

Parte II
Termodinâmica

Capítulo 3

Temperatura

Conteúdo

3.1	Breve Interlúdio	40
3.2	Equilíbrio térmico	41
3.3	Termômetros	41
3.3.1	Termômetro de mercúrio	42
3.3.2	Termômetro de gás a volume constante	42
3.4	Dilatação térmica	42

3.1 Breve Interlúdio



A termodinâmica introduz na física os conceitos de *temperatura* e *calor*, que não aparecem na mecânica.

A mecânica pode descrever a evolução dinâmica tanto de sistemas microscópicos como macroscópicos, enquanto que a descrição termodinâmica sempre se aplica a sistemas macroscópicos. Os *sistemas termodinâmicos* são sistemas físicos com um número suficientemente grande de partículas, de forma que a descrição de seu estado macroscópico envolva um número muito pequeno de parâmetros, chamados de *parâmetros de estado*. Um gás é um exemplo de um sistema termodinâmico cujo estado pode ser descrito por três parâmetros: volume, pressão e temperatura.

Os parâmetros de estado de um sistema termodinâmico fornecem apenas informações médias de seus estados dinâmicos, como sistemas microscópicos compostos de um número muito grande de partículas. Há um número muito grande de estados dinâmicos diferentes atravessados pelo sistema em sua evolução, que correspondem a essa descrição média ou estatística.

As leis empíricas da termodinâmica, que discutiremos a seguir, têm sua validade respaldada no fato de que se aplicam a sistemas formados por um número muito grande de elementos. Como veremos, há explicações microscópicas para essas leis macroscópicas, que

passaram inicialmente pela teoria cinética dos gases e que culminaram com a mecânica estatística, além da necessidade de introdução da mecânica quântica.

Partiremos aqui das leis empíricas, fenomenológicas, sem nos preocuparmos inicialmente com as explicações microscópicas. Essas leis, em pequeno número, como veremos, levaram a um grande número de conseqüências importantes e de grande generalidade.

A seguir, trataremos de buscar a explicação microscópica para esse pequeno conjunto de leis. Discutiremos a teoria cinética dos gases e, finalmente, faremos uma breve introdução à mecânica estatística.

3.2 Equilíbrio térmico

Em geral, um sistema termodinâmico consiste de um número grande de partículas contidas em um recipiente cujas paredes podem ser fixas ou móveis, diatérmicas ou adiabáticas.

As paredes do recipiente definem a interação entre sistema e meio externo. Quando dois sistemas estão separados por *paredes diatérmicas*, transparentes ao calor, dizemos que estão em *contato térmico*. O *isolamento térmico* do ambiente externo pode ser obtido idealmente por *paredes adiabáticas*, como de madeira espessa, por exemplo. O sistema contido num recipiente com paredes adiabática é chamado de *sistema isolado*.

É um fato experimental que um sistema isolado sempre tende a um estado em que os valores de seus parâmetros de estado termodinâmico não variam mais com o tempo. Esse estado é chamado de estado de *equilíbrio térmico*.

O fato que as variáveis macroscópicas de um sistema em equilíbrio térmico permanecem constantes não significa que o sistema seja estático do ponto de vista microscópico, como veremos mais adiante.

Temperatura é definida para sistemas em equilíbrio térmico: trata-se de um parâmetro que permite caracterizar o equilíbrio. Ela independe da história pregressa do sistema e é apenas definida pelo estado instantâneo do sistema. Dois sistemas estão em equilíbrio térmico entre si se estão à mesma temperatura.

Lei zero da termodinâmica: dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si.

É graças à lei zero que podemos medir temperaturas com um termômetro. Para saber que dois sistemas têm a mesma temperatura, não precisamos colocá-los em contato térmico, basta colocá-los em contato térmico com um terceiro sistema (o termômetro).

3.3 Termômetros

Considere um sistema padrão (termômetro) constituído por um fluido (líquido ou gás) homogêneo, contido num recipiente de volume V , em equilíbrio térmico.

É um fato experimental que seu estado termodinâmico fica inteiramente estabelecido por sua pressão e volume (P, V) . Se variarmos uma dessas grandezas, a outra também muda para um outro valor quando o sistema atinge novamente o equilíbrio térmico. Cada par (P, V) corresponde a uma dada situação de equilíbrio térmico (temperatura).

Verifica-se experimentalmente que há uma série de estados diferentes (P_1, V_1) , (P_2, V_2) , (P_3, V_3) , ... do sistema em equilíbrio térmico com o estado inicial (P_0, V_0) , que geralmente podem ser representados por uma curva contínua, chamada *isoterma*.

Podemos distinguir diferentes isotermas do sistema em questão por números escolhidos de maneira arbitrária, um para cada isoterma. Chamamos cada um desses números de *temperatura empírica*, T , do conjunto de estados (P, V) do sistema sobre a isoterma.

A família de isotermas do sistema pode ser descrita pela *equação de estado*

$$f(P, V) = T .$$

Uma vez estabelecida a escala de temperatura empírica para um sistema dado, a lei zero da termodinâmica não deixa mais nenhuma arbitrariedade na definição de temperatura para outros sistemas! Desta forma, sistemas em equilíbrio térmico e sistemas à mesma temperatura são equivalentes.

3.3.1 Termômetro de mercúrio

★ **Demo** : termômetro de gás a volume constante

3.3.2 Termômetro de gás a volume constante

3.4 Dilatação térmica

★ **Demo** : quebra prego e bola de metal com aro

A variação do tamanho dos corpos produzida pela mudança de temperatura, como as observadas nas demonstrações, são exemplos do fenômeno de dilatação térmica.

Microscopicamente, a dilatação térmica corresponde a um aumento do espaçamento interatômico médio, que depende naturalmente das características do material.

Num corpo sólido, se dois pontos estão inicialmente à distância ℓ_0 , a variação $\Delta\ell$ dessa distância é proporcional a ℓ_0 . Para variações de temperatura suficientemente pequenas, $\Delta\ell$ é também proporcional à variação de temperatura ΔT . Logo

$$\Delta\ell = \alpha\ell_0\Delta T ,$$

onde a constante de proporcionalidade α é chamada de coeficiente de dilatação linear, que representa a variação percentual do comprimento por unidade de variação de temperatura.

Embora α varie, em geral, com a temperatura, na prática esta variação pode ser desprezada enquanto não nos aproximarmos do ponto de fusão do sólido. Portanto, o comprimento ℓ_T à temperatura T é

$$\ell_T = \ell_0[1 + \alpha(T - T_0)] .$$

Para sólidos anisotrópicos, como cristais, o coeficiente de dilatação linear tem valores diferentes em direções diferentes. Para sólidos isotrópicos, α não depende da direção.

Para uma lâmina delgada de um sólido isotrópico, de lados ℓ_1 e ℓ_2 , a variação percentual da área A devida a variação de temperatura é

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta(\ell_1 \ell_2)}{\ell_1 \ell_2} \approx \frac{\ell_1 \Delta \ell_2 + \ell_2 \Delta \ell_1}{\ell_1 \ell_2} = \frac{\Delta \ell_1}{\ell_1} + \frac{\Delta \ell_2}{\ell_2} = \alpha \Delta T + \alpha \Delta T = 2\alpha \Delta T ,$$

onde vemos que o coeficiente de dilatação superficial é 2α , o que se aplica também à variação da área de um orifício numa placa de material isotrópico.

Analogamente, a variação de volume V de um paralelepípedo de arestas ℓ_1 , ℓ_2 e ℓ_3 é

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(\ell_1 \ell_2 \ell_3)}{\ell_1 \ell_2 \ell_3} \approx \frac{\Delta \ell_1}{\ell_1} + \frac{\Delta \ell_2}{\ell_2} + \frac{\Delta \ell_3}{\ell_3} = 3\alpha \Delta T .$$

O coeficiente de dilatação volumétrica é 3α , o que se aplica também ao volume de uma cavidade num corpo, cujo coeficiente de dilatação linear é α .

Para um líquido, que toma a forma do recipiente que o contém, só interessa o coeficiente de dilatação volumétrica β

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta T .$$

Capítulo 4

Calor

Conteúdo

4.1	Natureza do calor	44
4.2	Quantidade de calor	45
4.2.1	Capacidade térmica	45
4.3	Condução de calor	46
4.4	Equivalente mecânico da caloria	47
4.5	Primeira lei da termodinâmica	47
4.5.1	Realização de Trabalho adiabático	47
4.5.2	Transferência de Calor	49
4.6	Processos reversíveis	50
4.6.1	Representação Gráfica	51
4.6.2	Calor num processo reversível	52
4.7	Exemplos de processos termodinâmicos	53

4.1 Natureza do calor



Observamos que uma xícara de café quente esfria, ou que uma garrafa de cerveja gelada esquenta, se deixada sobre uma mesa por alguns minutos à temperatura ambiente. O calor flui do corpo mais quente para o mais frio. Mas qual a natureza do calor?

Havia duas visões sobre a natureza do calor no final do sec. XVIII: (1) calor como uma substância denominada *calórico*, um fluido indestrutível que escoava de um corpo mais quente para um mais frio. Calor poderia ser transferido de um corpo a outro, mas a quantidade total de calórico permaneceria constante (lei de conservação do calórico); (2) calor como movimento, resultado de pequenas vibrações das partículas dos corpos.

A teoria mecânica do calor saiu vencedora quando as duas visões foram confrontadas com a experiência. A máquina a vapor de James Watt, por exemplo, mostrou na prática

que calor leva à capacidade de produzir trabalho. A experiência também mostrava que trabalho podia ser convertido em calor, por exemplo, por atrito. Essas e outras observações levaram à concepção de que calor é simplesmente uma forma de energia.

O princípio de conservação da energia, hoje aplicável a todos os fenômenos físicos conhecidos, foi enunciado em meados do sec. XIX, no contexto da termodinâmica. Veja Ref.[1] para uma visão histórica mais completa do início da termodinâmica.

4.2 Quantidade de calor

Calor é uma forma de energia e pode então ser medido em Joules, mas historicamente foi-lhe atribuída outra unidade, a caloria.

Definição de caloria: 1 caloria \equiv quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de 1 g de água de 14,5 °C a 15,5 °C.

Observa-se que a quantidade de calor que precisa ser fornecida para elevar a temperatura de uma substância é proporcional à massa da substância. A caloria empregada na nutrição é igual a 1 kcal.

Definição de calor específico (c): quantidade de calor necessária para elevar de 1 °C a temperatura de 1 g de uma substância.

Em geral, o calor específico depende da temperatura. Para que o calor específico seja bem definido, é necessário especificar em que condições a variação de temperatura ocorre: se a volume constante (c_v) ou a pressão constante (c_p). Para líquidos e sólidos $c_p \approx c_v$, o que já não ocorre para gases.

4.2.1 Capacidade térmica

A quantidade de calor ΔQ necessária para elevar de ΔT a temperatura de uma substância pura, de calor específico c e massa m (em gramas), é

$$\Delta Q = mc\Delta T = C\Delta T ,$$

onde C é a capacidade térmica do sistema. Caso a variação de temperatura seja grande, de forma que tenhamos que levar em conta explicitamente a dependência de c com T , então

$$\Delta Q = m \int_{T_i}^{T_f} c(T)dT = m\bar{c}(T_f - T_i) ,$$

onde \bar{c} é o valor médio de c no intervalo.

Evidentemente, a capacidade térmica de um sistema composto de m_1 gramas de substância com calor específico c_1 , m_2 gramas de substância com calor específico c_2 , ... é

$$C = m_1c_1 + m_2c_2 + \dots$$

★ **Demo** : calorímetro de misturas

Capacidade térmica molar: é a capacidade térmica de 1 mol de substância. Para sólidos, observamos que a capacidade térmica molar tende a 6 cal/mol °C (lei de Dulong e Petit).

Reservatório térmico:

Um sistema de capacidade térmica C sofre uma variação de temperatura

$$\Delta T = \Delta Q / C ,$$

pela transferência de calor ΔQ . Como $C \propto m$, $m \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta T \rightarrow 0$. Um sistema que permita transferir calor sem que a sua temperatura se altere é denominado de *reservatório térmico*. Exemplos de reservatórios térmicos: atmosfera, oceano ou, para fins práticos, qualquer recipiente de tamanho adequado contendo um fluido em equilíbrio térmico.

4.3 Condução de calor

★ **Demo** : barras de metal com percevejos e cera

Há três processos de transferência de calor entre um ponto e outro de um meio: convecção, radiação e condução.

convecção: calor transferido pelo movimento do próprio fluido, produzindo correntes de convecção. Ex: ventos, correntes marinhas etc.

radiação: calor transferido por radiação eletromagnética, que pode se propagar no vácuo. A radiação térmica é emitida por um corpo aquecido e, ao ser absorvida por outro corpo, pode aquecê-lo, convertendo-se em calor. O sol aquece a Terra através da radiação solar.

condução: calor transferido por condução só pode ocorrer através de um meio material, mas sem que haja grandes deslocamentos de partículas do meio. Ocorre tanto em fluidos como em sólidos, sob efeito de diferenças de temperatura.

Observa-se que calor sempre flui de um ponto a temperatura mais alta para um a temperatura mais baixa. A quantidade de calor ΔQ transportada durante um intervalo de tempo Δt é proporcional à Δt , proporcional à diferença de temperatura ΔT , inversamente proporcional à espessura Δx do meio e proporcional à área A através da qual o calor está fluindo.

Logo, a condução de calor através de uma espessura infinitésima dx de um meio, durante um tempo dt , pode ser escrita como

$$\frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dx} ,$$

onde $k > 0$ é uma constante característica do meio condutor, denominada condutividade térmica. Quanto maior o k do meio melhor condutor térmico ele é. O sinal negativo indica que o calor flui de um ponto mais quente para um mais frio. Assim, se o ‘gradiente’ de temperatura é negativo, a corrente térmica é positiva.

Podemos comparar a relação acima, para a corrente térmica, com a relação de Ohm para a condução de eletricidade, a corrente elétrica. Veremos que há uma analogia direta.

Metais são bons condutores térmicos, enquanto vidro e madeira não o são. Líquidos, como a água, são geralmente maus condutores, embora possam transmitir calor por convecção. Os melhores isolantes térmicos são os gases, como o ar.

4.4 Equivalente mecânico da caloria

★ **Demo** : experiência de Joule

A identificação do calor como forma de energia no induz a questionar: qual o equivalente mecânico da caloria? Joule realizou experiências durante 30 anos para determinar exatamente isso. A experiência mais conhecida de Joule consistia de um calorímetro com água no qual era inserido um conjunto de paletas presas a um eixo colocado em rotação pela queda de um par de pesos. O atrito das paletas aquece a água e através da variação de temperatura, que pode ser determinada por um termômetro, calcula-se o correspondente em calorias. O trabalho mecânico equivalente, realizado pelos pesos, é medido pela altura de queda dos mesmos.

Joule repetiu a experiência várias vezes, introduzindo variantes: substituindo o fluido a ser aquecido, modificando o material das paletas, alterando mesmo o processo de aquecimento. Os valores por ele obtidos nos diversos experimentos concordavam entre si dentro de 5% e seu melhor valor difere do atual por menos de 1%. O valor atual é:

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

4.5 Primeira lei da termodinâmica

A primeira lei da termodinâmica é uma generalização da lei de conservação de energia incluindo o calor como forma de energia. Vamos considerar separadamente realização de trabalho adiabático e transferência de calor na passagem entre um estado inicial i e final f de um sistema termodinâmico.

4.5.1 Realização de Trabalho adiabático

A temperatura da água do calorímetro do experimento de Joule pode ser elevada de T_i a T_f em condições de isolamento térmico, pela realização de trabalho mecânico, de muitas formas diferentes. Chamamos de *trabalho adiabático* o trabalho realizado por um sistema termicamente isolado.

Imaginemos agora que possamos substituir a água do calorímetro por um gás. Há um outro método de realizar trabalho adiabático sobre o sistema nesse caso: através de uma compressão adiabática que aquece o gás.

★ **Demo** : seringa de fogo

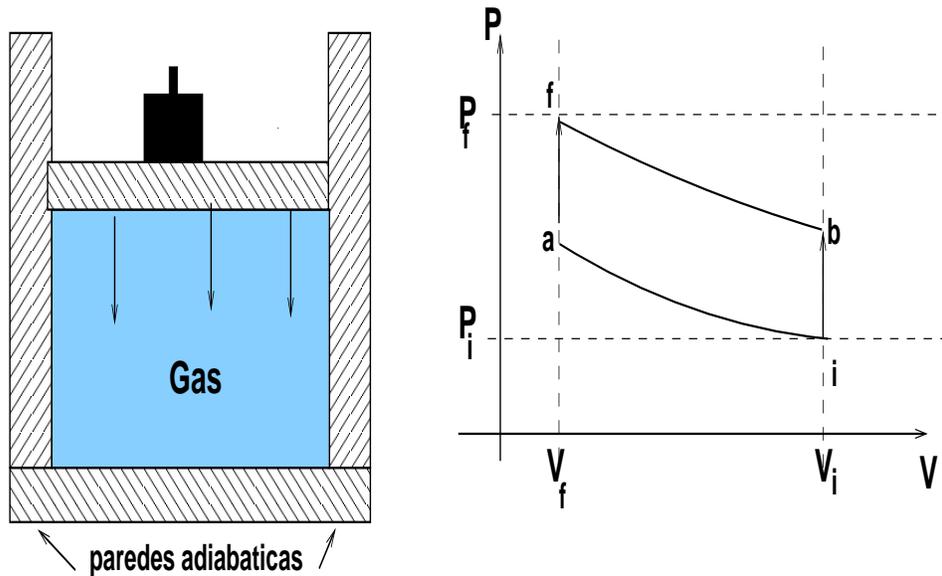


Figura 4.1: Gás contido em recipiente termicamente isolado.

Como já vimos o estado de um fluido homogêneo em equilíbrio térmico pode ser determinado por um par de variáveis: (P, V) , (V, T) ou (P, T) . Nas experiências de Joule, V era mantido constante, de modo que o estado termodinâmico do fluido ficava determinado por T . Passar de T_i para T_f , nessas condições, equivale a passar de um estado inicial de equilíbrio termodinâmico (V, T_i) para um estado final (V, T_f) através da realização de trabalho adiabático.

Joule mostrou que: o trabalho adiabático necessário para passar de um estado inicial i para um estado final f era sempre o mesmo.

O sistema de um gás contido em recipiente termicamente isolado, com paredes móveis (pistão) pode ser representado graficamente no diagrama (P, V) . Podemos ir do estado inicial i ao estado final f , comprimindo adiabaticamente o gás e depois fornecendo trabalho adiabático a volume constante (iaf)* ou fornecendo trabalho adiabático a volume constante e depois comprimindo o gás adiabaticamente (ibf). O trabalho adiabático total para ir de i até f , generalizando os resultados de Joule, deverá ser o mesmo através de qualquer dos dois caminhos. O trabalho realizado para levar um sistema termicamente isolado de i até f independe do caminho, independe dos estados intermediários, só depende de i e de f .

Na mecânica associamos uma *função de estado* (energia potencial) para o caso em que o trabalho realizado não depende do caminho. Analogamente, aqui existe uma função de estado de um sistema termodinâmico que chamaremos de energia interna U , cuja variação $\Delta U = U_f - U_i$ é igual ao trabalho adiabático necessário para levar o sistema de i até f :

$$\Delta U = U_f - U_i = -W_{i \rightarrow f} \quad (\text{adiabático}), \quad (4.1)$$

Convenção: $W_{i \rightarrow f}$ será sempre o trabalho realizado pelo sistema. Vemos que $\Delta U > 0$, a energia interna do sistema aumenta, quando se realiza trabalho sobre o sistema ($W_{i \rightarrow f} <$

*O trabalho a que nos referimos aqui está associado ao trabalho realizado pela força gravitacional sobre os pesos, na experiência de Joule. Os pesos têm que fazer parte do sistema. Caso contrário, estaríamos fornecendo *calor* ao sistema, através do atrito das pás com a água

0).

Como na mecânica, somente são definidas variações de energia interna, fica arbitrária a escolha de uma energia de ponto zero U_0 .

Para o processo adiabático inverso $f \rightarrow i$

$$-\Delta U = U_i - U_f = W_{i \rightarrow f} = -W_{f \rightarrow i} \Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = W_{f \rightarrow i} \quad (\text{adiabático}), \quad (4.2)$$

Como veremos, processos termodinâmicos em geral não são reversíveis, é possível que dos processos $i \rightarrow f$ e $f \rightarrow i$ apenas um seja exequível, por esta razão é importante que a variação de energia interna seja definida tanto pela Eq.(4.1) como pela Eq.(4.2).

Dizer que U é uma função de estado de um sistema termodinâmico significa que U deve ficar completamente definida, a menos de uma constante, quando especificamos o estado de equilíbrio termodinâmico do sistema. Para um fluido homogêneo, um estado de equilíbrio é especificado por um par de variáveis, logo para um fluido homogêneo $U = U(P, V)$ ou $U = U(P, T)$ ou $U = U(V, T)$.

4.5.2 Transferência de Calor

Poderíamos passar do estado i para o estado f por um processo não adiabático. Basta para isso colocar o sistema termodinâmico em um recipiente com pelo menos uma parede diatérmica.

Poderíamos realizar a passagem do estado inicial T_i para o estado final T_f aquecendo água em um recipiente com todas as paredes adiabáticas exceto uma. A parede diatérmica seria colocada sobre a chama de um bico de Bunsen. O aquecimento do sistema ocorre sem que haja trabalho envolvido ($W_{i \rightarrow f} \equiv 0$).

Poderíamos também expandir ou comprimir um gás isotermicamente, colocando-o em contato térmico, através de uma parede diatérmica, com um reservatório térmico. Desta forma seria igualmente possível passar do estado inicial T_i para o estado final T_f . Neste caso, $W_{i \rightarrow f} \neq 0$. No entanto, o trabalho realizado pelo pistão não será mais igual ao trabalho adiabático.

Como a energia interna é uma função de estado, e os estados i e f são sempre os mesmos, ΔU é sempre a mesma, mas a igualdade anterior passa a ser substituída por

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W_{i \rightarrow f}, \quad (4.3)$$

Convenção: Q será sempre o calor fornecido a um sistema. Vemos que $\Delta U > 0$, a energia interna do sistema aumenta, quando fornecemos calor ao sistema ($Q > 0$) ou realizamos trabalho sobre o sistema ($W_{i \rightarrow f} < 0$).

Esta é a primeira lei da termodinâmica, que equivale ao princípio de conservação de energia. Ela identifica a contribuição a ΔU que não é devida a trabalho fornecido ao sistema com o calor Q transferido ao sistema.

Para processos adiabáticos $Q = 0$. Isso ocorre quando um sistema termodinâmico estiver isolado termicamente ou se o processo for realizado muito rapidamente, de forma que não haja tempo para uma transferência de calor apreciável.

Não é óbvio, a priori, que a definição de Q que utilizamos aqui coincida com a que já foi utilizada na calorimetria. Na calorimetria Q é medido, tipicamente, pelo processo

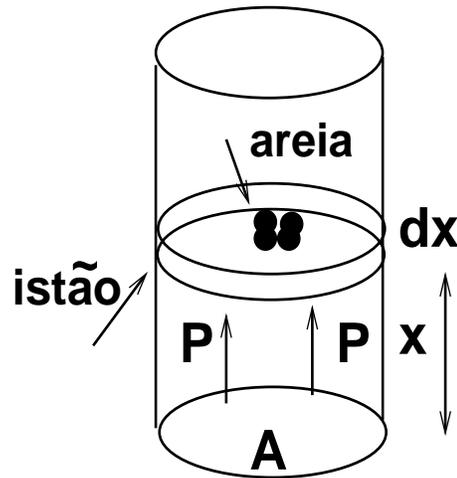


Figura 4.2: Gás em equilíbrio térmico ocupando um recipiente cilíndrico.

de colocar um corpo A ($T_A > T_B$) em contato térmico com um corpo B dentro de um recipiente termicamente isolado. Assim, nenhum trabalho é realizado e temos

$$\Delta U_A = Q_A, \quad \Delta U_B = Q_B,$$

Mas como $Q = 0$ e $W = 0$ para o sistema como um todo, $\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0$, logo

$$Q_A + Q_B = 0 \Rightarrow Q_A = -Q_B,$$

ou seja, o calor cedido por A é transferido para B ocasionando um aumento de temperatura em B . Vemos assim que as duas definições coincidem.

A subdivisão entre calor e trabalho depende do que incluímos como sistema ou vizinhança. Por exemplo, se aquecermos água por meio de uma resistência, há transformação de trabalho quando o gerador é incluído no sistema mas, se considerarmos apenas a água como sistema, só há transferência de calor.

4.6 Processos reversíveis

Considere um gás em equilíbrio térmico ocupando um recipiente cilíndrico de área da base A e altura x , $V = Ax$, sobre o qual exerce pressão P . A base superior é móvel (pistão) e o gás exerce sobre ela força $F = PA$ que é equilibrada pelo peso equivalente de um monte de areia. Vamos assumir que o atrito entre a base móvel e a parede do recipiente seja desprezível.

Vamos supor que o gás sofra uma expansão infinitésima que corresponde a um deslocamento dx do pistão produzida pela remoção de um único grão de areia. O trabalho realizado pelo fluido é:

$$d'W = Fdx = PAdx = PdV. \quad (4.4)$$

Note que usamos aqui $d'W$ no lugar de dW . A razão é que $d'W$ não é uma diferencial exata. Não existe um função trabalho contido em um sistema.

Repetindo o procedimento, ou seja, removendo gradativamente um a um os grãos de areia, levando o fluido a uma expansão finita, o processo será um processo reversível.

Há duas condições para que um processo termodinâmico seja reversível:

1. o processo deve realizar-se muito lentamente. Esta é uma condição indispensável para que o fluido passe por uma sucessão de estados intermediários de equilíbrio termodinâmico, em cada um dos quais P e V são bem definidos. Um contra-exemplo é a expansão livre de um gás. Depois que atingir novamente o equilíbrio térmico terá havido variação de volume e de pressão, mas o trabalho externo realizado pelo gás na expansão livre é nulo. Logo a Eq.(4.4) não se aplica. A razão é que o escoamento inicial é turbulento e as variáveis termodinâmicas P e V não são suficientes para descrever o sistema nesse caso. Idealmente o processo para ser reversível deveria ser infinitamente lento. Na prática, basta que a velocidade de expansão seja pequena relativamente à velocidade de restabelecimento do equilíbrio termodinâmico (tempo de relaxação do sistema);
2. o atrito deve ser desprezível. Caso haja atrito, a pressão $P' < P \Rightarrow P'dV < PdV$, e a diferença será transformada em calor gerado pelo atrito.

Um processo reversível pode ser invertido, basta no caso acima recolocar a areia de volta grão a grão. Nesse caso $dV < 0 \Rightarrow PdV < 0$, o que representa o trabalho realizado sobre o gás ($-PdV > 0$) para comprimí-lo.

O trabalho realizado por um fluido homogêneo num processo reversível indo de $V_i \rightarrow V_f$ é

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} d'W = \int_{V_i}^{V_f} PdV, \quad (4.5)$$

o que vale para qualquer forma de recipiente.

4.6.1 Representação Gráfica

Podemos definir o estado de equilíbrio termodinâmico de um fluido homogêneo, por exemplo, pelo par (P, V) e representá-lo como um ponto no plano $P \times V$. Uma transformação reversível faz o sistema passar por uma série de estados de equilíbrio termodinâmico e pode ser representada como uma curva nesse plano[†]. Como cada par (P, V) define $T = f(P, V)$, cada caminho para ir de um estado $i = (P_i, V_i)$ para um estado $f = (P_f, V_f)$ no plano $P \times V$ determina como varia T ao longo do processo.

Por exemplo, na Fig. , podemos ir de i até f através de uma **isoterma** (T constante) através da curva c , ou através do caminho iaf ou ibf compostos de **isóbaras** (P constante) e **isócoras** (V constante).

Vemos que a interpretação da Eq.(4.5) é imediata: é a área compreendida entre $P = P(V)$ e o eixo V entre V_i e V_f . Observamos que $W_{i \rightarrow f}$ depende do caminho! É justamente por isso que não existe uma função de estado W , que representaria o “trabalho contido no sistema”. Esta é a razão de usarmos $d'W$ no lugar de dW : não existe função W da qual $d'W$ seja a diferencial, trata-se de uma diferencial inexata.

Como um dado caminho corresponde a um processo reversível

[†]Esse tipo de diagrama indicador foi introduzido por James Watt, inventor da máquina a vapor.

$$W_{i \rightarrow f}^c = -W_{f \rightarrow c}^c .$$

O caminho em que o sistema volta ao estado inicial i é um caminho fechado que denominamos ciclo. Em um ciclo, o trabalho realizado pelo sistema é igual à área contida dentro da curva fechada. $W > 0$ para um ciclo descrito no sentido horário; $W < 0$ para um ciclo descrito no sentido anti-horário.

$$W = W_{i \rightarrow f}^c + W_{f \rightarrow i}^d = W_{i \rightarrow f}^c - W_{i \rightarrow f}^d = \oint P dV .$$

4.6.2 Calor num processo reversível

Como transferir calor a um sistema de maneira reversível? Fazendo o sistema entrar em contato térmico com uma série de reservatórios térmicos de temperaturas $T_i, T_i + dT_i, T_i + 2dT_i, T_i + 3dT_i, \dots, T_f$. Como a temperatura de cada reservatório térmico não é afetada pela troca infinitesimal de calor, o processo é reversível, basta trocar a ordem das operações para reverter o processo.

Em contraste, o aquecimento de uma panela de água sobre uma chama **não** é um processo reversível: inútil esperar que a água devolva calor à chama e esfrie.

Como $W_{i \rightarrow f}$, num processo reversível, depende do caminho e ΔU não depende, Q também deve depender do caminho. Não existe uma função de estado Q que corresponderia ao “calor contido num sistema”. O calor não é uma substância como pensavam os que advogavam a teoria do calórico!

A transferência infinitesimal de calor deve ser representada por uma diferencial inexata $d'Q$. Num processo reversível, produzindo variação de temperatura dT num sistema de capacidade térmica C , temos

$$d'Q = C dT$$

A formulação diferencial da primeira lei da termodinâmica dá

$$dU = d'Q - d'W ,$$

(4.6)

onde dU é uma diferencial exata, resultante da diferença de duas diferenciais inexatas.

Para um fluido homogêneo, obtemos

$$dU = C dT - P dV .$$

Também podemos escrever, para um processo reversível que leva o fluido de $T_i \rightarrow T_f$ e de $V_i \rightarrow V_f$,

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT , \quad W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} P dV ,$$

que dependem do caminho.

A energia interna de um sistema num dado instante não pode ser identificada com calor nem com trabalho: é impossível dizer que porção representa “calor” e que porção representa “trabalho”. Calor e trabalho representam trocas de energia entre o sistema e sua vizinhança.

4.7 Exemplos de processos termodinâmicos

★ **Demo** : bulbo + bexiga

★ **Demo** : bexiga de ar e He em nitrogênio líquido

(a) Ciclo: $i \rightarrow f \rightarrow i$.

Para um processo cíclico $\Delta U = 0 \Rightarrow Q \equiv W$. Este resultado é importante para as máquinas térmicas, que operam em ciclos repetidos.

(b) Processo isobárico

Nesses processos a pressão P permanece constante, por exemplo, processos que ocorrem à pressão atmosférica. O trabalho realizado por um fluido homogêneo num processo isobárico reversível é

$$W_{i \rightarrow f} = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i) ,$$

e logo a variação de energia interna será

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - P(V_f - V_i)$$

Exemplo: Na caldeira de uma máquina a vapor, a água é aquecida até a temperatura de ebulição e depois é vaporizada à pressão constante. Primeiro a massa de água m ocupa um volume V_i , a caldeira fornece calor Q para vaporizar a água à pressão constante P . Depois de vaporizada o volume ocupado pelo vapor será $V_f \gg V_i$, pois terá ocorrido uma expansão isobárica. O calor latente de vaporização fornecido pela caldeira para vaporizar toda a água é $Q = mL$, logo a variação de energia interna $\Delta U = mL - P(V_f - V_i)$.

(c) Processo adiabático

O processo adiabático ocorre sem trocas de calor entre o sistema e sua vizinhança.

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -W_{i \rightarrow f} ,$$

o que é aplicável para processos adiabáticos reversíveis ou irreversíveis. Caso o processo adiabático que ocorre com um fluido homogêneo seja reversível, então $W_{i \rightarrow f} = \int PdV$, caso não o seja $W_{i \rightarrow f}$ não pode ser calculado assim.

Exemplos:

(1) compressão adiabática de um gás ($W_{i \rightarrow f} < 0; U_f > U_i$); geralmente implica que $T_f > T_i$ (aquece o gás). Vimos um exemplo disso com a seringa de fogo.

(2) expansão adiabática de um gás ($W_{i \rightarrow f} > 0; U_f < U_i$); geralmente implica que $T_f < T_i$ (resfria o gás).

(3) processo realizado num calorímetro de paredes adiabáticas.

(4) qualquer processo suficientemente rápido para que não haja tempo de transferir calor (propagação de ondas sonoras, aquecimento do ar quando bombeamos um pneu de bicicleta, expansão da mistura de gases aquecidos num motor de automóvel).

(5) expansão livre de um gás.

Nesses processos os estados inicial e final são estados de equilíbrio termodinâmico, mas os estados intermediários não o são! Em geral, não se pode representar esses estados intermediários em um plano $P \times V$. No entanto, se considerarmos processos que ocorrem tão rapidamente que o sistema não consegue se afastar muito de um estado de equilíbrio termodinâmico, podemos representar o processo no plano $P \times V$ pelos pontos em equilíbrio que estariam mais próximos ao estado real do sistema.

Capítulo 5

Propriedades dos gases

Conteúdo

5.1	Equação de estado dos gases ideais	55
5.1.1	Lei de Boyle	56
5.1.2	Lei de Charles	56
5.1.3	Lei dos Gases Perfeitos	56
5.2	Energia interna de um gás ideal	57
5.3	Capacidades térmicas molares de um gás ideal	58
5.4	Processos adiabáticos num gás ideal	60
5.4.1	Trabalho numa expansão adiabática	61

5.1 Equação de estado dos gases ideais



ases são as substâncias que têm o comportamento termodinâmico mais simples. Como já mencionamos por diversas vezes, para qualquer fluido homogêneo (para um gás, em particular) um estado de equilíbrio termodinâmico fica caracterizado por qualquer par das três variáveis P, V, T . A *equação de estado* de um fluido homogêneo é da forma

$$f(P, V, T) = 0 .$$

Para um gás ideal (ou perfeito), que é a idealização de um gás no limite de extrema rarefação, essa equação assume uma forma especialmente simples. Na prática, um gás comporta-se como ideal se sua temperatura estiver muito distante de seu ponto de liquefação e quanto menor for sua pressão. Na maioria dos casos práticos o comportamento de um gás ideal é uma excelente aproximação.

★ **Demo** : termômetro de gás

5.1.1 Lei de Boyle

Com um termômetro de gás podemos verificar que, para um gás à temperatura constante $T = T_0$, temos

$$PV = P_0V_0 = \text{constante} ,$$

definindo uma isoterma (hipérbole) no plano $P \times V$. O volume de uma dada quantidade de gás, a temperatura constante, varia inversamente com a pressão.

5.1.2 Lei de Charles

Podemos também verificar usando um termômetro de gás à pressão constante, $P = P_0$, que

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{constante} .$$

A pressão constante, o volume de um gás é proporcional à temperatura absoluta.

Analogamente, usando um termômetro de gás a volume constante, $V = V_0$, observamos que

$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} = \text{constante} .$$

A volume constante, a pressão de um gás é proporcional à temperatura absoluta.

5.1.3 Lei dos Gases Perfeitos

Tomemos, para uma dada massa de gás, duas isotermas a temperaturas T_0 e T , respectivamente, com $T_0 < T$, representadas no plano $P \times V$. Vamos imaginar três pontos, $O = (V_0, P_0)$ sobre a isoterma à temperatura T_0 e $B = (V_1, P_0)$ e $A = (V, P)$ sobre a isoterma à temperatura T .

Gostaríamos de relacionar os valores das variáveis termodinâmicas do ponto A com os valores do ponto O . Podemos imaginar que a passagem $O \rightarrow A$ se dê em duas etapas: $O \rightarrow B$ e $B \rightarrow A$. Neste caso, como O e B estão à mesma pressão P_0 , vale a relação

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{T}{T_0} .$$

Além disso, B e A estão à mesma temperatura T , logo

$$P_0V_1 = PV \Rightarrow P_0 \frac{T}{T_0} V_0 = PV ,$$

levando a

$$\frac{P_0V_0}{T_0} \equiv \frac{PV}{T} = \text{constante} .$$

O valor da constante depende da natureza do gás e de sua quantidade.

Vamos antecipar aqui o resultado que decorre da Lei de Avogadro, que veremos mais adiante.

1 mol de qualquer gás nas CNTP ($P=1 \text{ atm}$, $T=273,15 \text{ K}$) ocupa $V=22,415 \text{ l}$

Para um mol de qualquer gás, a chamada constante universal dos gases R pode ser calculada

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22,415 \text{ l}}{273 \text{ K}} = \frac{1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \times 0,0224 \text{ m}^3}{2,73 \times 10^2 \text{ K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 1,986 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

Logo a equação de estado para um gás perfeito (lei dos gases perfeitos) pode ser escrita como

$$PV = n_{\text{mol}}RT$$

(5.1)

onde n_{mol} é o número de moles.

Podemos agora calcular o trabalho realizado por um gás ideal quando sofre uma expansão isotérmica ($T = \text{constante}$), passando de $V_i \rightarrow V_f$.

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} P dV = n_{\text{mol}}RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = n_{\text{mol}}RT (\ln V) \Big|_{V_i}^{V_f},$$

logo,

$$W_{i \rightarrow f} = n_{\text{mol}}RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right),$$

onde vemos que, na expansão ($V_f > V_i$), $W_{i \rightarrow f} > 0$, o gás realiza trabalho e, na compressão ($V_f < V_i$), $W_{i \rightarrow f} < 0$, trabalho é realizado sobre o gás. É exatamente o que esperaríamos.

5.2 Energia interna de um gás ideal

★ Demo : lata c/ nitrogênio líquido

Joule e Thomson realizaram uma experiência, conhecida pelo nome de experiência do tampão poroso, demonstrando que, para um gás ideal, a energia interna só depende da temperatura.

A experiência consistia em fazer um gás sofrer expansão num recipiente de paredes adiabáticas através de sua passagem por um tampão poroso (lã de vidro, por exemplo). Joule e Thomson queriam saber se havia variação na temperatura do gás devido à expansão de $V_i \rightarrow V_f$. Como as paredes do recipiente são adiabáticas $Q = 0$, logo

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W_{i \rightarrow f} = -W_{i \rightarrow f} = P_i V_i - P_f V_f . \quad (5.2)$$

Joule e Kelvin mediram as temperaturas T_i e T_f . Para o ar a 20°C e $P_i = 2 \text{ atm}$, $P_f = 1 \text{ atm}$, $\Delta T = T_f - T_i \sim -0,26^\circ\text{C}$. Para o caso limite de um gás ideal observa-se que $\Delta T = T_f - T_i = 0$.

No caso de $T_i = T_f = \text{constante}$, pela lei de Boyle, $P_i V_i = P_f V_f$, logo $\Delta U = 0$. Assim

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T = 0 .$$

Logo, para um gás ideal,

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T) ,$$

a energia interna de um gás ideal depende apenas de sua temperatura!

Um gás ideal é caracterizado termodinamicamente pela equação de estado $PV = n_{\text{mol}}RT$ e pelo fato que $U = U(T)$. Gases reais a $P \leq 2 \text{ atm}$ podem ser tratados como gases ideais, com erro de apenas alguns por cento.

Entalpia

Decorre da Eq.(5.2) que existe uma nova função de estado H que assume o mesmo valor em i e f na experiência de Joule e Thomson

$$H = U + PV = U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f$$

que denominamos entalpia do sistema.

Para um processo infinitesimal reversível, a variação de entalpia pode ser escrita como

$$dH = dU + PdV + VdP = d'Q + VdP .$$

Se o processo for isobárico (em geral os processos químicos, por exemplo, ocorrem à pressão atmosférica), temos

$$dH = d'Q .$$

É interessante notar que, nessa última relação, temos uma diferencial exata. Logo, em processos em que não há realização de trabalho (como vários processos químicos e processos utilizados por engenheiros), haveria uma “conservação” de calor, o que poderia ser uma motivação para a teoria do calórico. No entanto, vimos que isso não é *geral*: só ocorre para alguns processos particulares.

5.3 Capacidades térmicas molares de um gás ideal

★ **Demo:** experiência de de Rűchhardt para medir C_p/C_v

Para um mol de uma substância de capacidade térmica molar C , o calor infinitesimal transferido

$$d'Q = C dT ,$$

depende do caminho, assim

$$d'Q_P = C_P dT \quad (P = \text{const}) ,$$

$$d'Q_V = C_V dT \quad (V = \text{const}) .$$

Podemos ir de $T \rightarrow T + dT$, com um gás ideal por um **processo isocórico**, $V = \text{const}$, $dV = 0$, $C = C_V$,

$$dU = d'Q_V - PdV = d'Q_V = C_V dT ,$$

ou por um **processo isobárico**, $P = \text{const}$, $dP = 0$, $C = C_P$,

$$dU = d'Q_P - PdV = C_P dT - PdV .$$

Em ambos os casos a variação de energia interna dU , que só depende de T para um gás ideal, será a mesma. Logo,

$$dU = C_V dT = C_P dT - PdV . \quad (\text{gás ideal}) \quad (5.3)$$

Para um mol, $PV = RT$, logo no caso de um processo isobárico,

$$PdV + VdP = PdV = RdT . \quad (5.4)$$

Combinando Eq.(5.3) com Eq.(5.4), obtemos

$$C_V dT = C_P dT - RdT ,$$

o que nos leva à formula de Mayer para um gás ideal,

$$C_P = C_V + R . \quad (5.5)$$

Vemos que a capacidade térmica molar a pressão constante é maior que a capacidade térmica molar a volume constante e que a diferença é dada por R . $C_P - C_V \sim 2 \text{ cal/mol K}$. Este resultado concorda com a experiência para inúmeros gases à temperatura ambiente, com um erro menor que 1%. Esta é mais uma evidência de que a aproximação de gás ideal é muito boa na prática.

Para um mol de gás

$$C_V = \frac{dU}{dT} = C_V(T) ,$$

para n_{mol} moles de gás a variação de energia interna é proporcional à massa do gás

$$dU = n_{\text{mol}} C_V(T) dT ,$$

logo a função que descreve a energia interna de um gás ideal é

$$U(T) = U(T_0) + n_{\text{mol}} \int_{T_0}^T C_V(T') dT' .$$

Veremos mais adiante que C_V é constante para um gás ideal. Nesse caso, a função energia interna fica totalmente definida, a menos da constante arbitrária $U(T_0)$, como

$$U(T) = U(T_0) + n_{\text{mol}} C_V T .$$

5.4 Processos adiabáticos num gás ideal

★ **Demo:** Expansão adiabática (garrafa de ar com rolha+ bomba de bicicleta)

★ **Demo:** Seringa de fogo

Vamos determinar aqui a relação entre P e V num gás ideal que passa por um processo adiabático reversível. Num processo adiabático reversível

$$d'Q = 0 \Rightarrow dU = -PdV .$$

Para n moles de um gás ideal, a variação de energia interna dU

$$dU = n_{\text{mol}} C_V dT .$$

Por outro lado, podemos usar

$$PdV + VdP = n_{\text{mol}} R dT \Rightarrow VdP = -PdV + n_{\text{mol}} R dT = n_{\text{mol}} (C_V + R) dT = n_{\text{mol}} C_P dT ,$$

e como

$$-PdV = n_{\text{mol}} C_V dT ,$$

então

$$VdP = \frac{C_P}{C_V} n_{\text{mol}} C_V dT = -\frac{C_P}{C_V} PdV = -\gamma PdV , \quad (5.6)$$

onde definimos

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} . \quad (5.7)$$

A fórmula de Mayer nos garante que $\gamma > 1$. Em princípio, C_P e C_V poderiam depender de T mas, como veremos, são constantes para um gás ideal, logo γ é constante.

Finalmente, a Eq.(5.6) pode ser re-escrita como

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V},$$

de forma que passando de um estado inicial (V_0, P_0) para um estado final (P, V) temos

$$\int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = -\gamma \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} = \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -\gamma \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = \ln \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma.$$

Assim,

$$PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma = \text{constante}. \quad (5.8)$$

A Eq.(5.8) define curvas adiabáticas para um gás ideal. As adiabáticas caem mais depressa com V do que as isotermas. Veremos que para gases ideais monoatômicos $\gamma = 5/3 \sim 1,67$ e para gases diatômicos $\gamma = 7/5 \sim 1,4$. Em boa aproximação, podemos considerar o ar como um gás diatômico composto de uma mistura de O_2 e N_2 .

Podemos escrever a relação dada por Eq.(5.8) em outras variáveis. Como,

$$P \propto \frac{T}{V} \Rightarrow \frac{T}{V} V^\gamma = \text{constante},$$

logo,

$$TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} = \text{constante}, \quad (5.9)$$

onde fica claro que quando o volume aumenta (diminui) a temperatura diminui (aumenta), ou ainda como,

$$V \propto \frac{T}{P} \Rightarrow P \left(\frac{T}{P} \right)^\gamma = \text{constante},$$

logo,

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = T_0 P_0^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{constante}. \quad (5.10)$$

Vemos que quando a pressão aumenta (diminui) a temperatura também aumenta (diminui).

5.4.1 Trabalho numa expansão adiabática

O trabalho realizado por um gás numa expansão adiabática reversível pode ser calculado usando a relação que vimos na Eq.(5.8), onde estamos usando a letra C para representar a constante,

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} P dV = C \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV = C \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_i}^{V_f} = \frac{1}{1-\gamma} (C V_f^{1-\gamma} - C V_i^{1-\gamma}).$$

Substituindo $C = P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$, podemos escrever

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{-1}{\gamma - 1} (P_f V_f - P_i V_i) . \quad (5.11)$$

Usando $PV = n_{\text{mol}}RT$ podemos escrever também

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{-n_{\text{mol}}R}{\gamma - 1} (T_f - T_i) = \frac{-n_{\text{mol}}R}{\frac{C_P}{C_V} - 1} (T_f - T_i) = \frac{-n_{\text{mol}}R C_V}{C_P - C_V} (T_f - T_i) = -n_{\text{mol}} C_V (T_f - T_i) = -\Delta U .$$

Capítulo 6

Segunda lei da termodinâmica

Conteúdo

6.1	Breve Interlúdio	64
6.2	A segunda lei segundo Clausius e Kelvin	64
6.3	Motor térmico	65
6.4	Refrigerador	66
6.5	Equivalência entre os enunciados (C) e (K)	66
6.6	O ciclo de Carnot	66
6.6.1	Teorema de Carnot	67
6.6.2	Escala termodinâmica de temperatura	68
6.6.3	Rendimento de uma máquina de Carnot	69
6.7	Teorema de Clausius	71
6.8	Entropia e processos reversíveis	71
6.8.1	Processo adiabático reversível	72
6.8.2	Variação de entropia numa transição de fase	72
6.8.3	Fluido incompressível, sem dilatação	72
6.8.4	Gás ideal	73
6.9	Entropia e processos irreversíveis	74
6.9.1	Expansão livre	74
6.9.2	Difusão de um gás em outro	75
6.9.3	Justificativa da aproximação de reservatório térmico	75
6.9.4	Condução de calor	76
6.9.5	Bexiga + bulbo	77
6.10	Princípio do aumento da Entropia	77

★ Demo: “Eco de spin”

6.1 Breve Interlúdio

A primeira lei da termodinâmica incorpora ao princípio de conservação da energia o calor como forma de energia. Qualquer processo em que E_{total} seja conservada é compatível com a primeira lei, independente da seqüência temporal.

A experiência mostra que os processos observados na escala macroscópica tendem a ocorrer em um só sentido, ou seja, não são reversíveis.

Na experiência de Joule, por exemplo, a água é aquecida pelo atrito com as pás convertendo energia mecânica ou elétrica em energia térmica. Pela primeira lei seria igualmente provável que a água resfriasse espontaneamente fazendo subir os pesos. Por que isso não ocorre? Uma pessoa mergulhando numa piscina converte energia mecânica em energia térmica da água. Por que o filme invertido, que representaria o processo inverso, causa risos da platéia? A primeira lei permite concluir que, do contato térmico entre um corpo quente e um corpo frio, o calor perdido por um é ganho pelo outro, mas não permite saber quem esquentar e quem esfria. A experiência mostra que o calor sempre flui do corpo mais quente para o mais frio. Por que? Na expansão livre de um gás, ao abrir a válvula o gás se expande até preencher o recipiente onde havia vácuo. O que impede que o processo inverso ocorra? Certamente não a primeira lei!

Todas as leis físicas fundamentais que estudamos até agora são reversíveis. Elas não permitem distinguir o sentido do tempo. O que determina então o sentido do tempo nos processos termodinâmicos? Precisamos introduzir uma nova lei para garantir a irreversibilidade dos processos naturais tal qual nós os observamos. Esta é a motivação da segunda lei da termodinâmica.

6.2 A segunda lei segundo Clausius e Kelvin

Existem dois enunciados para a segunda lei da termodinâmica.

Enunciado de Kelvin (K): *É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.*

Aqui único efeito significa que o sistema tem que voltar ao estado inicial, ou seja, trata-se de um processo cíclico. Numa expansão isotérmica de um gás ($\Delta U = 0$ e $Q = W$), mas o estado inicial, de volume V_i , não é o mesmo que o estado final, de volume V_f .

Vejamos algumas conseqüências: (a) o processo de geração de calor por atrito a partir de trabalho mecânico é irreversível; (b) a expansão livre de um gás é um processo irreversível; (c) condução de calor é um processo irreversível.

A experiência mostra que a condução de calor sempre se dá de um corpo mais quente para um mais frio. Esse fato motivou outro enunciado para a segunda lei:

Enunciado de Clausius (C): *É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.*

Novamente, se não exigirmos que o sistema volte ao estado inicial (ciclo), a transferência seria perfeitamente possível.

Um aparelho que violasse o enunciado (K) seria um “motor miraculoso” (moto contínuo de segunda espécie), um aparelho que violasse o enunciado (C) seria um “refrigerador miraculoso” tirando calor de um corpo frio para um corpo quente sem que fosse necessário realizar trabalho para isso.

6.3 Motor térmico

★ **Demo:** Máquina de Heron

Uma máquina térmica (ou motor térmico) produz trabalho a partir de calor, operando ciclicamente. Segundo o enunciado **(K)** isso é impossível com um único reservatório térmico: precisamos de pelo menos dois reservatórios a temperaturas $T_1 > T_2$ diferentes. Chamaremos de fonte quente o reservatório a temperatura T_1 e de fonte fria o reservatório a temperatura T_2 .

Seja Q_1 o calor fornecido ao sistema pela fonte quente (absorvido da fonte quente) e Q_2 o calor fornecido pelo sistema à fonte fria (transferido à fonte fria). Seja W o trabalho realizado pelo motor num ciclo. Pela primeira lei,

$$W = Q_1 - |Q_2|.$$

Vemos que não podemos ter $Q_2 = 0$, pois nesse caso não precisaríamos da fonte fria, Q_1 seria totalmente convertido em trabalho o que violaria **(K)**. Não podemos ter $Q_2 > 0$ (o que equivaleria a absorver calor de ambas as fontes), pois nesse caso bastaria estabelecer contato térmico entre as duas fontes até que por condução de calor, fosse transferida uma quantidade de calor $Q_2 > 0$ da fonte quente para a fonte fria, para trazer a fonte fria de volta a condição inicial. Por definição de reservatório térmico, suas temperaturas não se alteram no processo. O resultado líquido seria a produção de trabalho retirando calor apenas da fonte quente, violando **(K)**. Portanto, $W < Q_1$ e $Q_2 < 0$. Estamos mantendo aqui a mesma convenção de sinal para o calor que adotamos antes, diferentemente da Ref. [1].

Máquina a vapor

Numa máquina a vapor a água convertida a vapor na caldeira absorve Q_1 da fornalha. O vapor superaquecido passa para o cilindro onde se expande de forma aproximadamente adiabática produzindo trabalho W pelo deslocamento de um pistão. A expansão adiabática resfria o vapor que passa para o condensador onde se liquefaz pelo contato com a fonte fria (atmosfera ou água corrente). O calor $|Q_2|$ cedido à fonte fria é, neste caso, o calor latente de condensação. Finalmente a água é aspirada por uma bomba e levada de volta a caldeira fechando o ciclo. Esquemáticamente, uma máquina a vapor pode ser entendida pelo esquema da Fig.

Vemos que

$$Q_1 = W + |Q_2|,$$

onde Q_1 é o investimento de energia térmica, W é o trabalho útil fornecido pela máquina e $|Q_2|$ é o subproduto não aproveitado e dissipado na atmosfera ou na água corrente.

Define-se o rendimento (ou eficiência) de um motor térmico como

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{trabalho fornecido}}{\text{calor consumido}} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1. \quad (6.1)$$

6.4 Refrigerador

Numa máquina a vapor, água é o agente (substância submetida ao processo cíclico). Num refrigerador, esse agente é o refrigerante, que se escolhe como uma substância cujo calor latente de vaporização é elevado (amônia ou freon).

O objetivo do refrigerante é converter calor Q_2 de um reservatório térmico (fonte fria) à temperatura T_2 (interior da geladeira), transferindo $|Q_1|$ para uma fonte quente à temperatura T_1 (atmosfera). Não é possível que $|Q_1| = Q_2$ pois violaria o enunciado **(C)**, logo é indispensável fornecer trabalho W para realizar o processo, de forma que

$$|Q_1| = |W| + Q_2 .$$

O refrigerador é um motor térmico funcionando ao revés. Esquemáticamente, um refrigerador pode ser entendido pelo esquema da Fig.

Num refrigerador o líquido a baixa pressão remove calor da fonte fria vaporizando-se no evaporador (serpentina da geladeira). Após ser isolado do evaporador pela passagem através de uma válvula, o gás é comprimido pelo compressor até uma pressão suficiente para liquefazer-se no condensador, cedendo calor à fonte quente. Para passar o líquido a alta pressão resultante a líquido a baixa pressão a ser reinjetado no evaporador, fechando o ciclo, é preciso baixar a pressão. Na prática, se faz o líquido passar por uma válvula onde sofre um processo do tipo Joule-Thomson.

6.5 Equivalência entre os enunciados **(C)** e **(K)**

Para demonstrar a equivalência de **(C)** e **(K)**, vamos examinar primeiro o que aconteceria se **(K)** $\not\Rightarrow$ **(C)** e em seguida o que aconteceria se **(C)** $\not\Rightarrow$ **(K)**.

Caso **(K)** $\not\Rightarrow$ **(C)**:

Nesse caso um motor térmico real poderia ser colocado em contato com um “refrigerador miraculoso” como mostra a Fig. Observamos que o resultado líquido seria remover $Q_1 - |Q_2|$ da fonte quente à temperatura T_1 convertendo em trabalho W de forma cíclica, o que violaria **(K)**. Portanto, **(K)** \Rightarrow **(C)**.

Caso **(C)** $\not\Rightarrow$ **(K)**:

Nesse caso um refrigerador real poderia ser colocado em contato com um “motor miraculoso” como mostra a Fig. Observamos que o resultado líquido seria a transferência Q_2 da fonte fria à temperatura T_2 para a fonte quente à temperatura T_1 de forma cíclica, o que violaria **(C)**. Portanto, **(C)** \Rightarrow **(K)**.

6.6 O ciclo de Carnot

★ **Demo:** Máquina a vapor

★ **Demo:** Máquina de Stirling

Podemos agora tentar abordar o problema que Carnot se dispôs a resolver. Dadas uma fonte quente e uma fonte fria determinadas, qual é o máximo rendimento que se pode obter de um motor térmico operando entre as duas fontes?

Claramente para que o rendimento seja máximo o processo deve ser reversível. Já vimos diversos processos irreversíveis, dentre eles processos envolvendo atrito e condução de calor. É fácil perceber que a ocorrência desse tipo de processo só contribuirá para diminuir o rendimento. Qualquer atrito reduziria o rendimento, pois parte da energia mecânica que poderia produzir trabalho útil é perdida irreversivelmente transformada em calor. De forma semelhante, se corpos a temperaturas diferentes entram em contato térmico transferindo calor por condução, a energia térmica correspondente não pode ser recuperada num processo cíclico.

Máquinas térmicas reversíveis (máquina de Carnot)

Para ter o maior rendimento devemos nos restringir a máquinas térmicas reversíveis. Como seria uma máquina térmica de rendimento máximo operando entre duas fontes? Como a condução de calor é um processo irreversível, o sistema só poderá trocar calor com as fontes quando estiver à mesma temperatura que elas. Logo, a absorção de Q_1 da fonte quente deve ser feita isotermicamente à temperatura T_1 e o calor $|Q_2|$ cedido à fonte fria também deve ser transferido isotermicamente à temperatura T_2 . Pela mesma razão, as porções do ciclo em que há variação de temperatura do sistema devem ocorrer sem troca de calor, ou seja, através de processos adiabáticos reversíveis. Vemos que um ciclo reversível entre duas fontes deve ser formado por duas isotermas ligadas por duas adiabáticas. Esse ciclo denomina-se Ciclo de Carnot e a máquina térmica reversível chama-se máquina de Carnot.

O trabalho realizado no decorrer do ciclo de Carnot é $W = Q_1 - |Q_2|$. Uma máquina de Carnot no sentido reverso funciona como um refrigerador.

6.6.1 Teorema de Carnot

O teorema de Carnot consiste de duas partes:

1. Nenhuma máquina térmica operando entre uma fonte quente e uma fonte fria pode ter rendimento (η_I) superior à máquina de Carnot (η_R): $\eta_R > \eta_I$.
2. Todas as máquinas de Carnot que operem entre essas duas fontes terão o mesmo rendimento: $\eta_R = \eta'_R$.

Prova da parte 1:

Imaginemos duas máquinas, uma máquina de Carnot R e uma máquina irreversível I , operando entre duas fontes. Ajustamos as máquinas de forma que o trabalho fornecido W seja exatamente o mesmo para as duas. A máquina de Carnot retira calor Q_1 da fonte quente à temperatura T_1 , perdendo $|Q_2|$ para a fonte fria à temperatura T_2 , realizando trabalho $W = Q_1 - |Q_2|$. Logo o seu rendimento η_R será

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

A máquina irreversível retira calor Q'_1 da fonte quente à temperatura T_1 , perdendo $|Q'_2|$ para a fonte fria à temperatura T_2 , realizando trabalho $W = Q'_1 - |Q'_2|$. Assim, seu rendimento η_I será

$$\eta_I = 1 - \frac{|Q'_2|}{Q'_1} = \frac{W}{Q'_1}.$$

Admitamos que $\eta_I > \eta_R$. Logo, $Q'_1 < Q_1 \Rightarrow |Q'_2| = Q'_1 - W < |Q_2| = Q_1 - W$. Como R é reversível podemos usar o trabalho W produzido por I funcionando como motor térmico, para acionar R funcionando como refrigerador. O resultado líquido de cada ciclo seria a transferência de calor $Q_2 - |Q'_2| = Q_1 - |Q'_1| > 0$ da fonte fria para a fonte quente, sem nenhum outro efeito, violando o enunciado (C). $\therefore \eta_I \leq \eta_R$.

Prova da parte 2:

Admitamos agora que I seja também uma máquina de Carnot, R' , portanto, reversível. Podemos repetir o mesmo raciocínio empregado acima trocando os papéis de R e R' para obter $\eta_R \leq \eta'_R$, mas como $\eta'_R \leq \eta_R$ obtemos $\therefore \eta'_R \equiv \eta_R$.

6.6.2 Escala termodinâmica de temperatura

As únicas características das fontes (quente ou fria) que entram no ciclo de Carnot são suas temperaturas T_1 e T_2 , logo η_R deve ser uma função universal de T_1 e T_2 , independente das propriedades específicas do sistema ou do agente empregado na máquina de Carnot. Ou seja,

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = f(T_1, T_2).$$

Consideramos as três isotermas cortadas por duas adiabáticas nos pontos a, b, c, d, e, f representadas na Fig. Podemos contruir com elas três ciclos de Carnot para os quais temos:

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = f(T_1, T_2), \quad \frac{Q_1}{|Q_3|} = f(T_1, T_3), \quad \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = f(T_2, T_3).$$

Mas,

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{\frac{Q_1}{|Q_3|}}{\frac{|Q_2|}{|Q_3|}} \Rightarrow f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)},$$

e como T_3 pode ser escolhida de forma arbitrária, concluímos que

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = f(T_1, T_2) = \frac{F(T_1)}{F(T_2)} \quad \forall T_3,$$

independente das propriedades da substância empregada na máquina de Carnot.

Kelvin percebeu que esse fato permitia a introdução de uma escala absoluta de temperatura, independente das propriedades específicas de uma dada substância (Hg ou álcool, por exemplo) ou da existência de propriedades de uma classe de substâncias (gases).

Define-se a **escala absoluta de temperatura** θ como:

$$F(\theta) = \theta, \quad \text{com} \quad \frac{Q_1}{|Q_{\text{tr}}|} = \frac{\theta}{\theta_{\text{tr}}},$$

onde a temperatura do ponto triplo da água θ_{tr} é definida como sendo igual a 273,16 K. Assim, a temperatura absoluta θ de um corpo qualquer fica definida através de uma máquina de Carnot que opere entre a temperatura desse corpo e a do ponto triplo da água.

Observamos que

$$\theta = \frac{\theta_{\text{tr}}}{|Q_{\text{tr}}|} Q,$$

logo, para $Q \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$, a temperatura tende ao zero absoluto. Um sistema estaria no zero absoluto se um processo isotérmico reversível ocorresse sem transferência de calor: no zero absoluto isotermas se confundem com adiabáticas. A eficiência máxima de uma máquina térmica seria atingida no zero absoluto. Existe uma terceira lei da termodinâmica: não é possível por qualquer série finita de processos atingir a temperatura zero absoluto.

6.6.3 Rendimento de uma máquina de Carnot

★ **Demo:** Máquina a vapor

Vamos verificar se essa escala termodinâmica de temperatura absoluta coincide com a escala que usamos para um gás ideal. Vamos calcular o rendimento do ciclo de Carnot para um sistema que tenha como agente um gás ideal. Há troca de calor apenas nas isotermas, logo

$$Q_1 = n_{\text{mol}} R T_1 \ln \left(\frac{V_b}{V_a} \right), \quad |Q_2| = n_{\text{mol}} R T_2 \ln \left(\frac{V_c}{V_d} \right) > 0,$$

assim,

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1 \ln \left(\frac{V_b}{V_a} \right)}{T_2 \ln \left(\frac{V_c}{V_d} \right)},$$

mas $b \rightarrow c$ e $d \rightarrow a$ estão sobre adiabáticas onde temos

$$\left. \begin{array}{l} T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_c^{\gamma-1} \\ T_1 V_a^{\gamma-1} = T_2 V_d^{\gamma-1} \end{array} \right\} \left(\frac{V_b}{V_a} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d},$$

$$\therefore \frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (6.2)$$

A escala termodinâmica de temperatura coincide com a escala de gás ideal, $\theta \equiv T!$

Podemos escrever o rendimento de uma máquina de Carnot, o rendimento máximo de um motor térmico operando entre uma fonte quente à temperatura T_1 e uma fonte fria à temperatura T_2 , como

$$\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

(6.3)

O ciclo de Carnot pode ser realizado utilizando, em lugar de um gás, outro agente qualquer, por exemplo, líquido e vapor em equilíbrio. Durante o processo de vaporização a uma dada temperatura (temperatura de ebulição), a pressão permanece constante (pressão de vapor) e a absorção de calor (calor latente de vaporização) é utilizada para aumentar a proporção de vapor na mistura até que todo o líquido seja vaporizado. Numa máquina a vapor ideal, passa-se de $a \rightarrow b$ através de uma vaporização isotérmica, na caldeira, à temperatura T_1 e pressão de vapor P_1 , e de $c \rightarrow d$ através de condensação isotérmica, no condensador, à temperatura T_2 e pressão de vapor P_2 . As isotermas da máquina de Carnot são aqui também isobáricas. Passa-se de $b \rightarrow c$ e de $d \rightarrow a$ respectivamente através de expansão e compressão adiabática. Numa máquina a vapor real a porção $d \rightarrow a$ é substituída pela transferência do condensador à caldeira produzida pela bomba de alimentação tornando o processo irreversível devido à condução de calor e atrito. O rendimento de uma máquina a vapor real é muito menor que o de uma máquina a vapor ideal.

Exemplo: Considerando que a temperatura na caldeira é 140°C e que a temperatura de ebulição da água é 100°C , calcule o rendimento máximo de uma máquina a vapor operando nessas condições.

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{40}{413} \approx 10\%.$$

Na prática, o rendimento será no máximo pouco mais da metade desse valor.

A vantagem de incluir o condensador é evitar que o vapor se perca na atmosfera, permitindo reciclá-lo num circuito fechado mas também permite resfriá-lo a uma temperatura T_2 próxima da temperatura ambiente, $T_2 \sim 300\text{ K}$, aumentando o rendimento

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{93}{413} \approx 23\%.$$

Para se ter uma idéia de rendimento de máquinas térmicas hoje: turbina a vapor (50%), motor Diesel (40%), motor de automóvel (25%).

6.7 Teorema de Clausius

Para máquina térmica executando um ciclo reversível entre fontes às temperaturas T_1 e T_2 temos:

$$\eta_R = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \equiv 0, \quad (6.4)$$

lembrando que, na nossa convenção, $|Q_2| = -Q_2$.

Uma máquina irreversível trabalhando entre as mesmas fontes tem rendimento:

$$\eta_I = 1 - \frac{|Q'_2|}{Q'_1} \leq \eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \Rightarrow \frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} \leq 0. \quad (6.5)$$

Ciclo reversível qualquer

Podemos reduzir um ciclo reversível qualquer C a uma série de ciclos de Carnot infinitésimos R_1, R_2, R_3, \dots . Como para cada um desses ciclos de Carnot infinitésimos vale a Eq. (6.4), então

$$\sum_{R_i} \frac{d'Q_{Ri}}{T_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint_C \frac{d'Q_R}{T} = 0 \quad \text{p/ C reversível,}$$

que é conhecido como teorema de Clausius.

Ciclo irreversível

Podemos reduzir um ciclo irreversível qualquer C a uma série de ciclos irreversíveis infinitésimos I_1, I_2, I_3, \dots . Como para cada um desses ciclos irreversíveis infinitésimos vale a Eq. (6.5), então

$$\sum_{I_i} \frac{d'Q_{Ii}}{T_i} < 0 \quad \Rightarrow \quad \oint_C \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad \text{p/ C irreversível,}$$

que é conhecida como desigualdade de Clausius.

6.8 Entropia e processos reversíveis

O teorema de Clausius implica na existência de uma nova função associada a um estado de equilíbrio termodinâmico do sistema: a entropia. Imaginemos que possamos ir do estado de equilíbrio termodinâmico i para o estado f por dois caminhos distintos (1) e (2) reversíveis. Seja $d'Q_R$ as trocas de calor infinitesimais ao longo desses caminhos. Pelo teorema de Clausius

$$\oint_C \frac{d'Q_R}{T} = \underbrace{\int_i^f \frac{d'Q_R}{T}}_{(1)} + \underbrace{\int_f^i \frac{d'Q_R}{T}}_{(2)} = \underbrace{\int_i^f \frac{d'Q_R}{T}}_{(1)} - \underbrace{\int_i^f \frac{d'Q_R}{T}}_{(2)} = 0 \Rightarrow \underbrace{\int_i^f \frac{d'Q_R}{T}}_{(1)} \equiv \underbrace{\int_i^f \frac{d'Q_R}{T}}_{(2)}.$$

A integral é a mesma para todos os caminhos reversíveis que ligam i e f . Podemos definir a função entropia (do grego transformação) como:

$$\int_i^f \frac{d'Q_R}{T} = S_f - S_i, \quad (6.6)$$

cujas unidades são J/K ou cal/K. Para uma variação infinitesimal

$$dS = \frac{d'Q_R}{T},$$

onde dS é uma diferencial exata. Vemos aqui que $1/T$ é um fator integrante que transforma uma diferencial inexata em exata.

6.8.1 Processo adiabático reversível

Como para um processo adiabático reversível $d'Q_R \equiv 0$, então $\Delta S = S_f - S_i \equiv 0$. É por isso que uma transição adiabática reversível é também chamada de **isentrópica**. Essa é a explicação do subscrito S que apareceu no nosso cálculo da velocidade do som [cf. eq. (2.6)].

6.8.2 Variação de entropia numa transição de fase

Na vaporização ou na fusão a pressão e a temperatura permanecem constantes até que toda a massa m seja vaporizada ou fundida. Se T é a temperatura da transição à pressão considerada, a transição pode ser efetuada como um processo isotérmico reversível, em que o calor é transferido por um reservatório térmico à temperatura T . A variação de entropia nesse caso é

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f d'Q_R = \frac{\Delta Q_R}{T} = \frac{mL}{T},$$

onde L é o calor latente. Por exemplo, o calor latente de fusão do gelo a 1 atm é 79,6 cal/g. 1 kg de gelo se funde a 0 °C produzindo uma variação de entropia de

$$\Delta S = S_{\text{água}} - S_{\text{gelo}} = 79,6 \times 10^3 / 273 \approx 292 \text{ cal/K} \approx 1220 \text{ J/K}.$$

6.8.3 Fluido incompressível, sem dilatação

Considere que a temperatura de um fluido incompressível ($V = \text{constante}$) varia de $T_i \rightarrow T_f$. Seja C a capacidade térmica do sistema, constante no intervalo (T_i, T_f) , e considere que o volume e a pressão do fluido permanecem constantes durante o processo. Para uma variação infinitesimal da temperatura dT a variação de calor correspondente é

$$d'Q_R = CdT,$$

e para que o processo seja reversível a variação de temperatura deve ser feita como já explicamos na § 4.6.2. A variação de entropia correspondente é

$$\Delta S = S_f - S_i = C \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right),$$

ou seja a função entropia pode ser escrita como $S(T) = C \ln T + \text{constante}$.

6.8.4 Gás ideal

Para um gás ideal temos:

$$dU = d'Q_R - PdV \quad \Rightarrow \quad d'Q_R = dU + PdV \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T},$$

além disso,

$$dU = n_{\text{mol}} C_V(T) dT, \quad \text{e} \quad PdV + VdP = n_{\text{mol}} R dT.$$

Podemos agora expressar a função entropia para um gás ideal em termos de qualquer par das variáveis P, V, T .

S(V,T):

$$dS = \frac{n_{\text{mol}} C_V(T)}{T} dT + n_{\text{mol}} R \frac{dV}{V},$$

logo,

$$S_f - S_i = n_{\text{mol}} \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)}{T} dT + n_{\text{mol}} R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = n_{\text{mol}} \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)}{T} dT + n_{\text{mol}} R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right),$$

se C_V for constante em (T_i, T_f) então a função entropia pode ser escrita como

$$S(V, T) = n_{\text{mol}} C_V \ln T + n_{\text{mol}} R \ln V + \text{constante}.$$

S é uma grandeza extensiva que, como V , é proporcional à massa do sistema, P e T são grandezas intensivas.

S(P,T):

$$dS = \frac{n_{\text{mol}} C_V(T)}{T} dT + \frac{PdV}{T} = \frac{n_{\text{mol}} (C_V(T) + R)}{T} dT - \frac{V}{T} dP = \frac{n_{\text{mol}} C_P(T)}{T} dT - n_{\text{mol}} R \frac{dP}{P},$$

onde usamos que $PdV = -VdP + n_{\text{mol}} R dT$, assim

$$S_f - S_i = n_{\text{mol}} \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P(T)}{T} dT - n_{\text{mol}} R \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = n_{\text{mol}} \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P(T)}{T} dT - n_{\text{mol}} R \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right),$$

se C_P for constante em (T_i, T_f) então a função entropia pode ser escrita como

$$S(P, T) = n_{\text{mol}}C_P \ln T - n_{\text{mol}}R \ln P + \text{constante} .$$

S(P,V):

Finalmente,

$$S(P, V) = n_{\text{mol}}C_V \ln(PV) + n_{\text{mol}}R \ln V + \text{constante} = n_{\text{mol}}C_V \ln P + n_{\text{mol}}(C_V + R) \ln V + \text{constante}$$

logo,

$$S(P, V) = n_{\text{mol}}C_V(\ln P + \gamma \ln V) + \text{constante} = n_{\text{mol}}C_V \ln(PV^\gamma) + \text{constante} .$$

Vemos mais uma vez que um processo adiabático reversível é também isentrópico.

6.9 Entropia e processos irreversíveis

★ **Demo:** Bulbo + bexiga

Se um sistema sofre uma transformação irreversível de um estado de equilíbrio termodinâmico i para um estado f qual a variação de entropia ΔS correspondente?

Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia não deve depender do caminho, apenas dos estados i e f . Sabemos como calcular essa variação para um processo reversível que leve de i a f (Eq.(6.6)). Precisamos então imaginar um processo reversível que nos leve de $i \rightarrow f$ e calcular a variação de entropia nesse processo.

Se a variação de entropia de um sistema ao passar de $i \rightarrow f$ é a mesma se ela se der através de um processo reversível ou irreversível, o que caracteriza a diferença entre essas duas situações? Embora a variação de entropia do sistema seja a mesma nos dois casos, veremos mais adiante que isso não é verdade para as vizinhanças do sistema.

6.9.1 Expansão livre

O processo irreversível de expansão livre de um gás é caracterizado por $\Delta W = \Delta Q = \Delta U = 0$. O gás passa do estado inicial (V_i, T) para o estado final (V_f, T) , com $V_f > V_i$. Para uma expansão livre infinitesimal, temos: $d'Q = d'W = 0$ e $dU = d'Q - d'W = 0$. Uma expansão reversível que pode levar o gás de $(V_i, T) \rightarrow (V_f, T)$ é uma expansão isotérmica. Para uma expansão isotérmica reversível infinitesimal de um gás ideal $d'Q_R = d'W_R = PdV = (n_{\text{mol}}RT/V)$, logo a variação de entropia infinitesimal se escreve como

$$dS = \frac{d'Q_R}{T} = n_{\text{mol}}R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = n_{\text{mol}}R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0 ,$$

que é também a variação de entropia para a expansão livre.

Note que $d'Q_R = TdS > 0$ para a expansão isotérmica reversível enquanto que $d'Q = 0$ para a expansão livre do gás.

6.9.2 Difusão de um gás em outro

Observamos que, quando abrimos um frasco de perfume, o odor logo se difunde pelo ambiente. Trata-se de um processo irreversível: claramente o perfume difundido no ar não retorna ao frasco espontaneamente. Podemos pensar no processo de difusão de um gás no outro como sendo equivalente ao processo de expansão livre. Imaginemos um recipiente de volume V contendo n_{mol} moles de um gás A separado de um recipiente de mesmo volume contendo n_{mol} moles de um gás B . Abrimos a torneira que permite a passagem de A para o recipiente de B e vice-versa. Tudo se passa do ponto de vista de A (ou de B) como se seu volume passasse de V a $2V$. Logo podemos imediatamente calcular a variação de entropia da difusão de A em B como

$$\Delta S = S_f - S_i = n_{\text{mol}}R \ln 2 + n_{\text{mol}}R \ln 2 = 2n_{\text{mol}} \ln 2 > 0 .$$

6.9.3 Justificativa da aproximação de reservatório térmico

Este exemplo tem objetivo demonstrar em que condições um dos líquidos passa a se comportar como um reservatório térmico. Consideremos dois recipientes de água. O primeiro, recipiente 1, contém uma massa m_1 de água à temperatura T_1 , o segundo, recipiente 2, uma massa m_2 à temperatura T_2 , $T_2 > T_1$. Considere $m_1 \gg m_2$. O calor específico da água é c . Vamos assumir que alguém despeje o conteúdo do segundo recipiente no primeiro recipiente. Após um certo tempo, o sistema entra em equilíbrio térmico e a temperatura final T_f será:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2) = 0 , \\ \Rightarrow T_f &= \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{m_1} (m_1 T_1 + m_2 T_2) \left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right)^{-1} \approx \left(T_1 + \frac{m_2}{m_1} T_2\right) \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) . \end{aligned}$$

Assim, considerando até termos da $\mathcal{O}(m_2/m_1)$, temos

$$\Rightarrow \therefore T_f \approx T_1 + \frac{m_2}{m_1} (T_2 - T_1) .$$

Podemos agora calcular a variação de entropia, gerada pela transferência de calor, no recipiente 1:

$$\Delta S_1 = m_1 c \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_1 c \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) \approx m_1 c \ln \left(\frac{T_1 + \frac{m_2}{m_1} (T_2 - T_1)}{T_1} \right) .$$

Lembrando que $\ln(1+x) \approx x$, para x pequeno, então

$$\Delta S_1 \approx m_1 c \ln \left(1 + \frac{m_2}{m_1} \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \approx m_1 c \frac{m_2}{m_1} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1} = m_2 c \frac{(T_2 - T_1)}{T_1} \equiv \frac{\Delta Q_2}{T_1} ,$$

observamos explicitamente que nesse caso o recipiente pode ser tratado como um reservatório térmico. Isso já era de se esperar pois $m_1 \gg m_2$!

Para terminar, podemos agora calcular a variação de entropia no recipiente 2

$$\Delta S_2 = m_2 c \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_2 c \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \approx m_2 c \ln \left(\frac{T_1 + \frac{m_2}{m_1}(T_2 - T_1)}{T_2} \right).$$

Mas como só vamos considerar até termos da $\mathcal{O}(m_2/m_1)$, podemos desprezar o segundo termo no numerador do logaritmo, uma vez que tudo já está multiplicado por m_2 . Assim,

$$\Delta S_2 = m_2 c \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right),$$

onde vemos que, do ponto de vista do cálculo da entropia do sistema 2, de massa muito menor, a temperatura final do sistema é T_1 , a temperatura do reservatório térmico.

A conclusão é que tudo se passa na prática como se não houvesse variação da temperatura do sistema de maior massa (comportamento de reservatório térmico). No entanto, como vimos explicitamente, há uma pequena variação de temperatura.

6.9.4 Condução de calor

Colocamos dois corpos em contato térmico dentro de um recipiente com paredes adiabáticas. O corpo 1 está inicialmente à temperatura T_1 e o corpo 2 à temperatura T_2 , $T_1 > T_2$. Sabemos que o calor fluirá do corpo 1 ao corpo 2 e que o processo é irreversível. Qual o processo reversível que podemos usar para calcular a variação de entropia do sistema? Podemos remover $d'Q_R$ do corpo 1 à temperatura T_1 por contato térmico com um reservatório térmico e transferir $d'Q_R$ para o corpo 2 à temperatura T_2 pelo mesmo método. Podemos elevar a temperatura de um e abaixar a temperatura do outro através de contatos térmicos sucessivos com uma série de reservatórios térmicos que tenham entre si uma pequena diferença de temperatura dT , de forma que o processo seja reversível. A variação de entropia de cada processo infinitesimal reversível será

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{d'Q_R}{T_1} + \frac{d'Q_R}{T_2} = d'Q_R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0,$$

Se os dois corpos têm mesma massa m e mesmo calor específico c , sabemos que, quando for atingido o equilíbrio térmico $\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$, ou seja,

$$mc(T_f - T_1) + mc(T_f - T_2) = 0 \quad \Rightarrow \quad T_f = \frac{(T_1 + T_2)}{2}.$$

Logo, agora podemos calcular a variação de entropia para abaixar a temperatura do corpo 1 de T_1 para T_f e para elevar a temperatura do corpo 2 de T_2 para T_f . Essa variação de entropia é igual a

$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 &= \int_{T_1}^{T_f} \frac{d'Q_R}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{d'Q_R}{T} = mc \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + mc \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} \\ &= mc \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \right] = 2mc \ln \left[\frac{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)}{\sqrt{T_1 T_2}} \right] > 0, \end{aligned}$$

que é igual à variação de entropia para o processo de condução de calor.

6.9.5 Bexiga + bulbo

Vamos agora calcular a variação de entropia do experimento com o bulbo e bexiga realizado na sala de aula. Temos um sistema constituído por um bulbo cheio de ar com uma bexiga presa no gargalo. Temos duas panelas contendo a mesma quantidade de água, uma à temperatura T_1 e outra à temperatura T_2 , $T_1 > T_2$. As panelas servirão de reservatório térmico de capacidade térmica C . Os processos ocorrerão à pressão atmosférica.

Colocamos o sistema em contato com o reservatório à temperatura T_1 . Percebemos que, à medida que a temperatura do ar no bulbo sobe, a bexiga infla. Após atingir equilíbrio térmico, retiramos o sistema da água à temperatura T_1 e o colocamos na água à temperatura T_2 . Percebemos que a bexiga esvazia-se à medida que a temperatura do ar diminui. Podemos agora realizar o processo inverso, indo de T_2 para T_1 . Qual a variação de entropia do ciclo? Trata-se de um ciclo reversível?

A variação de entropia $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ é

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow 2}^R + \Delta S_{1 \rightarrow 2}^S = C \frac{(T_1 - T_2)}{T_2} - n_{\text{mol}} C_p \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right),$$

enquanto a variação de entropia $\Delta S_{2 \rightarrow 1}$ é

$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = \Delta S_{2 \rightarrow 1}^R + \Delta S_{2 \rightarrow 1}^S = C \frac{(T_2 - T_1)}{T_1} + n_{\text{mol}} C_p \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right),$$

logo

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 1} = C \left[\frac{(T_1 - T_2)}{T_2} + \frac{(T_2 - T_1)}{T_1} \right] = C \left[\frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2} \right] > 0.$$

Observamos que a variação de entropia no ciclo, considerando sistema e reservatório, é positiva. Caso tivéssemos considerado apenas o sistema teríamos obtido uma variação de entropia nula. No entanto se levarmos em conta o que acontece com o reservatório isso não é mais verdade. Nesse caso o ciclo não é reversível!

6.10 Princípio do aumento da Entropia

Para um ciclo C irreversível temos

$$\oint_C \frac{d'Q}{T} < 0.$$

Consideremos um sistema termodinâmico que possa passar de um estado de equilíbrio i para um estado f por um caminho reversível R ou por um caminho irreversível I . Podemos imaginar um ciclo irreversível formado pelos dois caminhos, isto é

$$\oint_C \frac{d'Q}{T} = \int_{I,i}^f \frac{d'Q}{T} + \int_{R,f}^i \frac{d'Q_R}{T} = \int_{I,i}^f \frac{d'Q}{T} - \int_{R,i}^f \frac{d'Q_R}{T} = \int_{I,i}^f \frac{d'Q}{T} - (S_f - S_i) < 0,$$

ou seja,

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} \leq (S_f - S_i) = \Delta S \quad \left. \vphantom{\int_i^f} \right\} \begin{array}{l} < \text{ se irreversível} \\ = \text{ se reversível} \end{array}$$

(6.7)

Para um sistema isolado ($d'Q = 0$) então

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{p/ sistema isolado .}$$

(6.8)

Esta equação, que define o princípio de aumento da entropia, é a formulação matemática da segunda lei da termodinâmica. A entropia de um sistema termicamente isolado nunca pode decrescer, ela não se altera quando ocorrem processos reversíveis mas aumenta quando ocorrem processos irreversíveis. Num sistema isolado é o princípio de aumento da entropia que permite dizer em que sentido devem ocorrer os processos naturais. Como consequência do princípio de aumento da entropia o estado de equilíbrio de um sistema isolado é o estado de entropia máxima.

Podemos sempre ampliar o sistema considerado acrescentando-lhe uma vizinhança suficientemente ampla para que o conjunto sistema + vizinhança, que denominaremos universo, constitua, com boa aproximação, um sistema isolado.

Quando um sistema troca (recebe ou fornece) reversivelmente calor $d'Q_R$ com um reservatório térmico à temperatura T_1 , a entropia do sistema varia de $d_1S = d'Q_R/T_1$ (> 0 ou < 0 dependendo do sinal de $d'Q_R$), mas em compensação a entropia do reservatório (vizinhança) varia de $d_2S = -d'Q_R/T_1$, logo, $dS = d_1S + d_2S = 0$. Vemos que é possível diminuir a entropia de um sistema a custa de um aumento no mínimo equivalente da entropia da vizinhança.

Degradação de energia

A diferença entre processo reversível e irreversível está no aumento da entropia do universo para o caso irreversível. Esse aumento de entropia corresponde a um desperdício de energia que, em princípio, poderia ter sido utilizada.

Para entender melhor o que se quer dizer com isso vamos retomar o processo de expansão livre de um gás ideal indo de $V_i \rightarrow V_f$ à temperatura T . Para calcular a variação de entropia nesse processo utilizamos um processo isotérmico reversível onde

$$W_{i \rightarrow f}^R = n_{\text{mol}} RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \Delta Q_R \quad (\Delta U = 0),$$

o trabalho realizado pelo gás na expansão é igual ao calor absorvido do reservatório à temperatura T . Claramente, nesse processo reversível,

$$\Delta S^R(\text{vizinhança}) = \Delta S^R(\text{reservatório}) = -\Delta S^R(\text{gás}) ,$$

$$\Rightarrow \Delta S^R(\text{universo}) = \Delta S^R(\text{gás}) + \Delta S^R(\text{vizinhança}) = 0 .$$

O trabalho $W_{i \rightarrow f}^R$ proveniente da expansão isotérmica poderia ser utilizado para levantar um peso ou comprimir uma mola onde poderia ficar armazenado em forma de energia potencial que poderia ser convertida em trabalho mecânico.

No processo irreversível de expansão livre, não há troca de calor com a vizinhança, logo

$$\Delta S^I(\text{vizinhança}) = 0 ,$$

mas para o gás

$$\Delta S^I(\text{gás}) = \Delta S^R(\text{gás}) = n_{\text{mol}} R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) ,$$

de forma que a variação de entropia do universo

$$\Delta S^I(\text{universo}) = \Delta S^I(\text{gás}) + \Delta S^I(\text{vizinhança}) = \Delta S^R(\text{gás}) = n_{\text{mol}} R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0 .$$

A entropia do universo aumenta na expansão livre, sem que haja realização de trabalho.

No caso irreversível é desperdiçada uma quantidade de trabalho $W_{i \rightarrow f} = \Delta Q = T \Delta S^I(\text{universo})$, que poderia ter sido utilizada se a transformação tivesse sido efetuada de forma reversível. O aumento de entropia do universo no processo irreversível reflete uma degradação da energia.

Discutiremos no final da §III a interpretação microscópica da entropia.