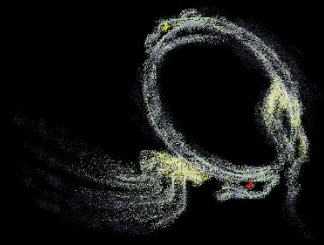


BIF 0442 / S721 – Fundamentos de TD

Sistemas

- O que é um sistema ?

Uma região definida no espaço

- Matéria
- Barreiras
- Entorno

Barreiras

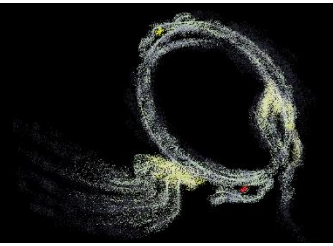
- Sem troca de matéria e energia: *isolado*
- Sem troca de matéria: *fechado*
- Com troca de matéria: *aberto*
  - também chamado de "*volume de controle*"
- Se a barreira permite troca de energia na forma de "calor": *diatérmica*
- Se não: *adiabática*

Mudanças

- ISO s:
- córica: volume constante
- bárica: pressão constante
- térmica: temperatura constante

Adiabático X Isotérmico

- Mudança isotérmica não é antônimo de processo adiabático.
- Contudo ... é *quase*, pois ...



Numa mudança adiabática, não há trocas por calor, mas há variação de temperatura, enquanto que numa mudança isotérmica, não há variação de temperatura, mas há trocas por calor.

Desta forma, estes dois processos, adiabáticos e isotérmicos, funcionam como um *par conjugado termodinâmico*.

PAR CONJUGADO TERMODINÂMICO

- Potenciais termodinâmicos e energia interna de um sistema são expressos através de *pares conjugados*.
- Num sistema mecânico, isto corresponde ao produto F·dx

- **Uma variação na energia de um sistema pode ser expressa através de "forças generalizadas" vezes "deslocamentos generalizados", gerados devido ao desbalanço entre as forças**.

- Tais forças (intensivas) e respectivos deslocamentos (extensivos) são os pares conjugados
  - pressão/volume ; stress/strain ; temperatura/entropia ; potencial químico/número de partículas

$$F = \left(\frac{\delta E}{\delta x} \right)_{\sim x}$$

O GÁS IDEAL

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

TEMPERATURA

O que é temperatura?

Como medir?

Origem do termo

O termo temperatura vem do latim “temperare” – misturar (líquidos).

“Temperatura” é o emprego na voz passiva, indicando “líquidos bem misturados”.

Aparentemente, a origem vem dos 4 humores de Hipócrates (370 a.c.), que, se bem misturados (adequadas proporções) teriam a saúde mantida.

Muller, I. (2007). A History of Thermodynamics. Springer

- Posteriormente, Galeno (200 d.c.) incrementa a ideia, considerando que o caráter (temperatura) da pessoa estaria ligada ao clima local.
- Neste sentido, as pessoas que teriam a melhor e mais adequada mistura seriam aquelas que habitam as zonas “temperadas”, e nas latitudes mais extremas, haveria, então, a selvageria do norte e a indolência do sul.

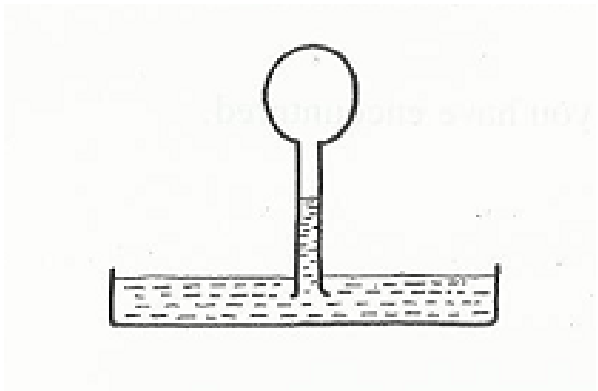
Muller, I. (2007). A History of Thermodynamics. Springer

. . . e Celsius cria uma escala "invertida"

- Nos séculos XVII – XVIII, na tentativa de se criarem escalas para os "termômetros" emergentes, estas foram relacionadas à latitude. Portanto, o mais *frio* estava no norte, latitudes *mais altas*, e o mais *quente*, no sul, latitudes *mais baixas* !
- Celsius (1744), querendo evitar valores negativos, dá 0 para a água em ebulição, e 100 para o gelo.

Muller, I. (2007). A History of Thermodynamics. Springer

Escalas de Temperatura



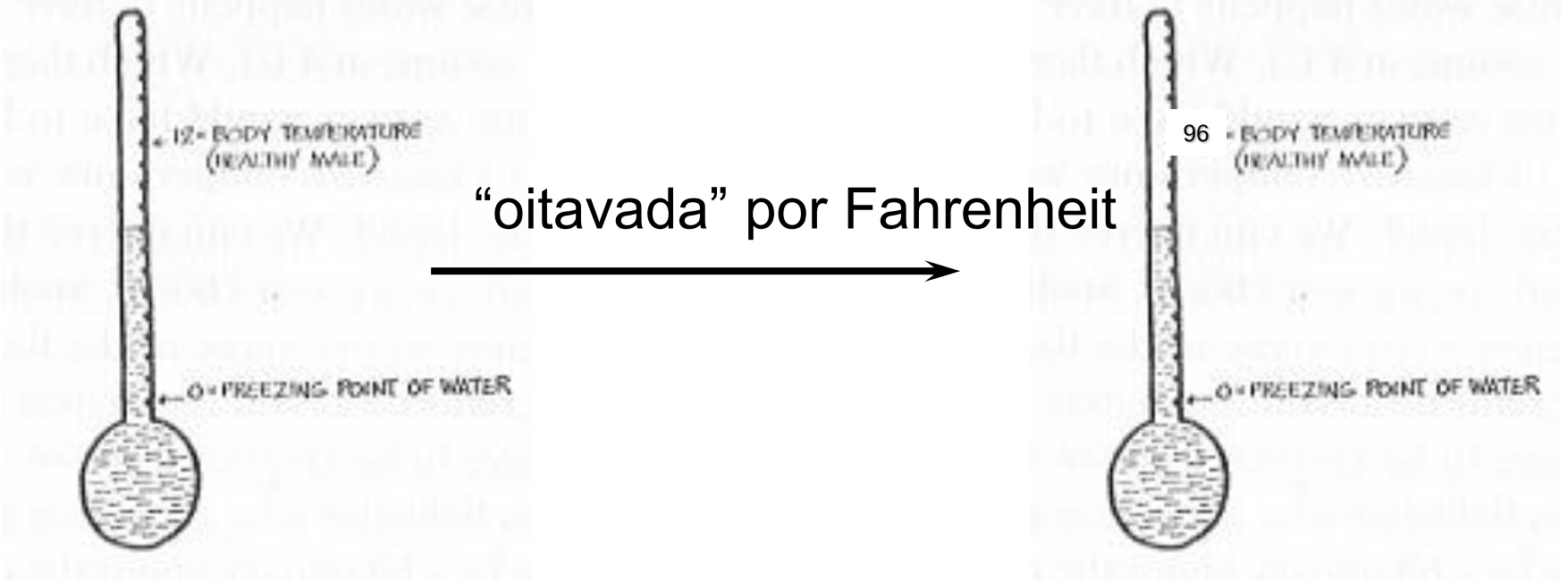
Termoscopo de Galileu – primeira tentativa registrada de se criar uma escala numérica para “temperatura”

errático, pois depende da *pressão barométrica*
serve para indicar *mudanças* em T,mas não formar uma escala

Fenn, J. (2003). Engines, Energy and Entropy. Global View Pub.

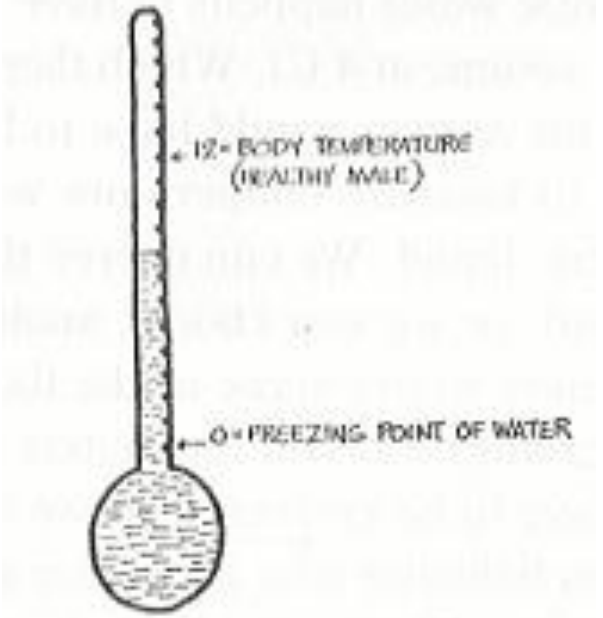
Termômetro Florentino

São os “tradicionais” aparatos de “um líquido numa coluna de vidro”.
Desenvolvidos pela Academia de Ciência de Florença, em meados do século XVII.



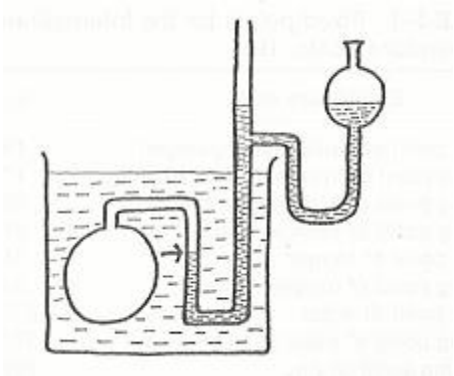
escala sugerida por Newton

Termômetros de líquidos



Diferentes líquidos resultam em diferentes leituras para temperaturas entre dois pontos acordados como “padrão”

Termômetro a gás



O volume é mantido fixo através de mudanças de pressão na coluna. **Assim, *pressão* é a propriedade TD observada, e relacionada à *temperatura* do banho.**

$$\frac{T_{vapor}}{T_{gelo}} = \frac{P_{vapor}}{P_{gelo}}$$

gelo = ponto triplo da água

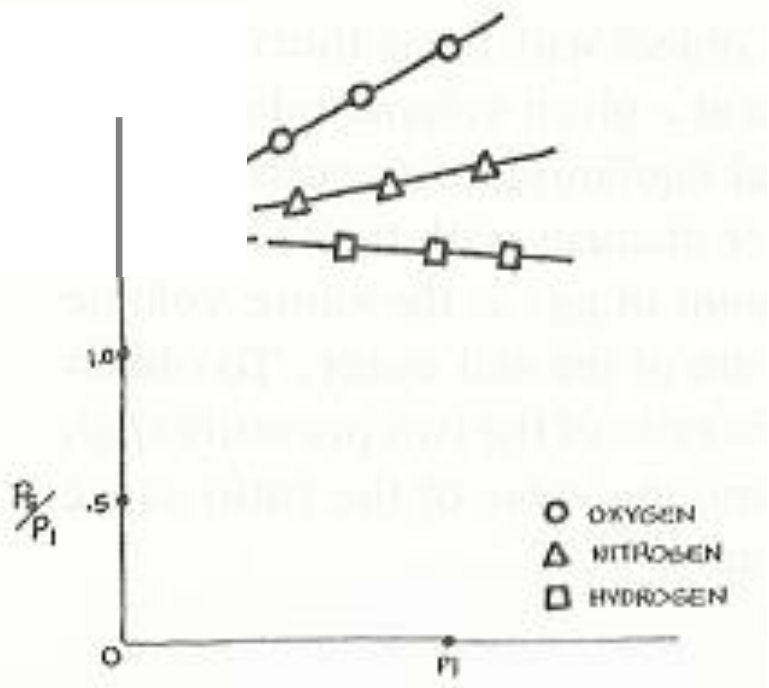
TEMPERATURA É UMA PROPRIEDADE . . .

OU VARIA DE SUBSTÂNCIA PARA SUBSTÂNCIA

???

- a razão varia dependendo da substância utilizada e
- se n varia, varia-se P para uma dada T, e a razão varia

$$\frac{T_{vapor}}{T_{gelo}} = \frac{P_{vapor}}{P_{gelo}}$$

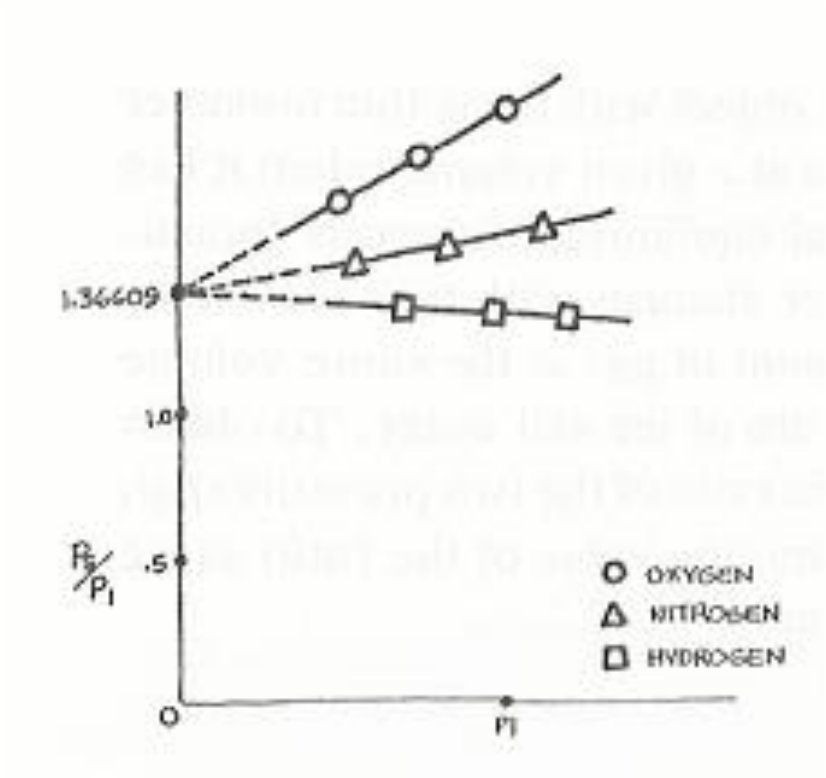


Gás Ideal

Mas, quando n ➔ 0 (ou seja, P_{gelo} ➔ 0), a razão tende a um valor fixo:

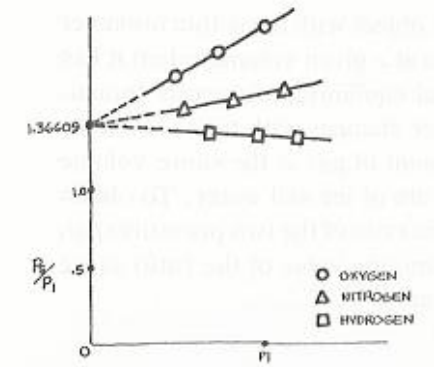
1.36609

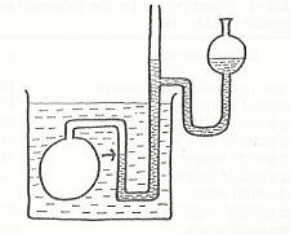
$$\frac{T_{vapor}}{T_{gelo}} = \frac{P_{vapor}}{P_{gelo}}$$



Duas incógnitas, duas equações e uma escala é criada

$$\begin{cases} \dfrac{T_{vapor}}{T_{gelo}} = \lim_{p \to 0} \left(\dfrac{P_{vapor}}{P_{gelo}} \right) = 1.36609 \\ T_{vapor} = T_{gelo} + 100 \end{cases}$$





$$T_{gelo} = 273.16$$

$$T_{vapor} = T_{gelo} + 100 = 373.16$$

T GERAL

$$\frac{T}{T_{gelo}} = \lim_{p \to 0} \left(\frac{P}{P_{gelo}} \right) = Y$$

$$T = 273.16 \cdot Y$$

A Lei Zero

- Se T(A) = T(B) e T(B) = T(C), então T(C) = T(A)

- Esta “Lei” foi estabelecida muito antes da 1ª e 2ª, contudo, seu reconhecimento somente se deu em 1931 (R.H. Fowler)

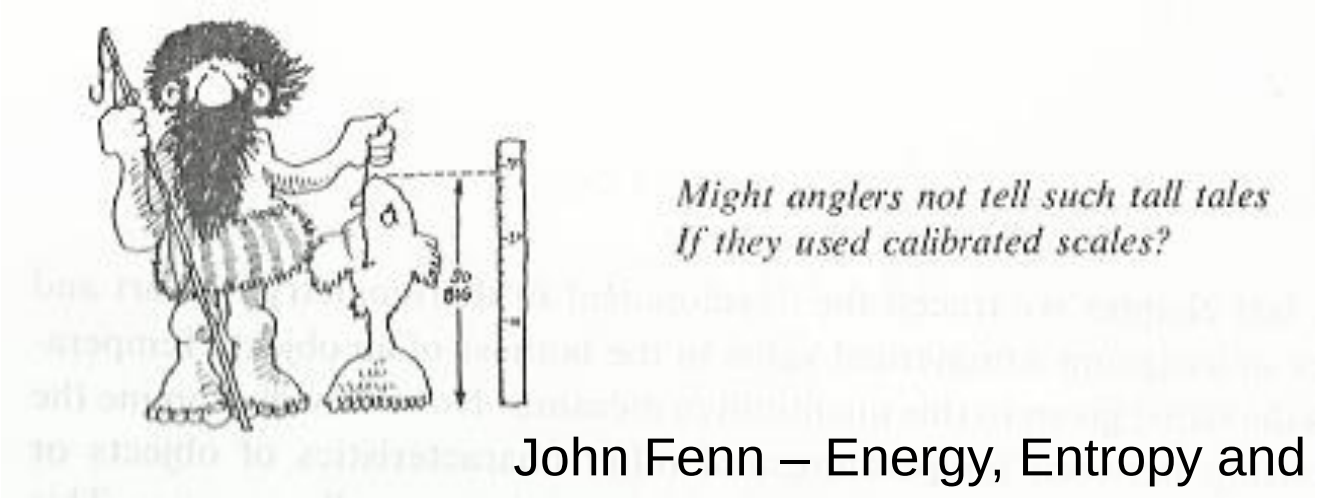
- **O limite da razão T_v/T_g ➔ 1.36609 implica que a temperatura é uma propriedade**

Duas Escalas

Celsius		Fahrenheit
0	T_g	32
100	T_v	212

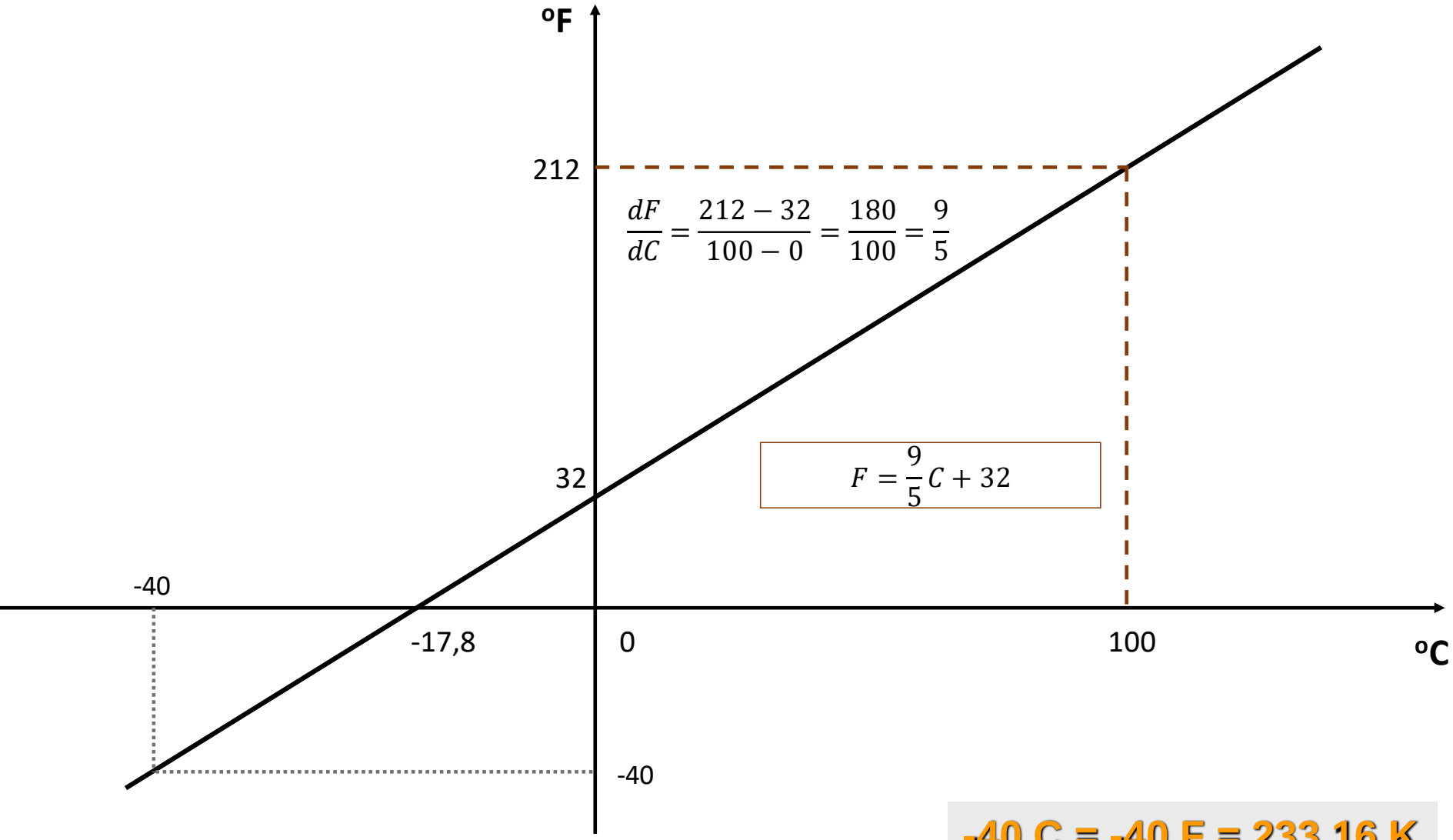
Probleminha

- Para qual valor Kelvin, os valores Celsius e Fahrenheit são os mesmos?



John Fenn – Energy, Entropy and Engines

Solução do probleminha . . .



-40 C = -40 F = 233.16 K

Reversibilidade

- A reversibilidade é um conceito fundamental na TD
- Contudo, é “complicado” ...

Mudança reversível

- As interações entre o *sistema* e o *entorno* devem ocorrer de maneira que tanto o sistema quanto o entorno *permaneçam em equilíbrio interno durante o processo*
- Não devem ser formados gradientes (não-homogeneidades) no espaço
- Logo: toda a variação deve ser infinitesimal (ou seja, não-mensurável).
- Uma outra maneira de se referir à reversibilidade é por “mudança quase-estática”

A complicação:

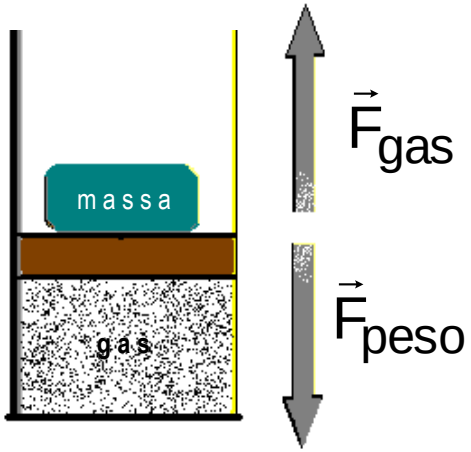
- Fica implícito que toda a mudança reversível deve ser feita de maneira a não ocorrerem mudanças !!
- Max Planck sente que algo a mais tem que ser dito quanto à reversibilidade: “Falando de maneira estrita, esta expressão [reversibilidade] é vaga uma vez que um processo pressupõe mudanças, e, portanto, distúrbios no equilíbrio”

Portanto

- Reversibilidade é um conceito abstrato na TD, nunca existirão mudanças verdadeiramente reversíveis.
- O conceito, no entanto, é extremamente útil.
- Reversibilidade exclui dissipação de energia: se o processo é revertido, então *as condições originais do sistema e do entorno são inteiramente restauradas*.
- A reversibilidade serve como um fio-guia para indicar o caminho que está sendo percorrido.

0 FUNDAMENTAL DA REVERSIBILIDADE

- A ideia crucial é sermos aptos a reverter qualquer mudança através de uma variação infinitesimalmente pequena, tanto no sistema quanto no entorno, uma vez que estas seriam feitas de maneira arbitrariamente pequena (não mensurável)



As 2 Primeiras Leis

1ª Lei: $\rightarrow$ $dU = \delta q + \delta w$

2ª Lei: $\rightarrow$ $T \cdot dS \geq \delta q_r$

As 2 Primeiras Leis

$$dU = \delta q + \delta w \Longrightarrow$$ forma incompleta, restrita à energia interna

$$T \cdot dS \geq \delta q_r \Longrightarrow$$ a desigualdade pode ser transformada em igualdade

Leis ou Postulados ?

Leis

as Leis termodinâmicas são oriundas de observações experimentais

as Leis são as **premissas admitidas como verdadeiras**

Postulados

“proposição não evidente nem demonstrável, que se admite como princípio de um sistema dedutível, de uma operação lógica ou de um sistema de normas práticas”

(Aurélio Eletrônico XXI).

Postulados (um exemplo)

Modell & Reid

I. Para sistemas fechados simples com restrições internas dadas, existem estados de equilíbrio os quais podem ser caracterizados completamente por duas propriedades variáveis independentes em adição às massas das espécies químicas em questão

II. Em processos nos quais não há nenhum efeito líquido no entorno, todos os sistemas (simples e compostos) com dadas restrições internas irão mudar de modo a se aproximar de um, e um único, estado de equilíbrio estável para cada um dos sub-sistemas simples que o compõem. Na condição limite, o sistema como um todo é dito estar em equilíbrio.

III. Para quaisquer estados (1) e (2) nos quais um sistema fechado esteja em equilíbrio, a mudança de estado representada por (1) $\rightarrow$ (2) e/ou a mudança reversa (2) $\rightarrow$ (1) pode ocorrer por ao menos um processo adiabático, e a interação por trabalho adiabático entre esse sistema e o entorno é determinada unicamente por se especificar os estados finais (1) e (2).

IV. Se o conjunto de sistemas A, B e A, C cada um não tem interações por calor quando conectados por uma fronteira não-adiabática, então também não haverá interações por calor se os sistemas B e C forem conectados.

Problema: identifique "leis" com I e com IV

Modell & Reid

I. Para sistemas fechados simples com restrições internas dadas, existem estados de equilíbrio os quais podem ser caracterizados completamente por duas propriedades variáveis independentes em adição às massas das espécies químicas em questão

II. Em processos nos quais não há nenhum efeito líquido no entorno, todos os sistemas (simples e compostos) com dadas restrições internas irão mudar de modo a se aproximar de um, e um único, estado de equilíbrio estável para cada um dos sub-sistemas simples que o compõem. Na condição limite, o sistema como um todo é dito estar em equilíbrio.

III. Para quaisquer estados (1) e (2) nos quais um sistema fechado esteja em equilíbrio, a mudança de estado representada por (1) $\rightarrow$ (2) e/ou a mudança reversa (2) $\rightarrow$ (1) pode ocorrer por ao menos um processo adiabático, e a interação por trabalho adiabático entre esse sistema e o entorno é determinada unicamente por se especificar os estados finais (1) e (2).

IV. Se o conjunto de sistemas A, B e A, C cada um não tem interações por calor quando conectados por uma fronteira não-adiabática, então também não haverá interações por calor se os sistemas B e C forem conectados.

Problema: identifique "leis" com I e com IV

Modell & Reid

I. Para sistemas fechados simples com restrições internas dadas, existem estados de equilíbrio os quais podem ser caracterizados completamente por duas propriedades variáveis independentes em adição às massas das espécies químicas em questão

II. Em processos nos quais não há nenhum efeito líquido no entorno, todos os sistemas (simples e compostos $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ mudar de modo a se aproximar de um, e u l para cada um dos sub-sistemas simples que o compoem. Na condição limite, o sistema como um todo é dito estar em equilíbrio.

III. Para quaisquer estados (1) e (2) nos quais um sistema fechado esteja em equilíbrio, a mudança de estado representada por (1) → (2) e/ou a mudança reversa (2) → (1) pode ocorrer por ao menos um processo adiabático, e a interação por trabalho adiabático entre esse sistema e o entorno é determinada unicamente por se especificar os estados finais (1) e (2).

IV. Se o conjunto de sistemas A, B e A, C cada um não tem interações por calor quando conectados por uma fronteira não-adiabática, então também não haverá interações por calor se os sistemas B e C forem conectados.

Problema: identifique "leis" com I e com IV

Modell & Reid

I. Para sistemas fechados simples com restrições internas dadas, existem estados de equilíbrio os quais podem ser caracterizados completamente por duas propriedades variáveis independentes em adição às massas das espécies químicas em questão

II. Em processos nos quais não há nenhum efeito líquido no entorno, todos os sistemas (simples e compostos) com dadas restrições internas irão mudar de modo a se aproximar de um, e um único, estado de equilíbrio estável para cada um dos sub-sistemas simples que o compõem. Na condição limite, o sistema como um todo é dito estar em equilíbrio.

III. Para quaisquer estados (1) e (2) nos quais um sistema fechado esteja em equilíbrio, a mudança de estado representada por (1) $\rightarrow$ (2) e/ou a mudança reversa (2) $\rightarrow$ (1) pode ocorrer por ao menos um processo adiabático, e a interação por trabalho adiabático entre esse sistema e o entorno é determinada unicamente por se especificar os estados finais (1) e (2).

IV. Se o conjunto de sistemas A, B e A, C cada um não tem interações por calor quando conectados por uma fronteira não-adiabática, então também não haverá interações por calor se os sistemas B e C forem conectados.

Problema: identifique "leis" com I e com IV

Modell & Reid

I. Para sistemas fechados simples com restrições internas dadas, existem estados de equilíbrio os quais podem ser caracterizados completamente por duas propriedades variáveis independentes em adição às massas das espécies químicas em questão

II. Em processos nos quais não há nenhum efeito líquido no entorno, todos os sistemas (simples e compostos) com dadas restrições internas irão mudar de modo a se ap sub-
si do é dito
es

III. P uilíbrio, a
m → (1)
pode ocorrer por ao menos um processo adiabático, e a interação por trabalho adiabático entre esse sistema e o entorno é determinada unicamente por se especificar os estados finais (1) e (2).

IV. Se o conjunto de sistemas A, B e A, C cada um não tem interações por calor quando conectados por uma fronteira não-adiabática, então também não haverá interações por calor se os sistemas B e C forem conectados.

Lei Zero da TD

Se T(A) = T(B) e T(B) = T(C), então T(C) = T(A)

Assim . . .

... as Leis e os Postulados pertencem ao mesmo nível de formulação: todos repousam sobre constatações empíricas e não sobre primeiros princípios demonstrados (ou demonstráveis).

Energia

- O termo foi criado por Thomas Young (1807) a partir do Grego **ενεργεια: força efetiva**.
- Este termo foi utilizado para associar as partes conservativas da mecânica – energia cinética, potencial gravitacional e elástica de molas.
- Sua aceitação somente ocorreu em meados do século 19, quando se incluiu a energia interna da termodinâmica e a energia eletromagnética.

Muller, I. (2007). A History of Thermodynamics. Springer

UM "AVISO" [QUE SERÁ ESQUECIDO]

A energia interna de um um gás ideal é função, somente, da quantidade de matéria e da temperatura do sistema:

$$\mathbf{U = U(n,T)}$$

O QUE É *TRABALHO*?

O QUE É *TRABALHO*?

$$W = F \cdot \Delta x$$

O QUE É *TRABALHO*?

força fixa ao longo do trajeto

$$W = F \cdot \Delta x$$

O QUE É *TRABALHO*?

força fixa ao longo do trajeto

$$W = F \cdot \Delta x$$

força variável ao longo do trajeto

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F(x) \cdot dx$$

O QUE É *TRABALHO*?

força fixa ao longo do trajeto

$$W = F \cdot \Delta x$$

força variável ao longo do trajeto

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F(x) \cdot dx$$

forças atuando na superfície de um volume

$$W = \int_s F(x) \cdot \vec{n} \cdot dx$$

O QUE É *TRABALHO*?

forças atuando na superfície de um volume

$$W = \int_S F(x) \cdot \vec{n} \cdot dx$$

$$V = A \cdot x$$

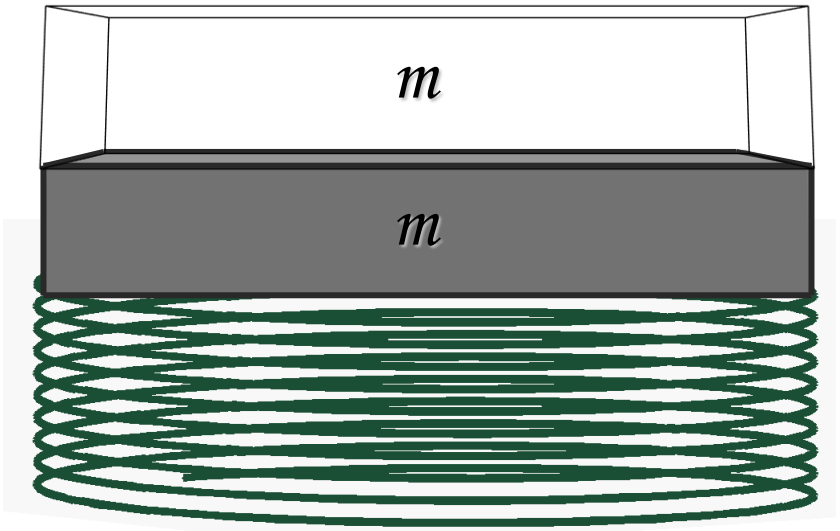
$$p = \frac{F}{A}$$

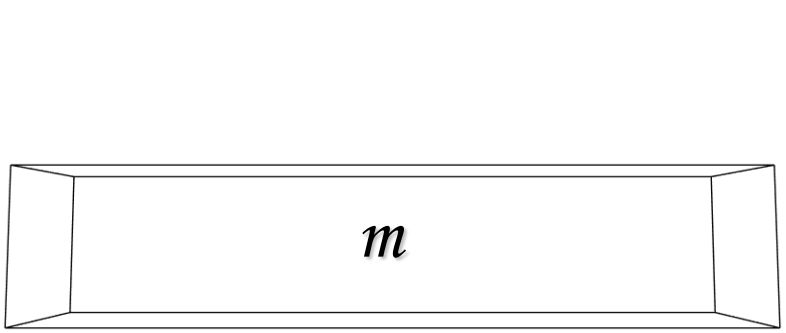
$$F \cdot dx = A \cdot dx \cdot \frac{F}{A} = \mathrm{p} \cdot dV$$

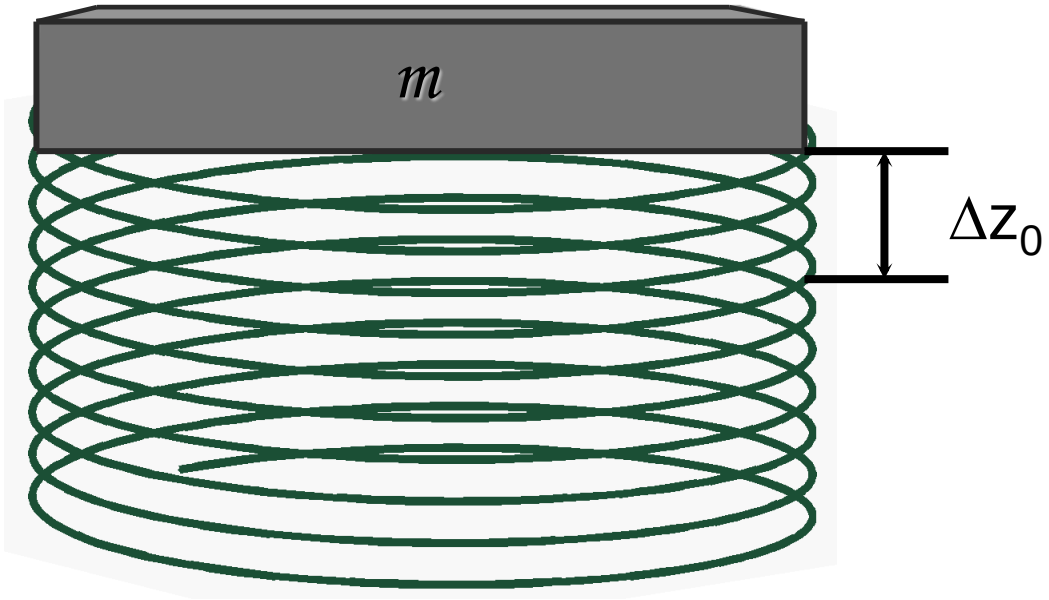
Probleminha

- TRABALHO MÁXIMO
  - Mostre que o trabalho máximo é obtido somente quando as mudanças são feitas de maneira reversível.

Retirando-se m de uma massa 2m . . .

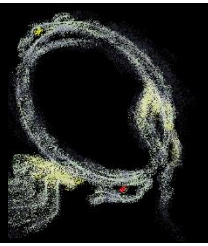


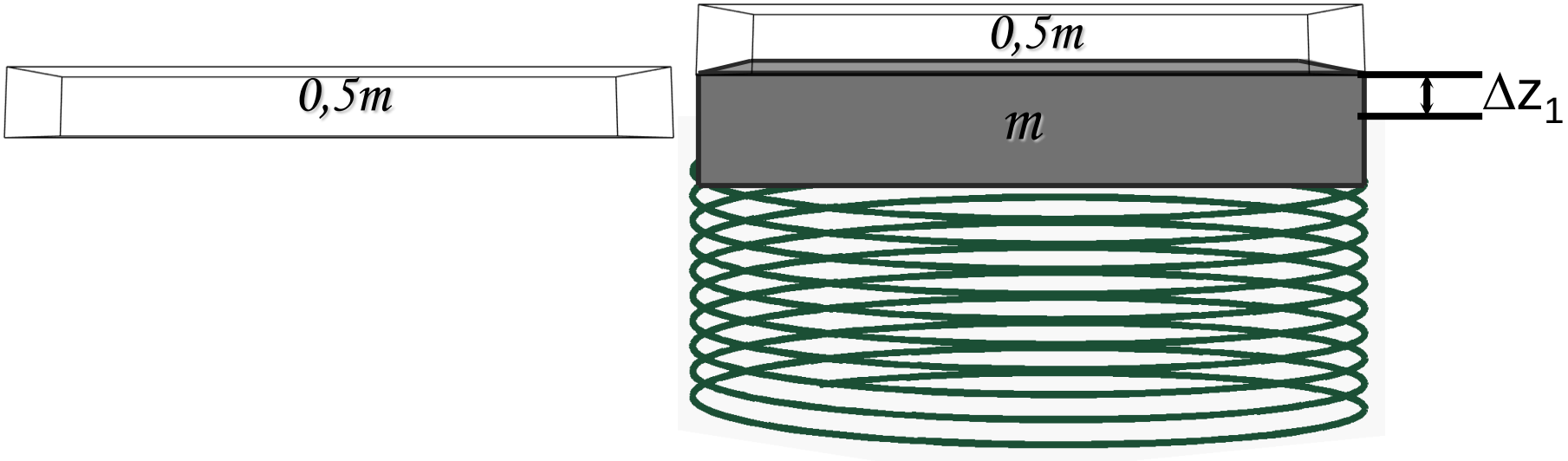




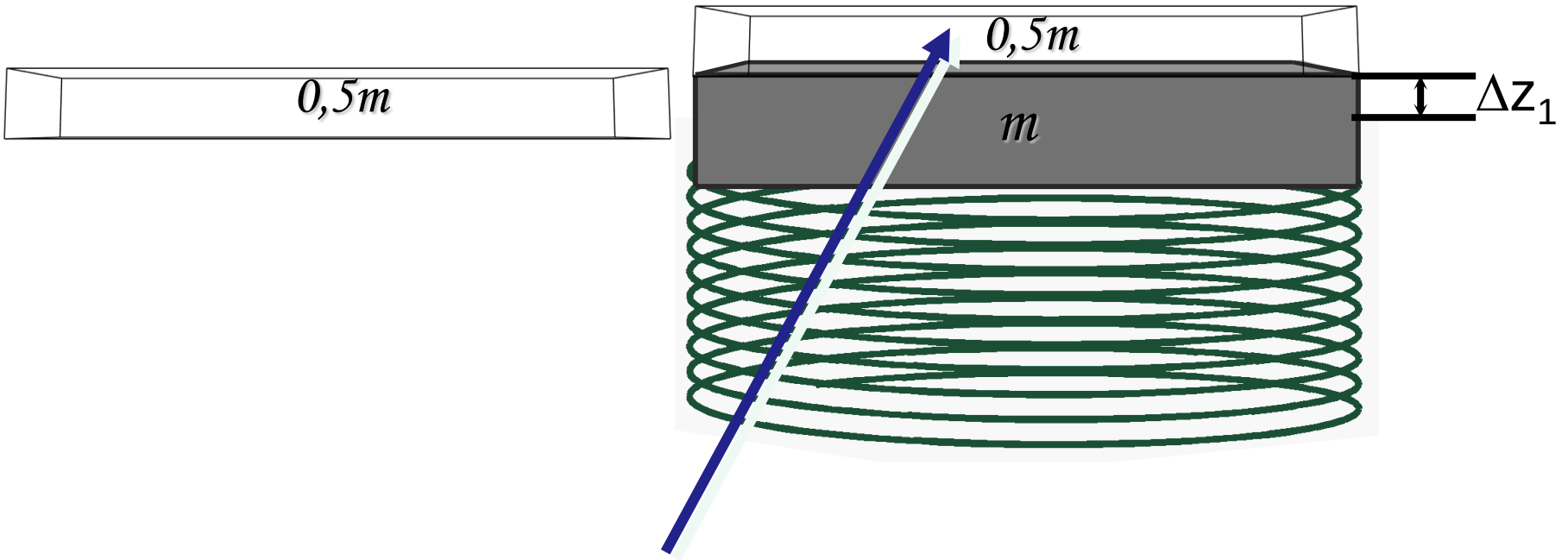
$$W_o = \int força_{grav} \cdot dh = m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_o$$

Retirando-se, primeiramente, m/2 . . .



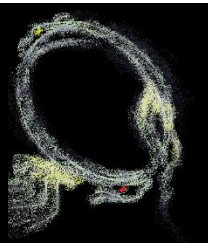


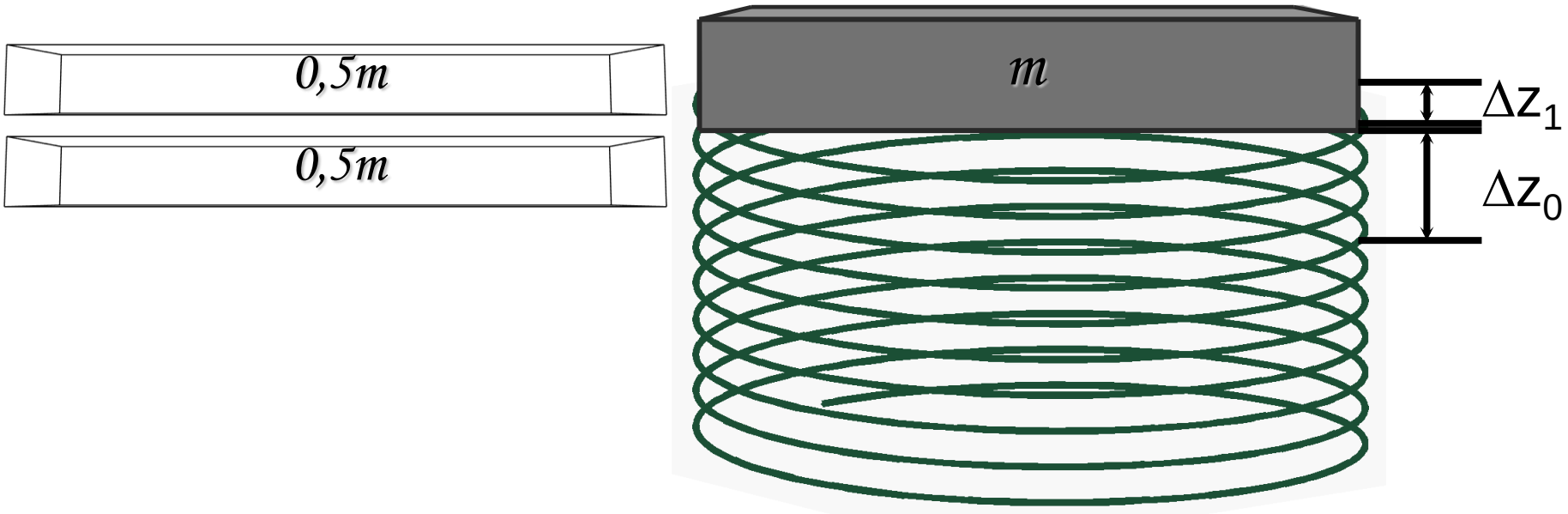
Retirando-se, primeiramente, m/2 . . .



ou seja, estes “0,5massa” subiram Δz_1, que, quando retirado na forma “1massa”, não subiam

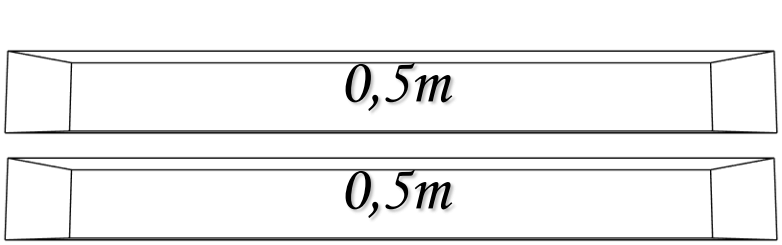
E, DEPOIS, OS OUTROS M/2 . . .

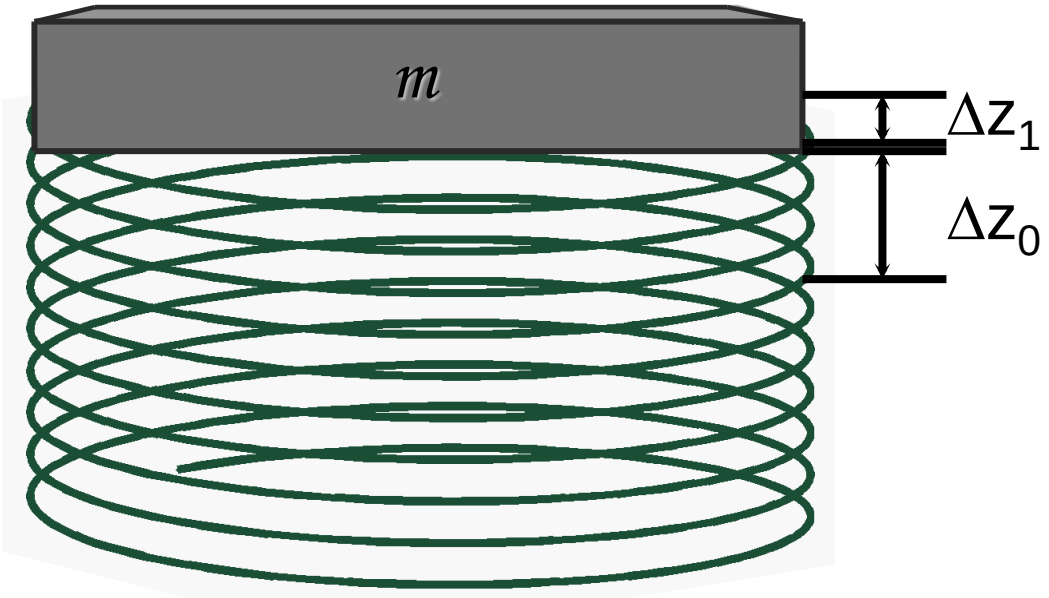




$$W_1 = \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_1}{2} \Longrightarrow W_{total} = W_o + W_1 > W_o$$

E, DEPOIS, OS OUTROS M/2 . . .





NOTE: a massa sobre a mola continua a subir os mesmos ΔZ_0

$$W_1 = \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_1}{2} \Longrightarrow W_{total} = W_o + W_1 > W_o$$

Se a massa retirada for subdividida em 4 . . .

$$W_{total} = W_o + \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_2}{4} + \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_1}{4} + \frac{m \cdot \vec{g} \cdot (\Delta z_1 + \Delta z_2)}{4}$$

$$W_1 = \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_1}{2} = \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_1}{4} + \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_1}{4}$$

$$W_2 = \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_2}{4} + \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_2}{4} = \frac{m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z_2}{2}$$

$$\boxed{W_{total} = W_o + W_1 + W_2 > W_o + W_1 > W_o}$$

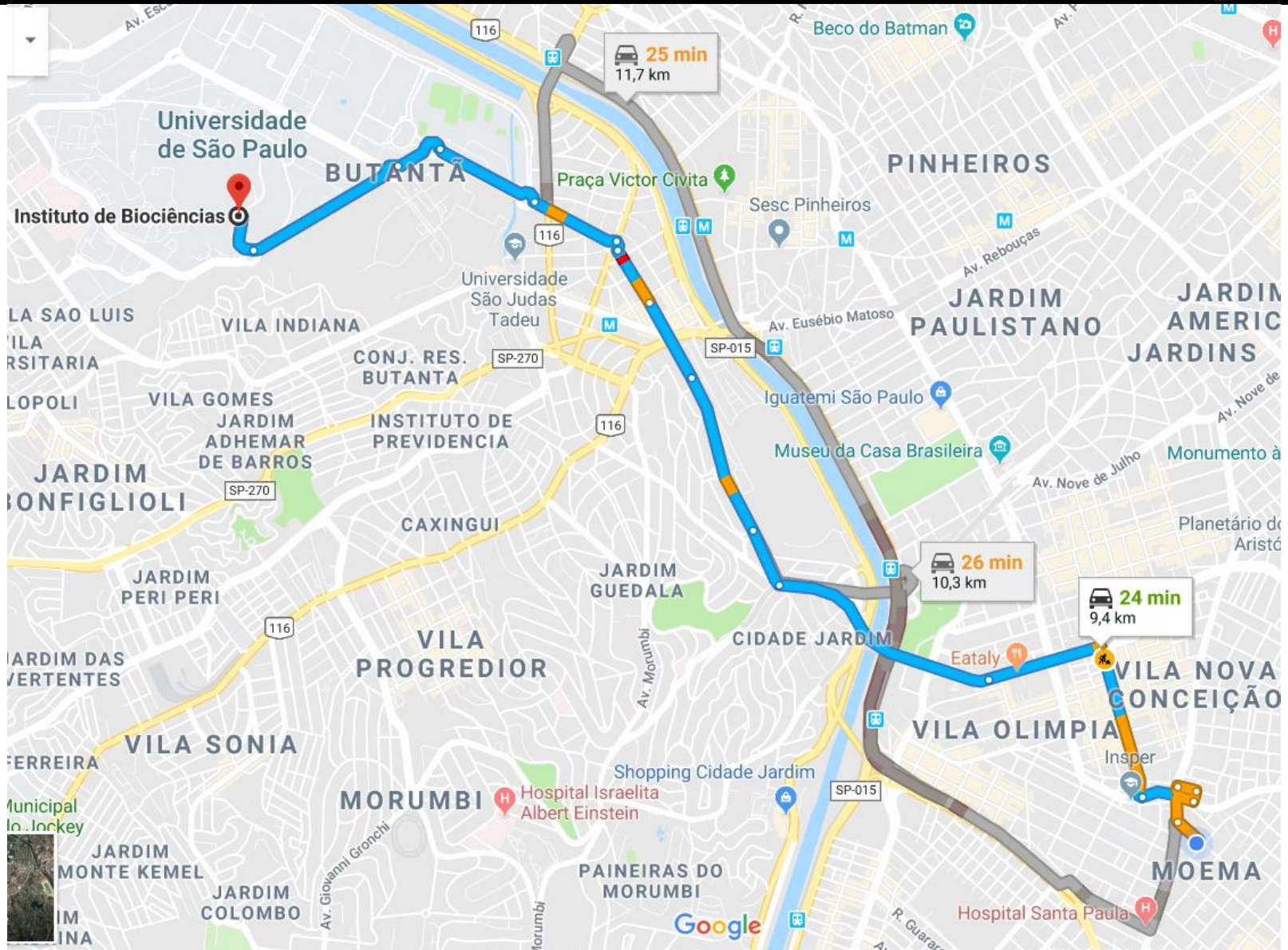
...

- O trabalho máximo será obtido se fizermos retiradas infinitesimalmente pequenas da massa, ou seja, “dm” – não mensuráveis.
- Isto caracteriza uma mudança reversível.
- Assim, parece existir uma relação importante entre “reversibilidade” e “trabalho máximo” num processo ...

Funções de Estado e Funções de Trajeto

Os diferenciais d e δ

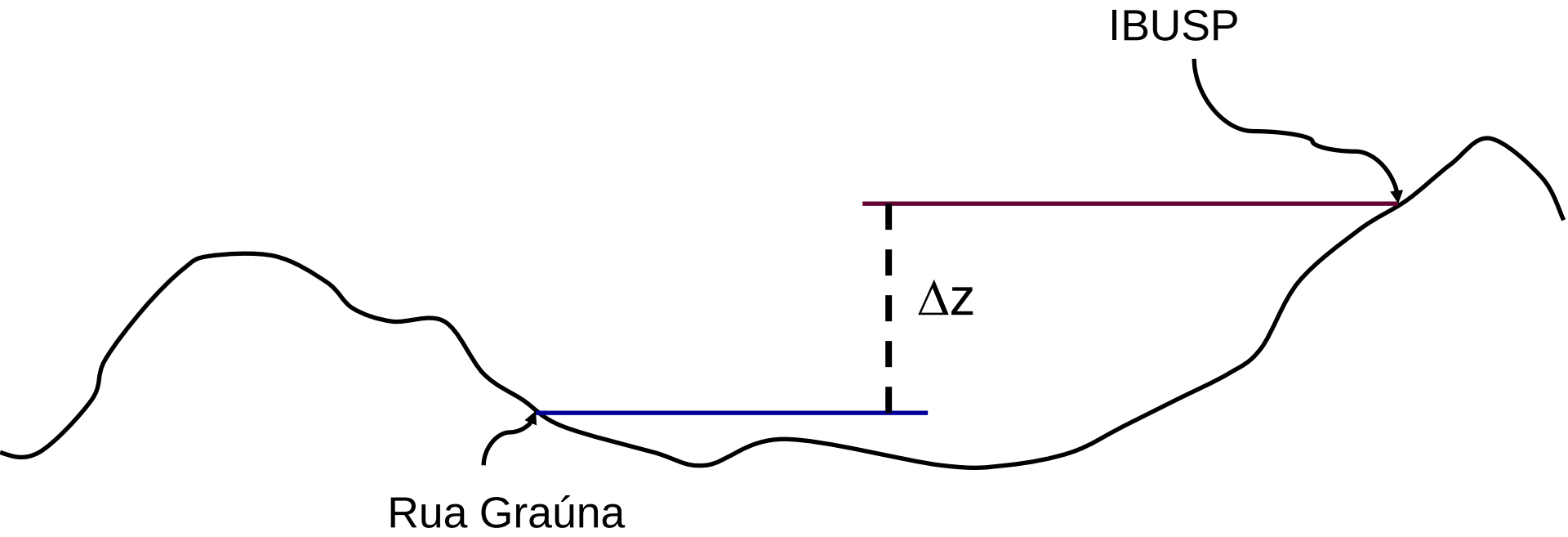
MAPAS


25 min
11,7 km
26 min
10,3 km
24 min
9,4 km
Universidade de São Paulo
Instituto de Biociências
BUTANTÃ
Praça Victor Civita
Beco do Batman
PINHEIROS
Sesc Pinheiros
Universidade São Judas Tadeu
VILA INDIANA
CONJ. RES. BUTANTA
SP-270
SP-015
Av. Eusébio Matoso
Av. Rebouças
JARDIM PAULISTANO
Iguatemi São Paulo
Museu da Casa Brasileira
Av. Nove de Julho
VILA GOMES JARDIM ADHEMAR DE BARROS
INSTITUTO DE PREVIDENCIA
JARDIM BONFIGLIOLI
CAXINGUI
JARDIM PERI PERI
JARDIM GUEDALA
VILA PROGREDIOR
CIDADE JARDIM
Eataly
VILA NOVA CONCEIÇÃO
VILA OLIMPIA
Insper
VILA SONIA
MORUMBI
Hospital Israelita Albert Einstein
Shopping Cidade Jardim
PAINEIRAS DO MORUMBI
JARDIM MONTE KEMEL
JARDIM COLOMBO
MOEMA
Hospital Santa Paula
Google
116

Assim, . . .

- A distância percorrida, Y, da Rua Graúna até o IB é uma função de trajeto.
- Caso não se especifique o trajeto, não se pode dizer nada acerca de Y.
- A variação infinitesimal de Y recebe a notação δY.
- δY é um diferencial dito *inexato*.

Altitude num campo gravitacional



Assim, . . .

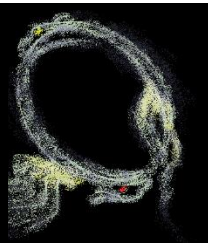
- A diferença de altitude num campo gravitacional, ΔZ, **não é** uma função de trajeto.
- Mesmo que não se especifique o trajeto, ΔZ continua sendo conhecida.
- A variação infinitesimal de Z recebe a notação dZ.
- dZ é um diferencial dito *exato*:
  - $\Delta Z = Z_{final} - Z_{inicial}$

Funções de Estado e de Trajeto

- δY ➔ Y é uma *função de trajeto*:
  - $\Delta Y \sim \vdash = Y_{final} - Y_{inicial}$

- dZ ➔ Z é uma *função de estado*:
  - $\Delta Z \vdash = Z_{final} - Z_{inicial}$

Trabalho [W] é função de trajeto

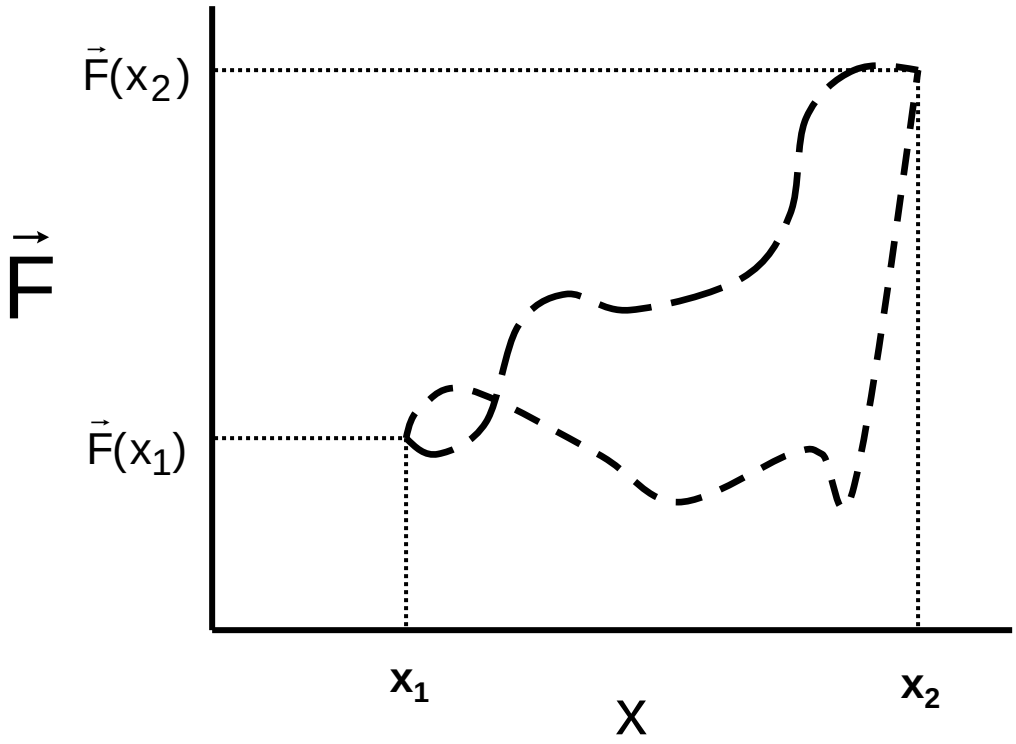


$$W = \int_{x_1}^{x_2} F(x) \cdot dx$$

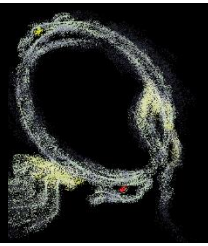
dW

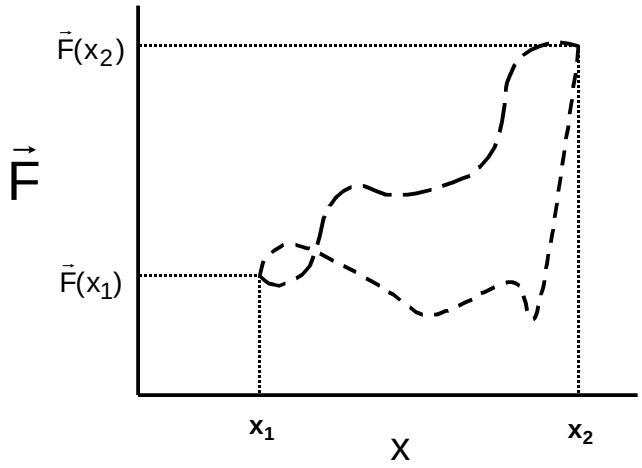
$\mathbf{F \cdot dx}$

$\boldsymbol{\delta W}$



Transformando um diferencial inexato em um exato . . .





Trabalho num campo gravitacional:

$$W = m \cdot \vec{g} \cdot \int_1^2 dz = m \cdot \vec{g} \cdot (z_2 - z_1) = m \cdot \vec{g} \cdot \Delta z$$

Trabalho numa mola:

$$W = \int_1^2 k \cdot x \cdot dx = \frac{k}{2}\left(x_2^2 - x_1^2\right)$$

Como você sugere que isto possa ser feito ?

Transformando um diferencial inexato em um exato . . .

- Para que se transforme um diferencial inexato em um exato, é preciso que (ou basta que) se pré determine o trajeto.

Transformando um diferencial inexato em um exato . . .

- Para que se transforme um diferencial inexato em um exato, é preciso que (ou basta que) se pré determine o trajeto.
- Ou seja, é preciso que a variação δw deixe de ser arbitrária e passe a ser conhecida (especificada) de antemão.
  - Neste sentido, é a força ao longo do deslocamento que passa a ser dada como uma *função* da posição
- É por isso que *dw* no campo gravitacional e na mola se tornam diferenciais exatos (e W é tratado como uma função de estado)

1ª Lei e trabalho como diferencial exato

$$dU = \delta w + \delta q$$

1ª Lei e trabalho como diferencial exato

$$dU = \delta w + \delta q$$

energia é função
de estado

1ª Lei e trabalho como diferencial exato

se ...

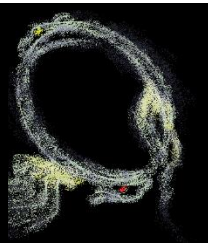
$$dU = \delta w + \delta q \quad (\delta q \rightarrow 0)$$

energia é função de estado

então ...

$$dU = \delta w$$

1ª Lei e trabalho como diferencial exato



se ...

$$dU = \delta w + \delta q \quad (\delta q \to 0)$$

energia é função de estado

então ...

$$dU = \delta w$$

$$\vdash$$

$$dU = \delta w = dw$$

1ª Lei numa mudança adiabática reversível

$$dU = \delta w_{\alpha,r} = dw = p(V) \cdot dV$$

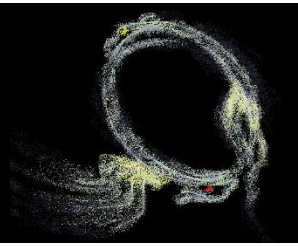
1ª Lei numa mudança adiabática reversível

$$dU = \delta w_{\alpha,r} = dw = p(V) \cdot dV$$

$$W_{\alpha,r} = \int_1^2 p(V) \cdot dV$$

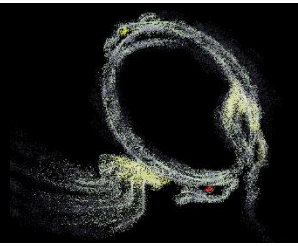
A pressão (p) passou a ser uma função especificada do volume (V)
Isto faz do trabalho uma função de estado, e o volume é chamado de *fator integrante*

Problema



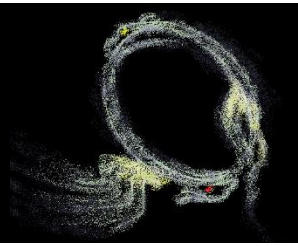
- É possível fazer das trocas por calor (que nós ainda não sabemos o que é) um diferencial exato ?

Resposta do problema, incompleta ...



- Sim, seguindo os mesmos passos que utilizamos para fazer do trabalho um diferencial exato:

OU SEJA ...



se

$$dU = \delta w + \delta q$$

$\delta w \rightarrow 0$

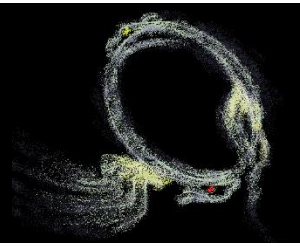
energia é função de estado

$$dU = \delta q$$

$$\vdash$$

$$dU = \delta q = dq$$

COMO



$p\,V = n\,R\,T$

e $\delta w = 0 \Leftrightarrow dV = 0$

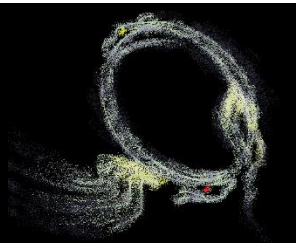
então

$$p = p(T) = \frac{n \cdot R}{V} \cdot T$$

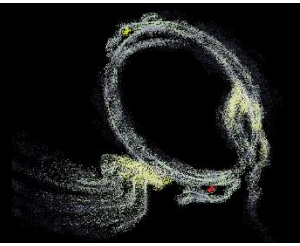
constante

assim, da mesma maneira que V serve como fator integrante para w, T serve como fator integrante para q

CALOR

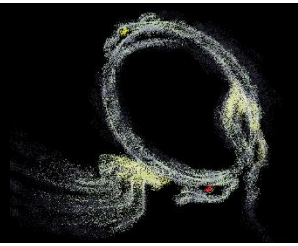


Calor



- Ainda não sabemos o que é “calor”
- Iremos percorrer um caminho que, em certo sentido, refaz o caminho percorrido nos séculos XVIII e XIX para concluir acerca do que é calor

Antigas teorias sobre o "calor"

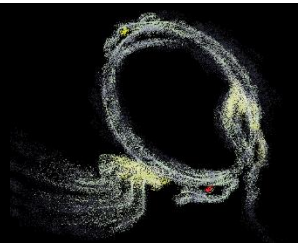


- Flogístico
- A teoria do flogístico é uma teoria científica ultrapassada que postula que um elemento semelhante ao fogo chamado flogístico está contido em corpos combustíveis e liberado durante a combustão. O nome vem do grego antigo φλογιστόν (queimando), de φλόξ (chama). Foi proposta pela primeira vez em 1667 por Johann Joachim Becher e depois organizada de maneira mais formal por Georg Ernst Stahl. A teoria tentou explicar processos como combustão e ferrugem, que agora são conhecidos coletivamente como oxidação.

- Calórico
- A teoria calórica é uma teoria científica obsoleta de que o calor consiste em um fluido auto-repelente chamado calórico que flui dos corpos mais quentes para os mais frios. O calórico também era considerado um gás sem peso que podia entrar e sair dos poros em sólidos e líquidos. A "teoria calórica" foi substituída em meados do século XIX em favor da teoria mecânica do calor, mas ainda assim persistiu em algumas publicações científicas - particularmente em tratamentos mais populares - até o final do século XIX.

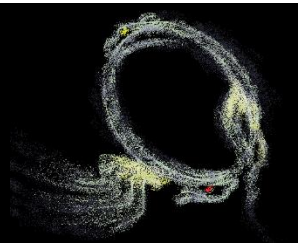
fonte: Wikipedia (English) em 17/04/2020

Transformando Calor num equivalente mecânico



- Se pudermos lidar com *calor* da mesma maneira que fazemos com *trabalho,* sem sermos confundidos pelo “processo” ou por “diferenças de temperatura”, as coisas ficariam mais claras ...

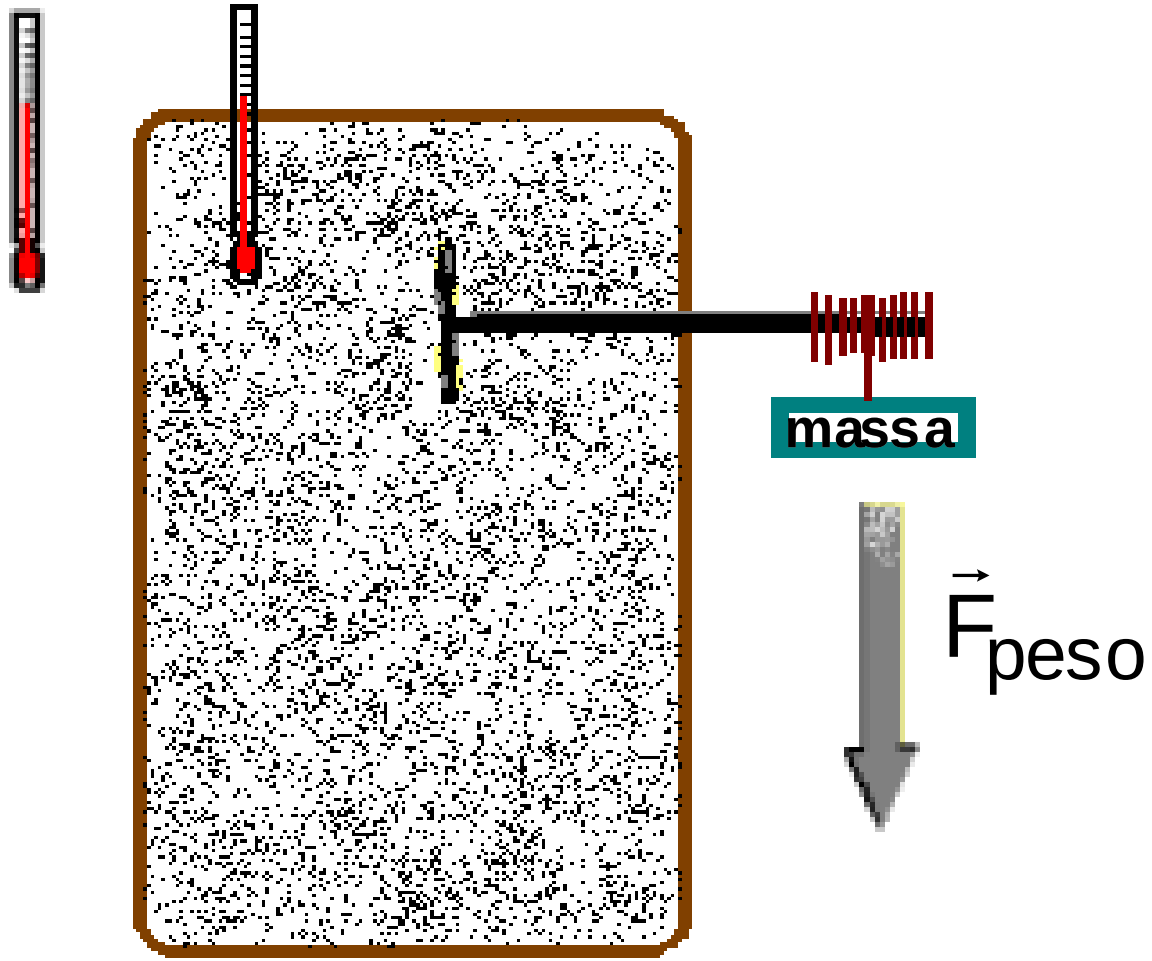
EQUIVALÊNCIA ENTRE TRABALHO E CALOR



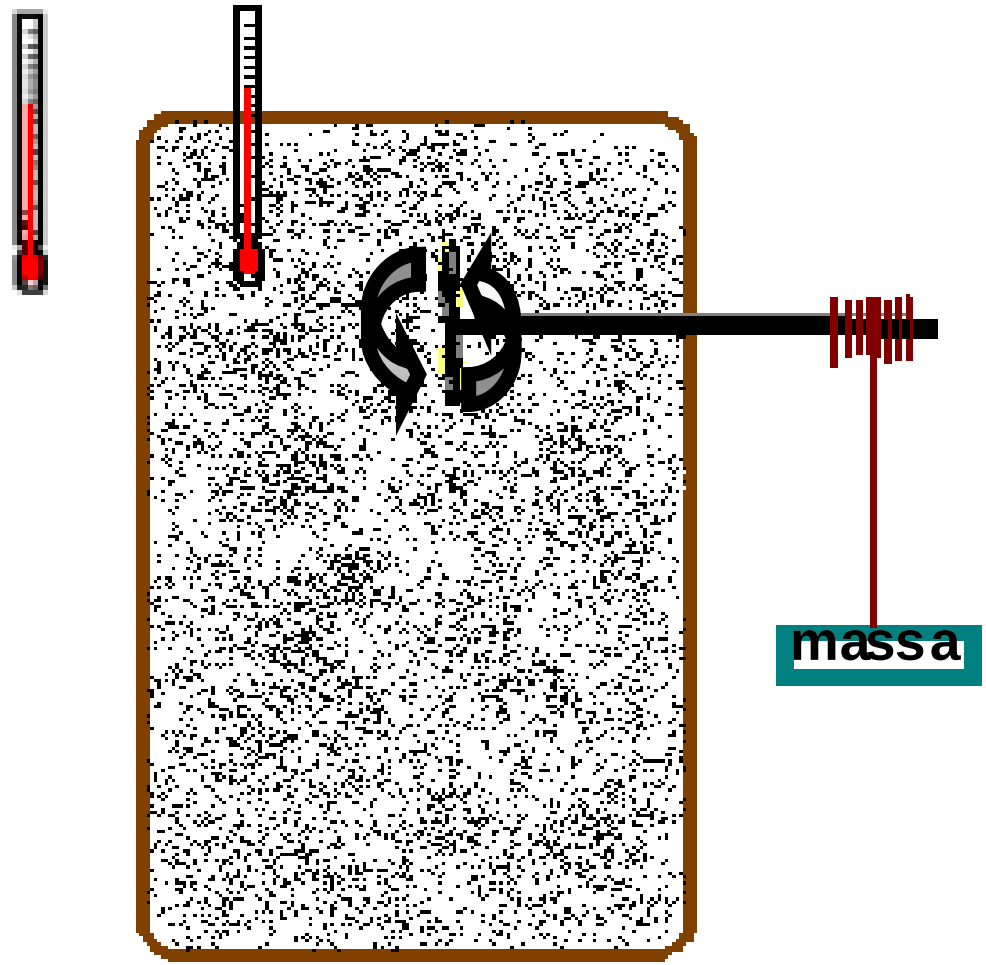
- É interessante notar que a equivalência da transformação de calor em trabalho era conhecida muito antes do contrário (i.e., trabalho pode ser similar a calor):
  - as máquinas a vapor eram utilizadas muito antes que os cientistas e engenheiros se dessem conta de que trabalho poderia resultar em transações de calor.

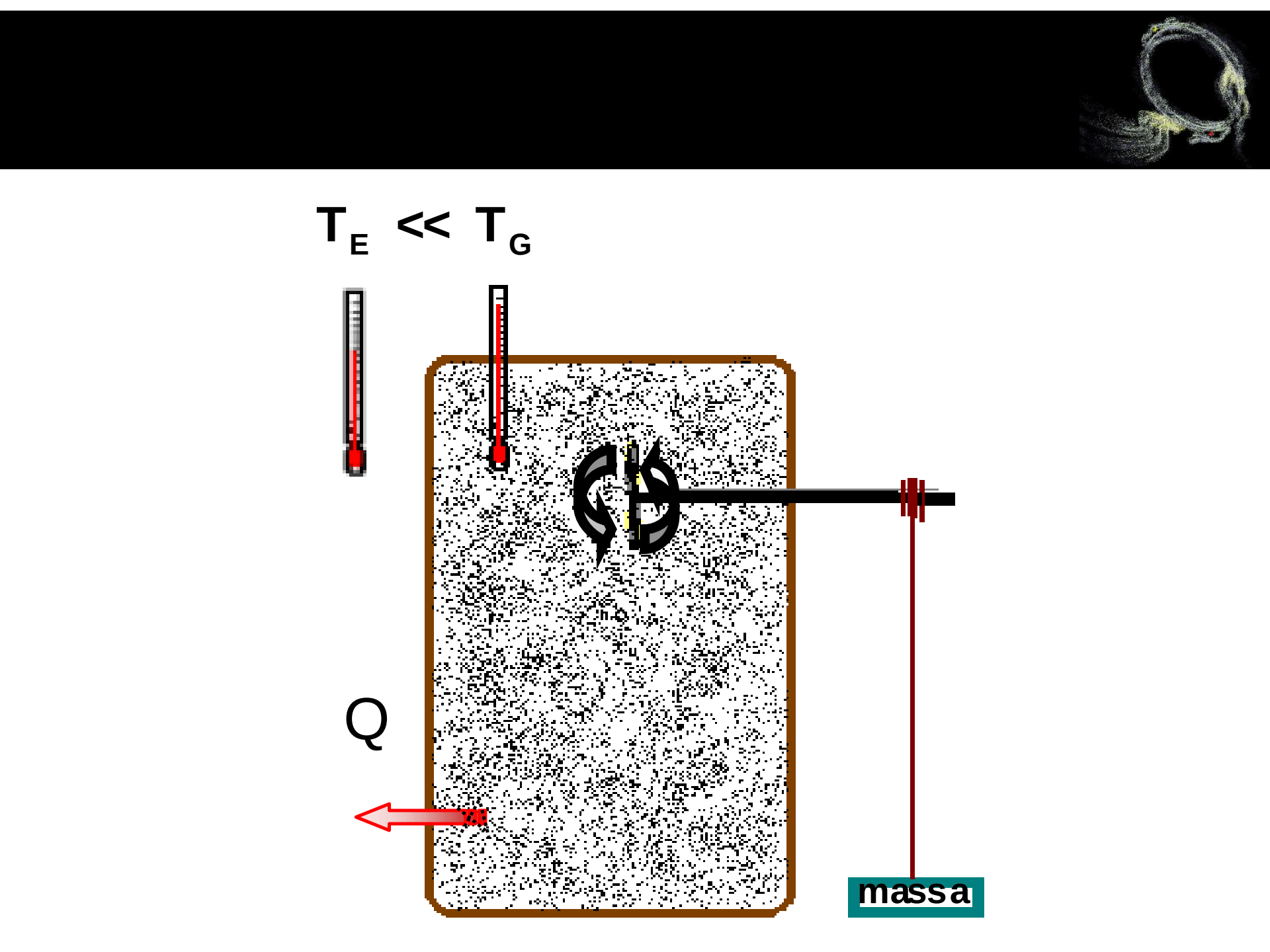
Trabalho → Calor

$T_E = T_G$

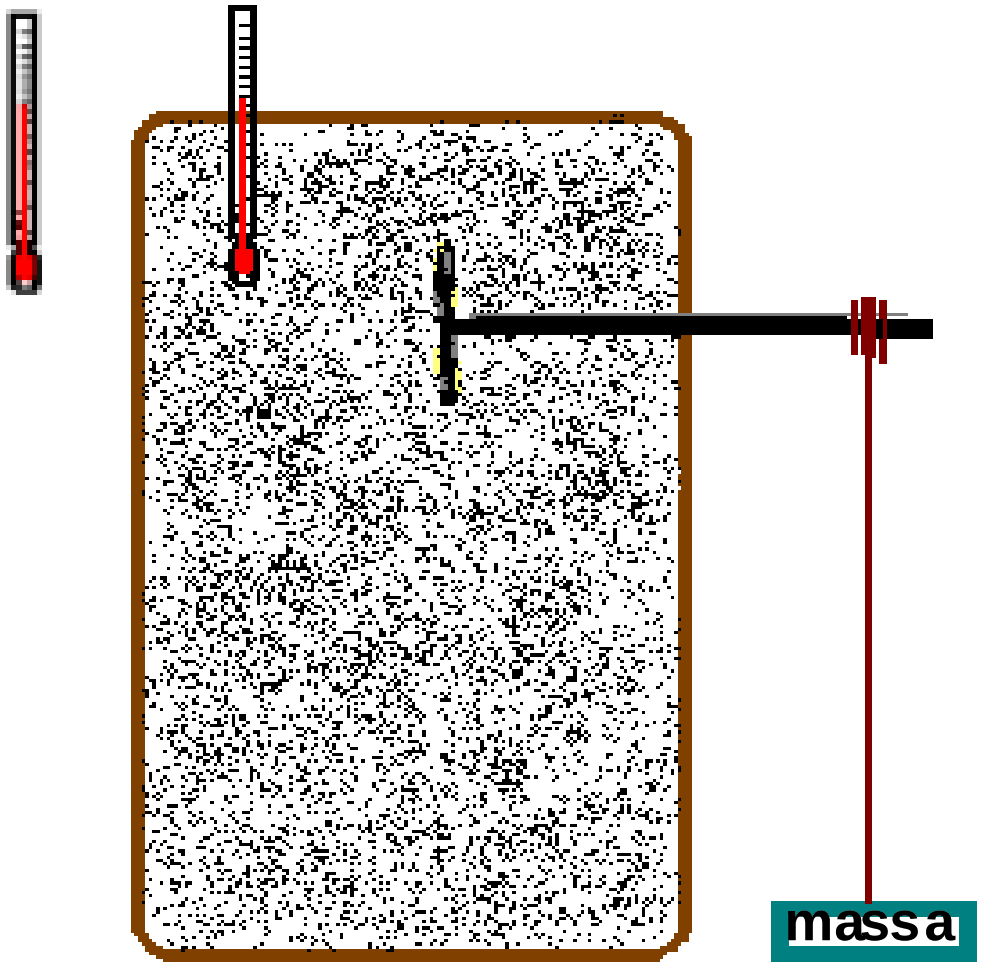


$T_E < T_G$

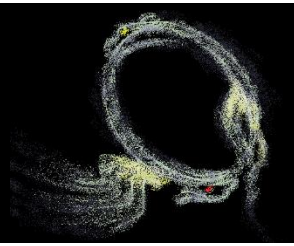


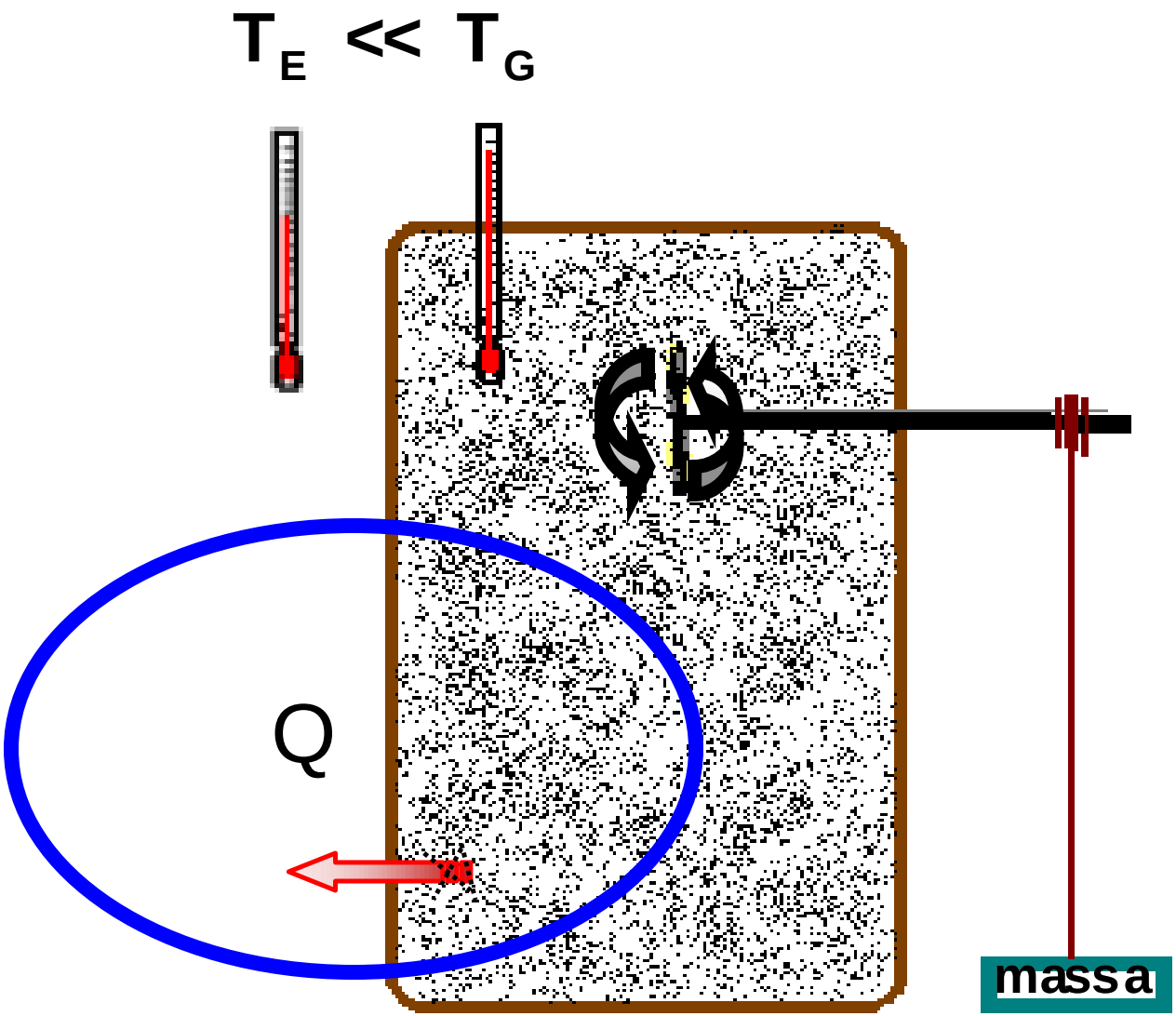

$T_E << T_G$
Q
massa

$T_E = T_G$

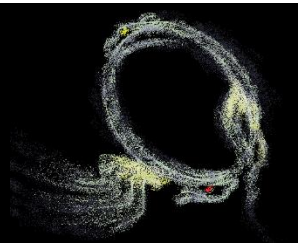


ESTE É O RECONHECIMENTO ESSENCIAL





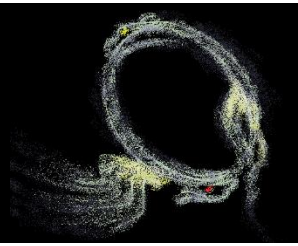
UM "AVISO" (AGORA, PARA NÃO MAIS ESQUECER)



A energia interna de um um gás ideal é função, somente, da quantidade de matéria e da temperatura do sistema:

$$\mathbf{U = U(n,T)}$$

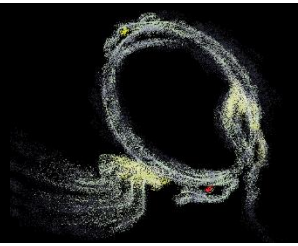
CONSIDERE



- que se conheça a relação entre p e V num gás ideal (e.g. ➔)
- que se faça uma compressão (ou expansão) adiabática reversível

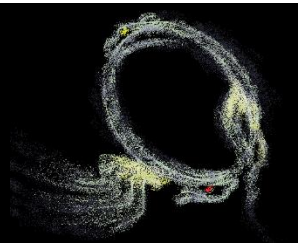
$$p \cdot V^{\gamma} = \text{constante}$$

LEMBRANDO



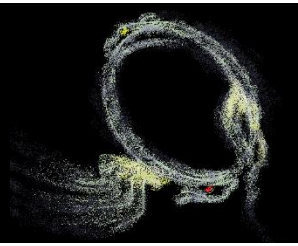
- Na expansão (contração) adiabática, há queda (elevação) da temperatura, ou seja, diminuição (aumento) da energia interna U do sistema, indicando que este realizou (recebeu) trabalho no (do) entorno.

CONTINUANDO ...



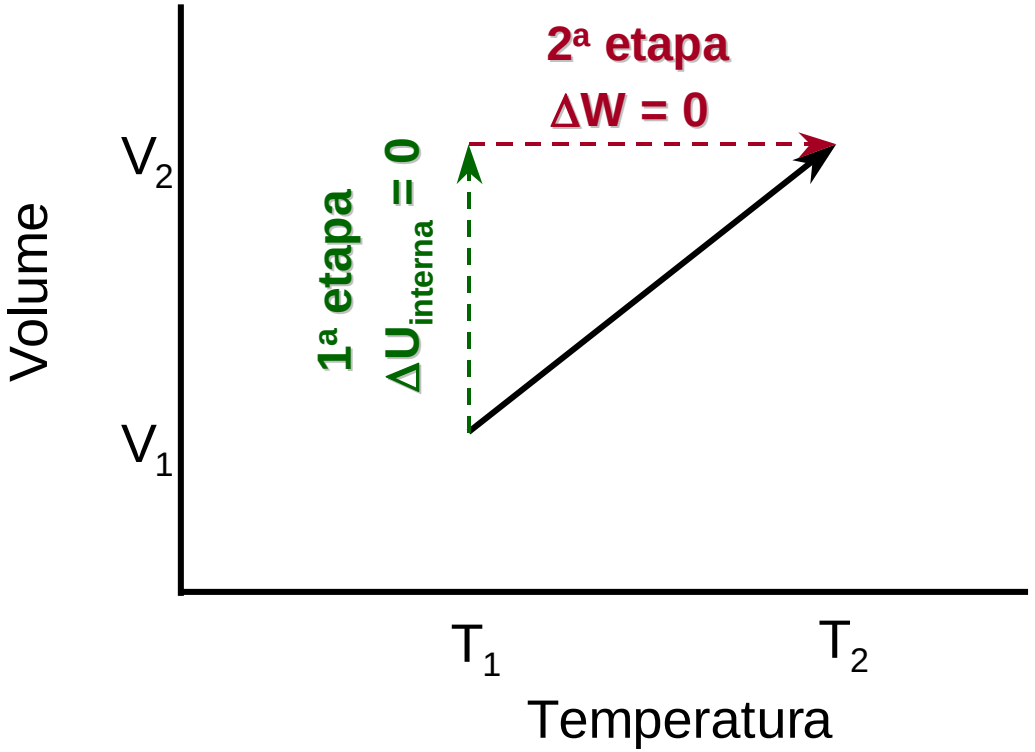
- Abstratamente, divida o processo em duas etapas:
  - primeira, há expansão sem mudança de temperatura
  - segunda, há mudança de temperatura sem alteração do volume

PORTANTO

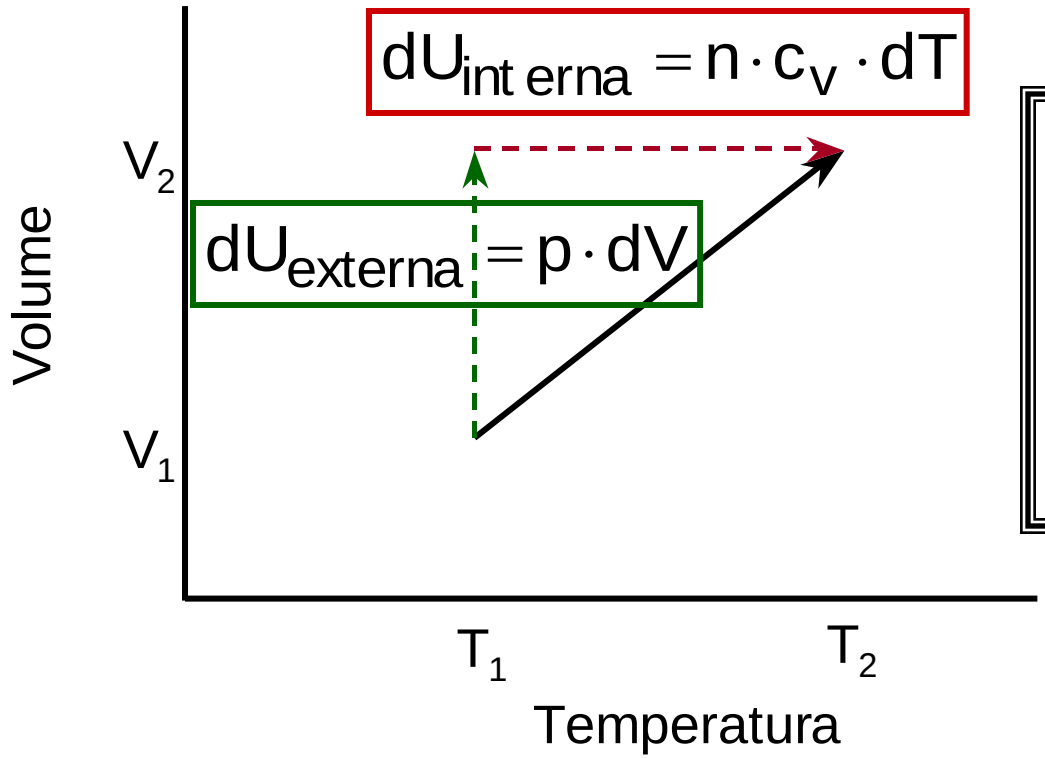


- Primeira: há realização de trabalho SEM mudança de energia interna U do sistema

- Segunda: há mudança na energia interna do sistema SEM realização de trabalho



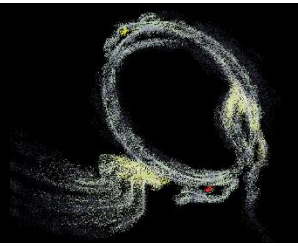
ASSIM



1ª LEI:

$$dU_{interna} = -dU_{externa}$$

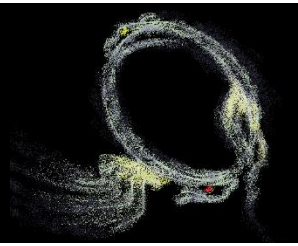
$P = NRT/V$



$$n \cdot c_V \cdot dT = -\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \cdot \frac{dV}{V}$$

INTEGRANDO

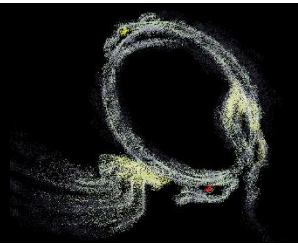


$$\int_1^2 \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_v} \cdot \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -\frac{R}{c_v} \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

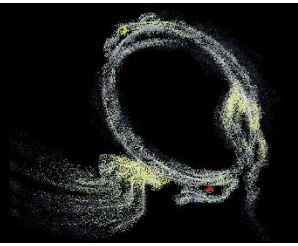
$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{c_v}}$$

O TRABALHO ADIABÁTICO REVERSÍVEL



$$W_{\alpha,r} = n \cdot c_v \cdot T_1 \cdot \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{c_v}} - 1 \right]$$

PROBLEMINHA

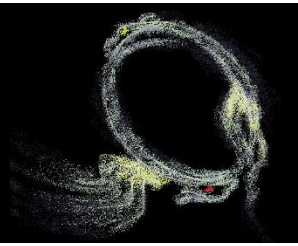


Considere que, num processo isotérmico, $\gamma = 1$

(pois $p_1V_1 = nRT = p_2V_2$) e, novamente, $p = p(V)$.

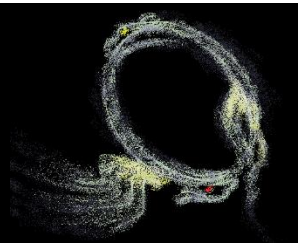
Obtenha o trabalho isotérmico reversível.

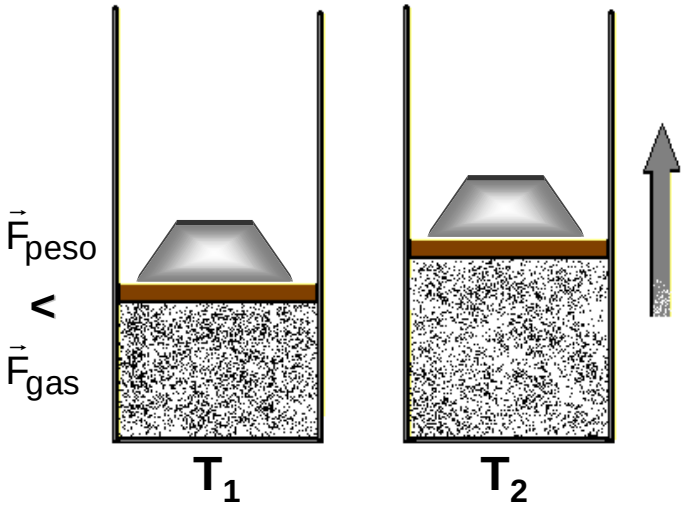
O TRABALHO ISOTÉRMICO REVERSÍVEL

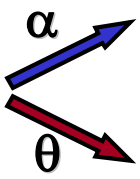


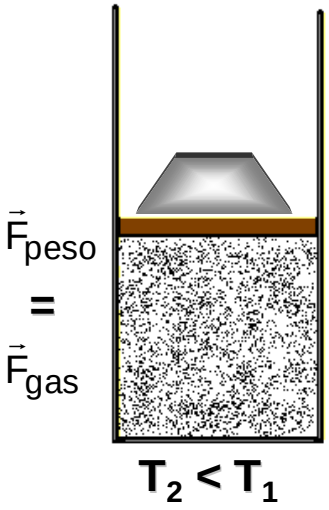
$$W_{\theta,r} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

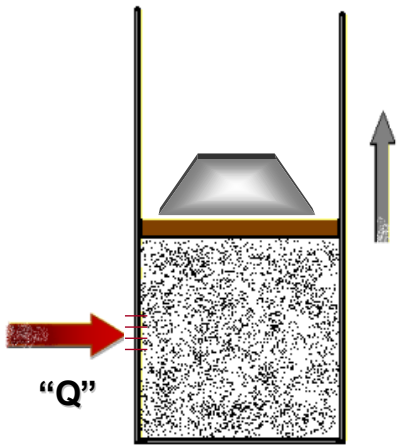
ISOTÉRMICO X ADIABÁTICO



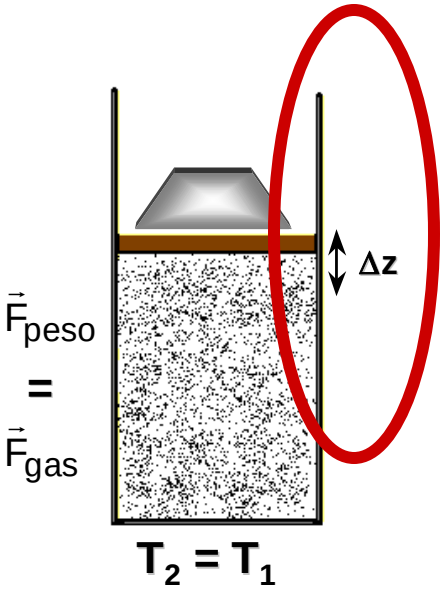






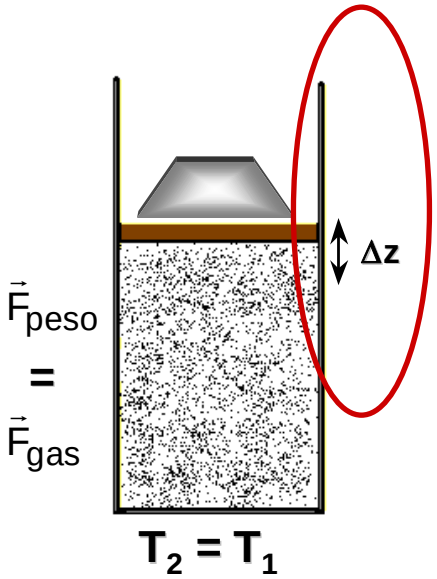


note a diferença de altura obtida

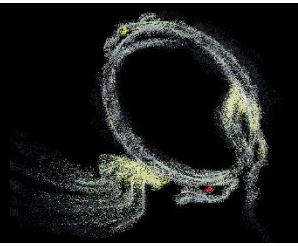


HÁ UM "TRABALHO EXTRA"

- ... que corresponde a um "volume extra" obtido pela diferença entre o trabalho adiabático e o trabalho isotérmico



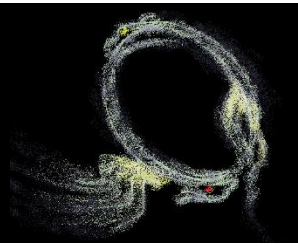
ESTA DIFERENÇA É O CALOR !



$$Q_{\theta,r} = -W_{\theta,r} + W_{\alpha,r}$$

Temos, assim, uma **definição mecânica de calor**, sem mais termos que nos preocupar com as trocas por diferença de temperatura

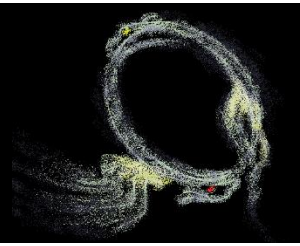
A *DEFINIÇÃO MECÂNICA* DE CALOR PODE SER GENERALIZADA



$$Q = -W + W_{\alpha}$$

ou seja, não é preciso que se tenha um processo reversível, nem que o trabalho final obtido seja o “isotérmico”

Calor



- Senso comum

  calor = “quente”

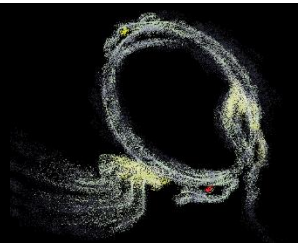
- Sentido TD

  calor = processo de *troca de energia* por diferença de temperatura

portanto: calor ≠ quente

CALOR = PROCESSO

CALOR ...



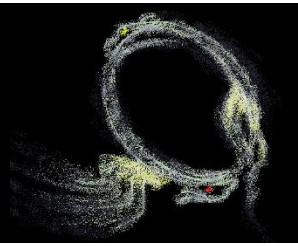
$$\Delta H = Q. \qquad (58.4)$$

Hence for such processes the heat absorbed is equal to the increase in the quantity called heat-content. The designation heat-content is, nevertheless, not a happy one since the above simple relation is not true for processes in general. In addition, the designation heat-content unfortunately suggests—in agreement with the abandoned caloric theory—the incorrect use of the term heat to characterize a portion of the energy actually contained within a system, instead of its correct use to characterize a portion of the energy being transferred across the boundary separating the system from its surroundings.

Turning next to a system which is [illegible]

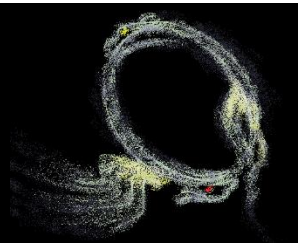
Tolman, Richard (**1934**) Relativity, Thermodynamics and Cosmology. Unabridged republication by Dover Publications Inc., New York, 1987 – pg. 124.

PROBLEMINHA

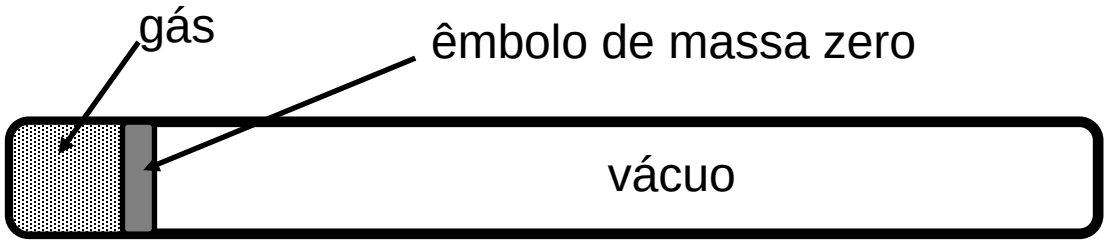
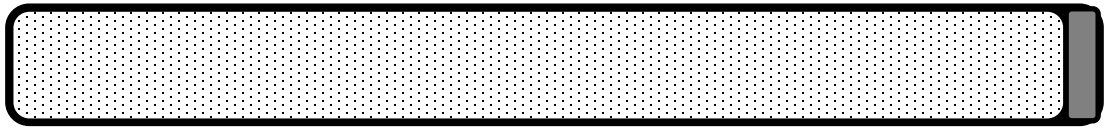
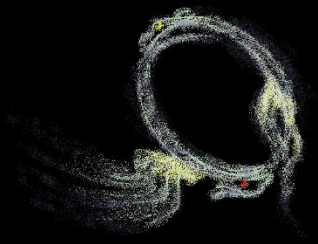


- Considere um pistão adiabático contendo um gás ideal à pressão $p_{inicial}$, com um êmbolo de massa zero, colocado no vácuo. O êmbolo é deixado livre e se desloca até uma certa posição, resultando em uma p_{final} do gás. Pergunta: qual o trabalho realizado nesta expansão?

ESQUEMA DO PROBLEMA



CONDIÇÃO INICIAL



CONDIÇÃO FINAL