

Introdução

Fenômenos térmicos: São fenômenos que envolvem a mudança de temperatura dos corpos. O fogo é a manifestação mais expressiva de um fenômeno térmico. É inegável a sua capacidade de elevar a temperatura dos corpos. Ao retirar o fogo de um processo térmico, vemos que este corpo começa um processo que, sem a presença do fogo, é irreversível de resfriamento através da dissipação da energia.

É possível evitar essa dissipação se o calor gerado pelo fogo for utilizado na obtenção de uma energia útil. Essa energia térmica pode ser convertida num trabalho mecânico através de uma máquina térmica.

Objeto de Estudo

O objeto de estudo da termodinâmica diz respeito às propriedades macroscópicas dos corpos a partir de leis fundamentais MACROSCÓPICAS. Estas leis podem ser obtidas também a partir de leis microscópicas, mas este é o papel da Mecânica Estatística. Nesta parte, vamos nos concentrar em sistemas mecânicos que são constituídos por um fluido dito isotrópico (ou seja, não há uma direção privilegiada). Este fluido pode tanto ser um gás como um líquido.

Equilíbrio termodinâmico

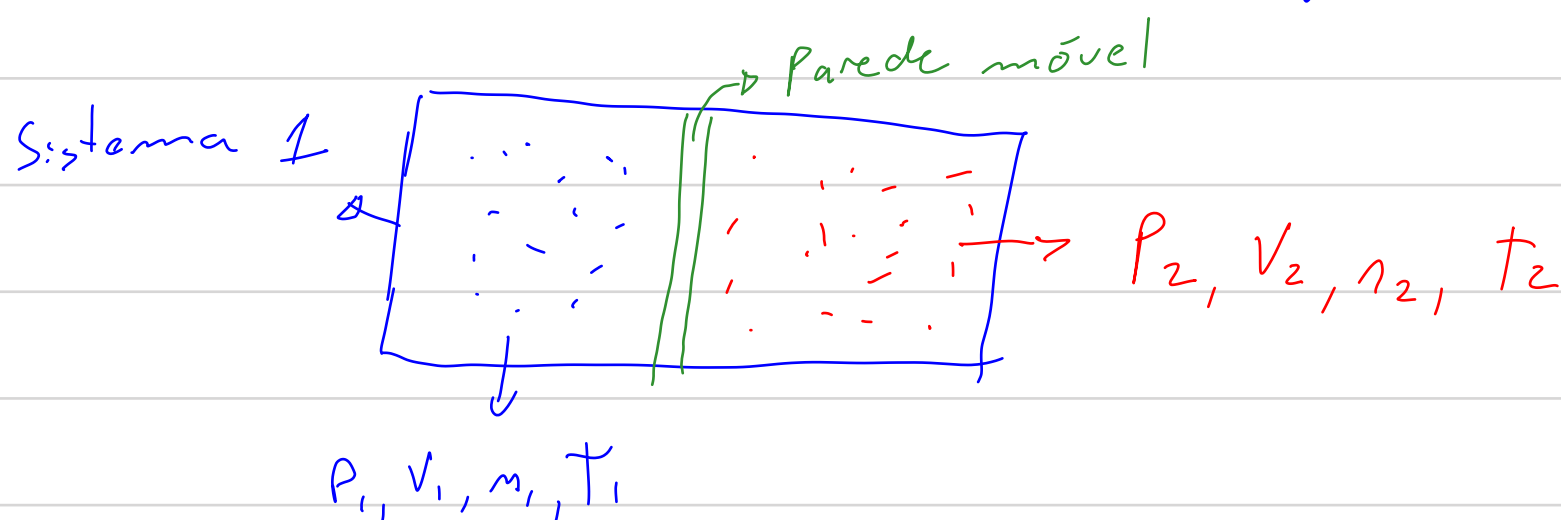
Em termodinâmica, um estado de equilíbrio é caracterizado por não depender da maneira que se chegou a esse estado. Por não haver dependência de como se alcançou o estado, é conveniente descrever o sistema através de uma **equação de estado**.

Uma equação que é escrita em termos de algumas propriedades físicas do sistema naquele estado.

A equação de estado mais conhecida é a "lei dos gases ideais":

$$pV = nRT \quad (1)$$

Uma vez que um sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico o sistema também está em equilíbrio em outros aspectos que dependem do sistema termodinâmico. Por exemplo



No equilíbrio termodinâmico as grandezas físicas macroscópicas não se alteram.

Processo termodinâmico

Quando um sistema está num estado de equilíbrio termodinâmico ele pode passar para outro de estado

dependendo da parede que o confina. Por exemplo, um gás pode estar num recipiente com paredes rígidas e que permitem a troca de calor com o meio externo. Neste caso, o estado do gás pode ser alterado ao colocar a parede do sistema em contato com um corpo mais quente.

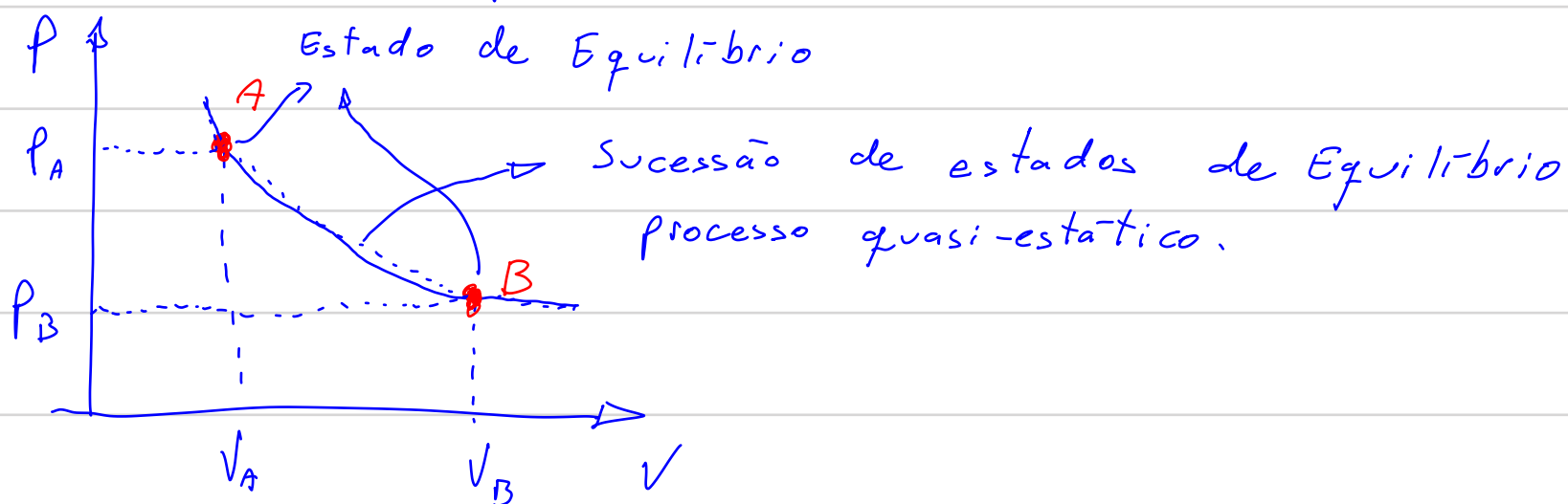
Também podemos pensar num recipiente que não permite a troca de calor (adiabático) mas com paredes móveis. Neste caso, podemos tirar o sistema do equilíbrio ao comprimir a parede do sistema.

Sempre que o estado de sistema é alterado, dizemos que ele sofre um processo termodinâmico.

Como já dito, estaremos interessados apenas nos estados de equilíbrio. Portanto, a transição entre os estados (estados fora do equilíbrio) não nos interessa. Contudo, é conveniente definir um processo de transformação entre os estados em que a transformação ocorre em equilíbrio. Imagine que eu tenha um sistema do estado A e deseje levar este sistema para um estado final B. Para isso, vamos fazer uma alteração muito pequena no sistema, uma alteração quase desprezível. E esperar um tempo suficientemente grande para que o sistema alcance a nova configuração de equilíbrio. Agora suponha que este procedimento é repetido um número quase infinito de vezes, levando o sistema do estado A para B num processo denominado de processo termodinâmico quase-estático.

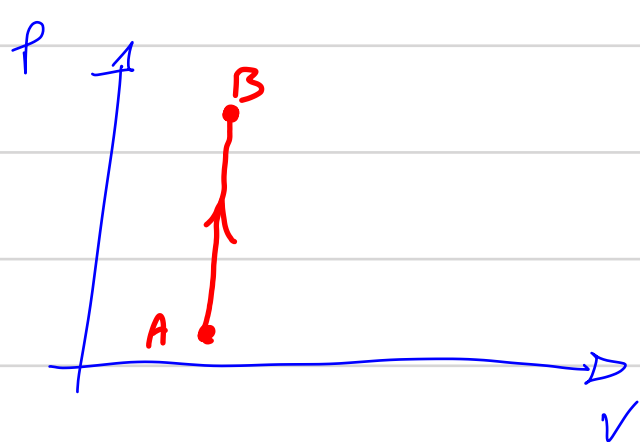
TRABALHO

Diagrama de Clapeyron

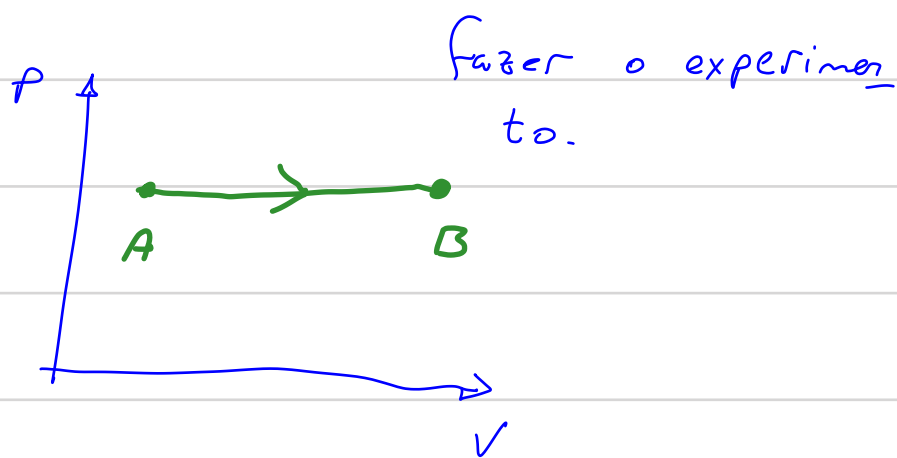


Os pontos no Diagrama de Clapeyron são representações de sistemas no equilíbrio termodinâmico. No caso, a linha que conecta os pontos A e B, é formada por pontos de equilíbrio no processo termodinâmico quasi-estático. Se a expansão tratada no diagrama fosse uma expansão livre, os pontos A e B são representados no diagrama, mas a linha azul não poderia ser representada pois os estados intermediários não são estados de equilíbrio termodinâmico.

Processo Isocórico e Isobárico.



Iso córico



Iso bárico

Trabalho Mecânico

Vamos considerar um processo isobárico onde um cilindro de área A e um êmbolo que pode ser deslocar

verticalmente. A ^{módulo} força aplicada no êmbolo é definida por:

$$F = p \cdot A \quad (2)$$

Se o pistão é elevado de uma altura l_1 até l_2 , então o trabalho realizado PELO GÁS é:

$$W = F(l_2 - l_1)$$

$$W = pA(l_2 - l_1)$$

$$\boxed{W = p(V_2 - V_1)} \quad (3)$$

Se o sistema vai do ponto 1 para 2 num processo quase-estático e isobárico, podemos escrever o trabalho como a soma das infinitésimas de trabalho a cada "passo":

$$W = \sum_i w_i = \sum_i p_i \Delta V$$

No limite que ΔV vai a 0:

$$\boxed{W = \int p dV}$$

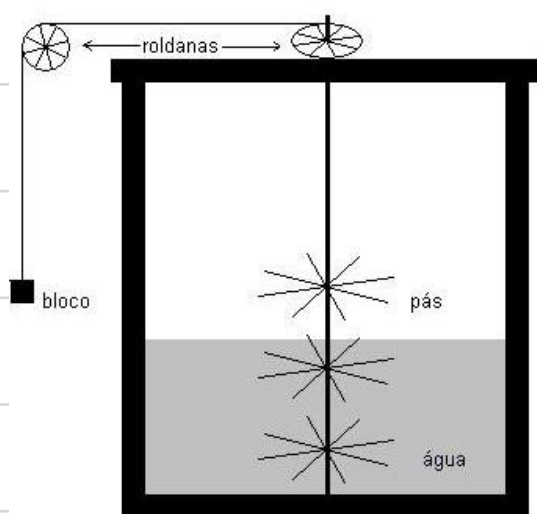
Problemas: $p = \frac{B}{V}$ e $p = \frac{B}{V^\gamma}$

Qual o trabalho para levar o sistema de V_1 para V_2 ?

Calor

Quando um corpo está em contato com outro corpo mais frio, sabe-se que há transferência de calor do corpo mais

quente para o corpo mais frio. Só por esse problema não é possível saber quanto calor foi transferido.



O experimento de Joule é fundamental na história da termodinâmica, pois é o alicerce experimental para uma medida do que é o calor. No experimento um bloco de massa m é preso a pás que estão dentro de um recipiente adiabático com água. O bloco é solto com velocidade v e devido ao atrito entre a pá e a água ele desce com velocidade constante. Como v é cte, a potência dissipada é igual ao trabalho realizado pela gravidade por unidade de tempo:

$$P = mg \cdot \frac{v}{\Delta t} = mgv$$

Essa potência é dissipada na forma de calor no líquido como:

$$Q = P \cdot \Delta t = mgv \cdot \Delta t$$

O experimento de Joule, as vezes é chamado de experimento do equivalente mecânico do calor. Na verdade, o que o experimento de Joule nos mostra é a equivalência entre energia e calor. Tanto que o experimento pode ser adaptado para o equivalente elétrico do calor. Neste caso, uma corrente elétrica i percorre um resistor R que está imerso em um líquido e dentro de um recipiente com paredes adiabáticas. Neste caso, o calor é dado por:

$$Q = i^2 \cdot R \cdot \Delta t$$

Note que o experimento de Joule é válido para quando a Energia é fornecida para o sistema. Se a energia é cedida pelo sistema, o procedimento de Joule não pode ser usado para medir o calor.

Por definição quando a energia é fornecida para o sistema ela é positiva e se é cedida ela é negativa. Portanto, se para levar um sistema do estado estacionário A para o estado estacionário B através de um processo quase-estático, é fornecida uma quantidade de calor Q_{AB} , o caminho inverso (se o processo for reversível) libera uma quantidade de Q_{BA} . Tal que $Q_{AB} = -Q_{BA} > 0$.

Medida de Caloria

No S.I. o calor tem a mesma unidade de Energia, portanto, é dado em Joule (J). Historicamente, a unidade de calor foi definida em calorias. Na verdade, achava-se que o calor era uma substância invisível (calórico) que fluía de um corpo para o outro. Foi graças aos trabalhos de Mayer que achou-se a primeira relação de conversão entre a energia mecânica e o calor. Na época ele havia medido que $1 \text{ cal} = 3,58 \text{ J}$. Só com o experimento de Joule esse valor foi refinado para $4,16 \text{ J}$ e hoje é aceito como $4,1868 \text{ J}$.

Outra unidade para o calor é a caloria, esta está ligada a definição de Calor Específico. Calor específico é a quantidade de calor para elevar

em 1°C 1g de água. O problema dessa definição é que o calor específico não é constante. Para padronizar é utilizado o calor específico da água e 1cal é a energia necessária para elevar a temperatura de 1g de água de $14,5^\circ\text{C}$ até $15,5^\circ\text{C}$.

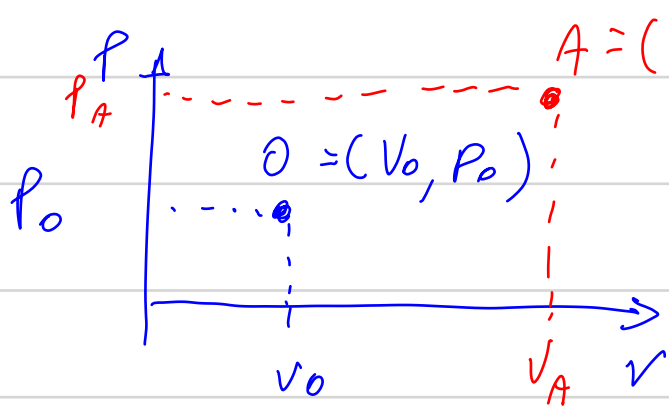
Conservação de Energia

Processo quase-estático ADIABÁTICO

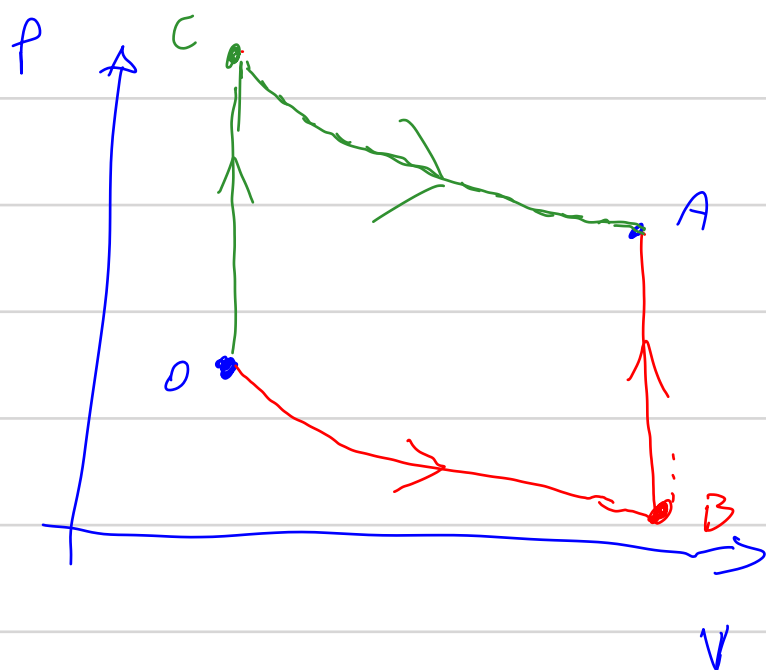
Na prática, esse é o processo mais difícil de se obter experimentalmente. Pois requer ter um sistema cujas paredes não permitem troca de calor com o meio externo. Vamos supor que esse aparato é possível, de fato, é possível com uma margem de erro pequeno.

O processo quase-estático pode ser obtido adicionando ou retirando lentamente ar em recipiente que está sobre um pistão que pode comprimir o gás.

Energia Interna



Como os pontos A e O são estados de equilíbrio Termodinâmico, podemos definir uma energia interna de cada estado U_0 para o ponto O e U_A para o ponto A. Agora suponha que vamos levar o sistema do estado O para o estado A. Para isso, iremos realizar dois processos quase-estáticos, o primeiro adiabático e o segundo isocórico.



A energia interna no ponto A será o trabalho realizado pelo sistema para ir de O até B (adiabático) $-W_{OB}$, mais o calor recebido para ir de B até A (isocórico) Q_{BA} .

Assim, a energia U_A é definida como:

$$U_A = U_O - W_{OB} + Q_{BA}.$$

Esse procedimento pode ser usado para sair de um ponto do diagrama e ir para qualquer outro ponto. O caminho e a ordem dos processos podem ser diferentes.

$$U_A = U_O + Q_{OC} - W_{CA}.$$

O princípio de Joule, ou princípio da conservação de energia, afirma que:

A energia de um estado de equilíbrio independe do processo utilizado para atingi-lo.

Isso significa que para levar o sistema do ponto O para A, não importa o caminho ou o processo utilizado, a energia final do sistema será sempre a soma do calor recebido menos o trabalho realizado:

$$U_A = U_O - W + Q$$

$$\text{ou } \Delta U = -W + Q$$

Temperatura e Processos Isotérmicos

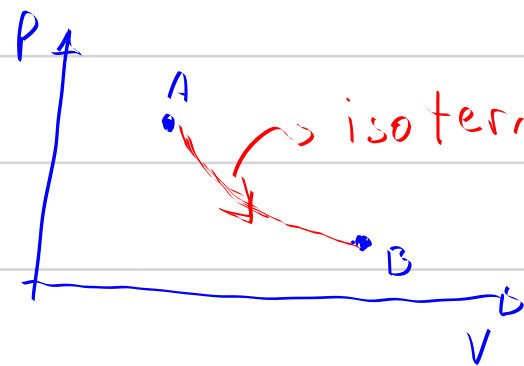
Medida de temperaturas eram inicialmente feitas com o uso de um Termoscópio. Instrumento que tem alguma propriedade que varia em função da temperatura. Essas propriedades podem ser volume, cor, resistividade etc. Ao se definir uma escala de temperatura, podemos chamar os termoscópios de termômetro.

Como produzir uma transformação em um corpo com temperatura constante (Processo isotérmico)?

1º Banho Térmico com água em ebulição!

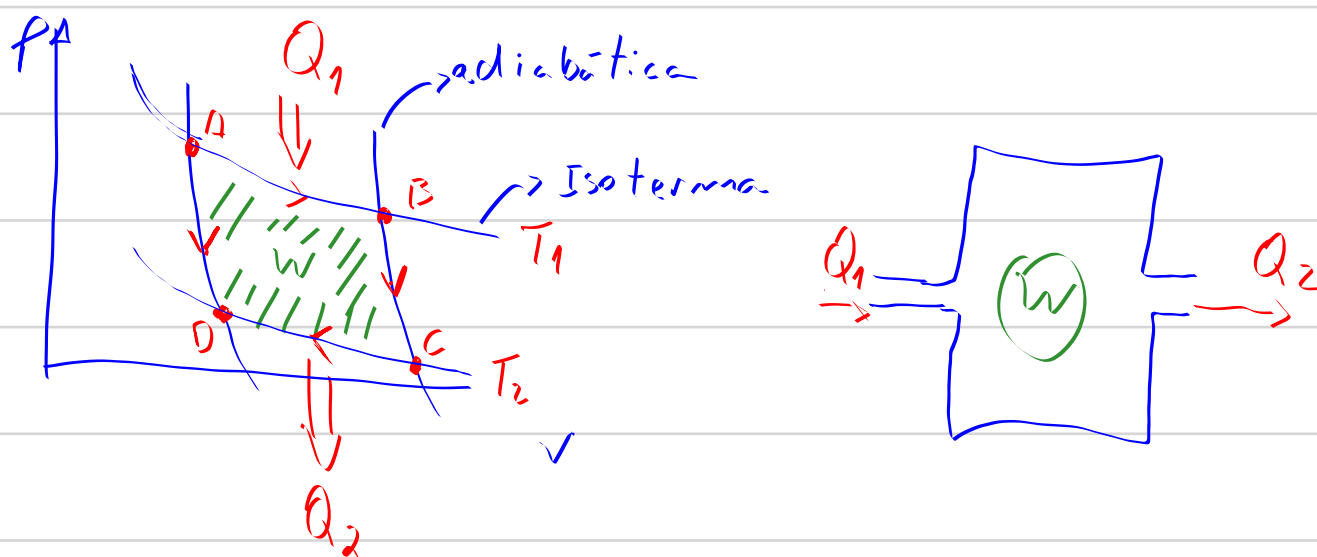
2º Permitindo que o gás se expanda até retornar a temperatura inicial. Note que neste caso, a energia dada para o sistema precisa ser em doses "homeopáticas" para que o processo seja quase-estático.

A curva descritas por essas transformações são denominadas de isotermas.



isoterma $\rightarrow$ No gás ideal a
função é: $P(V) = \frac{NKT}{V}$

Ciclo de Carnot



Por conservação de energia.

$$W = Q_1 - |Q_2|$$

Podemos definir eficiência como a razão entre a energia utilizada de forma útil (trabalho) e a energia fornecida (calor).

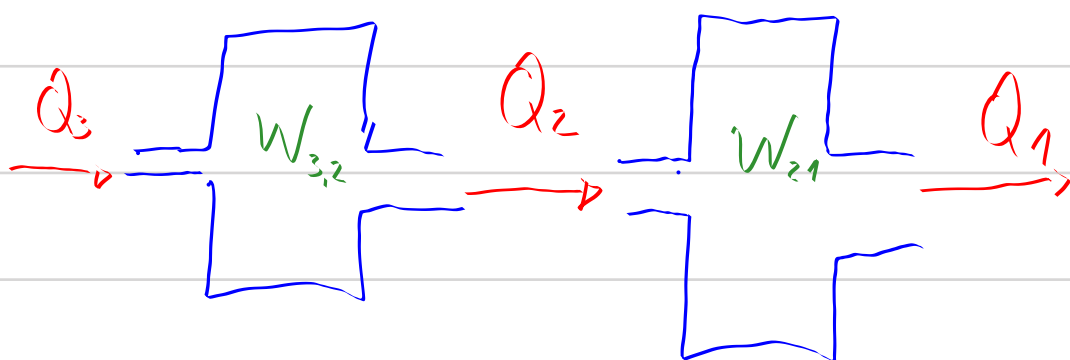
$$\epsilon = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

A partir do Princípio de Carnot que diz:
A razão entre o trabalho realizado e o calor recebido por um sistema que opera segundo um ciclo de Carnot depende somente das temperaturas dos reservatórios.

Ou seja:

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

Agora vamos pensar em outro sistema



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

fazendo o produto das duas eqs.

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

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

$$f(T, T') = \frac{\Phi(T')}{\Phi(T)}$$

Onde $\Phi(T)$ é uma função que precisa ser definida mas que não depende da substância utilizada para percorrer o ciclo.

Prescrição de Kelvin: Define-se temperatura absoluta T como sendo a grandeza que satisfaz:

$$\boxed{\Phi(T) \propto T}$$

em outras palavras:

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

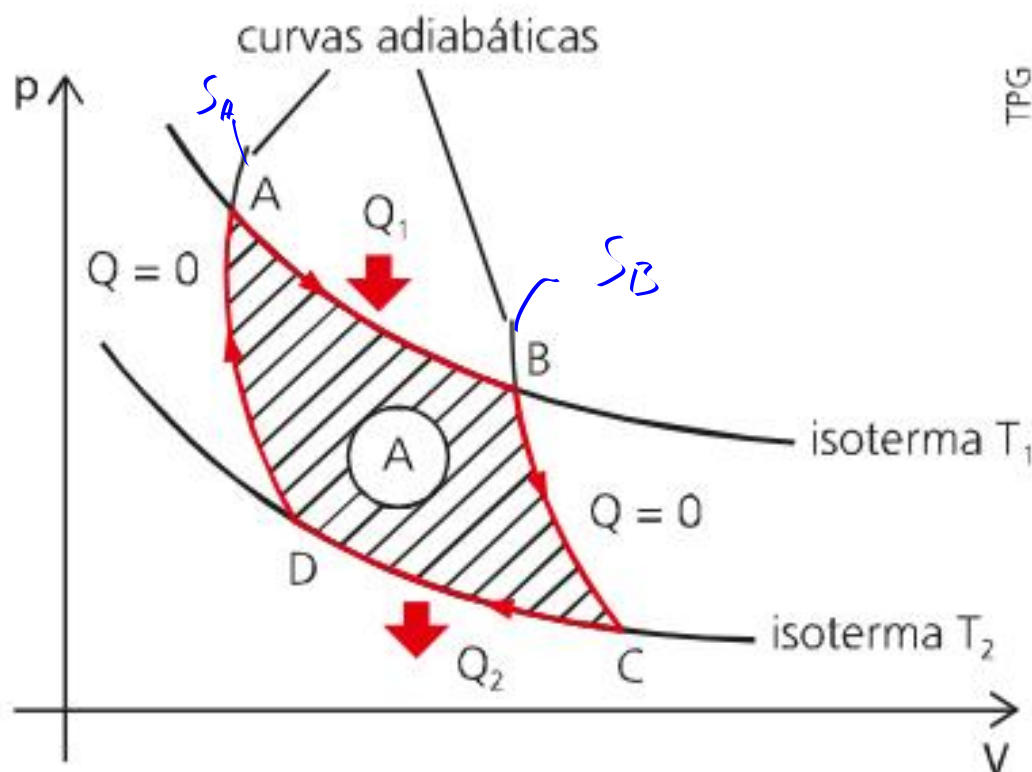
Para pensar: Carnot (1796-1832)

Kelvin (1824-1907)

Repare na temporalidade das descobertas e dos princípios enunciados.

Entropia

Se na isoterma T é constante, é possível definir uma grandeza que seja constante nas transformações adiabáticas?



Na transformação isotérmica que leva do ponto A ao ponto B, podemos dizer que há uma mudança nessa grandeza constante na curva adiabática, pois o sistema passa da

adiabática S_A para a adiabática S_B .

Definindo: $S_B = S_A + \frac{Q_1}{T_1}$

De forma análoga no caminho D → C

$$S_B = S_C + \frac{Q_2}{T_2}$$

Mas como os pares de pontos AD e BC estão nas mesmas adiabáticas:

$$\begin{aligned} S_B &= S_A + \frac{Q_1}{T_1} \\ S_B &= S_C + \frac{Q_2}{T_2} \end{aligned}$$

Integral de Clausius

$$\boxed{S_f - S_i = \int \frac{dQ}{T}} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$$

Conservação de energia na forma diferencial.

$$1^{\text{a}} \text{ Lei} \Rightarrow \Delta E = Q - W$$

onde W é o trabalho realizado pelo sistema.

Quem é Q ? Em termos de temperatura e entropia:

$$Q = \int T dS$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = T dS$$

E o W , como já visto:

$$W = \int p dV$$

$$\text{Logo: } \Delta E = \int T dS - \int p dV$$

e se quisermos um diferencial de energia:

$$dE = T dS - p dV$$

$$\text{Se } V = \text{cte: } dE = T dS \quad \text{ou}$$

$$\text{Se } S = \text{cte: } dE = -p dV \quad \text{ou}$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

Também é possível escrever:

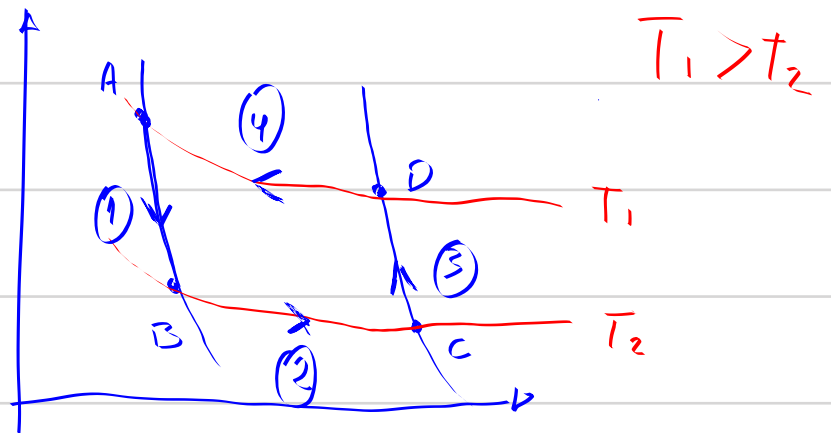
$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

Termodinâmica do Refrigerador

1º Expansão adiabática

$$Q_{AB} = 0$$

$$W_{AB} > 0$$



2º Fornecimento de Calor

$$Q_{BC} > 0$$

$$W_{BC} > 0$$

3º Compressão Adiabática

$$Q_{CD} = 0$$

$$W_{CD} < 0$$

4º Liberação de Calor

$$Q_{DA} < 0$$

$$W_{DA} < 0$$

$$\Delta U_{ABCD A} = 0$$

$$|W| = |Q_{DA}| - Q_{BC}$$

Definindo a eficiência do refrigerador como o calor retirado da fonte fria $\Rightarrow (Q_{BC})$ sobre o trabalho realizado pelo motor:

$$E = \frac{Q_{BC}}{|W|} = \frac{Q_{BC}}{|Q_{DA}| - Q_{BC}}$$

Lembrando

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

$$E = \frac{T_{BC}}{T_{DA} - T_{BC}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} > 1$$

