

1 Introdução. Equilíbrio Térmico.

A Termodinâmica é a parte da Física que se ocupa dos processos em que há trocas de calor e em que há transformações de calor em trabalho e vice-versa. O conceito de temperatura é um conceito fundamental para descrever estes processos. Todos temos uma noção intuitiva de quente e frio. Mas a noção intuitiva do que está mais quente ou mais frio pode não ser muito objetiva. Assim, se nós tirarmos um tabuleiro de cubos de gelo do frigorífico, o tabuleiro, se for de plástico, parece-nos menos frio que os cubos de gelo, apesar de estarem os dois à mesma temperatura. Para estudar os processos termodinâmicos é preciso ter formas rigorosas de medir a temperatura.

Para começar temos que definir *equilíbrio térmico*. Dizemos que um sistema termodinâmico está em equilíbrio térmico quando o seu estado não muda. Como é que esse estado é atingido? Começemos por considerar um sistema homogéneo que **não** está em equilíbrio térmico. Se sub-dividirmos esse sistema em subsistemas, esses subsistemas estarão em estados diferentes. Mas como esses subsistemas estão em contacto térmico com os seus vizinhos, vão trocar energia com eles até que fiquem todos no mesmo estado. Quando todos os subsistemas estão no mesmo estado, os seus estados não mudam mais. Dizemos que o sistema (e todos os seus subsistemas) atingiram o equilíbrio térmico. Quando colocamos dois sistemas homogéneos, A e B, em contacto, e os isolamos do exterior, estes sistemas vão também trocar energia entre si. Se esperarmos um tempo suficientemente grande, acabam por chegar a um estado em que todos os subsistemas em que concetualmente os podemos dividir estão todos no mesmo estado. Dizemos que os sistemas A e B atingiram o estado de equilíbrio térmico e estão em equilíbrio térmico entre si. Quando um terceiro sistema homogéneo, C, é posto em contacto com um dos primeiros, A, por exemplo, sem que se verifique qualquer mudança em nenhum deles, dizemos que A e C já estão em equilíbrio térmico entre si. Mas se A está em equilíbrio térmico com C e A está em equilíbrio térmico com B, então B está em equilíbrio térmico com C. Concluimos a chamada *lei zero da Termodinâmica*: se dois sistemas estão em equilíbrio térmico com um terceiro, estão em equilíbrio térmico entre si. É esta lei zero que permite a definição objetiva da temperatura como uma propriedade que caracteriza todos os sistemas que estão em equilíbrio térmico entre si. Apesar de ser um princípio necessário a todo o desenvolvimento da Termodinâmica, só foi explicitado por volta de 1930, muito mais tarde que os primeiro e segundo

princípios da termodinâmica, os quais foram propostos no século 19.

2 Termómetros.

O princípio zero da termodinâmica permite definir a temperatura como a variável que tem o mesmo valor em todos os sistemas que estão em equilíbrio térmico entre si. Precisamos agora de saber como medimos a temperatura de forma rigorosa e objetiva. Chamamos termómetros aos instrumentos que medem a temperatura. Para calibrar um termómetro precisamos de uma referência, ou seja, de um sistema num estado ao qual atribuímos um valor específico da temperatura. Esta temperatura de referência pode ser um número qualquer, mas para que constitua uma boa referência, idealmente, esse estado não deve depender de mais nenhum parâmetro. Suponhamos que queríamos escolher como ponto fixo a água quando está em ebulição. Podíamos calibrar o termómetro pondo-o em contacto térmico com a água em ebulição. Quando o termómetro atingisse o equilíbrio térmico com a água em ebulição fazíamos uma marca e diríamos que essa temperatura era 100 °C, por exemplo. O problema é que a temperatura de ebulição da água depende da pressão! Assim, se nós aquecermos a água a pressão mais alta, a temperatura de ebulição aumenta. (Este efeito é usado nas panelas de pressão: a pressão mais elevada, os alimentos podem ser aquecidos sem a água evaporar, e portanto os alimentos não secam). Mas se usássemos o ponto de ebulição da água para calibrar os termómetros, variações de pressão conduziriam a diferentes calibrações dos termómetros. A calibração ideal faz-se com um sistema num estado que só exista para valores únicos de todas as variáveis do sistema. Assim, se uma dessas variáveis mudar, em equilíbrio, o estado não pode existir. Um exemplo de um estado desse tipo é água no seu ponto triplo. A água pode existir em três estados: sólido, líquido e gasoso (ver figura 1).

O ponto triplo da água é o estado em que estas três fases da água estão presentes ao mesmo tempo. A pressão do vapor de água no ponto triplo é 600 Pa (0.00592 atmosferas, 4.5 Torr) e a temperatura é 273.16 K ou 0.01 °C.

Tendo escolhido um estado e uma temperatura de referência, podemos calibrar os termómetros. Para construir um termómetro precisamos de um sistema com uma propriedade que varie com a temperatura. O comprimento

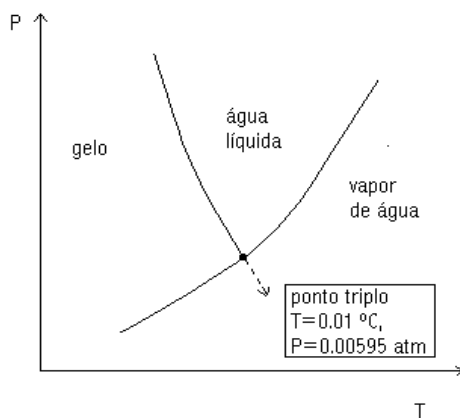


Figure 1: Diagrama de fases da água.

de um fio, a resistência de um condutor e a pressão de um gás são propriedades assim. O termómetro a volume constante é baseado na variação da pressão de um gás com a temperatura. Ele é constituído por uma âmpola de vidro, quartzo ou platina (conforme o intervalo de temperaturas em que estejamos interessados) a qual está ligada por um tubo capilar a um manómetro de mercúrio. (Um manómetro é um aparelho que serve para medir a pressão). O nível do mercúrio no tubo da direita do manómetro é igual ao nível do mercúrio no reservatório R . Levantando ou baixando a posição do reservatório R de mercúrio, faz-se subir ou descer o nível do mercúrio no lado direito e controla-se também o nível do mercúrio no tubo do lado esquerdo. Assim, seja qual for a pressão do gás dentro da âmpola é possível regular o nível do mercúrio por forma a que este seja sempre o mesmo, ou seja, por forma a que o volume que o gás ocupa dentro da âmpola seja sempre o mesmo. Nesse caso, se o gás dentro da âmpola for suficientemente diluído, ele comporta-se como um gás ideal e temos que a temperatura é proporcional à pressão.

A pressão do gás é então a pressão atmosférica menos o peso da coluna de mercúrio correspondente aos dois níveis:

$$p = p_0 - \rho g h \quad (1)$$

onde h é a diferença do nível de mercúrio no lado esquerdo e no lado direito. Sendo a temperatura proporcional à pressão temos, de modo geral:

$$T = C p \quad (2)$$

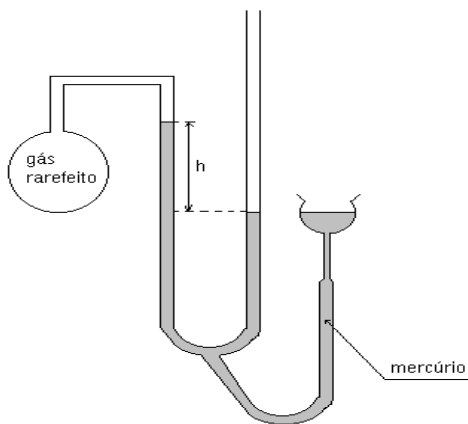


Figure 2: Termómetro de gás a volume constante.

onde C é uma constante. Pondo a âmpola com o gás em contacto com a água no seu ponto triplo e esperando um tempo suficiente para o termómetro entrar em equilíbrio térmico com esse sistema, podemos medir a pressão p_3 correspondente a essa temperatura, T_3 e temos:

$$T_3 = C p_3 \quad (3)$$

Assim, se quisermos medir a temperatura da água noutro estado, pomos o termómetro em contacto térmico com a água nesse estado e fazemos uma outra medição da pressão. Dividindo as eqs. (2) e (3) uma pela outra temos:

$$T = T_3 \left(\frac{p}{p_3} \right) \quad (4)$$

Atribuindo a T_3 o valor de 273.16 K , obtemos:

$$T = 273.16 \left(\frac{p}{p_3} \right) \quad (5)$$

Medindo o desnível entre os lados esquerdo e direito e substituindo esse valor na equação (1) podemos calcular a pressão do gás para um determinado estado e substituindo o valor da pressão em (5) podemos calcular a temperatura em graus kelvin da água noutro estado e de qualquer outro sistema que esteja em contacto térmico com o gás.

A equação (2) pressupõe que o gás dentro da âmpola se comporta como um gás ideal. Na verdade, a pressão de um dado volume de um gás a uma dada temperatura, depende da composição química do gás, como veremos quando estudarmos os gases reais. Mas à medida que a quantidade de gás dentro da ampola vai diminuindo, estas diferenças entre os diferentes gases vão também diminuindo. Isto porque para densidades muito baixas, todos os gases se comportam como um gás ideal e para um gás ideal, a volume constante, a pressão depende só da temperatura, não depende da composição. A temperatura que se define no limite em que a quantidade de gás dentro da ampola tende para zero chama-se a temperatura do gás ideal. Neste limite, o termómetro de gás a volume constante é um instrumento padrão porque as propriedades dos materiais não influenciam a forma como funciona. Seja qual for o gás, obtém-se sempre o mesmo resultado.

Como a pressão do gás nunca pode ser negativa, a expressão (2) implica que a temperatura do gás também nunca pode ser menor que um certo valor. Na escala kelvin esse valor corresponde ao zero absoluto.

3 Escalas de Temperatura.

Medir a temperatura com um termómetro de gás é um processo elaborado. Por isso, estes são usados para calibrar outros termómetros de uso mais fácil, como os termómetros de mercúrio. Nos termómetros de mercúrio, a quantidade que depende da temperatura é a altura da coluna de mercúrio. Quando o termómetro de mercúrio é posto em contacto com um sistema a uma temperatura superior, o mercúrio expande-se até que o equilíbrio seja atingido. Nessa altura a expansão pára. A uma dada altura corresponde uma certa temperatura. Nestes termómetros adoptam-se dois pontos fixos e medem-se as temperaturas entre eles por interpolação. Os pontos fixos são, por exemplo, a temperatura de ebulição da água (à pressão de uma atmosfera) e o ponto triplo da água. Para se poder fazer comparações entre medições é preciso usar as mesmas escalas.

Na escala kelvin, também chamada a temperatura termodinâmica ou temperatura absoluta, a temperatura mínima é zero e a temperatura do ponto triplo da água é 273.16.

Sabendo o valor da temperatura numa unidade, por exemplo, em kelvin, podemos calcular o valor da temperatura noutra escala, por exemplo em graus celsius:

$$T_C = T - 273.15 \quad (6)$$

Por outro lado, a relação entre a temperatura em °C e em °F é:

$$T_F = \frac{180}{100} T_C + 32 = \frac{9}{5} T_C + 32 \quad (7)$$

4 Expansão Térmica.

Todos sabemos que o calor dilata os corpos. Vimos como esta propriedade é usada nos termómetros de mercúrio. Quando temos uma tampa de metal demasiado perra que não conseguimos abrir, deixamo-la debaixo de água quente para desemperrar. O que estamos a fazer é expandir a tampa (o metal expande mais que o vidro) de forma a que ela fique mais solta. De forma mais quantitativa, consideremos que temos um fio de metal com um comprimento L e que a temperatura do fio sobe de uma quantidade ΔT . Experimentalmente, se ΔT não for muito grande verifica-se que o comprimento do fio varia por uma quantidade ΔL tal que:

$$\Delta L = \alpha L \Delta T \quad (8)$$

onde α é chamado *o coeficiente de expansão linear*. Este coeficiente varia de material para material e para cada material pode também depender da temperatura. Re-escrevendo (8) temos:

$$\alpha = \frac{\Delta L/L}{\Delta T} \quad (9)$$

ou seja, o coeficiente de expansão linear representa a fração pela qual o comprimento aumenta por unidade de variação da temperatura.

Considerando um sólido, temos que quando a temperatura desse sólido aumenta ele vai expandir-se em três direções ao mesmo tempo. Se for V o seu volume inicial, temos:

$$\Delta V = \beta V \Delta T \quad (10)$$

onde β é *o coeficiente de expansão volúmica*. Podemos deduzir qual a relação entre o coeficiente de expansão linear e o coeficiente de expansão volúmica.

Considerando um corpo sólido com uma forma paralelepipedica, com lados de comprimento igual a l , w e h . O seu volume inicial é $V = l w h$. O volume final é:

$$V + \Delta V = (l + \Delta l) (w + \Delta w) (h + \Delta h) \quad (11)$$

Substituindo (8) em (11) fica:

$$\begin{aligned} V + \Delta V &= (l + \alpha l \Delta T) (w + \alpha w \Delta T) (h + \alpha h \Delta T) \\ &= l w h (1 + \alpha \Delta T)^3 \\ &= V [1 + 3 \alpha \Delta T + 3(\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3] \end{aligned} \quad (12)$$

A fração pela qual o volume aumenta é:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \alpha \Delta T + 3(\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3 \quad (13)$$

Considerando variações de temperatura tais que $\alpha \Delta T$ é um número pequeno, podemos desprezar os dois últimos termos em (13) e temos que:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \approx 3 \alpha \quad (14)$$

Da mesma forma pode-se mostrar que o coeficiente de expansão de uma superfície é aproximadamente duas vezes o coeficiente de expansão linear:

$$\Delta A = 2 \alpha A \Delta T \quad (15)$$

A expansão térmica de um líquido, o mercúrio, é a propriedade usada para medir a temperatura no termómetro de mercúrio.

Consideremos um paralelepípedo, feito com dois metais diferentes, a uma certa temperatura em que as duas componentes têm o mesmo tamanho. A essa temperatura, o paralelepípedo não está deformado. Se o aquecermos, e os coeficientes de expansão dos dois metais forem suficientemente diferentes, ele vai deformar-se, vai assumir uma forma curva. Qual dos lados é que tem o metal com maior coeficiente de expansão, o lado côncavo ou o lado convexo? Resposta: O lado convexo, porque foi esse lado cujo tamanho aumentou mais.

5 Propriedades de expansão da água.

Como vimos, de forma geral, todos os sistemas aumentam de tamanho com a temperatura. Temos que os líquidos aumentam mais que os sólidos, ou seja, os seus coeficientes de expansão são aproximadamente dez vezes maiores que os dos sólidos. A água tem um comportamento diferente. Entre 0 °C e 4 °C, a água em vez de aumentar de volume, contrai-se e a sua densidade aumenta, como mostra a figura 3. Acima de 4 °C, a água volta a ser um líquido normal que aumenta de volume com a temperatura e a sua densidade diminui. Esta propriedade tem consequências importantes para a vida na Terra pois se assim não fosse os oceanos gelariam de cima a baixo. Assim, quando a superfície da água arrefece, ela começa por se tornar mais densa, e essa água mais fria, desce. Se este processo continuasse a todas as temperaturas, o gelo começaria a acumular-se no fundo e a água gelaria toda, a partir do fundo. É isto que acontece com todos os outros líquidos. Mas quando a superfície da água arrefece abaixo de 4 °C, a sua densidade diminui e essa água já não desce. Assim, a água acaba por gelar só à superfície, enquanto que a água debaixo do gelo continua a uma temperatura de 4 °C. Isto é vital para que os peixes e a vida marinha em geral possam sobreviver às estações frias.

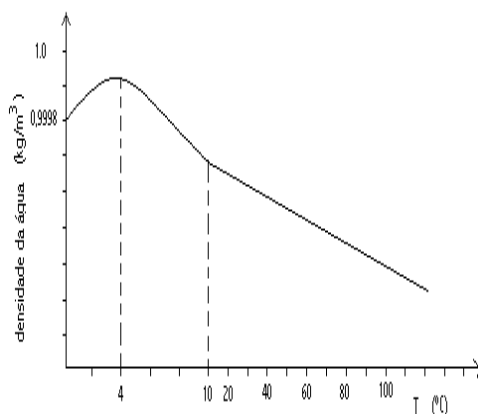


Figure 3: Variação da densidade da água com a temperatura.

6 Calor e trabalho.

Quando dois sistemas que se encontram a temperaturas diferentes são postos em contacto, eles vão trocar energia entre eles até atingirem o equilíbrio térmico, isto é, até que as suas temperaturas se tornem iguais. Se tivermos uma chávena de café numa sala, o café vai arrefecer. Isto acontece porque o café fornece energia à sala. Como a sala é muito maior que a chávena de café, enquanto a temperatura do café diminui, a temperatura da sala não varia muito. Chamamos a um sistema como este, que recebe ou dá energia sem que o seu estado termodinâmico varie, *um reservatório de temperatura*. Quando o café troca energia com a sala, a *energia interna* do café vai variar. A energia interna é toda a energia de um sistema, excluindo a energia de rotação e a energia de translação. O seu equivalente em Mecânica é a soma da energia cinética interna com a energia potencial. A energia interna da Termodinâmica constitui uma extensão daquela energia da Mecânica e inclui também outras formas de energia como a energia química, a energia nuclear, a energia elástica e a energia térmica. Isto porque, em Termodinâmica, consideram-se todos os processos que um sistema pode sofrer e as variações de energia a eles associadas. À energia transferida, devida às diferenças de temperatura, chama-se *calor*. Quando o calor é transferido do reservatório para o sistema, a energia interna do sistema aumenta, ou seja, esta energia é positiva (dizemos que o sistema absorveu calor). Quando o calor é transferido do sistema para o reservatório, o sistema liberta ou perde energia e a energia interna do sistema diminui. Portanto uma definição de calor é que o calor é uma forma de energia, e corresponde à energia transferida entre dois sistemas devido à diferença de temperatura que existe entre os dois sistemas. Devemos notar que energia térmica e calor não são a mesma coisa. A energia térmica é tanto maior quanto maior for a temperatura de um sistema. Mas um sistema pode receber calor sem aumentar a sua temperatura, ou seja, sem aumentar a sua energia térmica. Isto acontece quando o calor é recebido por um reservatório de temperatura. Ou também se, por exemplo, o calor recebido for transformado em trabalho.

Realizar trabalho constitui uma outra forma de variar a energia de um sistema, que já estudaram em Mecânica. Aí viram que o trabalho, δW , realizado por uma força \vec{F} que origina um deslocamento $d\vec{x}$ é dado por $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x}$. Seja então o caso de um gás a uma certa temperatura e um êmbolo que se pode mover para cima ou para baixo. Consideremos que o gás exerce

uma força \vec{F} sobre o êmbolo que o faz deslocar-se de uma quantidade $d\vec{x}$. Então o gás realiza sobre o êmbolo um trabalho, W , dado por:

$$W = \int_{x_i}^{x_f} \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int_{x_i}^{x_f} |\vec{F}| \cos \theta |d\vec{x}| = \int_{x_i}^{x_f} p (A dx) = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (16)$$

onde p é a pressão do gás, A é a área do êmbolo e V é o volume ocupado pelo gás (dV representa a variação desse volume). Esta expressão é o trabalho realizado pelo gás, que se encontra à pressão p , sobre o êmbolo e, para um aumento de volume, o trabalho é positivo pelo que o sistema perdeu energia.

Se a pressão não variar ao longo do processo em que o gás é expandido, o trabalho realizado pelo gás é dado por:

$$W = p \Delta V \quad (17)$$

Temos assim duas maneiras de variar a energia interna de um sistema, uma que é devido à diferença de temperatura e outra que é devida às forças que actuam sobre o sistema. Eventualmente veremos que estas duas formas são de certa forma complementares e que é possível realizar trabalho através de processos que envolvem trocas de calor e variar a temperatura através da realização de trabalho. Ou seja, tanto o calor como o trabalho são duas maneiras de transferir energia para um sistema. Mas elas não são completamente recíprocas e como veremos mais adiante, quando estudarmos o segundo princípio da Termodinâmica, enquanto o trabalho pode ser sempre integralmente convertido em calor, o inverso não é verdadeiro. Por isso se diz que o calor é uma forma degradada de energia.

Em que unidades se mede o calor? Como o calor é uma forma de energia, a unidade de calor no sistema SI é o joule. Uma outra unidade de calor é a *caloria* que foi definida como a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de 1 g de água de 14.5 °C para 15.5 °C à pressão de 1 atmosfera. Em joule temos que:

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

que é também conhecido como *o equivalente mecânico do calor*, i.e., 4.186 J representa o trabalho necessário para aumentar a temperatura de 1 g de água de 14.5 °C para 15.5 °C à pressão de 1 atmosfera. Nos processos físicos, as unidades SI são as mais usadas, mas nalgumas áreas de química e biologia, a caloria, ou melhor, a kcal/mol ($= 6.9477 \times 10^{-21} \text{ J}$) continua a ser muito usada para descrever variações de energia.

7 Capacidade calorífica e calor específico.

Já vimos que quando dois sistemas que não estão em equilíbrio térmico entre si são postos em contacto, eles trocam calor. De forma mais quantitativa temos que, para pequenas variações de temperatura, o calor perdido ou absorvido por um sistema é proporcional à variação de temperatura do sistema. Se o sistema sofre uma variação infinitesimal de temperatura, dT , temos que a quantidade de calor infinitesimal, δQ , que ele recebe ou dá, é :

$$\delta Q = C dT \quad (18)$$

onde a constante de proporcionalidade, C , é chamada a *capacidade calorífica* do sistema. A capacidade calorífica é a quantidade de calor, δQ , que o sistema tem de absorver para que a sua temperatura aumente de uma quantidade dT . Normalmente, a capacidade calorífica varia de sistema para sistema e para um dado sistema pode ser também função da temperatura. Ou seja, há certos sistemas que precisam de absorver mais calor que outros para sofrerem a mesma variação de temperatura. Considerando um processo em que a temperatura varia de um valor inicial T_i a um valor final T_f sendo que nesse intervalo de temperaturas a capacidade calorífica do sistema pode ser considerada constante temos:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT = C \int_{T_i}^{T_f} dT = C (T_f - T_i) \quad (19)$$

onde Q é a quantidade total de calor que foi trocada com o sistema e que produziu a variação de temperatura de T_i a T_f .

É intuitivo ver que a capacidade calorífica de um sistema é tanto maior quanto maior for a massa desse sistema. Podemos por outro lado definir uma grandeza que caracteriza a capacidade de um sistema absorver ou perder calor e que é independente da massa, a chamada capacidade calorífica por unidade de massa ou *calor específico* (mássico), c . Se for m a massa total de um sistema, temos que:

$$c = \frac{C}{m} \quad (20)$$

Substituindo em (19) fica:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} m c dT = m c (T_f - T_i) \quad (21)$$

onde a última igualdade é válida para os processos em que o calor específico não depende da temperatura.

A água tem um calor específico particularmente elevado: $1 \text{ cal}/(\text{g } ^\circ\text{C})$. É por isso que é um líquido particularmente bom para apagar incêndios.

Outra maneira de definir a capacidade de absorver calor é através do *calor específico molar*. O calor específico molar de uma substância é a capacidade de absorver calor de uma mole dessa substância. As unidades do calor específico molar são a energia por mol e grau. No sistema SI é $\text{J}/(\text{mol K})$.

O efeito das trocas de calor depende das condições em que estas são feitas. Normalmente, para sólidos e líquidos, estas trocas fazem-se a pressão constante. Mas é possível preparar as condições de um processo por forma a que as trocas de calor sejam feitas a volume constante, por exemplo. A capacidade de absorver ou libertar calor de um sistema pode variar com as condições em que ocorrem as trocas de calor. Para os sólidos e líquidos, a diferença relativa entre o chamado calor específico a pressão constante e a volume constante não é geralmente maior que algumas unidades em cem. Já os gases, como veremos, têm valores muito diferentes para os calores específicos a volume constante e a pressão constante.

8 Calor latente.

Até aqui falámos de trocas de calor que resultam em variações de temperatura. Mas o calor absorvido, ou perdido, pode também resultar noutra tipo de transformações do estado de um sistema. Assim, se tivermos um bloco de gelo e aumentarmos a temperatura, o gelo começa a fundir, ou seja, água no estado sólido passa a água no estado líquido, um processo a que se chama *fusão*. Durante a fusão do gelo a temperatura não varia (é 0°C à pressão atmosférica) e o calor absorvido é usado apenas para quebrar as ligações entre as moléculas de água e transformar o gelo em água. Do mesmo modo, se aquecermos água, a temperatura aumenta até a água atingir o ponto de ebulição. A partir daqui, o calor absorvido não vai fazer variar a temperatura, vai ser usado para evaporar a água. Esta evaporação faz-se a temperatura constante. Estas transformações, em que um sistema passa de um estado a outro, chamam-se *transições de fase*. Durante as transições de fase a tempe-

ratura mantém-se constante e o calor absorvido ou perdido constitui a energia que é necessário fornecer ou retirar ao sistema para que se dê a respectiva transformação. Chama-se a este calor necessário para produzir a transição de fase *calor latente*. Como a temperatura do sistema é constante durante a transição de fase, o calor absorvido ou libertado não pode ser calculado a partir das expressões (19) ou (21). Nas transições de fase temos que a quantidade de calor, Q , absorvida pelo sistema é:

$$Q = m L \quad (22)$$

onde L é chamado o *calor latente* da transformação que depende da substância de que é feito o sistema. Quando a transformação de fase é uma passagem do estado líquido ao estado gasoso, chama-se a este calor latente *calor latente de vaporização* ou de *evaporação*. O calor latente para a transformação inversa, que é conhecida por *condensação*, é igual ao calor de vaporização. Devemos no entanto notar que para evaporar um líquido é preciso fornecer calor ao líquido enquanto que para condensar um gás é preciso retirar calor ao gás. Por isso, o calor Q é positivo no caso da evaporação, mas é negativo no caso da condensação. Quando a transformação de fase é do estado sólido ao estado líquido, o calor latente chama-se *calor latente de fusão*, sendo que o calor latente da transformação inversa, conhecida por *solidificação*, é também igual ao calor latente de fusão. O calor latente L de uma transformação é sempre positivo mas devemos ter em conta que o calor Q pode ser calor recebido, caso em que a energia interna do sistema aumenta e $Q > 0$, ou pode ser calor perdido pelo sistema, caso em que a energia interna do sistema diminui e $Q < 0$. Por isso, de forma mais geral, temos, $|Q| = m L$.

9 Primeiro Princípio da Termodinâmica.

Nas secções 11 e 12 vamos falar na relação entre variáveis e processos termodinâmicos e sobre os constituintes microscópicos dos sistemas termodinâmicos. Mas a importância da Termodinâmica deve-se ao seu carácter universal, que assenta no facto dos seus princípios se aplicarem a todos os sistemas, seja qual for a sua constituição microscópica. As leis da Termodinâmica não nos dizem como é que os processos ocorrem, mas dizem-nos se eles são possíveis ou não. Assim, podemos usar as leis da Termodinâmica para decidir se um dado modelo de um motor de avião é viável ou não, mas não podemos usar

as leis da Termodinâmica para saber como é que o avião voa. Para perceber como é que um avião voa temos que considerar as interações do avião com o ar, tais como elas são descritas pelas leis da Mecânica dos Flúidos e da Aerodinâmica.

Consideremos um gás dentro de um contentor em contacto térmico com um reservatório de temperatura. O gás encontra-se num estado inicial, i , caracterizado por um certo valor da pressão, p_i , volume V_i e temperatura T_i . Se aumentarmos a temperatura do reservatório, o gás vai passar para outro estado, f , caracterizado por uma pressão, p_f , volume V_f e temperatura T_f . Podemos representar estes dois estados num diagrama $p-V$. Chamamos *processo termodinâmico* a qualquer processo que leva de um estado de equilíbrio a outro estado de equilíbrio. Podemos ter vários processos, um em que tanto a pressão como o volume variam ao longo do processo, e outros que estão divididos em partes, durante as quais só uma das variáveis muda. Suponhamos que queremos calcular o trabalho realizado pelo gás ao longo dos diferentes processos. Vimos que o trabalho realizado pelo gás se pode escrever como:

$$W = \int p \, dV \quad (23)$$

onde p é a pressão do gás.

Calculando o trabalho ao longo dos vários processos possíveis, vemos que este pode ser muito diferente de processo para processo. Podemos ter processos em que o trabalho é muito grande e outros em que ele é praticamente nulo, apesar dos estados inicial e final serem os mesmos. Mas a energia interna de um sistema só depende do estado do sistema. Assim, a variação da energia interna de um sistema é a mesma para todos os processos termodinâmicos que levem de um mesmo estado inicial a um mesmo estado final. Isto acontece porque há uma outra quantidade, o calor, que é trocada em cada processo e que compensa as diferenças do trabalho. Assim temos:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (24)$$

onde δQ é a quantidade de calor *recebida* pelo sistema durante o processo e δW é a quantidade de trabalho *realizada* pelo sistema durante o processo. O símbolo δ indica que a quantidade de calor e o trabalho não são diferenciais exatos, cada um deles tem um valor que é dependente do caminho (ou seja,

do processo). Mas a diferença entre eles é um diferencial exato, é uma quantidade que só depende do ponto inicial e do ponto final.

Notemos que (24) também se pode escrever:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (25)$$

onde δW é o trabalho realizado *sobre* o sistema e não o trabalho realizado *pelo* sistema, como em (24). Esta fórmula é mais simétrica, porque tanto o calor como o trabalho são *recebidos* pelo gás. Mas quando se calcula o trabalho, muitas vezes está-se a calcular o trabalho realizado pelo gás e não o trabalho realizado sobre o gás. Por exemplo, na equação (23), onde p é a pressão do gás, calcula-se o trabalho realizado pelo gás.

(24) e (25) são expressões matemáticas do **1º princípio da Termodinâmica**, que nos diz que *a variação da energia interna de um sistema é igual ao calor recebido pelo sistema menos o trabalho realizado pelo sistema*. Vimos que a lei zero da Termodinâmica nos permitia definir uma quantidade física que caracteriza os sistemas em equilíbrio térmico - a temperatura, e as condições em que esta variável se conserva. A Primeira Lei da Termodinâmica permite-nos definir uma outra quantidade física para os sistemas em equilíbrio térmico - *a energia interna*, e as condições em que esta variável se conserva. A energia interna aumenta sempre que um sistema recebe calor e sempre que é realizado trabalho *sobre* o sistema. A primeira lei da Termodinâmica é também conhecida como a *lei da Conservação da Energia*. Ela constitui uma generalização da lei com o mesmo nome que se estuda em Mecânica. Vocês viram em Mecânica que a energia total de um sistema se conserva sempre que as forças que actuam sobre ele são conservativas. O trabalho realizado por forças conservativas não depende do caminho. Para as forças conservativas temos $Q - W = 0$, ou seja, $U = E_T = \text{constante}$.

10 Termodinâmica de gases.

Em Mecânica, um estado de um sistema fica completamente determinado pelas posições e momentos de todas as componentes do sistema. Os sistemas Termodinâmicos contêm um número muito elevado de componentes e é praticamente impossível conhecer as posições e velocidades de todos os componentes. Seria até supérfluo tentar definir o estado de um sistema

termodinâmico dessa maneira porque as quantidades consideradas em Termodinâmica são as propriedades médias em cada estado. Por isso os estados termodinâmicos são caracterizados por outras variáveis, de natureza macroscópica, como a pressão, a temperatura, o volume e o número de moles. De modo geral, as variáveis do sistema não são independentes. Por exemplo, se tivermos um sistema com uma massa m , a pressão é função do volume. De modo geral, as variáveis que caracterizam o estado de um sistema obedecem a relações do tipo:

$$f(V, p, T, n) = 0 \quad (26)$$

onde f é uma função não especificada do volume, da pressão e da temperatura. Relações deste tipo são chamadas *equações de estado* de um sistema.

Os gases ideais, em particular, obedecem à relação seguinte:

$$p V = n R T \quad (27)$$

onde p é a pressão, n é o número de moles do gás, R é uma constante física universal chamada a *constante dos gases ideais*, $R = 8.314 \text{ J/mol K}$. (27) é chamada a *equação de estado dos gases ideais* e inclui as leis de Boyle-Mariotte (num gás a temperatura constante, a pressão é inversamente proporcional ao volume), Charles e Gay-Lussac (quando a pressão é constante, o volume é diretamente proporcional à temperatura) e Avogadro (nas mesmas condições de pressão e temperatura, volumes iguais de dois gases contêm o mesmo número de moléculas). No sistema SI, T é a temperatura em kelvin, também chamada *temperatura absoluta*. (27) mostra que, a volume constante, a pressão de um gás ideal só depende da temperatura. É por isso que o termómetro de gás ideal a volume constante não depende da natureza do gás.

Para uma molécula-grama (ou uma mole) de um gás (isto é, para um número de gramas numericamente igual à massa molecular) temos $n = 1$ e a equação de estado (27) reduz-se a:

$$p V = R T \quad (28)$$

a partir da qual se pode calcular que o volume ocupado por um mole de gás à pressão atmosférica e a 0°C (273 K) é 22.4 l ($8.314 \times 273 / 1.013 \times 10^5 = 2240.59 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = 22.4 \text{ dm}^3$).

Por outro lado, o número de moles, n , de um gás é $n = m/M$, onde m é a massa total do gás e M é a massa molar do gás. Substituindo em (27) fica:

$$p V = \frac{m}{M} R T \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{M p}{R T} \quad (29)$$

que nos dá a densidade de um gás em função da massa molar, da pressão e da temperatura do gás.

Outra maneira de expressar a equação dos gases ideais é:

$$p V = \frac{N}{N_A} R T = N k_B T \quad (30)$$

onde N é o número total de moléculas do gás e k_B é outra constante física universal chamada *constante de Boltzmann*, $k_B = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23}$ J / K.

11 Introdução à teoria cinética dos gases.

Vamos ver qual a origem microscópica da pressão e a relação entre temperatura e energia cinética média. Para isso consideramos um gás fechado dentro de uma caixa cúbica, de lado L , e vamos ver o que acontece às partículas do gás. Consideremos uma partícula que tem uma velocidade $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$, com uma componente v_x , segundo o eixo dos xx . Quando esta partícula choca com a parede da caixa que é perpendicular ao eixo dos xx , vai inverter a sua trajectória pelo que a variação do momento linear da partícula segundo o eixo dos xx é:

$$\Delta p_x = (p_f - p_i) = (-m_p v_x) - (m_p v_x) = -2 m_p v_x \quad (31)$$

onde m_p é a massa de cada partícula. O sistema constituído pela partícula mais a parede é um sistema isolado, sobre o qual não actuam forças externas, e pelo princípio de conservação do momento linear, o momento linear total desse sistema é constante. Se o momento linear da partícula sofre uma variação $-2 m_p v_x$, então a parede vai sofrer uma variação igual e oposta a este valor. A pressão que um gás exerce sobre as paredes de um contentor é devida a todos estes choques microscópicos e à soma de todas estas variações microscópicas do momento linear da parede.

Tendo invertido a trajetória, a partícula leva um tempo $\Delta t = 2L/v_x$ a regressar à parede inicial. Por isso a taxa a que um momento Δp_x é fornecido à parede é:

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2 m_p v_x}{2 L/v_x} = \frac{m_p v_x^2}{L} \quad (32)$$

Pela segunda lei de Newton, a taxa de variação do momento linear da parede é igual à força exercida pela partícula sobre a parede. Para sabermos qual a força total exercida pelo gás sobre a parede temos que somar as contribuições devidas a todas as partículas do gás. Recordemos também que a pressão que as partículas do gás exercem sobre as paredes é a força total por unidade de área. Temos pois que:

$$p = \frac{F}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^N m_p v_{xi}^2 / L}{L^2} = \left(\frac{m_p}{L^3} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \right) \quad (33)$$

Como as partículas são todas iguais, em média vão ter a mesma velocidade, pelo que podemos substituir o somatório por $N \overline{v_x^2}$, onde $\overline{v_x^2}$ é a velocidade *quadrática* média ao longo do eixo dos xx de cada partícula do gás. Mas o número total de partículas pode também escrever-se como o número de moles vezes o número de partículas num mole: $N = n N_A$ e fica:

$$p = \frac{n N_A m_p \overline{v_x^2}}{L^3} = \frac{n M \overline{v_x^2}}{V} \quad (34)$$

onde $M = N_A m_p$ é a massa molar do gás, ou seja, a massa de um mole do gás. Por outro lado, para cada molécula, a média das velocidades em cada direção é igual (não há nenhuma direção que seja privilegiada) e temos portanto que a velocidade quadrática média, v_{qm} , é:

$$v_{qm}^2 = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \overline{v_x^2} \Rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} v_{qm}^2 \quad (35)$$

Substituindo em (34) fica:

$$p = \frac{n M v_{qm}^2}{3 V} \quad (36)$$

A expressão (36) dá-nos o valor da pressão de um gás em função da velocidade média das partículas desse gás e faz pois a ligação entre um conceito macroscópico - a pressão - e um conceito microscópico, a velocidade média de uma partícula do gás. Também podemos escrevê-la como:

$$p = \frac{\rho v_{qm}^2}{3 V} \quad (37)$$

onde $\rho = m/V$ é a densidade média do gás, sendo $m = n M$ a massa total do gás.

Combinando a equação (36) com a equação de estado dos gases ideais (27) fica:

$$p V = \frac{n M v_{\text{qm}}^2}{3} = n R T \Rightarrow v_{\text{qm}}^2 = \frac{3 R T}{M} = \frac{3 k_B T}{m_p} \quad (38)$$

Obtivemos uma relação entre a velocidade média de uma partícula e a temperatura. Em princípio poder-se-ia usar esta relação para atribuir uma temperatura a qualquer partícula que se desloca com uma certa velocidade. Considerem uma partícula que roda à volta da Terra nas altas camadas da atmosfera. Vocês sabem que quanto mais afastados estivermos da superfície da Terra, tanto menor é a temperatura. Consideremos a órbita em que se encontra o Posat, de 790 km acima da superfície da Terra. Pela lei da Gravitação de Newton, uma partícula numa órbita circular a essa altura sofre ainda uma aceleração $g = GM_T/R^2$. Aqui a distância $R = R_T + h = 6.38 \times 10^6 + 790 \times 10^3 = 7.17 \times 10^6$ m. Mas numa órbita circular temos que $g = a_C = v^2/R$, pelo que podemos calcular a velocidade linear que uma partícula teria nessa órbita: $v = \sqrt{g R}$ e obtemos uma velocidade de 8400 m/s. Para comparar, a velocidade média de uma molécula de um gás de hidrogénio a 300 K (27 °C), de acordo com a expressão (38), é de 1920 m/s. Poder-se-ia pensar que uma molécula de hidrogénio que se desloque à velocidade de 8400 m/s (≈ 4.4 vezes maior) tem uma temperatura $(4.4)^2 = 19.4$ vezes maior, ou seja, de cerca de 5800 K! Assim, as partículas dos gases extremamente rarefeitos que constituem as altas camadas da atmosfera encontrar-se-iam a temperaturas extremamente elevadas, ao contrário do que afirmámos acima. Isto não é assim porque uma partícula não constitui um sistema macroscópico. Se esta molécula de hidrogénio chocar com o Posat, não o vai aquecer a uma temperatura de 5800 K! Para que isso acontecesse era preciso que muitas partículas, todas com essa velocidade, em média, chocassem com o Posat. Se só houver uma, essa partícula vai produzir uma correspondente variação de momento do Posat e provocar uma pequena variação energia. O Posat pode ficar num estado ligeiramente mais energético temporariamente, e se isso corresponder a um ligeiro aumento da temperatura do Posat em relação à temperatura exterior, o Posat vai irradiar calor para o exterior. Não havendo muito mais partículas a chocar com o Posat, este regressa rapidamente à temperatura a que se encontrava

antes da partícula ter chocado com ele. A relação (38) relaciona a velocidade quadrática média das partículas com a temperatura e a palavra-chave aqui é a palavra ‘média’. Esta média faz-se sobre um grande número de partículas (da ordem do número de Avogadro) e a expressão (38) implica que a temperatura é uma grandeza que só faz sentido definir em sistemas com um grande número de partículas.

A fórmula (38) diz-nos que as partículas de um sistema que se encontra em equilíbrio a uma certa temperatura efetuam movimentos constantes com uma certa velocidade média. Mas devemos distinguir entre estes movimentos e um fluxo, ou seja, um movimento em que muitas partículas têm todas o mesmo *vetor* velocidade. Para as moléculas de hidrogénio a uma temperatura de 300 K calculamos uma velocidade média de 1920 m/s ou 6912 km/h. Para as moléculas de azoto, a velocidade média quadrática a 300 K é 517 m/s. Se um conjunto macroscópico de moléculas do ar (que é constituído maioritariamente por azoto) adquirissem velocidades todas com a mesma direção (e sentido) nós não sobreviveríamos muito tempo uma vez que se trata de velocidades superiores à de uma bala! Felizmente estas velocidades têm direções aleatórias e enquanto umas partículas vão numa direção, outras vão noutra. Em cada instante, apenas algumas das moléculas com esta velocidade chocam com cada um de nós e como nós estamos a uma temperatura semelhante, os nossos átomos têm uma agitação semelhante e, em média, a soma vetorial das velocidades é nula.

A expressão (38) permite-nos ter uma visão microscópica dos processos de transferência de calor. Suponham que temos dois gases a temperaturas diferentes. Pela expressão (38) as partículas do gás que se encontra à temperatura mais alta tem uma velocidade média quadrática superior às das partículas do gás que se encontra a temperatura mais baixa. Quando misturamos os dois gases sabemos que macroscopicamente o que vai acontecer é que o gás que está à temperatura mais alta vai transferir calor para o gás que está à temperatura mais baixa até que as temperaturas dos dois se tornem iguais. Microscopicamente, o que vai acontecer é que as partículas dos dois gases vão chocar umas com as outras. As partículas do gás que está a temperatura superior têm uma velocidade média superior e vão, em média, perder velocidade nesses choques, enquanto as partículas do outro gás vão ganhar velocidade. Esse processo corresponde à transferência de calor do gás mais quente para o gás mais frio. Depois de um número suficiente de choques,

todas as partículas dos dois gases têm em média a mesma velocidade. Os gases atingiram então o equilíbrio térmico. A partir daí, em média, a energia fornecida pelas partículas de um dos gases é igual à energia recebida e a temperatura dos dois gases não muda mais. Microscopicamente, podemos dizer que o calor corresponde à transferência de energia cinética das partículas do gás que se encontra a uma temperatura superior para o gás que se encontra a uma temperatura inferior. Quando os dois sistemas estão em equilíbrio térmico, esta troca de energia é, em média, nula.

O movimento constante das partículas de um sistema tem mais consequências físicas. A velocidade de propagação do som está relacionada com esta velocidade quadrática média, porque o som é uma perturbação do meio que é passada de uma molécula para outra através de colisões. Por isso, a velocidade de propagação da onda sonora não pode ser maior que a velocidade média das partículas e é até ligeiramente menor porque as partículas não se movem todas na mesma direção que a onda. Por exemplo, à temperatura de 300 K, a velocidade do som num gás de hidrogénio é 1350 m/s e num gás de azoto é 350 m/s. A atenuação do som à medida que este se propaga é também devida aos choques aleatórios da onda com as moléculas do meio.

Como visualizar o movimento constante das moléculas de um sistema? Mesmo que nós pudéssemos ver uma molécula de hidrogénio, a sua velocidade, à temperatura ambiente, seria demasiado grande para a nossa capacidade de processamento visual. Mas se colocarmos, por exemplo, uns grãos de pólen suspensos num copo de água, estes são suficientemente grandes para os podermos distinguir à vista desarmada e por outro lado a sua velocidade é suficientemente pequena para podermos processar os seus movimentos. Qualquer um pode observar que os grãos de pólen se deslocam em trajectórias quebradas. Este movimento, chamado movimento Browniano, foi primeiro observado por um botânico escocês chamado Robert Brown e posteriormente estudado por Einstein. O artigo de Einstein foi publicado no mesmo ano em que foram publicados os artigos sobre a relatividade restrita e efeito fotoelétrico: 1905. Nessa altura, no princípio do século 20, muitos cientistas tinham ainda dúvidas sobre a existência dos átomos. O movimento Browniano foi importante para estabelecer a estrutura atómica da matéria. O Físico americano Richard Feynman dizia que se houvesse uma catástrofe, dessas que destroem civilizações em pouco tempo, e fosse preciso resumir numa frase todo o conhecimento físico atual para o transmitir às gerações fu-

turas, ele diria que a matéria é feita de átomos em constante agitação porque grande parte da Física atual é apenas uma consequência desta afirmação.

12 Relação entre temperatura e energia cinética média.

A energia cinética média, \overline{E}_C , de um gás com N partículas de massa m_p que se deslocam com uma velocidade média v_{qm} é obviamente:

$$\overline{E}_C = N \left(\frac{1}{2} m_p v_{qm}^2 \right) \quad (39)$$

Usando a expressão (38) fica:

$$\overline{E}_C = \left(\frac{1}{2} m_p N \right) \frac{3 R T}{M} = \frac{3 N R T}{2 N_A} = \frac{3}{2} n R T = \frac{3}{2} N k_B T \quad (40)$$

A relação acima é um caso particular do *Princípio de Equipartição da Energia*. Este princípio descreve a observação experimental de que num sistema em equilíbrio térmico a energia cinética se encontra igualmente distribuída por todos os graus de liberdade. Em particular, o Princípio de Equipartição da Energia diz-nos que cada grau de liberdade de um sistema em equilíbrio a uma temperatura T tem uma energia de $1/2 k_B T$.

O que são os graus de liberdade de um sistema? Os graus de liberdade de um sistema é o número de movimentos independentes que as partículas desse sistema podem realizar. Por exemplo, uma partícula de um gás monoatômico tem apenas três graus de liberdade, que são as translações nas três possíveis direções do espaço. No caso de um sistema com uma estrutura interna mais complicada, formado por mais de um átomo, além das translações do sistema como um todo, há ainda as rotações e os graus de liberdade internos, como as vibrações. Excluindo as vibrações, uma molécula diatômica tem cinco graus de liberdade: três de translação e dois de rotação, segundo eixos perpendiculares ao segmento que une os dois átomos, já que as rotações segundo um eixo paralelo à ligação não alteram a posição da molécula. Se um sistema tiver N partículas cada uma com f graus de liberdade, então a sua energia cinética média, quando ele se encontra em equilíbrio à temperatura T , é:

$$\overline{E}_C = \frac{f}{2} N k_B T \quad (41)$$

O Princípio de Equipartição da Energia diz-nos que, num sistema em equilíbrio térmico, a energia não se concentra em nenhum grau de liberdade particular e que está igualmente dividida por todos.

Como num gás ideal as interações entre as partículas são desprezáveis, temos que a energia total $U = E_C + E_P = E_C$ e fica:

$$U = \frac{f}{2} n R T \quad (42)$$

ou seja, a energia interna de um gás ideal só depende da temperatura.

13 Calores específicos de um gás ideal.

A relação (42) diz-nos que a energia interna de um gás ideal é função apenas da temperatura a que ele se encontra. Podemos usá-la para calcular as expressões do calor específico, a volume constante e a pressão constante, de um gás ideal. Consideremos um cilindro com um gás a uma temperatura T , em contacto com um reservatório de temperatura. Suponhamos que quando a temperatura do gás aumenta o volume do gás não varia. A quantidade de calor absorvida pelo gás será:

$$Q = n c_v \Delta T \quad (43)$$

onde c_v é o calor específico molar a volume constante. Quando o volume não varia, o trabalho realizado é nulo e, pela primeira lei da Termodinâmica (24), o calor, por sua vez, é igual à variação de energia interna do gás:

$$\Delta U = \frac{f}{2} n R \Delta T \quad (44)$$

Sendo $c_v = Q / (n \Delta T)$ e $Q = \Delta U$ temos:

$$c_v = \frac{f}{2} R \quad (45)$$

Para um gás ideal monoatômico, o calor específico molar a volume constante é $c_v = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J/molK}$. Para um gás ideal poliatômico, o número de graus de liberdade é maior que três, a energia interna é maior, e o calor específico também aumenta. Mas continua a ser dado por uma constante.

Tendo calculado a expressão para o calor específico molar a volume constante, vemos que a energia interna de um gás ideal se pode também escrever como:

$$U = n c_v T \quad (46)$$

expressão que é válida geralmente, embora c_v só possa ser medido num processo em que há trocas de calor a volume constante.

Consideremos agora o aquecimento do gás a pressão constante. Neste caso, à medida que o gás absorve calor, o seu volume vai aumentando. Se o volume varia, então pela expressão (17), temos que o gás realiza trabalho. Assim, a variação da energia tem duas partes, uma correspondente ao calor absorvido e outra correspondente ao trabalho que o sistema realiza (24):

$$\Delta U = Q - W \quad (47)$$

A quantidade de calor absorvido é:

$$Q = n c_p \Delta T \quad (48)$$

O trabalho realizado pelo gás é o de deslocar o êmbolo de uma distância Δx , fazendo o volume do gás variar de uma quantidade ΔV , a pressão constante (17):

$$W = p \Delta V = n R \Delta T \quad (49)$$

onde, na última expressão, usámos a equação de estado dos gases ideais (27). A variação total da energia interna fica:

$$\Delta U = n c_p \Delta T - n R \Delta T \quad (50)$$

Usando (46) e dividindo por $n \Delta T$ fica:

$$c_v = c_p - R \Rightarrow c_p - c_v = R \quad (51)$$

Vemos que, para os gases ideais, os calores específicos a volume constante e a pressão constante são muito diferentes, pelo que é preciso, em cada situação, saber qual deles se deve usar. Por outro lado, os calores específicos a pressão constante e a volume constante de líquidos e sólidos são aproximadamente iguais. Isto deve-se ao facto de líquidos e sólidos terem coeficientes de expansão muito mais pequenos que os gases pelo que as suas variações de

volume são muito menores.

Substituindo o valor do calor específico a volume constante de um gás ideal com f graus de liberdade (45) na relação (51) concluímos que o calor específico a pressão constante de um gás ideal com f graus de liberdade é:

$$c_p = \frac{f+2}{2} R \quad (52)$$

14 Processos isocóricos, isobáricos, isotérmicos, e adiabáticos.

Na secção anterior vimos uma aplicação da primeira lei da Termodinâmica ao cálculo dos calores específicos molares dos gases ideais. Nesta secção vamos aplicar esta lei a vários tipos de processos e ver quais as expressões que obtemos para o trabalho, o calor e a variação de energia total dos sistemas em cada um deles.

14.1 Processos isocóricos.

Chama-se *processo isocórico* a um processo em que o volume total do sistema não varia. Se o volume de um sistema não varia, esse sistema não pode realizar trabalho (e também não pode ser realizado trabalho sobre o sistema). Pondo $\delta W = 0$ em (24) fica:

$$dU = \delta Q \quad (53)$$

donde se conclui que se um sistema receber calor num processo isocórico, a sua energia interna aumenta e se perder calor a energia interna diminui. Isto é válido para qualquer sistema, não é apenas válido para um gás ideal.

Num diagrama $p - V$, um processo isocórico (em qualquer sistema) é representado por uma linha vertical.

14.2 Processos isobáricos.

Chama-se *processo isobárico* a um processo em que a pressão do sistema não varia. O trabalho realizado pelo sistema é:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p \, dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p (V_f - V_i) \quad (54)$$

resultado que é válido para todos os sistemas.

Num diagrama $p - V$, um processo isobárico (em qualquer sistema) é representado por uma linha horizontal. $p (V_f - V_i)$ representa a área do rectângulo debaixo dessa linha.

14.3 Processos isotérmicos.

Os *processos isotérmicos*, como o próprio nome indica, são aqueles em que a temperatura do sistema não varia. Podemos calcular o trabalho realizado por um gás ideal durante um processo isotérmico. Temos:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = n R T \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = n R T \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (55)$$

No caso de um gás ideal, temos que a energia total, U , é função apenas da temperatura (42) pelo que se mantém constante num processo isotérmico. Pelo primeiro princípio da Termodinâmica, a quantidade de calor recebida pelo gás ideal num processo isotérmico tem de ser igual ao trabalho realizado pelo gás: $Q = W$.

Num diagrama $p - V$, um processo isotérmico de um gás ideal é representado por uma hipérbole.

14.4 Processos adiabáticos.

Durante um processo adiabático o sistema encontra-se tão bem isolado que não efetua nenhuma troca de calor com o meio ambiente. Um processo adiabático ideal pode ser representado por um gás, perfeitamente isolado do exterior, com um êmbolo que regula o volume. Suponhamos que há um sistema de pesos no topo do êmbolo e que o gás se encontra em equilíbrio quando o peso total tem um certo valor que contrabalança a pressão do gás. Se colocarmos mais uns pesos em cima, o êmbolo vai-se mover no sentido de comprimir o gás. Ou seja, é realizado trabalho sobre o sistema. Não havendo quaisquer trocas de calor com o sistema, $\delta Q = 0$ em (24) e obtemos:

$$dU = -\delta W \quad (56)$$

ou seja, se o volume do gás diminui, o trabalho realizado pelo gás é negativo e a energia interna do gás vai aumentar. No caso de um gás ideal vimos que

a energia interna é proporcional à temperatura. Se a energia interna do gás aumentar, isso quer dizer que a temperatura aumentou. Apesar de não haver trocas de calor, a temperatura pode variar num processo adiabático. Nesse caso há uma transformação do trabalho realizado sobre o sistema em energia térmica.

Uma das maneiras de realizar um processo adiabático é isolar perfeitamente o sistema durante o processo. Outra maneira é realizar o processo tão rapidamente que não há tempo para se realizarem trocas de calor. Isto é o que acontece quando o som se propaga no ar. As compressões e expansões que o ar sofre são tão rápidas que não há tempo para gerarem calor.

Num processo adiabático *de um gás ideal* a pressão e a temperatura obedecem a uma relação específica, que vamos deduzir. Pela primeira lei da Termodinâmica temos:

$$dU = -p dV \quad (57)$$

onde $p dV$ é o trabalho realizado *pelo* sistema. Por outro lado, usando a expressão da energia interna de um gás ideal em função da temperatura (46) temos:

$$dU = n c_v dT = -p dV \Rightarrow n dT = -\frac{p}{c_v} dV \quad (58)$$

Por outro lado, diferenciando a equação de estado do gás ideal obtemos:

$$p dV + V dp = n R dT \Rightarrow n dT = \frac{p dV + V dp}{c_p - c_v} \quad (59)$$

onde na última igualdade se usou o facto de $c_p - c_v = R$ (51). Usando as equações (58) e (59) fica, depois de alguma álgebra:

$$\frac{dp}{p} + \left(\frac{c_p}{c_v}\right) \frac{dV}{V} = 0 \quad (60)$$

Integrando esta equação obtemos:

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{constante} \Rightarrow p V^\gamma = \text{constante} \quad (61)$$

onde $\gamma = c_p/c_v$ é a chamada *a constante adiabática dos gases*. Substituindo p pela expressão que se obtem usando a equação de estado dos gases ideais, (27), fica:

$$\left(\frac{n R T}{V}\right) V^\gamma = \text{constante} \Rightarrow T V^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (62)$$

Por sua vez, substituindo V na expressão anterior pelo valor que se obtém a partir da equação de estado dos gases ideais, (27), obtemos uma relação entre a temperatura e a pressão dum gás ideal num processo adiabático:

$$T \left(\frac{n R T}{p} \right)^{\gamma-1} = \text{constante} \Rightarrow \frac{T}{p^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{constante} \quad (63)$$

Para um gás monoatômico, como o He , temos $c_v = \frac{3}{2}R$, $c_p = \frac{5}{2}R$ e $\gamma = \frac{5}{3}$. Para um gás diatômico, como o O_2 , temos três translações e duas rotações, ou seja, 5 graus de liberdade, e $c_v = \frac{5}{2}R$, $c_p = \frac{7}{2}R$, $\gamma = \frac{7}{5}$. Para um gás formado por moléculas com mais de dois átomos com ligações não colineares cada molécula tem 6 graus de liberdade e $c_v = 3R$, $c_p = 4R$ e $\gamma = \frac{4}{3}$.

14.5 Processo cíclico.

Chama-se *processo cíclico* a um processo em que o estado inicial é igual ao estado final. Nesse caso, a variação total da energia do sistema é nula. Pela primeira lei da Termodinâmica (24) temos:

$$Q = W \quad (64)$$

o que se deve ler como a quantidade total de calor recebida por um sistema durante um processo cíclico é igual ao trabalho total realizado *pelo* sistema durante o processo. Teremos ocasião de falar mais sobre estes processos a propósito da segunda lei da Termodinâmica.

15 Processos Quasistáticos.

Considerámos vários tipos de processos - isocóricos, isobáricos, isotérmicos e adiabáticos e vimos as suas representações num diagrama $p - V$. Mas estas representações implicam que para cada ponto ao longo do processo, a pressão e o volume do sistema se encontram definidos. Isto só acontece quando o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico. Fora do equilíbrio aquelas variáveis não estão definidas. Um processo em que as variáveis de um sistema mudam tão lentamente que este se encontra em equilíbrio em qualquer ponto ao longo desse processo chama-se um *processo quasistático*. Quando

fazemos representações gráficas dos processos em termos das suas variáveis termodinâmicas implicitamente estamos a considerar que o processo que estamos a representar é um processo quasiestático.

Estritamente, só podemos calcular calores recebidos e trabalhos realizados em processos quasiestáticos para os quais podemos definir a pressão, a temperatura e o volume durante o processo. Por outro lado, como a energia interna de um sistema só depende dos estados inicial e final, mesmo para um processo não quasiestático é possível calcular a variação de energia interna do sistema devida a esse processo.

Um exemplo de um processo que não é nunca quasiestático é a *expansão livre*. Trata-se de um processo adiabático que se realiza quando se deixa um gás, que esteja perfeitamente isolado do exterior, expandir-se para um volume onde antes só existia vácuo. Estando as moléculas do gás a uma temperatura finita, elas possuem uma velocidade média quadrática não nula e vão ocupar o espaço que lhes esteja disponível. Como não há matéria nesse volume, as moléculas do gás não têm que realizar qualquer trabalho para ocupar esse espaço. Neste caso, a energia interna do sistema mantém-se constante.

Um processo de expansão livre é diferente dos outros processos porque não pode ser executado devagar. Embora se possam definir os estados de equilíbrio no princípio e no fim do processo, não é possível definir estados de equilíbrio *durante o processo*. Assim, a temperatura, a pressão e o volume, que são variáveis de estado e só se definem no equilíbrio, não estão definidas durante o processo de expansão livre. Por isso não é possível representar um processo de expansão livre num diagrama $p - V$. Tudo o que podemos fazer é especificar os valores destas variáveis nos estados inicial e final.

16 Gases Reais.

A equação de estado dos gases ideais representa razoavelmente o comportamento dos gases reais, a altas temperaturas e a pressões baixas. Mas é incapaz de descrever transições de fase. Na verdade, quando a temperatura e a pressão são tais que o gás real está próximo da condensação, verificam-se desvios importantes em relação às leis dos gases perfeitos. Entre as numerosas equações de estado que se têm considerado para representar o comportamento

dos gases reais, a de Van der Waals é especialmente interessante por causa da sua simplicidade e porque descreve satisfatoriamente o comportamento de muitas substâncias num domínio extenso de temperaturas e pressões. A sua equação, escrita para um mole da substância é:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R T \quad (65)$$

onde a e b são constantes características de uma dada substância e $v = V/n$ é o volume molar. Para $a = b = 0$, (65) reduz-se à equação de um gás ideal (ou gás perfeito). Van der Waals derivou a sua equação baseado em considerações de natureza cinética, tomando em consideração, em primeira aproximação, a dimensão das moléculas e as forças de coesão entre elas. O termo b representa a diminuição do volume livre devido às dimensões das moléculas, ou seja, devido ao facto de os átomos e moléculas reais não serem pontos mas ocuparem algum volume. Enquanto que para os gases ideais, V , o volume do recipiente em que o gás está contido é igual ao volume que está livre para ser ocupado pelo gás, para os gases reais, o volume que é ocupado pelo gás é menor do que o do recipiente. $v - b$ representa o volume (por mole) que está efetivamente disponível para ser ocupado pelo gás. A relação $p(v - b) = R T$ foi deduzida pela primeira vez por Clausius.

O termo a/v^2 na equação de van der Waals (65) representa o efeito resultante das forças intermoleculares. Porquê a variação com $1/v^2$? Podemos fazer a seguinte dedução qualitativa. A pressão é devida aos choques moleculares. Vamos então ver como o número de choques moleculares varia com o número de moléculas. Imaginemos um plano conceptual que separe as moléculas do gás. Cada molécula de um lado desse plano interage com um certo número de moléculas do outro lado. Se o número de moléculas de um lado do plano duplicar, o número de interações com moléculas do outro lado vai também duplicar. Mas para o número de moléculas no recipiente duplicar é preciso que duplique também o número de moléculas do outro lado. Se o número de moléculas dos dois lados duplicar, o número de interações vai quadruplicar. Ou seja, o número das interações entre as moléculas varia com o quadrado do número de moléculas por unidade de volume, ou, dito de outra maneira, inversamente com o quadrado do volume molar, o que explica o termo em $1/v^2$. Por outro lado, a diminuição do volume disponível para o gás leva a que o número de choques das partículas umas com as outras seja *maior* num gás real do que num gás ideal que ocupe o mesmo recipiente e

esteja à mesma temperatura. O resultado global vai ser que a pressão de um gás real é *maior* que a pressão exercida por um gás ideal nas mesmas condições de pressão, volume e temperatura. Este aumento da pressão é proporcional a $1/v^2$, como propõe a equação de van der Waals. O termo a/v^2 é chamado a *pressão interna*.

Já vimos que, num diagrama $p-V$, as curvas isotérmicas de um gás ideal são hipérbolas. Por outro lado, as curvas isotérmicas de van der Waals são dadas pela equação:

$$p = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (66)$$

Vamos ver que estas curvas *podem* representar a transição de fase do estado gasoso para o estado líquido. Começamos por notar que estas curvas tendem para as isotérmicas dos gases ideais, ou seja, são aproximadamente hiperbólicas para temperaturas suficientemente grandes, porque o primeiro termo é maior que o segundo nesse caso. À medida que a temperatura diminui, o segundo termo vai crescendo em importância e contrabalança o aumento do primeiro com a diminuição do volume. Para uma certa temperatura crítica T_{cr} , a curva isotérmica passa por um ponto de inflexão. Continuando a diminuir a temperatura, a pressão passa primeiro por um máximo e depois por um mínimo, crescendo depois rapidamente à medida que v tende para b (vide figura 4).

Podemos calcular a temperatura crítica e o volume crítico a partir das condições seguintes: $dp/dv = 0$ e $d^2p/dv^2 = 0$ e temos:

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{R T}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad (67)$$

e

$$\frac{d^2p}{dv^2} = \frac{2 R T}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \quad (68)$$

cujas soluções são :

$$v_{cr} = 3 b \quad (69)$$

$$T_{cr} = \frac{8 a}{27 b R} \quad (70)$$

o que, substituído na equação (66), conduz à seguinte pressão crítica:

$$p_{cr} = \frac{a}{27 b^2} \quad (71)$$

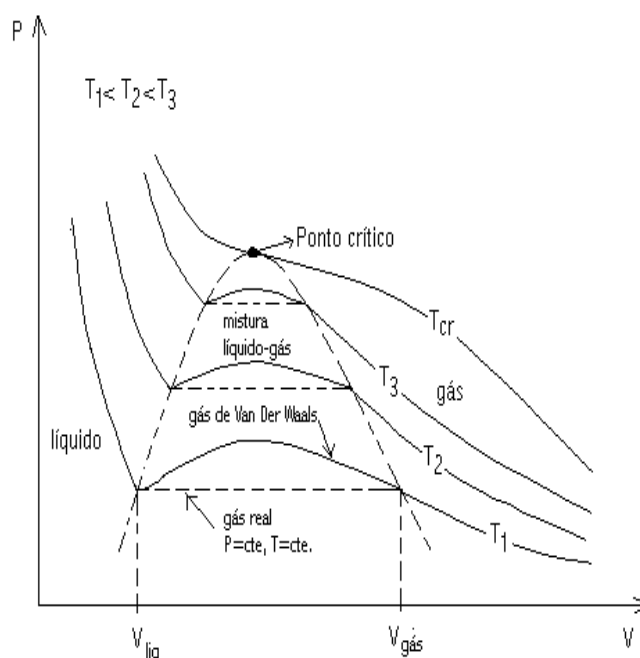


Figure 4: Isotérmicas de Van der Waals.

Para temperaturas inferiores à temperatura crítica a pressão tem um máximo e um mínimo, ou seja, para um dado valor da pressão, a substância pode ocupar diferentes volumes. O volume maior corresponde ao estado gasoso, enquanto o volume mais pequeno corresponde ao estado líquido, em que a pressão cresce muito mais rapidamente com a diminuição de volume. Os estados entre estes dois, correspondem a vapores sobressaturados, em que a pressão é maior que a pressão de saturação e a líquidos sobreaquecidos. São estados instáveis, de não equilíbrio, e basta uma pequena perturbação para a substância realizar uma transição de fase.

Notemos que a própria equação de van der Waals não reproduz totalmente o que se observa nas transições de fase dos gases reais. Nestas transições de fase a temperatura e a pressão mantêm-se constantes, enquanto que nos gases de van der Waals a pressão tem um máximo local na transição de fase. Apesar disso, a equação de van der Waals é muito usada porque é das equações de estado mais simples e que também inclui a transição de fase.

17 A expansão térmica e as transições de fase a nível microscópico.

A matéria é formada por átomos e estes são formados por um núcleo à volta do qual circulam electrões. As ligações químicas resultam de partilhas de electrões por um ou mais átomos. Uma descrição precisa destas partilhas só pode ser feita com Mecânica Quântica. Mas em primeira aproximação podemos representar as interações entre átomos devidas a estas partilhas de electrões por potenciais clássicos. Um potencial muito usado para representar estas interações é o *potencial de Lennard-Jones*. Este potencial tem a forma:

$$E_p = \epsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \quad (72)$$

onde r é a distância entre os dois átomos, a é a distância de equilíbrio (o mínimo do potencial) e ϵ é a energia do sistema na posição de equilíbrio (a energia de interação entre os dois átomos quando eles estão à distância de equilíbrio). Cada par de átomos tem interações caracterizadas por diferentes a e ϵ .

A zero graus, e aqui zero graus significa o zero absoluto, ou zero kelvin, no equilíbrio termodinâmico, os átomos têm velocidades médias nulas e encontram-se à distância de equilíbrio. Quando a temperatura aumenta, os átomos adquirem velocidades médias não nulas. Se o potencial de Lennard-Jones fosse simétrico, como o potencial do oscilador harmónico, que representa em primeira aproximação um sistema na vizinhança do equilíbrio, a energia dos átomos seria igual para expansões e contrações e os átomos ocupariam, com igual probabilidade, distâncias menores e maiores que a distância que têm à temperatura zero, pelo que a distância de equilíbrio a temperaturas superiores seria ainda igual à distância de equilíbrio a zero K. Nesse caso, um aumento de temperatura não produziria qualquer dilatação térmica e o seu único efeito seria o de aumentar as vibrações em torno da posição de equilíbrio a zero K. Mas como o potencial é assimétrico, a energia potencial dos dois átomos sobe mais rapidamente se a distância entre eles diminuir do que se a distância aumentar. Quanto menor é a energia de um estado, maior é a probabilidade do sistema se encontrar nesse estado. Por isso, a uma temperatura superior, os átomos encontram-se, em média, mais afastados entre si do que a zero K. Em resultado disso, quando a temperatura aumenta, as

distâncias vão aumentando progressivamente e os corpos dilatam-se. A uma certa temperatura, a distância média aumenta tanto que a interação entre os átomos é mais pequena que a sua energia cinética média. A essa temperatura, os átomos separam-se. São as temperaturas de transição de fase. Se os átomos formavam um sólido, este funde-se, se formavam um líquido, este evapora-se.

18 Aplicações do Primeiro Princípio da Termodinâmica.

1. Calcule a variação de energia interna de 1 kg de água a 20 °C que é convertido em vapor a 100 °C , à pressão atmosférica. O volume da água a 100 °C é 10^{-3} m^3 e no estado de vapor é 1.671 m^3 . Despreze a variação de volume da água no estado líquido.

Temos $\Delta U = Q - W$. A quantidade de calor absorvida pelo sistema é $Q = Q_1 + Q_2$, onde Q_1 é a quantidade de calor necessária para levar a água da temperatura de 20 °C a 100 °C e Q_2 é a quantidade de calor para realizar a transição de fase. Temos pois:

$$Q_1 = m_{\text{água}} c_{\text{água}} \Delta T = 1 \text{ kg} \times 4186 \text{ J/kg K} \times 80 \text{ K} = 334.48 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = m_{\text{água}} L_{\text{ev}} = 1 \text{ kg} \times 2260 \text{ kJ/kg} = 2260 \text{ kJ}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 2594.48 \text{ kJ}$$

Por outro lado, como desprezamos variações de volume da água, o trabalho realizado pela água durante o processo de aquecimento é nulo, e fica apenas o trabalho realizado pelo sistema durante a transição de fase. Trata-se de um processo isobárico e temos:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p (V_f - V_i) = 1.013 \times 10^5 (1.671 - 10^{-3}) = 1.69 \times 10^5 = 169 \text{ kJ}$$

A variação total da energia interna é:

$$\Delta U = 2425.5 \text{ kJ.}$$

- Calcule a variação de energia interna de um gás ideal monoatômico quando este vai de um estado com uma pressão interna p_i e volume total V_i a outro estado com uma pressão interna p_f e volume total V_f , por um processo adiabático.

Podemos calcular a variação da energia interna usando directamente a expressão da energia interna de um gás ideal: $\Delta U = \frac{f}{2}nR\Delta T = \frac{f}{2}nR(T_f - T_i)$. Pela equação de estado dos gases ideais podemos determinar as temperaturas inicial e final: $T_i = \frac{p_i V_i}{nR}$ e $T_f = \frac{p_f V_f}{nR}$. Substituindo na expressão da variação da energia interna fica $\Delta U = \frac{3}{2}(p_f V_f - p_i V_i)$.

Mas podemos calcular isto doutra maneira, que pode ter aplicação noutros casos. Pelo Primeiro Princípio da Termodinâmica, a variação da energia interna é também a soma do calor recebido pelo sistema com o trabalho realizado pelo sistema. Sendo o processo que o sistema sofre um processo adiabático, o calor recebido pelo sistema é nulo e $\Delta U = -W$, onde W é o trabalho realizado pelo sistema.

$$W = \int p \, dV = C \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V^\gamma} dV = \frac{C}{1-\gamma} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma})$$

onde $C = p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$. Substituindo na expressão acima fica:

$$W = \frac{p_f V_f^\gamma V_f^{1-\gamma} - p_i V_i^\gamma V_i^{1-\gamma}}{1 - \frac{C_p}{C_v}} = c_v \frac{p_f V_f - p_i V_i}{-R} = -\frac{3}{2}(p_f V_f - p_i V_i)$$

Como $\Delta U = -W$, temos a expressão que já tínhamos encontrado antes.

- Calcule o trabalho num processo cíclico com três partes: I) um processo isocórico com o volume fixo num valor inicial, V_i , diminuindo a pressão de um valor inicial p_i a um valor final p_f ; II) um processo isobárico, em que o volume aumenta de V_i a V_f , à pressão constante p_f , e III)

um processo em que a pressão tem uma variação linear com o volume total, indo o sistema de V_f, p_f a outro estado caracterizado por V_i, p_i .

Podíamos calcular o trabalho total como a soma dos trabalhos parciais realizados nos processos um, dois e três, mas mais fácil é ver que este processo cíclico num diagrama $p - V$ é representado por um triângulo e o trabalho total corresponde à área do triângulo (mas com sinal negativo!):

$$W = -\frac{(V_f - V_i)(p_i - p_f)}{2}$$

19 O Segundo Princípio da Termodinâmica.

A aplicação do primeiro princípio da Termodinâmica conduz à eliminação de muitos processos, nomeadamente, de todos os processos que violam esse princípio de conservação da energia. Este princípio diz-nos que não pode haver processos em que seja criada energia. A energia só se transforma. Os processos cíclicos que violam o primeiro princípio da Termodinâmica chamam-se *perpetuum mobile de primeira espécie*. Mas há muitos processos que não violam o princípio de conservação da energia e que também não podem acontecer. Por exemplo, é fácil transformar trabalho em calor. Nas aulas práticas vocês vão ver o equivalente eléctrico do calor, ou seja, como a energia eléctrica se pode transformar em calor. Nas aulas teórico-práticas já resolveram (ou vão resolver) vários exercícios sobre transformações de várias formas de energia (potencial, cinética e eléctrica) em calor, para aquecer água, para derreter rochas, para derreter gelo. Um exemplo de transformação de energia é o processo em que um meteorito choca com a Terra e derrete uma rocha. Neste exemplo, a energia cinética é transformada em calor, que derrete parte de uma rocha, sem quaisquer perdas. O Primeiro Princípio da Termodinâmica permite o processo inverso. Imaginem pois, a rocha fundida a solidificar, o calor perdido pela rocha nesse processo a ser transferido para o meteorito, sob a forma de energia cinética, e o meteorito a elevar-se no ar em direção ao espaço... Sair da Terra seria tarefa muito mais simples. Mas não há memória de alguém alguma vez ter presenciado este tipo de

fenómeno. O Segundo Princípio da Termodinâmica é a expressão do facto de estes processos, nestas direções, não se observarem. Ele diz-nos qual a direção em que os processos podem ocorrer. Os processos cíclicos que violam o Segundo Princípio da Termodinâmica chamam-se *perpetuum mobile de segunda espécie*.

Vamos ver três diferentes formulações deste segundo princípio da Termodinâmica, duas em termos de calor e trabalho, devidos a Kelvin e a Clausius e uma terceira em termos de uma quantidade chamada *entropia*.

Postulado de Lord Kelvin: É impossível uma transformação cujo único resultado final seja transformar em trabalho todo o calor extraído de uma fonte que tem todos os seus pontos à mesma temperatura.

Consideremos um caso particular: um gás dentro de um cilindro cujo volume é controlado por um êmbolo e em contacto com um reservatório de temperatura. Se puxarmos o êmbolo para cima suficientemente devagar, o gás pode ser mantido à mesma temperatura à medida que expande, absorvendo calor do reservatório. Num diagrama $p-V$, o sistema segue uma curva isotérmica, ou seja, uma hipérbole, se o gás for ideal. O trabalho realizado pelo gás neste processo é a área sob a curva. Pelo primeiro princípio da Termodinâmica temos $\Delta U = Q - W$. Para um gás ideal, a energia interna é só função da temperatura, pelo que a variação da energia interna do gás é nula e temos $Q = W$. Transformámos calor integralmente em trabalho, ou seja, parece que este processo viola o segundo princípio da Termodinâmica. Será mesmo? De facto transformámos calor em trabalho, mas essa não foi a única coisa que fizemos. O segundo princípio da Termodinâmica diz-nos que não podemos transformar calor integralmente em trabalho, num sistema em equilíbrio se for essa a **única coisa que acontece** nesse processo. Aqui, o estado do gás mudou, passou de um volume V_i e pressão p_i para um volume V_f e uma pressão p_f . Para que tudo fique na mesma, precisávamos de inventar uma maneira de fazer o gás regressar ao estado inicial sem realizar trocas de calor.

A um aparelho que transforma calor em trabalho chama-se *máquina térmica*. De forma genérica, a operação de uma máquina térmica procede da forma seguinte: o sistema recebe uma quantidade de calor, $|Q_q|$, de um reservatório quente à temperatura T_q , produz um certo trabalho, $|W|$ e li-

berta a parte do calor, $|Q_f|$, que não foi usada para um reservatório frio, à temperatura T_f (vide figura 5).

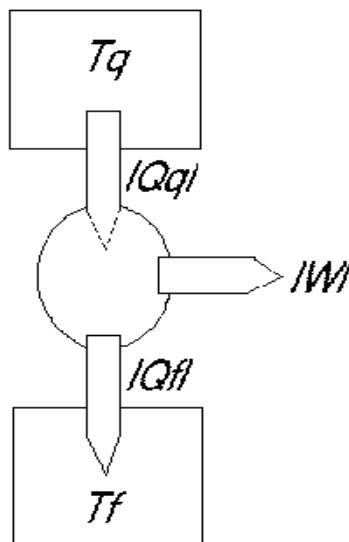


Figure 5: Representação esquemática de uma máquina térmica. O círculo representa o sistema de trabalho e o resto são mecanismos para fornecer e retirar calor e trabalho desse sistema.

Quando dizemos que um é o reservatório quente e o outro o reservatório frio isso não implica nenhum valor absoluto das temperaturas mas somente o facto de $T_q > T_f$. Pelo primeiro princípio da Termodinâmica temos $\Delta U = Q - W$, onde Q é o calor total *recebido* pelo sistema e W é o trabalho total *realizado* pelo sistema. Como as máquinas operam num ciclo, ou seja, no fim da operação regressam ao estado inicial, a variação total da energia interna ao fim de um ciclo é zero e a quantidade de calor absorvido pelo sistema é igual ao trabalho realizado pelo sistema, $|W|$. Mas a quantidade de calor absorvido é $|Q_q| - |Q_f|$, ou seja, temos para uma máquina térmica:

$$|W| = |Q_q| - |Q_f| \quad (73)$$

A máquina desperdiça tanto menos energia quanto menor for a quantidade de calor $|Q_f|$ que não é usada para nada. Definimos rendimento r de uma

máquina térmica como a quantidade de trabalho produzido por unidade de calor fornecida:

$$r = \frac{|W|}{|Q_q|} = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|} \quad (74)$$

Vemos que o rendimento da máquina só atinge os 100 % quando o calor desperdiçado é nulo. Essa seria a máquina perfeita. A formulação de Kelvin da segunda lei da Termodinâmica significa que não há máquinas térmicas perfeitas.

Aplicação.

Vamos calcular o rendimento da chamada máquina de Carnot. Uma máquina de Carnot opera um processo cíclico formado por quatro partes: 1) uma expansão isotérmica, seguida de 2) uma expansão adiabática, seguida de 3) uma compressão isotérmica, seguida de 4) uma compressão adiabática (vide figura 6). O sistema que sofre este processo cíclico é um gás ideal. Como o segundo

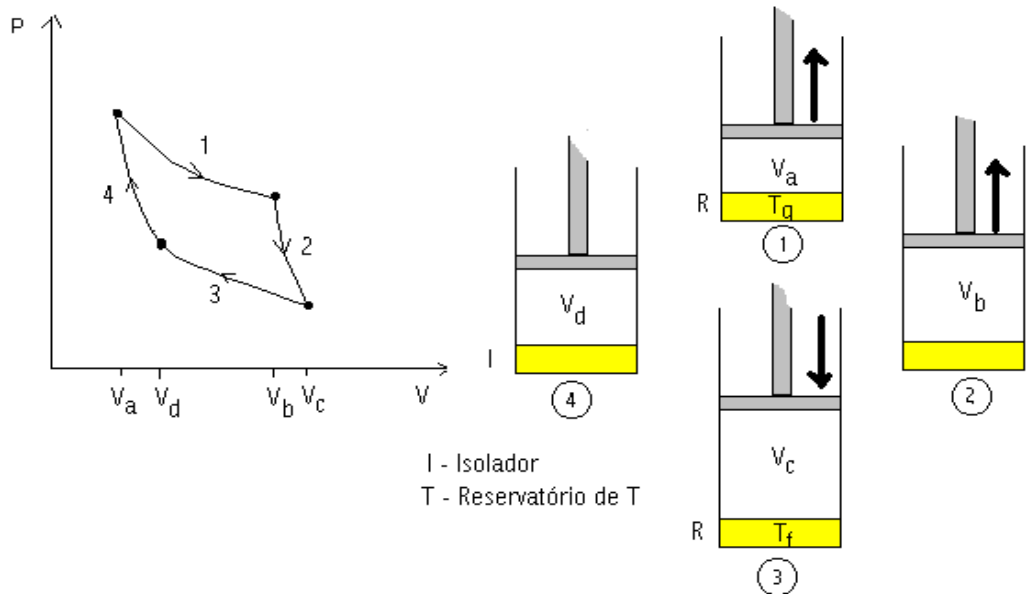


Figure 6: A máquina térmica de Carnot. A letra I representa um isolador e a letra R representa um reservatório de temperatura.

e o quarto processos são processos adiabáticos não há trocas de calor durante estes processos. As únicas trocas de calor entre o sistema e os reservatórios de

temperatura dão-se nos processos 1 e 3. Estes processos são isotérmicos, pelo que a temperatura é constante em cada um deles. A temperatura do processo 1 é superior à temperatura do processo 3 (basta ver que considerando dois pontos, um em cada curva, com o mesmo volume, ao ponto da curva 1 vai corresponder uma pressão superior que ao ponto da curva de baixo e como $pV = nRT$, a temperatura da curva 1 é superior à temperatura da curva 3). Assim, podemos identificar a temperatura do reservatório quente com a temperatura T_1 , ou seja, $T_q = T_1$ e $T_f = T_3$. Sendo o processo 1 isotérmico a variação da energia interna neste processo é nula e $|Q_1| = |Q_q| = |W_1|$. Do mesmo modo, no processo 3 temos $|Q_3| = |Q_f| = |W_3|$.

Tendo identificado as fontes quentes e frias e os processos em que o sistema troca calor com essas fontes podemos calcular o rendimento da máquina de Carnot. O trabalho realizado na expansão isotérmica (processo 1) é:

$$|W_1| = n R T_q \left| \ln \frac{V_b}{V_a} \right| = |Q_q| \quad (75)$$

Da mesma forma, o trabalho realizado pelo gás na compressão isotérmica (processo 3) é:

$$|W_3| = n R T_f \left| \ln \frac{V_d}{V_c} \right| = |Q_f| \quad (76)$$

Como os processos 2 e 4 são adiabáticos temos:

$$V_b^{\gamma-1} T_q = V_c^{\gamma-1} T_f \quad (77)$$

$$V_a^{\gamma-1} T_q = V_d^{\gamma-1} T_f \quad (78)$$

donde se deduz que:

$$\left(\frac{V_b}{V_a} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \quad (79)$$

Donde se deduz que:

$$\frac{|Q_f|}{|Q_q|} = \frac{n R T_f \left| \ln \frac{V_d}{V_c} \right|}{n R T_q \left| \ln \frac{V_b}{V_a} \right|} = \frac{T_f}{T_q} \quad (80)$$

onde a última igualdade se deve ao facto do numerador e denominador do último factor serem iguais em valor absoluto (79).

O rendimento da máquina térmica de Carnot obtem-se substituindo (80) em (74):

$$r_C = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|} = 1 - \frac{T_f}{T_q} \quad (81)$$

Outra formulação do Segundo Princípio da Termodinâmica é o seguinte **Postulado de Lord Clausius**: É impossível uma transformação cujo único resultado final é transferir calor de um corpo a uma dada temperatura para outro corpo a temperatura mais elevada.

Um aparelho que transfere calor de um objeto frio para um objeto mais quente chama-se *máquina frigorífica*. Para isto poder acontecer, é preciso que seja fornecida energia ao sistema, ou seja, é preciso realizar trabalho sobre o sistema (vide figura 7). Uma certa quantidade de calor, $|Q_f|$, é extraída do

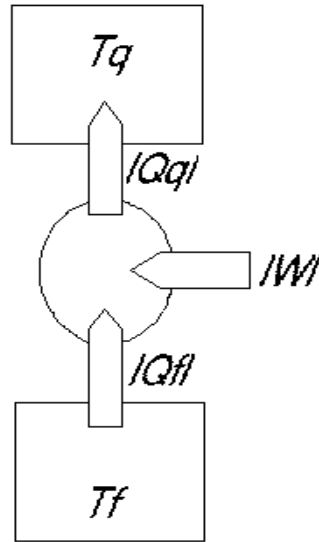


Figure 7: Representação esquemática de uma máquina frigorífica.

reservatório frio pelo sistema e uma quantidade, $|Q_q|$, é dada, pelo sistema, ao reservatório quente. Ao mesmo tempo, há uma certa quantidade de trabalho

que é realizada sobre o sistema. Como, mais uma vez, a variação total da energia interna é nula, temos:

$$|W| + |Q_f| = |Q_q| \Rightarrow |W| = |Q_q| - |Q_f| \quad (82)$$

Define-se a *eficiência* de um frigorífico como a razão entre o calor extraído ao reservatório frio e o trabalho realizado sobre o sistema:

$$e = \frac{|Q_f|}{|W|} \quad (83)$$

A eficiência é tanto maior quanto menor for a energia que é preciso fornecer à máquina (quanto menor for $|W|$) e quanto maior for a quantidade de calor, $|Q_f|$, que a máquina consegue extrair. Notemos que enquanto o rendimento de uma máquina térmica pode variar entre 0 e 1, a eficiência de uma máquina frigorífica pode variar entre 0 e $+\infty$. Uma máquina frigorífica perfeita tem uma eficiência infinita. Um valor típico da eficiência para um frigorífico doméstico é 5 e para um aparelho de ar condicionado é entre 2 e 3.

O Postulado de Clausius também se pode enunciar como: não há frigoríficos perfeitos.

Vamos agora mostrar que a formulação de Kelvin do Segundo Princípio da Termodinâmica é equivalente à formulação de Clausius. Para isso bastamos mostrar que uma violação da primeira implica uma violação da segunda e vice versa. Começemos por considerar que é possível violar o postulado de Kelvin e construir uma máquina térmica perfeita. Essa máquina extrai uma quantidade $|Q_q|$ de um reservatório à temperatura T_q e transforma-a integralmente numa quantidade de trabalho $|W| = |Q_q|$ (vide figura 8). Agora suponhamos que este trabalho é usado para fazer funcionar uma máquina frigorífica real, isto é, é o trabalho fornecido a uma máquina frigorífica real, a qual extrai uma quantidade de calor $|Q_f|$ de um reservatório frio à temperatura T_f e transfere uma quantidade $|Q'_q|$ para o reservatório quente à temperatura $T_q > T_f$. As duas máquinas juntas são equivalentes a uma máquina frigorífica que extrai uma quantidade de calor $|Q_f|$ do reservatório frio e dá uma quantidade de calor $|Q'_q| - |Q_q|$ ao reservatório quente. Para a máquina térmica perfeita temos que $|W| = |Q_q|$ e para a máquina frigorífica real temos que $|W| = |Q'_q| - |Q_f|$, pelo que concluímos que:

$$|Q'_q| - |Q_q| = |Q_f|$$

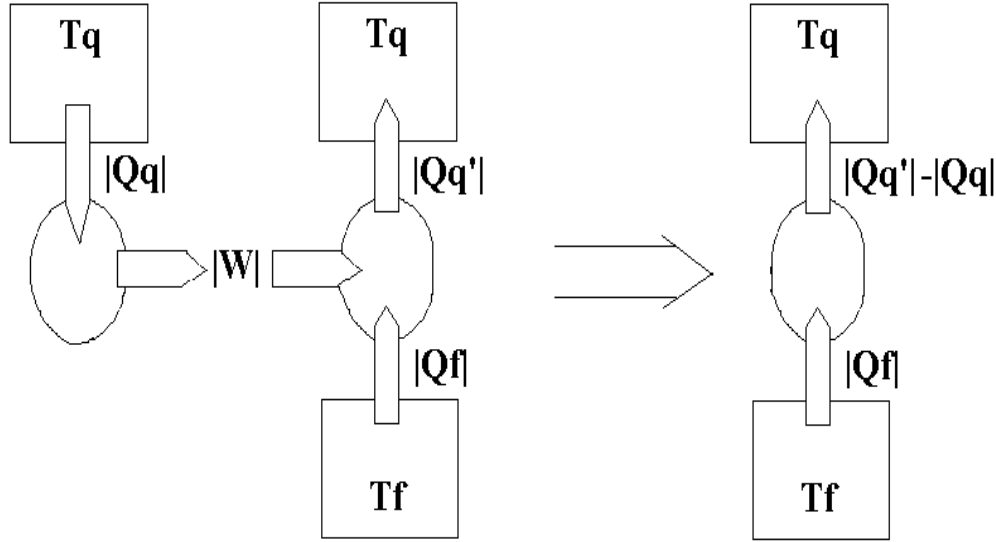


Figure 8: Equivalência entre o postulado de Kelvin e o postulado de Clausius.

ou seja, que construímos um frigorífico perfeito. Demonstrámos assim que se existirem máquinas térmicas perfeitas, (*i.e.*, se o postulado de Kelvin for violado), então é possível construir frigoríficos perfeitos, o que constitui uma violação do postulado de Clausius.

Para demonstrar a equivalência entre os dois postulados resta-nos mostrar o inverso, ou seja, que se conseguirmos construir uma máquina frigorífica perfeita, então também podemos construir uma máquina térmica perfeita. Suponhamos então que tínhamos um frigorífico perfeito, capaz de retirar uma quantidade $|Q_q|$ de calor de um reservatório frio e de a transferir integralmente para um reservatório quente. Podíamos acoplar este frigorífico perfeito a uma máquina de Carnot real, de tal modo que o calor, $|Q_q|$, que seria fornecido ao reservatório quente fosse fornecido à máquina de Carnot. Essa máquina de Carnot produziria um trabalho $|W|$ e daria uma quantidade de calor $|Q_f|$ ao reservatório frio. Estas duas máquinas acopladas seriam equivalentes a uma máquina cujo reservatório frio forneceria uma quantidade de calor $|Q_q| - |Q_f|$, a qual seria integralmente transformada em trabalho $|W|$.

Ou seja, seria uma máquina de Carnot perfeita. Começamos com uma violação do postulado de Clausius e concluímos que a consequência seria uma violação do postulado de Kelvin. Como antes tínhamos provado o inverso, mostramos que os dois postulados são equivalentes.

Definimos antes o rendimento de uma máquina térmica de Carnot. A segunda lei da Termodinâmica especifica um limite superior para o rendimento de uma máquina, uma vez que nos diz que não há máquinas perfeitas. Se é assim, gostaríamos de saber qual o rendimento máximo que uma máquina real pode ter. Para isso começamos por considerar uma máquina ideal. Essa máquina ideal é formada por um gás ideal, um êmbolo que regula o volume do gás, dois reservatórios a temperaturas diferentes e um isolador. Assumimos que na máquina ideal não existem processos dissipativos, como a fricção ou turbulência, ou como perdas não desejadas de calor. E que todos os processos se efetuam de forma suficientemente lenta, ou seja, todos os processos são quasiestáticos, de forma que o gás, em todos os pontos do ciclo, se encontra em equilíbrio, de tal maneira que podemos fazer uma representação do ciclo num diagrama $p - V$. O resultado é também que, em qualquer altura, é possível inverter o processo, mediante uma variação infinitesimal das condições exteriores. Assim, se, por exemplo, o êmbolo se estiver a mover lentamente para cima, podemos começar a movê-lo lentamente para baixo. Uma máquina cuja operação se pode inverter diz-se *reversível*.

A máquina de Carnot (vide figura 6) é uma máquina reversível pelo que podemos considerar o funcionamento quando o ciclo opera ao contrário: expansão adiabática, seguida de expansão isotérmica, seguida de compressão adiabática, seguida de compressão isotérmica. Nesse caso, temos que o gás vai extrair uma quantidade de calor $|Q_f|$ ao reservatório frio, vai realizar um certo trabalho $W = |Q_f| - |Q_q| < 0$ (ou seja vai ser realizado trabalho sobre o sistema no valor de $|Q_q| - |Q_f|$) e vai dar uma certa quantidade de calor $|Q_q|$ a um reservatório quente. Neste sentido, a máquina de Carnot funciona como uma máquina frigorífica, para a qual podemos definir uma eficiência e . Usando a definição (83) e uma vez que $|W| = |Q_q| - |Q_f|$ fica:

$$e = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|} = \frac{1}{\frac{|Q_q|}{|Q_f|} - 1} = \frac{1}{\frac{T_q}{T_f} - 1} = \frac{T_f}{T_q - T_f} \quad (84)$$

Já vimos que a máquina de Carnot é uma máquina reversível e pode operar como máquina térmica e como máquina frigorífica. Vamos agora provar o

teorema de Carnot segundo o qual *todas as máquinas reversíveis que operem entre dois reservatórios a temperaturas T_q e T_f têm o mesmo rendimento*. Vamos provar isto por absurdo. Consideremos que havia de facto uma máquina X que recebe uma quantidade de calor $|Q'_q|$ de um reservatório quente, liberta uma quantidade $|Q'_f|$ para um reservatório frio e produz um certo trabalho $|W|$ (vide figura 9) e com um rendimento r_x tal que:

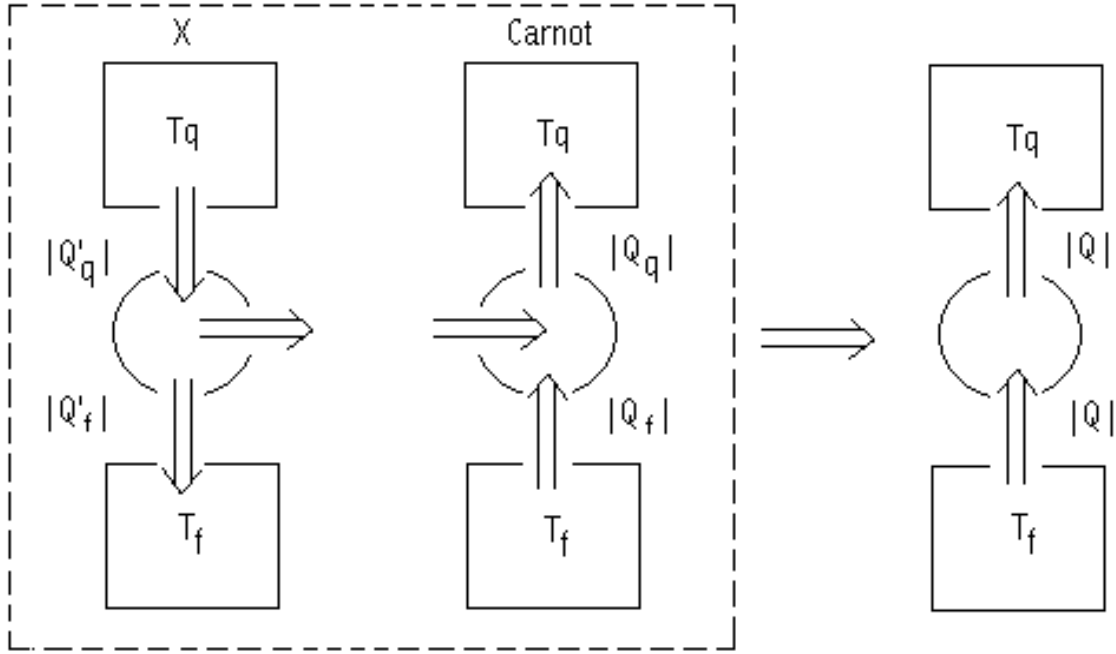


Figure 9: Teorema de Carnot. Onde se lê "Carnot" deve ler-se "Y".

$$r_X > r_Y \quad (85)$$

onde Y representa uma máquina reversível que opera entre as mesmas temperaturas que a máquina X . Se o trabalho fornecido pela máquina X é igual ao que entra na máquina Y , sendo o rendimento de X superior ao rendimento de Y , por definição de rendimento teríamos:

$$\frac{|W|}{|Q'_q|} > \frac{|W|}{|Q_q|} \Rightarrow |Q_q| > |Q'_q| \quad (86)$$

Acoplando a máquina térmica X à máquina frigorífica Y , de tal modo que o trabalho fornecido pela máquina X fosse o trabalho realizado sobre o frigorífico Y , pelo Primeiro Princípio da Termodinâmica teríamos:

$$|Q'_q| - |Q'_f| = |W| = |Q_q| - |Q_f| \quad (87)$$

Para a máquina total, constituída pela máquina X e pelo frigorífico Y ficaria:

$$|Q_q| - |Q'_q| = |Q_f| - |Q'_f| = |Q| > 0 \quad (88)$$

ou seja, a máquina total seria equivalente a um frigorífico perfeito (vide figura 9). Concluímos pois que a existência de uma máquina reversível que tenha um rendimento (ou eficiência) superior à de outra máquina reversível que opera entre os mesmos reservatórios implica uma violação do Segundo Princípio da Termodinâmica. Note-se que a demonstração é feita para $r_X > r_Y$. Mas como a ordem das máquinas é arbitrária, a demonstração fica também feita para $r_Y > r_X$. E portanto, r_X tem que ser igual a r_Y , *q.e.d.*. Ou seja, todas as máquinas reversíveis que operem entre os mesmos reservatórios têm de ter o mesmo rendimento (ou eficiência). *Como a máquina de Carnot é uma máquina térmica reversível, todas as máquinas térmicas reversíveis que operem entre dois reservatórios com as temperaturas T_q e T_f têm o rendimento da máquina de Carnot que opera entre essas mesmas temperaturas (81).* Regressando às máquinas reais, que não são reversíveis, e têm perdas de energia não contabilizadas nas máquinas ideais, concluímos que os seus rendimentos/eficiências devem ser inferiores. Ou seja, o rendimento/eficiência das máquinas térmica e frigorífica de Carnot constituem um limite superior para as máquinas reais que operem entre as mesmas temperaturas.

Aplicação.

Consideremos a chamada *máquina de Stirling* em que o sistema é um gás ideal e o ciclo efetuado por esse gás ideal é: 1) uma expansão isotérmica, seguida por 2) um processo isocórico, seguida por 3) uma compressão isotérmica, seguido por 4) outro processo isocórico (vide figura 10). Podemos calcular o trabalho por ciclo: será positivo ou negativo? O trabalho nos processos isocóricos, 2 e 4, é zero, pelo que restam as contribuições dos processos 1 e 3. Vimos que o trabalho de um gás ideal num processo isotérmico é $W = \int p dV = n R T_q \ln \frac{V_f}{V_i}$ pelo que:

$$W_1 = n R T_q \ln \frac{V_f}{V_i}$$

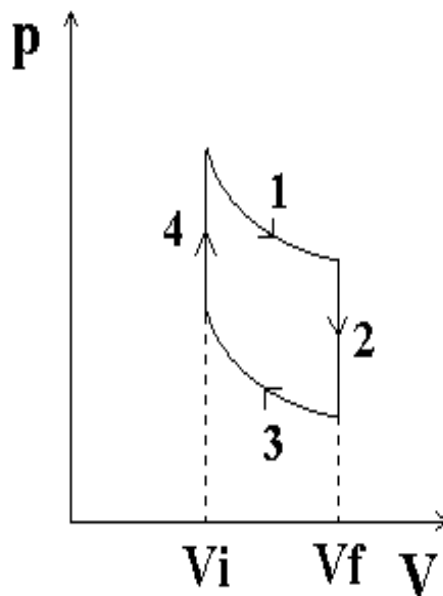


Figure 10: Ciclo da máquina térmica de Stirling.

De forma semelhante, o trabalho no processo 3 é:

$$W_3 = n R T_f \ln \frac{V_i}{V_f} = -n R T_f \ln \frac{V_f}{V_i}$$

O trabalho total é a soma destes dois termos pelo que vai ser:

$$W = nR \ln \frac{V_f}{V_i} (T_q - T_f) > 0$$

Qual o calor total *retido*? Como o processo é cíclico, a variação de energia interna total é nula. Por isso, o calor total retido é igual ao trabalho total realizado.

Qual o rendimento da máquina térmica de Stirling? Já calculámos o trabalho realizado pela máquina. O rendimento é a razão entre o trabalho e o calor *recebido*. Vamos ver em que partes do ciclo é que o sistema *recebe* calor e em que partes do ciclo o sistema *perde* calor. O processo 1 é um

processo isotérmico, pelo que $\Delta U_1 = 0$ e $Q_1 = W_1 > 0$. O processo 2, é um processo isocórico, pelo que $W_2 = 0$. Por outro lado, a temperatura do sistema diminui, pelo que a energia interna diminui e $Q_2 = \Delta U_2 < 0$, pelo que o sistema perde calor. O processo 3 é um processo isotérmico, pelo que $Q_3 = W_3 < 0$. E no processo 4, $Q_4 = \Delta U_4 > 0$. Concluimos que o gás recebe calor durante os processos 1 e 4 e perde calor nos processos 2 e 3. O calor recebido no processo 1 é $n R T_q \ln \frac{V_f}{V_i}$, e o calor recebido no processo 4 é igual à variação da energia interna: $n c_v (T_q - T_f)$. O rendimento da máquina de Stirling é pois:

$$r = \frac{|W|}{|Q_q|} = \frac{n R (T_q - T_f) \ln \frac{V_f}{V_i}}{n R T_q \ln \frac{V_f}{V_i} + n c_v (T_q - T_f)} = \frac{r_C}{1 + \frac{c_v}{R \ln \frac{V_f}{V_i}} r_C}$$

onde r_C representa o rendimento da correspondente máquina térmica de Carnot. Notemos que a máquina de Stirling é também uma máquina reversível, mas o seu rendimento *não* é igual ao da máquina de Carnot. Temos aqui um exemplo de uma violação do teorema de Carnot? Não, porque a máquina de Stirling não opera apenas entre duas temperaturas, já que nos processos 2 e 4, a temperatura do sistema varia. Essa variação de temperatura corresponde ao acoplamento do sistema a uma série infinita de reservatórios com temperaturas compreendidas entre T_f e T_q . Assim, o teorema de Carnot não se aplica à máquina de Stirling. A máquina de Carnot também inclui variações de temperatura mas elas ocorrem em processos adiabáticos nos quais não há trocas de calor.

19.1 A Entropia.

Cada uma das leis da Termodinâmica tem uma variável associada. A lei zero da Termodinâmica permite definir a temperatura, que é igual para todos os sistemas em equilíbrio térmico entre si, a primeira lei da Termodinâmica permite definir a energia interna, U , e as condições em que esta se conserva, e a segunda lei da Termodinâmica permite definir uma quantidade chamada *entropia* e as condições em que esta se conserva. Vamos então ver como se define a entropia, usando uma demonstração do livro “Thermodynamics” de Enrico Fermi [1].

Comecemos por considerar um sistema, A , que realiza uma transformação cíclica durante a qual ele cede ou recebe calor de um conjunto de reservatórios com as temperaturas T_1, T_2, \dots, T_n . Sejam Q_1, Q_2, \dots, Q_n , as quantidades de calor permutadas entre o sistema e os reservatórios (vide figura 11). Quer-

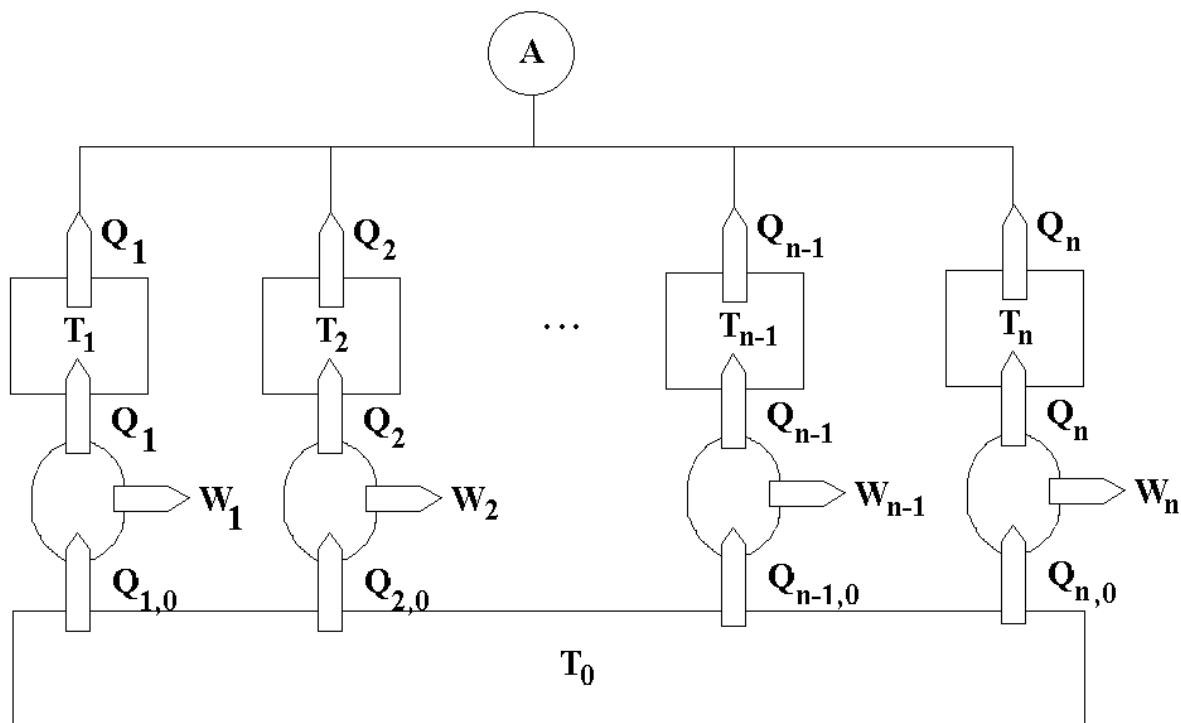


Figure 11: Demonstração da desigualdade $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ (89).

emos provar que:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (89)$$

Para isso, além dos reservatórios acima especificados, consideraremos também um outro reservatório, à temperatura T_0 e n máquinas de Carnot que operam entre T_0 e T_i , fornecendo uma quantidade de trabalho W_i . Como as grandezas Q_i , $Q_{i,0}$ e W_i não estão tomadas em módulo, as máquinas de Carnot consideradas serão máquinas térmicas se aqueles valores forem todos positivos no sentido indicado na figura 11, e serão máquinas frigoríficas no caso contrário.

Em qualquer caso, para que os postulados de Kelvin e Clausius não sejam violados, aquelas grandezas, para cada máquina, ou são as três positivas, ou são as três negativas. Usando (80), como para todas as máquinas Q_i e $Q_{i,0}$ têm o mesmo sinal, a quantidade de calor $Q_{i,0}$ absorvida pelo sistema i do reservatório T_0 é:

$$Q_{i,0} = \frac{T_0}{T_i} Q_i \quad (90)$$

onde Q_i é o calor fornecido pelo sistema i ao reservatório i .

Podemos sempre ajustar as máquinas de tal modo que a quantidade de calor fornecida pelo ciclo i ao reservatório i é igual à quantidade Q_i fornecida pelo reservatório i ao sistema A , tal como mostra a figura 11. Considerando o ciclo composto pelo ciclo em que A troca os calores Q_i com os reservatórios e pelos ciclos das máquinas térmicas/frigoríficas, os reservatórios i dão e recebem a mesma quantidade de calor. Assim, nesse ciclo composto, a máquina equivalente recebe uma quantidade de calor Q_0 do reservatório T_0 :

$$Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad (91)$$

e realiza um trabalho total W :

$$W = \sum_{i=1}^n W_i \quad (92)$$

que pelo primeiro princípio da Termodinâmica é igual ao calor Q_0 recebido. Mas para que esta máquina não viole o postulado de Kelvin, o trabalho tem de ser negativo, $W \leq 0$ (senão, o sistema tinha recebido uma quantidade de calor de um sistema com todos os pontos à mesma temperatura, tendo essa quantidade de calor sido integralmente transformada em trabalho). Ou seja, concluímos que (89) é válida.

Como as máquinas de Carnot são reversíveis, podíamos ter considerado os ciclos inversos, nos quais as quantidades de calor trocadas seriam inversas, e das quais concluiríamos:

$$-\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (93)$$

Assim, se o ciclo é reversível, tanto (89) como (93) são válidos e para os dois

serem compatíveis, concluímos que, nos ciclos reversíveis, temos:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (94)$$

Quando consideramos um grande número de reservatórios de temperatura, o somatório em (89) é substituído por um integral e escrevemos:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (95)$$

onde o integral é tomado ao longo de um ciclo completo.

Para um ciclo reversível temos pois que o sinal = em (95) é válido. Sejam A e B dois estados de equilíbrio do sistema e consideremos dois processos reversíveis diferentes, 1 e 2, que levam de A a B . Temos que, ao longo do caminho ABA , a igualdade (95) é válida, com o sinal igual. Mas:

$$\oint_{ABA} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} = \int_1 \frac{\delta Q}{T} - \int_2 \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_1 \frac{\delta Q}{T} = \int_2 \frac{\delta Q}{T} \quad (96)$$

Concluímos que a quantidade $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ é igual para todos os processos reversíveis que levam o sistema do estado A ao estado B , ou seja, $\frac{\delta Q}{T}$ é um diferencial exato, correspondente à variação de uma função de estado, dS . Chamamos a esta função de estado, S , a *entropia*. Da igualdade (96) vemos que a variação de entropia ao longo de um processo reversível que leva do estado A ao estado B é:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (97)$$

Como é a variação da entropia num processo irreversível? Consideremos um processo cíclico formado por um processo irreversível de A a B , $(AB)_i$ e por um processo reversível que leva de B a A , $(BA)_r$. Para o processo completo temos, de forma geral:

$$0 \geq \oint_{(AB)_i(BA)_r} \frac{\delta Q}{T} = \int_{A,i}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B,r}^A \frac{\delta Q}{T} = \int_{A,i}^B \frac{\delta Q}{T} + S(A) - S(B) \quad (98)$$

ou, passando $S(A) - S(B)$ para o outro lado da equação,

$$S(B) - S(A) \geq \int_{A,i}^B \frac{\delta Q}{T} \quad (99)$$

Concluimos que num processo irreversível a variação da entropia é *maior* que o integral do lado direito da desigualdade anterior.

Para um sistema isolado, em que não há trocas de calor com o exterior, temos:

$$S(B) \geq S(A) \quad \text{Segunda Lei da Termodinâmica} \quad (100)$$

o que constitui uma **terceira formulação da Segunda Lei da Termodinâmica**: *Num sistema isolado, a entropia não pode diminuir*. Quando o processo de um sistema isolado é reversível a entropia mantém-se constante e quando o processo é irreversível, a entropia aumenta.

Dissémos antes que a Segunda Lei da Termodinâmica é usada para decidir qual a direção em que os processos evoluem. Assim, num sistema isolado, nós podemos calcular as variações de entropia para um dado processo. Se esta variação de entropia for negativa numa certa direção, podemos concluir que o processo não se pode realizar nessa direção e só pode ocorrer na direção inversa. É esta variação da entropia que nos permite concluir que é impossível que o calor de uma rocha fundida pelo impacto de um meteoro saia da rocha para se transformar em energia cinética do meteoro, de modo a devolver o meteoro ao espaço.

Considerando uma representação de processos em termos da variação da energia interna e da entropia, se o sistema for isolado, os únicos processos que podem ocorrer são aqueles em que a energia interna se mantém constante e a entropia ou fica igual ou cresce (vide figura 12). O Universo constitui um sistema isolado pelo que a entropia do Universo nunca pode diminuir.

Notemos que as leis da Termodinâmica nos dizem se os processos podem ocorrer mas não nos dizem nada sobre quando ou como é que os processos ocorrem. Alguns processos, como a expansão livre têm lugar imediatamente, outros, como a emissão radioactiva, podem levar biliões de anos a ter lugar.

Aplicações.

Variação de entropia num ciclo de Carnot.

Num ciclo de Carnot (vide figura 6), os processos que envolvem trocas de calor são os isotérmicos. Vimos que o calor transferido para o sistema na

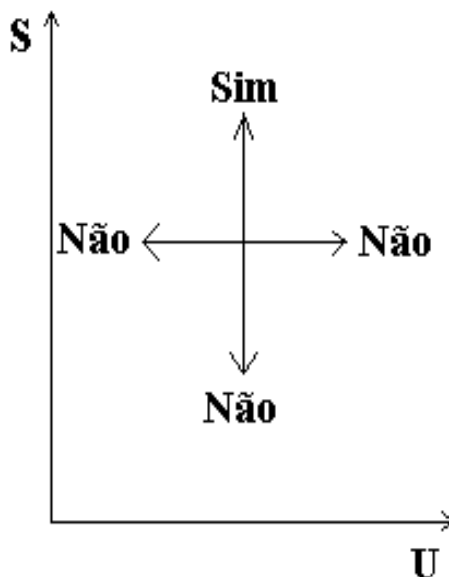


Figure 12: Representação dos processos possíveis para um sistema isolado, de acordo com a primeira e a segunda lei da Termodinâmica.

expansão isotérmica é:

$$Q_q = n R T_q \ln \frac{V_b}{V_a} \Rightarrow \Delta S_1 = \frac{Q_q}{T_q} = n R \ln \frac{V_b}{V_a} \quad (101)$$

Por outro lado, no processo 3, temos uma compressão isotérmica e o sistema perde uma quantidade de calor Q_f para o reservatório frio:

$$Q_f = n R T_f \ln \frac{V_d}{V_c} \Rightarrow \Delta S_2 = n R \ln \frac{V_d}{V_c} \quad (102)$$

Vimos também que $V_b/V_a = V_c/V_d$ pelo que:

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2 \quad (103)$$

Ou seja, a variação total da entropia é nula. Isto tinha de ser porque a entropia é uma função de estado, e para um processo cíclico, tem de ser igual no princípio e no fim.

Consideremos uma outra aplicação: um processo isotérmico em que um reservatório a uma temperatura T_1 , recebe uma quantidade de calor, Q , de outro reservatório a uma temperatura $T_2 > T_1$. A entropia do primeiro reservatório vai aumentar da quantidade:

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1} \quad (104)$$

Por outro lado, a entropia do segundo reservatório vai *diminuir* da quantidade (notar que isto é permitido pela segunda lei da Termodinâmica):

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2} \quad (105)$$

A variação da entropia do sistema total constituído pelos dois reservatórios é:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \quad (106)$$

positivo porque $T_2 > T_1$. Como a variação de entropia é positiva, trata-se de um processo irreversível, pelo que não é possível invertê-lo de forma a que o reservatório que está a uma temperatura inferior devolva ao reservatório que tem uma temperatura superior a quantidade de calor que dele recebeu.

19.2 Significado Físico da Entropia.

Como a entropia de um sistema isolado não pode diminuir, todos os processos em que a entropia aumente, não se podem inverter. Como a maior parte dos processos reais são deste tipo, a evolução temporal dos sistemas dá-se apenas numa direção. Em muitos filmes e obras de ficção científica explora-se a possibilidade de voltar atrás no tempo, mas desde que uma pessoa fique no mesmo universo, isso não é possível. (De acordo com certas interpretações da Mecânica Quântica podem existir vários Universos paralelos e há a possibilidade de se poder saltar de uns para os outros).

A definição de entropia como $dS = \delta Q/T$ é devida a Clausius e foi formulada em 1865, quando a noção de que a matéria é formada por átomos estava longe de ser universalmente aceite. Esta igualdade permite definir a variação da entropia, não o seu valor absoluto. Tendo a sua origem na Termodinâmica, o conceito de entropia passou a ter uma maior importância

com o desenvolvimento da Física Estatística. Em Física Estatística as propriedades de um sistema são descritas em função do comportamento dos seus átomos e moléculas. Deste ponto de vista microscópico, a entropia está associada ao conceito de desordem. Uma noção intuitiva pode obter-se pela teoria cinética dos gases. Quando um gás absorve uma certa quantidade de calor, e aumenta a sua temperatura como consequência (já vimos que se trata de um processo irreversível, em que a entropia aumenta), a velocidade média quadrática das moléculas do gás aumenta. Por isso, as moléculas do gás vão estar em estado de maior agitação quando o gás absorve calor. Em Física Estatística mostra-se esta associação da entropia à desordem através da fórmula de Boltzmann:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (107)$$

onde Ω é o número de maneiras em que os átomos de um sistema se podem organizar sem alterar as propriedades macroscópicas desse sistema. Quanto maior a desordem, maior o número destas possibilidades e tanto maior a entropia. Ludwig Boltzmann (1844-1906) foi um grande Físico alemão que introduziu o conceito de probabilidade na Segunda Lei da Termodinâmica. Ele está enterrado no cemitério central de Viena, onde se encontram também Beethoven, Schubert, Brahms e Strauss. A campa de Boltzmann distingue-se da destes músicos porque na sua lápide pode ver-se apenas a equação (107).

Devemos notar que a segunda lei da Termodinâmica é completada pela terceira lei (Lei de Nernst) que nos diz que quando a temperatura é zero (kelvin), a entropia de um sistema é constante (a qual, por sua vez, é completada pela lei de Planck, que nos diz que o valor dessa constante é zero).

Aplicação: o motor de combustão a gasolina.

Os princípios da Termodinâmica fazem a contabilidade das trocas energéticas mas não dizem nada sobre como construir as máquinas. Vamos agora ver uma máquina térmica real: O motor de combustão a gasolina (vide figura 13). O correspondente ciclo, o ciclo de Otto, num diagrama $p-V$ pode ver-se na mesma figura.

Num primeiro tempo abre-se uma válvula que deixa entrar ar e gasolina, à pressão atmosférica, para dentro da câmara de combustão. O volume aumenta, a pressão constante (processo isobárico de O a A na figura 13). Num

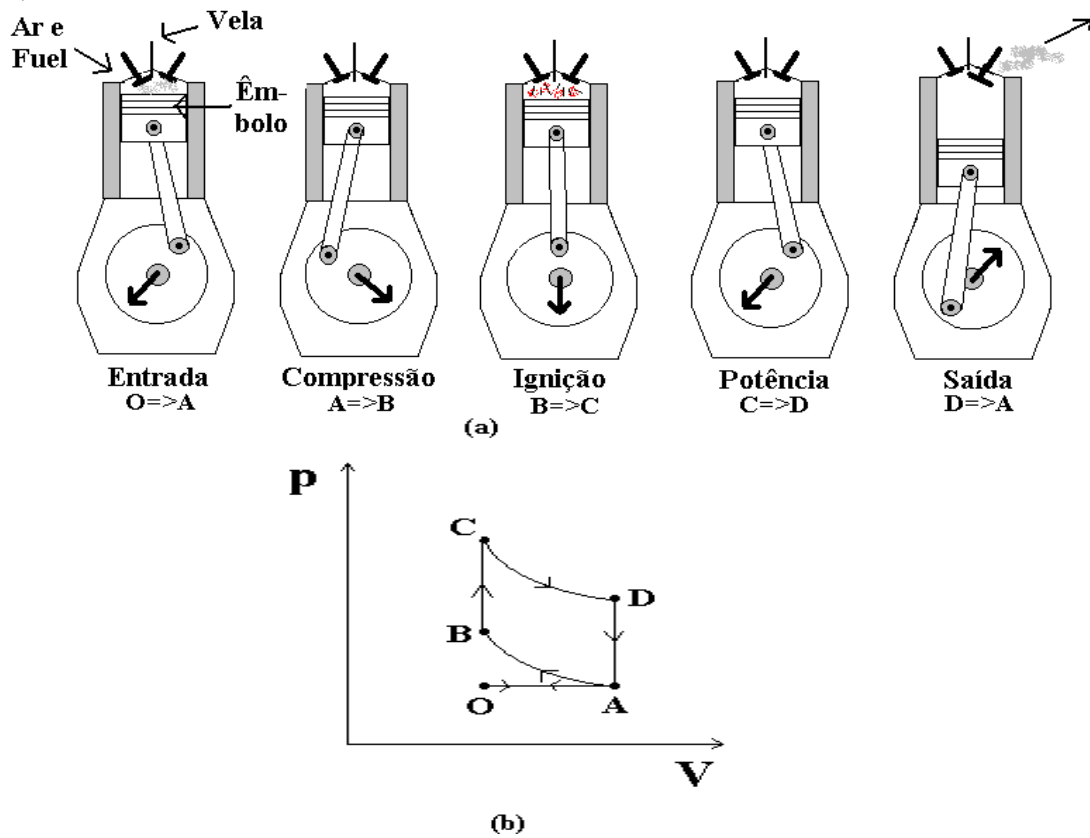


Figure 13: Representação do motor de combustão (a) e correspondente ciclo de Otto (b).

segundo tempo, a mistura gasosa é comprimida rapidamente, ou seja, sofre um processo adiabático (processo adiabático de A para B). Depois dá-se a ignição, há uma faísca, a temperatura da mistura (e a pressão) aumentam mas o volume mantém-se aproximadamente constante: (processo isocórico de B para C). Depois há uma expansão rápida do gás (processo adiabático, de C para D). A seguir dá-se a abertura do exaustor, com a diminuição da pressão até à pressão atmosférica e saída de calor (processo isocórico de D para A). Finalmente, há uma compressão do ar com o exaustor ainda aberto, ou seja, à pressão atmosférica (processo isobárico da A para O) e o motor regressa ao seu estado inicial.

Temos que no motor a gasolina, o sistema, que nós consideramos muitas

vezes como um gás ideal, é a mistura da gasolina com o ar. A máquina térmica aqui é constituída pelo sistema, ou seja, pelo gás, e pelo êmbolo e pela vela que produz a ignição, que fazem o sistema (a mistura) sofrer o ciclo aqui representado, assim como pelos mecanismos que fazem mover as rodas. O objetivo desta máquina é usar o trabalho realizado pela mistura ao longo deste ciclo para mover o êmbolo e fazer rodar as rodas dos automóveis, etc. A figura 13 (a) mostra as diferentes fases de funcionamento do motor de combustão. Vamos agora ver as trocas energéticas associadas a cada uma delas e o rendimento máximo do motor.

Os trajetos de O para A e de A para O são percorridos nos dois sentidos pelo que as trocas de energia (sob a forma de calor e trabalho) se anulam para essa parte do ciclo. Resta portanto a outra parte do ciclo. Vamos calcular o rendimento desta máquina. De forma geral, o rendimento é $r = |W|/|Q_q| = (|Q_q| - |Q_f|)/|Q_q|$. Para o motor de combustão representado no ciclo da figura 13, Q_q é a quantidade de absorvida pelo gás no processo de B para C , quando a faísca produz a ignição do gás, já que os processos AB e CD são adiabáticos. Trata-se de um processo isocórico, pelo que o trabalho é nulo e o princípio de conservação da energia reduz-se a $\Delta U = Q_q$. Tratando a mistura de gasolina como um gás ideal temos:

$$|Q_q| = n c_v |\Delta T| = n c_v |T_C - T_B| \quad (108)$$

Por outro lado, consideremos que a quantidade de calor, Q_f , que a mistura dá ao reservatório frio, é a quantidade de calor perdida no processo de D para A , quando se abre o exaustor e a mistura sai para a atmosfera. Temos assim que Q_f é:

$$|Q_f| = n c_v |\Delta T| = n c_v |T_A - T_D| \quad (109)$$

O rendimento do motor de gasolina é então :

$$r = \frac{(T_C - T_B) - (T_D - T_A)}{T_C - T_B} = \frac{T_B \left(\frac{T_C}{T_B} - 1 \right) - T_A \left(\frac{T_D}{T_A} - 1 \right)}{T_B \left(\frac{T_C}{T_B} - 1 \right)} \quad (110)$$

Como os processos de C para D e de A para B são adiabáticos temos:

$$V_C^{\gamma-1} T_C = V_D^{\gamma-1} T_D \quad (111)$$

e

$$V_C^{\gamma-1} T_B = V_D^{\gamma-1} T_A \quad (112)$$

donde se deduz que:

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \quad (113)$$

$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_A} \quad (114)$$

Substituindo em (110) fica:

$$r = \frac{T_B \left(\frac{T_C}{T_B} - 1\right) - T_A \left(\frac{T_C}{T_B} - 1\right)}{T_B \left(\frac{T_C}{T_B} - 1\right)} = \frac{T_B - T_A}{T_B} = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 1 - \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \quad (115)$$

que nos diz que o rendimento é tanto maior quanto maior for a compressão que a mistura de ar e gasolina sofrem. Para um factor de compressão típico, de 4-8, e uma constante adiabática $\gamma = 1.4$, o rendimento varia entre 42% e 56 %. Na realidade, o rendimento é muito mais baixo que isto, entre 15 a 20 % porque há muitas perdas, por fricção, dissipação de calor pelas paredes da câmara de combustão e combustão incompleta da mistura que não estão contabilizadas no ciclo considerado.

Agradecimentos. Agradece-se ao Professor Doutor José Luis Argáin as discussões sobre muitos dos temas nesta sebenta, assim como a produção de todas as figuras que aqui constam.

References

- [1] E. Fermi. Thermodynamics, Dover Publications, Inc, N.Y., 1936.