Termodinâmica

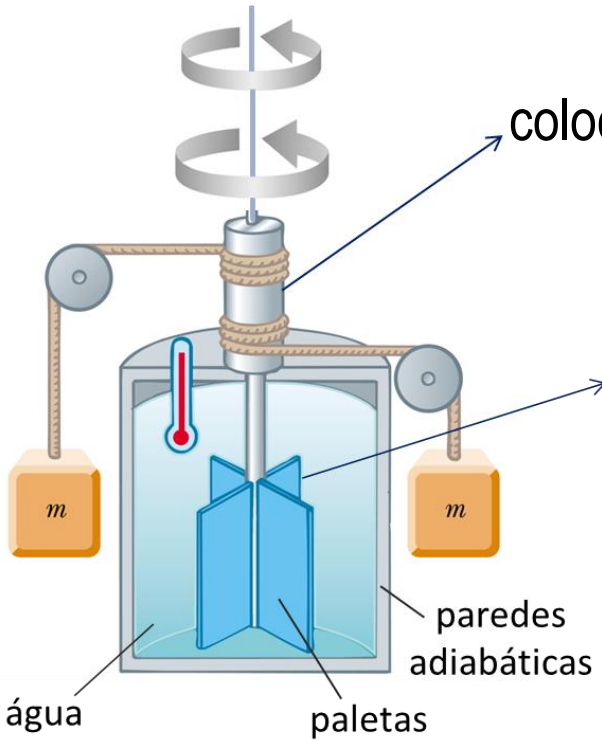
Calor

Lucy V. C. Assali

Física II – 2016 - IO

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.



colocado em rotação pela queda das massas

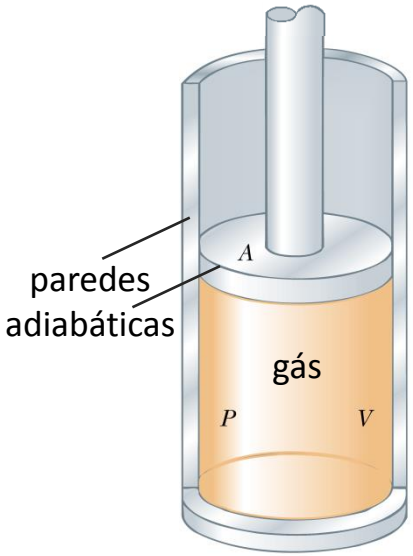
o atrito das paletas aquece a água, cuja variação de temperatura é medida por um termômetro (calorias) e o equivalente mecânico é medido pela variação da altura das massas.

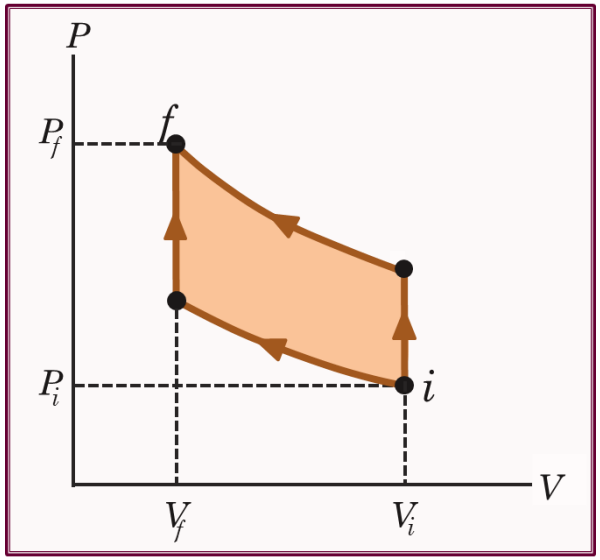
Valor atual: 1 cal = 4,186 J

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

Trabalho e Calor

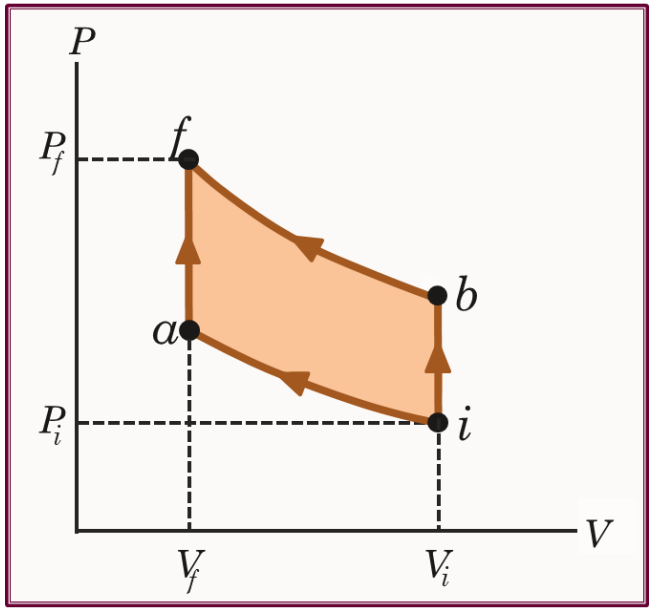
Trabalho adiabático: Supondo que o fluido contido no calorímetro é um gás, no lugar da água, o trabalho adiabático, neste caso, poderia ser realizado, por exemplo, variando o volume do gás através de uma compressão adiabática. No sistema representado na figura, podemos passar de um estado inicial (P_i,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





A Primeira Lei da Termodinâmica

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



$i \rightarrow \alpha$: compressão adiabática

$\alpha \rightarrow f$: trabalho adiabático a volume constante (resistência ou corrente)

$i \rightarrow b$: trabalho adiabático a volume constante (resistência ou corrente)

$b \rightarrow f$: 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:*

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

O sinal negativo (-) significa que a energia interna do sistema aumenta ($\Delta U > 0$) quando se realiza trabalho **sobre** o sistema ($W_{i \to f} < 0$) e diminui ($\Delta U < 0$) se o trabalho é realizado **pelo** sistema ($W_{i \to f} > 0$)

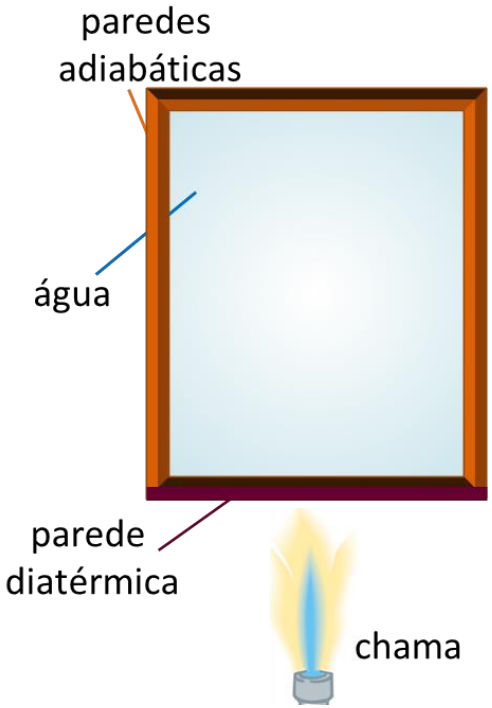
A Primeira Lei da Termodinâmica

Especificar que a energia interna U de um sistema termodinâmico é uma <u>função de estado</u> 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

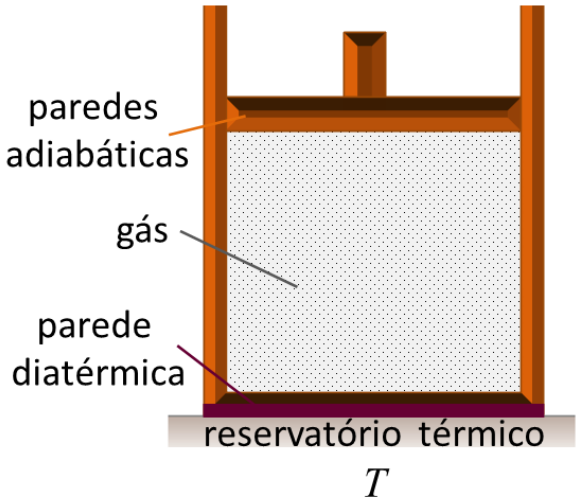
Partindo do estado inical i podemos alcançar o estado final f através de processos não adiabáticos e, para isso, o recipiente que encerra o sistema deve ter, pelo menos, uma parede diatérmica.



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

Trabalho e Calor

Partindo do estado inical 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 tér-mico à temperatura T. Neste caso, o movi-mento do pistão estará associado a um trabalho $W_{i\to f}$, 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 $-W_{i\to f}$ se o processo **é não adiabático!!!**

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

calor fornecido ao sistema

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

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

$\Rightarrow$ 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, $W_{i\to f} = 0$, e temos:

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

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

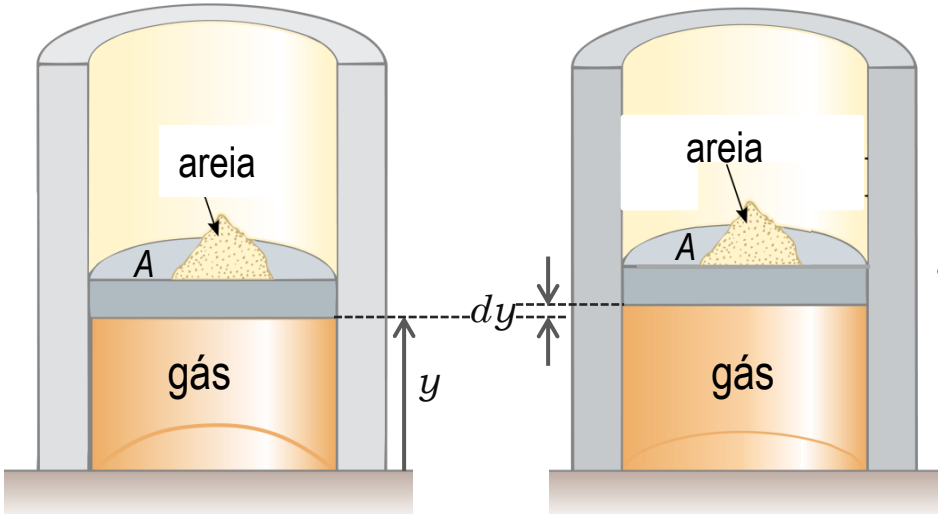
$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_{\text{água}} = 0 \longrightarrow Q_A = -Q_{\text{água}}$$

calor cedido por 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

$$dW = F\,dy = P\,A\,dy = P\,dV$$



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 $dV < 0$, o trabalho realizado pelo fluido $PdV < 0$ representa, na realidade, que foi realizado trabalho sobre ele para comprimí-lo ($-PdV > 0$).

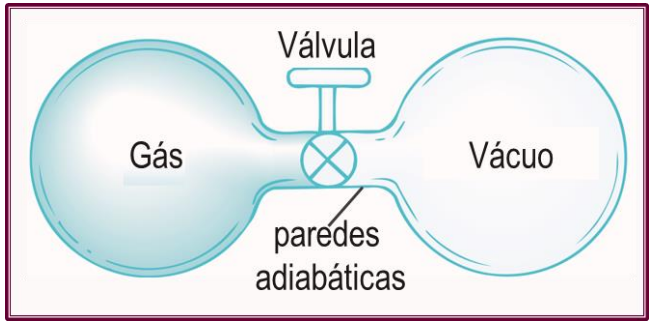
O trabalho realizado por um fluido num processo reversível em que o volume passa de V_i para V_f é

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

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_i. Quando a válvula é aberta, o gás se expande rapidamente até preencher os dois recipientes. Depois de atingir o equilíbrio térmico, terá havido uma variação de volume e de pressão (T = 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

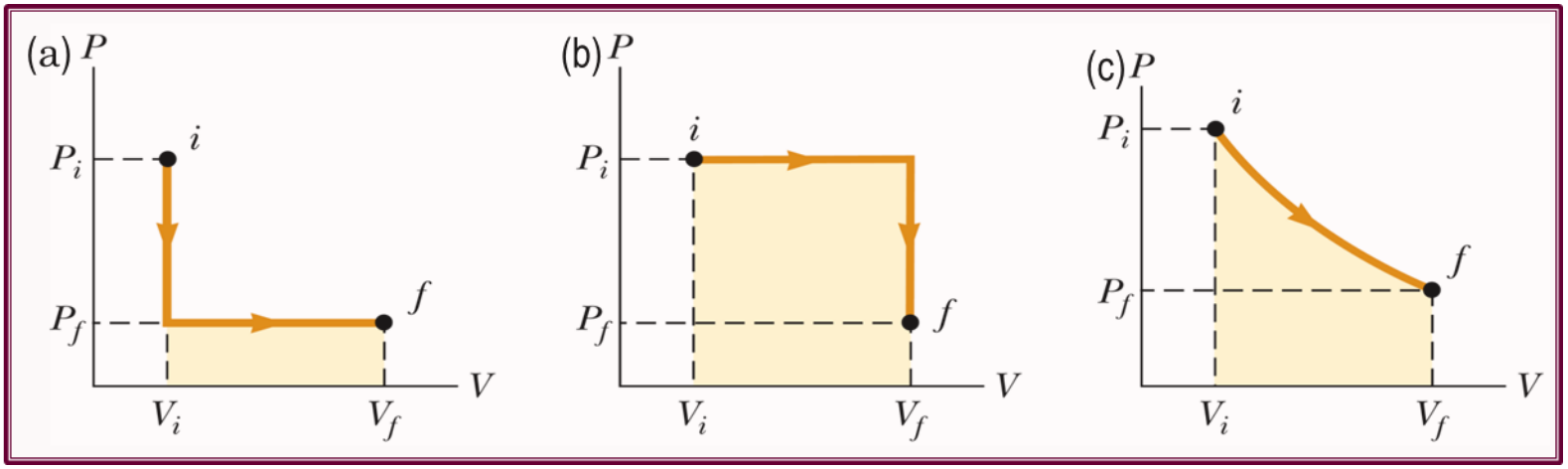
(ii) Processo com atrito desprezível: Se houver atrito entre o pistão e as paredes, a pressão P' externa ao sistema, durante a expansão, será menor que a pressão P interna ao sistema, onde a diferença representa a força necessária para vencer o atrito. Assim, o trabalho externo realizado será

$$P'dV < P\,dV$$

diferença representa o calor gerado pelo atrito

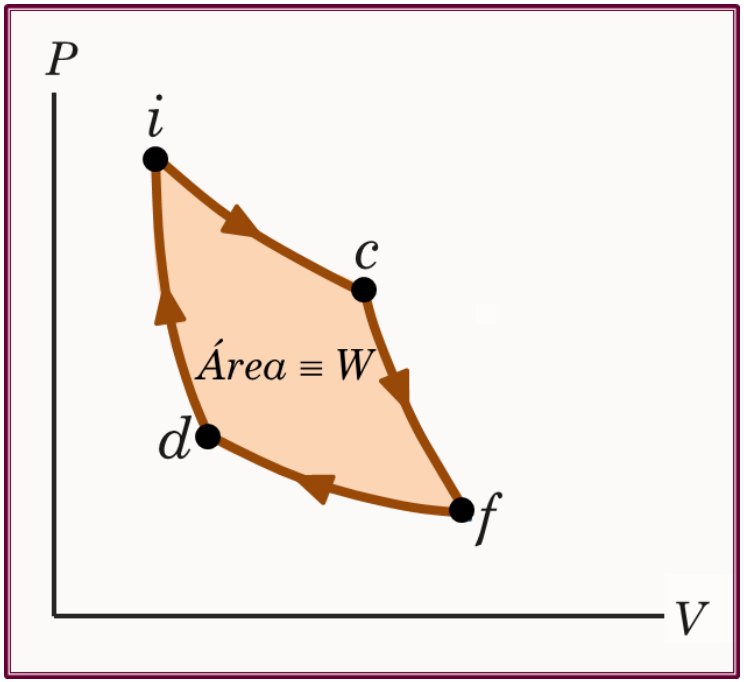
Representação Gráfica

Como um estado de equilíbrio termodinâmico de um fluido fica definido por um par de variáveis, podemos representá-lo por um ponto no plano PxV (ou TxV, etc.). Cada curva ou caminho para ir de um ponto $\boldsymbol{i}$ a um ponto $\boldsymbol{f}$ 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 = constante) e *isócoras* (V = constante). A figura (c) pode ou não representar uma *isoterma* (T = constante). Como o trabalho realizado, para ir de um ponto $\boldsymbol{i}$ a um ponto $\boldsymbol{f}$ deste plano, é a área sob o gráfico de PxV, 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 $đW$ é uma diferencial inexata.*



Representação Gráfica

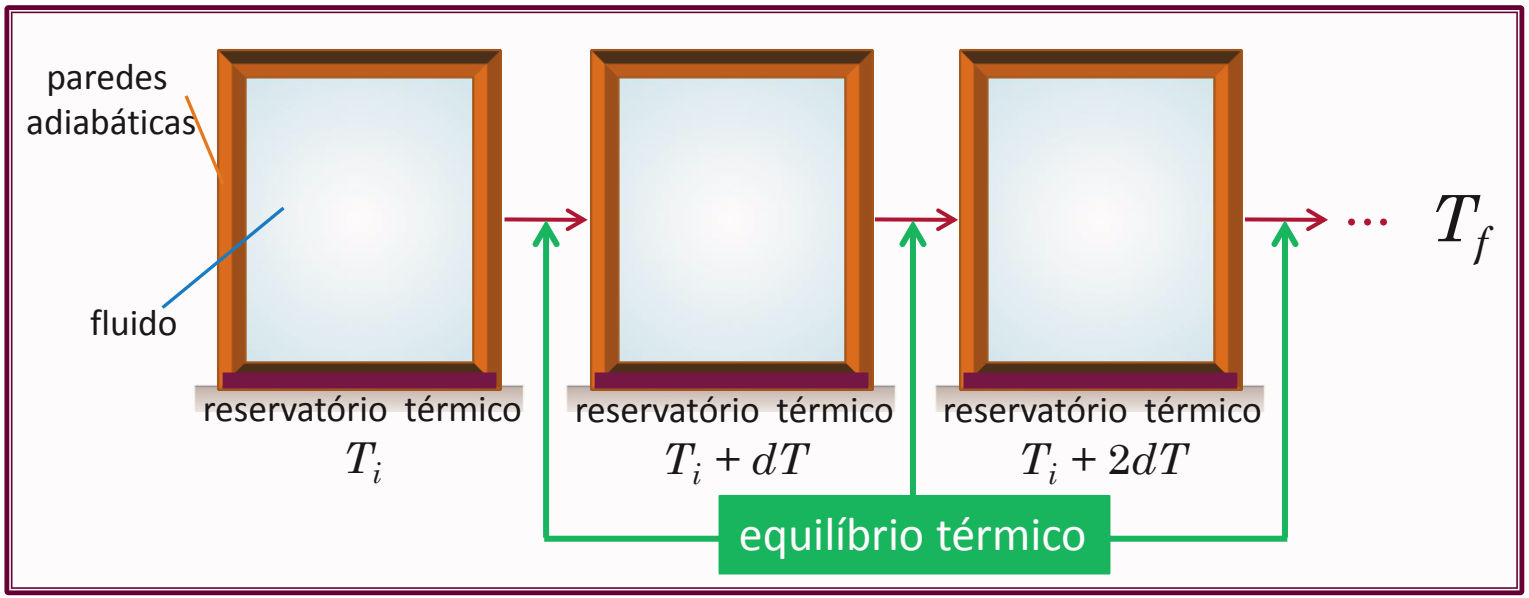
Se o sistema é levado do estado inicial $\boldsymbol{i}$ para o estado final $\boldsymbol{f}$ através do caminho ($\boldsymbol{icf}$) e depois de volta para seu estado inicial através do caminho ($\boldsymbol{fdi}$), o processo é reversível e é chamado de ***cíclico***, com $\Delta U = 0 \rightarrow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



O trabalho realizado pelo sistema 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



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

não depende do caminho

?

depende do caminho

Lucy V. C. Assali

Processos Reversíveis

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

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

$C_P \neq C_V$

$\therefore$ *depende do caminho seguido pelo sistema entre os estados* ***i*** e ***f***, indicando que *não existe uma função de estado* $Q \rightarrow$ "*calor contido no sistema*" e $đQ$ *é uma diferencial inexata.*

$$dU = đQ - đW = \mathbb{C}\, dT - P\, dV$$

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 *trocas* 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 $đQ$ e a realização de um trabalho infinitesimal $đW$, a formulação infinitesimal da 1ª Lei da Termodinâmica é:

$$dU = đQ - đW$$

diferencial exata

diferenciais inexatas

Exemplos de Processos Isobáricos

Processo Isobárico: aquele em que a pressão P é constante

$\Rightarrow$ Em um processo reversível, temos

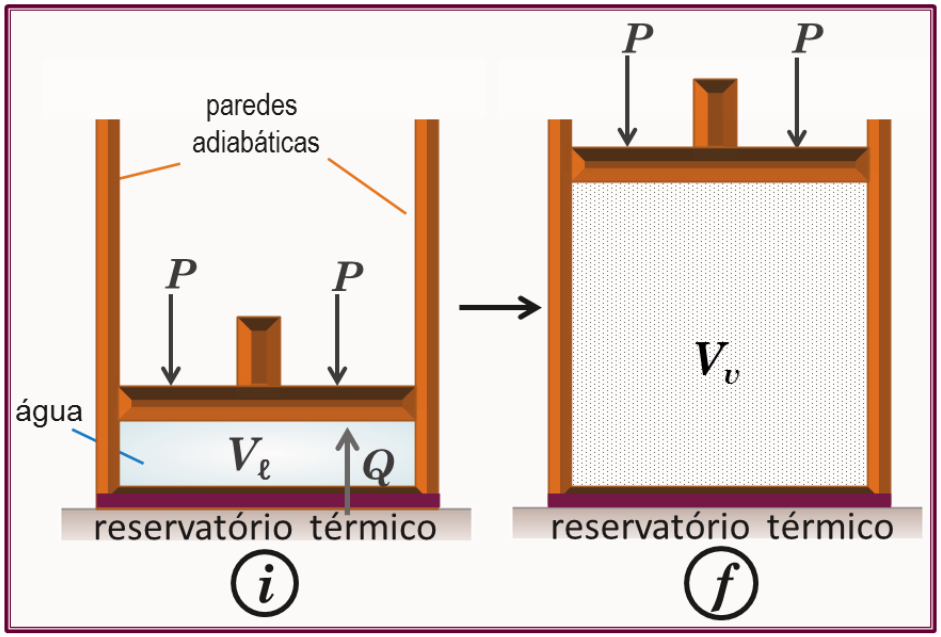
$$W_{i\to f} = P\int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$$

e a 1ª 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 ($V_v >> V_\ell$)



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

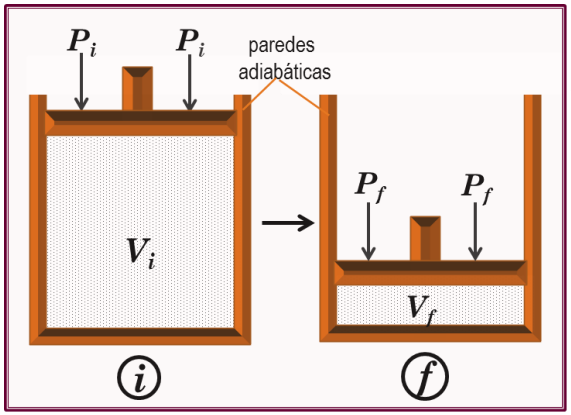
$$Q = m\,L_v \quad \text{e}$$

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

Exemplos de Processos Adiabáticos

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

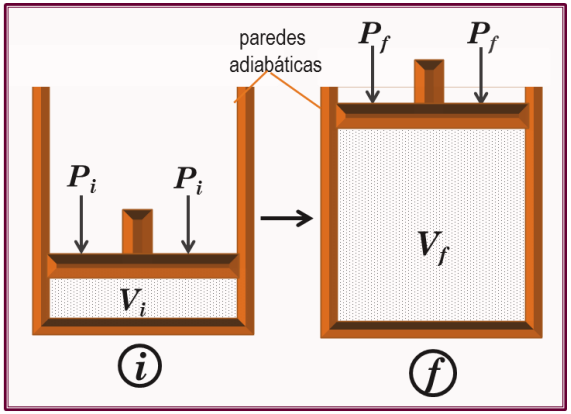
$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = -W_{i\to f}$$



Compressão adiabática:

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

$\Rightarrow T_f > T_i \Rightarrow$ aquece o gás



Expansão adiabática:

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

$\Rightarrow T_f < T_i \Rightarrow$ 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 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 $W_{i\to f} = 0$, 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 xV, os estados intermediários não são de equilíbrio termodinâmico e não podem ser representados neste gráfico.