



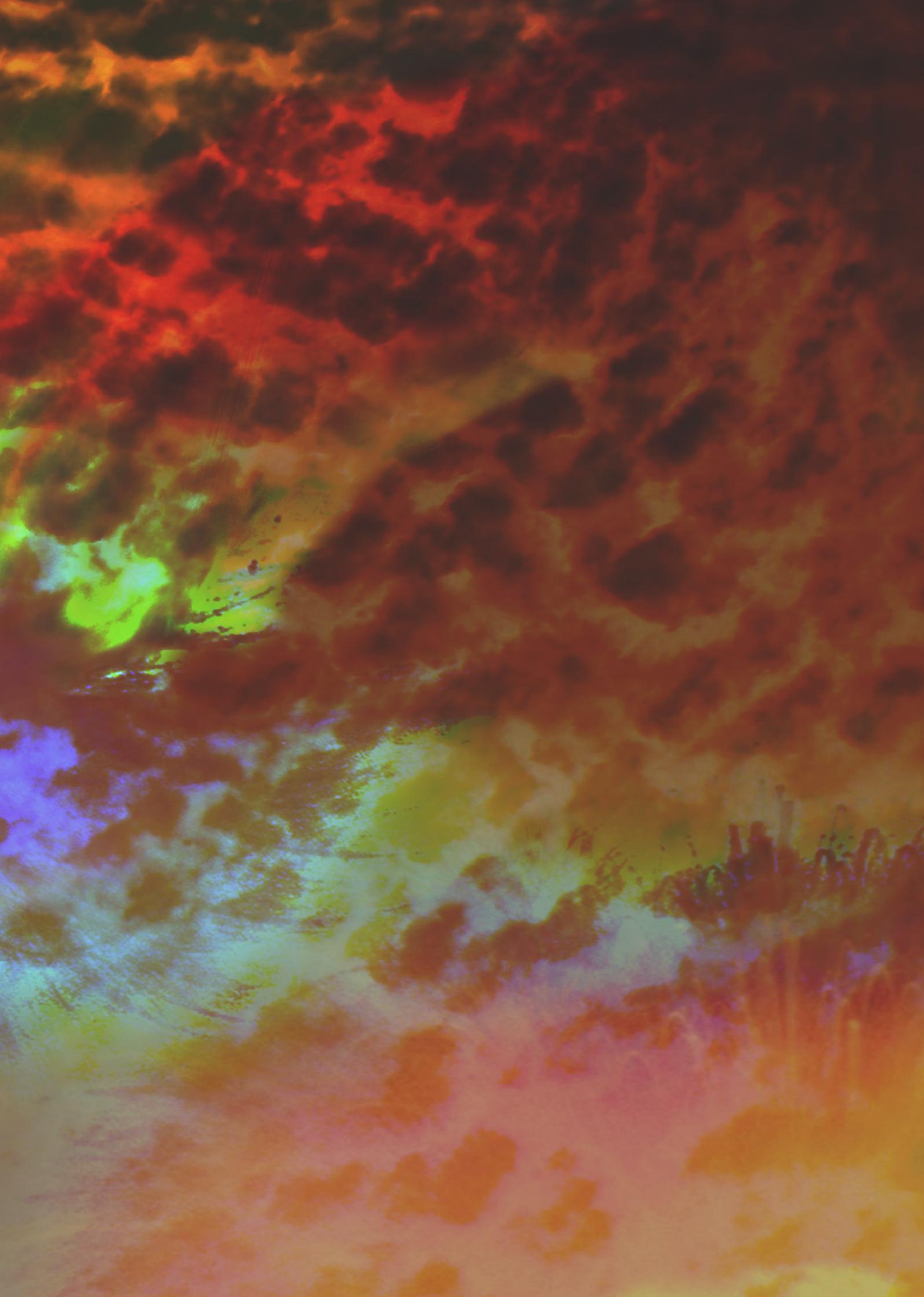
# TERMODINÂMICA

Davi C. Rodrigues

**ne@ad**

Universidade Aberta do Brasil  
Universidade Federal do Espírito Santo

**Física**  
Licenciatura



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Licenciatura em Física - EaD

# TERMODINÂMICA

**AUTOR:** Davi C. Rodrigues

**VITÓRIA**

**2011**

## UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

### Presidente da República

Dilma Rousseff

### Ministro da Educação

Aloizio Mercadante

### Diretoria de Educação a Distância DED/CAPES/MEC

João Carlos Teatini de Souza Climaco

### Reitor

Reinaldo Centoducatte

### Diretora Geral do Núcleo de Educação Aberta e a Distância - ne@ad

Maria Aparecida Santos Corrêa Barreto

### Coordenadora UAB da UFES

Teresa Cristina Janes Carneiro

### Coordenadora Adjunta UAB da UFES

Maria José Campos Rodrigues

### Diretora Administrativa do ne@ad

Maria José Campos Rodrigues

### Diretor Pedagógico do ne@ad

Júlio Francelino Ferreira Filho

### Diretor do Centro de Ciências Exatas

Armando Biondo Filho

### Coordenador do Curso de Graduação Licenciatura em Física - EAD/UFES

Marcos Tadeu D'Azereido Orlando

### Revisor de Conteúdo

Carlos Augusto Cardoso Passos

### Design Gráfico

LDI - Laboratório de Design Instrucional

### ne@ad

Av. Fernando Ferrari, n. 514

CEP 29075-910, Goiabeiras

Vitória - ES

(27) 4009-2208

### Coordenação do Projeto

Thommy Lacerda Sossai

### Editoração

Simone Resende Correa

### Ilustração

Thommy Lacerda Sossai

Simone Resende Correa

### Capa

Thommy Lacerda Sossai

### Impressão

GM Gráfica

---

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

R696t Rodrigues, Davi C.  
Termodinâmica / Davi C. Rodrigues ; [ilustração, Thommy Lacerda Sossai, Simone Resende Correa]. - Vitória : UFES, Departamento de Física, 2011.  
72 p. : il.

Inclui bibliografia.  
ISBN: 978-85-8087-099-2

1. Termodinâmica. I. Título.

CDU: 536.7



Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir deste trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito pela criação original.

A reprodução de imagens nesta obra tem caráter pedagógico e científico, amparada pelos limites do direito de autor, de acordo com a lei nº 9.610/1998, art. 46, III (citação em livros, jornais, revistas ou qualquer outro meio de comunicação, de passagens de qualquer obra, para fins de estudo, crítica ou polêmica, na medida justificada para o fim a atingir, indicando-se o nome do autor e a origem da obra). Toda reprodução foi realizada com amparo legal do regime geral de direito de autor no Brasil.

# APRESENTAÇÃO

---

O objetivo deste curso é um aprofundamento nos conceitos centrais da termodinâmica, em particular em suas primeira e segunda leis. Há aqui uma mudança considerável de abordagem em relação ao que foi apresentado em cursos anteriores sobre termodinâmica, pois maior maturidade tanto matemática quanto conceitual será essencial para este curso. O aluno deste curso que em breve, esperamos, irá se tornar professor do ensino médio, deve aqui desenvolver sua habilidade de pensar a termodinâmica a partir de seus princípios, além de aplicá-la devidamente a uma variada gama de problemas.

A termodinâmica é aqui introduzida como uma teoria física efetiva (isto é, não fundamental) e paralelos com a mecânica clássica, teoria que atualmente também sabemos ser efetiva, são com frequência feitos.

# SUMÁRIO

## Capítulo 1 - Introdução

1.1. Introdução.....	7
----------------------	---

## Capítulo 2 - Sistemas Termodinâmicos

2.1. Estado termodinâmico.....	11
2.2. Equação de estado.....	13
2.3. Classificação de sistemas termodinâmicos com respeito à interação com seu exterior.....	14
2.4. Estados de equilíbrio e transformações de estado.....	15
2.5. Diagrama pV e transformações quase-estáticas.....	16
2.6. Trabalho em termodinâmica.....	20
2.7. Calor, equilíbrio térmico e a lei zero da termodinâmica.....	24

## Capítulo 3 - Primeira Lei da Termodinâmica

3.1. Conservação de energia.....	32
3.2. Capacidade térmica e calor específico.....	37
3.3. Energia interna de um gás ideal.....	40
3.4. Processos adiabáticos e o gás ideal.....	41
3.5. Introdução ao ciclo de Carnot.....	45

## Capítulo 4 - Segunda Lei da Termodinâmica

4.1. Segunda lei da termodinâmica aplicada a máquinas térmicas cíclicas.....	52
4.2. Teorema de Carnot.....	53
4.3. Escala absoluta de temperatura.....	55
4.4. Teorema de Clausius.....	58
4.5. Definição de Entropia a partir do teorema de Clausius.....	60

4.6. Entropia e processos irreversíveis: a entropia de um sistema isolado jamais decresce.....	61
4.7. Segunda lei da termodinâmica e entropia: do conceito de entropia às máquinas térmicas cíclicas.....	63
4.8. Entropia de um gás ideal.....	65
4.9. Microfísica da entropia.....	66
4.10. A seta do tempo e entropia.....	68

<b>Bibliografia .....</b>	<b>71</b>
---------------------------	-----------

# 1

## INTRODUÇÃO

---

## 1.1. INTRODUÇÃO

Termodinâmica é uma curiosa área da física. Os que buscam pelos os princípios últimos da física, ou seja, seus princípios mais fundamentais, comumente em um primeiro momento não se interessam por termodinâmica, pois sabe-se que os fenômenos termodinâmicos são resultantes da interação de um grande número de partículas<sup>1</sup>, e as leis que regem essas partículas mais fundamentais não são as leis da termodinâmica ou da mecânica clássica<sup>2</sup>. Os fenômenos termodinâmicos aparecem como “comportamentos em média” oriundos do comportamento de um grande conjunto de partículas, cujas propriedades de cada uma isoladamente em muito podem diferir das propriedades do sistema termodinâmico.

A área de física que estabelece a conexão entre as propriedades conhecidas mais fundamentais da matéria com as propriedades observadas nos sistemas termodinâmicos é a física estatística<sup>3</sup>. Embora eventualmente comentaremos sobre física estatística, não iremos tratar desta neste curso.

O que teria a termodinâmica de tão curiosa, como acima dito? Afinal, termodinâmica não é a única área da física que não descreve as interações fundamentais. Um outro ótimo exemplo é a mecânica clássica, pois todos os fenômenos típicos da mecânica clássica, dos mais complexos problemas à simples resistência que um objeto sólido fornece ao toque, são fenômenos efetivos, ou seja, são hoje em dia deduzidos de outros princípios. Estes princípios mais fundamentais advêm da mecânica quântica junto às forças eletromagnética, nuclear fraca, nuclear forte e gravitacional. Em particular, enquanto em mecânica clássica fala-se comumente da colisão de dois sólidos, é equivocado atribuir esta colisão à colisão dos núcleos atômicos que compõe os átomos desses sólidos, ou à colisão entre elétrons de tais átomos. Colisões mecânicas são fenômenos muito comuns em nosso cotidiano, e podemos as estudar com considerável precisão e elaborado formalismo matemático, entretanto desde o início do século XX sabemos que colisões mecânicas são apenas efeitos físicos efetivos gerados por um grande número de partículas interagindo por meio de forças eletromagnéticas e nucleares, além dos princípios da mecânica quântica

1 Normalmente essas partículas são moléculas ou átomos, mas dependendo do contexto podem ser bem menores, como quarks (que são as partículas que compõe prótons, neutrons e outros hadrons).

2 Alguns aspectos, como as colisões entre moléculas, podem ser, dependendo da situação, aproximados por um comportamento de mecânica clássica.

3 A física estatística desempenhou importante papel na verificação da hipótese atômica (via movimento Browniano) e no desenvolvimento da mecânica quântica [1].

(que em muito diferem de nossa intuição clássica). De alguma forma, toda essa complexidade se torna bem mais simples quando olhamos para os sólidos que colidem, ao invés dos átomos que os compõe.

Termodinâmica, desde de seu surgimento, foi comumente tratada como uma física efetiva; isto é, algo que poderia ser explicado a partir de outras áreas da física consideradas na época mais fundamentais. É curiosa também pois muito do que conduziu os desenvolvimentos das leis da termodinâmica não foram questões de física pura, mas sim a necessidade de teoria para melhor aproveitar as máquinas à vapor (na época, séc. XIX, super-modernas). Curiosamente, muito da teoria da termodinâmica pode ser aplicada a diversos outros sistemas, mesmo alguns sem nenhuma relação com calor ou temperatura.

Como a termodinâmica consegue ser tão simples (em relação à complexidade dos sistemas que lida) e ainda ser aplicada a tamanha diversidade de sistemas é algo que chamou a atenção de diversos grandes físicos. Há um famoso comentário de Einstein sobre a termodinâmica que indica isto: “*(Thermodynamics) is the only physical theory of universal content, which I am convinced, that within the framework of applicability of its basic concepts will never be overthrown.*”

## SOBRE ESTE CURSO DE TERMODINÂMICA

Se termodinâmica já foi vista em Física II para que rever tudo agora? O objetivo deste curso é um aprofundamento nos conceitos centrais de termodinâmica (em particular nas leis da termodinâmica), o que seria inviável atingir em um curso de Física II, no qual vários outros itens eram também ensinados (gravitação, oscilações, mecânica dos fluidos etc). Há aqui uma mudança considerável de abordagem, e maior maturidade conceitual e matemática será essencial para este curso. Habilidade numérica será menos enfatizada, isto vocês já viram bastante nos cursos anteriores. O aluno deste curso que em breve, esperamos, irá se tornar professor do ensino médio, deve aqui desenvolver sua habilidade de pensar termodinâmica a partir de seus princípios, assim indo (espero) além da reprodução de exemplos.

Há alguns recursos usados neste fascículo que merecem uma sucinta explicação:

1. **Textos em itálico centrados na página:** São comentários adicionais que podem ser pulados numa primeira leitura.

**2. Citações em inglês:** Há umas poucas citações escritas em inglês. Todas essas podem ser puladas sem perda de conteúdo essencial para a matéria<sup>4</sup>.

**3. As “Questões”:** No decorrer do texto há várias questões de caráter mais conceitual. Sugiro fortemente que o aluno faça todas, ou praticamente todas, essas questões. Em sua maioria, elas são simples para os que leram com atenção o texto. O objetivo é chamar o aluno para refletir sobre a matéria, e assim proporcionar uma forma de ele mesmo verificar se está entendendo a matéria, ou se apenas está acumulando um grande conjunto de dados.

**4. Bibliografia:** Está organizada de acordo com a ordem em que a referência foi citada neste fascículo. Alguns dos livros citados estão em inglês, e desses alguns devem ter tradução para o português. Os livros texto de termodinâmica são: [2] [3] [4] [5].

---

<sup>4</sup> Não as traduzi para evitar modificar o texto original. Ademais, acho muito importante que professores saibam ler inglês. O inglês abre muitas portas para se obter informação e cultura.

# 2

## SISTEMAS TERMODINÂMICO

---

## 2.1. ESTADO TERMODINÂMICO

Durante este curso, frequentemente diremos que dado sistema físico passa do estado *A* para o estado *B*. O que significa “estado de um sistema”? Em particular, o que seria necessário informar para se conhecer o estado de um carro que se movimenta numa estrada? Coloquialmente poderia-se dizer que o estado do carro está perfeito, ou amassado, rápido, barulhento..., mas estas respostas não fazem parte do contexto do curso.

Especificar o estado de um sistema é especificar o conjunto de dados necessários que caracterizam o sistema em dado instante, e isto em acordo com o contexto teórico. O estado de uma partícula segundo a mecânica clássica é dado pela especificação de sua posição e velocidade em dado instante. Na ausência de forças externas, isto é *tudo* o que se precisa saber para deduzir *todos* os seus estados passados e futuros. Já um sólido (um telefone celular, por exemplo) tem seu estado descrito pela especificação de seis coordenadas e seis momentos (ou velocidades) correspondentes às primeiras.

*Nota-se que só faz sentido dizer que o estado físico foi especificado se o contexto teórico estiver subentendido. Por exemplo, o estado de uma partícula no espaço segundo a mecânica quântica não é dado pelo seu conjunto de coordenadas e momentos em dado instante, afinal segundo a mecânica quântica uma partícula não possui simultaneamente posição e momento bem definidos (isto devido à relação de incerteza devida a Heisenberg).*

**QUESTÃO 2.1.** Considere o clássico exemplo do sistema massa-mola, isto é, um corpo de conhecida massa que desliza sem atrito sobre uma superfície e está preso a uma mola. A constante elástica desta foi antes determinada experimentalmente. Segundo a mecânica clássica, teríamos uma descrição mais completa do sistema se, além da posição e velocidade em dado instante, a aceleração nesse mesmo instante fosse também especificada? Ou sempre é possível deduzir a última neste exemplo? Por quê?

No contexto da termodinâmica trata-se comumente de fluidos de diversas naturezas: algumas gramas de água, misturas de substâncias em diferentes fases (como as misturas que ocorrem normalmente no interior de um motor a combustão), ou as grandes nuvens de átomos de hidrogênio encontradas em galáxias que estão em interação com os milhões de estrelas dessa mesma galáxia. É impressionante que haja leis que possam ser aplicadas a sistemas

complexos tão diversos. (Nas palavras de Einstein: “A law is more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different are the kinds of things it relates, and the more extended its range of applicability”).

Na termodinâmica, o estado do sistema é especificado por grandezas macroscópicas tais como volume  $V$ , pressão  $p$  e temperatura  $T$ . Estes são exemplos de **variáveis de estado**. São grandezas consideravelmente intuitivas e de medição macroscópica direta, em relação a outras que serão tratadas com frequência; tais como, em especial, a energia interna  $U$  e a entropia  $S$ . Estas últimas grandezas são funções das primeiras, sendo conhecidas como **funções de estado**. Isto é, uma função de estado é uma função cujo argumento são as variáveis de estado. Para ser mais específico: se os valores das variáveis de estado de certo sistema são conhecidas em dado instante, então os valores das funções de estados nesse mesmo instante podem ser imediatamente encontradas.

Mais um exemplo mecânico: uma partícula livre de massa  $m$  possui em dado instante velocidade  $\vec{v}_0$  e encontra-se na posição  $\vec{x}_0$ . Os dois últimos vetores caracterizam o estado mecânico da partícula, eles são as variáveis de estado do problema. A partir dessas variáveis deduz-se a energia mecânica da partícula nesse mesmo instante, a saber usa-se:

$$E(\vec{x}_0, \vec{v}_0) = \frac{1}{2}m\vec{v}_0^2 \quad (2.1)$$

Ou seja, acima vemos a energia mecânica como uma função de estado.

*Como a partícula é livre, a posição dela não influencia sua energia. Assim, neste caso, poderíamos explicitar a dependência da energia sobre as variáveis de estado como  $E(\vec{v}_0)$ , ao invés de  $E(\vec{v}_0, \vec{x}_0)$ . Como iremos tratar com frequência de diversas funções com diversas dependências, deixemos claro que ao escrever  $f(x_1, x_2)$  nos referimos a uma função cujo valor pode variar com uma mudança nos valores de  $x_1$  e  $x_2$ , e que certamente não varia devido a mudanças em uma variável  $x_3$  que é independente das outras duas. Ou seja, em particular,  $\partial_{x_3}f(x_1, x_2) = 0$ , mas  $\partial_{x_2}f(x_1, x_2)$  pode ser nulo ou não.*

## EXEMPLO 2.1

Antes de prosseguir com a matéria, pode ser útil rever alguns conceitos básicos de temperatura através de um exemplo numérico. Se necessário, consulte um livro de Física II.

Um profissional, necessitando efetuar uma medida de temperatura, utilizou um termômetro cujas escalas termométricas inicialmente impressas ao lado da coluna de mercúrio estavam ilegíveis. Para atingir seu objetivo, colocou o termômetro inicialmente numa vasilha com gelo fundente, sob pressão normal, e verificou que no equilíbrio térmico a coluna de mercúrio atingiu 8,0 cm. Ao colocar o termômetro em contato com água fervente, também sob pressão normal, o equilíbrio térmico se deu com a coluna de mercúrio atingindo 20 cm de altura. Se nesse termômetro a altura da coluna de mercúrio é de 12 cm após entrar em equilíbrio térmico com um corpo A, qual é a temperatura do corpo A em  $^{\circ}C$ ?

**RESPOSTA RESUMIDA (só a leia depois de tentar fazer):**

A altura da coluna de mercúrio nesse termômetro sofreu uma variação de  $20\text{ cm} - 8\text{ cm} = 12\text{ cm}$  devido a uma variação de  $100\text{ }^{\circ}C$  em sua temperatura. Portanto, uma variação de  $4\text{ cm} = 12\text{ cm} - 8\text{ cm}$  corresponde a uma variação de temperatura de  $(4 \times 100)/12\text{ }^{\circ}C = 33,333\dots^{\circ}C$ . Enfim, a altura de 12 cm corresponde a  $33,333\dots^{\circ}C$ .

## 2.2. EQUAÇÃO DE ESTADO

Em alguns problemas mecânicos, encontra-se uma interdependência entre as variáveis de estado. Considere por exemplo uma partícula que desliza sem atrito sobre de uma superfície em forma de “U”, assim oscilando de um lado para o outro da superfície, subindo e descendo, sempre preservando sua energia mecânica total. No instante em que a velocidade da partícula é máxima, necessariamente ela se encontra no ponto mais baixo da superfície. Reciprocamente, quando a partícula está no ponto mais alto de sua trajetória, necessariamente sua velocidade é nula. Nos pontos intermediários da trajetória, dada uma forma precisa da superfície, pode-se encontrar relações de interdependência entre a velocidade em dado instante e sua posição no mesmo instante. Ao mudar a forma da superfície, muda-se a relação entre velocidade e posição.

Em termodinâmica, lida-se comumente com variáveis de estado com uma interdependência dada por uma única equação algébrica. Por exemplo, conhecidos o volume de um recipiente que mantém certo gás e a temperatura do gás pode-se deduzir a pressão a que o mesmo está submetido. Essa relação não emprega nenhuma das leis fundamentais da termodinâmica, trata-se da equação que define as propriedades termodinâmicas do gás em questão. A

equação que relaciona as variáveis de estado de certa substância é chamada de **equação de estado**, e esta se escreve

$$f(p, V, T) = 0 \tag{2.2}$$

Especificar a equação de estado de dada substância (de variáveis de estado  $p$ ,  $V$  e  $T$ ) é o mesmo que especificar a função  $f$  acima. Por exemplo, para um gás ideal a equação de estado é a conhecida fórmula “ $pV = nRT$ ”, ou seja,  $f(p, V, T) = pV - nRT$ . Trataremos do gás ideal e da origem dessa equação de estado mais a frente.

Em geral, escreve-se a equação de estado de uma substância descrita por  $n$  variáveis de estado como

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0. \tag{2.3}$$

### 2.3. CLASSIFICAÇÃO DE SISTEMAS TERMODINÂMICOS COM RESPEITO À INTERAÇÃO COM SEU EXTERIOR

Com respeito à divisão entre a parte interna e a externa do sistema, há três classificações. Um sistema é **isolado** se nenhuma forma de energia ou matéria sai ou entra no sistema. Um sistema é **fechado** se nenhuma forma de matéria pode sair ou entrar no sistema. Por fim, um sistema **aberto** pode trocar tanto matéria quanto energia com seu exterior.

**TABELA 2.1. TABELA DE CLASSIFICAÇÃO DE SISTEMAS TERMODINÂMICOS COMO ISOLADO, FECHADO OU ABERTO.**

Sistema	Pode haver troca de energia	Pode haver troca de massa
Aberto	✓	✓
Fechado	✓	✗
Isolado	✗	✗

**QUESTÃO 2.2.** Apresente três exemplos de cada tipo de sistema acima (procure apresentar sistemas termodinâmicos claramente diferentes entre si). Note que apenas citar um sistema, como um litro de água num recipiente fechado de plástico, não é suficiente. O contexto do experimento é essencial. Para medidas de temperatura da água durante uns poucos segundos, o plástico pode ser um ótimo isolante térmico, mas para tempos maiores o mesmo recipiente não atua como isolante térmico. Note ainda que encontrar um sistema que seja perfeitamente isolado em qualquer contexto parece impossível, pois sempre parece existir alguma possibilidade de troca de matéria ou energia com seu exterior. Existe porém um sistema perfeitamente isolado: o universo.

## 2.4. ESTADOS DE EQUILÍBRIO E TRANSFORMAÇÕES DE ESTADO

Uma substância tem seu estado termodinâmico alterado (ou seja, ela passa por uma transformação de estado) quando as variáveis de estado dessa substância se alteram. Em particular, dois volumes de água, ainda que estejam na mesma fase física (na fase gasosa por exemplo), não estão necessariamente no mesmo estado termodinâmico.

Diz-se que um sistema isolado se encontra em estado de equilíbrio quando as variáveis de estado do sistema, a partir de certo instante, deixarem de variar no tempo. Um sistema aberto ou fechado está em estado de equilíbrio quando suas variáveis de estado, a partir de certo instante, e na ausência de mudanças das condições externas, deixarem de variar no tempo.

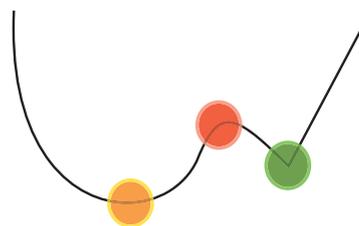


FIGURA 2.1<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Note que há semelhança entre o conceito de equilíbrio termodinâmico com o de equilíbrio mecânico. Em mecânica dizemos que o potencial esquematizado na figura 2.1 possui três pontos de equilíbrio (assinalados pelos círculos). Ou seja, se imaginamos esse potencial como descrevendo a seção de uma superfície pela qual certa bola pode se locomover, há somente três pontos onde a bola pode parar, que são os pontos de equilíbrio.

## 2.5. DIAGRAMA $pV$ E TRANSFORMAÇÕES QUASE-ESTÁTICAS

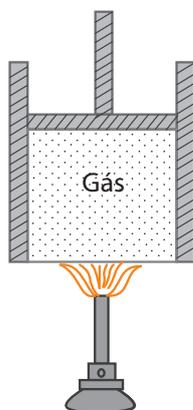


FIGURA 2.2: GÁS EM UM RECIPIENTE EM QUE UMA DAS PAREDES É UM PISTÃO É AQUECIDO POR UM BICO DE BUNSEN.

Considerando a figura 2.2, imaginemos que o gás está inicialmente em um estado de equilíbrio com volume  $V_0$  e pressão  $p_0$ . A chama se encontra inicialmente apagada, mas é acesa em um instante posterior  $t_1$  e, após um tempo mais, o gás atinge um novo estado de equilíbrio dado por  $(p_f, V_f)$ .

É tentador imaginar que essa transição se dá de forma contínua através de certo caminho num diagrama de pressão por volume (diagrama  $pV$ , como o da figura 2.3), entretanto é bom lembrar que nem sempre isto é verdade. É possível que o sistema passe de um estado  $(p_0, V_0)$  para um  $(p_f, V_f)$  através

de **estados termodinâmicos fora do equilíbrio**. A termodinâmica de sistemas fora do equilíbrio não está entre os objetivos de estudo de nosso curso, mas precisaremos eventualmente falar um pouco e superficialmente dela.

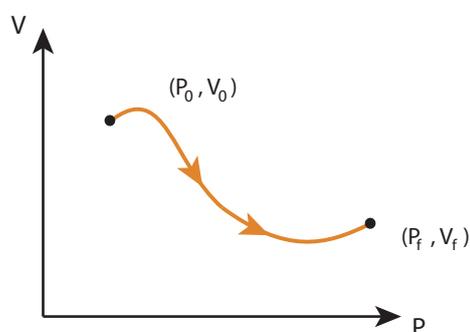


FIGURA 2.3: ESBOÇO DE UM DIAGRAMA  $pV$  CUJA TRANSIÇÃO DE ESTADO REPRESENTADA OCORRE DE FORMA CONTÍNUA.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Nota: chama-se também de diagrama  $pV$  o diagrama que usa pressão na ordenada e volume na abscissa.

Como instrumentos experimentais (mesmo os mais precisos) poderiam acusar valores de volume e pressão num momento, depois outros valores bem diferentes dos primeiros, e não detectarem valores intermediários? No caso de um sistema fora do equilíbrio, ocorre que o sistema deixa de ser caracterizado pelas variáveis de estado  $V$ ,  $p$  e  $T$ . Em particular, deixa de existir uma pressão do gás como um todo, e em troca aparece uma variável de estado de pressão que varia de região para região do gás. Portanto, o detector da pressão interna do gás poderá sim mostrar uma variação contínua na pressão se for suficientemente preciso, mas essa pressão se referiria apenas à pressão do gás na região em que o detector está. Se houver mais de um detector, eles poderiam mostrar variações contínuas, porém diferentes entre si. Para mais detalhes, veja por exemplo [2].

Antes de analisarmos o sistema da figura 2.2, vejamos um sistema mais simples, com menos etapas. A figura 2.4 mostra um sistema isolado em equilíbrio termodinâmico composto por dois subsistemas, isolados entre si por uma parede. O da esquerda é um gás e o da direita não contém quantidades apreciáveis de nenhuma substância, é vácuo. Na mesma figura, à direita da seta, uma brecha na parede é aberta (se quiser, pode imaginar uma válvula ou porta motorizada acionada por um controle externo ao sistema, desde que todo este mecanismo não gere perturbações apreciáveis no sistema). A brecha possibilita que o gás se expanda de forma abrupta e descontrolada sobre o espaço do outro subsistema. Após um tempo, o sistema novamente atinge equilíbrio termodinâmico, e este estado é apresentado à direita da seta na figura 2.4, e também na figura 2.5, nesta última como um ponto.

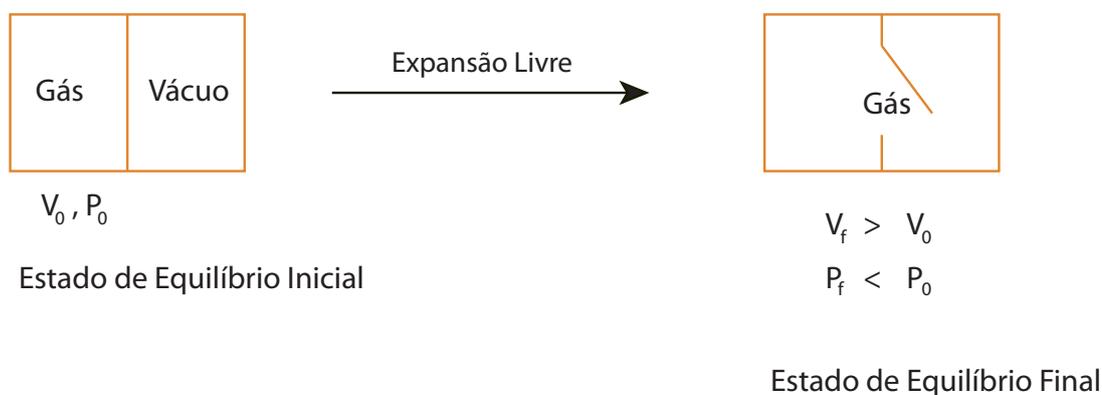
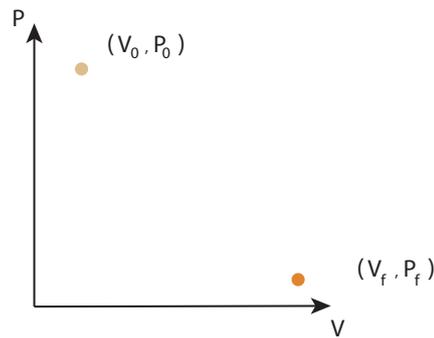


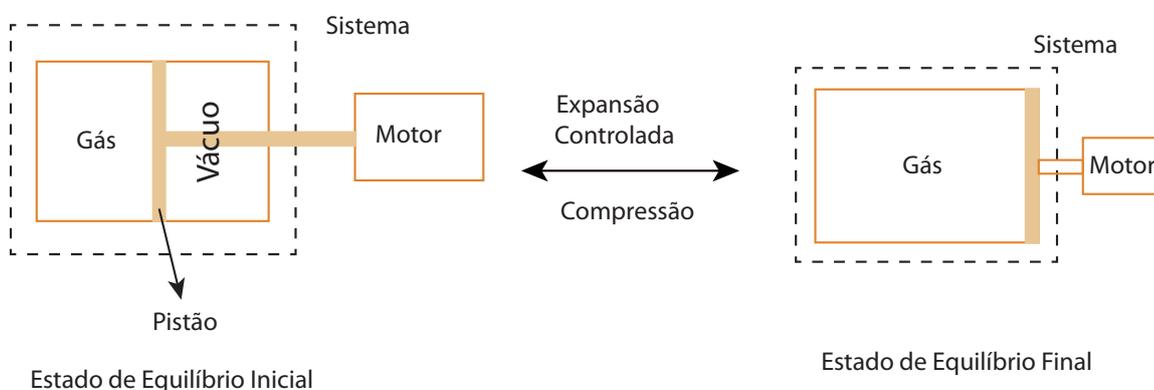
FIGURA 2.4. EXPANSÃO LIVRE.



**FIGURA 2.5. DIAGRAMA pV DA EXPANSÃO LIVRE.**

É importante notar que o processo de expansão livre, como na figura 2.4 não é um processo reversível, ou seja, se observa que um gás pode se expandir espontaneamente, porém não pode se comprimir por conta própria. A expansão livre não pode ser descrita por uma sucessão de estados de equilíbrio, por isto seu diagrama pV é dado apenas por dois pontos, como na figura 2.5.

Se cada estado de equilíbrio é representado por um ponto no digrama pV, seria possível fazer uma sequência de pequenas e lentas alterações nas condições externas do sistema de tal forma que o processo de mudança de estado fosse representada por uma curva no digrama pV? Isto é plausível, pois neste caso, em cada instante durante a mudança do estado  $(V_0, p_0)$  para o  $(V_f, p_f)$ , o sistema estaria em um estado de equilíbrio intermediário, e assim seria representado no diagrama pV por um ponto intermediário. E como realizar uma expansão de um gás dessa forma? Há várias possibilidades. A figura 2.6 ilustra uma delas, por meio de um motor. Na ref. [4] você poderá encontrar uma forma baseada na subtração sucessiva de pequenos pesos sobre um pistão.



**FIGURA 2.6. EXPANSÃO CONTROLADA POR UM PISTÃO LIGADO A UM MOTOR.<sup>3</sup>**

<sup>3</sup> O sistema termodinâmico analisado é interno ao retângulo tracejado.

Na figura 2.7 vemos o diagrama da expansão controlada do gás, como dada no esquema da figura 2.6. Como a expansão é suficientemente lenta de forma com que o sistema esteja em todos os instantes intermediários em equilíbrio termodinâmico, a transição de  $(V_0, p_0)$  para  $(V_f, p_f)$  é representada por uma curva no diagrama pV. A partir do mesmo esquema da figura 2.6, pode-se também fazer o processo inverso de compressão gradual do gás, e esta outra curva é também mostrada na figura 2.7.

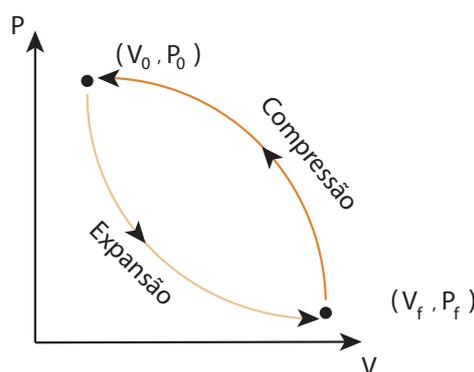


FIGURA 2.7<sup>4</sup>

Uma transformação entre dois estados termodinâmicos realizada lentamente, de forma com que o sistema se encontre em um estado de equilíbrio (ou quase-equilíbrio) a cada instante durante a transformação, é chamado de **transformação quase-estática**.

**QUESTÃO 2.3.** Falamos constantemente de diagrama pV. Mas se frequentemente lidamos com as variáveis de estado  $p$ ,  $V$  e  $T$ , por que não usamos um diagrama pVT?

**Observação:** Caso você esteja se perguntando porque usamos um diagrama pV em vez de um pT, ou VT, sobre isto veremos em breve, mas já adianto que a vantagem é para a visualização do trabalho feito pelo sistema.

**QUESTÃO 2.4.** Vimos que a expansão livre não é um processo que possa ser representado por uma curva num diagrama pV. Vimos também que, se controlamos a expansão de forma a esta ser quase-estática, então temos um processo termodinâmico que está em equilíbrio em cada instante e assim há uma curva que representa este processo no diagrama pV. Imagine agora que

<sup>4</sup> Diagrama pV de uma expansão controlada executada de forma lenta e gradual, de forma que o sistema passe por uma grande sucessão de estados de equilíbrio entre seu estado inicial e final. Também é representada uma compressão do gás controlada sob as mesmas condições, de forma a formar um ciclo.

dois corpos com temperaturas diferentes entram em contato, então o sistema mudará de estado até que a temperatura de ambos os corpos seja a mesma. A rápida mudança de temperatura que ambos corpos experimenta não é nem reversível e nem quase-estática (semelhantemente ao caso da expansão livre de um gás). Durante o processo cada um dos corpos não possui uma temperatura bem definida, mas sim uma variação, um gradiente, de temperatura ao longo de seu comprimento; ou seja, não estão em equilíbrio térmico em cada instante durante o processo. Depois desta longa introdução, vamos finalmente à questão.

- a) Descreva um procedimento que leve um sistema composto pelos corpos A e B, de temperaturas iniciais  $T_a$  e  $T_b$ , ao equilíbrio térmico de forma quase-estática. Por simplicidade, considere que B é um reservatório térmico, assim o equilíbrio térmico é atingido quando A atinge a temperatura  $T_b$ , e a temperatura de B não muda.
- b) O processo que você desenvolveu no item anterior pode ser feito de trás para frente, de forma com que A comece na temperatura  $T_b$  e volte para a temperatura  $T_a$ ?

**QUESTÃO 2.5.** Considere uma transformação termodinâmica de um estado  $E_1$  para um estado  $E_2$  feita por meio de um processo quase-estático. No caso do processo descrito pela figura 2.6, podemos usar o mesmo esquema para fazer a operação inversa, ou seja, a partir do estado final  $E_2$  voltar ao estado  $E_1$  (neste exemplo, trata-se de uma compressão). Enfatizo que esse processo inverso não pode ser feito no caso da expansão livre, figura 2.4. Agora a questão: É sempre possível inverter um processo quase-estático de forma ao estado  $E_1$  ser atingido a partir de  $E_2$ ?

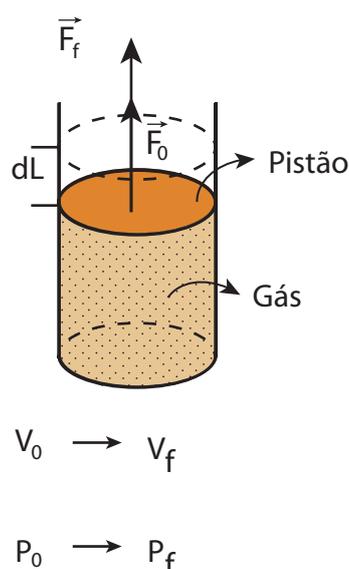
**Dica:** tente elaborar um contra-exemplo e/ou pesquise sobre isto.

## 2.6. TRABALHO EM TERMODINÂMICA

Ao contrário de áreas da física como mecânica quântica ou relatividade especial/geral, que se desenvolveram a partir de problemas de consistência interna da própria física e somente depois foram aplicadas em tecnologia comercial, a termodinâmica se desenvolveu paralelamente às necessidades de uma sociedade que queria extrair maior proveito de suas máquinas à vapor (na época, super-modernas).

O que um empreendedor quer que sua máquina produza? Em particular pode ser movimento de um barco, de um trem, de uma grande prensa.... Enfim, a máquina deve produzir trabalho, e quanto mais trabalho a um menor custo possível, melhor.

**QUESTÃO 2.6.** No parágrafo anterior poderia-se usar “força” no lugar de “trabalho” sem mudar o sentido da frase?



**FIGURA 2.8**

Como se quantifica trabalho? Por simplicidade, comecemos com um pistão sobre o qual um gás, preso em um compartimento como o dado pela figura 2.8 exerce pressão. Para calcular o trabalho exercido pelo gás sobre o pistão, só precisamos saber a força que este exerce sobre o pistão e o deslocamento efetuado. Conforme o pistão se desloca, a pressão pode variar, ou seja, a força não é uma necessariamente uma constante ao longo de um deslocamento finito  $L$  do pistão. Assim, para calcular o trabalho, escreveremos sua expressão em forma diferencial. Ou seja, escrevemos,

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{L} = F dL \quad (2.4)$$

pois o vetor força e o vetor deslocamento são paralelos. Estamos acima usando  $F = \|\vec{F}\|$  e  $dL = \|d\vec{L}\|$ .

A pressão do gás exerce uma força sobre o pistão, de área  $A$ , dada por

$$F = pA \quad (2.5)$$

Assim, por fim, temos

$$dW = p A dL = p dV \quad (2.6)$$

Portanto, o trabalho realizado pelo gás para mover o pistão ao longo de um comprimento  $L$  é dado por  $\int_{V_0}^{V_f} p dV$ , que graficamente é a área subentendida por uma curva no diagrama  $pV$ , como mostra a figura 2.9.

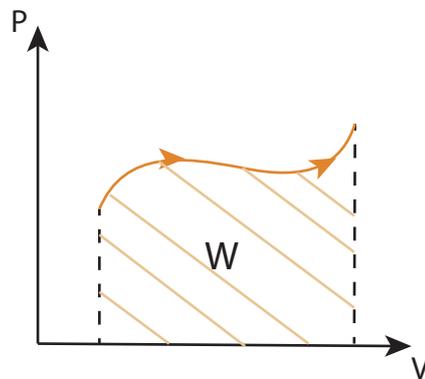


FIGURA 2.9: TRABALHO NO DIAGRAMA  $pV$ .

**QUESTÃO 2.7.** Considere um ciclo no diagrama  $pV$ , tal como na figura 2.7. Quando o sistema conclui um ciclo, qual a representação gráfica do trabalho neste diagrama? Qual seria o efeito se a direção do ciclo fosse invertida? Se tanto a compressão quanto a expansão do gás tratado no mesmo diagrama ocorressem ao longo da mesma curva mas em sentidos opostos, qual seria o trabalho total correspondente?

Muitas vezes estaremos interessados no trabalho total que o sistema produz, ou seja, na soma

$$\begin{aligned} &\text{Trabalho total (ou líquido) do sistema} \\ &= \\ &\text{Trabalho feito pelo sistema} + \text{Trabalho feito sobre o sistema} \\ &\quad (\text{que é positivo}) \qquad \qquad (\text{que é negativo}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

A convenção é bastante natural: o trabalho feito pelo sistema é positivo, enquanto o trabalho feito sobre o sistema é negativo (lembre-se que o dono

da máquina espera que essa realize trabalho, logo quando ela faz mais trabalho do que recebe temos um saldo positivo). Usando esta convenção, ao longo de um ciclo, como o da figura 2.7, o trabalho líquido é dado pela área interna entre as duas curvas de compressão e expansão. Nesse exemplo, o trabalho líquido é negativo: ou seja, tanto o gás faz trabalho sobre o motor quanto o motor faz trabalho sobre o gás, mas no fim o motor faz mais trabalho que o gás. Note que se as setas dessa figura fossem invertidas o sinal do trabalho líquido seria invertido.

Trabalho é uma função de estado? Ou seja, sendo  $p$  e  $V$  as variáveis de estado de um sistema, sempre é possível escrever  $W(p, V)$ ? A resposta é não. Se o trabalho fosse uma função de estado, a integral  $\int_{E1}^{E2} dW$  deveria depender do estado  $E1$  e do estado  $E2$ , mas não do caminho entre eles (tal como  $\int_{x_1}^{x_2} df = f(x_2) - f(x_1)$ ) onde  $f$  é uma função de  $x$ , e  $x_1, x_2$  são pontos do domínio). Encontraremos vários casos em que  $\int dW$  dependerá do caminho de integração, e em particular para muitos casos de interesse a integral de  $dW$  ao longo de um caminho fechado não é igual a zero, ou seja, em geral,

$$\oint dW \neq 0 \quad (2.8)$$

Portanto, **trabalho não é uma função de estado.**

Pode ser divertido saber que trabalho não é uma função de estado, mas o que isso quer dizer fisicamente? Isso quer dizer que o trabalho não está dentro do sistema físico analisado, não é uma propriedade do sistema. Por mais que alguém estude todas as propriedades de certo sistema, e descubra precisas medidas para as variáveis de estado do sistema e de seus subsistemas, não vai encontrar o trabalho dentro do sistema. Assim trabalho é algo que o sistema físico faz, mas que não estava lá dentro. Para sermos mais específicos: ao dizermos que as variáveis de estado de um gás em dado instante são  $p_0$  e  $V_0$  isto é tudo que precisamos saber para especificar todas as propriedades do sistema naquele instante, e nada pode ser dito sobre o trabalho do sistema nesse instante, pois perguntar sobre isso sequer faz sentido. Por outro lado, se o sistema parte de um estado  $(p_0, V_0)$  e chega em  $(p_1, V_1)$ , ao longo de um caminho no diagrama  $pV$ , então podemos calcular e afirmar o quanto de trabalho o sistema fez sobre seu exterior.

A fim de deixar claro que trabalho não é uma função de estado, ou em termos mais matemáticos que  $dW$  **não é uma diferencial exata**, alguns livros usam  $dW$

em vez de  $dW$ . Não vamos usar essa diferença de notação, mas sintam-se livres para usá-la se assim preferirem.

## 2.7. CALOR, EQUILÍBRIO TÉRMICO E A LEI ZERO DA TERMODINÂMICA

Falamos de máquinas que produzem trabalho, mas o que é necessário inserir na máquina para ela produzir trabalho? Qualquer um que já tenha visto um filme ou desenho com uma locomotiva/navio à vapor (ou outra máquina à vapor) se lembrará de trabalhadores que colocam carvão em uma espécie de forno quente. Uma das formas de gerar trabalho a partir de uma máquina é exatamente esta: fornecer calor à máquina.

A figura 2.2 pode ser interpretada como um esboço de uma máquina que transforma calor em trabalho. Ainda não explicamos em detalhes o que significa calor, mas por enquanto sua noção intuitiva de calor será suficiente. Nessa figura, o fogo fornece calor, que muda o estado do gás, e este exerce trabalho sobre o pistão. O quanto de trabalho será produzido depende da quantidade de calor a ser cedida ao gás e também, isto é importante, da equação de estado do gás. É a equação de estado que dita como o gás se comportará ao receber mais calor. Que um fluido receba calor não significa que ele irá produzir trabalho positivo, existem alguns casos que fornecer calor faz com que o fluido se contraia! Um exemplo notório é a água, pois gelo a  $0^{\circ}\text{C}$  ocupa **mais** volume que água a  $2^{\circ}\text{C}$ . No caso de um gás ideal,  $pV \propto T$ , assim, se o pistão exerce pressão constante sobre o gás, o volume do gás aumenta linearmente com a temperatura, ou seja, o gás realiza trabalho (positivo).

Esse trabalho que o gás exerce sobre o pistão pode ser convertido em qualquer outro trabalho mecânico, basta para isto um dispositivo mecânico devidamente planejado. Por exemplo, esse trabalho poderia ser parte do trabalho necessário para fazer as rodas de uma locomotiva girarem, assim movendo um trem inteiro.

Chamamos de **calor** ao que é transmitido entre dois sistemas devido exclusivamente a uma diferença de temperatura (mais a frente poderemos ser mais específicos). Por exemplo, no caso anterior, uma chama é trazida em contato com o recipiente em que estava o gás que move o pistão. O fogo do bico de Bunsen está a uma temperatura superior à temperatura do gás.

Tal como trabalho não é uma propriedade do sistema, mas sim algo que o sistema produz ou recebe, o mesmo vale para o calor. Consequentemente, calor **não é uma função de estado**. O dono de uma máquina à vapor espera fornecer calor a esta para esta produzir trabalho. Assim, contrariamente ao caso do trabalho, convencionou-se que uma variação positiva de calor corresponde a calor que entra no sistema.

Como se mede o calor? Em unidades SI, usa-se o Joule. O Joule é uma unidade de energia, e antes do advento da primeira lei da termodinâmica, não havia relação entre energia e calor, assim o calor era medido em calorias, e até hoje essa medida é usada. A caloria foi originalmente definida como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma grama de água em  $1^{\circ}\text{C}$ .

*Posteriormente, essa definição foi refinada. Atualmente é comum a definir como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma grama de água de  $14,5^{\circ}\text{C}$  para  $15,5^{\circ}\text{C}$ . Como as diferenças práticas entre as definições são pequenas para nosso curso de termodinâmica, vamos utilizar a definição original.*

**QUESTÃO 2.8.** Explique de forma sucinta depois de pesquisar um pouco: Qual a temperatura média da chama de uma vela? Há alguma relação entre a cor da chama e sua temperatura? O que é uma chama, ela é feita de algo?

Um **princípio** da termodinâmica que deve já ser bem conhecido por você, mas que demorou muito para ser formulado na história: se dois corpos com quaisquer temperaturas são postos em contato entre si, e estando ambos isolados de contato térmico exterior, ambos mudarão sua temperatura até atingirem o **equilíbrio térmico** (veja a figura 2.10). Quando isto ocorrer, ambos terão na mesma temperatura.

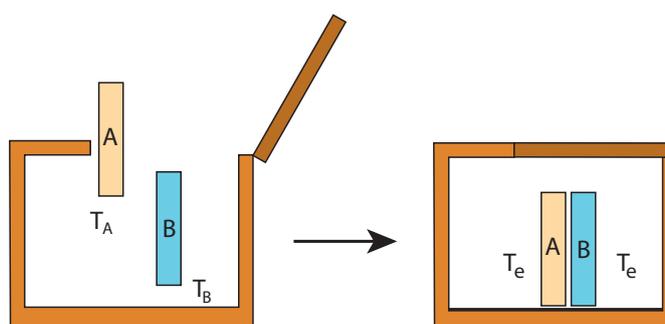


FIGURA 2.10

A figura acima mostra dois corpos A e B, de temperaturas  $T_A$  e  $T_B$ , que são colocados em contato térmico e vêm a atingir equilíbrio térmico na temperatura  $T_e$ .

**QUESTÃO 2.9.** Sucintamente, explique por que um pedaço de metal, mesmo quando unido por um longo tempo a um pedaço de madeira ou plástico, parece ao toque mais frio que os dois últimos? E por que a água, mesmo quando muito tempo parada e em contato com o ar, comumente parece ao toque mais fria que o ar?

**QUESTÃO 2.10.** Nós, seres humanos, estamos em equilíbrio térmico com o ar à nossa volta? Por quê?

A **lei zero da termodinâmica** está relacionada com o princípio de equilíbrio térmico. Essa lei é essencial para a existência de uma escala numérica universal de temperatura. Devido ao princípio do equilíbrio térmico, faz sentido dizer que a temperatura de um corpo é igual, maior ou menor que a de um outro. Contudo, esse princípio não garante que a escala de temperatura desenvolvida entre dois corpos seja útil para inferir a temperatura com um terceiro corpo! É comum dizer que a temperatura do dia de hoje é, por exemplo,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , ou que a água na panela esteja a uma temperatura de  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Por outro lado, se a lei zero da termodinâmica não fosse válida, teríamos de dizer coisas exóticas tal como “a temperatura da água é de  $25^\circ$  em relação à grama de chumbo e de  $278^\circ$  em relação ao cubo padrão de ferro”. Ou seja, só faria sentido dizer uma temperatura em relação a um outro corpo.

Sucintamente, a lei zero da termodinâmica nos diz que se dois corpos estão em equilíbrio térmico em relação a um terceiro, então eles também estão em equilíbrio térmico entre si.

Imagine que dois corpos A e B estão isolados termicamente entre si, mas que um terceiro corpo, C, é posto em contato térmico tanto com A quanto com B. Você pode imaginar que A, B e C são sólidos, mas para essa representação escolhemos A e B como sólidos e C como gás, veja a figura abaixo. Os sólidos A e B estão imersos em um gás C e isolados entre si, exceto por um orifício na parede que os separa, pelo qual o gás pode passar. Assim, A e B não estão em contato térmico direto, porém ambos estão em contato com o gás C. Portanto, segundo a lei zero da termodinâmica, quando A atingir equilíbrio térmico com C, e B atingir equilíbrio térmico com C, A e B estarão em equilíbrio térmico.

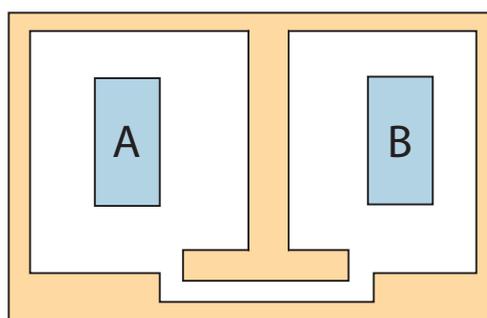


FIGURA 2.11

Embora livros texto de termodinâmica comumente apresentem as leis da termodinâmica na ordem numérica, a lei zero foi a última lei a vir a receber o nome de lei. Somente em 1931 a lei zero foi reconhecida [6], embora fosse implicitamente usada muito antes.

## EXEMPLO 2.2

É bom lembrar dos conceitos de transição de fase. Uma mistura de água e gelo é colocada em um calorímetro ideal. A massa inicial de água é igual à metade da massa inicial de gelo e a mistura atinge equilíbrio térmico a  $0^{\circ}\text{C}$ , após todo o gelo ter se convertido em água. Qual a relação entre as temperaturas iniciais do gelo e a da água em graus Celsius? Considere que o calor específico do gelo é a metade do calor específico da água.

**RESPOSTA RESUMIDA (só a leia depois de tentar fazer):**

Chamemos a substância que é inicialmente água de 1 e a outra de 2, e suas respectivas temperaturas iniciais de  $T_1$  e  $T_2$ , assim

$$Q_{1, T_1 \rightarrow 0^{\circ}\text{C}} + Q_{2, T_2 \rightarrow 0^{\circ}\text{C}} + Q_{\text{gelo} \rightarrow \text{água}} = 0$$

logo,

$$\frac{M}{2}c(0^{\circ}\text{C} - T_1) + M\frac{c}{2}(0^{\circ}\text{C} - T_2) + ML = 0,$$

$$T_1 + T_2 = 2\frac{L}{c}$$

Acima foi usado  $M$  para a massa do gelo,  $c$  para o calor específico da água e  $L$  para o calor latente de fusão da água.

## 2.8. GÁS IDEAL

Primeiramente iremos definir o que é um gás ideal, em seguida apresentaremos qual a relação dessa definição com as propriedades dos gases reais.

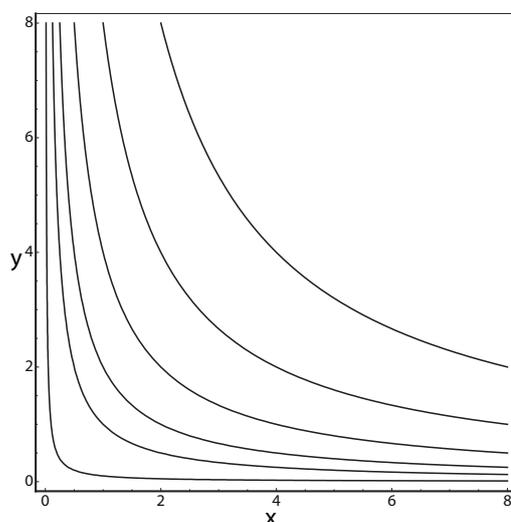
A equação de estado de um gás ideal é, por definição,

$$pV = m R_M T \quad (2.9)$$

Acima,  $V$  é o volume que o gás ocupa,  $p$  a sua pressão,  $T$  sua temperatura,  $m$  é a massa do gás e  $R_M$  é uma constante. Para cada valor de  $R_M$  há um tipo diferente de gás ideal. Pode-se considerar um recipiente com dois diferentes gases ideais, cada um com sua própria massa, pressão, temperatura e valor para  $R_M$ .

Gases ideais, também por definição, satisfazem a **lei de Dalton; ou seja, a pressão total exercida por uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais de todos os componentes presentes na mistura**. Logo, em uma mistura de dois gases ideais (G1 e G2) em um mesmo volume, a pressão total exercida pela mistura é igual à soma das pressões de G1 e G2. A pressão de G1 é a pressão que G1 exerceria na ausência de outros fluidos.

Por fim, como últimas propriedades dos **gases ideais, a expansão livre de um gás ideal ocorre a temperatura constante, e o calor específico de um gás ideal a volume constante é uma constante**. Mais a frente explicaremos o que é calor específico.



**FIGURA 2.12 : CURVAS QUE SATISFAZEM A EQUAÇÃO  $xy = k$ , COM  $k = 1/10, 1, 2, 4, 8, 16$ . SÃO HIPÉRBOLES.**

Se um gás ideal se expande quase-estática e isotermicamente ele realizará trabalho, e isto será mostrado agora. Essa transformação de estado é representada por curvas que satisfazem  $pV = \text{constante}$ , veja a figura 2.12. Considere uma expansão quase-estática de um volume  $V_1$  para um volume  $V_2$ , então o trabalho realizado pelo gás é dado por

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = mR_M T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = mR_M T \ln \frac{V_2}{V_1} = mR_M T \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2.10)$$

**QUESTÃO 2.11.** Se existir um gás que se comporte em boa aproximação como um gás ideal, descreva sucintamente (dando ênfase para os princípios físicos e sem entrar em detalhes de engenharia) como construir um termômetro usando esse gás ideal. Para mais detalhes, consulte um livro texto, veja por exemplo, dentre várias outras possibilidades, a seção de gás ideal do livro [3].

**Observação:** uma escala de temperatura desenvolvida a partir de propriedades físicas de um tipo de matéria (como um gás por exemplo) determina a chamada **temperatura empírica**. Mais à frente, a partir da segunda lei da termodinâmica, trataremos da temperatura absoluta.

A partir de qual princípio a equação (2.9) foi obtida e qual a relação dos gases ideais com os reais? O desenvolvimento desta simples equação, junto ao conceito de gás ideal, se deu gradualmente ao longo de séculos! Um bom e resumido apanhado histórico sobre seu desenvolvimento pode ser encontrado em [2]. A dedução da equação (2.9) começa com as experiências de um contemporâneo a Isaac Newton, chamado Robert Boyle, que em 1660 publica que, a temperatura constante, um gás tem seu volume inversamente proporcional à sua pressão, ou seja, deve existir alguma função da temperatura,  $f(T)$ , tal que

$$V = f(T)/p \quad (2.11)$$

E posteriormente Jacques Charles (1746-1823) estabelece que, a pressão constante, o volume de um gás cresce linearmente com a temperatura. Ou seja, deve existir uma função  $g(p)$ , tal que

$$V = g(p)T \quad (2.12)$$

Essas relações acima foram obtidas por meio de boas aproximações a dados experimentais de gases sob condições distantes de seus pontos de condensação. Nenhuma delas é capaz de descrever uma transição de fase de gás para líquido.

**QUESTÃO 2.12.** Mostre que as equações (2.11, 2.12) são suficientes para encontrar a equação de estado  $pV \propto T$ .

Em 1811 Amedeo Avogrado anuncia sua hipótese de que, sob a mesma temperatura e pressão, volumes iguais de quaisquer gases devem conter o mesmo número de moléculas. Ou seja, sendo  $N$  o número de moles de moléculas do gás e  $h(p, T)$  uma função inicialmente desconhecida, temos

$$V = Nh(p, T) \quad (2.13)$$

Juntando a equação anterior com as equações (2.11) e (2.12), obtém-se a conhecida equação de estado

$$pV = NRT \quad (2.14)$$

em que  $R$  é uma constante universal para todos os gases (segundo as hipóteses e aproximações usadas acima).

As equações (2.9) e (2.14) descrevem o mesmo gás (gás ideal), com a diferença de que a última o descreve em termos de um parâmetro microscópico, o número de moles.

**QUESTÃO 2.13.** Expresse  $R_M$  em função de  $N$  e demais constantes necessárias.

Que gases podem ser bem aproximados por um gás ideal? E o quão boa seria a aproximação? Diversos experimentos têm mostrado que muitos gases de estrutura molecular simples, como  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , dentre outros, se comportam em boa aproximação como gases ideais desde que sua pressão seja suficientemente baixa (no máximo umas poucas atmosferas). A temperatura também influencia, mas o principal fator é a pressão.

A resposta acima é apenas qualitativa, e não responde o quão boa seria a aproximação. Uma análise quantitativa para o nitrogênio pode ser encontrada em [4], na seção em que o gás ideal é apresentado.

PRIMEIRA LEI DA  

---

TERMODINÂMICA

3

### 3.1. CONSERVAÇÃO DE ENERGIA

A primeira lei da termodinâmica nos diz que a energia total de um sistema isolado se conserva. Em outras palavras, um sistema (ou sub-sistema) só pode ganhar certa quantidade de energia se um outro vier a ceder a mesma quantidade. A primeira lei estabelece uma relação entre trabalho, calor e energia, identificando trabalho e energia como formas de transporte de energia de um sistema a outro.

O conceito de energia mecânica e sua conservação como consequência das leis de Newton já era conhecido desde o séc. XVIII. O que não era sabido antes do estabelecimento da primeira lei da termodinâmica era que esses conceitos de energia mecânica e sua conservação poderiam ser estendidos para todos os sistemas físicos, assim constituindo uma propriedade física universal.

E que formas de energia existem? Existem vários nomes, e em muitos casos nomes diferentes são dados mesmo quando os princípios físicos subjacentes são os mesmos: mecânica, elétrica, magnética, eletromagnética (mais geral que as outras duas), térmica, energia de radiação, energia de luminosidade, nuclear, sonora, elástica, eólica, química, gravitacional etc.

*Cabe comentar que, embora possa-se inventar nomes e mais nomes, sob o ponto de vista das interações fundamentais todas essas energias podem ser agrupadas em três grandes grupos (ou em uma combinação desses). Um grupo para cada uma das três forças físicas fundamentais, que são: força gravitacional, força eletrofraca e força forte. Há vários livros de divulgação sobre o tema das interações fundamentais, veja por exemplo [7].*

Por outro lado, não é raro encontrar o termo “energia” sendo empregado em outros contextos, desde termos vagos usados no cotidiano (“Fulano está sem energia”) a contextos esotéricos como “casa com energia negativa”, ou “cristais com boa energia”. Esses empregos da palavra “energia”, embora não necessariamente errados, estão fora do escopo de nossas aulas, pois não fazem parte do contexto da física. Trata-se da mesma palavra, mas o significado é outro.

Antes de prosseguirmos com a conservação de energia, vem a pergunta **o que é**

**energia?** Não apenas a energia mecânica, item já bem estudado por vocês, mas o que seria energia de forma geral na física?

Richard Feynman em [8] descreve energia da seguinte forma:

*“There is a fact, or if you wish, a law, governing all natural phenomena that are known to date. There is no known exception to this law—it is exact so far as we know. The law is called the conservation of energy. It states that there is a certain quantity, which we call energy, that does not change in manifold changes which nature undergoes. That is a most abstract idea, because it is a mathematical principle; it says that there is a numerical quantity which does not change when something happens. It is not a description of a mechanism, or anything concrete; it is just a strange fact that we can calculate some number and when we finish watching nature go through her tricks and calculate the number again, it is the same.”*

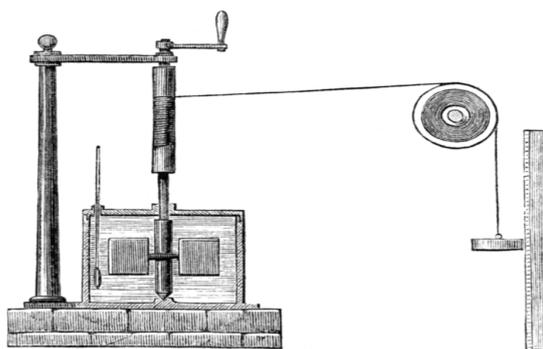
Em outras palavras, **a energia total de um sistema isolado é uma função de estado, e o valor dessa função de estado não varia no tempo, independentemente dos processos físicos que ocorreram no sistema.** Esta é uma definição moderna e atual para energia, que está diretamente relacionada a um teorema que não trataremos aqui, mas de grande importância para a física teórica, chamado de Teorema de Noether (em referência a Emmy Noether (1882-1935)).

E como essa discussão sobre energia se ajusta aos problemas termodinâmicos que estamos lidando? Embora, mais uma vez, o escopo da termodinâmica hoje em dia seja muito mais vasto, voltemos à imagem do empreendedor do século XIX com suas máquinas à vapor de última geração. O interesse do empreendedor é a produção de trabalho, mas ele sabe que máquinas a vapor não geram trabalho espontaneamente, alguma espécie de calor precisa ser fornecido à máquina. Trabalho já era uma grandeza bem conhecida, e desde o século XVII já se sabia que um sistema pode ceder parte de sua energia mecânica para produzir trabalho, mas qual a natureza do calor? Haveria alguma relação geral entre o calor inserido e o trabalho máximo que pode ser produzido? Ou haveria dependência nos materiais empregados?

Durante muito tempo (séculos), houve sérias dúvidas sobre a natureza do calor, e havia uma teoria, na época considerada forte, sobre a existência de um fluido

fundamental chamado de calórico. Substâncias “quentes” seriam ricas em calórico, e este fluido migraria para substâncias menos quentes quando postas em contato térmico. (Você saberia agora dizer por que essa hipótese do calórico não é correta? ) Esta foi uma das hipóteses que ao longo do desenvolvimento da física veio a ser descartada; e a experiência de Joule que iremos comentar foi uma das fortes evidências contra a existência desse fluido chamado calórico.

Havia uma outra teoria sobre a natureza do calor que estava na direção de nosso entendimento atual e já havia sido defendida por Newton (mais detalhes em [2]). Esta dependia da hipótese atômica, ou seja, de que a matéria fosse constituída por um grande conjunto de pequenas partículas (lembre-se de que a primeira evidência direta favorável à hipótese atômica se deve à explicação de Einstein do movimento Browniano em 1905, para mais detalhes históricos veja [1]). Segundo esta teoria, o calor estaria associado à vibração dessas partículas que constituem a matéria, e se dois corpos a temperaturas diferentes são postos em contato térmico, o corpo com maior agitação dessas partículas (e portanto mais quente) cederia parte dessa energia de excitação ao outro. O processo dessa transferência de energia não era bem entendido até o século XIX, mas ao menos em parte essa transferência poderia ser entendida por meio de colisões mecânicas entre as tais partículas. E isto implica que deve existir uma forma de converter a medida de calor em uma medida de energia. A descoberta desse fator de conversão se deve a James Prescott Joule (1818-1889).



**FIGURA 3.1: ILUSTRAÇÃO DO USO DO APARATO DE JOULE QUE APARECE NA FIGURA 3.2. FONTE: HARPER'S NEW MONTHLY MAGAZINE, NO. 231, AUGUST, 1869.**

A mais famosa experiência de Joule encontra-se esquematizada na figura 3.1 e uma foto do dispositivo utilizado pode ser visto na figura 3.2. Joule demonstrou que

- 1) trabalho pode ser convertido em calor e
- 2) uma mesma quantidade de trabalho, se não convertido em algo diferente de calor, gera a mesma quantidade de calor independentemente do arranjo do experimento.

O item 2 não pode ser inferido só a partir de um experimento, como o da figura 3.1, mas Joule e posteriormente outros cientistas realizaram outros experimentos com outros materiais, obtendo sempre o mesmo valor de conversão entre a caloria e uma unidade de energia, a qual atualmente usamos o Joule (J). O resultado é

$$1 \text{ cal} \approx 4,2 \text{ J} \quad (3.1)$$

Os resultados atuais são mais precisos, com mais casas decimais, mas não necessitaremos de mais precisão do que o resultado citado acima.

**QUESTÃO 3.1.** Explique em detalhes como usar a experiência esquematizada na figura 3.1 para obter o fator de conversão entre a caloria e o Joule.

Enfim, **calor é uma forma de transmissão de energia.**

*Pode-se dizer também que calor é energia em transferência de um sistema para outro, devido a uma diferença de temperatura entre os sistemas. A última afirmativa pode ser encontrada em [4] e alguns outros livros. Entretanto, deve-se lembrar que calor não é uma função de estado, ao contrário da energia interna de um sistema.*

Embora calor possa ser convertido em energia mecânica, é incorreto afirmar que calor seja uma forma de energia mecânica, pois sabemos atualmente as ondas eletromagnéticas também são responsáveis pelo calor, e estas não possuem energia mecânica (possuem energia eletromagnética). Lembre-se de que um corpo pode transmitir calor a outro ainda que eles não estejam em contato físico, por exemplo: o Sol aquece a Terra, e o faz por meio de radiação, que por sua vez é composta de ondas eletromagnéticas.



FIGURA 3.2<sup>1</sup>

A expressão matemática mais frequentemente encontrada para a primeira lei da termodinâmica é a seguinte

$$dU = dQ - dW \quad (3.2)$$

em que  $dU$  é uma variação infinitesimal da *energia interna* do sistema,  $dQ$  é uma quantidade infinitesimal de calor entra no sistema e  $dW$  um trabalho infinitesimal que é produzido pelo sistema. Podemos “ler” equação acima da seguinte forma: **o ganho de energia interna de um sistema é igual ao quanto de calor o sistema recebe menos o quanto de trabalho o sistema produz.**

Ainda não está claro o que é energia interna? É simplesmente a energia total do sistema se considerado como um sistema isolado, ou seja, sem contar com a energia que está saindo ou entrando no sistema. Por exemplo: se o sistema é um simples pêndulo sem atrito, sua energia interna é dada por sua energia mecânica total (cinética mais potencial); e neste caso nem calor e nem trabalho entram ou saem do sistema. No caso de um pêndulo com atrito com ar, temos um sistema que não produz trabalho, mas cuja energia interna é reduzida com o tempo, e esta sai do sistema na forma de calor.

Como energia é uma função de estado,  $dU$  é uma diferencial exata, ou seja  $\int_{E1}^{E2} dU = U(E2) - U(E1)$  independentemente de como a transição de fase do estado  $E1$  para o  $E2$  ocorreu, e consequentemente temos

---

<sup>1</sup> Foto do aparato, feito em 1845, que James Prescott Joule utilizou para deduzir a lei de conversão de calor em trabalho. Foto tirada no Museu de Ciência de Londres. Fonte: Wikipedia ([http://en.wikipedia.org/wiki/File:Joule%27s\\_heat\\_apparatus.JPG](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Joule%27s_heat_apparatus.JPG) 05/2011), domínio público.

$$\oint dU = 0. \quad (3.3)$$

Logo, pela primeira lei da termodinâmica como escrita em (3.2),

$$\oint dW = \oint dQ. \quad (3.4)$$

O que esta bonita equação significa? Considere uma máquina térmica que produz trabalho por meio de um ciclo, a locomotiva de um trem, por exemplo, pois a locomotiva se move devido ao motor ficar repetindo continuamente o mesmo ciclo. Ao término de um ciclo, o estado do sistema volta ao mesmo ponto de origem, e portanto a energia interna é exatamente a mesma, logo a variação total da energia interna ao longo do ciclo é nula ( $\oint dU = 0$ ). Entretanto, embora a locomotiva em si seja a mesma, ela não está mais no mesmo lugar, ela se deslocou, e produziu trabalho. O que equação (3.4) nos diz é que, para cada ciclo, o trabalho gerado pela locomotiva é igual ao calor fornecido a ela!

*Este resultado é de grande importância para o entendimento de máquinas térmicas reais, mas deve-se ter cuidado em sua aplicação. Máquinas térmicas reais têm imperfeições, por exemplo, parte do trabalho produzido poderia ser inútil (como na deformação da própria máquina). Em uma máquina térmica real, não se pode esperar que sempre ao multiplicar o calor fornecido por 10 o resultado final será 10 vezes o trabalho inicial, pois a máquina tem de ser construída de forma a suportar o calor fornecido (do contrário ela poderia derreter). Assim, para dada quantidade de calor que entra numa máquina térmica, existe um máximo de trabalho que a máquina pode fazer, e este é igual à quantidade de calor que entra.*

### 3.2. CAPACIDADE TÉRMICA E CALOR ESPECÍFICO

Consideraremos um fluido homogêneo descrito pelas variáveis de estado ( $p, V, T$ ) que recebe certa quantidade de calor. Como sempre, assumimos que há uma equação de estado que caracteriza este fluido.

Ao fornecer calor para um fluido, uma das consequências possíveis é seu aumento de temperatura. O quanto a temperatura desse fluido varia depende, além do calor fornecido, do trabalho realizado pelo fluido e de propriedades desse fluido (em particular, de sua equação de estado).

A relação entre o calor infinitesimal recebido pelo corpo e sua correspondente variação infinitesimal de temperatura, denotada por  $\frac{dQ}{dT}$ , chamamos de **capacidade térmica** do fluido. O valor dessa grandeza depende de que forma o calor é cedido ao fluido, em particular se o fluido realiza trabalho enquanto recebe calor ou não. Em particular, se o calor é recebido a volume constante, o fluido recebe calor e não realiza trabalho; mas se o calor é recebido a pressão constante, o fluido pode realizar trabalho.

Das três variáveis de estado, podemos selecionar uma como dependente das outras duas. Sejam a pressão e o volume as variáveis independentes e calculemos a capacidade térmica. Pela expressão ( ) da primeira lei da termodinâmica,

$$dQ(p, V) = dW(p, V) + dU(p, V). \quad (3.5)$$

*É importante ressaltar que trabalho e calor não são funções de estado, logo não existe  $W(p, V)$  e não existe trabalho dentro do sistema. Contudo, é correto se perguntar qual o trabalho infinitesimal feito pelo sistema quando este sofre uma variação de pressão e volume, ou seja, é correto escrever  $dW(p, V)$  neste sentido.*

Não existe uma expressão geral para a energia interna de um fluido qualquer, pois esta depende da equação de estado, assim só podemos desenvolver a expressão de  $dU$  da seguinte forma,

$$dU(p, V) = \frac{\partial U(p, V)}{\partial p} + \frac{\partial U(p, V)}{\partial V}. \quad (3.6)$$

Por outro lado, há uma expressão geral para o trabalho realizado por um fluido, tal como visto na seção 2.6,

$$dW(p, V) = p dV. \quad (3.7)$$

*Essa relação foi deduzida na seção 2.6 para o caso de um gás que movimenta um pistão. Não é difícil estender essa demonstração para o caso de uma superfície arbitrária que é comprimida ou expandida devido à ação de um gás. Para detalhes, veja por exemplo [5].*

Juntando as relações acima,

$$dQ(p, V) = \frac{\partial U(p, V)}{\partial p} dp + \left( \frac{\partial U(p, V)}{\partial V} + p \right) dV, \quad (3.8)$$

ou, usando uma notação que será conveniente mais a frente,

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV. \quad (3.9)$$

A expressão

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad (3.10)$$

deve ser lida como derivada de  $f$  com respeito a  $x$  a  $y$  constante. Ou seja, a primeira derivada da equação (3.9) é a derivada parcial da energia interna com respeito à pressão a volume constante. Lembre-se de seus cursos de cálculo que toda derivada parcial com respeito a uma variável é, por definição, uma derivada em que as demais variáveis independentes são mantidas constantes. Então para que dizer que a primeira derivada da equação (3.9) é tomada a volume constante? O mérito dessa notação é para deixar claro qual a dependência da função que está sendo derivada, ou seja,

$$\frac{\partial U(p, V)}{\partial p} = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \neq \frac{\partial U(p, T)}{\partial p} = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T. \quad (3.11)$$

**QUESTÃO 3.2.** Deduza as expressões equivalentes à equação (3.9) para os dois casos a seguir:

- a)  $T, V$  são independentes.
- b)  $T, p$  são independentes.

**QUESTÃO 3.3.** A partir dos resultados da questão anterior, deduza as seguintes expressões para a capacidade térmica a volume e a pressão constante,

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (3.12)$$

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.13)$$

**Calor específico** é a capacidade térmica por grama da substância em questão.

É um fato experimental que o calor específico a volume constante de diversos gases rarefeitos é aproximadamente constante. E isto motiva o uso de  $C_V$  como constante dentre as definições de gases ideais, veja a seção 2.8.

### 3.3. ENERGIA INTERNA DE UM GÁS IDEAL

Um gás ideal, como visto na seção (2.9), por definição não varia sua temperatura ao realizar uma expansão livre.

Essa definição não é arbitrária. Gases reais, desde que longe de seus pontos de condensação e compostos de estrutura molecular simples, se comportam em boa aproximação dessa forma. A experiência correspondente é ilustrada na figura 3.3.

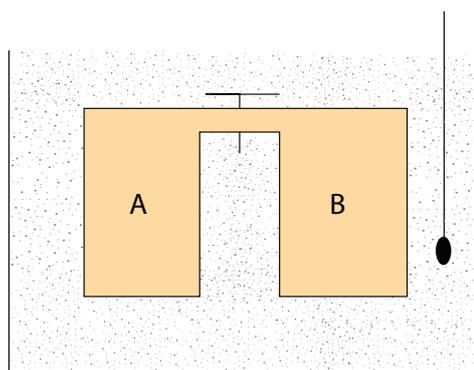


FIGURA 3.3<sup>2</sup>

Como vimos na seção 2.6, o trabalho exercido numa expansão livre é nulo. E como na expansão livre o gás não muda de temperatura, ele também não pode transmitir calor se antes já estava em equilíbrio térmico com sua vizinhança. Ou seja, durante uma expansão livre de um gás ideal temos

$$dW = 0 \text{ e } dQ = 0. \quad (3.14)$$

Consequentemente, pela primeira lei da termodinâmica, sua energia interna também não varia,

<sup>2</sup> Ilustração que mostra que a expansão livre de um gás (rarefeito e de estrutura molecular simples) não produz calor. O gás é inicialmente colocado no volume A, cujas paredes são diatérmicas (ou seja, permitem a troca de calor), espera-se o sistema atingir equilíbrio térmico com o fluido ao seu redor, e a temperatura desse fluido é medida. Em seguida, a parede que separa o volume A do volume B é removida, deixando o gás se expandir livremente. Se o gás produzisse calor, este seria transmitido ao fluido, elevando sua temperatura (o volume do fluido é mantido constante, para evitar a conversão de calor em trabalho).

$$dU = 0. \quad (3.15)$$

A energia interna é uma função de estado, assim deve existir uma expressão para esta como função das variáveis de estado. Como uma expansão livre pode envolver quaisquer mudanças de volume e pressão do gás, e após este processo a energia do gás não se altera, somos levados a concluir que a **energia interna de um gás ideal só pode ser uma função da temperatura.**

Podemos descobrir ainda mais sobre a energia interna de um gás ideal? Sabemos também, pela definição de gás ideal, que o calor específico de um gás ideal a volume constante é uma constante. Assim, integrando esta relação e devido à reposta final não poder depender nem da pressão e nem do volume, temos para o gás ideal

$$U(T) = C_V T + U_0. \quad (3.16)$$

Acima,  $U_0$  é uma constante positiva.

**QUESTÃO 3.4.** Para um mol de gás ideal, mostre que  $C_p$  é também uma constante e que satisfaz a relação

$$C_p = C_V + R. \quad (3.17)$$

Há mais de uma forma demonstrar isto, uma sugestão é utilizar a primeira lei, a equação (3.16) e a derivada da equação de estado de um mol de um gás ideal. Note que  $C_V$  foi definido como constante para o gás ideal, e que pode-se deduzir que  $C_p$  é também uma constante. Esta conclusão, que é exatamente válida para um gás ideal, é experimentalmente verificada, em boa aproximação, para gases reais.

### 3.4. PROCESSOS ADIABÁTICOS E O GÁS IDEAL

Dizemos que um **processo termodinâmico ocorre adiabaticamente se o sistema em questão estava termicamente isolado durante o processo.** Ou seja, em um processo adiabático não ocorre troca de energia do sistema com suas vizinhanças na forma de calor, mas pode ocorrer troca de energia na forma de trabalho. Assim,

$$dQ_{\text{Processo adiabático}} = 0. \quad (3.18)$$

É comum falar-se de paredes adiabáticas, ou seja, de paredes que não permitem a troca de energia térmica. Para se construir paredes ou repartições adiabáticas usa-se isolantes térmicos.

Um processo adiabático pode ser reversível ou irreversível. Em alguns livros, por exemplo [3], agrega-se à definição de processo adiabático a reversibilidade, mas não iremos adotar essa definição.

Etimologicamente, “adiabático” vem do grego e quer dizer que “não passa através”. No contexto da termodinâmica, o que uma parede adiabática faz é impedir a troca de calor, mas ela não impede que trabalho seja exercido pelo ou sobre o sistema. Assim o significado etimológico ajuda a lembrar o significado da termodinâmica, mas o último é mais específico. Como se chama uma parede que, ao contrário da adiabática, permite a troca de calor? Usa-se comumente o nome “**parede diatérmica**” para este caso (etimologicamente, significaria algo equivalente a “parede que passa calor”). Mais simples seria se chamássemos a parede adiabática de “adiatérmica”, mas por motivos históricos usa-se parede adiabática para a que não permite passar calor, e parede diatérmica para a que permite a troca de calor.

**QUESTÃO 3.5.** Construa ao menos um exemplo de um processo adiabático reversível e outro exemplo de processo adiabático irreversível.

**QUESTÃO 3.6.** Se um sistema realiza um processo termodinâmico enquanto isolado (isolado como definido na seção 2.3), esse processo é necessariamente adiabático? E a recíproca, ou seja, se um sistema realiza um processo adiabático, ele se encontra necessariamente isolado?

**QUESTÃO 3.7.** Um processo isotérmico é um processo que ocorre a temperatura constante, enquanto um adiabático é um processo que ocorre sem troca de calor entre o sistema e seu exterior. É possível que algum processo termodinâmico seja um processo isotérmico e não adiabático? E o contrário, ou seja, pode um processo termodinâmico ser um processo adiabático e não isotérmico?

Um gás preso dentro de um recipiente com paredes adiabáticas não pode ter sua temperatura aumentada devido ao contato com outro corpo de temperatura

mais alta, como uma chama por exemplo. Entretanto, sua temperatura não é necessariamente constante. A compressão adiabática de um gás eleva sua temperatura. E este não é apenas um fato experimental, este comportamento podemos deduzir e quantificar a partir da teoria já desenvolvida.

Durante uma compressão adiabática, o gás não pode receber ou doar calor, mas recebe trabalho do meio externo (responsável pela compressão). Portanto, pela primeira lei da termodinâmica,

$$-\int_{E_1}^{E_2} dW = \int_{E_1}^{E_2} dU. \quad (3.19)$$

Acima,  $E_1$  e  $E_2$  se referem aos estados inicial e final do sistema, este último após a compressão. Como o trabalho de compressão é feito sobre o sistema, temos  $\int_{E_1}^{E_2} dW < 0$ , e portanto  $\int_{E_1}^{E_2} dU > 0$ , ou seja, a compressão adiabática do sistema aumenta sua energia interna.

Para o gás ideal, um aumento em sua energia interna só pode ocorrer devido a um aumento na temperatura, veja a equação (3.16). Enfim, a compressão adiabática de um gás ideal eleva sua temperatura; enquanto sua expansão adiabática reduz sua temperatura.

Ainda para o gás ideal, podemos ser quantitativos quanto à relação entre os estados inicial e final, e a sua variação de temperatura. Durante a compressão adiabática, usando a primeira lei e a diferencial da equação (3.16),

$$C_V dT + p dV = 0, \quad (3.20)$$

e conseqüentemente

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{constante} \quad (3.21)$$

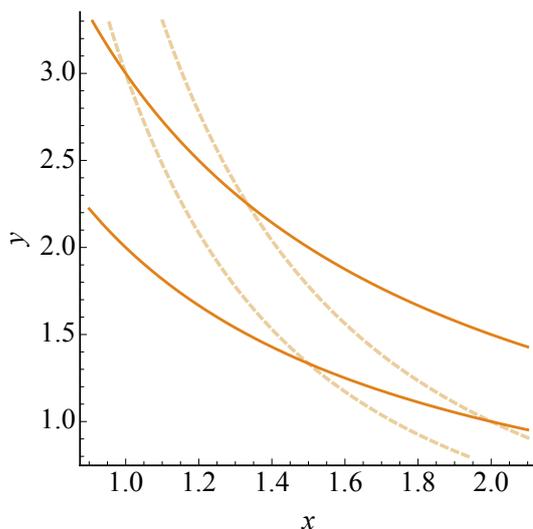
$$TV^{R/C_V} = \text{constante} \quad (3.22)$$

ou seja, usando a equação de estado de gás ideal,

$$pV^{R/C_V+1} = \text{constante} \quad (3.23)$$

No diagrama  $pV$ , a compressão (ou expansão) adiabática quase-estática é dada por curvas que satisfazem a equação (3.23). Vimos que em processos isotérmicos quase-estáticos, as curvas correspondentes no diagrama  $pV$  do gás ideal são

dadas por  $pV = \text{constante}$  (consequência imediata da equação de estado de um gás ideal). É importante notar que as curvas adiabáticas e isotérmicas podem ser unidas para formar um ciclo. Para isto são necessárias duas isotérmicas e duas adiabáticas. As duas isotérmicas diferem em ter distintas temperaturas (temperatura que foi alterada durante os processos adiabáticos). Essa construção teórica pode ser realizada fisicamente, conforme veremos em breve.



**FIGURA 3.4: SOBREPOSIÇÃO DE QUATRO CURVAS DADAS PELAS SEGUINTESEQUAÇÕES:  $xy = 2$ ,  $xy = 3$ ,  $yx^2 = 3$ ,  $yx^2 = 4$ .<sup>3</sup>**

### EXEMPLO 3.1

Um mol de gás ideal sofre uma transformação adiabática. Demonstre, a partir da primeira lei da termodinâmica, que  $V^R T^{C_V}$  permanece constante durante o processo, em que  $V$  é o volume do gás,  $T$  sua temperatura,  $C_V$  a capacidade térmica a volume constante e  $R$  a constante do gás ideal.

- SUGESTÃO:** a) escreva a primeira lei da termodinâmica para um processo adiabático,  
 b) expresse os infinitésimos de energia interna e trabalho adequadamente para gás ideal,  
 c) integre e conclua.

<sup>3</sup> As duas primeiras correspondem a isotérmicas e são as curvas sólidas no gráfico; as duas seguintes correspondem a curvas adiabáticas e estão tracejadas nesta figura. Note que pode-se fazer um processo cíclico composto de um processo adiabático, seguido por um isotérmico, outro adiabático, e mais um isotérmico, fechando o ciclo. A forma do ciclo pode variar um pouco dependendo das adiabáticas e isotérmicas que são selecionadas.

### RESPOSTA RESUMIDA (só a leia depois de tentar fazer):

a)  $du = -dW$ ,

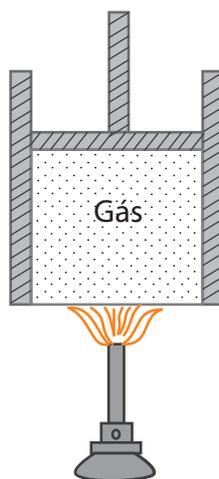
b)  $C_V dT = -PdV = -RTdV/V$ ,

c)  $C_V \int \frac{dT}{T} = -R \int \frac{dV}{V}$ ,

logo  $C_V \ln \frac{T}{T_0} = -R \ln \frac{V}{V_0}$ , em que  $T_0$  e  $V_0$  são constantes de integração (outro caminho válido é usar integrais definidas, em vez das indefinidas). E, por fim,  $T^{C_V} V^R = \text{constante}$ .

## 3.5. INTRODUÇÃO AO CICLO DE CARNOT

A importância do ciclo de Carnot será vista nos próximos capítulos, mas aqui iremos apresentar o que é este ciclo e um esboço de como o realizar fisicamente.



**FIGURA 3.5: GÁS EM UM RECIPIENTE EM QUE UMA DAS PAREDES É UM PISTÃO É AQUECIDO POR UM BICO DE BUNSEN.**

Considere o sistema visto na figura 2.3, figura que foi repetida como figura 3.5. Trata-se de um gás (que consideraremos ser ideal) em um recipiente de paredes adiabáticas, exceto por uma, que é uma diatérmica (ou seja, esta deixa passar calor). O volume desse recipiente é variável, pois uma das paredes adiabáticas funciona como um pistão (o que possibilita a troca de trabalho entre o gás e seu exterior). Falaremos abaixo de tampar a parede diatérmica desse recipiente com uma parede adiabática, assim pode-se imaginar que na parte inferior do recipiente na figura 3.5 há uma espécie de tampa removível que isola o calor, a qual não aparece nessa figura.

O sistema acima pode ser arranjado para executar um ciclo de Carnot. Para esse fim, esse sistema deve passar por quatro processos termodinâmicos conforme abaixo descritos, todos eles quase-estáticos:

- 1) O gás, no estado termodinâmico dado pelo ponto 1 na figura 3.6, expande isotermicamente enquanto recebe calor da chama, até o estado 2. Durante este processo, o gás começa a realizar trabalho.
- 2) No estado 2, tampa-se a parede diatérmica com uma adiabática e deixa-se o gás expandir adiabaticamente, logo reduzindo sua temperatura de  $T_1$  para  $T_2$ . Este é o último processo do ciclo em que o gás realiza trabalho (positivo).
- 3) No estado 3, volta-se a abrir a parede adiabática, deixando o gás em contato térmico com um reservatório mais frio (no caso do experimento da figura 3.5, esse reservatório é o próprio ar, cuja temperatura é muito menor que a da chama). Enquanto o gás cede calor, ele se contrai e faz trabalho negativo.
- 4) No estado 4, tampa-se novamente a parede diatérmica e faz-se trabalho sobre o gás, comprimindo-o, e assim elevando sua temperatura até a temperatura inicial do estado 1, completando o ciclo. Ou seja, o estado final desta sequência de processos termodinâmicos é igual ao estado inicial, tal como indicado no diagrama.

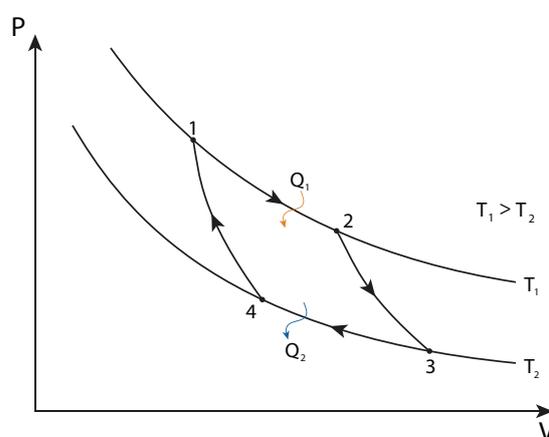


FIGURA 3.6: ESQUEMA DO CICLO DE CARNOT NO DIAGRAMA  $pV$ .<sup>4</sup>

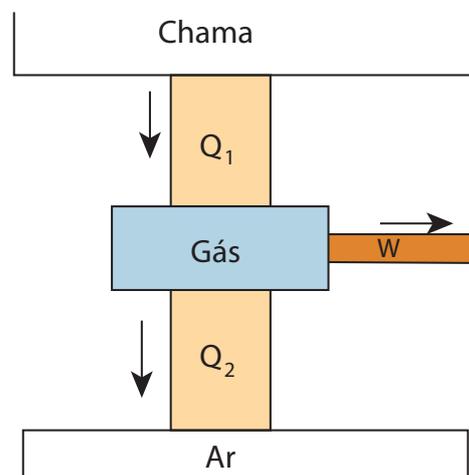
<sup>4</sup> Veja também a figura 3.4

**QUESTÃO 3.8.** Considerando a orientação do diagrama da figura 3.6, o trabalho líquido feito pelo gás é positivo ou negativo? Sendo  $Q_1$  o calor fornecido ao gás e  $Q_2$  o calor cedido pelo gás em um ciclo, tal como indicado na figura 3.4, qual a relação entre o trabalho realizado pelo gás em um ciclo e essas quantidades de calor?

**QUESTÃO 3.9.** Esboce e descreva o processo inverso ao dado pela figura 3.6.

**QUESTÃO 3.10.** Os quatro processos listados acima são assumidos como quase-estáticos, conforme acima dito. Se esta condição não for respeitada é correto utilizar o diagrama da figura 3.6 para descrever esses processos?

Além do diagrama  $pV$ , que indica os estados que o sistema passa e o trabalho resultante, um outro tipo de diagrama útil é o que ilustra o calor total que entra e sai do sistema, assim como o trabalho produzido; tal como ilustrado na figura 3.7. Em muitos casos (e este é o caso do empreendedor com sua máquina à vapor), não há interesse em saber por quais estados o sistema passa, o importante é saber qual o calor necessário a se fornecer ao sistema, e qual o trabalho que este produz.



**FIGURA 3.7: DIAGRAMA DE CALOR E TRABALHO ENVOLVIDOS NO CICLO DESCRITO PELA FIGURA 3.6 .<sup>5</sup>**

No diagrama da figura 3.7 foi detalhado o calor que entra e sai do sistema, mas o trabalho foi representado apenas pelo trabalho produzido. Sabemos que, embora este sistema produza trabalho, é necessário fornecer um pouco para que

<sup>5</sup> Neste caso, a chama atua como a fonte de calor, e o ar (a temperatura ambiente) como “depósito de calor”, ou seja, aonde nossa máquina despeja o calor que não foi convertido em trabalho.

o ciclo se complete. Em particular, é necessário trabalho para que a compressão que ocorre no processo iv possa ser realizada. Por este motivo, às vezes usa-se o diagrama mostrado na figura 3.8. Neste último, vê-se que o trabalho líquido final, denotado por  $W_L$  é um pouco menor que o trabalho total produzido.

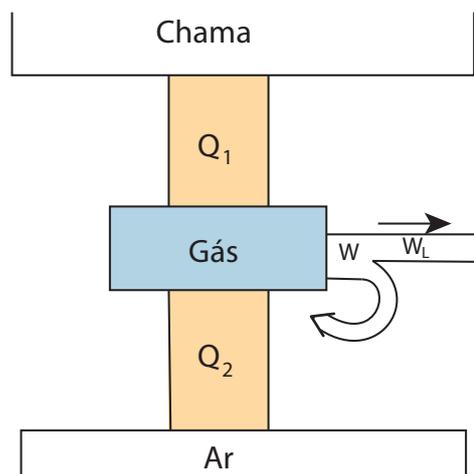


FIGURA 3.8: DIAGRAMA SEMELHANTE AO DA FIGURA 3.7<sup>6</sup>

Usando a equação (3.4), obtém-se que o trabalho produzido é positivo e dado por  $W = Q_1 - Q_2$  (ou seja, o trabalho produzido em um ciclo é igual ao calor recebido menos o calor cedido, com ambos tomados como positivo; outra forma de dizer o mesmo é o trabalho produzido em um ciclo é igual ao calor líquido recebido pelo gás).

É importante notar que, para a máquina movida a gás ideal em questão, nem todo o calor fornecido a ela é transformado em trabalho. Este tipo de máquina térmica necessita ejetar certa quantidade de calor a fim de realizar o processo iii, em que o gás se contrai isotermicamente. Como é desejável que a máquina produza o máximo de trabalho possível para dada quantidade de calor nela injetada, é natural a seguinte definição de **eficiência de máquina térmica**,

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \tag{3.24}$$

Assim, uma máquina que não produz trabalho tem eficiência zero, e uma que converte todo o calor que recebe em trabalho tem eficiência igual a um.

<sup>6</sup> Mostra-se o uso de pequena parte do trabalho produzido para a realização do ciclo. O trabalho produzido em um ciclo é denotado por  $W$ , enquanto o trabalho líquido ao final do ciclo é denotado por  $W_L$ . Em todas as aplicações que serão aqui ilustradas, o que nos interessa é o trabalho líquido produzido pela máquina.

Já expusemos vários aspectos do ciclo acima tratado, falta porém definir o que é o *ciclo de Carnot*. O ciclo de Carnot é um processo quase-estático e reversível que fecha um ciclo termodinâmico, sendo formado por quatro processos termodinâmicos descritos por duas curvas isotérmicas e duas curvas adiabáticas. No diagrama pV o ciclo de Carnot é representado pela figura 3.6, em que todos os quatro processos tem de ser reversíveis, sendo assim possível reverter o ciclo inteiro. Uma possível realização física desse ciclo foi apresentada usando o aparato apresentado na figura 3.5.

Na figura 3.9 vemos um diagrama geral de calor e trabalho de uma máquina térmica. Se o princípio de funcionamento desta máquina é o ciclo de Carnot, então necessariamente:

- a) o calor cedido ao reservatório frio não é nulo;
- b) o funcionamento da máquina pode ser invertido (pois o ciclo de Carnot é reversível), fazendo com que calor de um reservatório frio vá para um reservatório mais quente ao se injetar trabalho na máquina (ou seja, produzindo um refrigerador).

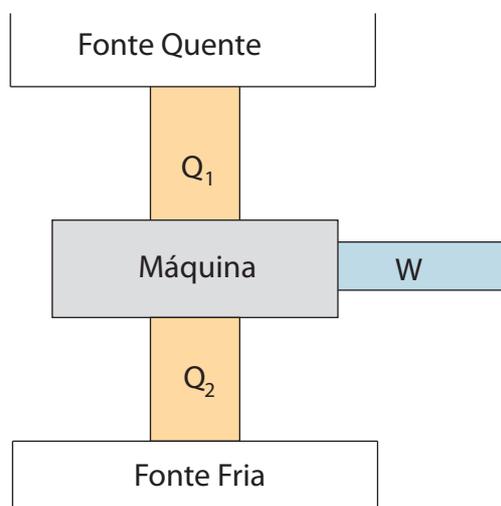


FIGURA 3.9<sup>7</sup>

**QUESTÃO 3.11.** Foi apresentada um esboço de uma realização física do ciclo de Carnot, usando o aparato da figura 3.5. Costuma-se considerar este exemplo como pedagógico, e por isto ele pode ser encontrado (com pequenas variações)

<sup>7</sup> Esquema geral que mostra uma máquina térmica que recebe calor  $Q_1$  de uma fonte de calor, produz trabalho  $W$  e ejeta calor  $Q_2$  para um reservatório térmico frio. (Usa-se “reservatório térmico frio” ou “fonte fria de calor” para deixar claro que a temperatura deste necessita ser suficientemente baixa, afinal se a máquina estiver a uma temperatura inferior à temperatura deste reservatório, a máquina irá receber calor ao invés de ceder).

em praticamente todos os livros sobre o tema. Várias máquinas térmicas reais (incluindo aqui os refrigeradores), possuem ciclos que podem ser aproximados pelo ciclo de Carnot. Pesquise sobre uma ou mais máquinas térmicas reais cujo princípio de funcionamento seja aproximadamente o ciclo de Carnot e explique seu funcionamento. Sugestão: dentre várias outras possibilidades (o que inclui pesquisa em sites confiáveis), veja uma das seguintes referências [4, 5].

SEGUNDA LEI DA  

---

TERMODINÂMICA

4

## 4.1. SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA APLICADA A MÁQUINAS TÉRMICAS CÍCLICAS

A primeira lei da termodinâmica diz que energia é uma propriedade comum a todos os sistemas físicos, que esta pode se transformar de um tipo a outro, mas que nunca se perde ou se cria. Já a segunda lei, em essência, impõe limitações sobre as transformações da energia. Para exemplificar: Um carro que produz trabalho ao se movimentar, sem extrair energia de algum outro meio ou processo (como da queima da gasolina), está claramente em desacordo com a primeira lei da termodinâmica; e máquina desse tipo jamais foi observada ou construída. Este carro seria um exemplo do **moto contínuo de primeira espécie**. Já um carro que extrai energia do ar à sua volta, tornando-o mais frio, e usa toda essa energia para se locomover (produzindo trabalho) é uma máquina em perfeito acordo com a primeira lei, mas em desacordo com a segunda lei, como veremos. Este tipo de máquina é chamado de **moto contínuo de segunda espécie**, e também jamais foi observada ou construída.

Qualitativamente, a segunda lei aplicada a máquinas térmicas pode ser descrita pelo seguinte enunciado: **É impossível construir máquina que opere em ciclo e que, ao final deste, o resultado líquido seja a completa conversão de todo o calor absorvido de um reservatório térmico em trabalho.**

O enunciado acima **não** pode ser deduzido da teoria termodinâmica até aqui apresentada, em particular, não pode ser deduzido seja da lei zero ou da primeira lei da termodinâmica. Depois de enunciar a segunda lei da termodinâmica em termos mais quantitativos (o que envolve a definição de entropia), será possível deduzir o enunciado acima. Assim, por enquanto, o enunciado acima deve ser visto como um postulado; ou seja, é considerado verdade porque todos os experimentos feitos até hoje são condizentes com este enunciado e suas consequências.

Devido ao enunciado acima, conclui-se que o diagrama da figura 4.1 descreve uma máquina irreal, uma máquina que viola a segunda lei da termodinâmica.

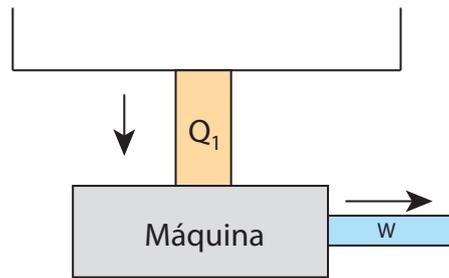


FIGURA 4.1<sup>1</sup>

**QUESTÃO 4.1.** É correto afirmar o seguinte: “é impossível construir uma máquina capaz de converter todo o calor absorvido de um reservatório térmico em trabalho”? Justifique.

**Dica:** a afirmativa é falsa, pois uma máquina térmica pode *durante uma fração de seu ciclo* converter todo o calor recebido de um reservatório térmico em trabalho. Para justificar apresente um contra-exemplo à afirmativa entre aspas.

## 4.2. TEOREMA DE CARNOT

Sadi Carnot (1796-1832), enquanto estudava propriedades gerais de máquinas térmicas, deduziu que:

- 1) Todas as máquinas térmicas irreversíveis que operam em ciclo são menos eficientes que uma máquina térmica reversível que opera em ciclo e sob as mesmas condições.
- 2) Todas as máquinas térmicas reversíveis que operam em ciclo entre dois reservatórios térmicos têm o mesmo rendimento.

**QUESTÃO 4.2.** Cite ou construa um exemplo de uma máquina irreversível cíclica, e outro exemplo de máquina reversível cíclica. Para mostrar os dois itens acima, utilizaremos a segunda lei da termodinâmica como formulada na seção. Historicamente, Carnot chegou às conclusões acima partindo do princípio de existência do calórico, e isto antes da formulação da segunda lei. Contudo, usando a segunda lei da termodinâmica, as mesmas conclusões são obtidas sem o uso do calórico. Em verdade, o próprio Carnot posteriormente abandonou o princípio do calórico e o criticou devido à falta de suporte experimental [2].

<sup>1</sup> Esquema que mostra uma máquina térmica cujo único efeito é transformar todo o calor recebido de um reservatório em trabalho. Esta máquina não viola a primeira lei da termodinâmica, mas viola a segunda lei.

A demonstração do item 1 usa a técnica da demonstração por absurdo; ou seja, iremos supor que existe alguma máquina térmica irreversível com rendimento superior a uma outra reversível (sob as mesmas condições externas), e em seguida provaremos que a existência de tal máquina irreversível leva a um absurdo.

Considere duas máquinas operando entre os mesmos dois reservatórios térmicos, uma delas não reversível (M.N.R.) e a outra reversível (M.R.), sendo a primeira com coeficiente de rendimento superior à última, tal como mostrado na figura 4.2.

**Sugestão:** Antes de prosseguir, tente unir estas duas máquinas de forma a construir uma nova que viola a segunda lei da termodinâmica. A solução será mostrada a seguir.

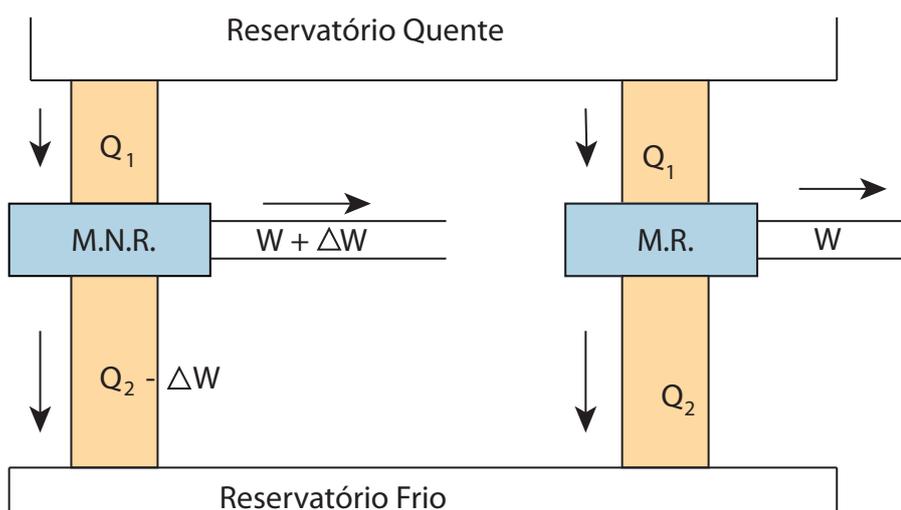


FIGURA 4.2<sup>2</sup>

Na figura 4.3 vemos a união da máquina irreversível com a reversível, esta última atuando com seu ciclo invertido. A união dessas é equivalente a uma terceira máquina cujo único efeito é extrair calor de um reservatório e transformá-lo integralmente em trabalho; assim, violando a segunda lei da termodinâmica. Conseqüentemente a proposição 1 do teorema de Carnot está demonstrada.

<sup>2</sup> Diagrama de duas máquinas térmicas operando entre os mesmos reservatórios, a ambas é fornecido a mesma quantidade de calor. A não reversível (M.N.R.) é suposta ser mais eficiente que a máquina reversível (M.R.), conseqüentemente produz mais trabalho que a última e, pela primeira lei, dispensa ao reservatório frio uma quantidade menor de calor que a máquina reversível. Será visto que a hipótese de uma máquina irreversível ser mais eficiente que uma reversível leva a uma contradição com a segunda lei.

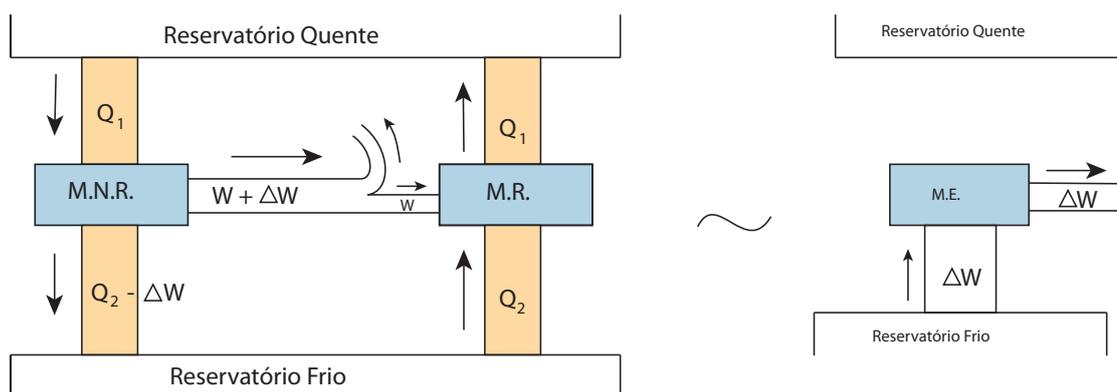


FIGURA 4.3<sup>3</sup>

**QUESTÃO 4.3.** Demonstre a proposição 2 do teorema de Carnot.

**Sugestão:** use a mesma técnica de demonstração da proposição anterior, agora com duas máquinas reversíveis.

### 4.3. ESCALA ABSOLUTA DE TEMPERATURA

Hoje em dia sabemos que a medida da temperatura de um corpo é uma medida indireta da energia cinética média das vibrações das moléculas que constituem este corpo (para ser mais preciso, a temperatura está associada aos modos de vibração de translação molecular, enquanto a energia cinética interna à molécula ao calor específico). Um corpo, cujas moléculas possuem energia

cinética maior que a de outro, mais cede do que ganha dessa energia cinética molecular quando ambos são postos em contato. Cabe lembrar que, como bem sabido da teoria eletromagnética, cargas elétricas em aceleração geram ondas eletromagnéticas (radiação), as quais são responsáveis também pela transmissão de calor na forma de radiação. A difusão dessas vibrações dentro de um mesmo corpo ocorre em grande velocidade, comparável à velocidade de propagação do som no corpo em questão (lembre-se de que a velocidade de propagação do som em sólidos é muito maior que a de gases).

**QUESTÃO 4.4.** Pode a medida das vibrações moleculares de um único corpo nos fornecer informação sobre o calor deste corpo? E da temperatura? Após a breve digressão acima sobre a teoria cinética do calor, ou seja, sobre

<sup>3</sup> União das duas máquinas apresentadas na figura 4.2, sendo a reversível operando de forma invertida. Essa combinação produz trabalho  $\Delta W$ . À direita está esquematizada uma máquina equivalente (M.E.) à junção das duas primeiras, esta máquina retira uma quantidade de calor  $\Delta W$  do reservatório frio e o transforma integralmente em trabalho, violando a segunda lei da termodinâmica. Consequentemente, a hipótese de existir máquina irreversível cíclica mais eficiente que uma reversível é falsa.

a teoria microscópica da condução de energia térmica, deve estar claro que, se temperatura e vibração estão estreitamente associados, deve existir uma medida de temperatura que seja independente da natureza de qualquer fluido em particular, e faz sentido tratar de um zero absoluto de temperatura (quando o movimento oscilatório molecular cessa).

Voltando à termodinâmica, é o teorema de Carnot que abre as portas para a definição de uma escala de temperatura absoluta, sem referência às propriedades de nenhuma substância em particular. Uma outra forma de definir uma escala absoluta de temperatura é a partir de gases ideais, e isto vocês já devem ter visto em Física II [9]. A escala a ser apresentada coincide com a dos gases ideais, com a vantagem de não necessitar de nenhuma propriedade de gases ideais, além disto, os resultados obtidos aqui serão de grande importância para a próxima seção, na qual finalmente definiremos entropia.

Segundo o teorema de Carnot, a eficiência de uma máquina cíclica reversível não depende de quais materiais são usados para a construir, ou mesmo dos princípios usados em sua construção (em particular ela pode usar o ciclo de Carnot, mas o importante é que seja um ciclo reversível). Como o rendimento de uma máquina térmica é definida pela razão do trabalho realizado pela máquina pelo calor recebido por ela, ou seja

$$\eta = \frac{\text{Trabalho realizado}}{\text{Calor recebido}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (4.1)$$

vemos que a eficiência de uma máquina térmica reversível só depende da razão do calor cedido pelo calor absorvido (acima estamos tratando do calor em módulo, ou seja, sem utilizar a convenção de que calor cedido é negativo). Lembremos que calor é uma forma de transmissão de energia que depende exclusivamente da diferença de temperatura dos corpos ou meios em questão. Portanto, a eficiência de uma máquina térmica reversível é uma função das temperaturas do reservatório quente e do frio, ou seja,

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - f(T_1, T_2) \quad (4.2)$$

**QUESTÃO 4.5.** Demonstre que

$$f(T_1, T_2) = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.3)$$

**Sugestão:** Faça um diagrama que mostre duas máquinas cíclicas reversíveis operando entre os seguintes reservatórios: uma entre um reservatório de temperatura  $T_1$  e outro reservatório de temperatura  $T_3$ ; a outra máquina entre os reservatórios de temperatura  $T_3$  e  $T_2$ , com  $T_1 > T_3 > T_2$ . Feito isto, prove que  $f(T_1, T_2) = \theta(T_1)/\theta(T_2)$ , em que  $\theta$  é uma função crescente. Por fim, argumente que podemos usar  $\theta(T)$  como a temperatura absoluta. Quando necessário, consulte algum livro texto de termodinâmica, muitos apresentam esta demonstração, por exemplo [5].

As equações (4.2) e (4.3) nos fornecem a ligação entre a eficiência de uma máquina reversível e uma escala de temperatura absoluta, denotada por  $T$ . Das mesmas equações facilmente obtemos uma importante relação entre as temperaturas dos reservatórios e o calor cedido ou absorvido pelos reservatórios, ou seja,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (4.4)$$

Muita atenção para não confundir temperatura com calor. A equação (4.4) possibilita definir uma escala absoluta de temperatura a partir do valor de alguma temperatura de algum estado físico de referência. Para a escala Kelvin de temperatura, usa-se o ponto triplo da água como o estado físico de referência, e atribui-se à sua temperatura o valor de 273,16 K. Poderia-se criar uma nova escala usando o valor 1 para o ponto triplo da água, e poderíamos assim ter uma escala de temperatura absoluta consistente, mas essa não seria a escala Kelvin. Enfim, fixado o valor de referência e construída uma máquina térmica reversível que opere entre dois reservatórios térmicos, sendo um deles na temperatura de referência, basta determinar o calor emitido (ou absorvido) pelo outro reservatório térmico para encontrar a sua temperatura absoluta. Ou seja, para a escala Kelvin, a temperatura inicialmente desconhecida do reservatório térmico é encontrada pela equação

$$T_1 = 273,16 \frac{Q_1}{Q_2} \quad (4.5)$$

em que  $Q_1$  e  $Q_2$  são os calores associados ao reservatório de temperatura desconhecida e ao reservatório de mesma temperatura que o ponto triplo da água. A fim de determinar a temperatura  $T_1$  deve-se medir, isto é, determinar experimentalmente, o valor de  $Q_1/Q_2$ . Note que quanto maior for a temperatura do reservatório de número 1, maior será a razão entre o calor fornecido pelo calor recebido (lembre-se de que aqui ambos estão sendo tomados como positivos, em termodinâmica é muito comum para alguns problemas utilizar a convenção do sinal e para outros não).

Pode-se mostrar que a escala de temperatura baseada no gás ideal é igual à escala de temperatura absoluta baseada em máquinas térmicas reversíveis, veja por exemplo [5, 9]. Estas duas escalas possuem uma desvantagem clara: uma se baseia em um gás que não existe (o gás ideal) e a outra se baseia em máquina térmica reversível, mas todas as máquinas térmicas sempre apresentam algum atrito, alguma dissipação de energia, os que as impede de serem máquinas exatamente reversíveis. Primeiramente, deve ficar claro que há gases que em boa aproximação se comportam como gases ideais, assim como há máquinas térmicas que em boa aproximação podem ser consideradas reversíveis. A existência da escala de temperatura baseada na máquina térmica reversível independe de qualquer equação de estado específica, e assim mostra de forma clara que temperatura é uma propriedade de todos os sistemas termodinâmicos e que não depende do gás ideal ou de outra substância. Isto está em pleno acordo com nosso atual entendimento microscópico da temperatura, ou seja, que esta é uma consequência de certa agitação molecular da substância.

Como nenhuma máquina real é perfeitamente reversível, na prática temos a seguinte desigualdade, que é uma consequência das máquinas reversíveis serem mais eficientes que as irreversíveis,

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}. \quad (4.6)$$

**QUESTÃO 4.6.** Demonstre a desigualdade (4.6).

## 4.4. TEOREMA DE CLAUSIUS

Antes de definirmos o que é entropia, vejamos sucintamente o teorema de Clausius. Este teorema é uma consequência da aplicação sucessiva dos resultados expressos em (4.4) e (4.6). **Nesta seção voltaremos a usar a convenção de sinal do calor**, ou seja, o calor absorvido por um sistema é positivo, enquanto o rejeitado é negativo. Assim, usando esta convenção, qualquer máquina térmica operando entre um reservatório quente e outro frio deve satisfazer

$$\frac{\text{Calor absorvido num ciclo (positivo)}}{\text{Temperatura do reservatório quente}} + \frac{\text{Calor rejeitado num ciclo (negativo)}}{\text{Temperatura do reservatório frio}} \leq 0. \quad (4.7)$$

Note que a expressão acima, tal como (4.4) e (4.6), não é válida para um processo qualquer termodinâmico, ela só pode ser aplicada a um ciclo (ou um número

inteiro de ciclos). Lembre-se de que por transformação cíclica entende-se que o sistema parte de um estado  $E_1$ , sofre uma sequência de transformações, e volta para o mesmo estado  $E_1$ . Vimos que o ciclo de Carnot é um exemplo de ciclo termodinâmico reversível. É ainda importante notar que a segunda lei da termodinâmica, como enunciada na seção , também só é válida para ciclos.

Foi Rudolf Clausius (1822-1888) quem estendeu a relação (4.7) para transformações termodinâmicas arbitrárias, o que veio a o levar à definição de entropia e ainda à formulação quantitativa da segunda lei da termodinâmica. O teorema de Clausius diz que

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (4.8)$$

para qualquer ciclo termodinâmico. Em que  $dQ$  é a quantidade de calor que entra no sistema quando este se encontra em um estado termodinâmico, e  $T$  é a temperatura em que o sistema está neste mesmo instante. A integral  $\oint$  nos diz que  $\frac{dQ}{T}$  deve ser integrado ao longo de um ciclo termodinâmico. Embora até aqui ainda estejamos tratando de ciclo termodinâmico, houve um avanço grande em relação a (4.7), pois a expressão (4.7) só se aplica a ciclos cujo calor foi absorvido (ou cedido) ao longo de uma isotérmica, enquanto (4.8) se aplica à absorção ou emissão de calor ao longo de qualquer curva.

O teorema de Clausius também diz que

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (4.9)$$

sempre que o ciclo seja reversível.

**QUESTÃO 4.7.** A equação (4.9) se aplica a qualquer ciclo termodinâmico reversível. Para melhor entender como aplicar esta equação, verifique que ela é válida para o ciclo de Carnot.

Para se demonstrar o teorema de Clausius usa-se uma sucessão de máquinas de Carnot, subdividindo qualquer ciclo termodinâmico reversível em pequenos ciclos de Carnot. Veja mais detalhes em, por exemplo, [2, 3, 4, 9].

## 4.5. DEFINIÇÃO DE ENTROPIA A PARTIR DO TEOREMA DE CLAUSIUS

Antes de estendermos a relação (4.8) para um processo termodinâmico arbitrário, analisemos melhor a equação anterior. Esta equação diz que não importa por quais estados termodinâmicos nosso sistema venha a passar, ou seja, não importa quais processos termodinâmicos venham a ocorrer dentro do sistema, a igualdade 4.8 sempre é válida. Em outras palavras, **a integração de  $dQ/T$  só pode depender dos limites de integração e não do caminho de integração.** Ou seja, embora  $dQ$  não seja uma diferencial exata,  $dQ/T$  é uma diferencial exata; e portanto a integral de  $dQ/T$  é uma função de estado.

Para um processo reversível (não necessariamente um ciclo), podemos introduzir uma diferencial exata como segue,

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (4.10)$$

Logo, sendo  $E_1$  o estado inicial e  $E_2$  o estado final de um processo termodinâmico reversível,

$$S(E_2) - S(E_1) = \int_{E_1}^{E_2} \frac{dQ}{T}, \quad (4.11)$$

em que  $S$  é chamada de **entropia**. Enfim, apresentamos uma nova grandeza termodinâmica, mas qual o sentido físico dela? Na próxima seção veremos sua interpretação física.

A entropia não aparece explicitamente na equação (4.9) pois ela é uma função de estado. Ao fim de um ciclo o sistema se encontra no mesmo estado em que estava no início, logo a variação de entropia é zero.

Como consequência de (4.10) e (4.8), para processos irreversíveis,

$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (4.12)$$

Note que integrando ambos os lados ao longo de um ciclo termodinâmico irreversível, re-obtemos a desigualdade de (4.8),

$$\oint dS = 0 > \oint \frac{dQ}{T}. \quad (4.13)$$

- a) Um ciclo de Carnot é formado por quais processos termodinâmicos? Trace um esboço de um ciclo de Carnot no diagrama PV (gráfico de volume como abcissa e pressão como ordenada) que exerça trabalho positivo.
- b) Indique a variação de entropia em cada uma das 4 etapas que formam o ciclo de Carnot. Para isto, considere que esta máquina opera entre os reservatórios de temperatura  $T_2$  e  $T_1$ , com  $T_2 < T_1$ ; e recebe calor  $|Q_1|$  e elimina calor  $|Q_2|$  em cada ciclo. Devido a esta ser uma máquina de Carnot há uma relação entre  $T_2$ ,  $T_1$ ,  $|Q_1|$  e  $|Q_2|$ , que relação é essa?

**RESPOSTA RESUMIDA (só a leia depois de tentar fazer. O gráfico não é mostrado aqui, mas você o encontra em outra página):**

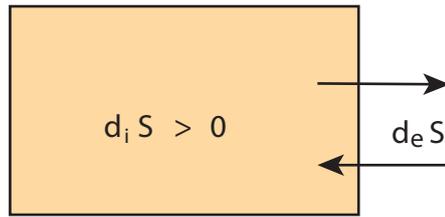
- a) Expansão adiabática, contração isotérmica, contração adiabática e expansão isotérmica.
- b) Expansão adiabática:  $\Delta S = 0$ , contração isotérmica:  $\Delta S = -|Q_2|/T_2$ , contração adiabática:  $\Delta S = 0$  e expansão isotérmica:  $\Delta S = |Q_1|/T_1$ . A relação é  $|Q_2|/T_2 = |Q_1|/T_1$ , pois  $\Delta S = 0$  ao longo de um ciclo completo de Carnot.

## 4.6. ENTROPIA E PROCESSOS IRREVERSÍVEIS: A ENTROPIA DE UM SISTEMA ISOLADO JAMAIS DECRESCER

Para melhor entender o que significa uma variação de entropia num processo irreversível, vamos dividir a variação da entropia em duas partes (tal como usado em [2], veja também a figura 4.4),

$$dS = d_e S + d_i S \quad (4.14)$$

A parcela  $d_i S$  se refere à variação infinitesimal de entropia devido a um processo irreversível, ou seja,  $d_i S = 0$  para processos reversíveis. E  $d_e S$  se refere à variação infinitesimal de entropia devido à troca de energia do sistema com o seu exterior (para o caso de sistemas abertos,  $d_e S$  pode também ser influenciado pela troca de matéria). Consequentemente, para qualquer sistema isolado, quer nele ocorram processos irreversíveis ou não, sempre temos  $d_e S = 0$ .



**FIGURA 4.4: ILUSTRAÇÃO DAS DUAS COMPONENTES DA VARIAÇÃO DA ENTROPIA DE UM SISTEMA.**<sup>4</sup>

Para um sistema fechado em que só processos reversíveis ocorrem, temos  $d_i S = 0$  e portanto, segundo (4.10),

$$dS = d_e S = \frac{dQ}{T}. \quad (4.15)$$

Se neste mesmo sistema fechado, sob as mesmas condições externas, um processo irreversível vem a ocorrer, segundo (4.12) temos  $dS > dQ/T$ . Assim, concluímos que embora  $d_e S = dQ/T$  possa ser tanto positivo quanto negativo,  $d_i S$  nunca é negativo, ou seja,

$$d_i S \geq 0. \quad (4.16)$$

Sendo a igualdade válida se, e somente se, o processo for reversível.

Uma das consequências de (4.16) pode ser descrita em palavras da seguinte forma: **Em um sistema isolado, a entropia nunca decresce.** A relação (4.16) é na verdade mais forte e geral que esta afirmativa, mas essa afirmativa isoladamente já é muito forte e importante, como veremos.

Imagine um sistema isolado que passa por dois estados, sejam esses  $E_1$  e  $E_2$ . Se calculamos a entropia desses estados e obtemos, por exemplo,  $S(E_2) > S(E_1)$ , podemos então garantir que o sistema primeiro esteve em  $E_1$  e depois em  $E_2$ . E ainda, depois de atingir o estado  $E_2$  este sistema isolado **já** jamais poderá voltar ao estado  $E_1$ !

Mas como se mede a entropia de um sistema? E microscopicamente, no nível de moléculas, o que entropia quer dizer? Já vimos que temperatura e energia

<sup>4</sup> A componente  $d_i S$  independe dos fatores externos ao sistema (quer este seja isolado ou não) e só depende da presença de processos irreversíveis ( $d_i S$  é positivo na presença de processos irreversíveis e nulo caso contrário). A componente  $d_e S$  está associada à troca de energia e matéria com o exterior do sistema, podendo ser negativa ou positiva; em particular é nula para sistemas isolados.

interna de um sistema estão intimamente relacionadas, e estes, segundo comentamos, estão relacionados com o movimento molecular, o que seria então entropia?

## EXEMPLO 4.2

Uma máquina térmica cíclica opera entre dois reservatórios térmicos de temperaturas  $T_A$  e  $T_B$ , com  $T_A < T_B$ . A cada ciclo a máquina recebe 10J do reservatório quente. Qual é o trabalho máximo que essa máquina pode realizar por ciclo? Justifique deduzindo a relação entre  $W_{\text{máx}}$ ,  $T_A$ ,  $T_B$  e o calor recebido.

**RESPOSTA RESUMIDA (só a leia depois de tentar fazer):**

Pela segunda lei da termodinâmica,

$$0 \leq \int_{\text{Universo}} dS = \int_A dS + \int_B dS + \int_{\text{Máquina}} dS,$$

em que, considerando uma máquina reversível, pois seu rendimento é máximo,  $\int_{\text{Máquina}} dS = 0$ ,  $\int_B dS = -|Q_B|/T_B$ ,  $\int_A dS = -|Q_A|/T_A$  e  $|Q_A| = |Q_B| - |W|$ . Substituindo na desigualdade inicial, vem

$$|W_{\text{Máx}}| = |Q_B| \left(1 - \frac{T_A}{T_B}\right) = \left(1 - \frac{T_A}{T_B}\right) 10J.$$

Existe uma outra forma de fazer o mesmo problema considerando a variação de entropia da máquina no lugar da variação da entropia do universo, pois a entropia desta em geral satisfaz  $\int_{\text{Máquina}} dS \geq 0$ . Tente resolver o mesmo problema por este outro caminho também.

## 4.7. SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA E ENTROPIA: DO CONCEITO DE ENTROPIA ÀS MÁQUINAS TÉRMICAS CÍCLICAS

Começando por máquinas térmicas viemos a encontrar uma função de estado chamada de entropia. Já vimos as passagens a, b e c do diagrama que está na figura 4.5. Seria entropia um conceito particular da segunda lei formulada para máquinas térmicas, ou algo mais fundamental para a física sendo útil em várias outras situações? Se a última alternativa é verdadeira, a partir do conceito de

entropia devemos poder deduzir a formulação da segunda lei apresentada na seção 4.1. Nesta seção iremos mostrar exatamente isto, ou seja, que podemos deduzir a formulação da segunda lei para máquinas térmicas a partir do nosso entendimento de entropia. Em outras palavras, mostraremos nesta seção a passagem d da figura 4.5.

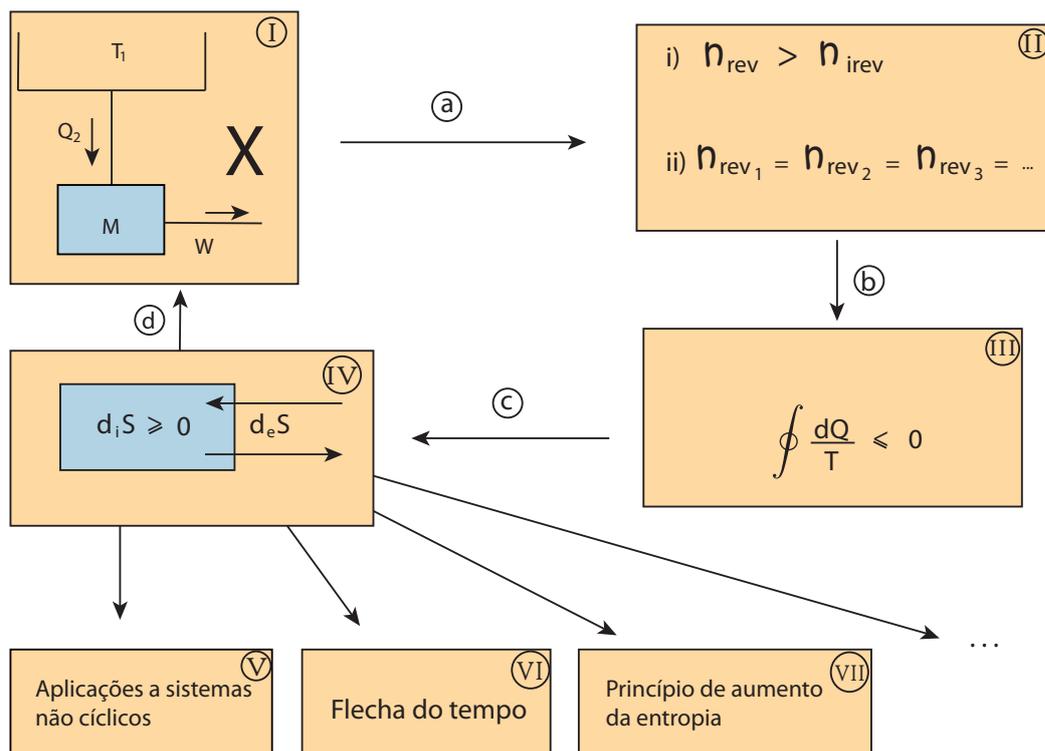


FIGURA 4.5<sup>5</sup>

Na seção 4.1 enunciamos a segunda lei como a impossibilidade de construir máquina térmica cíclica que transforme em um ciclo todo o calor recebido de um reservatório em trabalho, tal como mostrado na figura 4.1. Para mostrar isto a partir do conceito de entropia é mais fácil do que parece. A máquina da figura 4.1 recebe o calor do reservatório e portanto sua entropia aumenta.

5 I) Formulação da segunda lei para máquinas térmicas cíclicas; II) teorema de Carnot; III) teorema de Clausius; IV) a segunda lei da termodinâmica formulada em termos de entropia. A partir da formulação da segunda lei da termodinâmica para máquinas térmicas cíclicas (vista na seção 4.1 e assinalada no diagrama por I), chegamos à definição de entropia e à importante relação que aparece na equação (4.16) e figura 4.4. A formulação de entropia da segunda lei, além de nos permitir obter novas consequências (V, VI, VII...), nos permite também deduzir a formulação original de entropia para máquinas térmicas cíclicas.

Chamemos esse processo de receber calor de processo 1, assim temos

$$\int_1 dS \geq \int_1 \frac{dQ}{T_1} > 0. \quad (4.17)$$

O índice 1 na integral acima é para lembrar que a integral é feita ao longo do processo de recebimento de calor no ciclo (o ciclo pode conter mais processos), e a última desigualdade se deve à máquina receber calor (se cedesse o sinal seria oposto).

Como a entropia é uma função de estado,  $\oint dS = 0$ , logo para concluir o ciclo é necessário ao menos mais um processo que resulte em uma variação da entropia da máquina igual a  $-\int_1 dS$ . Mas que processo poderia ser este? Além de receber calor, essa máquina imaginada também faz trabalho. E trabalho pode reduzir a entropia? Não! Pois, como vimos a variação da entropia se deve a duas partes, uma devido à troca de calor com o exterior do sistema e outra parte interna ao sistema que só pode ser positiva. Naturalmente, estas conclusões não são apenas conclusões abstratas, resultados experimentais também são condizentes com isto.

Como o trabalho não reduz entropia e um sistema não pode por mecanismos internos diminuir sua entropia, pois  $d_i S \geq 0$ , não há meios da máquina que aparece na figura 4.1 realizar trabalho por meio de ciclos. Enfim, com isto provamos a passagem d do diagrama da figura 4.5.

**QUESTÃO 4.8.** Mostre que uma máquina térmica cíclica, como a mostrada na figura 3.9, é consistente com a segunda lei da termodinâmica formulada em termos de entropia. Ou seja, mostre que a contribuição do reservatório frio é capaz de zerar a variação da entropia ao longo de um ciclo.

Note que para a demonstração acima o sistema analisado foi a máquina térmica. Uma outra escolha é feito em [9], no qual o sistema analisado envolve a máquina e os reservatórios térmicos.

## 4.8. ENTROPIA DE UM GÁS IDEAL

Ao contrário de calor e trabalho, a entropia é uma função de estado. Ou seja, a partir das variáveis de estado do sistema (por exemplo, volume e pressão),

encontra-se exatamente qual é a entropia do sistema naquele estado. Em particular, tal como nos foi possível calcular a energia interna de um mol de gás ideal, podemos também calcular sua entropia, e a resposta é

$$S = C_V \ln T + R \ln V + A, \quad (4.18)$$

em que o último termo é uma constante arbitrária (aparece por ser uma constante de integração). Não é possível determinar esta constante pois só foi definida o que é uma variação de entropia (finita ou infinitesimal), mas não um valor fixo de entropia; mas variação de entropia é tudo o que precisamos. Para deduzir a equação acima foi usado  $dS = dQ/T$ , ou seja, a equação acima é válida para problemas que envolvem unicamente processos reversíveis (caso contrário aparece uma desigualdade).

**QUESTÃO 4.9.** Calcule a entropia de um mol de gás ideal. Sugestão: comece usando a primeira lei da termodinâmica na forma diferencial,  $dQ = dU + pdV$ . Use a equação de estado do gás ideal para eliminar a pressão e re-escreva  $dU$  usando sua relação com o calor específico a volume constante.

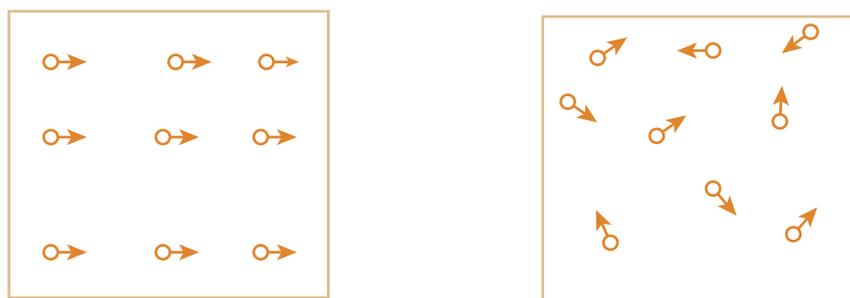
Compare a entropia do gás ideal com sua energia, equação (3.16). Tanto energia quanto entropia são funções crescentes da temperatura, mas a entropia também cresce com o volume, enquanto a energia não. O motivo microscópico disto citaremos na próxima seção. Por outro lado, a partir de nosso conhecimento macroscópico de entropia, essa dependência da entropia com o volume já devia ser esperada. Lembre-se de que processos internos a um sistema isolado somente podem aumentar a entropia do sistema, e qualquer processo que a reduza simplesmente não é físico, não pode ser observado na natureza. Sabemos que um gás ideal pode espontaneamente se expandir (não precisamos fazer trabalho para que ele se espanda, basta haver espaço), contudo jamais observamos qualquer gás espontaneamente se contrair. Portanto, o aumento de entropia com o volume já poderia ser esperado antes mesmo da conta ser feita!

## 4.9. MICROFÍSICA DA ENTROPIA

Já vimos o que é entropia macroscopicamente, no contexto dos sistemas termodinâmicos. Sob o ponto de vista molecular, o que seria entropia? Não é difícil imaginar o que seria a energia interna de uma substância sob o ponto de

vista molecular. Afinal, energia mecânica de uma partícula é algo bem conhecido, e como os materiais macroscópicos são compostos de muitas partículas (ou seja, moléculas), quanto maior for a agitação molecular maior será a energia interna. Por sinal, a relação entre energia interna e temperatura de um gás ideal é muito simples, veja a equação (3.16). Tal como faz sentido falar de energia de uma partícula e de um sistema termodinâmico, faria também sentido em falarmos de entropia de uma partícula?

**Microscopicamente, entropia é uma medida de como a energia está distribuída em um sistema.** Assim, embora energia seja comum tanto à termodinâmica quanto à mecânica clássica, não se fala de entropia de uma partícula no contexto da mecânica clássica devido à natureza estatística da entropia. Para melhor entender a diferença de entropia entre dois estados de um sistema isolado, veja a figura 4.6.



**FIGURA 4.6: DOIS ESTADOS DE MESMA ENERGIA DE UM MESMO SISTEMA ISOLADO COMPOSTO POR NOVE PARTÍCULAS.<sup>6</sup>**

Embora a primeira lei da termodinâmica (que expressa conservação de energia) seja válida tanto macroscopicamente quanto microscopicamente, o mesmo não é válido para a segunda lei da termodinâmica. No contexto termodinâmico, a segunda lei é verdade e não pode ser violada, mas num contexto microscópico de umas poucas moléculas, é possível observar fenômenos que violam a segunda lei. Por exemplo, na figura 4.6, a transição do estado à esquerda para o estado à direita é provável (se preferir, imagine bolas numa mesa de sinuca), para isto basta haver uma pequena diferença no módulo ou direção de uma das velocidades que rapidamente o sistema original mais parecerá o da direita.

<sup>6</sup> A energia total em cada caso é calculada a partir da soma das energias de cada partícula. Embora ambos os estados tenham a mesma energia total, a forma com que essa energia está distribuída no sistema é diferente. Se as partículas que formam esse sistema colidirem entre si após um tempo elas deixarão de estar com as velocidades todas alinhadas, e mais parecerão com o estado à direita. Por outro lado, o processo inverso, ou seja, que as partículas comecem no estado menos ordenado da direita e espontaneamente venham a ficar todas com velocidades alinhadas como no estado à esquerda, é muito improvável de ocorrer.

Assim o sistema faz uma transição de estado que aumenta sua entropia. Note que o processo inverso pode ocorrer com essas nove partículas, mas é incrivelmente **improvável** que isto venha a ocorrer (e ainda, caso venha, rapidamente deve se desfazer). Por fim, lembremos que os sistemas termodinâmicos não são feitos de meras nove moléculas, mas de no mínimo alguns moles de moléculas, ou seja, mais de  $10^{23}$  partículas. Se para o caso de nove partículas a transição para um estado de menor entropia era essencialmente impossível, para um mol de partículas é um fenômeno que é para todos os efeitos impossível.

### 4.10. A SETA DO TEMPO E ENTROPIA

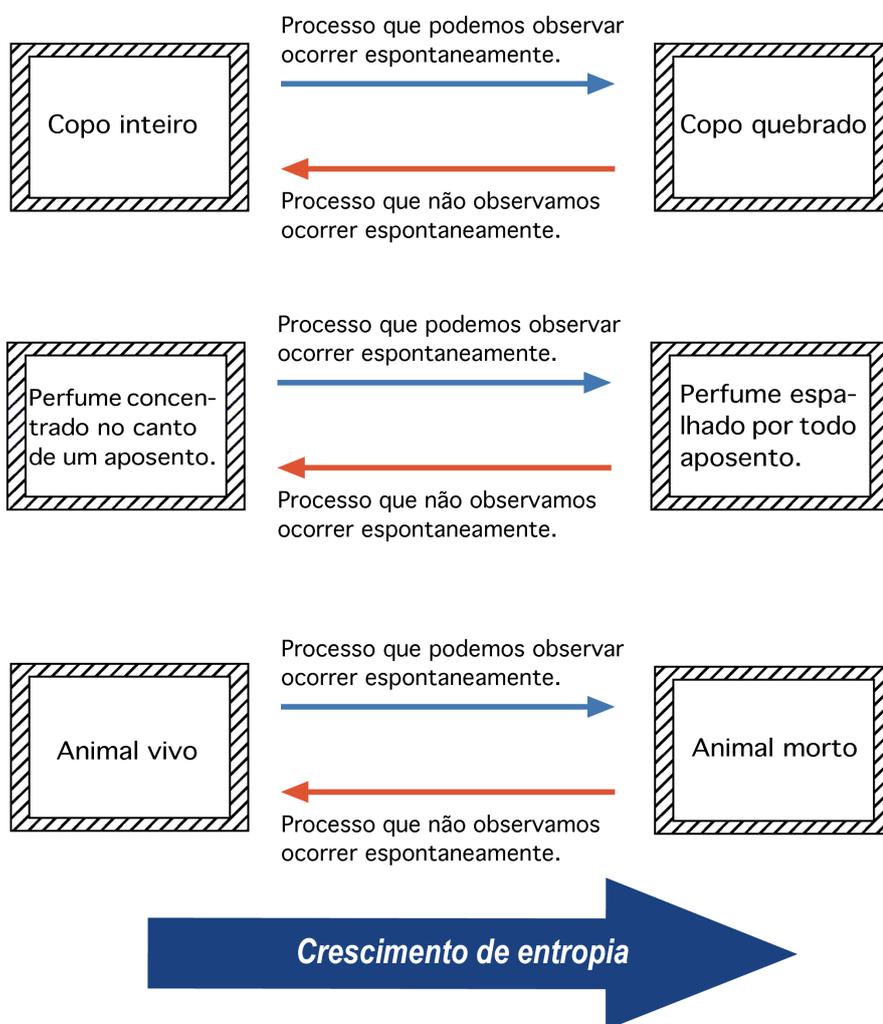


FIGURA 4.7<sup>7</sup>

<sup>7</sup> Ilustrações de sistemas isolados que passam por processos irreversíveis e a relação desses com o crescimento da entropia de cada um desses sistemas.

Como ilustrado no diagrama da figura 4.5, a partir da segunda lei formulada para máquinas térmicas chegamos no conceito de entropia. Em particular, do teorema de Clausius para a definição de entropia e reformulação da segunda lei sob a forma (4.16) houve uma importante generalização, pois de processos cíclicos passamos a tratar também de processos não-cíclicos. Por exemplo, a partir da equação (4.18), é possível calcular a variação de entropia devido à expansão livre do gás ideal. E ainda, a partir da formulação da segunda lei em termos de entropia, podemos concluir que o gás não irá se comprimir (a menos devido à alguma ação externa ao gás), pois a entropia do gás não pode reduzir sozinha. Veja também os exemplos da figura 4.7.

Como a entropia de um sistema termodinâmico isolado só pode crescer (ou permanecer estável), a variação de entropia nos fornece um sentido de variação do tempo! É a chamada de seta do tempo da termodinâmica.

E qual seria a seta do tempo de outras áreas da física como da mecânica newtoniana, eletrodinâmica ou gravitação? Nenhuma! Pois todos os fenômenos físicos pertinentes a essas áreas são invariantes por inversão temporal, ou seja, elas descrevem igualmente qualquer fenômeno físico tanto numa direção do tempo quanto em sua inversa, não havendo nenhuma preferência. E isto torna a termodinâmica especialmente importante e curiosa.

As leis fundamentais da física como hoje nós as conhecemos são invariantes por inversão temporal, mas a física macroscópica claramente não é! Um dos exemplos clássicos é o de uma xícara que se quebra. Podemos ver uma xícara que cai no chão e se quebra, mas nunca vimos uma xícara quebrada no chão que espontaneamente se reconstrói! É natural se perguntar como é possível que os princípios mais fundamentais que conhecemos sejam invariantes por inversão temporal, mas a física macroscópica não ser. A natureza da resposta é de origem estatística, e a resposta pode ser compreendida a partir do exemplo apresentado na figura 4.6.

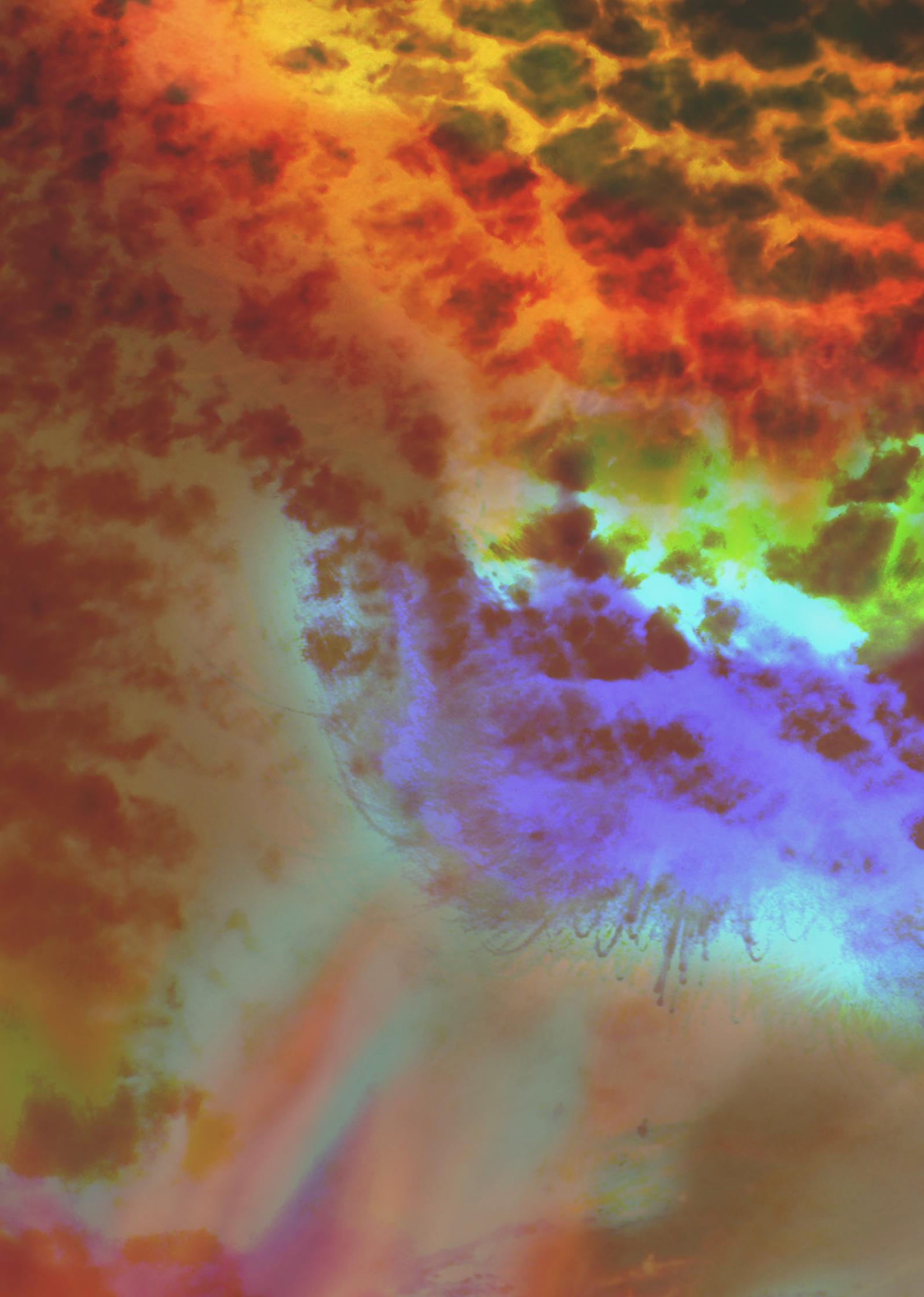
A seta do tempo física já foi e ainda é objeto de muita controversa. Uma das questões que podem ser encontradas frequentemente como forma de motivar o estudo do assunto é a seguinte: “porque nos lembramos do passado e não do futuro?”, contudo não iremos aprofundar nesta questão por aqui. Mais detalhes podem ser encontrados em diversos livros de divulgação, do clássico livro de Stephen Hawking [10] ao recente e controverso livro de Sean Carroll [11].

**QUESTÃO 4.10.** Considere um gás composto de moléculas que colidem elasticamente entre si (ou seja, sem perda de energia mecânica). O princípio físico que descreve essas colisões é muito simples e é invariante por inversão temporal, ou seja, não há uma direção privilegiada para o tempo. Se uma das colisões fosse filmada com uma câmera muito sensível, e a reproduzíssemos para um físico tanto o filme original quanto o com reprodução invertida, o físico não poderia determinar pela física do problema qual das duas versões é a original. Imagine que esse gás está na metade de um recipiente, no qual do outro lado há vácuo. A separação entre o gás e o vácuo é removida e vê-se o gás expandindo até preencher todo o volume do recipiente. Por mais que se espere, nunca se observa o gás voltar a se comprimir por conta própria ao seu estado inicial. Explique com suas palavras como é possível que as colisões vistas isoladamente sejam invariantes por inversão temporal, mas que o resultado macroscópico observado seja claramente diferente.

# BIBLIOGRAFIA

---

- [1] Abraham Pais. *Subtle Is the Lord: The Science and the Life of Albert Einstein*. Oxford University Press, USA, 2005.
- [2] Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine. *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*. Wiley, 1998.
- [3] Enrico Fermi. *Thermodynamics*. Dover Publications, 1956.
- [4] G. J. van Wylen and R. E. Sonntag. *Fundamentals of Classical Thermodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 1985.
- [5] H. Moysés Nussenzveig. *Curso de Física Básica vol. 2*. Ed. Edgard Blücher, 1983.
- [6] Yunus A. Cengel and Michael A. Boles. *Thermodynamics: An Engineering Approach (Mcgraw-Hill Series in Mechanical Engineering)*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2005.
- [7] Steven Weinberg. *Dreams of a Final Theory: The Scientist's Search for the Ultimate Laws of Nature*. Vintage, 1994.
- [8] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, and Matthew Sands. *The Feynman Lectures on Physics including Feynman's Tips on Physics: The Definitive and Extended Edition*. Addison Wesley, 2005.
- [9] José Alexandre Nogueira. *Física 2A: Fluidos e física térmica*. UFES, 2010.
- [10] Stephen Hawking. *Uma breve história do tempo*. Rocco, 1988.
- [11] Sean Carroll. *From Eternity to Here: The Quest for the Ultimate Theory of Time*. Plume, 2010.



## Prof. Davi Cabral Rodrigues

É professor adjunto no Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo desde 2010. Possui Doutorado em Física pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2006). Possui Mestrado e Bacharelado em Física pela Universidade Federal de Juiz de Fora (2002, 2001). Fez pós-doutorados na Universidad de Santiago de Chile (2007-2008), na Pontificia Universidad Católica de Chile (2008) e na Unicamp (2009-2010).

Tem atuado recentemente em cosmologia, astrofísica e gravitação, em particular nos temas de matéria e energia escuras, modelagem de matéria em galáxias e gravitação modificada.

