

# *Física II*

*4302112*

*Lucy V. C. Assali*

*Escritório: Edifício Alessandro Volta, Bloco C, sala 210.*

*Fone: 3091-7041*

*e-mail: lassali@if.usp.br*

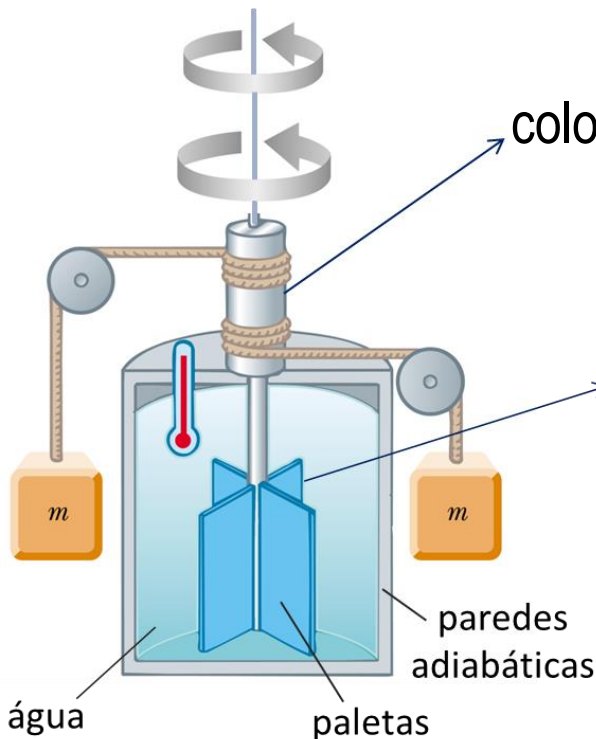
# Termodinâmica

2<sup>a</sup> Parte

Calor - 2

# O Equivalente Mecânico da Caloria

A relação entre a caloria (unidade de quantidade de calor em termos da variação de temperatura que produz numa dada massa de água) e a unidade mecânica de energia foi determinada por Joule, utilizando um calorímetro.

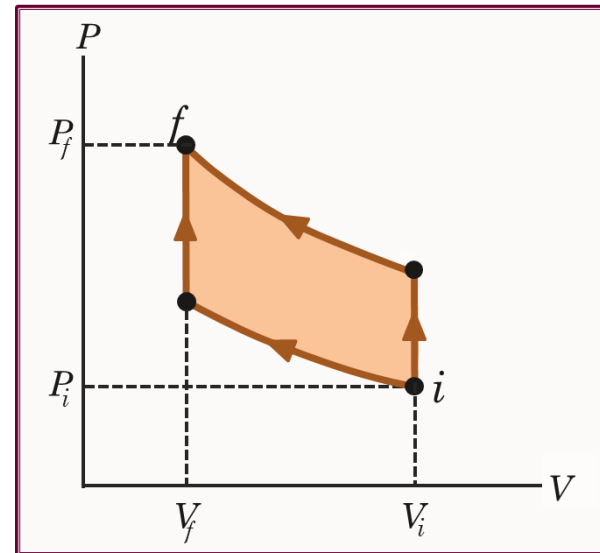
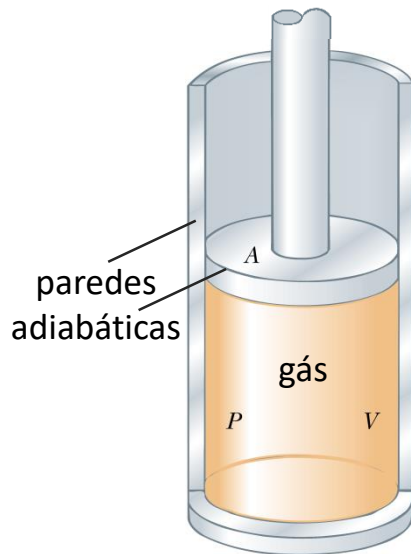


**Valor atual:  $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$**

Trabalho realizado sobre ou por um sistema termicamente isolado: **Trabalho Adiabático**

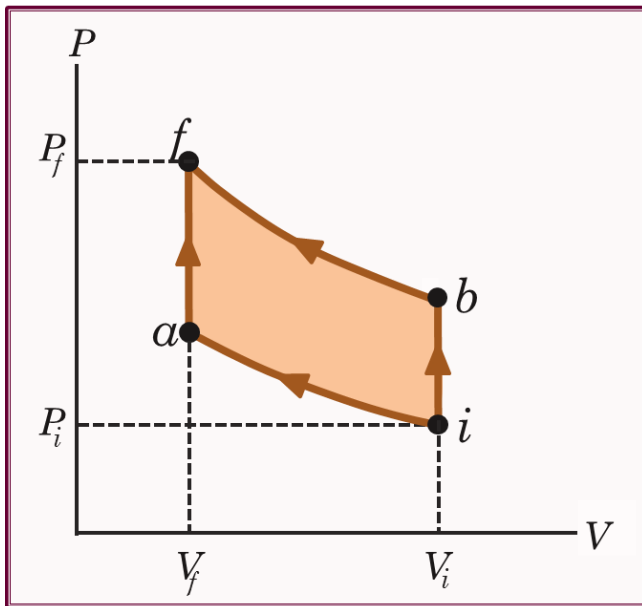
# Trabalho e Calor

**Trabalho adiabático:** Supondo que o fluido contido no calorímetro é um gás, no lugar da água, então o trabalho adiabático, neste caso, poderia ser realizado, por exemplo, variando o volume do gás através de uma compressão adiabática. No sistema representado na figura, podemos passar de um estado inicial  $(P_i, V_i)$  para um estado final  $(P_f, V_f)$  através de diferentes processos. Podemos representar graficamente, em um diagrama de  $P \times V$ , a passagem do ponto inicial  $i$  para o ponto final  $f$



# A Primeira Lei da Termodinâmica

Partindo do ponto inicial  $i$ , podemos alcançar o ponto final  $f$ , através dos caminhos  $(iaf)$  ou  $(ibf)$ , mantendo o sistema sempre *termicamente isolado*.



$i \rightarrow a$ : compressão adiabática  
 $a \rightarrow f$ : trabalho adiabático a volume constante

$i \rightarrow b$ : trabalho adiabático a volume constante  
 $b \rightarrow f$ : compressão adiabática

*Trabalho adiabático total para passar de  $i$  para  $f$  é o mesmo, para qualquer dos dois caminhos  $\Rightarrow$  associamos uma energia interna  $U$*

# A Primeira Lei da Termodinâmica

*Enunciado: Existe uma função do estado do sistema termodinâmico, a energia interna  $U$ , cuja variação  $\Delta U = U_f - U_i$ , entre os estados final e inicial, é **independente do caminho** e é igual ao trabalho adiabático necessário para levar o sistema (termicamente isolado) de  $i$  até  $f$ :*

$$\Delta U = U_f - U_i = -W_{i \rightarrow f}$$

O sinal negativo ( $-$ ) significa que a energia interna do sistema:

- aumenta ( $\Delta U > 0$ ) quando se realiza trabalho **sobre** o sistema ( $W_{i \rightarrow f} < 0$ )
- diminui ( $\Delta U < 0$ ) se o trabalho é realizado **pelo** sistema ( $W_{i \rightarrow f} > 0$ )

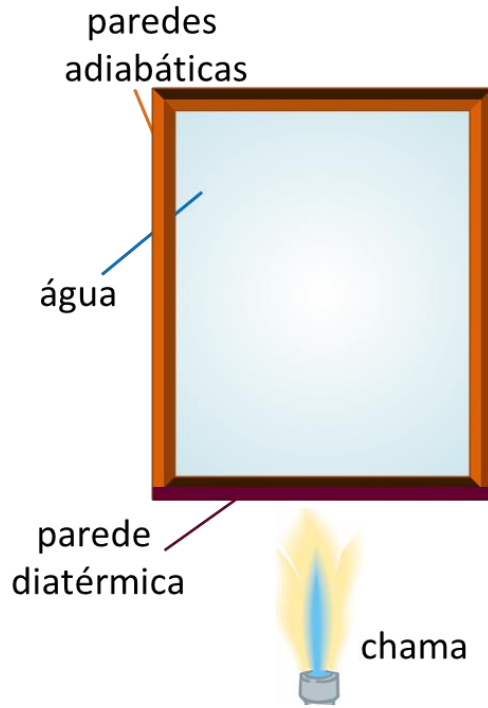
# A Primeira Lei da Termodinâmica

Especificar que a energia interna  $U$  de um sistema termodinâmico é uma função de estado significa que  $U$  fica completamente definida (a menos de uma constante aditiva arbitrária  $U_0$ ) quando especificamos o estado do sistema. Para um fluido homogêneo, por exemplo, temos que um estado de equilíbrio é especificado por qualquer par das variáveis  $P$ ,  $V$ ,  $T$ :

$$U = U(P, V); U = U(P, T); U = U(V, T)$$

# Trabalho e Calor

Partindo do estado inicial  $i$  podemos alcançar o estado final  $f$  através de processos não adiabáticos e, para isso, o recipiente que encerra o sistema deve ter, pelo menos, uma parede diatérmica.



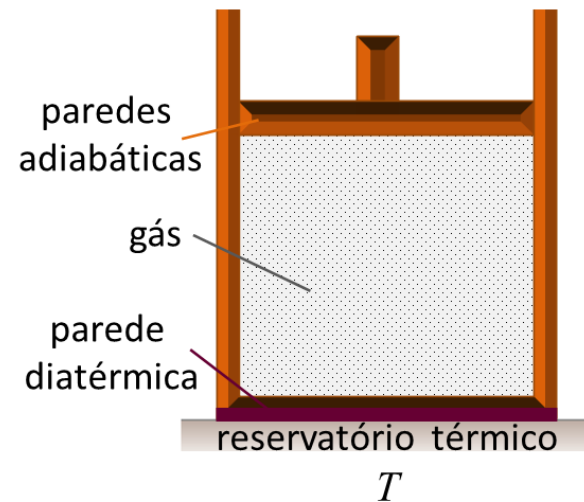
Para aquecer a água, ao invés de fornecer trabalho mecânico (Joule), podemos fazê-lo sem realizar trabalho mecânico ( $W_{i \rightarrow f} = 0$ ), bastando colocar uma chama na parede diatérmica



# Trabalho e Calor

Partindo do estado inicial  $i$  podemos alcançar o estado final  $f$  através de processos reversíveis não adiabáticos e, para isso, o recipiente que encerra o sistema deve ter, pelo menos, uma parede diatérmica. Em lugar de expandir ou comprimir um gás adiabaticamente, podemos fazê-lo isotermicamente,

ou seja, colocando o recipiente em contato com um reservatório térmico à temperatura  $T$ . Neste caso, o movimento do pistão estará associado a um trabalho  $W_{i \rightarrow f}$ , mas ele não será igual à variação da energia interna do sistema (como no caso adiabático)



# Trabalho e Calor

Como a energia interna do sistema é uma função de estado, a variação da energia interna entre os estados final  $f$  e inicial  $i$ ,  $\Delta U = U_f - U_i$ , é sempre a mesma, independente do caminho, mas não é igual à  $-W_{i \rightarrow f}$  se o processo é não adiabático!!!

A Primeira Lei da Termodinâmica identifica a contribuição a  $\Delta U$ , que não é devida ao trabalho, como uma nova forma de energia: o calor  $Q$  transferido ao sistema, de modo que

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W_{i \rightarrow f}$$

*calor fornecido ao sistema*

*trabalho realizado pelo sistema ( $W_{i \rightarrow f} > 0$ )*

⇒ Se o processo é adiabático, então  $Q = 0$

Assim, a Primeira Lei da Termodinâmica pode ser enunciada, resumidamente, por: a energia se conserva quando levamos em conta o calor

# Trabalho e Calor

Devemos mostrar que a definição termodinâmica de  $Q$  e a definição calorimétrica de  $Q$ , onde um corpo  $A$  é colocado em contato térmico com uma massa de água dentro do calorímetro, são equivalentes. No caso do calorímetro, o recipiente é isolado adiabaticamente e, portanto, nenhum trabalho é realizado, ou seja,  $W_{i \rightarrow f} = 0$ , e temos:

$$\Delta U_A = Q_A \quad \text{e} \quad \Delta U_{\text{água}} = Q_{\text{água}}$$

Para o sistema total temos que  $Q = 0$  (paredes adiabáticas) e

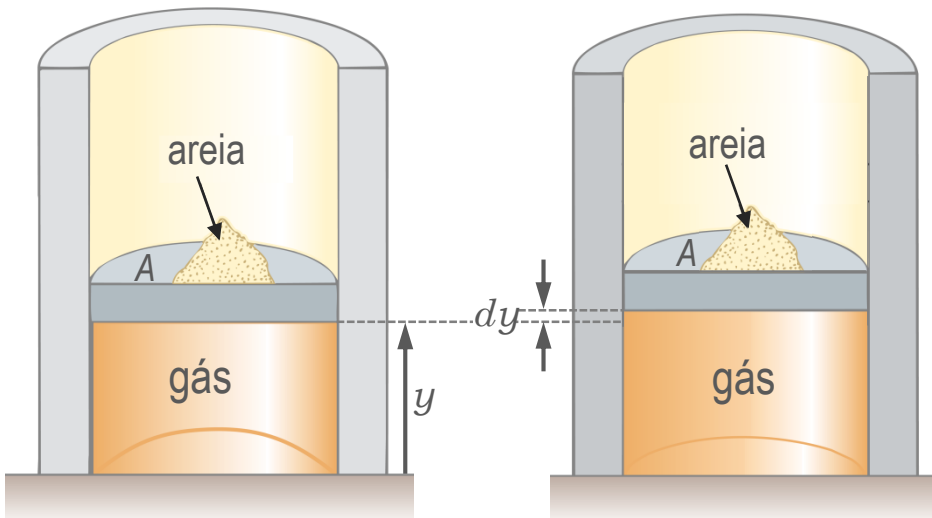
$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_{\text{água}} = 0 \longrightarrow Q_A = -Q_{\text{água}}$$

calor cedido pelo corpo de massa  $A$  é transferido para a água  
 $\Rightarrow$  variação da temperatura dos corpos, sem troca de calor com o meio externo

# Processos Reversíveis

Exemplo: Gás em equilíbrio térmico que exerce uma pressão  $P$  sobre o pistão móvel cuja força  $F = PA$  é equilibrada por um monte de areia. O volume ocupado pelo gás é  $V = Ay$ . Se retiramos um grão de areia, o gás sofre uma expansão infinitesimal, que corresponde a um deslocamento  $dy$  do pistão. O trabalho realizado pelo fluido é

$$dW = Fdy = PA dy = PdV$$



Se repetirmos este procedimento, levando gradativamente a uma expansão finita, o processo se diz **reversível** se: *(i)* se realiza muito lentamente e *(ii)* o atrito entre o pistão e as paredes é desprezível

# Processos Reversíveis

Um processo de expansão quase-estático de um fluido, sem atrito entre o pistão e as paredes do recipiente, é reversível, ou seja, pode ser invertido. Assim, o processo inverso consiste de uma compressão, pela sucessão de estados de equilíbrio em sentido inverso, recolocando a areia grão a grão. Como, nesse caso,  $dV < 0$ , o trabalho realizado pelo fluido  $PdV < 0$  representa, na realidade, que foi realizado trabalho sobre ele para comprimí-lo ( $-PdV > 0$ ).

**O trabalho realizado por um fluido num processo reversível em que o volume passa de  $V_i$  para  $V_f$**

**é**

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

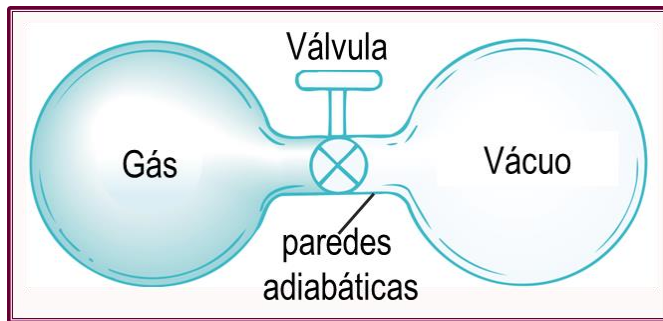
$W_{i \rightarrow f} > 0 \Rightarrow$  o trabalho é realizado **pelo** sistema

$W_{i \rightarrow f} < 0 \Rightarrow$  o trabalho é realizado **sobre** o sistema

# Processos Reversíveis

(i) **Processo se realiza muito lentamente:** passa por uma sucessão de estados de equilíbrio térmico, onde, em cada um deles,  $P$  e  $V$  são bem definidos.

Contra-exemplo: expansão livre de um gás é irreversível. Inicialmente o gás ocupa um volume  $V$ . Quando a válvula é aberta, o gás se expande rapidamente até preencher os dois recipientes, passando a ocupar um volume  $2V$ . Depois de atingir o equilíbrio térmico, terá havido uma variação de volume e de pressão ( $T = \text{constante}$ ), mas o trabalho realizado pelo gás é nulo.



Os estados intermediários atravessados pelo sistema estão muito longe do equilíbrio termodinâmico, sendo impossível descrevê-los em termos das variáveis  $P$  e  $V$ .

# Processos Reversíveis

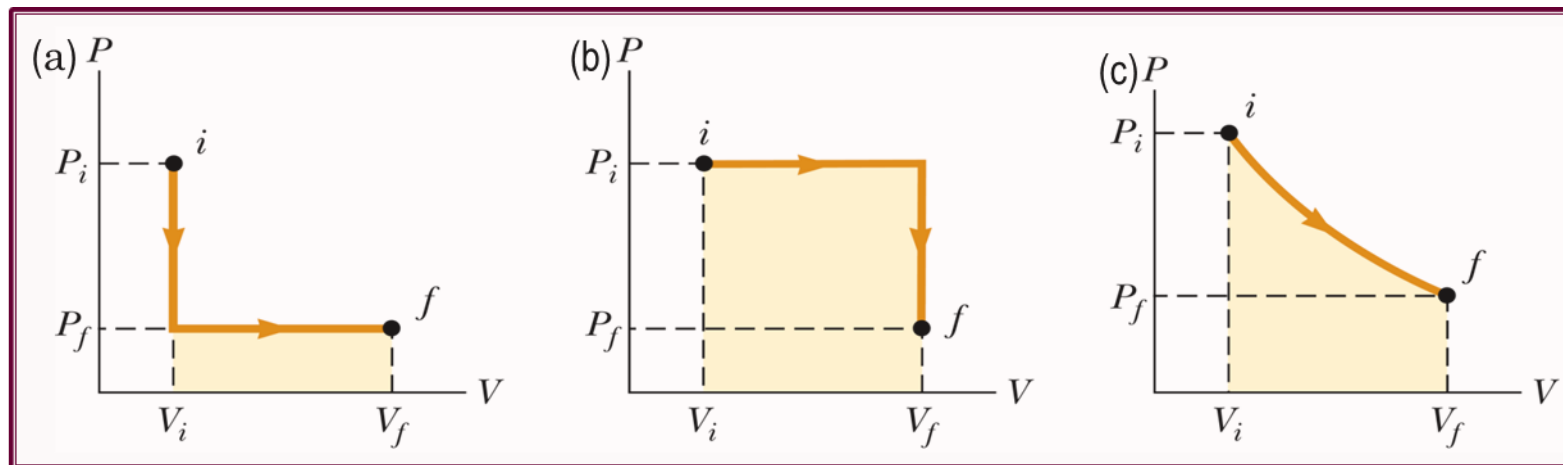
**(ii) Processo com atrito desprezível:** Se houver atrito entre o pistão e as paredes, a pressão  $P'$  externa ao sistema, durante a expansão, será menor que a pressão  $P$  interna ao sistema, onde a diferença representa a força necessária para vencer o atrito. Assim, o trabalho externo realizado será

$$P'dV < PdV$$

diferença representa o calor gerado pelo atrito

# Representação Gráfica

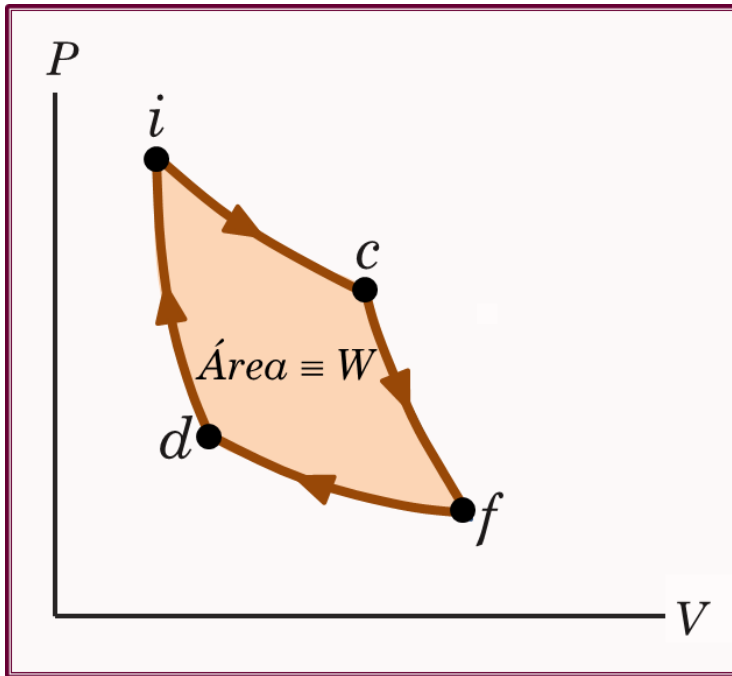
Como um estado de equilíbrio termodinâmico de um fluido fica definido por um par de variáveis, podemos representá-lo por um ponto no plano  $P \times V$  (ou  $T \times V$ , etc.). Cada curva ou caminho para ir de um ponto  $i$  a um ponto  $f$  deste plano, que corresponde a um processo reversível, define como é que a temperatura varia. Nas figuras (a) e (b) os caminhos são compostos por porções de curvas *isóboras* ( $P = \text{constante}$ ) e *isócoras* ( $V = \text{constante}$ ). A figura (c) pode ou não representar uma *isoterma* ( $T = \text{constante}$ ). Como o trabalho realizado, para ir de um ponto  $i$  a um ponto  $f$  deste plano, é a área sob o gráfico de  $P \times V$ , concluímos que ele é dependente dos estados inicial e final e do caminho seguido pelo sistema entre estes dois estados, ou seja, não existe uma função de estado  $W$  ("trabalho contido no sistema") e  $dW$  é uma diferencial inexata  $\Rightarrow \vec{d}W$ .





# Representação Gráfica

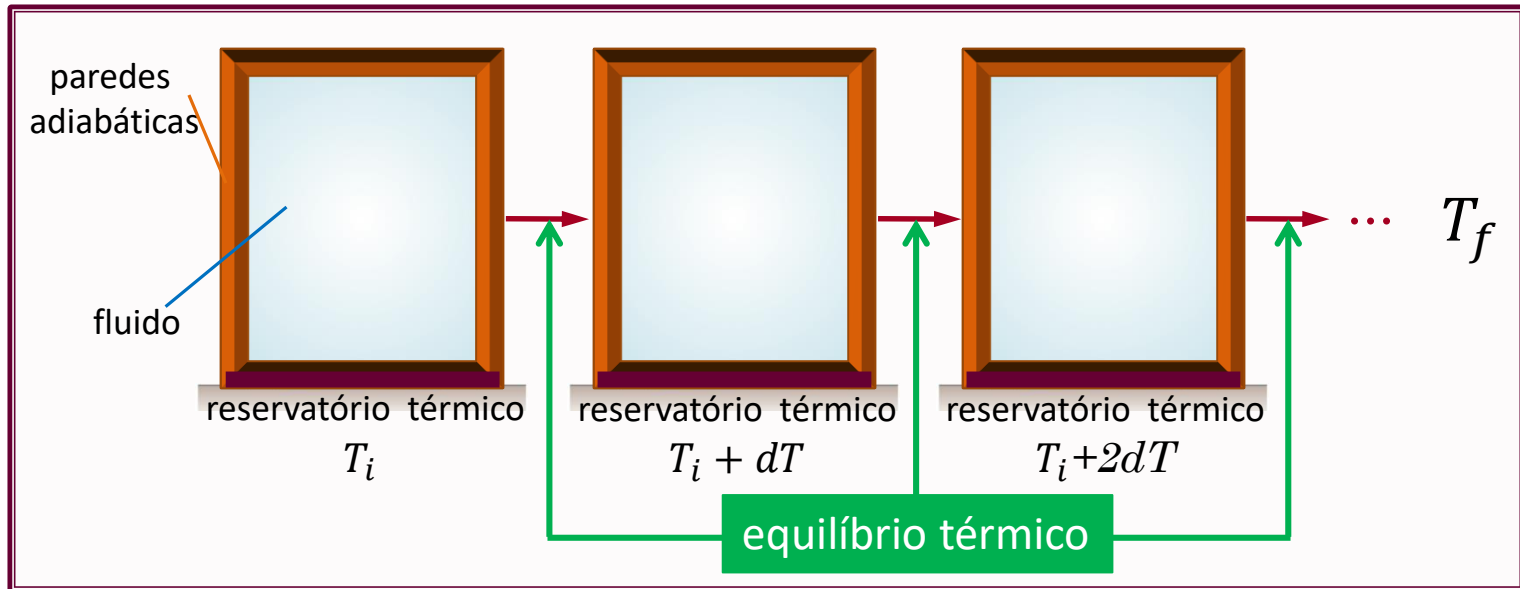
Se o sistema é levado do estado inicial  $i$  para o estado final  $f$  através do caminho  $(icf)$  e depois de volta para seu estado inicial através do caminho  $(fdi)$ , o processo é reversível e é chamado de cíclico, com  $\Delta U = 0 \rightarrow W = Q$ .



O trabalho realizado é a área contida dentro da curva fechada, com  $W > 0$  se o ciclo é descrito no sentido horário e  $W < 0$  se descrito no sentido anti-horário. No caso de um processo cíclico podemos escrever:

$$W = \oint P dV$$

# Calor em um Processo Reversível



$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W_{i \rightarrow f}$$

não depende do caminho

?

depende do caminho

# Processos Reversíveis

⇒ Em um processo reversível, a transferência de calor produz uma variação de temperatura  $dT$  em um sistema de capacidade térmica  $\mathbb{C}$ , tal que  $\Delta Q = \mathbb{C} \Delta T$  e

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} \mathbb{C} dT$$

$C_P \neq C_V$

*∴ depende do caminho seguido pelo sistema entre os estados  $i$  e  $f$ , indicando que não existe uma função de estado  $Q$  (“calor contido no sistema”) e  $dQ$  é uma diferencial inexata ⇒  $\bar{d}Q$ .*

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W = \mathbb{C} dT - P dV$$

# Trabalho, Calor e Energia Interna

A energia interna de um sistema, em um dado estado termodinâmico, não pode ser identificada nem como calor nem como trabalho: é impossível dizer que proporção dela representa calor e que proporção representa trabalho. Isso decorre diretamente do fato de que calor e trabalho não são funções de estado. Podemos produzir a mesma variação de energia interna num sistema fornecendo-lhe calor e trabalho em proporções variáveis de forma arbitrária. Os termos calor e trabalho referem-se sempre a trocadas ou fluxos de energia, entre um sistema e a sua vizinhança, e não podemos definir um “calor contido no sistema” ou um “trabalho contido no sistema”

# Primeira Lei da Termodinâmica

Para um processo onde há transferência de uma quantidade infinitesimal de calor  $\delta Q$  e a realização de um trabalho infinitesimal  $\delta W$ , a formulação infinitesimal da 1ª Lei da Termodinâmica é:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

diferencial exata

diferenciais inexatas

# Exemplos de Processos Isobáricos

**Processo Isobárico:** aquele em que a pressão  $P$  é constante

⇒ Em um processo reversível, temos

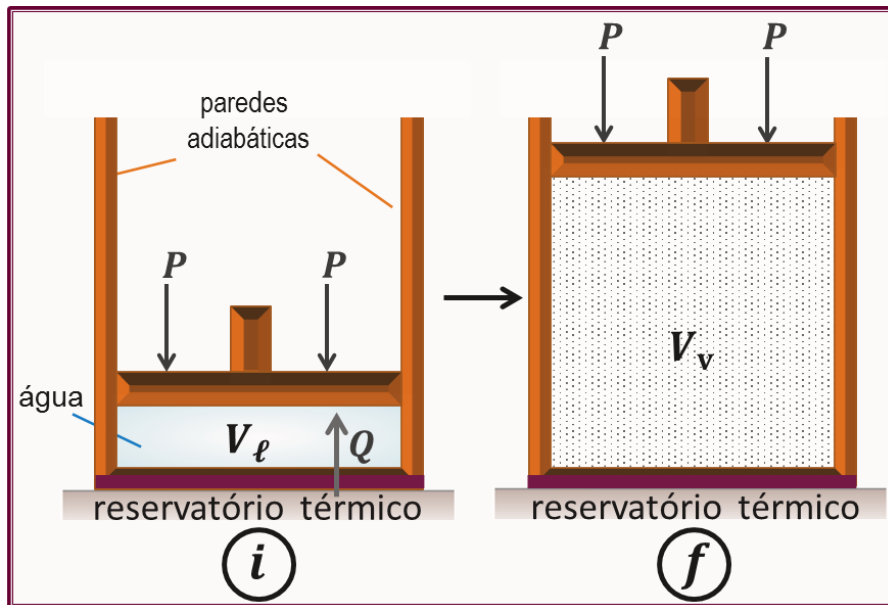
$$W_{i \rightarrow f} = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$$

e a 1<sup>a</sup> Lei da Termodinâmica fica:

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

# Exemplos de Processos Isobáricos

Caldeira da máquina a vapor (reservatório térmico) é onde a água é primeiro aquecida até a temperatura de ebulição e, depois, vai sendo vaporizada a pressão constante ( $V_v \gg V_\ell$ ).



A quantidade de calor  $Q$  que deve ser fornecida para vaporizar a água está associada a uma mudança de fase líquido-vapor e depende do calor latente de vaporização ( $L_v$ ). Para  $m$  gramas de água temos que

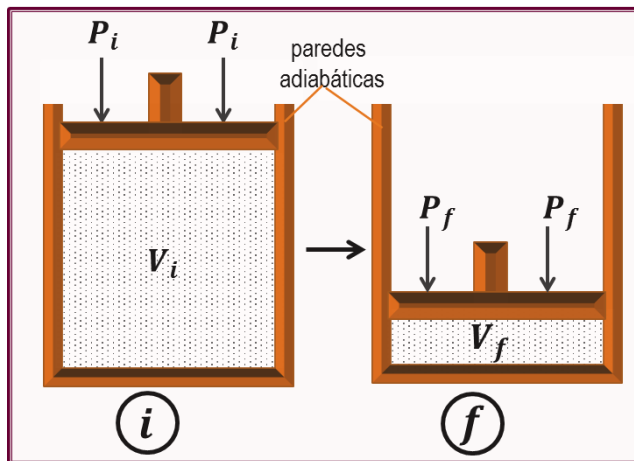
$$Q = m L_v \quad \text{e}$$

$$\Delta U = m L_v - P(V_v - V_\ell)$$

# Exemplos de Processos Adiabáticos

**Processo Adiabático:** não há troca de calor com o meio externo

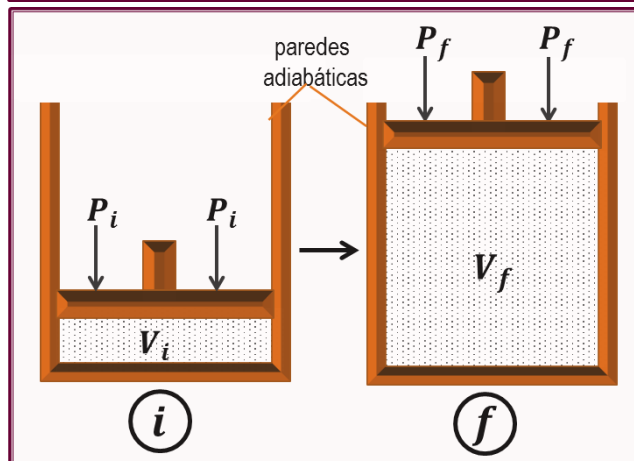
$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = -W_{i \rightarrow f}$$



**Compressão adiabática:**

$$W_{i \rightarrow f} < 0 \Rightarrow U_f > U_i$$

$$\Rightarrow T_f > T_i \Rightarrow \text{aquece o gás}$$



**Expansão adiabática:**

$$W_{i \rightarrow f} > 0 \Rightarrow U_f < U_i$$

$$\Rightarrow T_f < T_i \Rightarrow \text{esfria o gás}$$



# Exemplos de Processos Adiabáticos

- 1) Qualquer processo realizado em um calorímetro de paredes adiabáticas (experiência de Joule);
- 2) Qualquer processo suficientemente rápido para que não haja tempo de haver transferência de calor (propagação de ondas sonoras);
- 3) Expansão livre, com o sistema todo imerso em um calorímetro (paredes adiabáticas) de água. Neste caso tem-se que  $W_{i \rightarrow f} = 0$  (o volume do sistema total não se altera) e  $\Delta U = 0$ , ou seja, a energia interna do gás não varia neste processo adiabático irreversível. Neste caso, apesar de os estados inicial e final serem de equilíbrio termodinâmico, podendo ser representados em um gráfico  $P \times V$ , os estados intermediários não são de equilíbrio termodinâmico e não podem ser representados neste gráfico.