

Material Didático

Termodinâmica

”Ser um ser humano (ser, ser, ser) e um verdadeiro herói (herói, herói, herói)”

Alisson Ferreira Martins

Físico

2024

”Este material foi desenvolvido para o estudo do Campo Magnético, um componente essencial da Física. As referências são todas do livro Helou et al., 2010: Helou, D., Gualter, J. B., and Newton, V. B. (2010). Tópicos de Física, volume 2. Editora Saraiva, São Paulo, 1^a edição, sendo, portanto, o material desenvolvido com o objetivo de simplificar o conteúdo.

Sumário

1	Introdução	2
2	Energia interna, trabalho e calor	2
2.1	Energia interna	2
2.2	Trabalho	4
2.3	Calor	6
3	Lei Zero da Termodinâmica	6
4	1^a Lei da Termodinâmica	7
5	Transformações termodinâmicas particulares	7
5.1	Transformação isotérmica	7
5.2	Transformação isométrica	8
5.3	Transformação isobárica	10
5.4	Trabalho de um gás em uma transformação isobárica (τ_p)	11
5.5	Tansformação adiabática	11
5.6	Expansão livre	12
6	Diagramas termodinâmicos	14
6.1	Transformação aberta	14
6.2	Transformação cíclica	17
7	Calores específicos dos gases perfeitos	17
7.1	Transformação a volume constante	17
7.2	Transformação a pressão constante	18
7.3	Comparando Q_p e Q_V	18
7.4	O gráfico da adiabática	20
7.5	A energia mecânica e o calor	21
8	As máquinas térmicas e a 2^a Lei da Termodinâmica	22
8.1	A 2 ^a Lei da Termodinâmica	23
8.2	O ciclo de Carnot	24
8.3	Transformações reversíveis e irreversíveis	28
8.4	Entropia	28

1 Introdução

Na Física temos um envolvimento quase sempre, ou sempre, com um conceito primitivo denominado energia. A energia pode se manifestar de diversas formas, para cada caso ela possui um nome: energia mecânica, energia térmica, energia elétrica, energia luminosa, etc. Realizar trabalho pode envolver trânsito ou conversão de energia e que calor também é energia em trânsito.

A termodinâmica estuda as transformações e as relações existentes entre dois tipos de energia: energia mecânica e energia térmica.

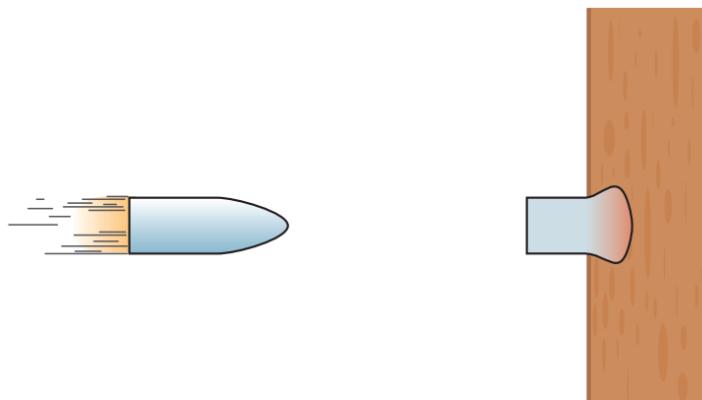


Figura 1: Antes de se chocar com a madeira, a bala possui uma energia mecânica (cinética). Após o choque, essa energia mecânica converte-se em outras formas de energia, principalmente térmica. É notável pelo aquecimento da bala, em decorrência do choque.

Isso significa que a energia (interna) de agitação das suas partículas se intensificou, ou seja, aumentou. Assim temos a conversão de energia mecânica em térmica. Essa conversão é medida pelo trabalho realizado pelas forças que se opuseram à penetração da bala.

2 Energia interna, trabalho e calor

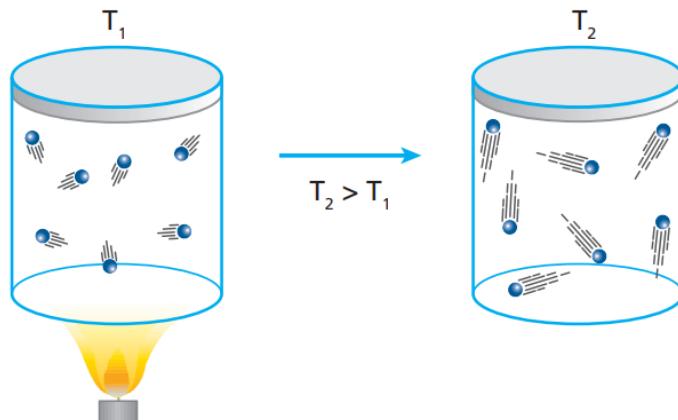
No estudo das transformações termodinâmicas são parâmetros básicos grandes como: energia interna (U), trabalho (τ) e quantidade de calor (Q), essas grandezas são associadas a uma transformação sofrida pelo gás perfeito.

2.1 Energia interna

A energia interna de um sistema é o somatório de vários tipos de energia existentes em suas partículas. Consideramos as energias cinética de agitação (ou de translacão), potencial de agregação, de ligação, nuclear, ou seja, todas as energias existentes em suas moléculas. A energia cinética de agitação e potencial de agregação é térmica. Quando é fornecido energia térmica para um corpo ou a retiramos dele, provocamos a variação de sua energia interna. Para o gás perfeito, as partículas são esferas de dimensões desprezíveis, não existindo energia de ligação, muito menos energia de agregação, como não há dimensões a energia de rotação é desprezível. Portanto a energia interna se resumirá na translação de suas partículas, e suas expressão é a Lei de Joule:

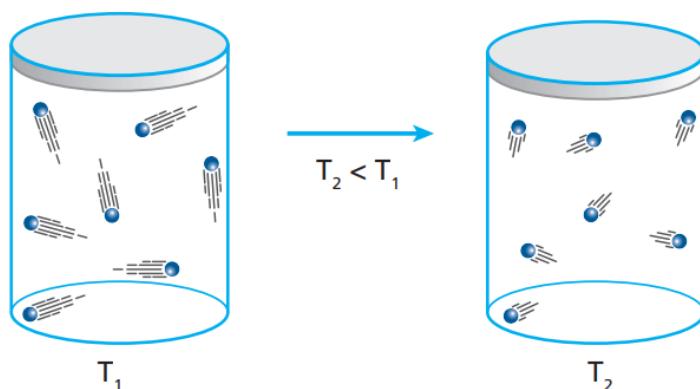
$$U = \frac{3}{2}nRT$$

A energia interna (U) de um gás perfeito dependerá exclusivamente de sua temperatura absoluta (T). Para determinada massa de gás perfeito ($n = \text{constante}$), o aumento da temperatura absoluta corresponde a um aumento da energia interna, e a variação de energia interna ΔU é positiva ($\Delta U > 0$).



No aumento da energia interna do sistema: $\Delta U > 0$.

Se há diminuição de temperatura, a energia interna diminui, e sua variação é negativa ($\Delta U < 0$)



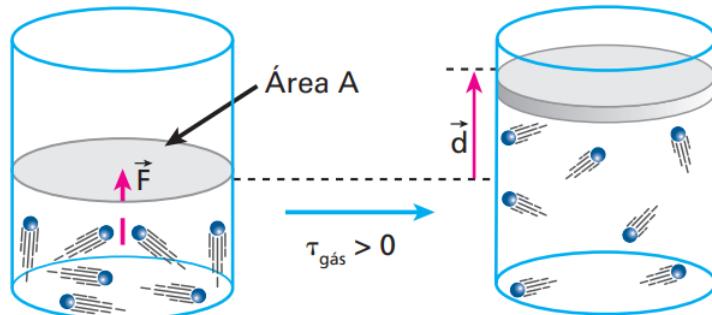
Na diminuição da energia interna do sistema: $\Delta U < 0$.

Quando a temperatura permanece constante, a energia interna também se mantém constante. Portanto, sua variação é nula ($\Delta U = 0$). Utilizando-se da Lei de Joule com a Equação de Clapeyron, podemos escrever

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

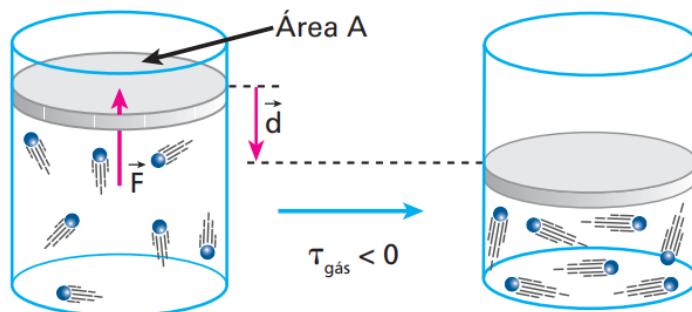
2.2 Trabalho

Todo trabalho é realizado por uma força, força nada mais é do que interação.



Esquema de expansão de um gás perfeito: volume final maior que volume inicial.

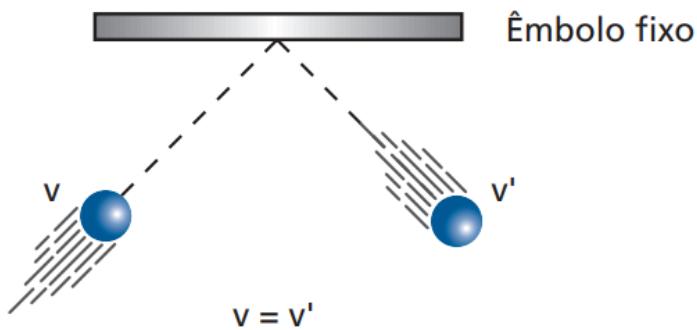
A força (\vec{F}) exercida no êmbolo pelo gás tem o mesmo sentido do deslocamento sofrido pelo êmbolo (\vec{d}). Consequentemente, o trabalho realizado por essa força é positivo ($\tau_{gás} > 0$).



Esquema de compressão de um gás perfeito: volume final menor que volume inicial.

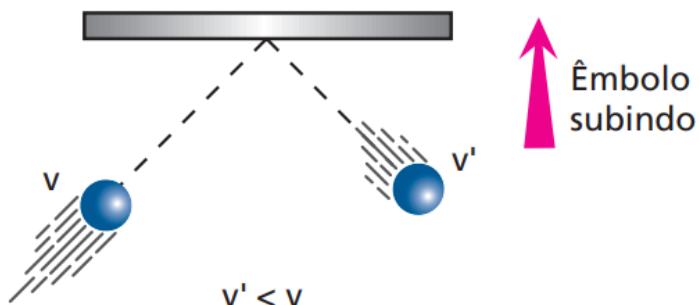
A força (\vec{F}) exercida pelo gás tem sentido oposto ao do deslocamento (\vec{d}) do êmbolo. O trabalho como consequência realizado por essa força é negativo ($\tau_{gás} < 0$). É notório, que se o gás não se expande nem é comprimido, temos $\tau_{gás} = 0$ pois o êmbolo não se desloca.

- Quando o êmbolo não muda de posição, as moléculas do gás que se chocam contra ele retornam com a mesma velocidade escalar, uma vez que os choques são supostos perfeitamente elásticos.

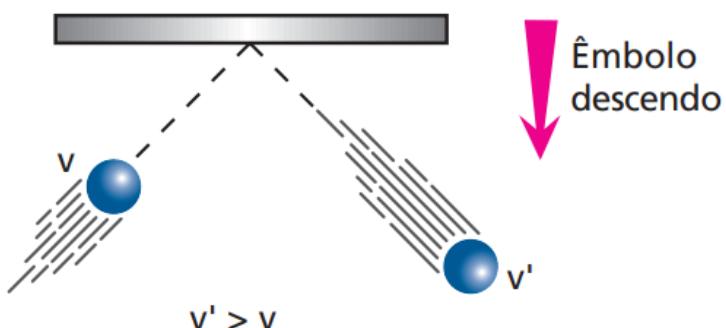


- Quando o gás se expande, durante a subida do êmbolo, moléculas do gás chocam-se contra ele e retornam com velocidades escalares menores.

Ao expandir-se, o gás perde energia na forma de trabalho. Essa energia perdida corresponde, pelo menos em parte, ao acréscimo de energia potencial gravitacional do êmbolo e de algum corpo que eventualmente esteja sobre ele. Assim, o gás fornece energia durante esse trabalho. Diz-se que o "o gás realiza trabalho".



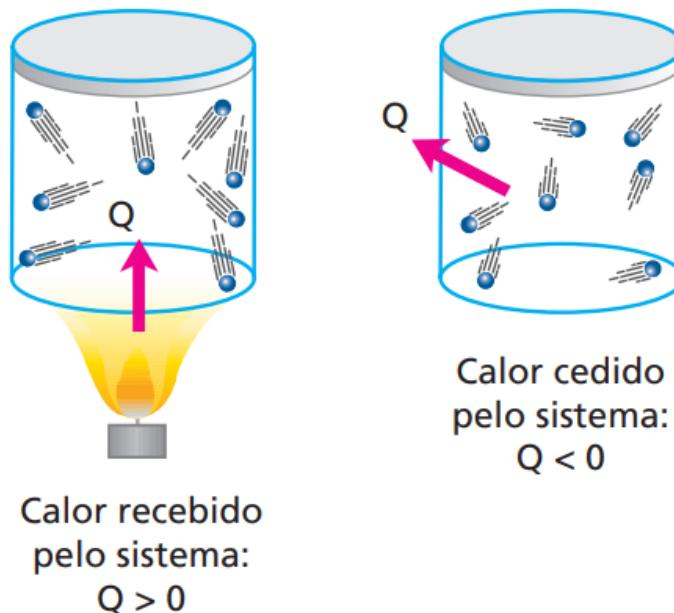
- Quando o gás é comprimido, durante a descida do êmbolo, moléculas do gás chocam-se contra ele, retornando com velocidades escalares maiores. O gás recebe energia na forma de trabalho, diz-se que "o gás recebe trabalho" na compressão.



Na expansão, $\tau_{gás} > 0$ e o gás fornece energia na forma de trabalho: o gás realiza trabalho.
Na compressão, $\tau_{gás} < 0$ e o gás recebe energia na forma de trabalho: o gás recebe trabalho.

2.3 Calor

Calor é a energia térmica transitando de um sistema para outro. Um dos sistemas cede essa energia e o outro, a recebe. Será convencionado que o calor recebido é positivo e o calor cedido, negativo.

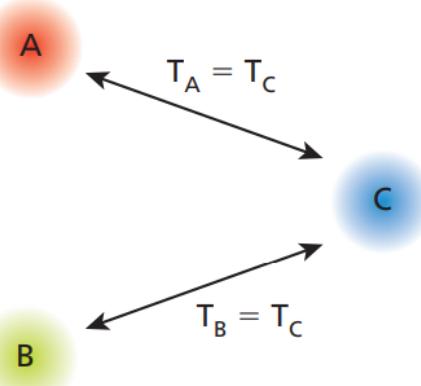


3 Lei Zero da Termodinâmica

A Lei Zero da Termodinâmica trabalha o conceito de equilíbrio térmico. Ela pode ser enunciada da seguinte maneira:

Dois sistemas físicos estão em equilíbrio se, ao serem colocados em contato térmico, não há fluxo de calor entre eles.

A condição para existir fluxo de calor entre dois locais é que exista uma diferença de temperatura, concluímos que o equilíbrio térmico indica a igualdade das temperaturas dos dois sistemas. Podemos concluir que, se dois sistemas físicos, A e B, estão individualmente em equilíbrio térmico com um terceiro sistema C, ambos estarão em equilíbrio térmico entre si ($T_A = T_B$). Portanto



Disso é válido a relação

$$T_A = T_B$$

4 1^a Lei da Termodinâmica

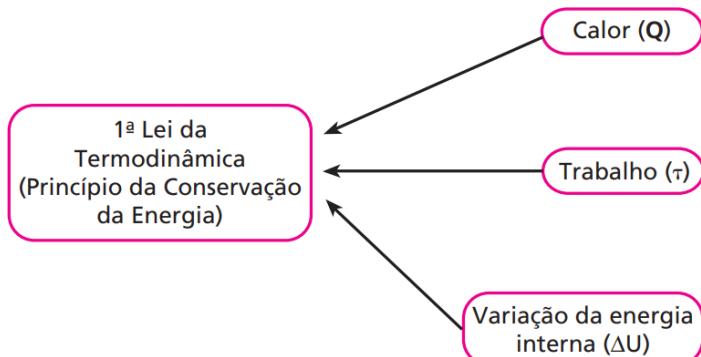
O Princípio da Conservação da Energia recebe a denominação de 1^a Lei da Termodinâmica. Essa lei é enunciada da seguinte forma:

Todo sistema termodinâmico contém uma função característica denominada energia interna. A variação dessa energia interna (ΔU) entre dois estados quaisquer pode ser determinada pela diferença entre a quantidade de calor (Q) e o trabalho ($\tau_{gás}$) trocados com o meio externo.

Podemos formalizar matematicamente como:

$$\Delta U = Q - \tau_{gás}$$

As grandezas podem ser positivas, negativas ou nulas.



5 Transformações termodinâmicas particulares

No estudo da Termodinâmica, existem quatro transformações particulares: isotérmica, isométrica, isobárica e a adiabática.

5.1 Transformação isotérmica

Nas transformações isotérmicas, a temperatura do sistema gasoso mantém-se constante, como consequência, a variação de sua energia interna é nula ($\Delta U = 0$). A energia interna de um gás perfeito é função de sua temperatura absoluta. $U = \frac{3}{2}nRT$. Da 1^a Lei da Termodinâmica, obtemos:

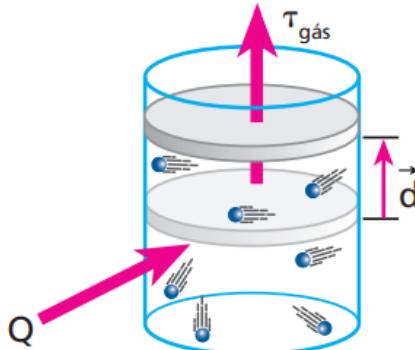
$$\Delta U = Q - \tau_{gás}$$

$$0 = Q - \tau_{gás}$$

$$Q = \tau_{gás}$$

O calor e o trabalho trocados com o meio externo são iguais. Portanto temos duas possibilidades:

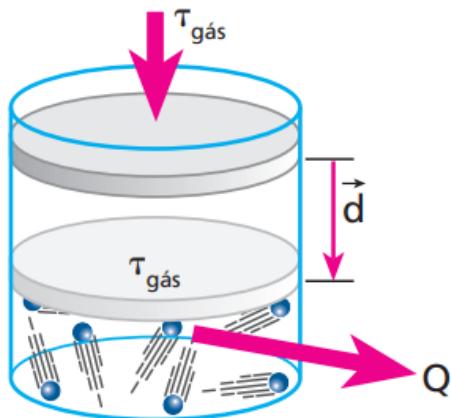
- Se o sistema gasoso recebe calor ($Q > 0$), essa energia é integralmente utilizada na realização de trabalho ($\tau_{gás}$).



$$Q = \tau_{gás}, \text{ pois } \Delta U = 0$$

$$Q > 0 \text{ e } \tau_{gás} > 0$$

- Se o sistema gasoso recebe trabalho ($\tau_{gás} < 0$), ele cede para o meio externo igual a quantidade de energia em forma de calor ($Q < 0$).



$$Q = \tau_{gás}, \text{ pois } \Delta U = 0$$

$$Q < 0 \text{ e } \tau_{gás} < 0$$

5.2 Transformação isométrica

Nas transformações isométricas, isovolumétricas ou isocóricas, o volume do gás mantém-se constante e, em consequência, o sistema não troca trabalho com o meio externo ($\tau_{gás} = 0$). Portanto, nesse tipo de transformação o sistema não realiza nem recebe trabalho. Da 1^a Lei da Termodinâmica, obtemos:

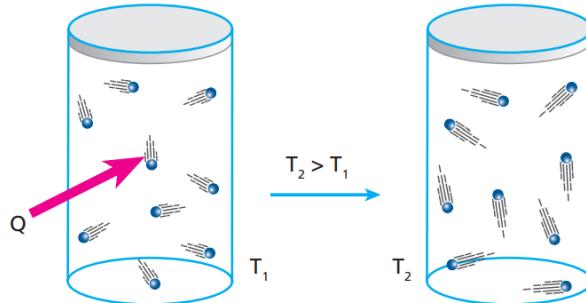
$$\Delta U = Q - \tau_{gás}$$

$$\Delta U = Q - 0$$

$$\boxed{\Delta U = Q}$$

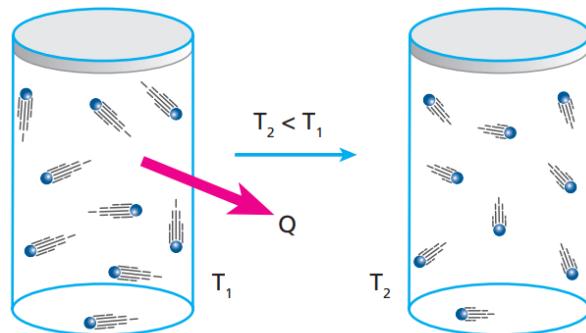
A variação de energia interna sofrida pelo sistema gasoso é igual ao calor trocado com o meio externo. Portanto temos duas possibilidades:

- a) Se o sistema recebe calor ($Q > 0$), sua energia interna aumenta ($\Delta U > 0$) em igual valor.



$$\boxed{\tau_{gás} = 0 \implies Q = \Delta U}$$

- b) Se o sistema cede calor ($Q < 0$), sua energia interna diminui ($\Delta U < 0$) em igual valor.



$$\boxed{\tau_{gás} = 0 \longrightarrow Q = \Delta U}$$

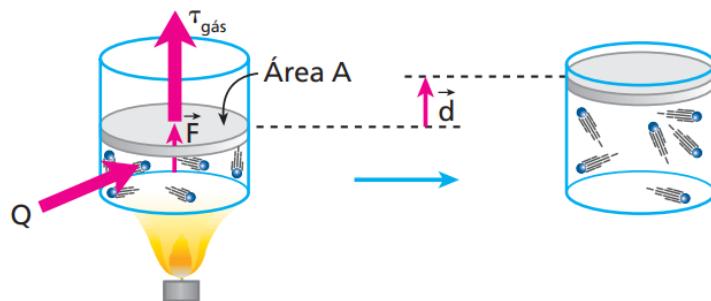
5.3 Transformação isobárica

Nas transformações isobáricas, a pressão do sistema gasoso mantém-se constante. Utilizamos da Equação de Clapeyron para gases perfeitos, para fazermos a análise

$$pV = nRT$$

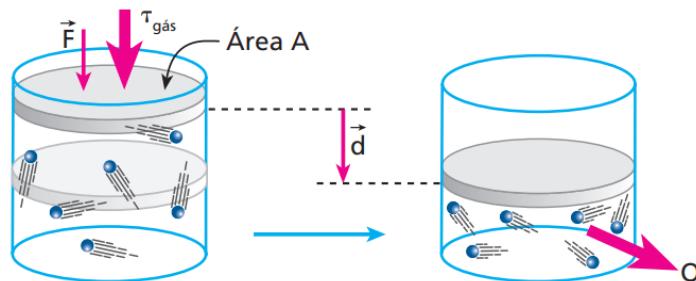
O volume (V) do gás varia na razão direta da temperatura absoluta (T), já que as demais grandezas permanecem constantes nessa transformação. Portanto temos duas possibilidades:

- a) Quando a temperatura absoluta do sistema aumenta, seu volume também aumenta. Isso significa que sua energia interna aumenta ($\Delta U > 0$) e que o sistema realiza trabalho ($\tau_{gás} > 0$). É evidente que toda essa energia entra no sistema na forma de calor.



$$\Delta U = Q - \tau_{gás} \quad \text{ou} \quad Q = \tau_{gás} + \Delta U$$

- b) Quando a temperatura absoluta do sistema diminui, seu volume também diminui. Isso significa que sua energia interna diminuiu ($\Delta U < 0$) e que o sistema recebe trabalho ($\tau_{gás} < 0$). É evidente que toda essa energia sai do sistema na forma de calor.



$$\Delta U = Q - \tau_{gás} \quad \text{ou} \quad Q = \tau_{gás} + \Delta U$$

5.4 Trabalho de um gás em uma transformação isobárica (τ_p)

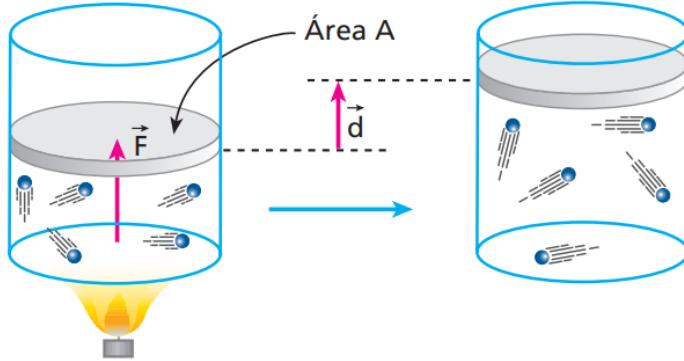


Figura 2: Gás em expansão isobárica. O trabalho realizado por ele pode ser calculado usando a definição de trabalho de uma força constante.

$$\boxed{\tau_p = Fd} \quad (\text{I})$$

F é o módulo da força média aplicada pelo gás no êmbolo móvel do recipiente e d é o módulo do deslocamento sofrido por ele. A é a área da secção transversal do êmbolo, da definição de pressão, podemos formalizar:

$$p = \frac{F}{A} \implies F = pA \quad (\text{II})$$

Fazendo a substituição de F em (II), obtemos

$$\tau_p = pAd$$

O produto Ad , corresponde ao volume varrido pelo êmbolo, isto é, a variação de volume ΔV sofrida pelo gás nessa transformação ($Ad = \Delta V$). Portanto, a equação do trabalho do gás em uma transformação isobárica fica expressa pelo produto da pressão (p), que permanece constante, pela variação de volume (ΔV) sofrida pelo gás perfeito, matemática é expresso:

$$\boxed{\tau_p = p\Delta V}$$

A Equação de Clapeyron na relação denota:

$$\boxed{\tau_p = p\Delta V = nR\Delta T}$$

Essa expressão é válida também na compressão isobárica de um gás perfeito.

5.5 Transformação adiabática

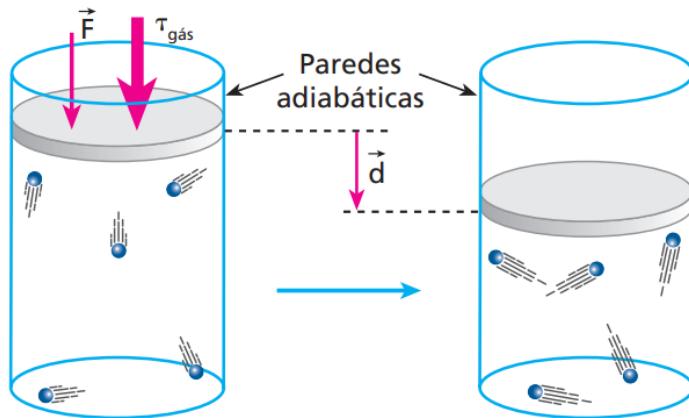
Nas transformações adiabáticas, não há troca de calor entre o sistema e o meio externo. Dessa forma, toda a energia recebida ou cedida pelo sistema ocorre por meio de trabalho. Da 1ª Lei da Termodinâmica, sendo $Q = 0$, obtemos:

$$\Delta U = Q - \tau_{gás} \longrightarrow \Delta U = 0 - \tau_{gás}$$

$$\boxed{\Delta U = -\tau_{gás}}$$

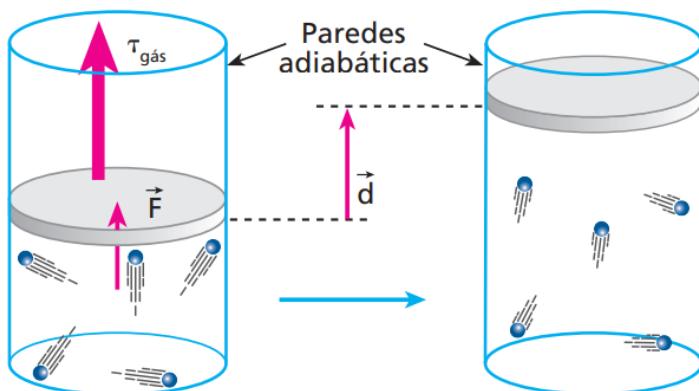
Isso significa que o módulo da variação de energia interna sofrida pelo sistema é igual ao módulo do trabalho que o sistema troca com o meio externo. Portanto temos duas possibilidades:

- a) Quando o sistema recebe trabalho ($\tau_{gás} < 0$), sua energia interna aumenta ($\Delta U > 0$) em igual valor.



$$\boxed{\Delta U = -\tau_{gás}}$$

- b) Quando o sistema realiza trabalho ($\tau_{gás} > 0$), ele o faz retirando essa energia da sua própria energia interna, que diminui ($\Delta U < 0$)



$$\boxed{\Delta U = -\tau_{gás}}$$

5.6 Expansão livre

É notório dizer que como o gás não sofreu resistência em sua expansão, ele não realizou trabalho $\tau_{gás} = 0$. Pelo fato de o processo ser adiabático, também não ocorreu troca de valor ($Q = 0$). Assim, a variação de energia interna é nula ($\Delta U = 0$) e a temperatura mantém-se constante durante todo o processo.

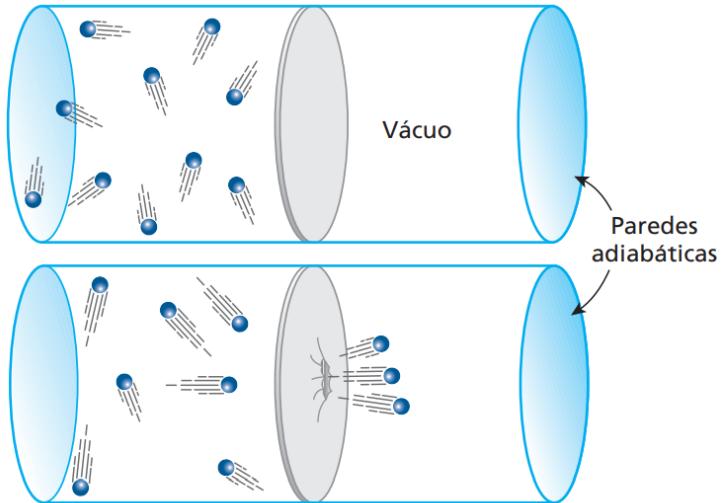


Figura 3: Recipiente de paredes rígidas (volume constante) e adiabáticas (não permite trocas de calor através delas), dividido em duas partes por uma fina película. Em uma das partes coloca-se certa massa de gás perfeito, enquanto na outra supõe-se vácuo. Se a película subitamente se rompe, o gás se expande pela região de vácuo, realizando uma expansão livre.

Nota

A expansão livre é uma transformação irreversível, pois o sistema não consegue voltar à situação inicial espontaneamente, portanto é necessário um agente externo. Esse agente deve realizar sobre o gás um trabalho, forçando-o a voltar. O gás recebe trabalho, o que provoca um aumento em sua energia interna (A transformação é adiabática).

6 Diagramas termodinâmicos

O Diagrama de Clapeyron, é importante no estudo da Termodinâmica, ele representa a relação existente entre a pressão, o volume e a temperatura absoluta de uma massa de gás perfeito.

6.1 Transformação aberta

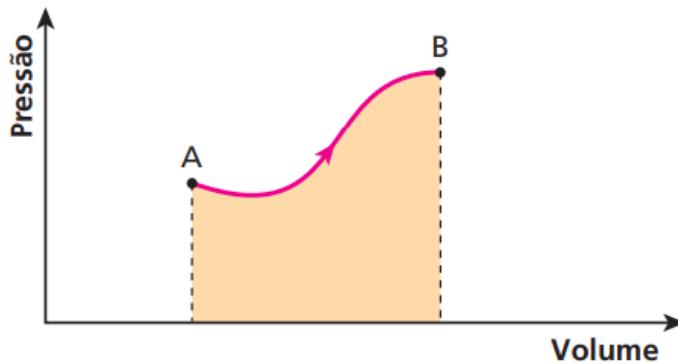
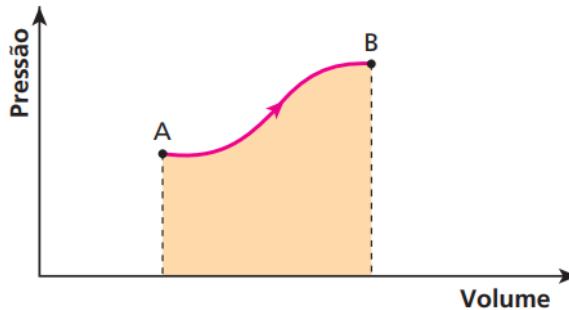


Figura 4: Sistema constituído por certa massa de gás perfeito, que sofre uma transformação aberta, passando de um estado definido pelo ponto A para outro definido pelo ponto B.

A "área" destacada sob a curva que representa a transformação, indicada no diagrama pressão volume, é igual ao módulo do trabalho que esse sistema troca com o meio externo ao executar essa transformação. Temos três situações em uma transformação aberta:

- Quando um sistema realiza trabalho ($\tau_{gás} > 0$), seu volume aumenta.

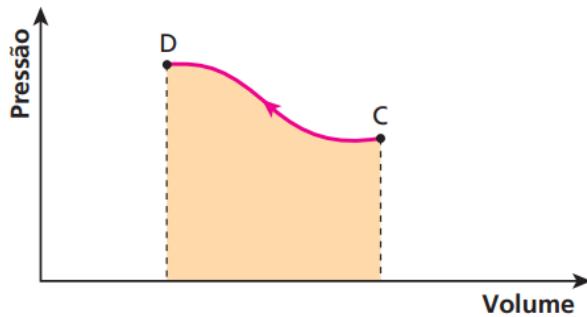


$$\text{"Área"} = |\tau_{AB}|$$

Atenção:

$$\tau_{AB} > 0$$

- b) Quando um sistema recebe trabalho ($\tau_{gás} < 0$), o seu volume diminui.

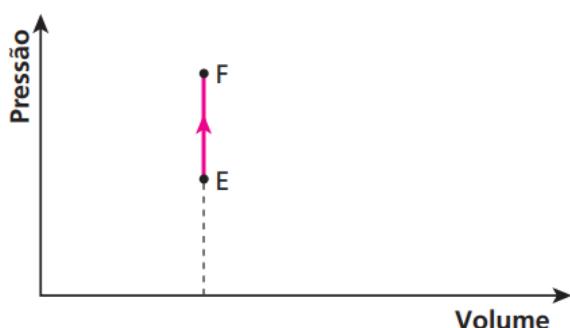


$$\text{"Área"} = |\tau_{CD}|$$

Atenção:

$$\tau_{CD} < 0$$

- c) Quando um sistema não troca trabalho com o meio externo, seu volume permanece constante.



$$\text{"Área"} = 0$$

Atenção:

$$\tau_{EF} = 0$$

Notas

O trabalho trocado entre o sistema e o meio externo depende não somente dos estados inicial e final, mas também dos estados intermediários, que determinam o "caminho" ao longo da transformação.

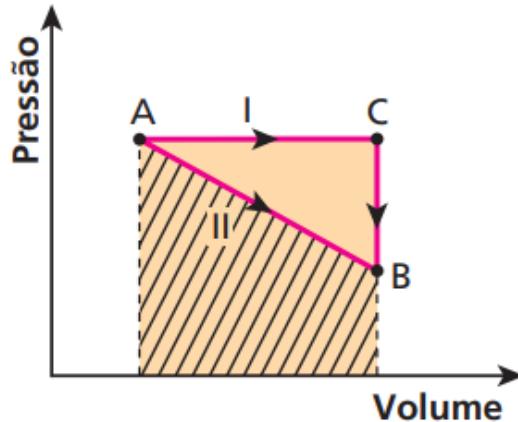
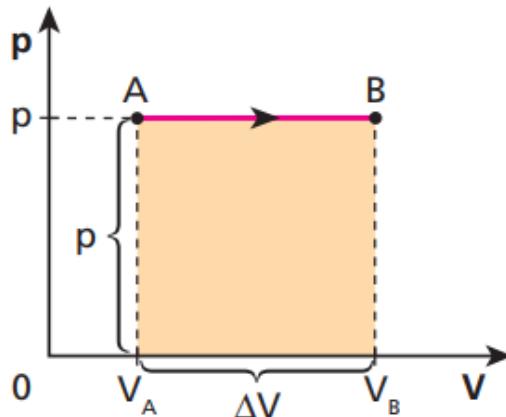


Figura 5: Transformação aberta sofrida por um sistema gasoso, na qual o estado final B pode ser atingido, a partir do estado inicial A, por dois caminhos diferentes, I e II.

A "área" bege, correspondente ao caminho I, é maior que a "área" hachurada, correspondente ao caminho II. Isso significa que o trabalho realizado pelo sistema ao percorrer o caminho I é maior que o trabalho realizado ao percorrer o caminho II.

$$\boxed{\tau_{ACB} > \tau_{AB}}$$

- Na transformação isobárica ($p =$ pressão constante), fica fácil demonstrar que a "área" sob o gráfico é igual ao módulo do trabalho trocado pelo sistema.



$$\text{"Área"} = p|\Delta V| = |\tau_{AB}|$$

$$\boxed{\tau_{AB} = p\Delta V = nR\Delta T}$$

6.2 Transformação cíclica

Um sistema gasoso sofre uma transformação definida como cíclica (ou fechada) quando o estado final dessa transformação coincide com o estado inicial. Num diagrama pressão volume, essa transformação cíclica é representada por uma curva fechada, e o módulo do trabalho total trocado com o meio externo é determinado pela "área interna" à curva fechada representativa do ciclo. Ao desenvolver uma transformação cíclica, o sistema geralmente realiza e recebe trabalho, sendo o trabalho total a soma desses trabalhos parciais.

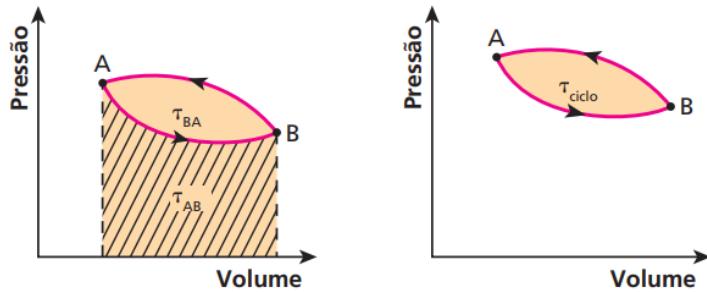


Figura 6: Transformação AB, o módulo do trabalho é dado pela "área" hachurada (trabalho realizado $\Rightarrow \tau_{AB} > 0$) e, na transformação BA, é dado pela área bege (trabalho recebido $\Rightarrow \tau_{AB} < 0$). Ao determinarmos o trabalho total, resta apenas a "área interna" à curva fechada.

O trabalho total tem seu módulo determinado pela "área interna" à curva fechada. É importante notarmos:

- Quando o ciclo está orientado no sentido horário, o trabalho realizado é maior que o recebido. Dizemos que o ciclo no sentido horário indica que o sistema realiza trabalho: $\tau_{ciclo} > 0$.
- Quando o ciclo está orientado no sentido anti-horário, o trabalho recebido é maior que o realizado. O ciclo no sentido anti-horário indica que o sistema recebe trabalho: $\tau_{ciclo} < 0$.

7 Calores específicos dos gases perfeitos

A variação de temperatura de certa massa de gás pode ser realizada de três maneiras: a volume constante, a pressão constante e a volume e pressão variáveis. Em cada um desses processos, cada unidade de massa do gás precisa receber ou ceder quantidade diferentes de calor para que sua temperatura sofra a variação de uma unidade. Temos portanto dois casos particulares: as transformações a volume constante (isométrica) e a pressão constante (isobárica).

7.1 Transformação a volume constante

Em um aquecimento isométrico de certa massa de gás perfeito, o volume permanece constante, o trabalho trocado é nulo, e todo o calor recebido pelo sistema é integralmente utilizado para aumento de sua energia interna:

$$Q_V = V$$

7.2 Transformação a pressão constante

O aquecimento isobárico de certa massa de gás perfeito é acompanhado de uma realização de trabalho, o volume portanto aumenta para que a pressão permaneça constante, o sistema recebe calor e usa parte dessa energia para realizar trabalho e, com o restante, produz aumento em sua energia interna:

$$Q_p = \tau_p + \Delta U_p$$

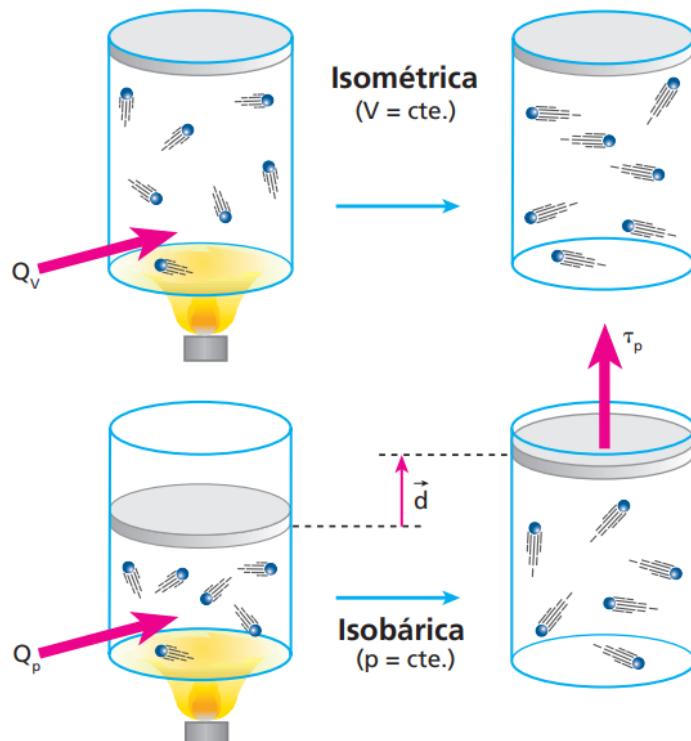
7.3 Comparando Q_p e Q_V

Se o aquecimento sofrido pela massa de gás perfeito foi o mesmo a volume e a pressão constantes ($V = \Delta U_p$), sob pressão constante esse sistema recebeu mais calor, pois parte dessa energia foi utilizada para a realização de trabalho, o que não ocorre quando o aquecimento é feito a volume constante:

$$Q_p > Q_V$$

Portanto temos

$$\tau_p = Q_p - Q_V \quad (I)$$



Para o aquecimento ($\Delta U_V = \Delta U_p$, precisamos fornecer mais calor ao gás quando a transformação é feita a pressão constante do que quando é feita a volume constante. Um mesmo gás tem calor específico para transformações a pressão constante (c_p) e outro para transformações a volume constante (c_v). Isso porque cada unidade de massa desse gás tem que receber mais calor a pressão constante do que a volume constante para que sua temperatura seja elevada em uma unidade. Portanto

$$c_p > c_V$$

Do calor sensível podemos denotar:

$$Q_p = mc_p\Delta T$$

$$Q_V = mc_V\Delta T$$

Substituídas em , obtemos:

$$\tau_p = mc_p\Delta T - mc_V\Delta T$$

O trabalho na transformação isobárica pode ser calculado por:

$$\tau_p = p\Delta V = nR\Delta T = \frac{m}{M}R\Delta T$$

Assim temos:

$$\frac{m}{M}R\Delta T = mc_p\Delta T - mc_V\Delta T$$

$$\boxed{\frac{R}{M} = c_p - c_V}$$

Essa relação é conhecida como Relação de Mayer. O produto do mol (M) do gás por seu calor específico é denominado calor específico molar e indica a capacidade térmica de cada mol desse gás. Da relação de Mayer, obtemos:

$$R = Mc_p - Mc_V$$

$$\boxed{R = C_p - C_V}$$

Para um gás perfeito, a diferença entre os calores específicos molares a pressão constante e a volume constante é igual à constante universal dos gases perfeitos:

$$\boxed{R \approx 2 \text{ cal/K mol} \quad \text{ou} \quad R = 8.3 \text{ J/K mol}}$$

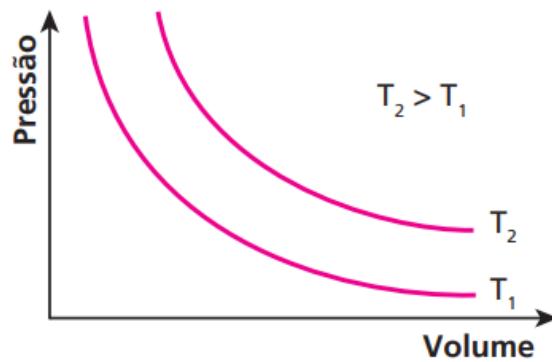
Essa expressão foi deduzida para gases perfeitos, mas ela é aproximadamente verdadeira para gases reais, quando em baixas pressões e altas temperaturas.



Figura 7: Julius Robert Von Mayer (1814-1878) - Físico e Químico nascido na Alemanha.

7.4 O gráfico da adiabática

Referente aos gases perfeitos, as transformações isotérmicas (temperatura constante) de determinada massa de gás são regidas pela equação $pV = K$, em que p é a pressão desse gás, V é o seu volume e K é uma constante. Podemos representar em um diagrama pressão - volume, essa equação proporciona uma curva denominada hipérbole.



A transformação adiabática ($Q = 0$) tem por expressão analítica a Equação de Poisson:

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

Em que p é a pressão do gás, V , o seu volume, e γ , a razão entre os seus calores específicos a pressão constante e a volume constante:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (\text{Expoente de Poisson})$$

O valor do coeficiente γ depende apenas da atomicidade do gás, variando conforme dada a tabela a seguir:

Atomicidade	γ
Monoatômico	≈ 1.7
Diatômico	≈ 1.4
Poliatômico	≈ 1.3

Tabela 1: Valores de γ para diferentes atomicidades

O coeficiente γ é maior que 1. Por isso, a curva que representa essa função, num diagrama pressão - volume, é semelhante a uma hipérbole, porém inclinada em relação às isoterms, interceptando-as.

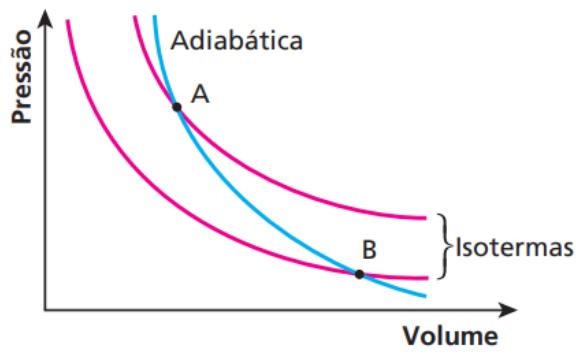


Figura 8: A expansão AB, ao longo da adiabática, indica que o trabalho foi realizado pelo gás à custa de sua energia interna (a temperatura diminuiu). A compressão BA, ao longo da adiabática, indica que o trabalho recebido pelo sistema produziu aumento em sua energia interna (a temperatura aumentou).



Figura 9: Siméon Denis Poisson (1781-1840) - Físico e matemático nascido na França

7.5 A energia mecânica e o calor

A energia mecânica de um sistema pode ser dos tipos cinética ou potencial (gravitacional ou elástica). Essa energia muita vezes pode se transformar em energia térmica, produzindo portanto um aquecimento do sistema. Na queda de um corpo a energia potencial gravitacional é

$$E_p = mgh$$

Essa energia potencial gravitacional é transformada em energia cinética

$$E_c = \frac{mv^2}{2}$$

No impacto com o chão, pelo menos uma parcela dessa energia cinética transforma-se em térmica, ocorrendo a elevação da temperatura desse corpo. A energia mecânica é medida em Joules (J) e a energia térmica, em calorias (cal). Dessa forma, é importante saber a relação entre as duas unidades:

$$1 \text{ caloria} = 4.186 \text{ joules}$$

O equivalente mecânico da caloria é expresso por:

$$J = 4.186 \frac{\text{joules}}{\text{caloria}}$$

Esse valor foi calculado por Joule.

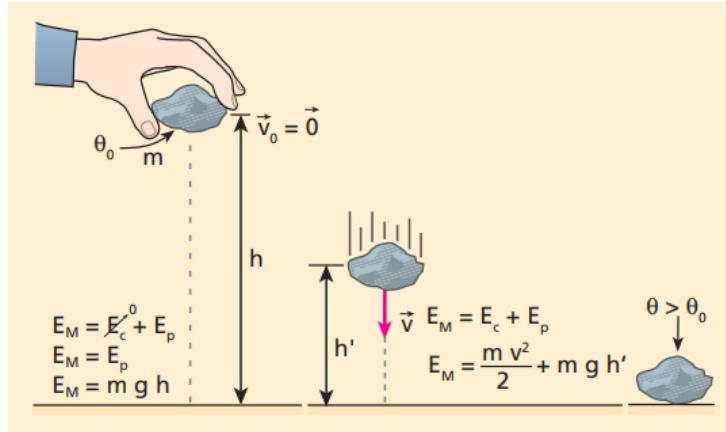


Figura 10: Queda de uma pedra em um local onde o campo gravitacional vale g e onde podemos considerar desprezível a influência do ar. A pedra no começo tem energia potencial gravitacional, como sua velocidade inicial é nula, a energia cinética também é nula. Ao cair, sua energia potencial gravitacional diminui, enquanto sua energia cinética aumenta. O sistema é conservativo. Ao chegar ao solo, considerando a colisão totalmente inelástica, a energia mecânica (potencial gravitacional + cinética) se anula, transformando-se principalmente em energia térmica, o que produz um aumento na temperatura da pedra.

8 As máquinas térmicas e a 2^a Lei da Termodinâmica

São denominadas máquinas térmicas os dispositivos usados para converter energia térmica em energia mecânica. As máquinas térmicas mais primitivas eram usadas para movimentar trens, navios e mesmo os primeiros automóveis, até as mais modernas e sofisticadas, como um reator termonuclear, todas funcionam obedecendo basicamente a um mesmo esquema.

$$T_A > T_B$$

Há duas fontes térmicas, uma "quente" e outra "fria". Entre elas, coloca-se a máquina térmica. Um fluido operante, geralmente vapor de água, serve de veículo para a energia térmica que sai da fonte quente, passa pelo dispositivo intermediário, que utiliza parte dessa energia na realização do trabalho, e leva o restante para a fonte fria. A quantidade Q_A de calor que chega à máquina térmica, vinda da fonte quente, geralmente é obtida pela combustão de carvão, óleo, madeira ou mesmo por fissão nuclear, ocorrida nos modernos reatores nucleares. A conservação da energia garante que:

$$\tau = |Q_A - |Q_B|$$

O trabalho realizado pela máquina térmica é igual à diferença entre os módulos do calor recebido da fonte quente e do calor rejeitado para a fonte fria.



Figura 11: Uma máquina térmica mais próxima, que faz parte de nosso dia a dia, é o motor de automóvel. A explosão do combustível (gasolina, álcool ou diesel) origina gases aquecidos que empurram o pistão, realizando trabalho. O movimento do pistão é transferido para as rodas, que giram e proporcionam o movimento do automóvel.

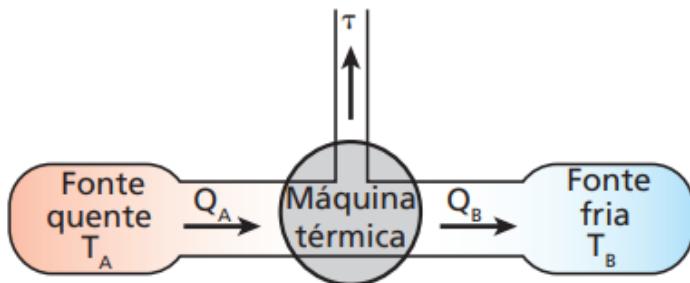


Figura 12: Representação esquemática do funcionamento de uma máquina térmica.

8.1 A 2^a Lei da Termodinâmica

O rendimento de uma máquina térmica é definido pela fração do calor recebido da fonte quente que é usada para a realização de trabalho:

$$\eta = \frac{\tau}{|Q_A|} = \frac{|Q_A| - |Q_B|}{|Q_A|}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{|Q_B|}{|Q_A|}}$$

A máquina térmica ideal seria aquela que tivesse um rendimento de 100% ($\eta = 1$). Para isso a quantidade de calor rejeitada para a fonte fria deveria ser nula ($Q_B = 0$). Isso é impossível, pois a energia térmica Q_A somente sai da fonte quente devido à existência da fonte fria. Calor é energia térmica em trânsito, que se transfere, espontaneamente, de um local de maior temperatura para outro de menor temperatura. Dessa impossibilidade surgiu o enunciado de Kelvin-Planck para a 2^a Lei da Termodinâmica:

É impossível construir uma máquina que, operando em transformações cíclicas, tenha como único efeito transformar completamente em trabalho a energia térmica recebida de uma fonte quente.

O fato de a energia térmica fluir da fonte quente para a fonte fria levou Rudoulf Clausius a enunciar a 2^a Lei da Termodinâmica da seguinte forma:

É impossível uma máquina, sem ajuda de um agente externo, conduzir calor de um sistema para outro que esteja que esteja a uma temperatura maior.

A consequência imediata desse enunciado é que o calor só pode passar de um sistema de menor temperatura para outro de maior temperatura se um agente externo realizar um trabalho sobre esse sistema, como nas máquinas frigoríficas.



Figura 13: Fotografia do Físico alemão Rudoulf Emmanuel Clausius (1822-1888), um dos fundadores da Termodinâmica.

8.2 O ciclo de Carnot

Até 1824, acreditava-se que uma máquina térmica poderia atingir o rendimento total (100%) ou algo próximo desse valor. Acreditava-se na possibilidade de utilização de toda a aenergia térmica fornecida a uma máquina, que se transformaria integralmente, ou quase, em trabalho. Coube ao jovem engenheiro francês Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) demonstrar a impossibilidade desse rendimento. Ele propôs uma máquina térmica teórica, ideal, que funcionaria percorrendo um ciclo particular, denominado ciclo de Carnot. Esse dispositivo obedeceria a dois postulados estabelecidos pelo próprio Carnot, antes mesmo do enunciado da 1^a Lei da Termodinâmica.



Figura 14: Retrato de Nicolas Léonard Sadi Carnot

1º Postulado de Carnot

Nenhuma máquina operando entre duas temperaturas fixadas pode ter rendimento maior que a máquina ideal de Carnot, operando entre essas mesmas temperaturas.

2º Postulado de Carnot

Ao operar entre duas temperaturas, a máquina ideal de Carnot tem o mesmo rendimento, qualquer que seja o fluido operante.

Esses postulados garantem que o rendimento de uma máquina térmica é função das temperaturas das fontes fria e quente. Fixando-se as temperaturas dessas fontes, a máquina teórica de Carnot é aquela que conseguiria ter o maior rendimento. Para o caso em que o fluido operante é o gás perfeito, o ciclo de Carnot é composto de duas transformações isotérmicas e duas adiabáticas, intercaladas.

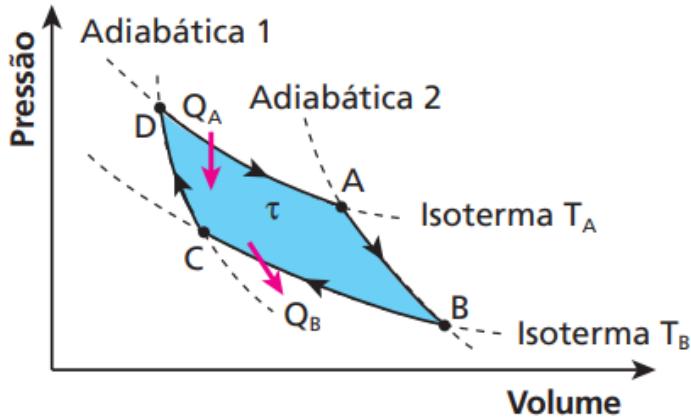


Figura 15: Ciclo de Carnot para gases perfeitos, limitado por duas isotermas e duas adiabáticas.

Na expansão isotérmica DA, o sistema realiza trabalho utilizando o calor Q retirado da fonte quente.

Na expansão adiabática AB, o sistema não troca calor, realizando trabalho com diminuição de energia interna e, portanto, de temperatura.

Na compressão isotérmica BC, o sistema rejeita Q_B de calor para a fonte fria, utilizando o trabalho recebido.

Na compressão adiabática CD, o sistema não troca calor. Recebe trabalho, que serve para aumentar sua energia interna e, portanto, sua temperatura.

No ciclo de Carnot, os calores trocados (Q_A e Q_B) e as temperaturas absolutas (T_A e T_B) das fontes quente e fria são proporcionais, valendo a relação:

$$\frac{|Q_A|}{|Q_B|} = \frac{T_A}{T_B} \text{ ou } \frac{|Q_B|}{|Q_A|} = \frac{T_B}{T_A}$$

Substituindo na equação do rendimento de uma máquina térmica, obtemos, para a máquina de Carnot:

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}}$$

Considerando a temperatura da fonte fria (T_B) igual a zero Kelvin (zero absoluto), obtemos

$$\eta = 1 - \frac{0}{T_A}$$

$$\eta = 1 \text{ ou } \eta(\%) = 100\%$$

Esse fato é contrário a 2^a Lei da Termodinâmica, que garante ser impossível um rendimento de 100% (pois sempre haverá energia sendo transferida para a fonte fria), o que nos leva a concluir que nenhum sistema físico pode estar no zero absoluto. Portanto

O zero absoluto seria a temperatura da fonte fria de uma máquina ideal de Carnot, que operasse com rendimento de 100%.

8.3 Transformações reversíveis e irreversíveis

Transformação reversível é aquela em que, após seu término, o sistema pode retornar às suas condições iniciais pelo mesmo caminho, isto é, passando pelos mesmos estados intermediários, na sequência inversa daquela ocorrida na transformação inicial, sem interferência externa.

A transformação será irreversível se o processo não puder satisfazer às condições do processo reversível. É notório que a maioria dos processos naturais são irreversíveis, sendo o processo reversível apenas uma idealização teórica. Quando dois gases diferentes são misturados, torna-se impossível voltar a separá-los sem uma intervenção externa; quando provocamos a expansão livre de um gás, ele não voltará espontaneamente a ocupar as condições iniciais.

8.4 Entropia

A temperatura e a energia interna são duas variáveis de estado utilizadas na descrição do estado termodinâmico de um sistema. Em 1865, Rudolf Clausius usou pela primeira vez uma outra variável, que chamou de entropia (S). Clausius observou que, se as Leis da Natureza puderem atuar, sem interferências, em um sistema, o mais provável é que os integrantes desse sistema tendam a uma disposição desordenada. Clausius estabeleceu a ideia de entropia como sendo uma medida de desordem. A entropia é uma medida de desordem e os sistemas físicos tendem para estados cada vez mais desordenados, podemos inferir que, em processos naturais (sujeito apenas às Leis da Natureza), a entropia do Universo vem aumentando ao longo do tempo. Essa poderia ser uma outra maneira de enunciarmos a 2^a Lei da Termodinâmica.

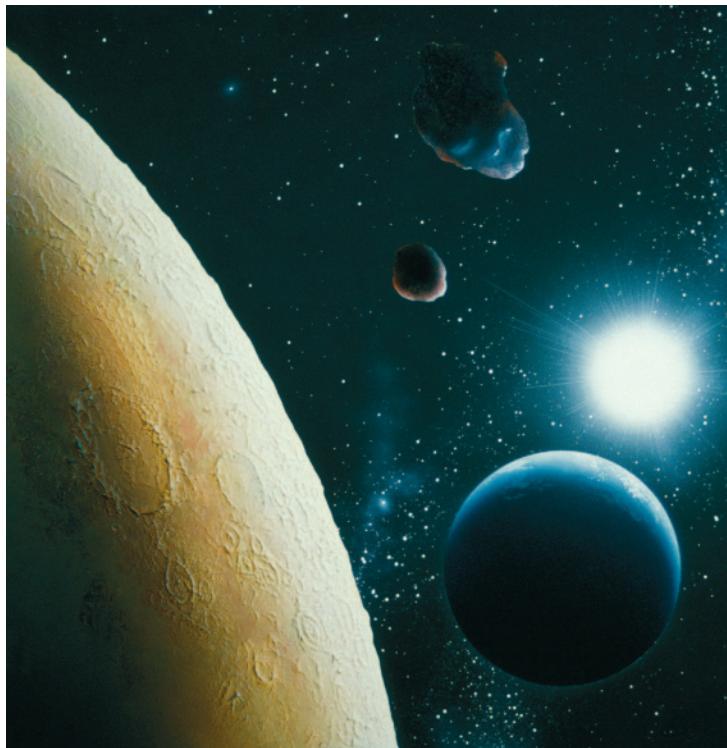


Figura 16: No Universo, a entropia está aumentando ao longo do tempo.

Segundo Clausius, quando estudamos a entropia como uma grandeza física na forma potencial, o importante não é sabermos o seu valor absoluto, mas sim variação dessa

grandeza durante uma transformação. Portanto, ele definiu que a variação de entropia (ΔS de um sistema, quando se agrega uma quantidade de calor (Q), mediante um processo reversível (à temperatura absoluta constante T), é denotada por:

$$\boxed{\Delta S = \frac{Q}{T}}$$

Do exposto, podemos concluir que:

1. Se um sistema recebe calor $Q > 0$, sua entropia aumenta e $\Delta S > 0$.
2. Se um sistema libera calor $Q < 0$, sua entropia diminui e $\Delta S < 0$.
3. Se um sistema não troca calor com o meio externo (transformação adiabática), $Q = 0$, a entropia do sistema não varia e $\Delta S = 0$.