

Teoria e Física do Calor

Aula 1: Termodinâmica

Curso de Cultura e Extensão

21 a 25 de julho de 2008

Instituto de Física - Universidade de São Paulo

Mário José de Oliveira

Instituto de Física - Universidade de São Paulo

Calor e termodinâmica

Sensação de calor

Todos nós possuímos a capacidade de percepção do ambiente em que vivemos através das sensações proporcionadas pelos órgãos dos sentidos. Essa percepção aliada ao nosso poder de análise permitem desvendar a estrutura, a constituição e as propriedades do meio à nossa volta. A sensação do **calor** nos revela a presença de objetos **quentes**, a sensação de **frio** ao contrário indica a presença de objetos **frios**.

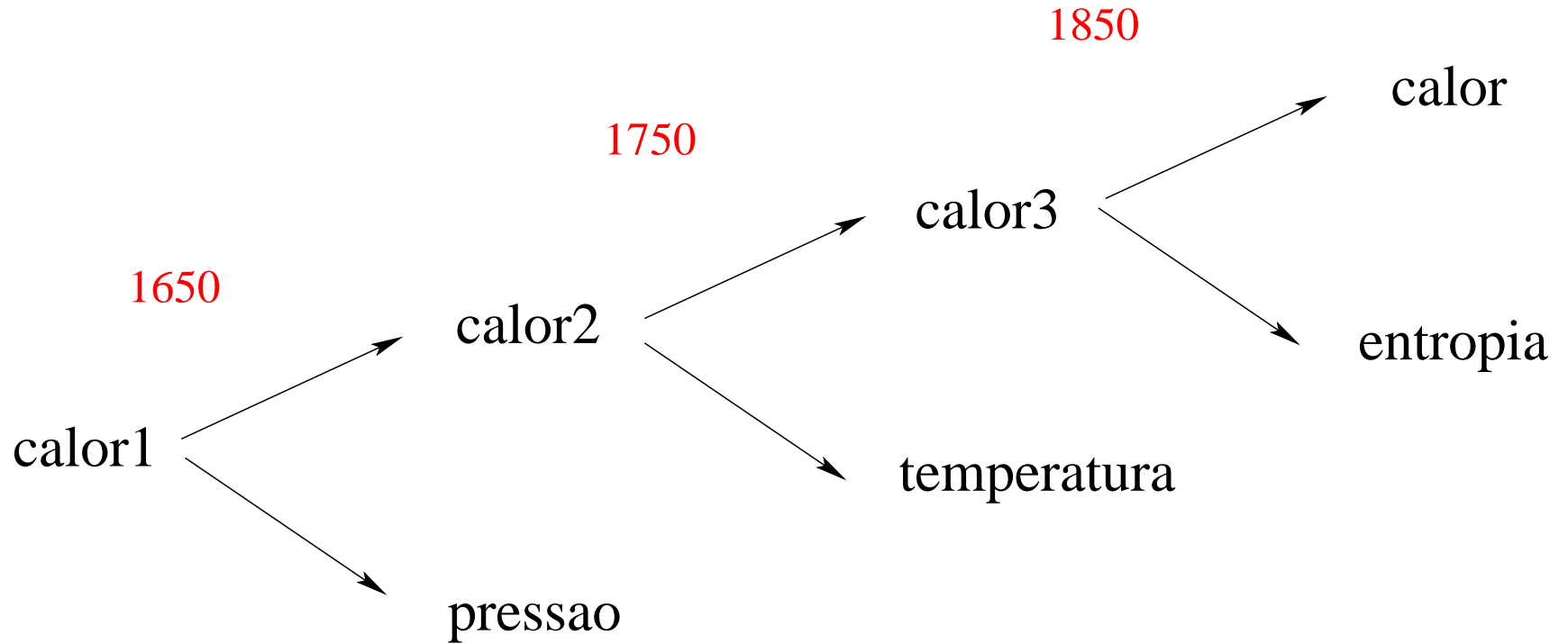
As sensações de calor e de frio, na verdade, são devidas ao **fluxo de calor** através de nossa pele. Quando calor escapa de nosso corpo ao tocarmos um objeto frio, sentimos frio; quando calor penetra em nosso corpo, ao tocarmos um objeto quente, sentimos calor. A intensidade da sensação de calor ou de frio está relacionada não apenas com a diferença de temperatura entre nosso corpo e o objeto tocado mas também com a condução de calor do objeto tocado. Os metais parecem muito frios ou muito quentes. A madeira parece sempre ter uma temperatura próxima da nossa.

Fenômenos térmicos

Os fenômenos térmicos são eventos que ocorrem à nossa volta diariamente e fazem parte de nossa experiência comum. Sentimos as alterações da temperatura ambiente ao longo do dia e percebemos as mudanças climáticas, causadas pelas variações de pressão e temperatura atmosféricas. O **fogo** é a manifestação mais notável dos processos térmicos cotidianos. Aprendemos que ele pode ser usado para esquentar a água e fazê-la entrar em ebulição e descobrimos sua enorme potencialidade para gerar movimento e trabalho útil.

Na ausência do fogo, verificamos que a água esquentada se esfria espontaneamente e acaba por atingir a temperatura ambiente. A energia se dissipa irreversivelmente na forma de calor cedido ao ambiente. É possível evitar a dissipação se o calor for utilizado para a obtenção de trabalho útil. Isso pode ser conseguido por meio da **máquina térmica**, que transforma parte do calor em trabalho útil. Como isso é feito é objeto da disciplina denominada **termodinâmica**.

Bifurcações da idéia de calor

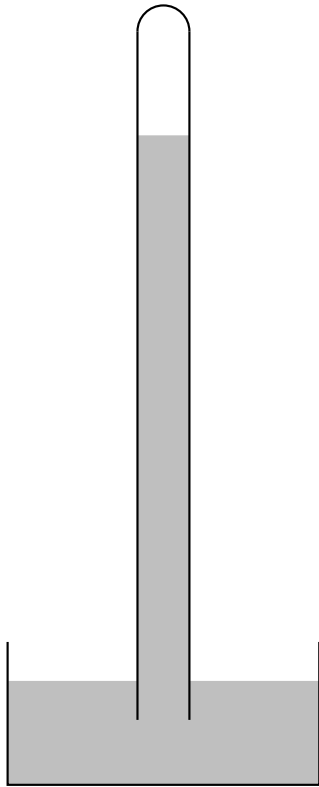


Torricelli, Pascal e a pressão atmosférica

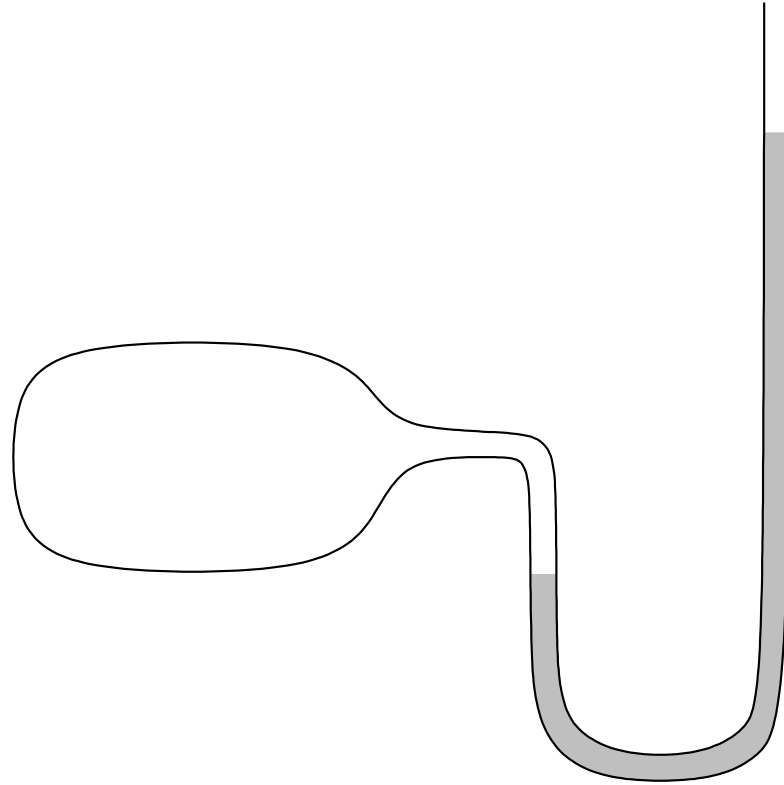
Galileu observou que uma bomba aspirante não conseguia retirar água de um poço cujo nível d'água estivesse a mais de 10 metros de profundidade. Essa observação levou **Torricelli** a estudar o fenômeno usando mercúrio. Em 1643 preenche um longo tubo de vidro com mercúrio e o inverte numa cuba contendo mercúrio. Observa que um espaço vazio se forma na parte superior do tubo e que a coluna mede cerca de 75 cm.

A idéia de que a **pressão** atmosférica é a responsável pelo equilíbrio da coluna de mercúrio foi introduzida por **Pascal**, que aperfeiçoou o instrumento de Torricelli denominando-o **barômetro**. Em 1643, solicitou ao seu cunhado que medisse a coluna de mercúrio no alto e na base da montanha Puy-de-Dôme. Verificou que a coluna era menor no topo da montanha do que no sopé. Pascal explica que o peso da coluna de mercúrio é sustentada pelo peso da coluna do ar atmosférica que se estende do ponto onde se encontra a cuba de mercúrio para cima.

Barômetro e manômetro



Barômetro



Manômetro

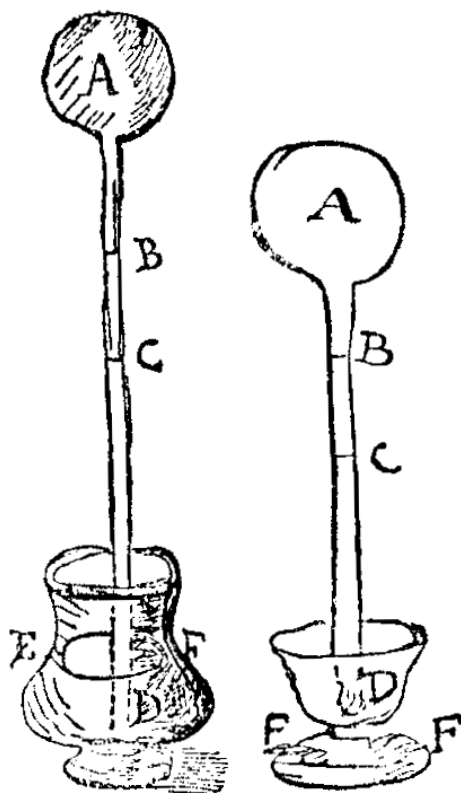
O instrumento de Galileu e o termômetro

Durante o período medieval, o calor e o frio eram interpretados como qualidades aristotélicas fundamentais, não passíveis de mensuração. Isso não impediu que se especulasse sobre a possibilidade de haver distintos graus de uma qualidade. **Galeno** adotava uma escala com quatro graus de calor e quatro graus de frio. Entretanto, tornou-se evidente que o frio é decorrência da ausência de calor e que bastava uma única escala para os graus de calor, como aquela introduzida por **Newton**.

Com a revolução científica do século 17, surgiram os instrumentos para medida dos diversos graus de calor de um corpo, entre eles o instrumento inventado por **Galileu**. Tal instrumento, entretanto, era afetado pelas variações da pressão atmosférica. **Ferdinando II**, ao redor de 1644, utilizando um tubo selado, acabou inventando um instrumento sensível ao calor que não era afetado pelas variações de pressão. O instrumento, que foi aperfeiçoado por **Fahrenheit**, passou a ser denominado **termômetro** e a grandeza medida, **temperatura**.

O strumento de Galileu

Forsi colla considerazione dello strumento di sopra nominato mi dichiarerò meglio. Sia dunque la caraffella A, il suo collo BCD, colla bocca D nel vaso, nel quale sia l'acqua sino al livello EF: è manifesto, che riscaldata la caraffella A e poi collocata la sua bocca nell'acqua del vaso, tosto che la caraffella sarà libera dal calore, ristrignendosi in minor mole l'aria A, l'acqua del vaso sormonterà pel collo in C e poi in B e più in alto, non potendo rientrare altro corpo per l'istesso canaletto, più facile ad esservi tirato. Ma se potesse entrarvi altra materia, l'acqua non salirebbe a riempiere lo spazio 70 lasciato dall'aria condensata; e se fosse totalmente proibito l'ingresso nella caraffella ad ogni altro corpo esterno, in tal caso o rimarrebbe l'aria in A rarefatta, ovvero si spezzerebbe la caraffella. E forse (siami lecito per digressione aggiugnere) da questo accidente si può risolvere il quesito, per qual cagione i vetri, et anche altri corpi, alle volte da sè stessi si spezzano, ovvero con immergerli nell'acqua notabilmente fredda o notabilmente calda; la qual cosa direi che potesse avvenire, perchè ritrovandosi sparse per la sostanza del vetro molte



Carta de Benedetto Castelli a Ferdinando Cesarini, 20 de settembre de 1638;

Opere di Galileo Galilei, vol. XVII, p. 378.

Escala de graus de calor de Newton (1701)

A scale of the degrees of heat

0		The heat of the air in winter at which water begins to freeze. This heat is determined by placing a thermometer in packed snow, while it is melting.
6		Heat of the air in the middle of the day in the month of July.
12	1	The greatest heat which a thermometer takes up when in contact with the human body. This is about the heat of a bird hatching its eggs.
24	2	The heat of a bath in which wax floating around melts as the bath gets warmer and is kept in continual movement without boiling.
34	$2\frac{1}{2}$	The heat at which water boils violently.
48	3	The lowest heat at which a mixture of equal parts of tin and bismuth liquifies.
96	4	The lowest heat at which lead melts.
192	5	The heat of coals in a little kitchen fire made from bituminous and excited by the use of a bellows. The same is the heat of iron in such a fire which is shining as much as it can.

Temperatura e calor

Ao redor de meados do século 18 surgiu a idéia de que o calor possuía dois aspectos distintos sendo que o termômetro media apenas um deles. **Joseph Black**, em 1760, foi um dos primeiros a esclarecer a distinção entre **quantidade de calor** (calor propriamente) e **intensidade de calor** (temperatura) ao introduzir a idéia de capacidade térmica e de calor latente. Mostrou que a temperatura da água em coexistência com o gelo permanece invariante.

Coexistência de fases



coexistência gelo-água

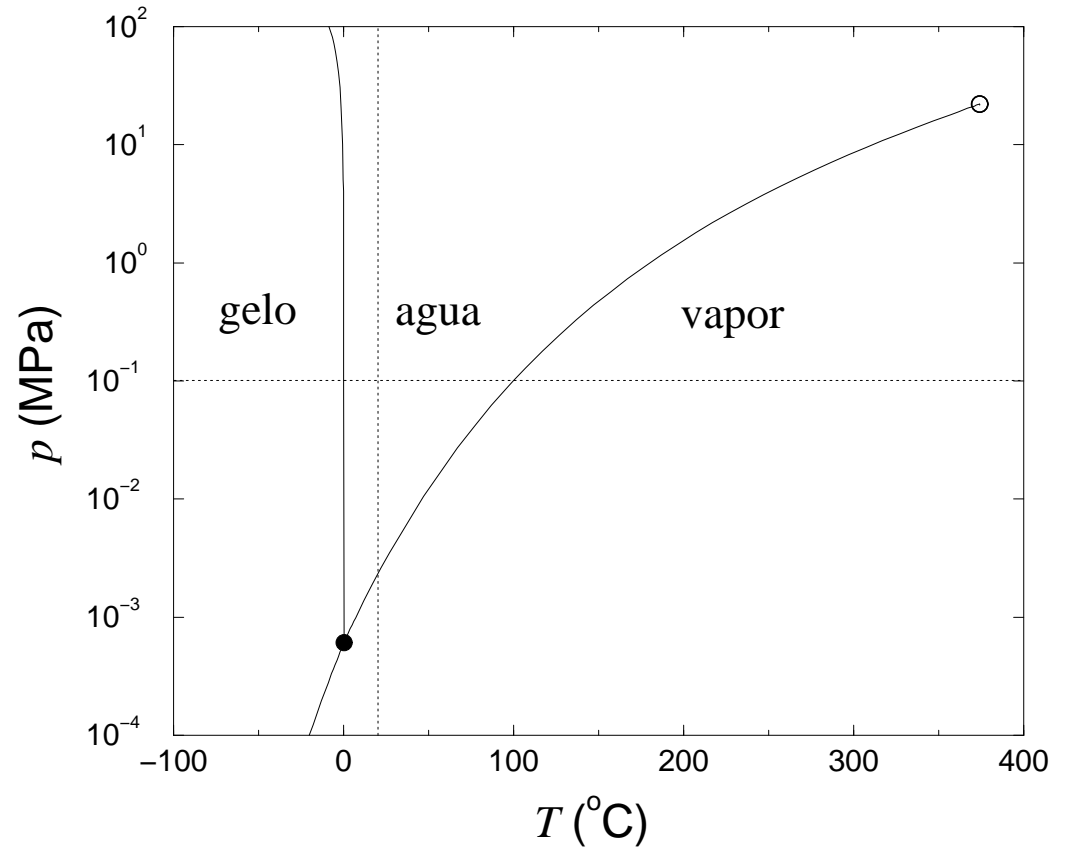


diagrama de fase da água

Lavoisier e o calórico

Durante essa época surge a idéia de que o calor se comporta como um fluido sutil, que se conserva, o qual recebeu o nome de **calórico** por **Lavoisier** em 1787.

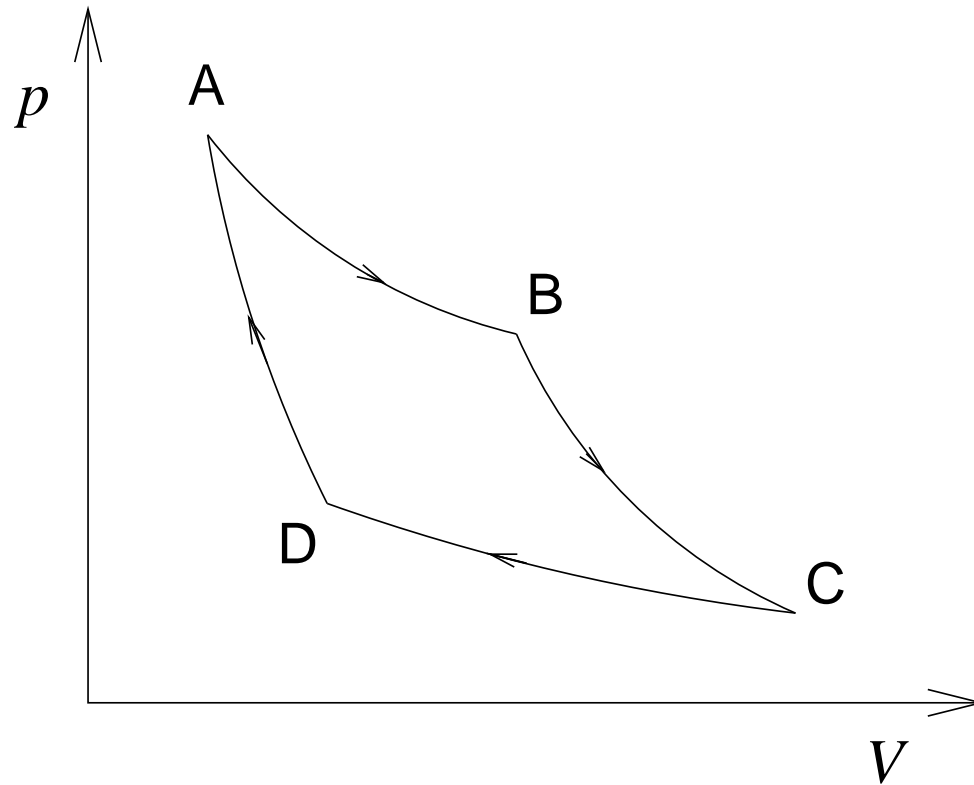
Mémoire sur la chaleur, Lavoisier e Laplace



Carnot e as Máquinas térmicas

A teoria do calórico foi utilizada por **Sadi Carnot** em seus estudos sobre o rendimento das máquinas térmicas, publicados em 1824. Mostrou que o rendimento de uma máquina que opera segundo um ciclo formado por duas isotermas e duas adiabáticas não depende da substância mas apenas das duas temperaturas do ciclo (exemplo de lei universal).

Ciclo de Carnot, de acordo com Carnot



AB expansão isotérmica
temperatura T_1
calor recebido Q

BC expansão adiabática

CD compressão isotérmica
temperatura T_2
calor cedido Q

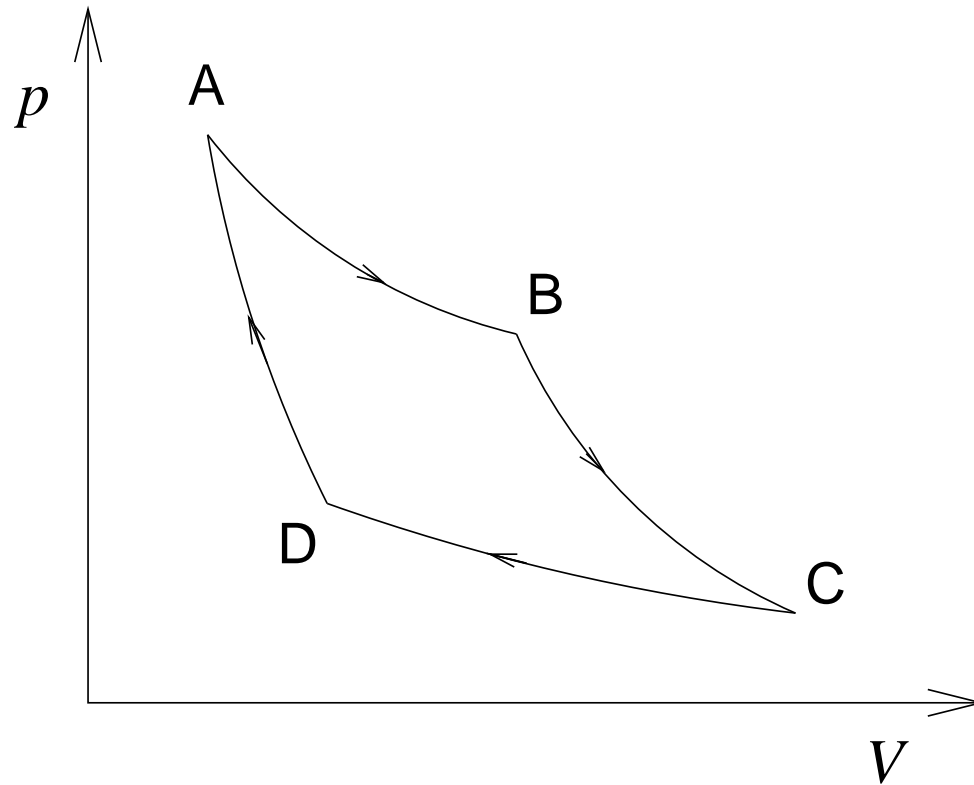
DA compressão adiabática

Princípio de Carnot: o rendimento $\eta = W/Q$ de uma máquina térmica operando de acordo com o ciclo acima depende apenas das duas temperaturas. Uma quantidade de calórico Q descende de uma altura T_1 para uma altura T_2 e realiza trabalho em analogia com um corpo que descende de uma altura maior para outra menor.

Energia

Durante a primeira metade do século 19 havia a desconfiança de que o calor não se conservava, em contradição com a teoria do calórico. Os trabalhos de **Joule** e **Mayer** mostraram que uma quantidade de trabalho sempre se converte na mesma quantidade de calor. **Clausius** afirma, em 1850, que o calor significa movimento das menores partes dos corpos e mostra que o princípio de Carnot não está em contradição com essa idéia.

Ciclo de Carnot, de acordo com Clausius



AB expansão isotérmica
temperatura T_1
calor recebido $Q_1 > 0$

BC expansão adiabática

CD compressão isotérmica
temperatura T_2
calor cedido $Q_2 < 0$

DA compressão adiabática

Princípio de Carnot: o rendimento $\eta = W/Q_1$ de uma máquina térmica operando de acordo com o ciclo acima depende apenas das duas temperaturas. Uma quantidade de calor Q_1 é recebido e uma quantidade de calor $|Q_2|$ é cedido de forma que $W = Q_2 - |Q_1|$ ou $W = Q_2 + Q_1$.

Kelvin e a temperatura absoluta

Com base nesse princípio, Kelvin pode introduzir a temperatura absoluta.
Se

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

só depende das temperaturas T_1 e T_2 , então o mesmo ocorre com a razão $|Q_2|/Q_1$. Kelvin define temperatura absoluta a partir de

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

Entropia

Com base nesse princípio, Clausius pode introduzir a grandeza denominada entropia que, ao contrário do calor, é uma função de estado assim como a energia é uma função de estado.

De acordo com Clausius a diferença de entropia entre dois estados é dada por

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

onde a integral se estende sobre **qualquer** caminho que ligue os dois estados.

Leis da termodinâmica

Conservação da energia (Mayer, Joule, Helmholtz):

$$\Delta U = Q - W$$

ao longo de qualquer trajetória. Em forma diferencial $dU = dQ - dW$

Definição da entropia e temperatura absoluta (Kelvin e Clausius):

$$dQ = TdS$$

Conservação da energia em forma diferencial

$$dU = TdS - pdV$$

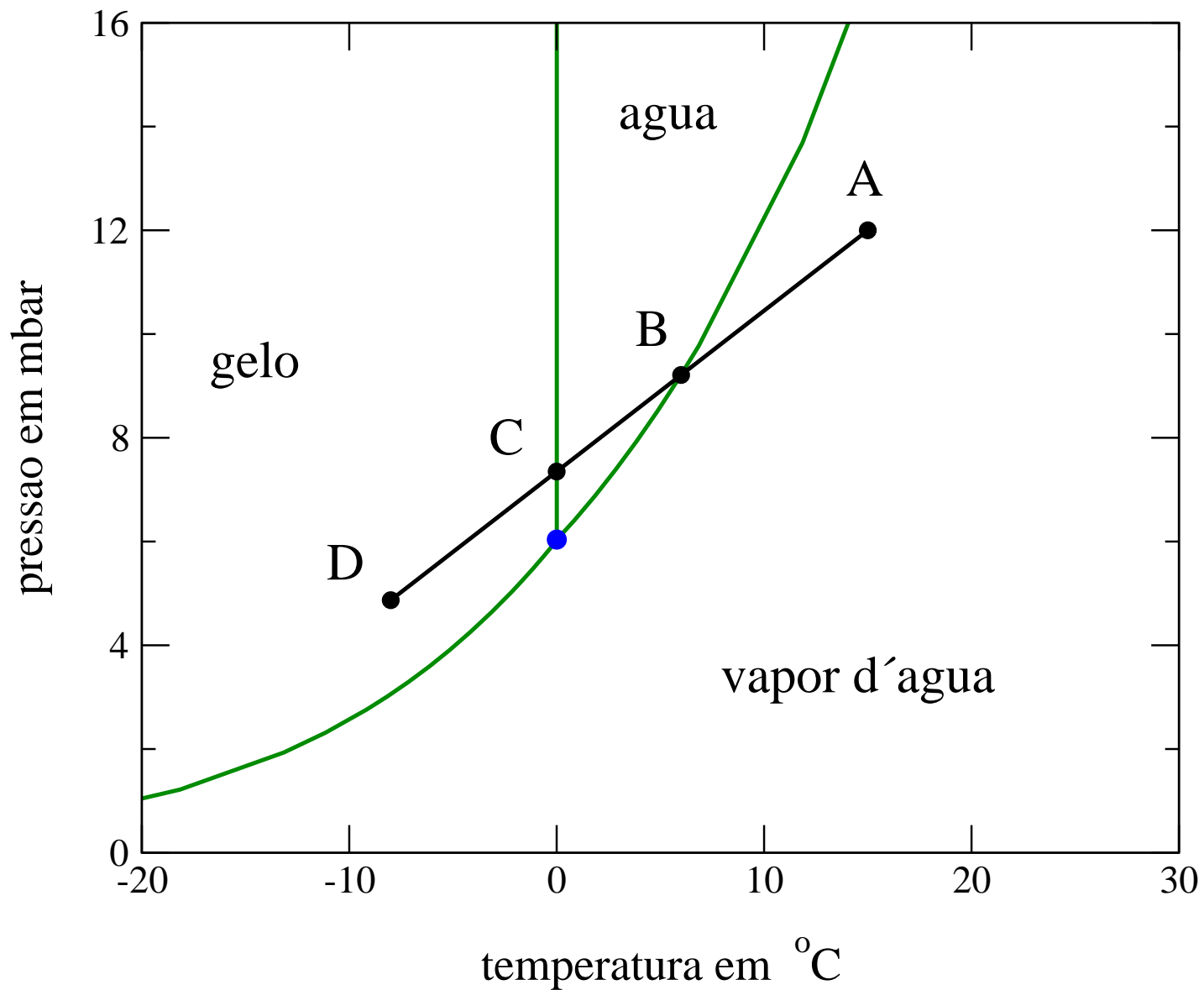
A entropia, assim como outros potenciais termodinâmicos, possui a propriedade de **convexidade**. A entropia é função monotônica crescente do tempo. Princípio de Nernst (1906): $S \rightarrow S_0$ quando $T \rightarrow 0$. De acordo com Planck, $S_0 = 0$.

Transições de fase

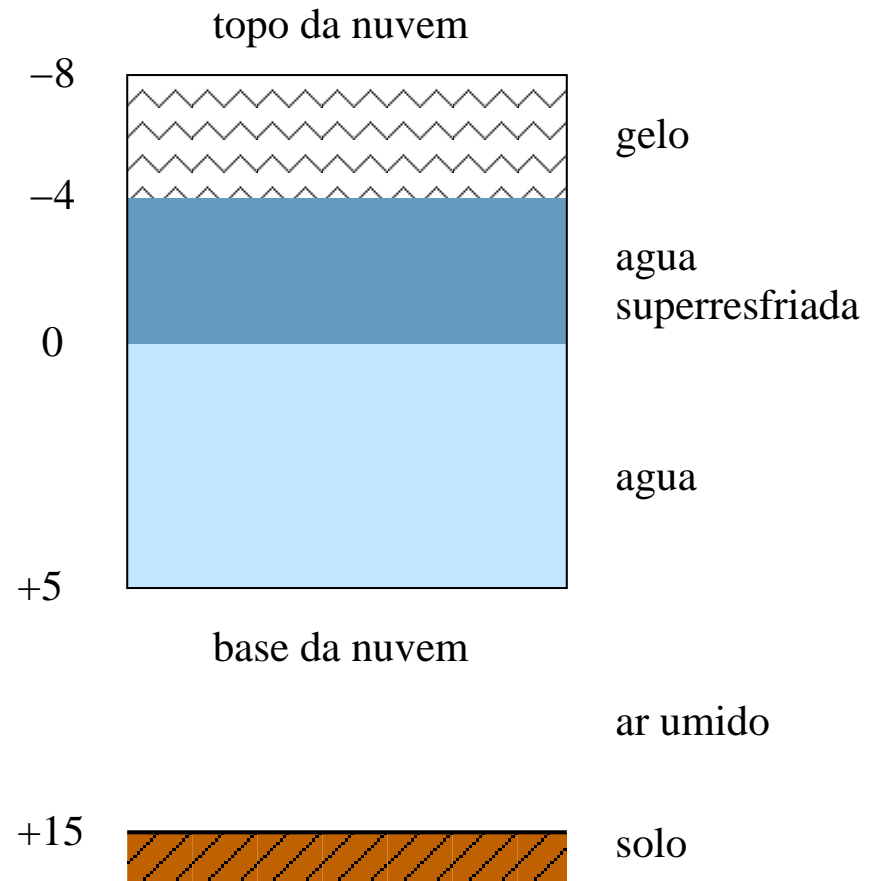
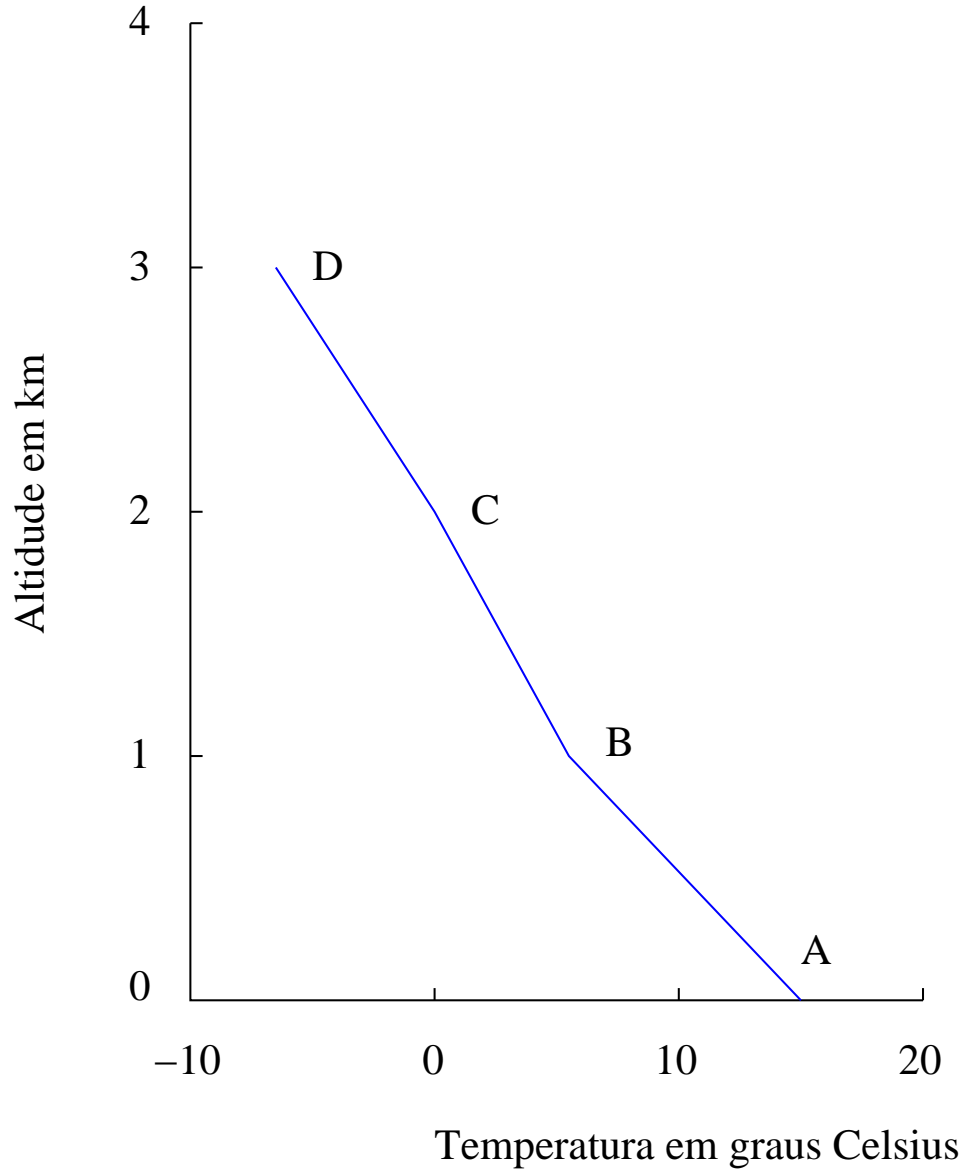
Cumulus mediocris



Diagrama de fases da água



Nuvem



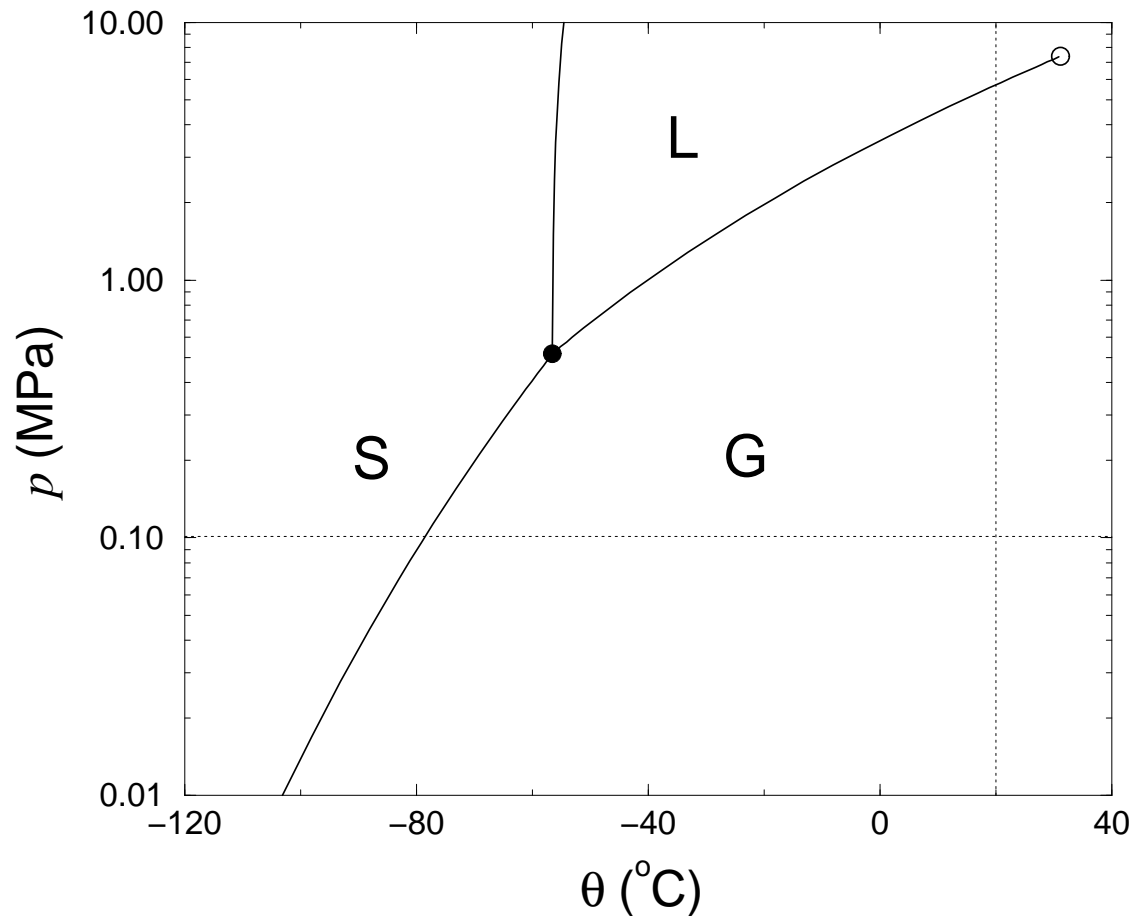
Transição e coexistência de fase

transição	sistemas
líquido - vapor	H ₂ O
sólido - líquido	H ₂ O
sólido - gás	CO ₂
líquido - líquido	água-fenol
sólido - sólido	grafita - diamante
ferromagnetismo	Fe, Ni, Co
ferrimagnetismo	Fe ₃ O ₄
antiferromagnetismo	CoO, NiO
ordem - desordem	liga ZnCu
ferroeletricidade	BaTiO ₃
supercondutividade	Hg, Nb ₃ Sn
superfluidez	He4
mesofases	cristais líquidos
polimerização	enxofre, polímeros
sol - gel	gelatina, borracha

Coexistência de fases



Diagrama de fase do dióxido de carbono (CO₂)



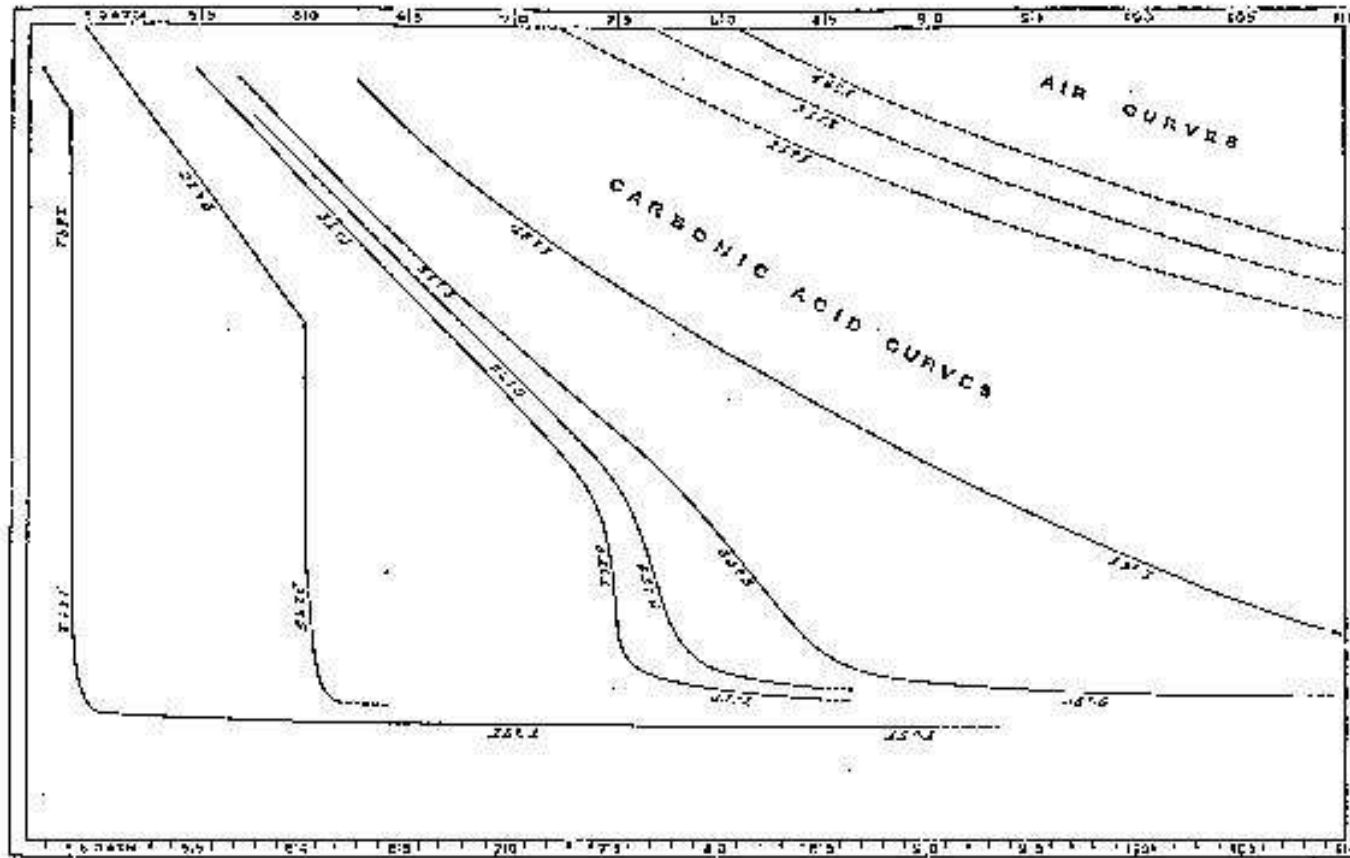
sólido-vapor: 1 atm e -78 °C
ponto triplo: 0,52 MPa e -57 °C

líquido-vapor: 5,7 MPa e 20 °C
ponto crítico: 7,4 MPa e 31 °C

Isotermas do dióxido de carbono (CO₂)

$p \rightarrow$

$\rho \downarrow$

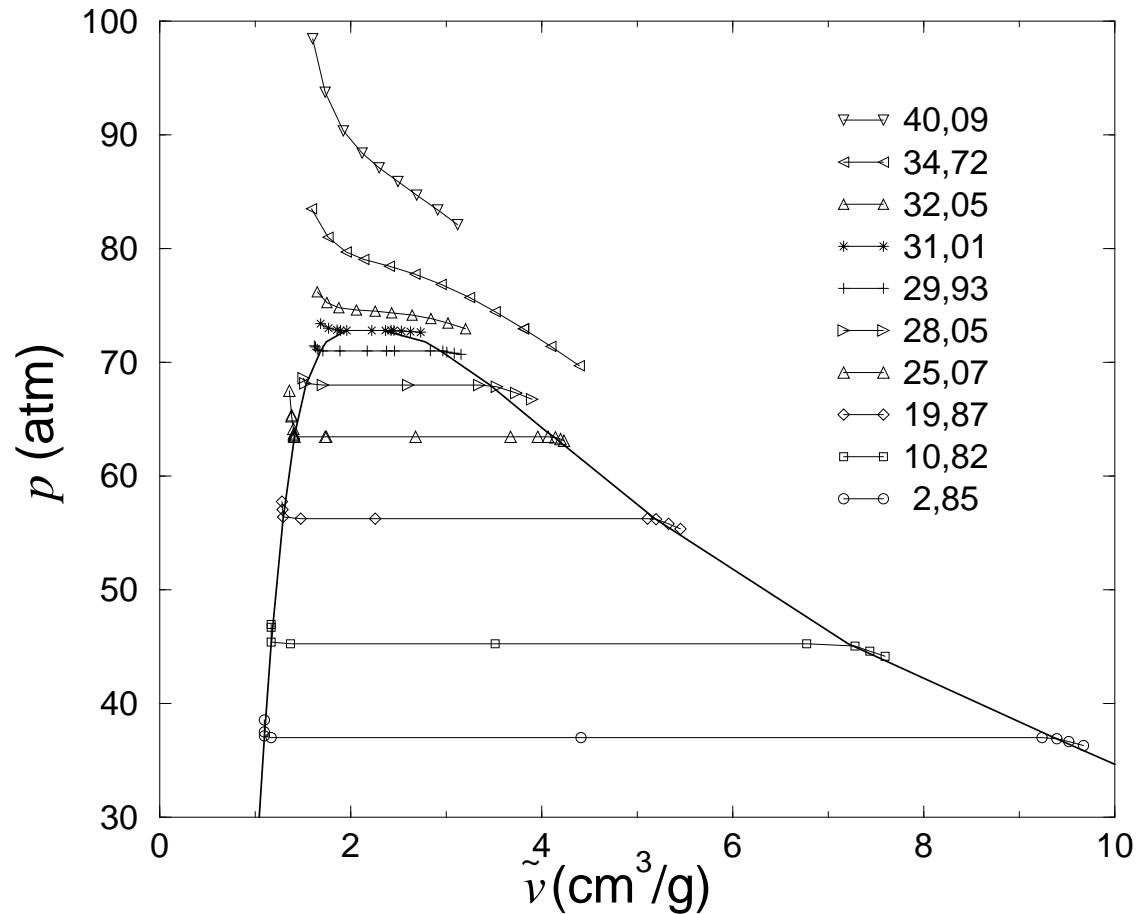


Isotermas: 13,1 21,5 31,1 32,5 35,5 48,1 °C.

Dados experimentais obtidos por Andrews (1869). Thomas Andrews, Phil.

Trans. Royal Soc. London 159, 575-590 (1869).

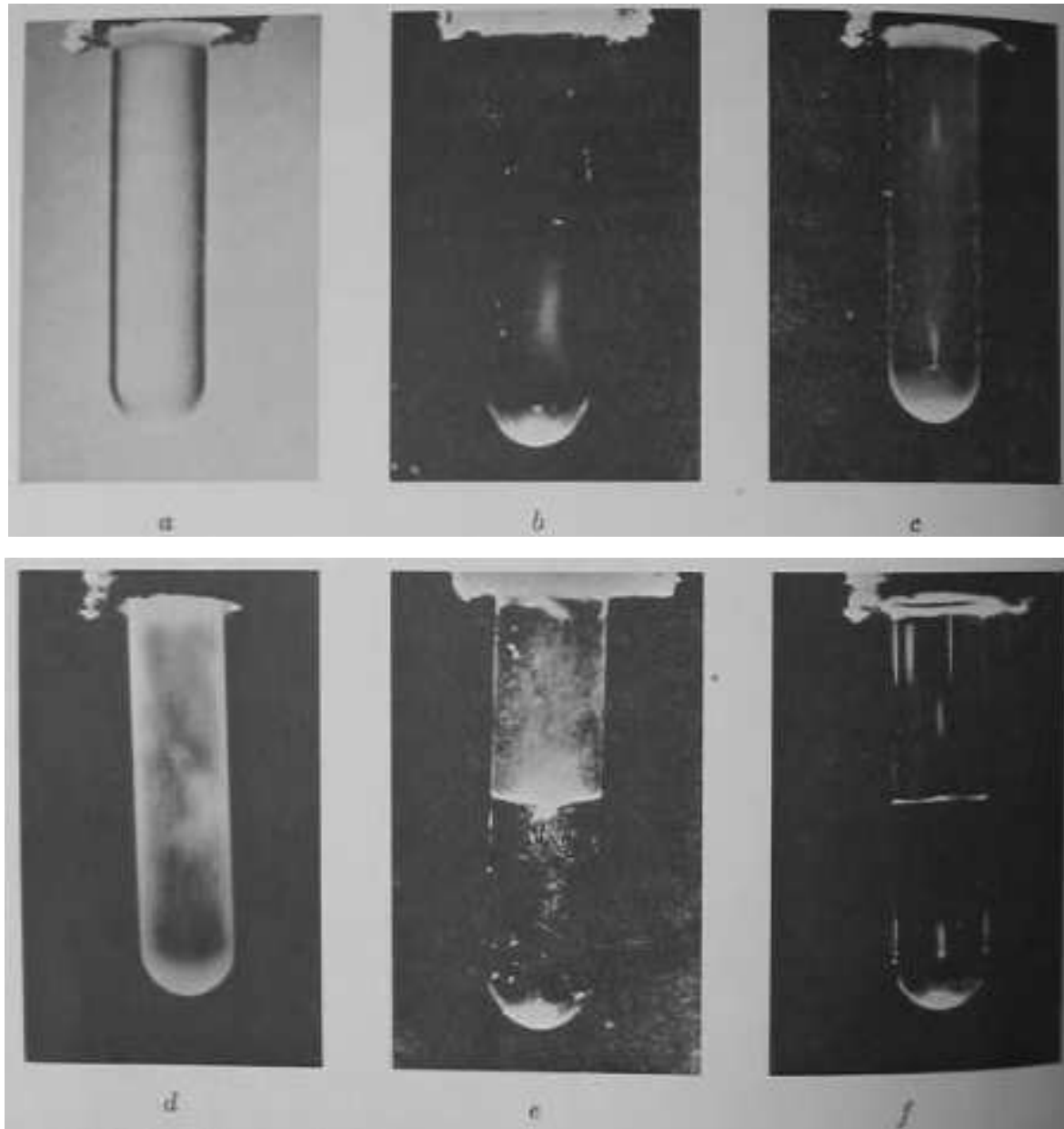
Isotermas do dióxido de carbono (CO₂)



$p_c = 72,85$ atm, $\theta_c = 31,04$ °C, $\tilde{v}_c = 2,14$ cm³/g, $\tilde{\rho}_c = 0,468$ g/cm³.

Dados experimentais obtidos por Michels et al. (1937).

Opalescência crítica



Opalescência crítica



Opalescência crítica

- Le liquide, après être parvenu à-peu-près au double de son volume primitif, a disparu complètement, et s'est converti en une vapeur tellement transparente que le tube semblait être tout-à-fait vide; mais en le laissant refroidir un moment, il s'y est formé un nuage très-épais, après lequel la liqueur a reparu dans son premier état.
Charles Cagniard de la Tour (1822).
- O líquido, depois de atingir cerca do dobro de seu volume primitivo, desapareceu completamente, e foi convertido num vapor tão transparente que o tubo parecia estar inteiramente vazio. Mas, deixando-o resfriar por um momento, formou-se uma nuvem espessa e em seguida o líquido reapareceu em seu estado original.

Opalescência crítica

- the surface of demarcation between the liquid and gas became fainter, lost its curvature, and at last disappeared. The space was then occupied by a homogeneous fluid, which exhibited, when the pressure was suddenly diminished or the temperature slightly lowered, a peculiar appearance of moving or flickering striae throughout its entire mass. **Thomas Andrews** (1863).
- a superfície de separação entre o líquido e o gás tornou-se imprecisa, perdeu a curvatura e por fim desapareceu. O espaço foi então ocupado por um fluido homogêneo, que exibia, quando a pressão era repentinamente diminuída ou a temperatura levemente abaixada, uma aparência peculiar de estrias moventes e tremulantes por toda sua massa.

Ponto crítico da transição líquido-vapor

Substância		T_c (K)	p_c (MPa)	ρ_c (g/cm ³)	$p_c v_c / RT_c$
hélio	He	5,1953	0,22746	0,06964	0,303
neônio	Ne	44,40	2,760	0,484	0,312
argônio	Ar	150,663	4,860	0,531	0,292
criptônio	Kr	209,40	5,500	0,919	0,288
xenônio	Xe	289,73	5,840	1,110	0,287
hidrogênio	H ₂	32,98	1,293	0,0310	0,306
oxigênio	O ₂	154,581	5,043	0,436	0,288
nitrogênio	N ₂	126,20	3,390	0,313	0,289
monox. carb.	CO	132,91	3,499	0,301	0,294
diox. carb.	CO ₂	304,14	7,375	0,468	0,274
amônia	NH ₃	405,5	11,35	0,237	0,242
água	H ₂ O	647,14	22,06	0,322	0,230
metano	CH ₄	190,56	4,592	0,1627	0,286
etano	C ₂ H ₆	305,32	4,872	0,207	0,279
etileno	C ₂ H ₄	282,34	5,041	0,214	0,281
propano	C ₃ H ₈	369,83	4,248	0,220	0,276

Fim da aula 1

