

*The laws of thermodynamics, as empirically determined, express the approximate and probable behavior of systems of a great number of particles, or, more precisely, they express the laws of mechanics for such systems as they appear to beings who have not the fineness of perception to enable them to appreciate quantities of the order of magnitude of those which relate to single particles, and who cannot repeat their experiments often enough to obtain any but the most probable results.*

J. Willard Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (1902), Preface

Sistemas macroscópicos têm energias bem definidas, sujeitas à princípios de conservação. Porém, somente diferenças de energia, e não valores absolutos, têm significado físico em termodinâmica. Assim, um estado particular do sistema é escolhido para marcar o zero da escala. A energia do sistema em qualquer outro estado, relativa a este estado de referência, é sua **energia interna** ( $U$ ).

**Exemplo 17:** Podemos fazer uma analogia com um lago, onde a variação total na quantidade de água é obtida através do nível da superfície, enquanto o volume total de água depende da forma detalhada do lago, sendo, portanto, difícil de acessar. Além disso, a contribuição individual dos afluentes e efluentes, da chuva, da evaporação e condensação não é inicialmente conhecida.

Para medir quantitativamente a troca de água precisamos primeiro calibrar uma régua para então associar uma variação no nível com o volume transferido de água. Para isso isolamos uma das fontes (fazendo diques para interromper o fluxo ou cobrindo o lago para evitar os processos de evaporação e condensação) e correlacionamos o nível com quanta água entrou ou saiu. Uma vez calibrado, podemos usar o nível para saber não só a variação na quantidade total de água em qualquer situação mas também, especificamente, a variação devida à chuva e evaporação (o equivalente do calor). A água envolvida nesses processos passa a ser mensurável. Este procedimento de calibração corresponde, em termodinâmica, aos experimentos de Joule.

Em um sistema envolto por paredes adiabáticas e impermeáveis podemos transferir energia através de um processo mecânico controlado e mensurável, movendo uma parede (processo adiabático reversível que altera, quase-estaticamente, o volume) ou, mantendo o volume fixo, por meio uma resistência elétrica, ou um conjunto de pás acoplado a um peso, etc, onde

<sup>34</sup>Os experimentos de Joule tinham uma grande precisão para a época. Alguns historiadores especulam que sua habilidade experimental pode ter sido influenciada de seu trabalho na preparação de cerveja.

<sup>35</sup>Um vídeo demonstrando o experimento.

<sup>36</sup>Tal procedimento é utilizado quando o sistema recebe, e não quando cede calor (pois podemos converter todo o trabalho feito no sistema em calor, mas não o contrário). Se as paredes não forem adiabáticas, existem outros modos de transferir energia, envolvendo tanto trabalho mecânico quanto calor, dependendo, portanto, do processo específico.

<sup>37</sup>Carmo et al, *Distorções Conceituais em Imagens de Livros Textos: o Caso do Experimento de Joule*. Atas do VII Encontro de Pesquisadores em Ensino de Física, Florianópolis, 2000.

<sup>38</sup>Também podemos pensar que qualquer variação na energia interna de um sistema provém de um trabalho externo que pode ser decomposto em trabalho macroscópico (ou somente “trabalho”) e um trabalho microscópico, feito sobre as partículas de um sistema por outras partículas que estejam fora dele, ao qual chamamos “calor”.

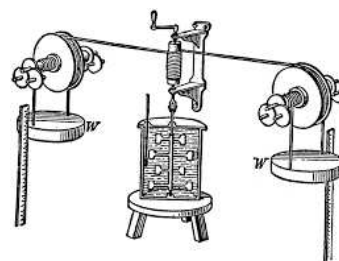
<sup>39</sup>A equivalência entre calor e trabalho também foi proposta por **Julius von Mayer**, causando um acirrado debate sobre a prioridade da descoberta.

<sup>40</sup>A definição de **caloria** (cal) está ligada ao calor específico, o qual depende da temperatura:  $1 \text{ cal} = 4.1858 \text{ J}$ . Em nutrição se usa  $1 \text{ Cal} = 1 \text{ kcal}$ .

<sup>41</sup>O sinal negativo é devido à convenção de sinal.

energia é dissipada (processo irreversível) e absorvida pelo sistema na forma de calor. Combinando esses dois processos controlados, o denominado **procedimento de Joule**<sup>34, 35</sup>, pode-se conectar, adiabaticamente, dois estados quaisquer no diagrama  $PV$  (pelo menos em um sentido<sup>36</sup>) e medir a diferença de energia entre eles.

Especificamente, Joule (1845) utilizou um calorímetro de pás, feito de cobre e preenchido com água. Um conjunto fixo de pás era usado para diminuir a velocidade de rotação do líquido<sup>37</sup>, aumentando a dissipação de energia e fazendo com que as massas suspensas rapidamente atingissem a velocidade terminal de queda. Usando então esse procedimento completamente mecânico, Joule mediu a energia necessária para aumentar a temperatura da água de  $1^\circ\text{C}$  e, com isso, demonstrar a equivalência entre calor e trabalho<sup>38,39</sup>. Assim, as duas quantidades têm unidade de energia<sup>40</sup>, o Joule ( $\text{J}=\text{N}\cdot\text{m}$ ).



Assim, partindo de diferentes estados iniciais, e por caminhos diferentes, podemos chegar no mesmo estado final, cuja energia será conhecida. Nos dois caminhos,  $Q$  e  $W$  têm valores distintos, mas são equivalentes formas de energia transferida.

No procedimento de Joule, como as paredes são adiabáticas, a variação na energia interna do sistema é igual ao trabalho mecânico<sup>41</sup>:

$$dU = -\delta W$$

e, neste caso, é independente do processo (é igual a uma diferencial exata) e implica na existência de uma função energia

interna (ver a analogia com o nível da água do Ex. 17). Como podemos unir quaisquer dois estados por um processo adiabático e outro isovolumétrico, a energia interna de qualquer estado está bem definida e pode ser obtida a partir da medida do trabalho. Se as paredes não forem adiabáticas, a energia interna do sistema pode ser alterada também pela troca de calor pelas paredes, e a equação acima fica

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (16)$$

que expressa a **conservação da energia**. Esta equação também é conhecida como a **primeira lei da Termodinâmica**. Podemos também escrever, para as variações totais:

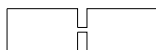
$$\Delta U = Q - W. \quad (17)$$

Se o processo for cíclico,  $\Delta U = 0$  e

$$Q = W,$$

ou seja, o trabalho feito pelo sistema durante um ciclo é igual ao calor absorvido pelo sistema (a diferença entre o calor que entra e o que sai). Portanto, dado um processo termodinâmico, a *variação* na energia interna do sistema será igual à diferença entre o calor e o trabalho trocados nesse processo. Por outro lado, não podemos interpretar a equação acima como se a quantidade de energia de um sistema fosse a soma de calor e trabalho, pois estas quantidades não são funções do estado do sistema, ou seja, não podemos falar em calor (ou trabalho) de um corpo, e sim do processo. É interessante notar que, enquanto do lado esquerdo da Eq. (17),  $\Delta U$  depende somente dos estados extremos do processo (inicial e final), do lado direito, as quantidades dependem, individualmente, do processo.

**Exemplo 18:** Numa **expansão livre**, ou expansão de Joule, um gás passa de uma câmara a outra, através de um orifício (ou um meio poroso) ou pela remoção da parede intermediária.



O gás se expande livremente através do pequeno orifício, sem que calor seja transferido ou trabalho seja realizado. Assim, o processo ocorre à energia constante. Para um gás ideal, não há mudança na temperatura<sup>42</sup>.

**Exemplo 19:** Queremos converter 1 kg de água a 100 °C em vapor também a 100 °C, aquecendo-a a 1 atm. O volume passa de 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup> como líquido para 1.671 m<sup>3</sup> como vapor. a) Quanto trabalho é feito pelo sistema no processo? b) Quanto calor deve ser acrescentado ao sistema durante o processo? c) Qual a variação na energia interna do sistema?

Como a pressão é constante

$$W = p(V_f - V_i) = 169 \text{ kJ}$$

<sup>42</sup>Para um gás não ideal, cujas moléculas podem interagir, a temperatura pode aumentar ou diminuir. Como a força entre as moléculas depende da distância entre elas, a energia potencial associada depende da configuração (ou seja, da distribuição de distâncias entre pares de moléculas) e, portanto, do volume disponível para o gás.

<sup>43</sup>Neste caso, nem  $P$  nem  $V$  são mantidos constantes, logo não podemos usar as expressões  $Q = mC_V \Delta T$  e  $Q = mC_P \Delta T$ .

O trabalho é positivo, já que é feito pelo sistema ao se expandir.

Como  $\Delta T = 0$ :

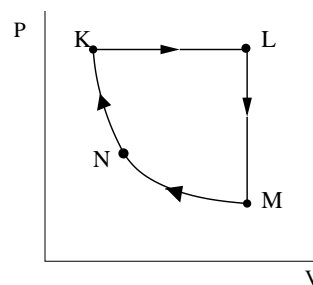
$$Q = L_v m = 2260 \text{ kJ/kg} \cdot 1 \text{ kg} = 2260 \text{ kJ}$$

É positivo, já que o calor é acrescentado ao sistema.

Finalmente:

$$\Delta U = Q - W = 2091 \text{ kJ}$$

**Exemplo 20:** O diagrama  $PV$  na figura abaixo representa um ciclo percorrido por um gás ideal no qual  $MN$  é uma isoterma e  $NK$  uma curva adiabática.



Caminho	$W$	$Q$	$\Delta T$
KL	+	+	+
LM	0	-	-
MN	-	-	0
NK	-	0	+

KL A área sob o gráfico é positiva:  $W > 0$ . De  $PV = nRT$ , se  $P = \text{cte}$  e  $V$  aumenta,  $T$  também aumenta:  $\Delta T > 0$ . Como  $Q = mC_P \Delta T$ ,  $Q > 0$ . Para mantermos a pressão constante quando aumentamos o volume é preciso injetar calor.

LM Como o volume é constante:  $W = 0$ . Se  $V = \text{cte}$  e a pressão diminui, a temperatura também diminui. Para diminuir a pressão (e  $T$ ) sem realizar trabalho é preciso perder calor:  $Q < 0$  (além disso,  $Q = mC_V \Delta T$ ).

MN A área sob o gráfico é negativa:  $W < 0$ . O processo é isotérmico:  $\Delta T = 0$ . Se o sistema recebeu trabalho, para manter a mesma temperatura ele deve perder energia na forma de calor<sup>43</sup>:  $Q < 0$ .

NK A área sob o gráfico é negativa:  $W < 0$ . O processo é adiabático:  $Q = 0$ . Se o sistema recebe trabalho e não perde nada na forma de calor, sua temperatura deve aumentar:  $\Delta T > 0$ .