



**FACULDADE DE EDUCAÇÃO E MEIO AMBIENTE**  
**ALINE DA SILVA FRANCISCO**

**UMA REVISÃO QUE PRETENDE APROFUNDAR-SE NA  
LEITURA DOS CONCEITOS QUE FORMAM O PRIMEIRO  
PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA COM A FINALIDADE DE  
COMPREENDÊ-LOS DE MODO MAIS ABRANGENTE**

ARIQUEMES - RO

2015

**Aline da Silva Francisco**

**UMA REVISÃO QUE PRETENDE APROFUNDAR-SE NA  
LEITURA DOS CONCEITOS QUE FORMAM O PRIMEIRO  
PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA COM A FINALIDADE DE  
COMPREENDÊ-LOS DE MODO MAIS ABRANGENTE**

Monografia apresentada ao curso de graduação em Física da Faculdade de Educação e Meio Ambiente como requisito parcial à obtenção de grau de Licenciada.

Prof. Orientador: Esp. Isaías Fernandes Gomes.

Ariquemes - RO

2015

**Aline da Silva Francisco**

**UMA REVISÃO QUE PRETENDE APROFUNDAR-SE NA  
LEITURA DOS CONCEITOS QUE FORMAM O PRIMEIRO  
PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA COM A FINALIDADE DE  
COMPREENDÊ-LOS DE MODO MAIS ABRANGENTE**

Monografia apresentada ao curso de graduação em Física da Faculdade de Educação e Meio Ambiente como requisito parcial à obtenção de grau de Licenciada.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Orientador: Esp. Isaías Fernandes Gomes  
Faculdade de Educação e Meio Ambiente

---

Prof. Ms. Bruna Racoski  
Faculdade de Educação e Meio Ambiente

---

Prof. Esp. Fabrício Pantano  
Faculdade de Educação e Meio Ambiente

Ariquemes, 29 de maio de 2015.

*À minha mãe, por sempre cuidar de mim.*

*Ao meu pai, por me dar incentivo.*

*À minha sobrinha, por irradiar alegria.*

*Ao meu querido namorado, por me fazer sorrir.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha mãe, Suely Pereira da Silva, por sempre estar ao meu lado, pelo seu amor, pelo seu carinho e compreensão. Por ter me ensinado, entre tantas coisas, a sempre dar o meu melhor em tudo. Ela sem dúvidas é minha inspiração para ser uma pessoa melhor.

Agradeço ao meu pai, Isaías de Freitas Francisco, pelas conversas, por sempre fazer o possível para me ajudar.

Agradeço ao meu amado namorado, Wallas dos Santos Ribeiro, por sempre me motivar, por acreditar em mim, por cuidar de mim, por sempre me fazer sorrir (tarefa nem sempre simples, eu diria).

Agradeço à minha irmã, Anna Caroline da Silva Francisco, por ser uma boa irmã. E, também ao meu cunhado, José Alexandre dos Santos Calixto, que sempre me ajudou durante toda a graduação. Sem ele provavelmente o meu percurso até aqui teria sido mais difícil.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte de minha formação acadêmica, alguns foram importantíssimos e outros nem sequer sabiam da minha existência, mas, de uma forma ou de outra, todos me ajudaram a crescer. Em especial agradeço ao professor Esp. Marco Aurélio de Jesus pelo incentivo e ajuda no início da graduação e pelas excelentes aulas de física I, ao professor Ms. Thiago Nunes Jorge pelas divertidas aulas em laboratório e ao professor Ms. Gustavo José Farias pelas melhores aulas de moderna.

Agradeço também ao meu professor orientador, Esp. Isaías Fernandes Gomes, primeiramente, por me auxiliar durante toda a elaboração deste trabalho sendo paciente com meus questionamentos e discordâncias. E, em segundo lugar, por ter participado de grande parte do percurso até aqui sendo um excelente professor e um bom amigo. Por fim, pelos melhores debates em sala de aula.

Para concluir, agradeço aos meus colegas de turma Valquiria Dresch Moraes, Eliel Toeni Ribeiro, Valéria Zanotelli e Odair Jose Tozato que participaram juntamente comigo de toda a jornada até aqui. Jornada que nem sempre foi fácil, mas que por isso mesmo valeu a pena.

*“Termodinâmica é um assunto engraçado. A primeira vez que você passar por isso, você não entende nada. A segunda vez que você passar por isso, você acha que conseguiu entendê-lo, com exceção de um ou dois pontos pequenos. A terceira vez que você passar por isso, você sabe que não entendeu, mas pelo tempo que você está acostumado a ele, já não o incomoda mais”.*

*Arnold Sommerfeld*

## RESUMO

O primeiro princípio da termodinâmica dedica-se ao estudo das relações de Calor, trabalho e energia em um sistema. Sua compreensão passa pela observação minuciosa de peças chave que, por vezes, podem passar por despercebidas a um primeiro olhar. O presente trabalho apresenta uma leitura que visa aprofundar-se em pontos importantes para a compreensão do primeiro princípio da termodinâmica. Algumas considerações no decorrer do trabalho são feitas do ponto de vista da Teoria Cinética, pois, considera-se que ela é pertinente aos desígnios das apreciações. Por fim, outro ponto considerado essencial para sua compreensão, tanto histórica quanto do próprio conceito, passa por entender porque ele é denominado princípio de Joule.

**Palavras-chave:** Primeiro Princípio, Termodinâmica, Teoria Cinética.

## **ABSTRACT**

The first law of thermodynamics is dedicated to the study of heat relations, work and energy in a system. Its understanding requires the thorough observation of key parts that, sometimes, can pass unnoticed at first view. This work presents a reading that aims to delve into important points to understand the first principle of thermodynamics. Some considerations in this work are made from the point of view of the kinetic theory, because it is considered that it is relevant to the purposes of the assessments. Finally, another point considered essential to their understanding, both historically and from the concept itself goes through to understand why it is called the principle of Joule.

**Keywords:** First Law, Thermodynamics, Kinetic Theory.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Lei de Charles .....	18
Figura 2: Lei de Boyle .....	19
Figura 3: Lei de Gay-Lussac .....	20
Figura 4: Equilíbrio térmico.....	26
Figura 5: Tipos de movimentos associados a moléculas. ....	27
Figura 6: Distribuição de energia translacional em um átomo de um gás monoatômico. ....	29
Figura 7: Distribuição de energia rotacional em uma molécula de um gás diatômico .....	30
Figura 8: Distribuição de energia rotacional em uma molécula linear em um gás triatômico .....	30
Figura 9: Distribuição de energia rotacional em uma molécula não linear em um gás triatômico .....	30
Figura 10: Distribuição de moléculas no intervalo de velocidade.....	38
Figura 11: Experimento de Joule:.....	51
Figura 12: Transformação adiabática.....	58

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	15
<b>4. SISTEMAS E PROCESSOS TERMODINÂMICOS</b> .....	17
4.1 TRANSFORMAÇÕES ISOBÁRICAS, ISOTÉRMICAS, ISOMÉTRICAS E ADIABÁTICAS .....	18
<b>5. CALOR: HISTÓRIA E DEFINIÇÃO</b> .....	22
5.1 UMA PEQUENA VIAGEM PELA A HISTÓRIA.....	22
5.2 CONSIDERAÇÕES ACERCA DO CONCEITO DE CALOR.....	22
<b>6. DO CONCEITO DE TEMPERATURA</b> .....	24
6.1 O CONCEITO DE EQUILÍBRIO TÉRMICO: A LEI ZERO DA TERMODINÂMICA .....	25
6.2 GRAUS DE LIBERDADE E O TEOREMA DA EQUIPARTIÇÃO.....	26
6.3 UM GÁS IDEAL E LIVRE CAMINHO MÉDIO .....	28
6.4 DESCRIÇÕES TEÓRICAS PARA A TEMPERATURA.....	32
<b>6.4.1 A Abordagem Cinético-Molecular</b> .....	32
<b>6.4.2 A Definição Termodinâmica de Temperatura</b> .....	35
<b>6.4.3 O Conceito de Temperatura e a Distribuição de Maxwell-Boltzmann</b> .....	37
<b>7. DO CONCEITO DE ENERGIA INTERNA</b> .....	39
7.1 UMA FUNÇÃO DE ESTADO .....	40
7.2 ENERGIA INTERNA DE UM GÁS IDEAL .....	40
7.3 ENERGIA INTERNA E SUA INTERPRETAÇÃO MOLECULAR .....	41
<b>8. TRABALHO</b> .....	42
8.1 TRABALHO DE EXPANSÃO.....	43
<b>9. CALORIMETRIA</b> .....	45
<b>10. PRIMEIRO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA</b> .....	46
10.1 TERMODINÂMICA EM UM CONTEXTO HISTÓRICO.....	46
10.2 O PRINCÍPIO DE CONSERVAÇÃO DE ENERGIA NO CONTEXTO DA TERMODINÂMICA.....	48
10.3 CONVENCIONALISMOS A RESPEITO DE CALOR E TRABALHO .....	49
10.4 A EXPERIÊNCIA DE JOULE E O EQUIVALENTE MECÂNICO DO CALOR.....	50

10.5	PROCESSOS E VARIAÇÃO DA ENERGIA INTERNA DE UM SISTEMA	
	TERMODINÂMICO .....	54
10.5.1	<b>Processos Adiabáticos e Isotérmicos no Contexto do Primeiro Princípio da Termodinâmica</b> .....	54
10.5.2	<b>Processos isobáricos e Isovolumétricos no Contexto do Primeiro Princípio da Termodinâmica</b> .....	58
	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	60
	REFERÊNCIAS .....	63
	ÍNDICE .....	68

## INTRODUÇÃO

A Termodinâmica consagra-se no estudo de fenômenos associados aos conceitos de Calor e Temperatura, suas descrições se assinalam pelo seu caráter estatístico. A descrição Termodinâmica, em princípio, é macroscópica. A descrição microscópica de um sistema termodinâmico sendo feita como em um sistema mecânico envolveria descrições de movimento para um número gigantesco de partículas com o grau de liberdade de um sistema mecânico e isso é bastante complexo quando feito de modo aprofundado dentro da teoria cinética. (NUSSENZVEIG, 2002). Mas o fato de suas descrições, serem a princípio, de caráter macroscópico não significa que as leis da Termodinâmica não possam ser obtidas a partir de leis que regem o movimento microscópico da matéria, apenas que essas descrições microscópicas são pertencentes ao domínio da mecânica estatística. As leis e propriedades Termodinâmicas prescindem de referência à constituição microscópica da matéria. (OLIVEIRA, 2005)

Partindo do ponto de vista que as leis da Termodinâmica prescindem da constituição microscópica da matéria, a abordagem de alguns conceitos referentes a Termodinâmica a partir desta perspectiva é bastante válida e apropriada. De acordo com Ferreira (2007), o princípio crucial para se compreender a equivalência entre calor e energia em movimento passa por uma compreensão do movimento desordenado dos átomos e moléculas, logo também, o estudo do Calor e, conseqüentemente, o que se relaciona a ele, passa a ser uma parte do campo da mecânica estatística. Campo, segundo o qual, permite uma compreensão bastante aprofundada e satisfatória acerca dos princípios fundamentais da Termodinâmica. Os conceitos da Termodinâmica tratados de modo puro, ou seja, não atrelados a perspectiva da mecânica estatística, são aceitos como são enunciados e não se estendem a uma interpretação cinético-molecular dos mesmos. O interessante da interpretação Termodinâmica pura é que ela não exige deduções feitas dentro da abordagem estatística, porém, ela apenas aponta resultados sem se preocupar em mostrar os detalhes de como as coisas se passam. Por essa justificativa, é bastante interessante que haja uma interpretação cinética (estudar alguns conceitos já no âmbito da teoria cinética), mesmo que essa abordagem seja básica, ou seja, não se aprofundando tanto dentro dos domínios da teoria cinética.

Outro ponto importante está relacionado com a visão acerca do primeiro princípio e pode ser descrito por Passos (2009). Segundo o autor, quando se estuda Termodinâmica nos dias de hoje o princípio da equivalência mecânica do Calor passa de modo corriqueiro, no sentido que, é tão óbvio, mas foi fundamental para a Termodinâmica que se conhece hoje, como próprio nome diz, esse princípio, descreve a equivalência entre Calor e Trabalho, compreensão essencial para o entendimento do primeiro princípio.

O presente trabalho traz consideração acerca dos conceitos que formam o primeiro princípio da Termodinâmica. Considerações estas feitas em alguns momentos do ponto de vista microscópico que, de acordo com o trabalho de Ferreira (2007), trazem uma explicação satisfatória e aprofundada para os princípios da Termodinâmica. No decorrer do texto, principalmente nas passagens sobre Temperatura e energia interna que, segundo Grings et. al. (2006), são juntamente com o Calor, conceitos chave para a compreensão da Termodinâmica, as descrições são feitas a partir de conceitos básicos pertencentes a Teoria Cinética. Outro ponto crucial dentro do Trabalho é enfatizar a importância dos experimentos de Joule para a compreensão da equação geral da primeira lei que, segundo Anacleto (2007), possui uma simplicidade Matemática que não se estende a sua representação Física. O trabalho tem como público alvo interessados em aprofundar suas leituras acerca do assunto, logo, parte-se da premissa que este não é o primeiro contato do leitor com os conceitos abordados.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

- Revisar com o auxílio de argumentos teóricos os conceitos, algumas dentro do domínio do universo microscópico (ainda dentro dos limites da clássica), que compreendem o primeiro princípio da termodinâmica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Rever conceitos básicos que formam a primeira lei, enfatizando a sua importância dentro do princípio de conservação;
- Destacar o experimento de Joule durante a leitura, pois, ele é peça chave para a compreensão do primeiro princípio;
- Considerar a natureza estatística de certos conceitos dentro da primeira lei a fim de compreendê-los de modo mais completo.

### 3. METODOLOGIA

De acordo com Freitas, 2013, uma pesquisa científica tem por finalidade conhecer sobre determinado assunto em um ponto de vista metódico, sistêmico. Uma pesquisa deve somar para o progresso do conhecimento humano. A presente pesquisa se caracteriza como sendo uma pesquisa bibliográfica, com a finalidade de fazer um levantamento do conhecimento científico acumulado sobre o primeiro princípio da Termodinâmica. Além de sua característica bibliográfica, o presente trabalho possui uma finalidade pura, ou seja, o objetivo para o qual essa leitura se inclina é o de conhecer mais profundamente a respeito do tema, o que se configura dentro da metodologia científica como sendo uma necessidade intelectual pelo conhecimento.

O trabalho baseou-se em artigos que, podem ser encontrados em bases de dados como o scielo e google acadêmico, e livros (são na maioria pertencente ao acervo da biblioteca Júlio Bordignon a outra parte foi encontrada em e-books e em acervo pessoal). O primeiro passo para a realização da pesquisa foi estabelecer o tema que nortearia toda a busca. O tema, a princípio, não tinha ainda seus limites bem delimitados. As palavras chaves digitadas na barra de pesquisa foram: Termodinâmica, primeira lei da Termodinâmica e segunda lei da Termodinâmica. Os resultados estão dispostos na tabela 1:

<b>Palavra Chave</b>	<b>Data</b>	<b>Número de Artigos Encontrados (scielo)</b>	<b>Número de documentos encontrados (google acadêmico)</b>
<b>Termodinâmica</b>	21/03/2015 e 22/03/2015	220	29.200 (aproximadamente)
<b>Primeira lei da Termodinâmica</b>	21/03/2015 e 22/03/2015	6	15.900 (aproximadamente)
<b>Segunda lei da Termodinâmica</b>	21/03/2015 e 22/03/2015	8	15.000 (aproximadamente)

Tabela 1 - Relação de artigos encontrado e palavras-chave

Em um segundo momento com objetivo de encontrar documentos que tratassem dos conceitos de Calor e Temperatura:

<b>Palavra Chave</b>	<b>Data</b>	<b>Número de Artigos Encontrados (scielo)</b>	<b>Número de documentos encontrados (google acadêmico)</b>
<b>Conceito de Calor</b>	25/03/2015	8	101.000 (aproximadamente)
<b>Conceito de Temperatura</b>	25/03/2015	36	140.000 (aproximadamente)

*Tabela 2 - Relação de artigos encontrado e palavras-chave*

Dos artigos pesquisados no dia 25/03/2015 foram salvos para leituras 9 artigos. Ao todo foram salvos para leitura 40 artigos, todos relacionados à Termodinâmica. Dos artigos salvos, foram apenas utilizados artigos que tratavam da primeira lei e de conceitos que a formavam. Visto que o tema se propôs a tratar apenas do primeiro princípio. Estes artigos pertencem às revistas: Revista Brasileira de Ensino de Física, Química Nova, Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Caderno Brasileiro do Ensino de Física e Sitientibus Série Ciências Físicas.

Dos livros utilizados no trabalho são na maioria pertencente ao acervo da biblioteca Júlio Bordignon a outra parte foi encontrada em e-books e em acervo pessoal.

#### 4. SISTEMAS E PROCESSOS TERMODINÂMICOS

De acordo com Pilla (2006), sistema termodinâmico é uma parcela separada do resto do universo na qual se pretende fazer investigações/análises. A parcela restante é denominada meio externo ou vizinhança. Um sistema deve ter limitações bem definidas que o separam do meio externo. O sistema e o meio externo podem interagir por meio dos limites do sistema e essas interações se dão por meio de trocas de energia e/ou matéria. Para a Termodinâmica essas interações são cruciais, pois, estão diretamente relacionadas com as variações das propriedades Termodinâmicas do sistema estudado. Logo uma afirmação básica é que um sistema não altera seu estado termodinâmico sem que haja também alterações em sua vizinhança.

$$\text{Matéria} \rightleftharpoons \text{SISTEMA} \rightleftharpoons \text{Energia} \begin{cases} \text{Trabalho} \\ \text{Calor} \end{cases}$$

Os sistemas podem ser isolados, fechados ou abertos. Sistemas isolados não trocam matéria e nem energia com o meio externo, logo, podem ser definidos como sistema com energia e massa constantes. Sistemas fechados trocam apenas energia com o meio externo mantendo sua massa constante. Sistemas abertos trocam energia e matéria com a vizinhança, logo, sua massa e sua energia podem sofrer variações. (PILLA, 2006).

Quando se tem um sistema termodinâmico que evoluirá para outra configuração diferente da inicial é possível, mediante aos dispositivos adequados, impor certas restrições mantendo fixas determinadas variáveis.

$$\text{Transformações} \begin{cases} \text{Isométricas} \\ \text{Isobáricas} \\ \text{Adiabáticas} \\ \text{Isotérmicas} \end{cases}$$

#### 4.1 TRANSFORMAÇÕES ISOBÁRICAS, ISOTÉRMICAS, ISOMÉTRICAS E ADIABÁTICAS

A apresentação das transformações isobáricas, isotérmicas e isométricas estará inserida dentro do contexto da equação de estado dos gases ideais. Quando um sistema, por exemplo, um recipiente contendo certa quantidade de gás, está em um estado de equilíbrio termodinâmico ele pode ser caracterizado pela sua Pressão, seu Volume e sua Temperatura. É possível que escolhida uma das três variáveis ela possa ser controlada independente das outras, por exemplo, a Pressão pode variar ao passo que o Volume se mantém constante. No entanto há de se levar em consideração que, quando se define valores de Temperatura, Pressão e Volume para uma dada amostra de gás, suas propriedades macroscópicas mensuráveis também terão um valor específico. Aqui se apresenta outra variável além das já mencionadas, que é a variável de quantidade de matéria, que é o número de mol  $n$  e é dada em mols. Além disso, não é possível lançar valores para as três variáveis simultaneamente. Pois, para qualquer quantidade de amostra, apenas duas variáveis são realmente independentes, a terceira deverá ter um valor determinado pela relação das outras duas. (BALL, 2005).

Um processo isobárico é por definição o processo que ocorre sob Pressão constante. Dentro do contexto da equação de estado, tem-se a lei de Charles, segunda a qual, a Pressão constante, o Volume de um gás é diretamente à proporcional à Temperatura absoluta. A relação entre Volume e Temperatura está representada graficamente na figura 1:

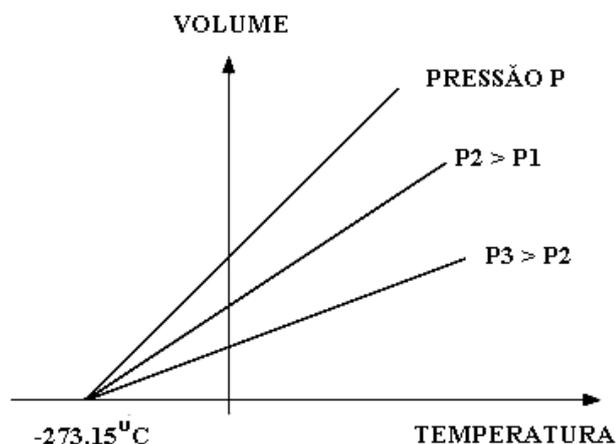


Figura 1: Lei de Charles

A lei de Charles pode ser escrita matematicamente da seguinte forma:

$$\frac{V}{T} = f(P) \text{ a } n \text{ constante} \quad [1]$$

Ou seja, a razão entre o Volume e a Temperatura resulta em um valor dependente da Pressão sob a qual o sistema está exposto, esta possui um valor invariante.

Em um processo isotérmico a Temperatura se mantém constante. Boyle realizou experiências onde matinha a Temperatura constante em um sistema que possuía uma quantidade fixa de gás. As experiências resultaram na lei de Boyle que diz: o Volume de uma dada quantidade de gás, a Temperatura constante, varia inversamente com a Pressão. A relação entre Volume e Pressão está representada graficamente na figura 2:

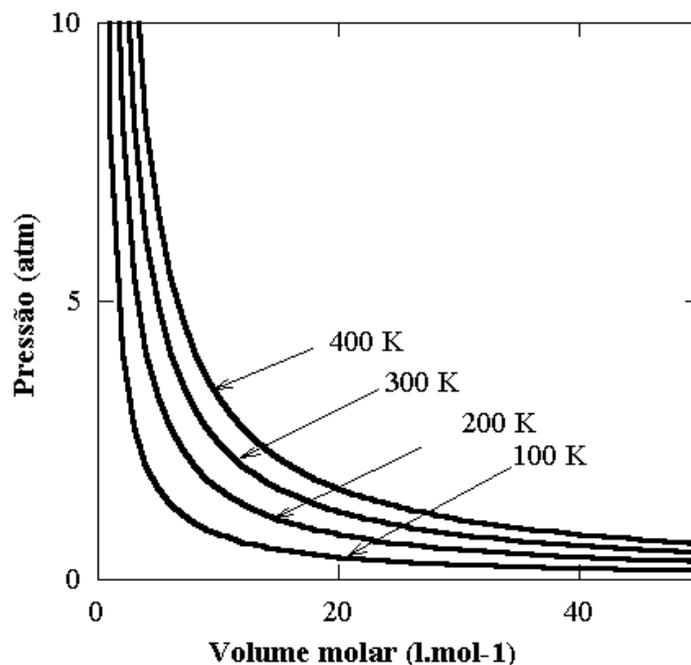


Figura 2: Lei de Boyle

A equação de estado de acordo com a lei de Boyle fica:

$$PV = f(T) \text{ a } n \text{ constante} \quad [1.1]$$

A equação implica multiplicar a Pressão pelo Volume para obter um número cujo valor depende da Temperatura.

Em uma transformação isovolumétrica o Volume do gás se mantém constante. A lei que descreve o processo a Volume constante é a lei de Gay-Lussac, segundo a qual, a Volume constante, a Pressão aumenta proporcionalmente com a Temperatura. A relação entre Pressão e Temperatura está representada graficamente na figura 3:

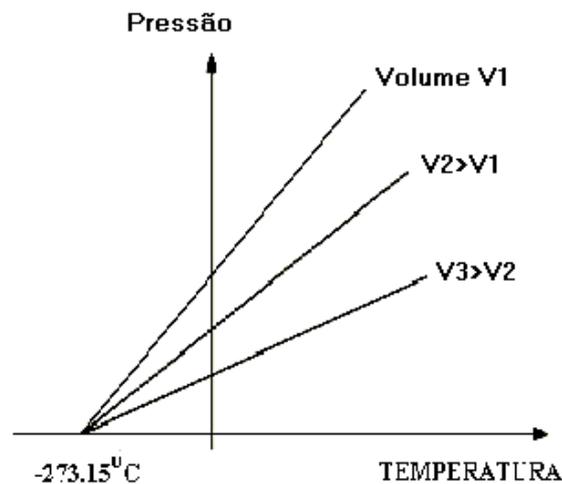


Figura 3 Lei de Gay-Lussac

A lei de Gay-Lussac pode ser expressa matematicamente da seguinte forma:

$$\frac{P}{T} = f(V) \text{ a } n \text{ constante} \quad [1.2]$$

Por fim, pode-se obter a equação de estado de um gás ideal combinando as leis dos gases. Observe que, nas três relações [1], [1.1] e [1.2]; se uma das variáveis se mantém constante as respectivas funções serão constantes. Isso implica que, se houver modificação em uma das variáveis que podem ser modificadas a outra também deve mudar para que mantenha o valor da terceira constante. Matematicamente essa relação pode ser escrita das seguintes formas:

$$P_1 V_1 = F(T) = P_2 V_2 \quad [1.2]$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad [1.4]$$

Há também outra relação, pertencente a lei de Avogadro<sup>1</sup> onde, os valores de Temperatura e Pressão se mantêm fixos e há uma relação entre o Volume e o número de mols:

$$V = f(n) \quad [1.5]$$

Agora observe que a lei de Boyle, a lei de Charles e a lei de Avogadro possuem uma relação com o Volume (e esse pode variar), logo pode se obter as seguintes relações:

$$V \propto \frac{1}{P}, V \propto T, V \propto n$$

Assim combinando fica:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

Inserindo uma constante de proporcionalidade se obtém a equação de estado dos gases ideais:

$$V = R \frac{nT}{P} \quad [1.6]$$

$$P.V = nRT \quad [1.7]$$

- R é a constante de proporcionalidade conhecida com a constante dos gases ideais.

Um processo adiabático se concretiza quando não há troca de energia entre o sistema e o meio através de Calor. (HALLIDAY, 2008). Este será tratado mais afundo no tópico 10.5.1 dentro do contexto do princípio de conservação.

---

<sup>1</sup>Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, conde de Quaregna e Cerreto. Foi um advogado e físico italiano, um dos primeiros cientistas a distinguir átomos e moléculas. É mais conhecido por suas contribuições para a teoria molecular.

## 5. CALOR: HISTÓRIA E DEFINIÇÃO

### 5.1 UMA PEQUENA VIAGEM PELA A HISTÓRIA

As primeiras ideias acerca do conceito de Calor são bastante antigas, desde os tempos em que o homem passou a dominar o fogo. A visão primitiva do conceito é basicamente sensorial, a ideia do frio e do quente. Essas experiências sensoriais não exigiam uma reflexão sobre a natureza do Calor, apenas havia uma relação inversa entre frio e quente. (MORTIMER; AMARAL, 2001)

Percorrendo uma linha histórica com a finalidade de conhecer sobre o desenvolvimento dos conceitos de Calor, há de se dividir em duas partes principais: A visão na antiguidade que diz respeito mais precisamente a visão dos filósofos na Grécia Antiga e os principais estudos sobre a natureza do Calor já no âmbito da Física (este será apresentado no tópico 10.1 que aborda do ponto de vista histórico a evolução do primeiro princípio da Termodinâmica).

Os pré-socráticos, Anaximandro, Empédocles e Heráclito, não tinham ainda uma noção precisa quanto à natureza do Calor. Empédocles propunha que o fogo correspondia a um dos elementos primordiais, mas não fazia nenhuma alusão ao Calor. (MARTINS, 2008).

Para Aristóteles o frio e o quente eram duas das quatro qualidades primárias da matéria. Tanto Aristóteles como Platão pensavam Calor a partir de uma ideia substancialista. Para Platão, o Calor era algo bem próximo do elemento fogo. Já no século XIII, Roger Bacon afirmava que o que causava o Calor era um movimento interno das partículas de um corpo. Johannes Kepler compartilhava com ideias de Bacon. Já Galileu Galilei e Telesio pensavam em Calor como sendo um fluído. Mais tarde esse fluído ganharia o nome de calórico dado por Lavoisier. (SILVA et. al.,2013).

### 5.2 CONSIDERAÇÕES ACERCA DO CONCEITO DE CALOR

Alguns termos utilizados no meio científico, às vezes por convencionalismo, se colocam como barreiras para a compreensão de certos conceitos fundamentais.

Em uma ótica mais restrita, voltada para o conceito de Calor, é possível ressaltar que muitos termos que são empregados em sua definição são oriundos da evolução histórica do mesmo. Ao conceituarem Calor ainda lhe atribuem características substancialistas oriundas da teoria do calórico que tratava Calor como um fluido. (CORREIA; MAGALHÃES, 2008). De forma complementar, Cindra e Teixeira (2004) contam que em muitas literaturas, em especial de Física e química, observa-se expressões infelizes associando Calor como uma característica pertencente a um corpo ou até mesmo empregando o termo 'energia térmica'.

Uma proposição, um tanto quanto prática e até em certo grau um pouco simplista, para se definir Calor é que: Calor é energia. A associação entre Calor e energia de modo algum se caracteriza como um equívoco, porém, por maior êxito que se tenha em compreender a ideia de energia não é o suficiente para que se apresente um entendimento significativo do conceito de Calor. (SILVA et. al., 2009). A própria ideia de energia é bastante abstrata, de acordo com Tundisi (2000), trata-se de um conceito muito abrangente e por isso difícil de definir.

Ainda com base no trabalho de Silva et. al. (2009) pode-se fazer uma síntese dos pontos que se colocam como barreiras epistemológicas para a compreensão do conceito de Calor. Um primeiro equívoco é a herança de termos oriundos de uma teoria obsoleta que abordava Calor como substância. Um segundo ponto, é o tratamento que se dá ao Calor como uma característica inerente aos corpos também herança da teoria do calórico. Por fim, a ideia ambígua de Calor como energia e também energia em movimento. Para se ter uma concepção mais aprofundada do conceito de Calor precisa-se compreender o princípio de conservação de energia (acerca do princípio de conservação de energia, vide tópico 10.2), visto que, o conceito de Calor está atrelado a ideia de energia. Martins, (2001) aborda o conceito de Calor como sendo uma forma de transferência de energia, assim como apontado por Silva et. al. (2009), a definição de Calor está mais próxima a ideia de Trabalho do que da ideia de Energia Interna. O Calor assim como o Trabalho é uma forma de transferência de energia e não necessariamente uma forma de energia, tão pouco pode ser considerado como a energia de um corpo. Em Young e Freedman (2006, p. 113) lê-se uma definição satisfatória para o conceito de Calor: "Na Física, o termo 'Calor' sempre se refere a uma transferência de energia de um corpo ou sistema para o outro em virtude de uma diferença de Temperatura entre eles, nunca indica a quantidade de energia contida em um sistema particular".

Também há a interpretação molecular segundo a qual Calor é a transferência de energia que faz uso do movimento aleatório das moléculas. (ATKINS, 2010).

## 6 DO CONCEITO DE TEMPERATURA

Temperatura é um conceito fundamental da Termodinâmica e é uma das sete grandezas fundamentais do Sistema Internacional de Unidades (SI). Os cientistas geralmente utilizam a escala Kelvin para fazer suas medições de Temperatura. Embora, haja a ideia de que a Temperatura de um corpo pode ser aumentada indefinidamente, ela está sujeita a um limite inferior, que se denomina zero absoluto, correspondente ao zero na escala Kelvin. Os cientistas não medem esforços para tentar alcançar temperaturas cada vez mais próximas do zero Kelvin, mas, parece que o zero absoluto apresenta um comportamento semelhante ao da velocidade da luz  $c$ , no sentido que, em ambos, há valores limites que os corpos materiais podem se aproximar indefinidamente. (HALLIDAY, 2008).

Em seu livro *Lectures on Physics* (1970), Feynman, introduz a ideia de Temperatura propondo ao leitor um raciocínio bastante simples, mas eficaz. De acordo com o texto, quando se comprime um gás sabe-se que a energia das moléculas aumenta (Energia Interna) e normalmente se diz que o gás se aqueceu, aqui observa-se de modo até intuitivo uma relação importante, a relação entre o aumento da Energia Interna e a Temperatura. Em conclusão com essa abordagem proposta por Feynman, Brady et. al. (1986), define Temperatura como sendo uma grandeza Física que mensura a energia cinética média dos graus de liberdade (sobre graus de liberdade ver tópico 6.2) de cada uma das partículas de um sistema em equilíbrio térmico.

O conceito de Temperatura está associado a uma propriedade comum de sistemas em equilíbrio térmico. Deste modo, uma compreensão do conceito de Temperatura passa por conhecer as propriedades do equilíbrio térmico. (NUSSENZVEIG, 2002). Ainda com relação a sistemas em equilíbrio térmico que são governados pela lei zero da Termodinâmica Wylen (2006) faz um adendo, segundo o autor essas propriedades e conceitos constituem a base para a medição de Temperatura, porque permitem colocar um número no termômetro de mercúrio e

sempre que um corpo tiver igualdade de Temperatura com o termômetro, podemos dizer que o corpo apresenta a Temperatura apontada pelo termômetro.

## 6.1 O CONCEITO DE EQUILÍBRIO TÉRMICO: A LEI ZERO DA TERMODINÂMICA

Um sistema termodinâmico consiste geralmente em um recipiente que contém certa quantidade de matéria em seu interior (ver mais a respeito no tópico 4). As paredes podem ser fixas ou móveis (no caso de um pistão, por exemplo). O caráter das paredes afeta de forma fundamental a interação entre o sistema e o meio externo que o cerca. O tempo necessário para que um sistema atinja o equilíbrio térmico pode ser muito grande. O fato de que variáveis macroscópicas características do sistema permaneçam constantes no equilíbrio não significa que as condições sejam estáticas do ponto de vista microscópico. Considere dois sistemas isolados A e B separados por paredes Adiabáticas, logo, o estado termodinâmico de equilíbrio de um deles não é afetado pelo outro. Cada um deles, independentemente atinge o equilíbrio térmico. Se agora as paredes de separação Adiabáticas forem substituídas por diatérmicas, o sistema evoluirá em geral para outro estado de equilíbrio térmico diferente, ou seja, as variáveis macroscópicas tanto A quanto B mudarão com o tempo até que atinjam o equilíbrio. Considere agora que, A e B estão ambos em equilíbrio térmico com C, porém, separados um do outro por uma parede adiabática. É um fato experimental que, nesta situação, A e B também estão em equilíbrio térmico entre si. (NUSSENZVEIG, 2002). Este fato pode ser descrito pela lei zero da termodinâmica:

“Dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si”

Essa lei é uma afirmação de que deve existir Temperatura e que esta deve ser tomada como uma grandeza intensiva, relacionada com Calor e pode ser indicada pela alteração de determinadas propriedades termométricas das substâncias. (CINDRA; TEIXEIRA, 2004).

De forma geral o conceito de equilíbrio térmico pode ser ilustrado na figura 1:

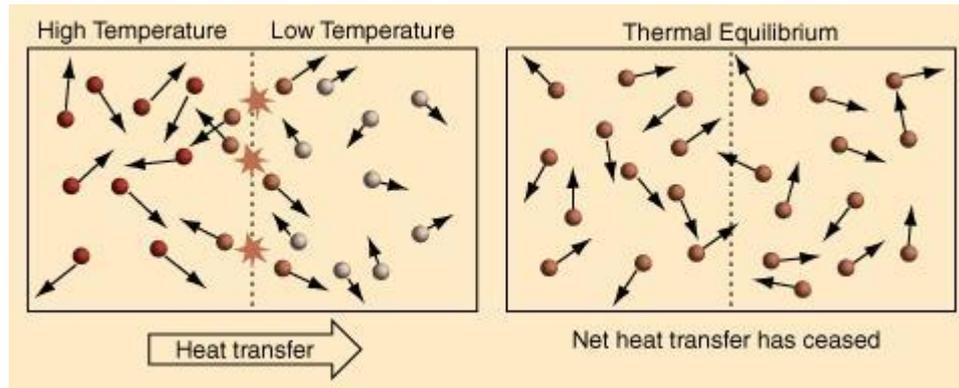


Figura 4: Equilíbrio Térmico

## 6.2 GRAUS DE LIBERDADE E O TEOREMA DA EQUIPARTIÇÃO

Grau de liberdade é um termo usado para determinar a quantidade mínima de parâmetros independentes necessários para se descrever o estado físico de um sistema, por exemplo, um objeto que se move no espaço possui três graus de liberdade, sendo essas suas coordenadas espaciais ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Mais especificamente, voltado para um sistema termodinâmico, uma molécula possui certo grau de liberdade que está relacionado com sua capacidade de deslocar seu centro de massa através do espaço, girar em torno do seu centro de massa e vibrar. Para se calcular a energia média de um sistema de partículas é preciso saber o número de graus de liberdade das moléculas pertencentes ao sistema (SILVA, 2000). Ainda de acordo com Silva (2000), no estudo de espectroscopia molecular é possível concluir que muitas propriedades moleculares dependem do movimento dos átomos que compõem as moléculas. As ligações dos átomos que formam as moléculas podem ser imaginadas como molas o que lhes dão a capacidade de vibrar. Essas ligações também podem realizar um movimento de rotação em torno de seu eixo. Assim, o grau de liberdade pelo qual uma molécula pode se mover é a soma das possibilidades de movimento. Têm-se três tipos de movimentos possíveis que as moléculas podem executar, são eles: Oscilatório, translacional e rotacional (porém, o oscilatório não será levado em consideração, pois, há certa complexidade relacionada a comportamento quântico). A figura 2 ilustra os tipos de movimentos associados às moléculas:

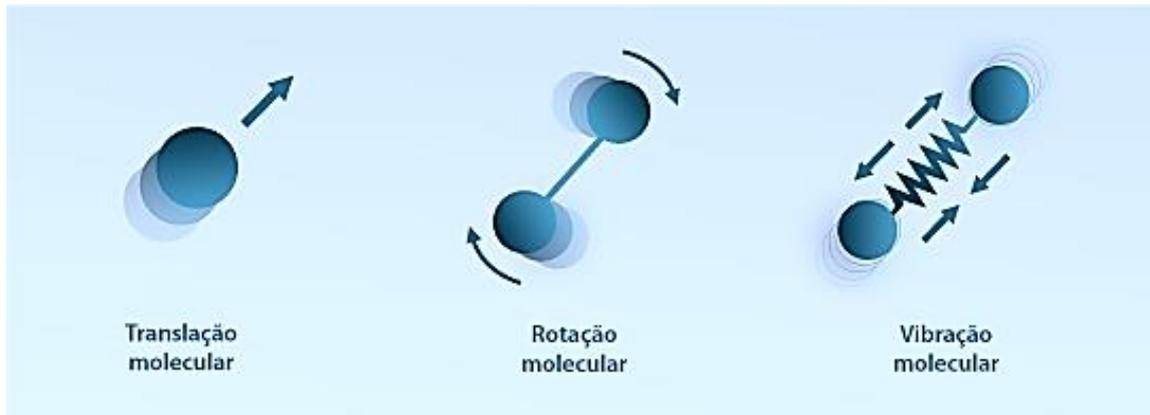


Figura 5: Tipos de movimentos associados a moléculas.

Os movimentos moleculares se relacionam com as formas de energia do seguinte modo:

Energia cinética:

$$E_{\text{Translação}} = \frac{p^2}{2m} \quad [2]$$

- O momento é dado por  $p$ ;
- E a massa é representada por  $m$ .

$$E_{\text{Rotação}} = \frac{L^2}{2I} \quad [2.1]$$

- O momento angular é dado por  $L$ ;
- O momento de inércia é dado por  $I$ .

$$E_{\text{Vibracional}} = \frac{mv^2}{2} \quad [2.2]$$

Energia Potencial:

$$E_{\text{Vibracional}} = \frac{kx^2}{2} \quad [2.3]$$

O teorema da equipartição de energia trata exatamente da distribuição de energia dentro do sistema, é importante aqui ressaltar que esse teorema é válido no campo da mecânica clássica, ignorando assim efeitos de quantização. É uma forma genérica que relaciona a Temperatura de um sistema termodinâmico com sua energia

média. De modo simplificado pode dizer que, segundo a lei de equipartição, quando um sistema atinge o equilíbrio térmico a energia é partilhada de forma igual em suas várias formas. Quando há um grande número de moléculas, as energias têm um valor médio (dependente apenas da Temperatura). O que significa que quando se fornece energia para um sistema ela se distribui igualmente em cada configuração que a molécula recebe energia, ou seja, a energia cinética média rotacional terá mesmo módulo que a energia cinética média vibracional.

Em um dado sistema de partículas, uma partícula que se move em três dimensões terá a energia translacional associada a seu movimento:

$$E_{Translacional} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad [2.4]$$

De acordo com o teorema de equipartição de energia para uma quantidade grande de partículas em equilíbrio térmico, a uma Temperatura T, o valor médio de cada contribuição quadrática de energia é igual a  $\frac{1}{2}k_B T$ , sendo assim fica:

$$\langle E_{Translacional} \rangle = \frac{1}{2} k_B T_x + \frac{1}{2} k_B T_y + \frac{1}{2} k_B T_z = \frac{3}{2} k_B T \quad [2.5]$$

Portanto o número de graus de liberdade desse sistema de n átomos é igual a 3n, pois, levam-se em consideração três dimensões. Se esse sistema for composto por cinco átomos o grau de liberdade será 15 graus translacionais.

### 6.3 UM GÁS IDEAL E LIVRE CAMINHO MÉDIO

Um gás é composto por um conjunto de partículas em movimento aleatório com velocidades médias que variam de acordo com as transformações sofridas pelo sistema. (ATKINS, 2010). Um gás ideal é um modelo hipotético no qual suas partículas interagem apenas através de colisões perfeitamente elásticas e estão contidas em um recipiente cuja o Volume permita que o livre caminho médio entre suas colisões seja muito maior que seu diâmetro, ou seja, essas partículas quase não interagem umas com as outras e quando isso ocorre não há perda de energia cinética, pois, as colisões são elásticas. Os gases ideais podem ser monoatômicos, diatômicos e poliatômicos. (EISBERG, 1982).

Um gás monoatômico é aquele que apresentam átomos soltos, estes não estão ligados, sendo assim, os gases com essas características são os gases ideais que não realizam ligações. Em um gás monoatômico, a energia interna corresponde apenas a energia cinética de translação, pois este só realiza o movimento de translação, cada átomo tem três graus de liberdade que correspondem aos três eixos rotacionais. A figura 3 ilustra a distribuição de energia translacional em uma molécula monoatômica:

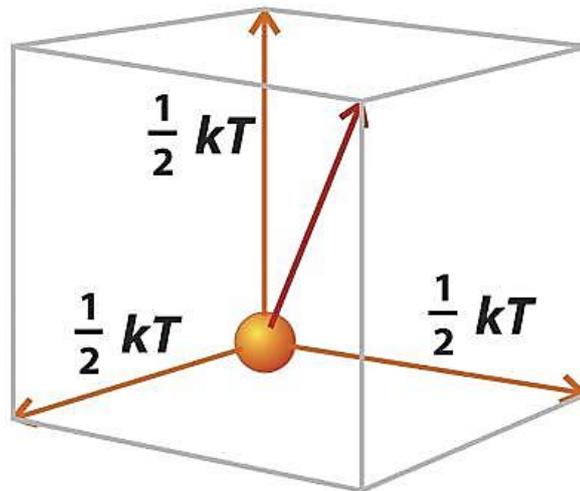


Figura 6: Distribuição de energia translacional em um átomo de um gás monoatômico.

Um gás diatômico é composto por moléculas que possuem apenas dois átomos e poliatômicos possuem três átomos ou mais. Esses tipos de moléculas contribuem para a energia interna não só apenas com movimentos translacionais, mas também rotacionais e vibracionais. Em um gás diatômico as moléculas possuem três graus de liberdade translacionais; dois rotacionais, pois, possuem dois eixos para realizar rotação; e dois vibracionais. (KNIGHT, 2009). A figura 4 ilustra a distribuição de energia rotacional em uma molécula de um gás diatômico:

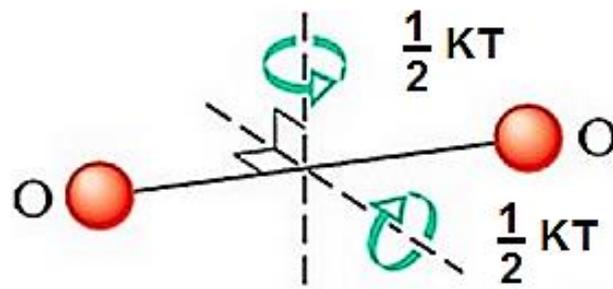


Figura 7: Distribuição de energia rotacional em uma molécula de um gás diatômico

Moléculas formadas por três átomos possuem três graus de liberdade translacionais, dois graus de liberdade rotacionais (quando linear) ou três graus de liberdade rotacionais (quando não linear) e três graus de liberdade vibracionais. Logo, os graus de liberdade também estão associados a forma com a qual essas moléculas se ligam. (ATKINS, 2010). A figura 8 ilustra a distribuição de energia rotacional em uma molécula linear em um gás triatômico e a figura 9 faz essa mesma representação para uma molécula não linear:

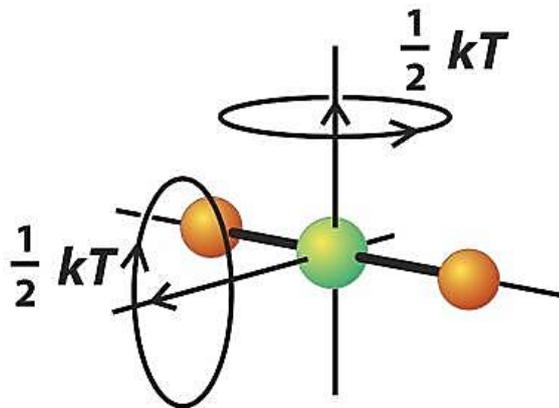


Figura 8: Distribuição de energia rotacional em uma molécula linear em um gás triatômico

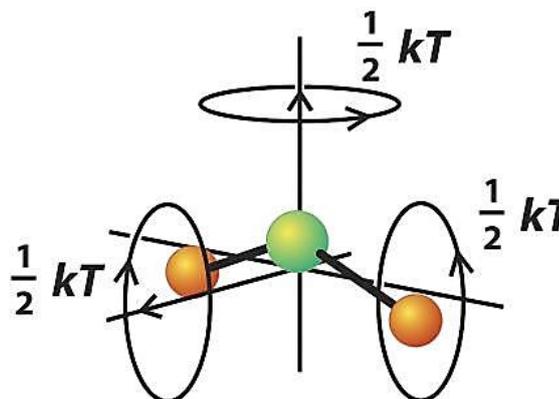


Figura 9: Distribuição de energia rotacional em uma molécula não linear em um gás triatômico

A Teoria Cinética diz que os gases são compostos por um número muito grande de partículas que se movimentam de forma independente dentro do recipiente que as contém. O movimento livre, no entanto, é interrompido quando uma partícula colide. Para ter uma ideia básica da estrutura molecular dentro um gás, e logo compreender o que ocorre dentro de um sistema termodinâmico, é preciso compreender como é o percurso que as partículas/moléculas descrevem em um sistema termodinâmico sujeito a variações de estado. Supõe-se que as partículas de um gás sejam esferas rígidas com diâmetro  $d$ . Um mol de um gás ideal a uma Temperatura de  $0^\circ\text{C}$  ( $273,15\text{ K}$ ) a pressão de  $1\text{ atm}$  ( $101,325\text{ Pa}$ ) ocupa um Volume de  $2,24 \times 10^{-2}\text{ m}^3$  e tem  $6,022 \times 10^{23}$  partículas/mol. A densidade do número de partículas é dada por:

$$\text{Densidade} = N_a/V = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{2,24 \cdot 10^{-2}} \cong 2,68 \cdot 10^{25} \quad [3]$$

Considere que uma partícula se move com uma velocidade relativa média  $\langle v \rangle$  em uma região onde a densidade do número de partículas é  $n$ . Por unidade de tempo a partícula colide com todas as partículas ali presentes, cuja os centros estão dentro do cilindro de base  $\pi d^2$  e altura  $h$ . Logo a frequência em que as colisões ocorrem é dada por:

$$\nu = n\pi d^2 h \quad [3.1]$$

Sabe-se que o período é o inverso da frequência, então o tempo médio entre a colisão é:

$$t = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{n\pi d^2 h} \quad [3.2]$$

O livre caminho médio  $l$  é a distância média percorrida por uma partícula entre duas colisões, para que haja uma colisão é preciso que os centros de duas moléculas estejam a uma distância igual ao diâmetro. O percurso do livre caminho médio é calculado pelo produto da velocidade média das partículas (que se move igual à velocidade térmica média e o tempo entre as colisões):

$$l = v \cdot t = \frac{\langle v \rangle}{n\pi d^2 h} \quad [3.3]$$

## 6.4 DESCRIÇÕES TEÓRICAS PARA A TEMPERATURA

### 6.4.1 A Abordagem Cinético-Molecular

Na abordagem cinético-molecular a Temperatura é tratada em termos da energia cinética média das moléculas.

Baseando-se em algumas deduções pertencentes à Teoria Cinética dos gases temos a seguinte situação: sejam  $n$  o número de mols de um gás ideal armazenado em uma caixa cúbica de Volume  $V$ . As paredes da caixa são mantidas a uma Temperatura  $T$ . As moléculas na caixa se movem em todas as direções com velocidades variáveis. Colidindo umas com as outras e com as paredes da caixa. Abre-se aqui a liberdade de considerar que todas as colisões com as paredes da caixa sejam elásticas. A molécula tem massa  $m$  e velocidade  $v$ . Como as colisões entre a molécula e as paredes são elásticas, quando a molécula se chocam com a parede (perpendicular ao eixo das coordenadas, eixo  $x$ ), a componente  $x$  da velocidade inverte seu sentido, mantendo seu módulo (enquanto as outras componentes permanecem inalteradas). Isso significa que há uma variação de momento linear correspondente a componente  $x$ :

$$\begin{aligned} p_1 &= mv_x \\ p_2 &= -mv_x \\ \Delta p &= -2mv_x \end{aligned} \quad [4]$$

Logo, o momento linear  $\Delta p$  transmitido à parede pela molécula durante a colisão é:  $(+2mv_x)$ . Observe que o momento linear transmitido à parede tem sinal positivo. Isso porque de acordo com a terceira lei de Newton a toda ação há uma reação oposto e de igual módulo, em outras palavras, as ações mútuas de dois corpos, um sobre o outro, são sempre iguais e dirigidas em sentidos opostos.

O tempo  $\Delta t$  entre as colisões é o tempo que a molécula leva para ir até a parede oposta e voltar (percorrendo uma distância de  $2L$ ) com velocidade  $v_x$ . Logo, a

partícula choca-se com um lado específico da parede (esse resultado é válido mesmo que a partícula se choque com outro lado da parede do recipiente) uma vez em cada:

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x} \quad [4.1]$$

Deste modo, a taxa com que o momento é transmitido à parede (a força que a partícula exerce contra a parede) é:

$$F = m \cdot a \quad [4.2]$$

$$F = m \cdot \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad [4.3]$$

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{m \cdot v_x^2}{L} \quad [4.4]$$

Para encontrar a força total exercida contra a parede do recipiente, deve-se somar a contribuição das demais partículas. Levando em consideração a possibilidade de terem velocidades diferentes.

Matematicamente tem-se:

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{m \cdot v_x^2}{L} \quad [4.5]$$

$$F = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_x^2 \quad [4.6]$$

Onde N é o número de moléculas na caixa e  $N_A$  é o número de Avogadro:

$$N = n \cdot N_A \quad [4.7]$$

A pressão exercida na parede do recipiente pode ser descrita por:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m}{L \cdot A} \sum_{i=1}^N v_x^2 \quad [4.9]$$

$$P = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_x^2 \quad [4.10]$$

$$P \cdot V = N \cdot m \sum_{i=1}^N \frac{v_x^2}{N} \quad [4.11]$$

Essas descrições de velocidade são apenas referentes ao componente x das moléculas. Sabe-se que:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad [4.12]$$

Logo tem-se:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad [4.13]$$

Substituindo a média da velocidade chega-se em:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle \quad [4.14]$$

Para chegar à energia cinética:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle \cdot \frac{2}{2} \quad [4.15]$$

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N \cdot \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} \quad [4.16]$$

Sabe-se pela equação de estado dos gases ideais que:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad [4.17]$$

Assim:

$$n \cdot R \cdot T = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \langle K \rangle \quad [4.18]$$

$$\frac{3}{2} \cdot R \cdot T = \frac{N}{n} \langle K \rangle \quad [4.19]$$

$$\frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T = \langle K \rangle \quad [4.20]$$

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle K \rangle}{k_B} \quad [4.21]$$

- A constante de Boltzmann  $k_B$  é a constante Física que relaciona Temperatura e energia das moléculas. Uma das formas mais simples de se encontrar seu valor é dividindo a constante dos gases ideais pela constante de Avogadro.

Por fim chega-se a:

$$T = \frac{2m \langle v^2 \rangle}{3k_B} \quad [4.22]$$

#### 6.4.2 A Definição Termodinâmica de Temperatura

Outro conceito importante que também contribuiu para se fazer considerações acerca do conceito Temperatura foi o de irreversibilidade (CINDRA; TEIXEIRA, 2004). Aqui se abre a liberdade para discorrer sobre a ideia de entropia de uma maneira bastante básica, pois o objetivo dessa passagem é apenas mostrar outra relação que envolve Temperatura. Uma ideia básica sobre o que seria entropia pode ser encontrada no trabalho de Borges (1999), segundo o texto a interpretação Termodinâmica para o conceito de entropia está ligada a medida do grau de irreversibilidade de um processo físico. Agora tente vislumbrar um processo no qual um sistema parte de um estado inicial  $i$  para um estado final  $f$  enquanto troca matéria e energia sob as formas de Calor e Trabalho com a vizinhança. Se o processo for reversível ele poderá ser realizado de forma inversa. Já um processo irreversível (todos os processos naturais são, em diferentes graus, irreversíveis) ou não pode ser operado de modo inverso ou, se puder, as quantidades de matéria, Calor e Trabalho não serão as mesmo do início do processo. Isso porque uma parte da energia sob forma de Trabalho é transformada em energia sob forma de Calor, isso se caracteriza como uma perda definitiva (irreversível) da capacidade de o sistema produzir Trabalho. A essa energia que não pode ser utilizada na realização de Trabalho é associado um aumento da entropia. Em um processo reversível é possível existir aumento (ou diminuição) da entropia de um sistema, desde que na vizinhança se observe também um aumento (ou diminuição) da entropia exatamente igual de modo que:

$$\Delta S_{vizinhança} + \Delta S_{sistema} = 0 \quad [5]$$

Em um processo irreversível, no entanto, a variação de entropia é sempre positiva, ou seja, sempre há um aumento da entropia do sistema.

A equação que relaciona a entropia de um sistema a uma a sua Temperatura absoluta é dada por:

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T} \quad [5.1]$$

De acordo com a primeira lei da Termodinâmica (tópico 10) temos que:

$$\Delta U = \delta Q + \delta W \quad [5.2]$$

Logo pode escrever que:

$$\Delta U = T \cdot \delta S + \delta W \quad [5.3]$$

$$T = \frac{\delta U}{\delta S + \delta W} \quad [5.4]$$

Como nesse processo o Volume é constante a equação que fornece a Temperatura absoluta de um sistema em função da relação entre a variação da energia interna e a entropia do sistema é:

$$\left[ T = \frac{\delta U}{\delta S} \right]_V \quad [5.5]$$

De acordo com Cindra e Teixeira (2004) essa expressão é a definição Termodinâmica para Temperatura. É interessante porque não depende das propriedades particulares dos termômetros para medi-la. Mas essa relação é válida apenas para Volume constante, sendo assim, quando há o fornecimento de Calor a um corpo pode haver além do aumento de energia interna um aumento de seu Volume.

Outra maneira de se definir Temperatura é através da abordagem estatística do conceito de entropia proposto por Boltzmann em 1877. (CINDRA; TEIXEIRA, 2004).

### 6.4.3 O Conceito de Temperatura e a Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Outra maneira de se definir Temperatura é através da abordagem da mecânica estatística. Pois, é possível visualizar uma interpretação para Temperatura por meio da distribuição de partículas segundo a energia. (CINDRA; TEIXEIRA, 2004).

A distribuição de Maxwell-Boltzmann é uma distribuição de probabilidade que se aplica principalmente no campo da mecânica estatística. A Temperatura de um sistema termodinâmico resulta do movimento das moléculas que compõem esse sistema. Essas partículas realizam um movimento aleatório com o intervalo de diferentes velocidades. A velocidade de uma partícula pertencente a esse sistema varia constantemente devido às colisões com outras partículas e com as paredes do recipiente. Mas quando se trata de uma fração de um número muito grande de partículas, dentro de um determinado intervalo de velocidades, as velocidades são praticamente constantes. (KREMER, 2005).

Com base no trabalho de Maxwell, é possível observar como se dá a distribuição de velocidades em equilíbrio. Em outras palavras, as moléculas de uma amostra de gás têm velocidades que vão de zero a infinito, para uma amostra de gás ideal em equilíbrio térmico, a função que dá a distribuição das moléculas pelos módulos das velocidades é a função de distribuição de Maxwell (sua dedução se dá com base em princípios da mecânica estatística):

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m}{2k_B T} v^2\right) \quad [6]$$

O objetivo é saber com que probabilidade uma partícula se desloca com velocidade:  $v_1, v_1 + \delta v_1$  no eixo  $x_1$ ;  $v_2, v_2 + \delta v_2$  no eixo  $x_2$  e  $v_3, v_3 + \delta v_3$  no eixo  $x_3$ .

Sabe-se que dado um gás com Temperatura  $T$  e massa molar  $m$  é possível calcular a velocidade média quadrática utilizando a equação [4.22]. Porém, para conhecer o comportamento geral do gás é preciso determinar sua distribuição de velocidades. Uma função de velocidade pode ser dada por uma função de distribuição de probabilidade  $f(v)$  que para uma dada velocidade, o produto  $f(v) \delta v$  é a fração de moléculas que estão no intervalo  $v, v + \delta v$ :

$$\int_0^{\infty} f(v) \delta v = N \quad [6.1]$$

Logo o número de partículas em um intervalo de velocidade de  $v_1$  a  $v_2$  é dado por:

$$N [v_1, v_2] = \int_{v_1}^{v_2} f(v) \delta v \quad [6.2]$$

A função  $f(v)$  é denominada a função de distribuição de velocidades, ela é a probabilidade de uma molécula estar no intervalo  $v, v + \delta v$ :

$$\int_0^{\infty} f(v) \delta v = 1 \quad [6.3]$$

A expressão [6.3] além de descrever a probabilidade de uma molécula estar em um determinado intervalo de velocidade também diz que ela está em algum lugar do intervalo de velocidade que vai de zero a infinito. Observe a representação gráfica da distribuição na figura 10:

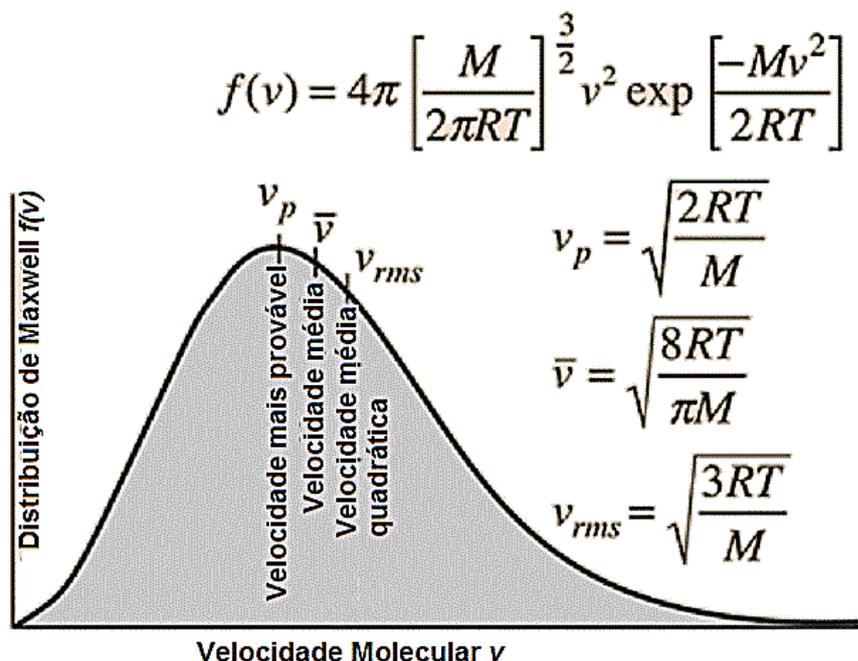


Figura 10: Distribuição de moléculas no intervalo de velocidade

Com base na equação de distribuição de Maxwell-Boltzmann pode se chegar a uma relação simples para a Temperatura:

$$T = \frac{E}{k_B \cdot \ln(N_1/N_2)} \quad [6.4]$$

Onde  $(N_1/N_2)$  é a fração de partículas que se encontram no estado caracterizado pela energia  $E$ . Ele baseia-se na distribuição de partículas segundo as suas energias (velocidade).

## 7 DO CONCEITO DE ENERGIA INTERNA

É corriqueiro associar energia a capacidade que algo tem de produzir Trabalho, e levando em consideração sua difícil definição, esta parece bem palpável. Muitos foram os nomes famosos dentro da ciência que atribuíram-lhe uma “definição”, ela foi denominada força viva por Huygens e Leibniz, algo que se baseia na transformação. (PASSOS, 2009).

A energia de um sistema, como já comentado, pode ser entendida como sua capacidade de realizar Trabalho. Experimentalmente é possível observar que a Energia Interna de um sistema pode variar, seja porque há Trabalho sendo realizado ou porque há transferência de energia através de Calor. Porém, a energia de um sistema pode ser modificada por processos que não envolvam variação de Calor, como por exemplo, processos adiabáticos. Quando se aplica Trabalho sobre um sistema ele passa a ter uma capacidade maior em realizar Trabalho, ou seja, a energia do sistema aumentou. Segundo Atkins (2010, p.29) “Calor e Trabalho são maneiras equivalentes de se alterar a Energia Interna de um sistema”. A equação que relaciona Energia Interna, Calor e Trabalho é o enunciado matemático do primeiro princípio.

A variação de energia interna é dada por:

$$\Delta U = U_f - U_i \quad [6.5]$$

O primeiro princípio da Termodinâmica estabelece que a variação de energia interna de um sistema é dada pela relação entre a soma quantidade de Calor e o Trabalho que o sistema troca com a vizinhança:

$$\Delta U = Q + W \quad [6.6]$$

Na equação [6.6] a quantidade de Calor e Trabalho são considerados positivos quando correspondem a energia que entra no sistema. Mas aqui abre-se

espaço ao convencionalismo, visto que, muitos autores consideram  $W$  positivo quando a energia sai do sistema. (ANACLETO, 2007). No entanto, considere dentro desta leitura como sendo positivos o Calor que entra dentro do sistema e o Trabalho que é realizado sobre ele.

## 7.1 UMA FUNÇÃO DE ESTADO

Em Termodinâmica as variáveis de estado são utilizadas para descrever o estado de um sistema. Um sistema termodinâmico pode alterar seu estado de equilíbrio em virtude das interações que faz com sua vizinhança. Nessas interações o processo pode dar-se de duas formas: de forma abrupta ou de forma lenta. A maioria dos casos se dá de forma abrupta, nesses casos não se pode definir o estado termodinâmico do sistema durante o processo. Poucos são os processos que se dão de forma que permita descrever corretamente todos os estados termodinâmicos do sistema durante a transição, dessa forma é como se o sistema estivesse em equilíbrio termodinâmico em qualquer instante do processo. (ATKINS, 2010).

De acordo com Castellan (1989) e Atkins (2010), energia interna é uma função de estado. Uma variável é considerada uma função de estado quando seu valor depende somente do estado em que se encontra o sistema não considerando os passos que o levaram a esse estado. Em geral funções de estado são funções das variáveis que definem o estado em que o sistema se encontra. As variáveis que dependem da maneira pela qual um sistema atingiu certo estado são funções de linha, elas são o caminho para atingir certo estado. Ou seja, quando um sistema atinge certo estado ele não é descrito por uma função linha, pois, esta depende do processo, esse sistema é descrito por uma função de estado.

## 7.2 ENERGIA INTERNA DE UM GÁS IDEAL

Dentro da Termodinâmica um sistema contendo um gás ideal é tomado frequentemente como exemplo ou foco de estudo. Isso se deve por ser considerado, com relação a outros sistemas termodinâmicos, relativamente simples. A energia interna é dada em função da Temperatura, aqui mais uma vez observa-se a relação

intrínseca entre Energia Interna e Temperatura. A seguinte equação descreve a Energia Interna para um gás monoatômico:

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad [7]$$

Para um gás ideal poliatômico a energia interna é dada por:

$$U = \frac{gl}{2}nRT \quad [7.1]$$

- O termo  $gl$  representa o número de graus de liberdade.

### 7.3 ENERGIA INTERNA E SUA INTERPRETAÇÃO MOLECULAR

De acordo com Atkins (2010), a energia de um sistema termodinâmico composto por partículas é denominada Energia Interna,  $U$ . Essa energia é a soma das energias cinéticas, potencial e energias de campos radiantes das partículas que compõem o sistema (para essa última requer conhecimentos oriundos da Física quântica). Em âmbito relativístico há de se levar em consideração como integrante da Energia Interna do sistema a energia associada à massa do mesmo<sup>2</sup>. Podemos descrever em dois níveis a energia de um sistema: nível macroscópico que pode ser definido em escalas humanas e microscópico que é imperceptível aos sentidos humanos. A Energia Interna de um sistema semi-clássico, ou seja, que mantém suas descrições clássicas com apenas alguns incrementos quânticos, corresponde à soma de suas energias microscópicas não levando em consideração seu caráter relativístico:

$$U = \sum E_{C\ micro} + \sum E_{p\ micro} + \sum E_{r\ micro} \quad [8]$$

Sabe-se que um sistema termodinâmico é composto por moléculas/partículas com certo grau de liberdade (vide tópico 6.2) e que muitas propriedades físicas do sistema estão associadas à energia presente em cada um dos movimentos realizados

---

<sup>2</sup>  $E = m \cdot c^2$

pelas moléculas que compõem o sistema. Também se sabe que para analisar a energia média de um sistema do ponto de vista molecular é interessante usar o teorema da equipartição (vide tópico 6.2), assim tem-se uma ideia de como a energia é distribuída dentro do sistema. De acordo com o teorema a energia média de um átomo a uma Temperatura  $T$  é  $\frac{3}{2} k_B T$  e a energia média total do gás contido no sistema é  $\frac{3}{2} N k_B T$  ou  $\frac{3}{2} nRT$ . Logo a Energia Interna molar pode ser escrita como:

$$U_m = U_m(0) + \frac{3}{2} RT \quad [8.1]$$

Na equação  $U_m(0)$  representa a energia interna molar quando  $T=0$ , ou seja, quando não há movimento de translação. Essa equação mostra a relação linear entre Energia Interna e Temperatura quando se fala de um gás ideal. De modo geral, o que deve ser observado é que a Energia Interna aumenta à medida que os diversos modos de movimento ficam mais excitados e que esses movimentos têm relação direta com a Temperatura. (ATKINS, 2010).

## 8 TRABALHO

Uma das propriedades físicas fundamentais no campo da Termodinâmica é o Trabalho. Em Física Trabalho pode ser conceituado como a energia transferida ao se aplicar uma força no decorrer de um deslocamento. Realizar Trabalho, em Termodinâmica, pode ser entendido como elevar um dado peso em algum lugar nas vizinhanças do sistema termodinâmico. Um exemplo disso é a variação de Volume de um gás que movimenta um pistão provocando assim uma elevação de peso. Trabalho, no âmbito da Termodinâmica, se relaciona intrinsecamente com a ideia de energia, segundo a qual, energia é a capacidade de um sistema de realizar Trabalho, sendo assim, quando a energia de um sistema aumenta, sua capacidade de realizar Trabalho também aumenta. De modo simétrico, quando um sistema realiza Trabalho sua Energia Interna diminui. Dentro do primeiro princípio da Termodinâmica, Trabalho é um dos meios para se alterar a Energia Interna de um sistema, que se baseia no desequilíbrio de forças, porém, não é o único. Outro meio é a transferência de Calor, ocorre devido a uma diferença de Temperatura entre o sistema e meio. Mas diferente

do Calor o Trabalho é um meio de trocas energéticas sem influência de diferenças de Temperatura. (ATKINS, 2010) O Trabalho em mecânica quando a força é paralela ao deslocamento é dado por:

$$W = F \cdot \Delta d \quad [9]$$

Mas para fins de interesses futuros, podemos escrever o Trabalho em função de uma força que se opõe ao deslocamento, sendo assim Trabalho fica:

$$W = -F \cdot \Delta d \quad [9.1]$$

O Trabalho em Termodinâmica é descrito por uma equação análoga a equação que descreve o Trabalho mecânico, chega-se a ela do seguinte modo:

Sabe-se que  $P = \frac{F}{A}$ , logo pode-se reescrever Trabalho em termos de Pressão:

$$W = P \cdot A \cdot \Delta d \quad [9.2]$$

$$W = P \cdot \Delta V \quad [9.3]$$

Quando há uma expansão, ou seja,  $\Delta V$  é positivo, a Pressão exercida sobre o sistema tem sentido contrário ao do movimento, logo Trabalho fica:

$$W = -P \cdot \Delta V \quad [9.4]$$

## 8.1 TRABALHO DE EXPANSÃO

A expansão geral do Trabalho em um processo, por exemplo de expansão, é o Trabalho total realizado para que o Volume do gás passasse do seu valor inicial para seu valor final (nesse caso contra a Pressão externa), logo basta integrar a expressão do Trabalho em função da variação do Volume:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} \delta V \quad [10]$$

A Pressão (que pode ser entendida como uma força atuante sobre o sistema), no caso de uma expansão se opõe ao movimento, faz o papel de um peso que é levantado quando o sistema expande. A capacidade de realizar Trabalho do sistema

diminui em uma quantidade que é determinada pelo peso que foi levantado. No caso da compressão, esse peso é abaixado, e quem tem sua capacidade de realizar Trabalho reduzida é a vizinhança. (ATKINS, 2010).

A expansão livre, configura-se em uma expansão contra uma força nula, ou seja, a Pressão exercida sobre o sistema é nula  $P_{ex}=0$ , logo para uma expansão livre o Trabalho é nulo:

$$W = 0 \quad [10.1]$$

Trabalho a Pressão constante, é quando não existe variação de Pressão ao longo da expansão. Logo o Trabalho total pode ser escrito:

$$W = -P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} \delta V = -P_{ex} \cdot \Delta V \quad [10.2]$$

Expansão reversível é uma expansão que pode ser revertida pela variação infinitesimal de uma variável, ou seja, é possível fazer o caminho contrário, diz-se que um sistema e sua vizinhança estão em equilíbrio quando, qualquer alteração infinitesimal em um, causa uma alteração infinitesimal em outro. Suponha um gás em equilíbrio mecânico com a sua vizinhança, ou seja, a Pressão exercida pela vizinhança sobre o sistema é igual a Pressão exercida pelo sistema sobre a vizinhança. Tem-se que  $P_{ex} = P$  qualquer variação infinitesimal de Pressão Externa causaria variação de Volume. Se a Pressão Externa sofrer uma redução infinitesimal haverá uma expansão do gás, se esta sofrer um aumento infinitesimal o gás sofrerá uma compressão. (Atkins, 2010). Para a descrição Matemática tem-se que  $P_{ex} = P$ , logo Trabalho fica:

$$\delta W = -P_{ex} \cdot \delta V = -P \cdot \delta V \quad [10.3]$$

Logo o Trabalho total em uma expansão reversível é dado por:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot \delta V \quad [10.4]$$

## 9 CALORIMETRIA

Calorimetria conceitua-se como o estudo acerca da transferência de energia através do Calor durante um processo termodinâmico. Essas transferências de energia através de Calor se dão em virtude de uma diferença de Temperatura. Matematicamente se pode escrever da seguinte forma:

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad [11]$$

Ou seja, a transferência de energia em um sistema termodinâmico e sua vizinhança através de Calor só ocorre quando há uma diferença de Temperatura. Isso não quer dizer que a Energia Interna não possa variar em um processo adiabático.

De acordo Anacleto (2010) a quantidade de um gás não é medida pela sua massa e sim pelo seu número de mols, por isso, para um gás, a equação [11] pode ser escrita relacionando não a massa, mas o número de mols, para isso o Calor específico deve ser representado pela capacidade térmica por mol, o que se denomina Calor Específico molar  $c_v$ :

$$\Delta Q = n \cdot c_v \cdot \Delta T \quad [11.1]$$

Para um processo isovolumétrico onde não há variação de Trabalho, a energia interna de um sistema pode sofrer variações através da transferência de energia por meio de Calor. O Calor total em um processo em que um gás sai de um estado inicial A para um estado final B em que não possui variação em seu Volume pode ser escrito da seguinte forma:

$$Q = \int_A^C n c_v \delta T \quad [11.2]$$

Para um processo a Pressão constante a quantidade de Calor pode ser escrita da seguinte forma:

$$Q = \int_A^C n c_p \delta T \quad [11.3]$$

## 10 PRIMEIRO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

### 10.1 TERMODINÂMICA EM UM CONTEXTO HISTÓRICO

A Termodinâmica denominada clássica é um conjunto de leis naturais que regem o comportamento de sistemas físicos de dimensões macroscópicas. Essas leis são oriundas de observações e generalizações e são, na maioria dos casos, independentes de considerações a seu respeito no ponto de vista microscópico do sistema. (PÁDUA et. al., 2008).

A evolução cronológica da Termodinâmica é muito abrangente, baseada principalmente na experimentação para o desenvolvimento de hipóteses e conceitos e que, pelos quais surgiram novos conceitos, novas situações. Porém, não foi um caminho fácil para se chegar no que se tem hoje, pelo decorrer do percurso existiram algumas armadilhas e alguns equívocos. O período denominado pré-clássico, período este antes da Termodinâmica clássica se consolidar, é caracterizado por muitas controversas e conflitos (PÁDUA apud MODELL; REID. 1974).

Existem muitos registros acerca de como se originou os estudos sobre os fenômenos termodinâmicos relacionados ao período pré-clássico, por exemplo. É possível citar nomes conhecidos como Euler, Fourier, Laplace e outros. Aprofundando-se mais ainda na linha do tempo, se pode ter notícias desde os antigos gregos de máquinas rústicas que tinham como combustível a energia térmica. Também há a famosa máquina térmica de Watt que revolucionou a história da humanidade implantando dentro da sociedade uma nova organização. Mas talvez o passo de partida para os estudos da Termodinâmica tenha sido dado por Carnot em 1824. A partir daí os estudos relacionados ao Calor ganharam o interesse de muitos cientistas recebendo várias contribuições. No decorrer do tempo ela passou por várias modificações, uma modificação crucial foi o abandono da teoria do calórico, quando Calor e Trabalho passaram a ter conceitos uniformes e a existência de uma relação de conversão entre os mesmos. O ponto de vista estatístico dos conceitos surgiu logo depois que os princípios da Termodinâmica clássica foram consolidados, tendo como pioneiros Maxwell e Boltzmann. A Termodinâmica foi assim ganhando um caráter mais minucioso e moderno entrando no mundo microscópico atraindo olhares como

os de Max Planck, essa seria a porta para outra teoria revolucionária chamada teoria quântica (MOREIRA; BASSI, 2001).

A evolução histórica dos conceitos foi desenvolvida durante um grande período de tempo que vai desde seu início no século XVII até meados do século XIX, isso sem levar em consideração os estudos microscópicos já no século XX (que tinha a contribuição de cientistas importantes, como por exemplo, Gibbs já em 1902). Apesar dos estudos a respeito de seus conceitos se darem já no século XVII, as leis da Termodinâmica como são conhecidas hoje não foram formuladas antes de meados do século XIX. (PÁDUA et. al., 2008).

Em um âmbito mais restrito dentro de como se desenvolveu a primeira lei o caminho também é árduo. O princípio de conservação de energia só foi estabelecido no século XIX, ou seja, até então não se tinha muito conhecimento acerca de muitos fenômenos que ocorriam na tecnologia que dominava o mundo naquela época (isso porque a partir do século XVII, a modernidade era movida a vapor). (PASSOS, 2009). A evolução do princípio de conservação de energia parte do anseio dos cientistas em tentar compreender a natureza do Calor. No século XVIII os cientistas se dividiam entre duas hipóteses acerca da natureza do Calor, uma via Calor como sendo uma substância que preenchia os corpos e que podia ser transferida de um corpo para o outro. Essa substância foi denominada calórico. Segundo a teoria do calórico, o Calor poderia passar de um corpo para outro conservando a sua quantidade total. A outra hipótese entendia Calor como sendo o movimento das partículas de um corpo, porém, a teoria do calórico reinava entre os cientistas, deixando a hipótese rival com poucos defensores. (NOSSENZVEIG, 2002).

No entanto a teoria do calórico tinha falhas que tiravam o sono de cientistas como Thomson, ele foi um dos primeiros cientistas a apontar falhas na teoria. Uma das falhas é que um corpo não sofria nenhuma alteração no seu peso devido a trocas de Calor. Outra falha era na questão de conservação do calórico, pois, para se justificar perante a hipótese rival, a teoria do calórico admitia que Calor era jogado para fora durante o atrito de duas superfícies, porém, deste modo, a quantidade de Calor não se conservava. Em frente a essas limitações da teoria, Rumford, observando a fabricação de canhões, chegou à conclusão que, durante o atrito, o Calor era produzido e não que o calórico sofria uma compressão e era expelido. Essa conclusão somava pontos a teoria rival que tratava Calor como sendo o movimento de vibração das partículas. (PASSOS, 2009).

A máquina térmica de Watt, era uma prova bastante contundente de que havia uma relação entre Calor e Trabalho e essa relação estava no fato de que Calor poderia gerar Trabalho. Nesse contexto entra outro personagem importante, o médico alemão Julius Robert Mayer, o primeiro a enunciar o princípio de conservação de energia quando vislumbrou a respeito de qual a quantidade de Calor correspondente a energia cinética ou potencial, ou seja, em outras palavras, existia uma relação de conversão. De modo que mais tarde essa taxa de conversão seria obtida pelos experimentos de James Prescott Joule um cervejeiro e cientista. Os experimentos de Joule podem ser vistos no tópico 10.4.

Os experimentos de Joule descrevem o princípio de conservação de energia no âmbito da Termodinâmica que corresponde a primeira lei da Termodinâmica. O princípio de conservação de energia em um âmbito geral que, cabe para qualquer área da Física, foi apresentado pelo físico e matemático Hermann von Helmholtz no ano de 1847. (NOSSENZVEIG, 2002).

## 10.2 O PRINCÍPIO DE CONSERVAÇÃO DE ENERGIA NO CONTEXTO DA TERMODINÂMICA

Em Física a definição de conservação de energia institui que, para um sistema que está isolado, a sua quantidade de energia não varia. Ou seja, dentro de um sistema, a energia não pode ser criada ou destruída, apenas que esta passa por transformações mantendo sua equivalência. Em mecânica o trabalho de Leibniz consagra-se na descrição do princípio de conservação, onde diz que a energia total de uma partícula com uma dada massa é:

$$E = E_c + E_p \quad [12]$$

Onde no caso de uma partícula isolada a variação de energia em função do tempo é nula:

$$\frac{\delta E}{\delta t} = 0 \quad [12.1]$$

A lei de conservação de energia para um sistema termodinâmico se segue de forma análoga. (NASCIMENTO et. al., 2004)

O primeiro princípio da Termodinâmica, é uma versão do princípio de conservação de energia. Esse princípio estabelece que, um sistema termodinâmico não pode criar energia, apenas pode realizar trocas de energia através de Calor e Trabalho, variando assim sua Energia Interna:

$$\Delta U = Q + W \quad [12.2]$$

Quando se trabalha com processos infinitesimais temos o primeiro princípio escrito do seguinte modo:

$$\delta U = \delta Q + \delta W \quad [12.3]$$

### 10.3 CONVENCIONALISMOS A RESPEITO DE CALOR E TRABAHO

Como já citado no tópico 8, alguns autores adotam Trabalho positivo quando energia sai do sistema e/ou quando há uma expansão, seguindo o desenvolvimento histórico da Termodinâmica. Matematicamente fica:

$$W = P \cdot \Delta V \quad [13]$$

Logo quando há uma expansão do Volume do sistema, o Trabalho realizado é positivo. No entanto, isso é apenas uma questão de convenção.

Nas descrições acerca de Calor e Trabalho dentro desta literatura, serão adotados como positivos Calor e Trabalho que entrarem no sistema (assim como Anacleto (2007)), sendo assim, tem-se que:

$$\Delta U = Q + W \quad [13.1]$$

Para Trabalho:

$$W = - P \cdot \Delta V \quad [13.2]$$

De modo que, quando  $\Delta V$  for positivo, ou seja, quando há uma expansão, o Trabalho realizado será negativo. Pois, durante uma expansão adiabática a energia interna do sistema diminui.

A transferência de energia resultante devido ao desequilíbrio mecânico, ficam:

- $W > 0$  quando há realização de Trabalho sobre o sistema, resultando em um aumento da energia interna do mesmo;
- $W < 0$  quando o Trabalho é realizado pelo sistema, de modo que a energia interna do sistema diminui.
- Para a quantidade de Calor, que pode ser entendida como a transferência de energia resultante de um desequilíbrio térmico:
- $Q > 0$  se a energia sai da vizinhança para o sistema, ou seja, Calor cedido para o sistema o que aumenta a Energia Interna do mesmo;
- $Q < 0$  Se o sistema cede energia para a vizinhança, ou seja, Calor sai do sistema e Energia Interna diminui.

#### 10.4 A EXPERIÊNCIA DE JOULE E O EQUIVALENTE MECÂNICO DO CALOR

Joule dedicou-se a muitos estudos envolvendo as ciências da natureza como, por exemplo, o campo da eletricidade. Sua contribuição para o primeiro princípio Termodinâmica é tão notável que, em algumas literaturas, ele é denominado princípio de Joule. Um fato interessante sobre Joule, que pode ter contribuído para sua linha de pesquisa (e conseqüentemente para sua grande contribuição para a Termodinâmica), é que ele compartilhava da tradição filosófica *Naturphilosophie*, segundo a qual haveria uma unicidade na natureza. Os seguidores dessa linha de pensamento acreditavam que tudo na natureza tinha um objetivo/fim criado por um ser supremo (uma divindade), eles buscavam por uma equivalência na natureza, um princípio pelo qual tudo pudesse ser explicado. (SOUZA et. al., 2014).

Em uma de suas experiências que, baseava-se se em aquecer uma certa quantidade de água quando em contato a uma reação eletrólica, ele encontrou uma relação para a produção de Calor com base nas medidas de Temperatura apontadas por seus termômetros. Joule também encontrou as relações entre a intensidade da corrente e as variações de Temperatura. Essa primeira experiência em um primeiro momento não possibilitava uma compreensão acerca da natureza do Calor. Em um experimento posterior, ele associou um motor eletromagnético a um recipiente com água, com esse experimento Joule chegou à conclusão que, a produção de Calor estava a trelada a movimento (movimento do motor) e que haveria uma espécie de

conversão entre “forças” onde força eletromotriz se transformava em Calor. Essas experiências de Joule culminaram no princípio de equivalência mecânica. (SOUZA et. al., 2014).

Sabe-se até de forma intuitiva que, para levar à fervura um recipiente contendo uma certa quantidade de água leva menos tempo do que para se ferver o dobro dessa quantidade mantendo a mesma variação de Temperatura para os dois casos (que vai da Temperatura ambiente ao ponto de ebulição), mas a quantidade de Calor necessária é dobrada para o recipiente que contém o dobro de água. Para medir a quantidade de Calor necessária (aqui podemos associar com energia) para atingir dada Temperatura tem-se a caloria dada em cal. A caloria é a quantidade de Calor necessária para elevar em  $1^{\circ}\text{C}$  a Temperatura de 1g de água. Logo para que 1Kg de água tenha essa mesma variação de Temperatura é necessário que lhe forneçam a quantidade de Calor de  $10^3$  Calorias. Porém esse valor varia de acordo com a substância. O que determina a quantidade de Calor necessária para elevar  $1^{\circ}\text{C}$  a Temperatura de 1g de uma determinada substância é o Calor Específico da substância. Ainda com relação ao Calor Específico, para que ele seja bem definido é necessário compreender a que condições ocorrem a variação de Temperatura, se à Pressão constante, a Volume constante. Para líquidos e sólidos a diferença entre Calor Específico à Pressão constante a Volume constante é bastante pequena. Porém, para gases reais essa diferença é bastante grande. (NUSSENZVEIG, 2002). Joule em seu experimento utilizou um aparelho que está ilustrado na figura 7:

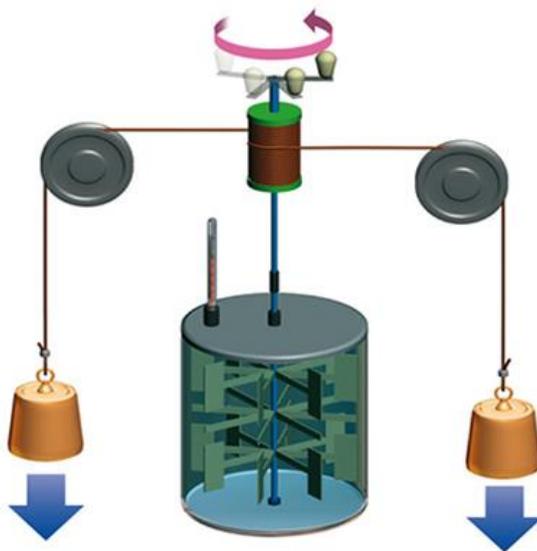


Figura 11: Experimento de Joule: Consistia em um recipiente com paredes Adiabáticas, no qual dentro dele há um termômetro acoplado e pás giratórias que estão ligadas através de um eixo e de polias a dois pesos externos.

O experimento de Joule consiste num calorímetro cheio de água no qual um conjunto de pás presas a um eixo que é colocado em rotação quando se tem a queda de um dos pesos que estão presos ao eixo por um sistema de polias. O termômetro aponta o aquecimento da água com o atrito das pás. E essa variação de Temperatura corresponde a um certo número de calorias. Além disso há o Trabalho mecânico gerado pela queda do peso. Joule realizou muitas variações do experimento, inclusive inserindo um fio que aquecia a água pela passagem de corrente elétrica (o que se denomina hoje efeito Joule). No caso das pás a energia mecânica está associada ao Trabalho correspondente à queda do peso, já no caso do fio a energia mecânica está associada ao Trabalho realizado para alimentar o gerador. Os resultados do experimento de Joule mostram ser concordantes com desvio relativamente pequeno levando em consideração as limitações da época em que os experimentos foram feitos. Atualmente se tem que:

$$1 \text{ Cal} = 4,186 \text{ J} \quad [14]$$

Na experiência de Joule observa-se que, a água contida dentro de um calorímetro pode sofrer uma certa variação em sua Temperatura, pela realização de Trabalho mecânico e esse Trabalho é realizado em condições adiabáticas. E que nas diversas configurações do experimento o Trabalho necessário para uma dada variação de Temperatura era o mesmo. Assim, o Trabalho pode aumentar a Temperatura de um sistema (logo sua energia interna) sem que haja fornecimento de Calor ao sistema por parte da vizinhança.

De modo geral, as experiências de Joule determinam que o Trabalho Adiabático total para variar o estado de um sistema é o mesmo para qualquer caminho, ou seja, qualquer que sejam os estados entre o estado final e o inicial, ou melhor, caminho escolhido e a forma de realizar Trabalho o Trabalho total ao final do processo será o mesmo. O que denomina o postulado de primeiro princípio que diz:

“O Trabalho necessário para levar um sistema adiabático de um estado inicial definido a um estado final também definido é o mesmo independente do caminho adotado”

Como já comentado, quando em um processo, tem-se algo que independe do caminho, temos uma função de estado, no caso da primeira lei, a função de estado

envolvida é a energia interna do sistema, que pode ser denominada também como a função do estado de um sistema termodinâmico  $U$ .

Que em um processo adiabático pode ser escrita como:

$$\Delta U = U_f - U_i = W_{i \rightarrow f} \quad [14.1]$$

Observe que o Trabalho é positivo, pois, aqui adota-se que o Trabalho está sendo realizado sobre o sistema. Nesse caso, a energia interna do sistema aumenta. Matematicamente, para Trabalho realizado por um sistema, pode se escrever que:

$$\Delta U = U_f - U_i = -W_{i \rightarrow f} \quad [14.2]$$

Nesse caso há uma expansão e o Trabalho realizado é negativo, logo, a energia interna do sistema diminui.

Nos experimentos feitos por Joule descritos até aqui, o Trabalho adiabático, varia a energia interna do sistema. Um outro método empregado por Joule era no lugar de água, utilizar um gás para medir o equivalente mecânico do Calor, só que o Trabalho realizado sobre o gás nessa experiência era feito comprimindo o gás. O Trabalho realizado sobre o sistema podia ser determinado facilmente e Joule presumiu que este poderia dar o Calor fornecido ao calorímetro, desde que todo o Trabalho fosse convertido em Calor, sem que parte desse fosse empregado na variação da Energia Interna do sistema. Para verificar suas hipóteses, Joule investigou se a Energia Interna de um sistema variava em função da variação de Volume. Para isso ele usou a experiência de expansão livre (processo descrito no tópico 8.1) a fim de observar se ao fim do processo haveria variação de Temperatura. Essa experiência consistia em mergulhar dois recipientes ligados um contendo gás e o outro evacuado em um calorímetro pequeno (com capacidade térmica baixa, bastante sensível a qualquer variação de Temperatura). Depois que mergulhados, a chave que prendia o gás a um dos recipientes era aberta, possibilitando assim a livre expansão do gás. Ao fim da experiência, Joule observou que a Temperatura não sofreu variação. Assim, apenas o Volume tinha variado mantendo a Temperatura constante, logo, se houvesse alguma variação na Energia Interna do sistema, esta era decorrência da variação de Volume. (NUSSENZVEIG, 2002). Depois de alguns cálculos e deduções (que não serão aqui demonstradas, caso estas despertem a curiosidade do leitor, elas podem ser encontradas no curso de física básica volume 2 de Nussenzveig (2002),

página 193) a Temperatura constante variando apenas o Volume chegou-se na seguinte conclusão:

$$\left[ \frac{\delta U}{\delta V} \right]_T = 0 \quad [14.3]$$

Assim outra conclusão importante do trabalho de Joule além da equivalência entre Calor e Trabalho é a de que energia interna não depende da variação de Volume, apenas da variação de Temperatura, logo:

$$U = U(T) \quad [14.4]$$

## 10.5 PROCESSOS E VARIAÇÃO DA ENERGIA INTERNA DE UM SISTEMA TERMODINÂMICO

### 10.5.1 Processos Adiabáticos e Isotérmicos no Contexto do Primeiro Princípio da Termodinâmica

Como já comentado no tópico 4.1, processo adiabático é aquele pelo qual o sistema não varia sua energia interna através de recebimento ou perda de Calor. Um processo adiabático pode justificar-se porque o sistema está termicamente isolado ou porque o processo ocorre de forma tão rápida de modo que qualquer troca de Calor possa ser considerada desprezível. A quantidade de Calor  $Q$  do sistema não varia no decorrer do processo, assim, matematicamente pode se escrever que a quantidade de Calor cedida/recebida pelo sistema é:

$$\delta Q = 0 \quad [15]$$

Em um processo adiabático as três variáveis Pressão, Volume e Temperatura variam. É importante aqui observar que, apesar do sistema não receber Calor, sua Temperatura pode variar. Sabe-se que, a Temperatura tem uma relação intrínseca com a Energia Interna, logo, se há variação na consequentemente há variação na Temperatura. Em um processo onde o sistema não recebe Calor, a Energia Interna varia em função do Trabalho (NUSSENZVEIG, 2002).

Pelo Primeiro Princípio da Termodinâmica é possível descrever a variação de energia interna de um sistema sem que haja trocas de calor, apenas transferência de energia através do Trabalho. A primeira lei para  $\delta Q = 0$  fica:

$$\delta U = -\delta W \quad (\text{Trabalho é realizado pelo sistema}) \quad [15.1]$$

$$\delta U = +\delta W \quad (\text{Trabalho realizado sobre o sistema}) \quad [15.2]$$

Logo:

$$n.c.\delta T = -P.\delta V \quad [15.3]$$

$$n.c.\delta T = P.\delta V \quad [15.4]$$

Observe que a variação da energia interna foi escrita em termos da variação de Temperatura, isso porque a variação da Energia Interna de um sistema depende apenas da variação de sua Temperatura. Ou seja, não importa se há variação de Pressão e Volume, a variável que determina a Energia Interna é a Temperatura. No caso da equação acima [15.4] que descreve em termos da primeira lei um processo adiabático, o que causa a variação da Energia Interna é a variação de Trabalho (FURTADO, 2012).

É possível descrever a variação de Trabalho em um processo adiabático em termos da variação de Pressão e da variação de Volume, isso com o auxílio da equação dos gases ideais. Derivando a equação, obtém-se a variação de Pressão Volume e Temperatura:

$$\delta(P.V) = \delta(n.R.T) \quad [15.5]$$

$$P.\delta V + V\delta P = n.R.\delta T \quad [15.6]$$

$$\delta T = \frac{P.\delta V + V\delta P}{nR} \quad [15.7]$$

Multiplicando a expressão por  $n.c$  obtém-se uma relação conhecida de energia interna e Trabalho (observe que aqui o Trabalho foi descrito como  $-P\delta V$  isso porque deve se considerar que o Trabalho está sendo realizado por um sistema):

$$n.c_v.\delta T = n.c_v.\frac{P.\delta V + V\delta P}{nR} = -P\delta V \quad [15.8]$$

Rearranjado a equação de modo que Pressão e Volume fiquem em lados separados pela igualdade:

$$n \cdot c_v \cdot V \cdot \frac{\delta P}{nR} = -P \cdot \delta V - n \cdot c_v \cdot P \cdot \frac{\delta V}{n \cdot R} \quad [15.9]$$

$$n \cdot c_v \cdot V \cdot \delta P = n \cdot R \cdot \left( -P \cdot \delta V - n \cdot c_v \cdot P \cdot \frac{\delta V}{n \cdot R} \right) \quad [15.10]$$

$$n \cdot c_v \cdot V \cdot \delta P = -P \cdot (n \cdot c_v + n \cdot R) \cdot \delta V \quad [15.11]$$

$$-n \cdot \frac{\delta P}{P} = n \cdot \frac{(c_v + R)}{c_v} \cdot \frac{\delta V}{V} \quad [15.12]$$

O Calor específico molar a Volume constante é dado por:

$$c_v = \frac{\Delta U}{n \Delta T} \quad [15.13]$$

Sendo que a Volume constante a variação de energia interna é dada pela transferência de energia através de Calor, logo  $c_v = \frac{Q}{n \Delta T}$ .

O Calor específico molar, a Pressão constante, é dado por:

$$c_p = \frac{Q}{n \Delta T} \quad [15.14]$$

Onde,  $Q = U + W$  e  $W = P \cdot \Delta V$ . Logo pode se relacionar Trabalho a equação dos gases ideais e fica:  $w = n \cdot R \cdot \Delta T$ . Substituindo na equação para Pressão constante fica:

$$c_p = \frac{U + n \cdot R \cdot \Delta T}{n \cdot \Delta T} \quad [15.15]$$

$$c_p = \frac{U}{n \cdot \Delta T} + \frac{n \cdot R \cdot \Delta T}{n \cdot \Delta T} \quad [15.16]$$

Logo o Calor específico, a Pressão constante, é dado por:

$$c_p = c_v + R \quad [15.17]$$

Voltando a equação [15.12] fica que:

$$-\frac{\delta P}{P} = \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\delta V}{V} \quad [15.20]$$

$$-\gamma \cdot \frac{\delta V}{V} = \frac{\delta P}{P} \quad [15.21]$$

A razão  $\frac{c_p}{c_v}$  é chamada de razão de Calor específico e é representada por  $\gamma$ .

Como aqui está sendo tratado de um gás ideal, o Calor específico a Pressão e a Volume constantes possui um valor constante, logo, a razão entre os dois resulta também em um valor invariável. Nesses termos é possível integrar a equação [15.21] obtendo assim:

$$\int_{V_1}^{V_2} -\gamma \cdot \frac{\delta V}{V} = -\gamma \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma \quad [15.22]$$

$$[15.23]$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{\delta P}{p} = \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [15.24]$$

$$\left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \frac{P_2}{P_1} \quad [15.25]$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = \text{constante} \quad [15.26]$$

Assim, chega-se a uma relação de Volume e Temperatura para um gás ideal em um processo adiabático. Essa relação descreve para um processo adiabático algo análogo a lei de Boyle para processos isotérmicos. Como já foi comentado, em um processo isotérmico a relação entre Pressão e Volume é inversamente proporcional. Em uma transformação adiabática tem-se algo semelhante, porém, a Pressão cai mais rapidamente a medida que o Volume aumenta e a Temperatura diminui devido ao fato de que existe a razão dos calores específicos. Essas relações podem ser observadas graficamente na figura 12:

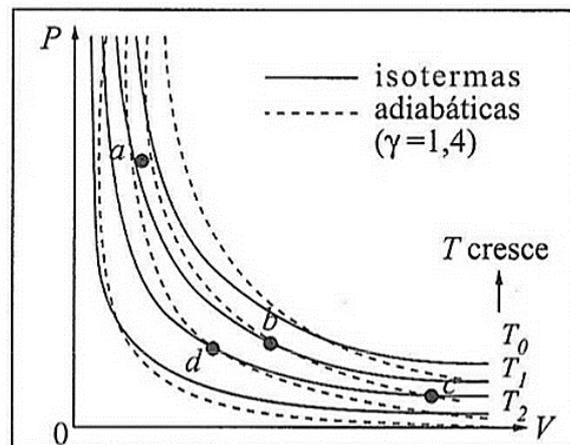


Figura 12: Transformação adiabática

Foi visto que para um processo isotérmico, a energia interna do sistema não sofre variações, logo, para um processo isotérmico tem:

$$\delta U = 0 \quad [15.27]$$

Dentro da primeira lei da Termodinâmica, para um processo isotérmico, todo Calor recebido por um sistema é usado na realização de Trabalho:

$$\delta U = \delta Q + \delta W \quad [15.28]$$

$$\delta Q = -\delta W \quad [15.29]$$

Observe os sinais de Calor e Trabalho, eles significam que, toda a energia recebida pelo sistema através de Calor, como é recebida tem-se  $+\delta Q$ , é utilizada pelo sistema para realizar Trabalho, como aqui o sistema realiza Trabalho, ou seja energia saindo do sistema por meio de Trabalho, se tem  $-\delta W$ .

### 10.5.2 Processos Isobáricos e Isovolumétricos no Contexto do Primeiro Princípio da Termodinâmica

Sabe-se que por definição um processo é isobárico quando se mantém sua Pressão constante (Vide tópico 4). De acordo com a primeira lei da Termodinâmica, a variação da energia interna para um processo isobárico é dada pela quantidade de Calor e pelo Trabalho a Pressão constante (ver tópico 8.1). A descrição Matemática fica:

$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V \quad [16]$$

Em um processo isovolumétrico, o Trabalho é nulo, ou seja  $\delta W = 0$ , logo a energia interna varia em função da transferência de energia por meio de Calor:

$$\delta U = \delta Q \quad [16.1]$$

Assim, toda a energia recebida/cedida em forma de Calor pelo sistema é utilizada para variar a Energia Interna do mesmo.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O primeiro princípio da Termodinâmica é uma representação do princípio de conservação de energia (proposto por Helmholtz) direcionada aos fenômenos que envolvem Calor. Apesar de sua descrição Matemática através de uma formula geral ser bastante simples, ela descreve fenômenos físicos que por vezes são de difícil compreensão. A dificuldade em se compreender o primeiro princípio, pode ser apontada em vários trabalhos como o de Braga (2000) e Silva et. al. (2009). Uma das dificuldades está em se compreender os conceitos chave: Calor, Temperatura e energia. Outra dificuldade está na compreensão do próprio princípio da Termodinâmica.

Durante a leitura, o primeiro passo foi encontrar uma definição que não atrelasse o termo Calor a termos oriundos de teorias como a do calórico. Em algumas literaturas encontradas, os autores criticam termos usados em livros, que tratam Calor com denotações herdadas de sua evolução histórica. Pois, isso geraria dúvidas a um leitor iniciante nos estudos da Termodinâmica. Ainda, fazendo considerações acerca do termo Calor, a compreensão consistente do termo é atingida a partir do estudo do próprio princípio de conservação. Antes disso, o que se tem é uma definição que, só vai atingir sua totalidade quando estudada as relações de Calor e Trabalho dentro de um sistema termodinâmico. Mas já no tópico que tem por objetivo dar uma definição de Calor livre de seu passado, há uma comparação interessante entre Calor e Trabalho. Ali Calor e Trabalho já são definidos como meios de transferência de energia. Talvez, essa relação, mesmo sendo a base do primeiro princípio da termodinâmica, possa não ser captada por um leitor desatento durante as primeiras linhas lidas acerca do conceito de Calor, por isso é imprescindível que essa relação de equivalência seja enfatizada durante o percurso da leitura. Um momento bastante oportuno para que essa relação tenha suas linhas mais destacadas é o da apresentação dos experimentos de Joule. Ali a relação de equivalência entre Calor e Trabalho ficam nítidas, pois, essas formam as bases da pesquisa feita por Joule e consequentemente as bases da primeira lei da Termodinâmica. Inclinar o leitor a pensar em quanto de Calor corresponderia a dada quantidade de Trabalho (e que um poderia ser convertido no outro e vice-versa) seria mais que uma viagem aos tempos de Joule, seria também uma compreensão mais fundamentada da equação geral da

primeira lei. E mais, compreender que Calor e Trabalho são meios que um sistema termodinâmico possui para variar sua energia e que, estes só diferem porque um transfere energia devido a uma diferença de Temperatura e o outro a um desequilíbrio mecânico é um passo formidável.

Talvez a ideia que transferência de energia através de Calor devido a uma diferença de Temperatura seja algo mais fácil de se compreender, visto que, além de ser algo empírico, é tratado com bastante frequência em qualquer aula de física básica quando se estuda equilíbrio térmico. Porém, a ideia transferência de energia através de Trabalho, mesmo que também tratada com frequência em qualquer aula de Física básica, não é tão clara quando no âmbito da Termodinâmica. Isso porque a visão de Trabalho em Termodinâmica se limita muito a visão Matemática da equação que relaciona Pressão e Volume, sem se preocupar em interpretar do ponto de vista físico o que ela significa. O que se esconde por trás dessa equação é uma sutileza incrível que diz que a energia de um sistema será alterada por meio de Trabalho quando houver um desequilíbrio entre a Pressão que o gás exerce contra uma parede móvel e a Pressão que o meio externo faz contra essa mesma parede. Ou seja, quando houver um desequilíbrio de forças haverá uma variação de Volume, essa sutileza é bem realçada no tópico que trata sobre Trabalho de expansão. Porém, Trabalho em um sistema termodinâmico pode ser realizado de diversas formas é só observar as diversas adaptações que Joule fez durante seu experimento.

O segundo passo fundamental foi definir Temperatura, esse trabalho exigiu um toque especial da Teoria Cinética dos gases, visto que não basta apenas uma definição de que energia é a medida do grau de agitação das moléculas é preciso saber como é o comportamento dessas moléculas dentro de um sistema. O tópico que trata de gases ideais e livre caminho médio traz exatamente a descrição do comportamento das moléculas de um gás. Nessa passagem do trabalho, alguns postulados da Teoria Cinética como o de que as moléculas se movem de forma aleatória para todas as direções e o fato de as colisões serem perfeitamente elásticas dão uma visão básica do que ocorre dentro de um sistema termodinâmico constituído por um gás ideal. A compreensão da relação entre Temperatura e velocidade das partículas dentro de um sistema possibilitada no estudo da cinética-molecular é fundamental. Tanto que a velocidade de uma partícula pode ser denominada como velocidade térmica. Talvez nesse ponto da leitura a relação intrínseca entre Energia Interna e Temperatura seja óbvia, visto que a relação é feita entre Temperatura e

energia cinética. Essa relação pode ser observada em qualquer abordagem para a Temperatura, não abordagem Termodinâmica, por exemplo, a relação é bastante clara. Na abordagem de Temperatura através da distribuição de Maxwell-Boltzmann tem se a ideia de energia atrelada a ideia de velocidade e conseqüentemente a própria ideia de Temperatura. Já no trabalho de Joule é possível observar que a Energia Interna é uma função de estado dependente da Temperatura. Ou seja, para que haja variação na Energia Interna de um sistema é preciso que haja variação de Temperatura no sistema, isso não significa que o sistema não possa estar recebendo energia através Calor, apenas que essa energia recebida pelo sistema é completamente transferida através de Trabalho. Além de sua relação com energia, existe também sua relação com Calor, essa pode tanto ser mais simples de se compreender quanto pode causar ambigüidades. Calor é um meio de transferência de energia acarretada por uma diferença de Temperatura, o interessante para se compreender essa relação é partir de uma perspectiva microscópica. A diferença de Temperatura entre dois corpos nada mais é que a diferença entre o grau de agitação (velocidade) de suas moléculas, quando esses dois corpos são colocados em contato suas moléculas tendem a igualarem suas velocidades, de modo que o corpo com as moléculas que possuem maior energia cinética passe energia para o corpo com as moléculas com menor energia cinética. Depois de atingido o equilíbrio a energia é distribuída igualmente no interior desses corpos. O tópico que fala do teorema da equipartição de energia trata exatamente sobre essa distribuição que, novamente relaciona Energia Interna a Temperatura. Por fim, pode-se dizer que a primeira lei é cheia de relações que, à primeira vista, talvez não possam ser percebidas em sua totalidade. A primeira lei da Termodinâmica é na ciência o que corresponderia na arte a um lindo quadro cheio de nuances e formas, que um olhar superficial jamais captaria toda sua beleza e profundidade. As relações sutis dos traços é o que com certeza o torna belo e fascinante, digno de que o observador disponha de todo o tempo necessário para observá-lo, compreendê-lo e contemplá-lo.

## REFERÊNCIAS

ANACLETO, Joaquim; ANACLETO, Alcinda. Sobre a primeira lei da termodinâmica: as diferenciais do Calor e do trabalho. **Química Nova**, São Paulo v. 30, n. 2, p. 488-490, abr. 2007.

Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000200043&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200043&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 18 de mai. 2015.

ANACLETO, Joaquim; PEREIRA, Mário G; GONCALVES, Norberto J. On thermodynamical work and heat definitions and their consistency regarding the second law. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 1-8, jun. 2010.

Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172010000200004&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172010000200004&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 18 de mai. 2015

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

BALL, David W. **Físico-química**. 1. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

BORGES, Ernesto P. 1999. Irreversibilidade, desordem e incerteza: três visões da generalização do conceito de entropia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 21, n. 4, p. 453-463.

Disponível em <[http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v21\\_453.pdf](http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v21_453.pdf)> Acesso em 18 de mai. 2015

BRAGA, Washington. Um tutorial para a primeira lei da termodinâmica. **Departamento de Engenharia Mecânica – PUC**. Rio de Janeiro, [2000?].

Disponível em <<http://www.abcm.org.br/anais/encit/2000/arquivos/s30/s30p08.pdf>> acesso 20 de mai. 2015.

CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos de físico-química**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1989.

CORREIA, Jornandes Jesús; MAGALHÃES, Livia Diana Rocha. Obstáculos epistemológicos e o conceito de calor. **Sitientibus Série Ciências Físicas**, Feira de Santana, n. 4, p.1-10, 2008.

Disponível em <<http://dfis.uefs.br/sitientibus/vol4/Jornandes-Main-SPSS2008.pdf>>. Acesso em 18 de mai. 2015

EISBERG, R. M.; LERNER, L. S.; *Física*; São Paulo; McGraw-Hill, 1982.

FERREIRA, G.F. Leal. Uma definição natural de energia cinética e potencial em termodinâmica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 37-40, 2007.

Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172007000100008&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172007000100008&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 18 de mai. 2015.

FEYNMAN, Richard; LEIGHTON, Robert B.; SANDS, Matthew. **Lectures on physics vol. 1: mainly mechanics, radiation, and heat**. [S.l]: Addison-Wesley, 1964.

Disponível em <<http://www.feynmanlectures.caltech.edu/index.html>> Acesso 20 de mai. 2015.

FILOSOFIA E HISTÓRIA DA CIÊNCIA NO CONE SUL, 3, 2004, Campinas. **Calor e Temperatura e Suas Explicações por Intermédio de um Enfoque Histórico**. Campinas: AFHIC, 2004

Disponível em <[http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos\\_teses/fisica/artigos/calor\\_temp\\_explic\\_hist.pdf](http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos_teses/fisica/artigos/calor_temp_explic_hist.pdf)>. Acesso em 18 de mai. 2015.

FURTADO, Mario Tosi. Modelo adiabático da atmosfera terrestre compatível com o aquecimento global e o efeito estufa. **Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 1-13, set. 2012.

Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172012000300010&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172012000300010&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 18 de mai. 2015.

GRINGS, Edi Terezinha de Oliveira; CABALLERO, Concesa; MOREIRA, Marco Antonio. Possíveis indicadores de invariantes operatórios apresentados por estudantes em conceitos da termodinâmica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 463-471, 2006.

Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172006000400009&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172006000400009&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 18 de mai. 2015

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de física vol. 2: gravitação, ondas e termodinâmica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

KNIGHT, Randal D. **Física: uma abordagem estratégica vol. 2**. São Paulo: Bookman, 2009.

KREMER, Gilberto Medeiros. **Uma introdução à equação de Boltzmann**. São Paulo: Edusp, 2005.

MARTINS, André Ferrer Pinto. História e Filosofia da Ciência no ensino: Há muitas pedras nesse caminho. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, Florianópolis, v. 24, n. 1, p. 112-131, ago. 2008.

Disponível em <<https://periodicos.ufsc.br/index.php/fisica/article/view/6056>>. Acesso em: 20 mai. 2015.

MARTINS, Roberto de Andrade. Como não escrever sobre história da física: um manifesto historiográfico. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 113-129, 2001.

Disponível em <[http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v23\\_113.pdf](http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v23_113.pdf)>. Acesso em 20 de mai. 2015.

MOREIRA, Ney Henrique; BASSI, Adalberto Bono Maurizio Sacchi. Sobre a primeira lei da termodinâmica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 563-567, ago. 2001.

Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422001000400019&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000400019&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 18 de mai. 2015.

MORTIMER, Eduardo Fleury; AMARAL, Luiz Otávio F. Quanto mais quente melhor: calor e temperatura no ensino de termoquímica. **Química Nova na Escola**, n. 7, p. 30-34, mai. 1998.

Disponível em <<http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc07/aluno.pdf>>. Acesso em 18 de mai. 2015.

NASCIMENTO, Cássius K.; BRAGA, João P.; FABRIS, José D. Reflexões sobre a contribuição da Carnot à primeira lei da termodinâmica. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 513-515, jun. 2004.

Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000300026&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300026&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 20 de mai. 2015.

NUSSENZVEIG, H. Moyses. **Curso de física básica vol. 2: Fluidos, oscilações e ondas, calor**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2002.

OLIVEIRA, Mario José de. **Termodinâmica**. São Paulo: Editora e Livraria de Física, 2005.

PÁDUA, Antônio Braz de; et. al.. Termodinâmica clássica ou termodinâmica do equilíbrio: Aspectos conceituais básicos. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 29, n. 1, p. 57-84, jan./jun. 2008.

Disponível em <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/2974/2520>>. Acesso em 18 de mai. 2015.

PASSOS, Júlio César. Os experimentos de Joule e a primeira lei da termodinâmica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 3603.1-3603.8, set. 2009.

Disponível em < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172009000300013&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172009000300013&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 18 de mai. 2015.

PILLA, Luiz. **Físico-química**. 2. ed. Porto Alegre: UFRS, 2006.

PRODANOV, Cleber Cristiano; FREITAS, Ernani Cesar de. **Metodologia do trabalho científico: Métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. 2. ed. Novo Hamburgo: Universidade Feevale, 2013.

SALINAS, Silvio R. A. **Introdução à física estatística**. 2. Ed. São Paulo: Edusp, 2005.

SILVA, Ana Paula Bispo; FORATO, Thaís Cyrino de Mello; GOMES, José Leandro de A. M. Costa. Concepções sobre a natureza do calor em diferentes contextos históricos. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, Florianópolis, v. 30, n. 3, p. 492-537, out. 2013.

Disponível em <<https://periodicos.ufsc.br/index.php/fisica/article/view/2175-7941.2013v30n3p492>>. Acesso em 18 de mai. 2015.

SILVA, André Luiz Bonfim Bathista. **Rotação de moléculas**. São Paulo: IFSC-USP, [2000?].

Disponível em <[http://www.geocities.ws/andre bathista/rotacao\\_moleculas.pdf](http://www.geocities.ws/andre bathista/rotacao_moleculas.pdf)> Acesso em 18 de mai. 2015.

SILVA, Osmar Henrique Moura da; LABURÚ, Carlos Eduardo; NARDI, Roberto. Reflexões para subsidiar discussões sobre o conceito de calor na sala de aula. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, Florianópolis, v. 25, n. 3, p. 383-396, jan. 2009.

Disponível em <<https://periodicos.ufsc.br/index.php/fisica/article/view/2175-7941.2008v25n3p383>>. Acesso em 18 de mai. 2015.

SONNTAG, Richard Edwin; BORGNACKE, Claus; VAN WYLEN, Gordon John. **Fundamentos da termodinâmica**. 6. ed. São Paulo: Blucher, 2006.

SOUZA, Rafaelle da Silva; SILVA, Ana Paula Bispo da; ARAUJO, Thiago Silva. James Prescott Joule e o equivalente mecânico do calor: reproduzindo as dificuldades do laboratório. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 36, n. 3, p. 1-9, set. 2014.

Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172014000300009&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172014000300009&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 18 de mai. 2015.

TUNDISI, H.S.F. **Usos de energia, sistemas e fontes alternativas:** do fogo aos gradientes de temperaturas oceânicas. 12<sup>o</sup> ed. São Paulo: Saraiva, 2000.

## ÍNDICE

### A

Anaximandro  
610-547 a.C., 25  
Aristóteles  
384-322 a.C., 25  
atrito, 54, 59  
Avogadro  
Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, 23,  
24, 38, 39

### B

Boltzmann  
Ludwig Eduard Boltzmann, 11, 39, 41, 42, 44, 53,  
71, 74

### C

calor, 8, 13, 14, 17, 24, 25, 26, 27, 29, 40, 41, 45,  
49, 51, 52, 53, 54, 56, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 64,  
65, 67, 68, 69, 70, 71, 73, 74, 75, 76  
Calor Específico  
c, 52, 58, 59, 64, 65  
campos radiantes, 47  
centro de massa, 30  
cinética, 8, 14, 30, 31, 71  
cinético-molecular, 11, 13, 36  
colisões, 32, 35, 36, 37, 42, 71

### D

desequilíbrio mecânico, 57, 70  
desequilíbrio térmico, 57  
distribuição de Maxwell, 11  
distribuição de partículas, 42, 44

### E

Empédocles  
490-430 a.C., 25  
energia, 8, 10, 13, 14, 19, 24, 26, 27, 30, 31, 32, 33,  
34, 35, 36, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 51,  
52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 67,  
68, 69, 70, 74, 77  
energia cinética, 27, 31, 32, 33, 36, 39, 55, 71, 74  
energia em movimento, 13, 26  
Energia Interna, 14, 26, 27, 33, 41, 45, 46, 47, 48,  
49, 51, 52, 56, 57, 60, 61, 62, 63, 64, 67, 68, 71  
energia térmica, 26, 31  
entropia, 40, 41, 73  
equação de estado de um gás ideal  
lei de clapeyron, 23  
equilíbrio térmico, 28, 29, 31, 32, 42, 70  
espectroscopia molecular, 30  
estado físico, 29  
estado termodinâmico, 19, 28, 46  
Euler

Leonhard Paul Eule, 53  
expansão geral, 50  
expansão livre, 50, 61  
Expansão reversível, 50

### F

força  
F, 37, 38, 45, 48, 49, 50, 58  
Fourier  
François Marie Charles Fourier, 53  
função de estado, 46, 60, 71  
funções de linha, 46

### G

Galileu Galilei, 25  
gás diatômico, 10, 33, 34  
gás monoatômico, 10, 32, 33, 47  
gases ideais, 20, 24, 32, 39, 63, 65, 71  
Gibbs  
Josiah Willard Gibbs, 53  
Grau de liberdade, 29  
graus de liberdade rotacionais, 34  
graus de liberdade translacionais, 33, 34  
graus de liberdade vibracionais, 34

### H

Heráclito  
535-475 a.C., 25  
Hermann von Helmholtz, 55

### I

interpretação molecular, 11, 47  
irreversibilidade, 40

### J

Johannes Kepler, 25  
Joule  
James Prescott Joule, 62  
Julius Robert Mayer, 55

### K

Kelvin  
escala absoluta, 27

### L

Lavoisier  
Antoine Laurent de Lavoisier, 25  
lei de Boyle, 21  
lei de Charles, 20, 21, 24  
lei de Gay-Lussac, 22  
lei zero da termodinâmica, 28  
Leibniz

Gottfried Wilhelm Leibniz, 45, 55  
livre caminho médio, 32, 36, 71

## M

máquina térmica, 53, 54  
Maxwell  
James Clerk Maxwell, 11, 42, 44, 53, 71  
mecânica clássica, 31  
mecânica estatística., 13, 42  
momento angular, 31  
momento linear  
p, 37  
movimento aleatório, 27, 32, 42  
movimento dos átomos, 30  
movimentos moleculares  
rotacional, translacional e vibracional, 30  
movimentos translacionais, 33

## P

Platão, 25  
potencial, 47, 55, 74  
pré-socráticos, 25  
Pressão, 20, 21, 22, 23, 35, 38, 49, 50, 51, 52, 59,  
63, 64, 65, 66, 67, 70  
Pressão constante, 20, 50, 52, 59, 64, 65, 67  
processo adiabático, 24, 51, 61, 62, 63, 66  
processo irreversível, 40  
processo isobárico, 20  
processo isotérmico, 21, 66, 67  
processo isovolumétrico, 52, 67  
processo reversível, 40  
processos infinitesimais, 56

## Q

quantidade de Calor, 54, 55, 58, 62

## R

Roger Bacon  
Doctor Mirabilis, 25

Rumford  
Sir Benjamin Thompson., 54

## S

sistema de partículas, 30, 32  
Sistema Internacional de Unidades  
SI, 27  
sistema termodinâmico, 19  
Sistemas abertos, 19  
Sistemas fechados, 19  
Sistemas isolados, 19

## T

Telesio  
Bernardino Telésio, 25  
Temperatura, 11, 13, 14, 17, 20, 21, 22, 23, 27, 28,  
29, 31, 32, 35, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 46, 48,  
49, 51, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 66, 69, 70, 75  
Temperatura absoluta, 20, 40, 41  
tempo  
t, 6, 28, 29, 35, 36, 37, 53, 55, 58, 72  
teorema da equipartição de energia, 72  
teoria cinética, 8, 14, 35, 36, 70  
teoria do calórico, 26, 53, 54  
transferência de energia, 26, 45, 52, 63, 64, 68, 70,  
71  
transformação isovolumétrica, 22  
transformações isobáricas, 20

## V

variação de temperatura, 58, 60, 61, 71  
variações de estado, 35  
Volume, 20, 21, 22, 23, 24, 32, 35, 36, 41, 48, 50,  
51, 52, 56, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 70

## W

Watt  
James Watt, 53, 54