

Aula 37: transferências de energia em processos envolvendo um gás (II)

Objetivos:

- Identificar as trocas de energia entre um gás ideal e seu entorno em diversas situações, como em compressões isotérmicas ou adiabáticas, ou ainda em aquecimentos a volume constante.
- Quantificar a elevação da entropia do Universo associada à transferência de energia entre dois objetos inicialmente em diferentes temperaturas.

A primeira lei da termodinâmica

- Em processos térmicos, o princípio de conservação da energia é tradicionalmente chamado de primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta E_{\text{int}} = W + Q.$$

ΔE_{int} é a variação na energia interna do sistema;

$W = - \int_i^f P dV$ é o trabalho realizado sobre o

sistema durante um processo quase-estático;

Q é a energia transferida do entorno para o sistema na forma de calor.

Gases ideais

- Uma amostra de N moléculas de um gás ideal em um volume V e **em equilíbrio térmico** a uma temperatura T exerce sobre as paredes do recipiente uma pressão

$$P = \frac{N k_B T}{V} .$$

- A energia interna de um gás ideal é

$$E_{\text{int}} = N \frac{q}{2} k_B T ,$$

em que q é o número de termos quadráticos “ativos” na energia de uma molécula à temperatura T .

Gases ideais

- Calores específicos a volume constante e a pressão constante:

$$C_V = \frac{1}{N} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V \quad \text{e} \quad C_P = \frac{1}{N} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_P$$

$$C_P = C_V + k_B$$

$$E_{\text{int}} = N \frac{q}{2} k_B T = N C_V T$$

Processo adiabático

Trata-se de um processo quase-estático durante o qual o estado de um gás ideal muda sem que haja transferência de energia na forma de calor entre o gás e o entorno.

- Qual a variação na energia interna do gás?
- Qual a energia transferida do entorno para o gás na forma de trabalho?
- Como se relacionam as variáveis de estado P , V e T durante um processo adiabático?

Parte 1 – fechamento

$$dQ=0 \Rightarrow dE_{\text{int}}=dW \Rightarrow NC_V dT = -P dV$$

$$NC_V dT = -\frac{Nk_B T}{V} dV \Rightarrow \frac{C_V}{k_B} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

$$\frac{C_V}{k_B} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{C_V}{k_B} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{k_B}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \Rightarrow V_1 T_1^{\frac{C_V}{k_B}} = V_2 T_2^{\frac{C_V}{k_B}}$$

Parte 1 – fechamento

$$V T^{\frac{C_V}{k_B}} = \text{constante}$$

$$V (P V)^{\frac{C_V}{k_B}} = \text{outra constante}$$

$$P V^{1 + \frac{k_B}{C_V}} = \text{mais uma constante}$$

$$\gamma = 1 + \frac{k_B}{C_V} = \frac{C_P}{C_V}$$

A segunda lei da termodinâmica

- Em fenômenos macroscópicos, a entropia do Universo não diminui:

$$\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} \geq 0$$

- Processos irreversíveis:

$$\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$$

- Processos reversíveis:

$$\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$$

Note que nesse caso a entropia do sistema de interesse (ΔS_{sis}) pode variar!

Variação da entropia em gases

- Da definição de temperatura absoluta, vemos que para um processo em que a temperatura do sistema permanece constante vale

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

- Para um processo reversível qualquer,

$$\Delta S = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{dQ}{T},$$

em que dQ é a energia transferida para o sistema na forma de calor em cada etapa infinitesimal.

Parte 2 – fechamento

- Processo adiabático de (P_i, V_i, T_i) a (P_f, V_f, T_f) :

$$dQ=0 \Rightarrow \Delta S = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{dQ}{T} = 0$$

- Processo isocórico de (P_i, V_i, T_i) a (P_f, V_i, T_f) :

$$dW=0 \Rightarrow dE = dQ = NC_V dT$$

$$\Delta S = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{NC_V dT}{T} = NC_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Parte 2 – fechamento

- Processo isobárico de (P_i, V_i, T_i) a (P_i, V_f, T_f) :

$$dQ = NC_P dT$$

$$\Delta S = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{NC_P dT}{T} = NC_P \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

- Processo isotérmico de (P_i, V_i, T_i) a (P_f, V_f, T_i) :

$$dE = 0 \Rightarrow dQ = -dW = P dV$$

$$\Delta S = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{dQ}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{Nk_B T_i dV}{V T_i} = Nk_B \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Parte 2 – fechamento

- Assim como a energia interna, a entropia também é função de estado (estando relacionada ao número de microestados compatíveis com um certo macroestado), e sua variação entre dois estados independe de como se vai de um estado a outro.
- Mais uma vez lembrem que as transferências de energia (trabalho e calor) não são funções de estado, e em geral dependem de como se vai de um estado ao outro.

A equação de Fourier

- A taxa de transferência de energia térmica entre as duas extremidades de uma barra de comprimento L e área de seção transversal A , mantidas em diferentes temperaturas T_A e T_B , é bem descrita por

$$\dot{Q} = \sigma A \frac{T_A - T_B}{L}.$$

- Quando essa taxa é nula?
- Quais as consequências para a entropia do Universo quando a taxa não é zero?

Parte 3 – fechamento

- Em uma situação em que o único processo que ocorre é uma transferência de energia Q na forma de calor entre dois reservatórios nas temperaturas T_A e T_B , com $T_A > T_B$, a variação na entropia do Universo é

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \frac{-Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B}.$$

$$\Delta S = Q \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) > 0.$$