento côvado e polegada.
- (d) No século XII, o rei Henrique I de Inglaterra fixou a jarda como a distância entre seu nariz e o polegar de seu braço estendido. O símbolo da jarda é yd, do inglês yard. Na Inglaterra, a relação oficial entre jardas e metros é a seguinte: $3600 \text{ m} \equiv 3937,0113 \text{ jardas}$. Assim, $1 \text{ yd} \equiv 0,91439920429 \text{ m}$ (aproximadamente 0,9144 m) [<http://pt.wikipedia.org/wiki/Jarda> consultado em 10/01/10]. **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de comprimento yd e in.
- (e) **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de volume L e μL .
- (f) A unidade de pressão do SI é o pascal, símbolo Pa. Outra unidade de pressão muito usada em meteorologia é o bar, símbolo: bar, definida como: $1 \text{ bar} \equiv 100\,000 \text{ Pa}$. **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de pressão bar e atm
- (g) **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de energia BTU e cal, confirmando os valores apresentados na Tabela A10.1, do apêndice A da Aula 10.
- (h) **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de energia ft lbf e cal, confirmando os valores apresentados na Tabela A10.1, do apêndice A da Aula 10.
- (i) Tendo em vista que atm L é unidade de energia, trabalho ou calor, então atm m^3 também o é. **DEDUZA** os fatores de conversão entre essas duas unidades.
- (j) Tendo em vista que atm L é unidade de energia, trabalho ou calor, então mmHg L também o é. **DEDUZA** os fatores de conversão entre essas duas unidades.

- (k) Sabe-se que um pé (símbolo pé, em inglês foot, símbolo ft) equivale a 30,48 cm (1 pé = 1 ft = 30,48 cm), que uma libra (pound em inglês, símbolo lb) equivale a 453,59237 g (1 lb \equiv 453,59237 g [http://www.npl.co.uk/reference/faqs/conversion-factors-for-mass-and-density-\(faq-mass-and-density\)](http://www.npl.co.uk/reference/faqs/conversion-factors-for-mass-and-density-(faq-mass-and-density)) e <http://www.kayelaby.npl.co.uk/>) e que a aceleração da gravidade padrão g é 9,80665 m s⁻¹ (na latitude 45° norte [ATKINS 2008, IUPAC GB 1993]). **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de energia ft lbf e J, confirmando os valores apresentados na Tabela A10.1, do apêndice A da Aula 10.
- (l) Sabe-se que uma polegada (símbolo pol, em inglês inch, símbolo in) equivale a 25,4 mm (1 pol \equiv 1 in \equiv 25,4 mm), que uma libra (pound em inglês, símbolo lb) equivale a 453,59237 g (1 lb \equiv 453,59237 g [http://www.npl.co.uk/reference/faqs/conversion-factors-for-mass-and-density-\(faq-mass-and-density\)](http://www.npl.co.uk/reference/faqs/conversion-factors-for-mass-and-density-(faq-mass-and-density)) e <http://www.kayelaby.npl.co.uk/>) e que a aceleração da gravidade padrão g é 9,80665 m s⁻¹ (na latitude 45° norte [ATKINS 2008, IUPAC GB 1993]). **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de energia in lbf e J.
- (m) Uma antiga unidade de força é o quilograma-força, cujo símbolo é kgf. Um quilograma força corresponde à força sofrida por uma massa de 1 kg acelerada pela aceleração da gravidade padrão g é 9,80665 m s⁻¹ (na latitude 45° norte [ATKINS 2008, IUPAC GB 1993]), dessa forma temos a seguinte correspondência do kgf com o N (Newton) unidade de força do SI : 1 kgf \equiv 9,80665 N. **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de energia kgf m e J.
- (n) O quilowatt, kW, é uma unidade de potência, a razão entre a variação da energia e o tempo transcorrido para essa variação, enquanto o quilowatt-hora, kWh, é uma unidade de energia, obtida como o produto da potência pelo tempo de sua atuação. O watt, W, é a unidade de potência do SI (1 W \equiv 1 J/s). **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de energia kWh e J e entre as unidades de energia kWh e cal.

Parte 2:

Os conceitos de eletricidade da física nos ensinam que o potencial elétrico ϕ é igual à energia potencial por unidade de carga de uma carga submetida a um campo elétrico. Na física é comum o uso do símbolo V para a grandeza potencial elétrico, não o usaremos aqui para evitar a confusão com o símbolo da grandeza volume. A unidade SI do potencial elétrico é o volt, símbolo V . Um volt corresponde a um joule por Coulomb: $1 V \equiv 1 J/C$. A definição diferencial do trabalho elétrico, já mencionado na seção 2 da Aula 7, é $dw_{\text{elet}} = \phi dq$. No caso de um campo elétrico constante, *i.e.*, independente da carga, a integração dessa equação nos dá para o trabalho elétrico a seguinte equação: $w = \phi \times q$, onde q é a carga elétrica. A carga elétrica que flui através de uma corrente elétrica I por um dado intervalo de tempo t , é dada por: $q = I \times t$.

- a) **CALCULE** o trabalho elétrico realizado por uma corrente de 0,5 A durante o intervalo de tempo de 1 h para percorrer um circuito elétrico cuja diferença de potencial é de 12 V.
- b) **DEDUZA** os fatores de conversão entre as unidades de energia $V C$ e J e entre as unidades de energia $V C$ e cal .

Parte 3:

Na física é comum usar a letra E para simbolizar a energia. A teoria da relatividade restrita de Einstein prevê que uma certa quantidade de energia associada a uma dada massa de matéria. A teoria quântica do efeito fotoelétrico, que deu o prêmio Nobel de física a Einstein, prevê que a energia de um fóton de luz está associada à frequência, ν , ou comprimento, λ , de sua onda eletromagnética. Já a teoria clássica dos osciladores harmônicos simples (unidimensionais) prevê uma relação entre a energia mecânica total do oscilador e sua temperatura termodinâmica. Essas relações matemáticas podem ser resumidas na seguinte equação:

$$\Delta U = E = mc^2 = h\nu = hc/\lambda = k_B T \quad [A10.2]$$

Onde, c é a velocidade da luz [$c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$], h é a constante de Planck [$h = 6,626\,068\,96(33) \times 10^{-34} \text{ J s}$] e k_B é a constante de Boltzmann [$k_B = 1,380\,650\,4(24) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$]. Os valores entre colchetes dessas constantes fundamentais foram obtidos no sítio do NIST (National Institute of Standards and Technology) dos Estados Unidos da América:

<http://physics.nist.gov/cuu/index.html>. Os valores entre parênteses nessas constantes são as suas incertezas em seus últimos algarismos significativos. A partir da eq. A10.2 podemos obter os fatores de conversão entre a unidade de energia J e as unidades equivalentes de massa, kg, de frequência, Hz, de comprimento de onda recíproco, m^{-1} , de temperatura termodinâmica, K, e outras, conforme mostrado na Tabela A10.2.

Exemplo A10.2:

- (a) **CALCULE** a energia em joules correspondente a uma massa de 1 kg
- (b) **CALCULE** a energia em joules e em elétron-volt correspondente a uma temperatura de 298,15 K
- (c) **CALCULE** o comprimento de onda recíproco correspondente a uma energia de 1J

Solução:

- a) A eq. A10.2 nos permite escrever: $E = mc^2$. Inserindo a massa de 1 kg e o valor da velocidade da luz obtemos:

$$E = 1 \text{ kg} \times (299\,792\,458 \text{ m/s})^2 = 8,988 \times 10^{16} \text{ J} \equiv 89,88 \text{ PJ.}$$

- b) A eq. A10.2 nos permite escrever: $E = k_B T$.

$$\text{Assim, } E = 1,3806504 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298,15 \text{ K} = 4,1164 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$E = 4,1164 \times 10^{-21} \text{ J} \times 6,2415 \times 10^{18} \text{ eV/J} = 0,02569 \text{ eV.}$$

- c) A eq. A10.2. nos permite escrever :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1 \text{ J}}{6,626.068.96 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 299.792.458 \text{ m/s}} =$$

$$= \frac{1 \text{ J}}{1.986.445 \text{ J m}} = 5,034.117.47 \times 10^{-24} \text{ m}$$