

3. A primeira lei da termodinâmica

Bernhard Lesche

3.1 Trabalho

Trabalho é energia transferida para um sistema de forma controlada por parâmetros macroscópicos da mecânica, eletrodinâmica ou da gravitação. A transferência acontece durante um *processo*. Neste curso vamos adotar a convenção de que o trabalho W é contado como positivo quando se trata de uma transferência de energia para o sistema. Somente ocasionalmente usaremos uma orientação de fluxo diferente. Neste caso, acompanharemos a definição de trabalho sempre com desenhos de fluxogramas que determinam o sentido do fluxo de energia.

Trabalhos mecânicos são relacionados com deslocamentos de objetos macroscópicos e têm a forma

$$W = \int_{t_{in}}^{t_{fin}} F(t) \dot{q}(t) dt \quad (3.1.1)$$

onde q é uma coordenada que descreve a posição ou em geral a configuração do objeto deslocado, $F(t)$ é uma força generalizada e a integral é tomada desde o início do processo até o final. Na equação (3.1.1) não interessa se a força generalizada pode ou não ser escrita, no sentido de uma descrição dinâmica, como função de q , \dot{q} e t . Na termodinâmica partimos da hipótese de que a forma explícita de W é conhecida para cada processo concreto. Este conhecimento pode ser baseado numa teoria ou pode ter sua origem simplesmente em medidas feitas durante o processo.

Veremos alguns exemplos:

1) O sistema é um fluido viscoso dentro de um recipiente. Introduzimos um eixo com paletas no fluido e durante o processo de trabalho rodamos o eixo. A coordenada q neste caso pode ser um ângulo que descreve o quanto as paletas rodaram no fluido. A força generalizada seria um torque. O importante é que podemos (em princípio) medir o torque e o ângulo em cada instante do processo e com isso podemos determinar W experimentalmente.

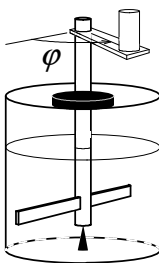


Fig. 3.1 Trabalho mecânico feito girando uma manivela para mexer um líquido. A coordenada de trabalho é um ângulo de rotação $q = \varphi$

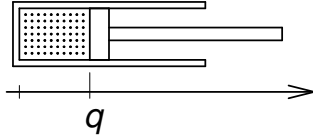


Fig. 3.2 Trabalho de compressão.

2) O sistema é um fluido dentro de um recipiente com pistão móvel. Neste caso q pode ser simplesmente a posição do pistão e F seria a força comum que o pistão exerce sobre o fluido.

A origem das forças generalizadas em (3.1.1) pode ser de forças de curto alcance como forças de pressão, forças de cisalhamento e forças de tensão superficial, ou forças de longo alcance como a força Coulombiana, forças magnéticas, ou forças gravitacionais.

Trabalhos eletromagnéticos não envolvem deslocamentos mecânicos de objetos macroscópicos. Há essencialmente três tipos de trabalho eletromagnético:

1) Trabalho de Joule: um sistema contido num volume V_0 recebe o trabalho de Joule:

$$W_J = \int_{V_0} \int_{t_{in}}^{t_{fin}} \vec{E}(t, \vec{r}) \cdot \vec{j}(t, \vec{r}) dt dV \quad (3.1.2)$$

onde $\vec{E}(t, \vec{r})$ é o campo elétrico e $\vec{j}(t, \vec{r})$ é a densidade de corrente elétrica no material. Se o sistema for um resistor ao qual aplicamos uma força eletromotriz $E(t)$, a equação (3.2)

resulta em $W_J = \int_{t_{in}}^{t_{fin}} E(t) I(t) dt$ onde $I(t)$ é a corrente elétrica. No caso do resistor o trabalho de Joule é sempre positivo, ou seja, o resistor ganha energia. Mas existem também sistemas para os quais W_J é negativo. Isto é o caso das *células eletroquímicas*.

2) Trabalho magnético: um sistema contido num volume V_0 recebe o trabalho magnético

$$W_M = \int_{V_0} \int_{t_{in}}^{t_{fin}} \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{B}(t, \vec{r}) - \vec{M}(t, \vec{r}) \right) \cdot \frac{\partial \vec{B}(t, \vec{r})}{\partial t} dt dV \quad (3.1.3)$$

Nesta equação $\vec{B}(t, \vec{r})$ é a densidade de fluxo magnético e $\vec{M}(t, \vec{r})$, a magnetização do material.

3) Trabalho elétrico: um sistema contido num volume V_0 recebe o trabalho elétrico:

$$W_E = \int_{V_0} \int_{t_{in}}^{t_{fin}} \vec{E}(t, \vec{r}) \cdot \frac{\partial (\epsilon_0 \vec{E}(t, \vec{r}) + \vec{P}(t, \vec{r}))}{\partial t} dt dV \quad (3.1.4)$$

onde \vec{P} é a polarização do material.

A soma dos três tipos de trabalho eletromagnético, isto é, a soma das equações (3.2) (3.3) e (2.4), pode ser escrita como uma integral de superfície

$$W_J + W_M + W_E = - \oint \int_{t_{in}}^{t_{fin}} \left[\vec{E}(t, \vec{r}) \times \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{B}(t, \vec{r}) - \vec{M}(t, \vec{r}) \right) \right] \cdot d\vec{S} dt \quad (3.1.5)$$

sobre a superfície do volume V_0 . O importante é que os campos que aparecem nestas equações são campos macroscopicamente bem definidos. **Não são considerados** campos aleatórios que provêm, por exemplo, da radiação térmica de um corpo. Se aquecermos um corpo na luz solar, o trabalho eletromagnético é nulo. Mas se aquecermos um corpo num forno de microondas, o trabalho eletromagnético é positivo.

Durante o processo de trabalho o sistema termodinâmico geralmente não ocupará estados de equilíbrio termodinâmico. Mas para a termodinâmica do equilíbrio estaremos interessados em processos que começam e terminam num estado de equilíbrio. Os estados do início e fim podem ser representados por pontos no espaço de estados de equilíbrio. Os estados intermediários em geral não podem ser representados no espaço de estados de equilíbrio, já que o sistema sai deste espaço entrando em outras dimensões que são necessárias para descrever os estados fora de equilíbrio. Mas, mesmo assim, para representar os processos graficamente, vamos juntar os pontos inicial e final por uma linha pontilhada e uma seta indicando o sentido do processo. Esta representação é mais facilmente visível que uma representação por apenas dois pontos. Podemos imaginar que a linha pontilhada seja algum tipo de projeção da trajetória do sistema no espaço dos estados fora do equilíbrio para o subespaço dos estados de equilíbrio.



Fig. 3.1 Representação gráfica de um processo que leva o sistema do estado de equilíbrio E_1 , até o estado de equilíbrio E_2 sem passar por estados de equilíbrio

Futuramente usaremos frequentemente processos que são executados de forma tão lenta que o sistema ocupa praticamente sempre estados de equilíbrio durante o processo. Estes processos são chamados *processos quase-estáticos*. Podemos representar estes processos por uma curva no espaço dos estados de equilíbrio.



Fig. 3.2 Representação gráfica de um processo quasistático.

Dois processos que começam no mesmo estado inicial e terminam no mesmo estado final (de equilíbrio termodinâmico) geralmente resultam em quantidades de trabalho diferentes. Por exemplo: se comprimirmos devagar um gás contido num cilindro metálico que está mergulhado dentro de água fervendo reduzindo o volume do gás à metade teremos certo trabalho W_1 . Num outro processo que parte da mesma condição inicial, primeiramente retiramos o cilindro da água fervendo e introduzimos o mesmo em uma mistura de água com gelo. Depois comprimimos o gás lentamente até reduzir novamente seu volume à metade do valor inicial. Finalmente colocamos o cilindro de volta na água fervendo para chegar ao mesmo estado final do primeiro processo. Neste segundo processo o trabalho é menor que no primeiro: $W_2 < W_1$.

Temos duas interpretações possíveis desta experiência: podemos simplesmente constatar que a energia não é conservada ou podemos admitir que houve transferências de energia durante os processos, as quais não foram registradas pela contabilidade dos trabalhos. A segunda interpretação introduz uma outra forma de energia transferida durante um processo. Esta forma de energia é o *calor*. No entanto, a introdução do calor para consertar a lei de conservação de energia seria uma mera formalidade sem conteúdo físico, se não existissem fatos experimentais que permitem medir o calor. O fato experimental que dá conteúdo físico ao conceito de calor é a primeira lei da termodinâmica. Podemos notar experimentalmente que a aparente não-conservação de energia depende da rapidez dos processos e das propriedades das paredes que isolam o sistema.

Um sistema termodinâmico é de alguma forma separado do resto do mundo por uma superfície. Esta superfície pode ser materializada em forma de uma parede. Temos vários tipos de paredes que se diferenciam pelas suas permeabilidades: podemos ter 1) paredes fixas que não permitem deformações do sistema, 2) paredes móveis que permitem mudanças do volume do sistema, 3) paredes impermeáveis para matéria e 4) paredes que deixam passar certas substâncias. **Por enquanto vamos excluir paredes que permitem a passagem de substâncias.** As paredes restantes podem ter estruturas e composições variadas: paredes metálicas, paredes de isopor, paredes duplas com vácuo no entre - espaço, etc. .

Podemos constatar os seguintes fatos experimentais:

- 1) Se compararmos processos feitos com um sistema dentro de paredes de um dado tipo (sempre excluindo paredes permeáveis a matéria), vemos que a não conservação da energia $W_2 - W_1$ é tanto menor quanto mais rápidos forem os processos 1 e 2 envolvidos.
- 2) Podemos encontrar paredes que mantêm a não conservação da energia $W_2 - W_1$ pequena se compararmos processos que levam um tempo menor que um dado tempo t_{max} .

Podemos aprimorar estas condições de tal forma que a diferença $W_2 - W_1$ fique menor que o erro experimental. Idealizando esta situação podemos dizer:

Primeira lei da termodinâmica: Existe uma seleção de processos determinada pela rapidez dos processos e pelo tipo das paredes, tal que o trabalho dos processos depende apenas do ponto inicial e final do processo.

Definição: Os processos cuja existência é afirmada na primeira lei são chamados *processos adiabáticos*. Paredes ideais dentro das quais qualquer processo seria adiabático são chamadas *paredes adiabáticas*. Paredes não adiabáticas são chamadas *paredes diatérmicas*.

Com a *primeira lei* podemos agora definir uma função de estado que podemos interpretar como conteúdo total de energia do sistema. Porém, para isso temos que supor que para qualquer par de estados de equilíbrio termodinâmico E_1 , E_2 existam processos adiabáticos que liguem estes estados na forma $E_1 = \text{estado inicial}$, $E_2 = \text{estado final}$ ou vice-versa. A *energia total* $U_{total}(E)$ do sistema é então definida da seguinte forma:

1) Escolhe-se um estado de referência R e atribui-se um valor arbitrário à energia total neste ponto; $U_{total}(R) = \text{fixo por uma escolha arbitrária}$.

2) Para determinar o valor de U_{total} num estado E escolhemos um processo adiabático que ligue E a R . No caso de R ser o estado inicial do processo, definimos:

$$U_{total}(E) = U_{total}(R) + W_{total R \rightarrow E} \quad (3.2.1)$$

e no caso de E ser o estado inicial:

$$U_{total}(E) = U_{total}(R) - W_{total E \rightarrow R} \quad (3.2.2)$$

onde W_{total} designa o trabalho total considerando todos os tipos envolvidos no processo. O fato de que o trabalho dos processos adiabáticos depende apenas dos pontos inicial e final garante que esta definição fixa a energia total U_{total} de maneira única até uma constante arbitrária, que reside na escolha arbitrária do valor de $U_{total}(R)$.

É costume separar a energia total em duas partes: a *energia mecânica* e a *energia interna* do sistema. Imagine que elevamos um recipiente de gás carregando-o do térreo de um prédio para o décimo andar. O trabalho feito neste processo aumenta a energia potencial do gás no campo gravitacional da Terra. Vamos classificar este aumento de energia como aumento da energia mecânica do sistema. Neste caso vamos dizer que a *energia interna* do gás não se alterou. Por outro lado, se comprimimos o gás com a ajuda de um êmbolo que se move numa direção horizontal temos somente um aumento da energia interna sem alteração da energia mecânica. Podemos também ter as duas formas de alteração de energia num processo. Imagine que comprimimos o gás com um êmbolo que se move na vertical. Neste caso a compressão é acompanhada por uma alteração da altura do centro de massa do gás e podemos separar da alteração total de energia uma parcela de energia interna e uma da energia mecânica. Correspondentemente vamos fazer a mesma separação nos trabalhos. A parte que altera meramente a energia mecânica é em geral desconsiderada na termodinâmica e se usa o símbolo W para a parte que altera a energia interna. Desta forma podemos escrever as equações (3.2.1) e (3.2.2) somente para a energia interna U :

$$U(E) = U(R) + W_{R \rightarrow E} \quad (3.2.3)$$

$$U(E) = U(R) - W_{E \rightarrow R} \quad (3.2.4)$$

Para o caso de trabalho eletromagnético faz-se também uma separação análoga como veremos no capítulo 4.

Não é surpreendente que neste tratamento não podemos fixar o valor da energia interna de maneira absoluta. Sabemos da mecânica Newtoniana que o valor da energia é determinado apenas até uma constante arbitrária. Apenas diferenças de energias são observáveis na mecânica de Newton. Esta situação muda na mecânica relativística. Lá, a energia é a quarta componente de um vetor quadridimensional. O vetor *zero* é um vetor único e inconfundível e o valor *zero* de energia relativística pode ser determinado experimentalmente. Mais do que isso: relativisticamente podemos medir a energia interna de um sistema de forma direta sem ter que recorrer à primeira lei da termodinâmica. Infelizmente este fato não ajuda na grande maioria das aplicações da termodinâmica. Veremos um exemplo: Um quilograma de uma substância qualquer, cujo centro de massa está em repouso no referencial usado, tem energia interna (absoluta) $U = mc^2 = 89875517873681764$ J. Se aumentarmos a energia interna desta substância com um trabalho $W = 1$ J (um valor típico para experiências de química), U passa a valer 89875517873681765 J e a massa da substância aumenta para $m = 1,000000000000000001$ kg. Obviamente, ninguém consegue medir com tanta precisão. Isto significa que, na medida direta da energia interna, todas as energias relevantes em experiências de laboratório iriam simplesmente desaparecer no erro experimental. Na Física de laboratório temos que usar a primeira lei da termodinâmica para determinar U . Mas em estrelas ou outros objetos celestes, as trocas de energia podem ser tão grandes que a fórmula relativística deve ser usada. Em todo caso, podemos agora usar a energia interna para definir *calor*.

Definição: O calor Q de um dado processo (qualquer, não necessariamente adiabático) que começa num estado de equilíbrio termodinâmico E_{in} e termina num estado de equilíbrio termodinâmico E_{fim} é dado por

$$Q = U(E_{fim}) - U(E_{in}) - W \quad (3.2.5)$$

onde W é o trabalho realizado no processo.

É importante notar que o calor, por definição, pode ser medido por medidas mecânicas ou elétricas; não há necessidade de termômetros para medir Q !

Cabe ainda um comentário sobre o nome “calor”. Nas ciências enfrentamos frequentemente o problema de ter que batizar alguma grandeza nova. É comum usar palavras da linguagem cotidiana como nomes de grandezas ou de outros objetos. Por exemplo, os matemáticos falam de “grupos” e esta palavra na linguagem matemática denomina certa estrutura dentro de um conjunto. Mas esta estrutura não tem nada em comum com um grupo de pessoas ou com um grupo empresarial ou com outros grupos que encontramos na vida cotidiana. Este hábito dos cientistas de empregar nomes da linguagem cotidiana para termos técnicos é péssimo porque pode provocar confusão. Pior ainda é quando os cientistas depois de usurparem uma palavra, quiserem proibir as pessoas de usá-la da forma como elas a sempre

usaram. Na linguagem cotidiana o termo “calor” é usado com um significado que é mais perto dos conceitos de energia interna e de temperatura. Não devemos corrigir pessoas que usam calor neste sentido na linguagem não científica. Esta linguagem é perfeitamente legítima. Os cientistas deveriam usar outra palavra! Mas mudar o nome da grandeza definida pela equação (3.2.5) seria impraticável. O uso deste termo técnico é difundido demais para trocar o nome. A partir deste momento, vamos utilizar a palavra “calor” dentro deste texto sempre no sentido da definição (3.2.5).