

SISTEMAS TERMODINÂMICOS SIMPLES EM CONTACTO TÉRMICO E MECÂNICO

PEDRO BROGUEIRA e JORGE DIAS DE DEUS

Departamento de Física, IST, 1096 Lisboa Codex

Neste artigo discute-se de forma elementar a questão do equilíbrio termodinâmico entre gases em contacto através de uma parede, em particular no caso da parede transmitir trabalho e não transmitir calor. Mostra-se que neste último caso, as condições de equilíbrio não são suficientes para determinar o estado final do sistema, uma vez caracterizada a situação inicial, em consequência de se efectuar uma restrição sobre uma quantidade que não corresponde a uma função de estado ($\delta Q = 0$).

1 — Introdução

Vamos discutir a questão do equilíbrio termodinâmico entre dois sistemas simples, dois gases inertes, postos em contacto. Esse contacto poderá ser só térmico, envolvendo exclusivamente trocas de calor, só mecânico, com realização de trabalho, ou, mais geralmente, termodinâmico, com trocas de calor e de trabalho. Excluimos a possibilidade de interacções de outro tipo, como interacções químicas, pelo que manteremos sempre uma parede de separação que impeça passagem de material de um lado para outro. Supomos ainda que o conjunto dos dois sistemas, $A \cup B$, está termodinamicamente isolado, isto é, a parede exterior não transmite calor e é indeformável. A situação está esquematizada na Fig. 1.

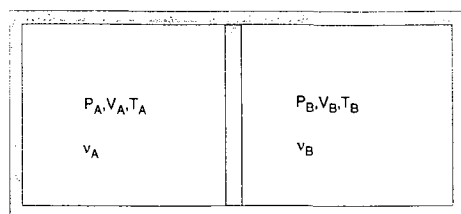


Fig. 1 — Sistema de dois gases (A e B) isolados térmica e mecanicamente do exterior e separados por uma parede.

Independentemente das transformações efectuadas, o volume total ocupado pelos dois gases, V_t é constante e igual a

$$V_A + V_B = V_t, \quad (1)$$

O número total de moles, v_t , é constante e igual,

$$v_A + v_B = v_t. \quad (2)$$

Como o conjunto dos dois sistemas está isolado tem-se para as variações das respectivas energias internas

$$dU = dU_A + dU_B = 0. \quad (3)$$

Como o volume total é constante

$$dV = dV_A + dV_B = dV_t = 0. \quad (4)$$

A condição de equilíbrio termodinâmico escreve-se

$$dS = dS_A + dS_B = 0, \quad (5)$$

sendo S a entropia.

Pelo primeiro princípio da Termodinâmica, na vizinhança do equilíbrio, $dU = TdS - pdV$ aplicado aos sistemas A e B , e fazendo uso de (3), (4) e (5), vem

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A = 0, \quad (6)$$

sendo T a temperatura e P a pressão.

Se não houver restrições a trocas de calor e trabalho entre os sistemas A e B , isto é, se a parede de separação for per-

Equilíbrio termodinâmico

Gases perfeitos

Contacto térmico e/ou mecânico

Situações de indeterminação do estado final

feitamente móvel e condutora de calor, a condição de equilíbrio termodinâmico (6) dá

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} = 0 \quad (7)$$

ou seja,

$$T_A = T_B = T, \quad (8)$$

$$P_A = P_B = P. \quad (9)$$

Se, internamente só houver possibilidade de trocas de calor, isto é, se a parede de separação for imóvel,

$$dV_A = dV_B = 0, \quad (10)$$

então, teremos simplesmente a condição de equilíbrio térmico,

$$T_A = T_B = T, \quad (11)$$

Se posteriormente a restrição (10) for levantada, o sistema evoluirá naturalmente para (8) e (9).

O limite oposto corresponde a supor que a parede de separação é completamente isoladora mas que se pode livremente deslocar. Recorrendo de novo ao primeiro princípio temos

$$dU_A = \delta Q_A - \delta W_A \quad (12)$$

$$dU_B = \delta Q_B - \delta W_B$$

representando δQ a troca de calor e δW o trabalho realizado. Como não há troca de calor vem

$$dU_A = -\delta W_A \quad (13)$$

$$dU_B = -\delta W_B$$

o que permite escrever a condição de equilíbrio (6) da forma

$$dS = \left[-\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) + \left(\frac{1}{T_A} - \frac{P_B/P_A}{T_B} \right) \right] P_A dV_A = 0 \quad (14)$$

com a solução

$$P_A = P_B = P \quad (15)$$

que traduz o equilíbrio mecânico. Se, posteriormente forem permitidas trocas de calor entre A e B o sistema evoluirá naturalmente para (8) e (9).

Mas será que o conhecimento das condições gerais de equilíbrio que acabamos de obter são suficientes para caracterizar o estado final do sistema, em função das variáveis termodinâmicas que caracterizam o estado ini-

cial do sistema? Neste artigo, vamos estudar o caso particular dos gases perfeitos, concluindo que a resposta a esta questão é em alguns casos negativa.

A discussão geral deste problema vem apresentada nas referências [1] e [2].

2 — O caso de Gases Perfeitos

Vamos ser mais precisos e considerar o caso em que os sistemas A e B são gases perfeitos, satisfazendo a equação $pV = \nu RT$, sendo R a constante dos gases perfeitos.

A característica essencial do gás perfeito que aqui nos interessa é a de a sua energia interna molar ser exclusivamente função da temperatura:

$$U(T, V) \xrightarrow{\text{gás perfeito}} U(T). \quad (16)$$

A equação de conservação da energia

$$U_A + U_B = U'_A + U'_B = \text{constante}, \quad (17)$$

atendendo a que

$$dU = \nu C_V dT \quad (18)$$

escreve-se agora

$$\nu_A T_A + (\nu_t - \nu_A) T_B = \nu_A T'_A + (\nu_t - \nu_A) T'_B \equiv \nu_t T \quad (19)$$

onde ν_A é o número de moles do gás A , C_V o calor específico a volume constante, supondo-se, para simplificar $C_V \equiv C_{V_A} = C_{V_B}$, e T a temperatura média do sistema AUB .

A análise das condições de equilíbrio e a definição do estado final, restringida ao caso dos gases ideais, é efectuada em analogia com o exposto na secção 1. A variação da entropia na passagem duma situação inicial (A, B) para uma situação final (A', B') escreve-se, fazendo uso dum caminho reversível, isto é, em que

$$\delta Q = T dS \quad (20)$$

$$\delta W = p dV,$$

vindo

$$\Delta S \equiv S' - S = C_V \nu_A \ln \frac{T'_A}{T_A} + C_V (\nu_t - \nu_A) \ln \left(\frac{\nu_t T - \nu_A T'_A}{\nu_t T - \nu_A T_A} \right) \quad (21)$$

$$+ R \nu_A \ln \frac{V'_A}{V_A} + R (\nu_t - \nu_A) \ln \left(\frac{V_t - V'_A}{V_t - V_A} \right).$$

Em vez de trabalharmos com a variação da entropia utilizaremos a função exponencial da variação da entropia (as funções são qualitativamente semelhantes)

$$L = e^{\Delta S} = \left(\frac{T'_A}{T_A}\right)^{C_V v_A} \left(\frac{v_t T - v_A T'_A}{v_t T - v_A T_A}\right)^{C_V(v_t - v_A)} \left(\frac{V'_A}{V_A}\right)^{R v_A} \left(\frac{V_t - V'_A}{V_t - V_A}\right)^{R(v_t - v_A)} \quad (22)$$

Uma vez que os dados iniciais se supõem conhecidos, $(v_A, V_A, T_A, v_B = v_t - v_A, V_B = V_t - V_A, T_B, v_t, V_t)$ ou seja $(v_A, V_A, T_A, T, v_t, V_t)$, a função L é realmente função de duas variáveis: T'_A e V'_A .

A variação dL escreve-se então

$$dL = L \left[\left(\frac{C_V v_A}{T'_A} - \frac{C_V(v_t - v_A)v_A}{v_t T - v_A T'_A} \right) dT'_A + \left(\frac{R v_A}{V'_A} - \frac{R(v_t - v_A)}{V_t - V'_A} \right) dV'_A \right] \quad (23)$$

Vejamus então de novo as condições de equilíbrio resultantes das situações já anteriormente referidas:

I) *Os subsistemas A e B podem trocar calor e trabalho*

Da condição $dL = 0$ vem, (23),

$$\begin{cases} \frac{1}{T'_A} - \frac{(v_t - v_A)}{v_t T - v_A T'_A} = 0 \\ \frac{v_A}{V'_A} - \frac{v_t - v_A}{V_t - V'_A} = 0 \end{cases} \quad (24)$$

ou seja,

$$T'_A = T'_B = T, \quad (25)$$

com T definido por (19), e, atendendo a que $P'_A V'_A = v_A R T'_A$ e $P'_B (V_t - V'_A) = (v_t - v_A) R T'_B$,

$$P'_A = P'_B = P. \quad (26)$$

É de notar que, de (26), se tira, em geral,

$$P V'_A = R T \left[v_A \frac{T'_A}{T} \right]$$

$$P (V_t - V'_A) = R T \left[(v_t - v_A) \frac{T'_B}{T} \right]$$

ou seja, somando estas equações e usando (19)

$$P V_t = v_t R T \quad \text{e} \quad \frac{v_A}{V'_A} \frac{T'_A}{T} = \frac{v_t}{V_t},$$

e ainda

$$P V_t = P_A V_A + P_B (V_t - V_A) \quad (27)$$

A pressão P é a pressão de todos os gases ocupando o volume total, à temperatura média T . Naturalmente que os resultados (25) e (26) coincidem com os resultados gerais anteriormente obtidos, (8) e (9), só que agora T e P estão calculados, pelas equações (19) e (27), e portanto o estado final do sistema está completamente determinado.

É fácil de verificar que a condição de equilíbrio corresponde, como deveria ser, a um máximo da entropia.

Na figura 2, observa-se o gráfico de L , em função das variáveis

$$\begin{aligned} \tau &\equiv T'_A / T \\ v &\equiv V'_A / V \end{aligned} \quad (28)$$

com $V = v_A \times (V_t / v_t)$. O máximo ocorre para $\tau = v = 1$.

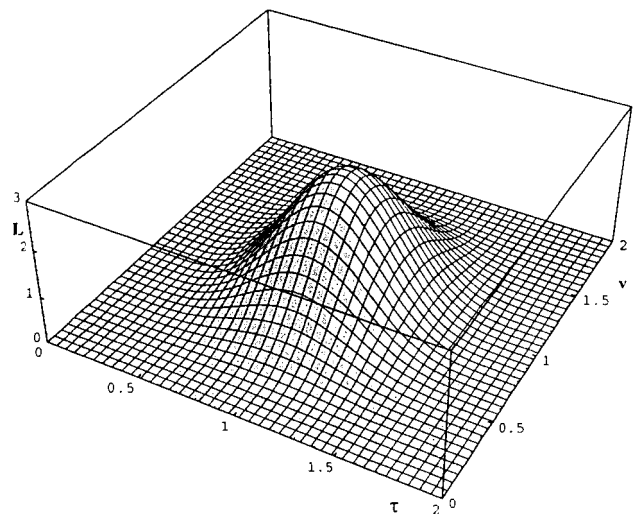


Fig. 2 — A função $L = \exp(\Delta S)$ em função das variáveis $\tau \equiv T'_A / T$ e $v \equiv V'_A / V$, com $V = v_A V_t / v_t$. O máximo absoluto de S ocorre para $\tau = v = 1$.

II) *Os subsistemas A e B só podem trocar calor*

É o caso em que a parede divisória está fixa. Então, como $dV'_A = 0$ resta-nos, de (23), a condição

$$\frac{1}{V'_A} - \frac{v_t - v_A}{v_t T - v_A T'_A} = 0,$$

ou seja (25): atinge-se o equilíbrio térmico.

Na figura 3 mostram-se cortes da figura 2 em planos $v = \text{const.}$. O máximo ocorre para $\tau = 1$.

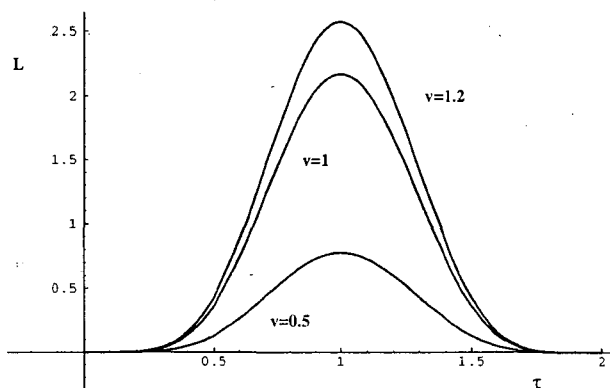


Fig. 3 — Transformações reversíveis a $v = \text{constante}$. (só há trocas de calor entre A e B). O máximo de entropia ocorre sempre para $\tau = 1$, isto é, $T_A = T_B = T$.

III) *Os subsistemas A e B não podem trocar calor mas podem transmitir trabalho*

As variáveis T'_A e V'_A , neste caso, não são independentes. De facto, como $\delta Q_A = 0$, vem

$$dU_A + \delta W_A = v_A C_V dT'_A + P'_A dV'_A = 0,$$

seja

$$dT'_A = -\frac{P'_A}{v_A C_V} dV'_A = -\frac{RT'_A}{C_V V'_A} dV'_A. \quad (29)$$

Temos então:

$$dL = L \left[\left[\frac{v_A C_V}{T'_A} - \frac{v_A (v_t - v_A) C_V}{v_t T - v_A T'_A} \right] + \left[\frac{R v'_A}{V'_A} - \frac{R (v_t - v_A)}{v_t - v'_A} \right] \left(-\frac{C_V V'_A}{RT'_A} \right) \right] dT'_A = 0 \quad (30)$$

Recorrendo às relações

$$R \frac{v'_A}{V'_A} = P'_A / T'_A \quad \text{e} \quad R \left(\frac{v_t - v_A}{v_t - v'_A} \right) = P'_B / T'_B \quad (31)$$

segue-se

$$dL = LC_V v_A \left[\left[\frac{1}{T'_A} - \frac{v_t - v_A}{v_t T - v_A T'_A} \right] - \left[\frac{1}{T'_A} - \frac{P'_B / P'_B (v_t - v_A)}{v_t T - v_A T'_A} \right] \right] dT'_A = 0 \quad (32)$$

e, portanto,

$$P'_A = P'_B = P, \quad (33)$$

com P dado por (27).

O equilíbrio traduz-se pela igualdade das pressões, como previsto. É fácil de verificar que se trata de um máximo da entropia.

Substituindo (33) nas equações de estado temos ainda as relações

$$\frac{V_t}{v_t} \frac{v_A}{V'_A} \frac{T'_A}{T} = \frac{V_t}{v_t} \frac{v_t - v_A}{V_t - V'_A} \frac{T'_B}{T} = 1. \quad (34)$$

As equações (33) e (34) não chegam para fixar completamente o estado final do sistema.

Na figura 4 mostram-se cortes da figura 2 por planos $\frac{C_V}{R} \tau + v = \text{const.}$. O máximo ocorre sempre para $\tau/v = 1$ (Eq. 34).

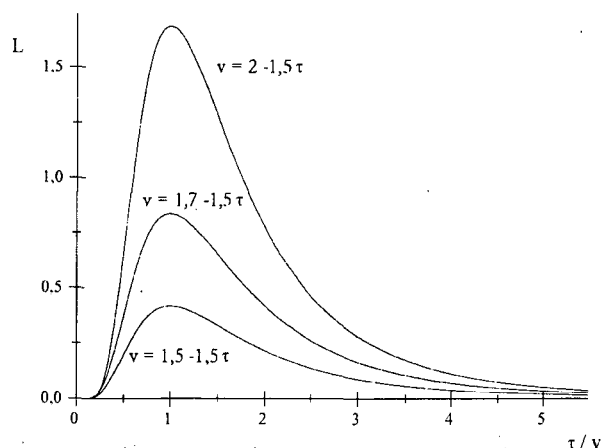


Fig. 4 — Transformações reversíveis em que não há trocas de calor entre A e B ($\delta Q = 0$, isto é, $\frac{C_V}{R} \tau + v = \text{const.}$). O máximo de entropia ocorre sempre para $\tau/v = 1$, isto é, $P_A = P_B = P$.

3 — Discussão

Façamos um resumo dos resultados a que chegámos. Temos dois sistemas simples em contacto termodinâmico que se supõe poderem ser caracterizados por equações de estado

$$\begin{aligned} f(V_A, P_A, T_A) &= 0 \\ f(V_B, P_B, T_B) &= 0 \end{aligned} \quad (35)$$

Consideremos, de novo, as três transformações já vistas, e que correspondem às seguintes situações de equilíbrio:

$$I) P'_A = P'_B = P, \quad T'_A = T'_B = T \quad (36)$$

Daqui resulta que, devido a (35), V'_A e V'_B ficam determinados.

$$\text{II) } T'_A = T'_B = T \text{ com } V_A = \text{const.}, V_B = \text{const.} \quad (37)$$

Resulta, novamente devido a (35), que P'_A e P'_B ficam determinados.

$$\text{III) } P'_A = P'_B = P \text{ com } \delta Q_A = \delta Q_B = 0. \quad (38)$$

Neste caso as equações (35) não chegam para determinar o problema. Tal é, à primeira vista, estranho.

Qual é então a diferença essencial entre o caso II), equação (37), que é determinado e o caso III), equação (38), que não é determinado? No caso II) há um constrangimento, $dV_A = dV_B = 0$, que fixa o valor da função de estado V . No caso III), o constrangimento é feito sobre as trocas de calor δQ_A e δQ_B , e nenhuma variável de estado do sistema é fixada.

De facto, no caso III), as condições a impor são a condição (3),

$$dU = dU_A + dU_B = 0 \quad (39)$$

e a condição

$$\delta Q_A + \delta Q_B = 0. \quad (40)$$

De (39) e (40) resulta, tendo em conta o 1.º princípio da Termodinâmica,

$$\delta W_A + \delta W_B = 0. \quad (41)$$

Nada é dito sobre o valor de δW_A (ou δW_B). As condições (39) e (40), juntamente com a função de estado, só fixam o valor da pressão P de equilíbrio, equação (27).

O que é que se passa na vizinhança do equilíbrio? Escrevendo,

$$PV_t = PV'_A + P(V_t - V'_A), \quad (42)$$

que é um caso particular de (27), vem, na vizinhança de P, V'_A

$$PV_t = (P + dP'_A)(V'_A + dV'_A) + (P + dP'_B)((V_t - V'_A) - dV'_A) \quad (43)$$

ou seja,

$$dP'_A V'_A + dP'_B (V_t - V'_A) = 0 \quad (44)$$

Por outro lado, da equação de estado dos gases perfeitos, temos

$$\begin{aligned} dP'_A V'_A + PdV'_A &= v_A R dT'_A \\ dP'_B (V_t - V'_A) - PdV'_A &= (v_t - v_A) R dT'_B \end{aligned} \quad (45)$$

As equações (45), em combinação com (44), traduzem a conservação de energia, equação (3).

Voltado à equação (41), a única coisa que podemos dizer é que, supondo que $P_A > P_B$,

$$0 \leq \delta W_A \leq P_A dV_A \quad (46)$$

Podemos então considerar os dois limites de (46), i) e ii):

$$\text{i) } \delta W_A = \delta W_B = 0$$

Vem então que

$$v_A C_V dT'_A = (v_t - v_A) C_V dT'_B = 0 \quad (47)$$

e, de (45),

$$\begin{aligned} dP'_A V'_A &= -PdV'_A \\ dP'_B (V_t - V'_A) &= PdV'_A \end{aligned} \quad (48)$$

A expressão total exercida sobre a parede de separação é:

$$dP'_A - dP'_B = -P \left(\frac{1}{V'_A} + \frac{1}{V_t - V'_A} \right) dV'_A. \quad (49)$$

$$\text{ii) } \delta W_A = PdV'_A$$

Vem então

$$\begin{aligned} v_A C_V dT'_A &= -PdV'_A \\ (v_t - v_A) C_V dT'_A &= PdV'_A, \end{aligned} \quad (50)$$

ou seja

$$\begin{aligned} dP'_A V'_A &= -(1 + R/C_V) PdV'_A \\ dP'_B (V_t - V'_A) &= +(1 + R/C_V) PdV'_A. \end{aligned} \quad (51)$$

A pressão total sobre a parede é

$$dP'_A - dP'_B = -P(1 + R/C_V) \left(\frac{1}{V'_A} + \frac{1}{V_t - V'_A} \right) dV'_A \quad (52)$$

Tanto no caso (49) como no caso (52) temos forças a actuar que são proporcionais, mas de sinal oposto, ao deslocamento. Isto é, temos uma força de restituição de que resultam oscilações em torno da posição de equilíbrio $P'_A = P'_B = P$.

Porém, tal como acontece com qualquer pêndulo ou mola, não há oscilações que se mantenham indefinidamente. O sistema amortece por dissipação de energia mecânica. É essa dissipação, com transferência de energia mecânica da parede em movimento para os gases A e B , que argumentos gerais de termodinâmica não permitem calcular, e que, em última análise, impede determinar qual a posição da parede no equilíbrio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] TISZA, L. — *Generalized Thermodynamics*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, and London, England, 1966.
- [2] CALLEN, H. — *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, New York, 1960-1985.
- [3] CURZON, A. E. — *Amer. Jour. Phys.* **37**, 404 (1969).
- [4] LEFF, H. — *Amer. Jour. Phys.* **38**, 546 (1970).
- [5] CURZON, A. E.; LEFF, H. S. — *Amer. Jour. Phys.* **47**, 38 (1979).
- [6] HOOVER, W.; MORAN, B. — *Amer. Jour. Phys.* **47**, 857 (1979).