Abreu, Rodrigo de (1990). *The First Principle of Thermodynamics and the Non-Separability of the Quantities "Work" and "Heat"*, Técnica.

Relativamente ao artigo indicado recebeu-se, com pedido de publicação, uma carta do Prof. J. Dias de Deus. A Técnica solicitou ao Prof. Rodrigo de Abreu a eventual apresentação de uma resposta que seria publicada em conjunto com a carta do Prof. Dias de Deus.

Em conformidade, reproduzem-se as facsimiles das referidas cartas.

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
CONSELHO CIENTÍFICO

AV. ROVISCO PAIS, 1 - 1096 LISBOA CODEX - PORTUGAL
TELEF. 80 64 60 TELEX 63423 ISTUTL P

Exmº Senhor

Prof. Manuel José Abreu Faro

Director Científico da Revista "TÈCNICA"
IST

Lisboa, 8 de Julho de 1991

ref: 112/1.2-141

Assunto: **"The First Principle of Thermodynamics and The Non Separability of the Quantities "Work" and "Heat" ", Técnica, número único, 43, 1990.**

Exmº Senhor Professor,

Tendo vários colegas chamado a minha atenção para uma incorrecção contida no artigo acima referido, gostaria de esclarecer o seguinte:

No artigo, o autor considera um gás isolado num recipiente dividido por uma parede termicamente isoladora que se pode mover. Num lado tem-se gás à pressão P_1 e à temperatura T_1. No outro tem-se P_2 e T_2. De início $P_1=P_2=P$ e $T_1 \neq T_2$.

O autor argumenta que como $T_1 \neq T_2$ e portanto a energia cinética média de uma molécula dum lado é diferente da energia cinética média do outro, os choques vindos dum lado, sendo mais energéticos, fariam mover a parede.

Realmente, não é assim. Como as temperaturas são diferentes, $T_1 \neq T_2$, e as pressões são iguais, $P_1=P_2=P$, isso quer dizer que as densidades, dum lado e doutro, são diferentes, $\rho_1 \neq \rho_2$ (basta lembrar o modelo dos gases perfeitos!). Portanto, se é verdade que nos choques que veem dum lado há mais momento linear transportado, os choques que vêem do outro lado são mais frequentes porque há mais moléculas. No fim, tudo se compensa. A temperatura e a densidade harmonizam-se para dar exactamente a mesma pressão — como tinha de ser.

Em conclusão: a diferença de temperatura não faz mover paredes e a energia transferida sob forma de calor não se confunde com trabalho.

Julgo que este esclarecimento deveria ser publicado na TÉCNICA.

Com os melhores cumprimentos,

J. Dias de Deus

(Professor do IST)

C.Cópia: Profs: Rodrigo Abreu, A.Brotas, A. Mourão, G. Martinho, J. Delgado Domingos, A. Quintela, E.G.Santos.

Lisboa, 17 de Julho de 1991

Exmo. Senhor
Professor Manuel José de Abreu Faro
Director Científico da Revista "TÉCNICA"
IST

Enviou-me V. Exa. fotocópia duma carta que recebeu do Professor J. Dias de Deus solicitando eventual resposta para em conjunto com essa carta ser publicada na "TÉCNICA".

Agradecia que na "TÉCNICA" se publicasse integralmente o que abaixo se transcreve:

Resposta às observações feitas pelo Professor J. Dias de Deus

Foi-me enviada a seguinte objecção que se pode reduzir ao seguinte pressuposto e afirmações:

1. Se a pressão $p_1 = p_2$ então a parede não se move.
2. O pressuposto $T_1 \neq T_2$ não implica $p_1 \neq p_2$ dado que n_2 pode ser diferente de n_1 (n densidade de moléculas) e deste modo compensar a diferença de momento linear em cada colisão.
3. Logo, dado 2, a parede não se move, "como tinha de ser".

Ora a afirmação categórica de que a parede não se move, que se pretende final - "como tinha de ser", deve-se ao pressuposto 1 à partida admitido, considerado como óbvio, mas que não passa tão somente da afirmação de igualdade de pressões (a conclusão foi confundida com a premissa).

Feynman (ref. 7 do referido artigo) na análise que fez desta questão admite que $p_1 = p_2$ e $T_1 \neq T_2$ de acordo com 2:

"So we can arrange that the pressures are equal; that just means that the internal energies per unit volume are equal, or that the numbers n times the average kinetic energies on each side are equal... So far, all we know is that the numbers

$$n_1 < m_1 V_1^2 /2 = n_2 < m_2 V_2^2 /2 >$$

from (39.8), because the pressures are equal".

Como Feynman salienta, a pressão traduz um valor médio e valores médios iguais não bloqueiam a parede.

"That is, that the intermediate piston does not receive a steady pressure; it wiggles, just like the eardrum that we were first talking about, because the bangings are not absolutely uniform. There is not a perpetual, steady pressure, but a tattoo - the pressure varies, and so the thing jiggles.

So, as a result of the collisions, the piston finds itself jiggling, jiggling, jiggling, and this shakes the other gas - it gives energy to the other atoms, and they build up faster motions, until they balance the jiggling that the piston is giving to them. The system comes to some equilibrium where the piston is moving at such a mean square speed that it picks up energy from the atoms at about the same rate as it puts energy back into them".

Limitei-me a usar o modelo da parede móvel nas condições e de acordo com a análise de Feynman (a de que a parede se move até as temperaturas serem iguais) para retirar dessa análise a consequência de que as grandezas $dw = -pdV$ e $dQ = TdS$ não têm o significado físico que por vezes se lhes atribui, nomeadamente no caso presente $dQ = TdS \neq 0$! (ver Adenda).

Conclusão:

Nos termos referidos, a parede, depois de desbloqueada, estará sempre em movimento, deslocando-se nas condições de temperaturas diferentes para uma posição média diferente da inicial mas onde exibirá sempre flutuações, uma vez que está desbloqueada.

<u>Adenda</u>

Embora tenha respondido cabalmente às observações do Prof. Dias de Deus, vou seguidamente, para um completo esclarecimento deste assunto, apresentar a formulação de um problema e mostrar que se obteria uma solução incorrecta se se aplicasse a condição $dQ = 0$ à parede móvel.

Um recipiente de volume V está dividido internamente em 3 compartimentos de igual volume, de início isolados térmica e mecanicamente.

A	B	C

A: 2 moles de Hélio, temperatura $70^{o}C$

B: 3 moles de Argon, temperatura $70^{o}C$

C: 2 moles de Hélio, temperatura $220^{o}C$

a) Quais as energias do Hélio e do Argon?

b) Torna-se a parede A/B móvel. Qual a relação final entre os volumes V_A e V_B?

A solução da alínea b, a que nos interessa, é a seguinte:

De

$$dU = dW + dQ = - pdV + dQ$$

vem

$$dU = - pdV. \ (1)(dQ = 0)$$

Dado que

$$p = \frac{2}{3}\,\frac{U}{V} \quad \text{(gás monoatómico)}$$

de (1) vem

$$UV^{2/3} = \text{const.} \qquad (2)$$

$$pV^{5/3} = \text{const.} \qquad (3)$$

Logo

$$P_{Af}\,V_{Af}^{\,5/3} = P_A\,V_A^{\,5/3} \qquad (4)$$

$$P_{Bf}\,V_{Bf}^{\,5/3} = P_B\,V_B^{\,5/3} \qquad (5)$$

Impondo

$$P_{Af} = P_{Bf}$$

vem

$$\frac{V_{Af}}{V_{Bf}} = \left(\frac{P_A\,V_A^{\gamma}}{P_B\,V_B^{\gamma}}\right)^{1/\gamma} \qquad (6)$$

em que $\gamma = \frac{5}{3}$.

(6) conduz ao seguinte absurdo:

Dado que

$$V = V_A + V_B = V_{Af} + V_{Bf},$$

determina-se V_{Af} e V_{Bf}.

Ora dado que

$$UV^{2/3} = \text{const.},$$

conclui-se que os valores U_{Af} e U_{Bf} não satisfazem à equação de conservação de energia

$$U = U_A + U_B \neq U_{Af} + U_{Bf},$$

como se poderá facilmente verificar.

Com os melhores cumprimentos,

Rodrigo de Abreu