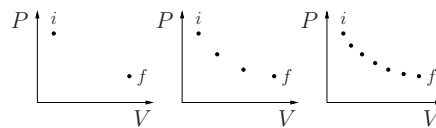


O **universo termodinâmico** (ou simplesmente universo) consiste em um **sistema termodinâmico** (portanto macroscópico) e o ambiente com o qual ele interage (**vizinhança**). A descrição do sistema requer a especificação das **paredes**, as quais selecionam as interações com a vizinhança e servem tanto para estabelecer as **condições de contorno** (envoltório) quanto para manter os **vínculos** obedecidos pelo sistema. Os parâmetros extensivos (isto é, que escalam com o tamanho do sistema e são, portanto, proporcionais à quantidade do material) podem ser alterados por manipulações dessas paredes ou mantidos fixos por elas. Uma parede que restringe um parâmetro extensivo<sup>15</sup> a ter um valor particular e bem definido é dita **restritiva** a esse parâmetro. Alguns tipos de parede<sup>16</sup>:

- **(semi)permeável/impermeável**: restringe os números molares, permitindo/impedindo a passagem de moléculas de uma determinada espécie química (e, por consequência, a energia que elas carregam);
- **móvel/fixa**: permite/impede alterar o volume do sistema (e, com isso, transferir energia via o trabalho mecânico  $W$ );
- **diatérmica/adiabática**<sup>17</sup>: permite/impede a passagem de energia térmica (calor,  $Q$ ).

São essas paredes que fazem com que a energia seja macroscopicamente **controlável**. Se não houver troca de partículas com a vizinhança, o sistema é dito **fechado** (trocas de energia nas formas de calor ou trabalho podem ocorrer). Um sistema encerrado por paredes restritivas com relação à energia, volume e todos os números molares, não interage com o que está além dessas paredes e é dito **isolado**<sup>18</sup>. Um sistema **aberto** é aquele que pode trocar tanto energia quanto matéria. O universo termodinâmico é, por definição, um sistema isolado.

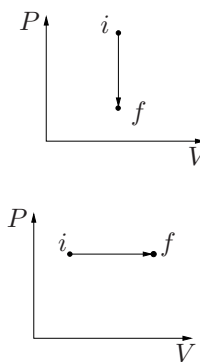
Se um sistema tem seu estado termodinâmico (equilíbrio) alterado, dizemos que ele passou por um **processo termodinâmico**. Usualmente, em um tal processo, tanto o estado inicial quanto o final são estados de equilíbrio, enquanto que os estados intermediários podem não ser, pois perturbamos o sistema para que ele saia do estado inicial. Podemos representar os estados de equilíbrio (e somente estes) de um gás ou fluido em um **diagrama de Clapeyron** ou  $PV$ , que mostra a pressão em função do volume do sistema.



A descrição desses estados é o objeto da termodinâmica (clássica e de equilíbrio), cujo **problema central** é: *conhecido o estado inicial de equilíbrio de um conjunto de sistemas postos a interagir, determinar o estado de equilíbrio termodinâmico final*. No limite de perturbações infinitesimais (ou seja, um processo infinitamente lento), teremos uma sequência densa de estados de equilíbrio que pode ser aproximada por uma curva contínua, o que define um processo **quase-estático**.

Dentre os processos quase-estáticos mais conhecidos (existem outros, e.g., isentálpico, isoenergético, etc):

- **isocórico/isovolumétrico**: o volume do gás permanece inalterado enquanto o sistema lentamente recebe ( $P$  aumenta) ou perde ( $P$  diminui) calor através das paredes fixas.
- **isobárico**: em um cilindro cujo pistão é móvel, a pressão interna do gás é igual à pressão externa, que é considerada fixa. Permitindo a lenta troca de calor através das paredes, o volume varia e a pressão se mantém constante.
- **adiabático**: o sistema é termicamente isolado e não há troca de calor<sup>19</sup>. A pressão varia (alterando-se, por exemplo, o peso do pistão) e, conseqüentemente, também o volume (ou vice-versa). Este processo, quando for reversível<sup>20</sup>, também é chamado de isoentrópico.
- **isotérmico**: se o sistema estiver em contato com um banho (reservatório) térmico, sua temperatura permanece constante.



Processos podem ser reversíveis ou não. Um processo é reversível se tanto o sistema quanto sua vizinhança podem retornar ao seu estado inicial, sem qualquer outro efeito no universo. Tais processos não existem no mundo real, mas são idealizações úteis que colocam limitações teóricas e permitem o seu cálculo. Além disso, se o processo for quase-estático e não contiver efeitos dissipativos, ele será bem próximo de um processo reversível. Mas embora todo processo reversível seja

<sup>15</sup>As paredes são restritivas a parâmetros extensivos como, por exemplo, energia (e não temperatura), volume (e não pressão), etc.

<sup>16</sup>Essas paredes são idealizações obtidas como casos limite de paredes reais (por exemplo, podemos usar isolantes cada vez melhores, diminuindo o fluxo de calor e nos aproximando, assintoticamente, da parede adiabática).

<sup>17</sup>Normalmente se considera que a parede adiabática também é impermeável.

<sup>18</sup>Esta nomenclatura não é uniforme na literatura, e *fechado* pode ser usado, às vezes, como sinônimo de *isolado*.

<sup>19</sup>Processos que ocorrem muito rápido, como uma compressão súbita, por não terem tempo de trocar calor, às vezes são considerados como adiabáticos (embora trocas de calor possam ocorrer posteriormente), e normalmente são irreversíveis (e, portanto, não isoentrópicos). Um exemplo é o aquecimento de uma nave ou um meteoróide entrando na atmosfera com velocidade supersônica, que erroneamente é associado ao atrito, fenômeno explicado independentemente por Rankine (1870) e Hugoniot (1887). Ver Romig, *Meteoritics* 3 (1966) 11 e CREF.

<sup>20</sup>Como veremos, um contra-exemplo é a expansão livre, que é adiabática e irreversível, mas não isoentrópica (a entropia do sistema aumenta).

quase-estático (e, às vezes, estes termos são usados como sinônimos), o contrário não é verdade. Ou seja, ser quase-estático é uma condição necessária mas não suficiente para garantir a reversibilidade de um processo. Um exemplo de processo quase-estático não reversível é a compressão lenta de um gás em um cilindro onde existe atrito com as paredes. Embora o processo seja feito através de uma sequência de passos infinitesimais, a dissipação devida ao atrito faz com que seja irreversível. Já a troca direta de calor (mesmo lenta) entre os corpos inicialmente com uma diferença finita de temperatura não é reversível nem quase-estática: não podemos dizer que é uma sequência de estados de equilíbrio pois isso exige a igualdade das temperaturas.

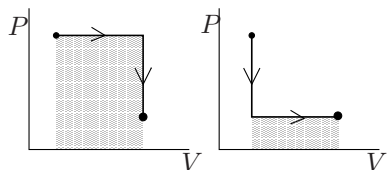
Num processo isobárico, a força exercida pelo gás sobre o tampo de área  $A$  é  $F = PA$ . Ao elevá-lo da altura  $h_i$  para  $h_f$ , o trabalho realizado pelo gás é

$$W = Fd = PA(h_f - h_i) = P(V_f - V_i) = P\Delta V.$$

Uma curva qualquer no diagrama  $PV$  pode ser aproximada por uma sequência (infinita) de subprocessos isobáricos e isocóricos (nos quais o gás não realiza trabalho, pois o tampo não se desloca). O trabalho de cada subprocesso, no limite<sup>21</sup> em que  $\Delta V \rightarrow 0$ , é<sup>22,23</sup>

$$\delta W = PdV \quad (11)$$

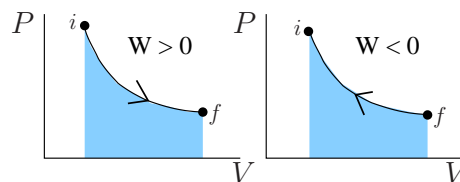
onde a notação  $\delta W$  (ou  $dW$ ) nos lembra que esta é uma diferencial inexacta<sup>24</sup>, e não pode ser integrada sem o conhecimento do caminho efetuado (processo), não sendo, portanto, somente uma função do estado inicial e final (isto é, não podemos escrever, e.g.,  $W_i$ ). Graficamente, isso corresponde às infinitas possibilidades de caminhos entre o estado inicial e o final:



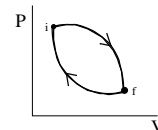
O trabalho total, feito **pelo** sistema é

$$W = \sum_k P_k \Delta V_k \longrightarrow \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

onde  $P_k$  é a pressão no  $k$ -ésimo subprocesso. O trabalho então é a área sob a curva num diagrama de Clapeyron.



Se o ponto final de um processo coincidir com o seu ponto inicial, o processo é dito **cíclico**, e sua representação em um diagrama de Clapeyron é uma curva fechada, cuja área representa o trabalho produzido no ciclo. Se o ciclo é percorrido no sentido horário (anti-horário), o trabalho é positivo (negativo):



$$W = \oint PdV$$

**Sinal**<sup>25</sup>: o trabalho é positivo quando feito pelo sistema, e negativo quando feito sobre o sistema (ou seja, é positivo quando a energia interna<sup>26</sup> do sistema diminui). O calor é positivo quando recebido pelo sistema e negativo quando cedido.

**Exemplo 12:** Para um gás ideal ( $PV = NRT$ ), calcule o trabalho quando o sistema é levado de  $V_i$  a  $V_f$  com a) uma pressão constante e b) uma temperatura constante.

a) Quando o processo é isobárico:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = P(V_f - V_i).$$

b) Se o processo for isotérmico, o trabalho é

$$W = NRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = NRT \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Numa expansão:  $V_f > V_i \rightarrow V_f/V_i > 1 \rightarrow W > 0$  ao passo que numa contração:  $V_f < V_i \rightarrow V_f/V_i < 1 \rightarrow W < 0$ .

<sup>21</sup>Para tomar este limite, supõe-se uma descrição contínua para o sistema, o que pode não ser válido. Por exemplo, processos ocorrendo na alta atmosfera, onde o livre caminho médio pode ser muito grande.

<sup>22</sup>A Eq. (11) é válida qualquer que seja a forma do recipiente.

<sup>23</sup>Mas nem todo trabalho corresponde a uma variação no volume do sistema. Se agitarmos um fluido com uma pá ou colher (como no experimento de Joule a ser discutido em seguida), não há variação de volume mas existe uma força, ou torque, externo transferindo energia para o sistema.

<sup>24</sup>Considere uma função de duas variáveis,  $F(x, y)$ . A diferencial **exata**  $dF$  é

$$dF = \underbrace{\frac{\partial F}{\partial x}}_{A(x,y)} dx + \underbrace{\frac{\partial F}{\partial y}}_{B(x,y)} dy \rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \rightarrow \frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\partial A}{\partial y},$$

onde os coeficientes  $A(x, y)$  e  $B(x, y)$  satisfazem o teste de consistência de Euler. Já o inverso não é necessariamente verdade, ou seja, dada uma quantidade infinitesimal  $C(x, y)dx + D(x, y)dy$ , nem sempre existe uma função  $G(x, y)$  tal que  $dG = C(x, y)dx + D(x, y)dy$ . Nesse caso, esta diferencial é dita inexacta e escrevemos  $\delta G$ . Podemos integrar uma diferencial inexacta, mas precisamos especificar o caminho, pois em cada termo teremos que explicitar a relação entre  $x$  e  $y$ . O resultado dependerá do caminho escolhido. Por outro lado, a integral de uma diferencial exata depende somente do ponto inicial e final. Assim, a integral sobre um caminho fechado (ciclo) de uma diferencial exata é zero enquanto que para uma diferencial inexacta pode não ser (por exemplo, como veremos, calor e trabalho).

<sup>25</sup>A convenção de sinal para  $W$  não é uniforme na literatura.

<sup>26</sup>A termodinâmica considera a energia interna do sistema, excluindo-se qualquer possível energia cinética ou potencial associadas a todo o sistema.