

SOBRE A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA. AS DIFERENCIAIS DO CALOR E DO TRABALHO

Joaquim Anacleto*

Departamento de Física, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro Apartado 1013, P-5001-801 Vila Real, Portugal

Alicinda Anacleto

Escola Secundária / 3 Morgado de Mateus R. Dr. Sebastião Ribeiro, P-5004-011 Vila Real, Portugal

Recebido em 7/11/05; aceito em 16/5/06; publicado na web em 31/10/06

ON THE FIRST LAW OF THERMODYNAMICS. HEAT AND WORK DIFFERENTIALS. We treat some subtleties concerning the First Law of Thermodynamics and discuss the inherent difficulties, namely the interpretation of the heat and the work differentials. By proposing a new differential equation for the First Law, which is written using both system and neighborhood variables, we overcome the mentioned difficulties and establish a criterion for the definition of heat and work.

Keywords: First Law; heat; work.

INTRODUÇÃO

A Primeira Lei da Termodinâmica não é uma mera transposição para a Termodinâmica da abrangente e geral lei da conservação da energia em Física e em Química. A sua formulação matemática traduz que a variação da energia interna de um sistema, ΔU , é igual à soma do calor com o trabalho que o sistema troca com a sua vizinhança, ou seja^{1,2},

$$\Delta U = Q + W \quad (1)$$

Na Equação (1) assume-se que Q e W são positivos sempre que correspondem a energia que entra no sistema. Alguns autores (ver, por ex., ref. 3) consideram W positivo quando energia sai do sistema, seguindo o desenvolvimento histórico da Termodinâmica. A ref. 4 inclui uma lista de referências que usam diferentes convenções de sinal para o trabalho.

Do ponto de vista matemático, a simplicidade da Equação (1) é evidente. Talvez por essa razão, o seu significado físico não seja suficientemente explorado, originando dúvidas, ou mesmo confusões, na sua interpretação e aplicação a situações físico-químicas. Desde logo podemos perguntar por que é que as trocas de energia se dividem em dois tipos – calor e/ou trabalho. Por que não em mais que dois tipos? Outra questão que se relaciona com a anterior é: como distinguir calor de trabalho?

Outro aspecto que tem suscitado dificuldades é a interpretação da forma diferencial da Equação (1), que é usualmente escrita como^{1,4,5}

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2)$$

onde dU é uma diferencial exacta e δQ e δW são diferenciais ditas inexactas, por não serem diferenciais de nenhuma função de estado do sistema. Para as distinguir alguns autores, tal como nós, usam grafias diferentes, d para as exactas e δ para as inexactas.

Para certos processos, incluindo *todos* os reversíveis, as diferenciais do segundo membro da Equação (2) são definidas por

$$\delta Q = TdS \text{ e } \delta W = -\sum_{j=1}^m \phi^j d\psi^j, \text{ onde } T, S \text{ são, respectivamente, a}$$

temperatura e a entropia do sistema, ϕ^j e ψ^j são, respectivamente, as variáveis forças e deslocamentos generalizados do sistema, sendo m o número total de variáveis necessárias para caracterizar o sistema. Deste modo, a Equação (2) pode ser então escrita como⁵

$$dU = TdS - \sum_{j=1}^m \phi^j d\psi^j \quad (3)$$

Contudo, poder-se-ia argumentar⁵ que nos processos termodinâmicos irreversíveis para os quais $\delta Q \neq TdS$ e

$$\delta W \neq -\sum_{j=1}^m \phi^j d\psi^j, \text{ tais diferenciais não podem definir-se à custa}$$

de variáveis do sistema, o que implica que a Equação (2) não tenha significado. Assim, para tais processos, a Equação (2) não poderia ser considerada a equação diferencial da Primeira Lei, como é usual nos livros de texto de Termodinâmica, porque as diferenciais δQ e δW não estão matematicamente definidas. Notemos, no entanto, que a Equação (3) se mantém válida, pois as grandezas T , S , ϕ^j e ψ^j são funções de estado⁶. A Equação (3) relaciona propriedades do sistema, sendo geral, e só em alguns casos particulares é que pode ser considerada a equação diferencial da Primeira Lei.

Para resolver a dificuldade, Moreira *et al.*⁵ propõem uma reformulação da Equação (2), considerando que Q e W , apesar de não serem funções de estado, podem *sempre* ser considerados *funções diferenciáveis do tempo*, $Q(t)$ e $W(t)$. Dessa forma, a Equação (2) daria então lugar à Equação

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt} \quad (4)$$

que seria sempre verdadeira, permitindo dar significado às diferenciais do calor e do trabalho.

O objectivo deste artigo é clarificar os aspectos referidos e propor uma formulação físico-matemática da Primeira Lei geral e consistente, resolvendo as dificuldades existentes e dando pleno significado à Equação (2).

Recorrendo ao conceito de reservatório de calor e de trabalho, propomos abaixo uma definição geral das diferenciais δQ e δW , de

*e-mail: anacleto@utad.pt

forma a que a Equação (2) possa ser considerada válida para *todos* os processos.

Na conclusão, defendemos que o conceito de reservatório é essencial para a definição de calor e de trabalho, permitindo dar um significado geral às diferenciais δQ e δW . Salientamos ainda, que esta clarificação é valiosa do ponto de vista não só didáctico e pedagógico, mas também teórico, por oferecer um quadro conceptual mais coerente.

DEFINIÇÃO DAS DIFERENCIAIS DO CALOR E DO TRABALHO

Como já referimos na introdução, Moreira *et al.*⁵ defendem que a partir da Equação (4) se pode definir as diferenciais do calor e do trabalho, escrevendo-as à custa das derivadas dQ/dt e dW/dt ,

$$dQ = \frac{dQ}{dt} dt \quad dW = \frac{dW}{dt} dt \quad (5)$$

Há, no entanto, nesta abordagem algumas dificuldades. Admitir que existem funções diferenciáveis $Q(t)$ e $W(t)$, pode significar que todos os processos são reversíveis (no tempo), o que é falso.

Por outro lado, se a variável tempo só pode crescer, como de facto acontece nos processos irreversíveis, não é possível definir, no sentido matemático usual, as derivadas dQ/dt e dW/dt . Consideremos t^+ e t^- valores da variável tempo infinitamente próximos de t por excesso e por defeito, respectivamente. De facto, por definição de função derivada⁷, temos

$$\frac{dQ}{dt}(t) = \lim_{t' \rightarrow t} \frac{Q(t') - Q(t)}{t' - t} \quad (6)$$

mas este limite só existe se e só se⁷ o limite obtido quando $t' \rightarrow t^-$ for igual ao limite obtido quando $t' \rightarrow t^+$, ou seja, quando

$$\lim_{t' \rightarrow t^-} \frac{Q(t') - Q(t)}{t' - t} = \lim_{t' \rightarrow t^+} \frac{Q(t') - Q(t)}{t' - t} \quad (7)$$

Como o tempo t só pode crescer, o limite quando $t' \rightarrow t^+$ não se pode considerar e, consequentemente, a derivada da hipotética função $Q(t)$ não existe. O mesmo se aplica à função $W(t)$. Notemos que em rigor todos os processos termodinâmicos são irreversíveis, embora o conceito de processo reversível seja essencial na Termodinâmica, porque traduz uma situação limite e também porque alguns processos podem ser considerados aproximadamente reversíveis sob certas condições realizáveis na prática.

Além disso, mesmo que se admita uma descrição temporal dos processos termodinâmicos, a existência da função $U(t)$ e da sua derivada, dU/dt , não implicaria a existência das funções dQ/dt e dW/dt , como sugere a Equação (4), mas apenas a existência da função $(Q + W)(t)$ e da sua derivada temporal, ou seja,

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d(Q+W)}{dt} \quad (8)$$

Podemos ainda observar o seguinte. Um processo termodinâmico entre dois estados de equilíbrio tem lugar num determinado intervalo temporal, pelo que cada estado intermédio ocorre num dado instante t . Por outras palavras, cada estado, X , entre os estados inicial e final, poderia ser considerado uma função do tempo, $X(t)$. Esta função é invertível se a cada valor da variável dependente, X , corresponder um e um só valor da variável independente, t . Portanto, a função $t(X)$ existe se a função $X(t)$ for invertível. Ora a função

$X(t)$ é sempre invertível, pois os estados do sistema são todos diferentes (excepto os estados inicial e final de um processo cíclico) e podemos, portanto, considerar a função $t(X)$. Assim, se existirem as funções $Q(t)$ e $W(t)$, temos $Q(t(X)) = Q(X)$ e $W(t(X)) = W(X)$, ou seja, Q e W são funções de estado, o que é falso. Esta contradição lógica cria uma séria dificuldade quando se considera Q e W funções do tempo.

A introdução da variável tempo nos processos termodinâmicos não permite obter, por si só, uma definição conceptual e/ou operacional de calor e de trabalho, nem das respectivas diferenciais, δQ e δW (independentemente do tipo de diferenciais que se considere).

As definições das diferenciais δQ e δW são elas próprias as definições das grandezas calor e trabalho, pois estas são obtidas por integração (ao longo de um processo) das respectivas diferenciais. Por outro lado, a Primeira Lei expressa a interacção do sistema com a vizinhança, por intermédio de sistemas especiais designados por *reservatórios* de calor e de trabalho^{1,2}. Ora a interacção envolve duas partes – o sistema e a vizinhança – o que implica que qualquer formulação matemática geral requer não só variáveis (termodinâmicas) do sistema, mas também variáveis (termodinâmicas) dos reservatórios com os quais o sistema interage. A variável tempo não introduz qualquer assimetria que permita descrever a interacção.

Por ex., como é sabido da Mecânica, há uma relação entre a variação da energia cinética de um corpo (de massa m), ΔE , e o trabalho realizado pela força exterior F que lhe é aplicada. Considerando o corpo de dimensões desprezáveis e que o movimento é rectilíneo na direcção e sentido da força, temos $\Delta E = Fd$, sendo d o deslocamento do ponto de aplicação da força. Ora, E é uma variável relativa ao corpo (sistema) e F e d são variáveis relativas ao exterior (vizinhança), que interage com o sistema.

Em Termodinâmica, o conceito de trabalho não é diferente daquele que é definido em Mecânica, embora seja mais adequadamente expresso à custa de forças, ϕ , e de deslocamentos, ψ , ditos generalizados. Além disso, recorre-se ao conceito de reservatório^{1,2,6} para modelar as interacções energéticas entre o sistema e a vizinhança.

Se o trabalho é o resultado da interacção com n reservatórios (de trabalho) caracterizados pelas variáveis ϕ_r e ψ_r , a diferencial do trabalho é então dada por⁶

$$\delta W = \sum_{i=1}^n \phi_r^i d\psi_r^i \quad (9)$$

A definição da diferencial do calor decorre do conceito de processos termodinâmicos idênticos⁸ e é *sempre* (i. e., para qualquer processo) escrita na forma

$$\delta Q = -T_r dS_r \quad (10)$$

onde T_r e S_r são, respectivamente, a temperatura e a entropia do reservatório (de calor) com o qual o sistema troca o calor δQ .

As diferenciais do calor e do trabalho, dadas pelas Equações (9) e (10), são gerais, i. e., são válidas e definidas para todos os processos termodinâmicos, desde que se considere que as trocas de energia se fazem à custa de reservatórios, que são sistemas especiais nos quais ocorrem *sempre* processos reversíveis^{1,6}, estando, por isso, as suas variáveis termodinâmicas definidas ao longo de qualquer processo. As Equações (9) e (10) constituem também um critério de definição de calor e de trabalho do ponto de vista termodinâmico.

Definidas as diferenciais de calor e de trabalho, a equação diferencial da Primeira Lei, dada pela Equação (2), pode então ser escrita como

$$dU = -T_r dS_r + \sum_{i=1}^n \phi_r^i d\psi_r^i \quad (11)$$

Atendendo a que as Equações (3) e (11) são sempre verdadeiras, embora apenas a Equação (11) traduza com generalidade a Primeira Lei, temos

$$-T_r dS_r + \sum_{i=1}^n \phi_r^i d\psi_r^i = TdS - \sum_{j=1}^m \phi^j d\psi^j \quad (12)$$

e, por (9) e (10), podemos escrever as diferenciais δQ e δW como

$$\delta Q = TdS - \sum_{j=1}^m \phi^j d\psi^j - \sum_{i=1}^n \phi_r^i d\psi_r^i \quad (13)$$

$$\delta W = TdS - \sum_{j=1}^m \phi^j d\psi^j + T_r dS_r \quad (14)$$

As equações anteriores permitem obter as diferenciais δQ e δW para qualquer processo, mesmo irreversível e (11) traduz a equação diferencial da Primeira Lei.

Os *processos reversíveis* podem ser vistos como aqueles que apresentam interacções com simetria máxima⁶, ou seja, são os processos onde se verificam as igualdades $T = T_r$, $n = m$, $\phi^i = \phi_r^i$, $dS = -dS_r$ e $d\psi^i = -d\psi_r^i$, obtendo-se, das Equações (13) e (14), $\delta Q =$

$$TdS \text{ e } \delta W = -\sum_{j=1}^m \phi^j d\psi^j, \text{ como seria de esperar.}$$

Finalmente, vejamos que as idéias apresentadas são consistentes com a formulação de Clausius¹ da Segunda Lei da Termodinâmica. Se um sistema sofre um processo cíclico, durante o qual troca eventualmente calor com vários reservatórios, é sabido¹ que se verifica a seguinte relação

$$\oint \frac{\delta Q}{T_r} \leq 0 \quad (15)$$

onde δQ é o calor trocado com o reservatório à temperatura T_r .

Como δQ é, para qualquer processo, dado pela Equação (10), obtemos da equação anterior

$$\oint \frac{-T_r dS_r}{T_r} = \oint -dS_r \leq 0 \quad (16)$$

ou seja,

$$\oint dS_r \geq 0 \quad (17)$$

O primeiro membro da equação anterior representa a variação total de entropia dos reservatórios com os quais o sistema trocou calor. Como o processo considerado é cíclico, a variação de entropia do sistema é zero e $\oint dS_r$ é também igual à variação de entropia do universo. Assim, a Equação (17) significa que *a variação de entropia do universo num processo cíclico não pode diminuir*, o que constitui um enunciado da Segunda Lei da Termodinâmica.

CONCLUSÃO

Neste artigo propusemos que as diferenciais do calor e do trabalho sejam definidas à custa não apenas de variáveis do sistema, mas também de variáveis dos reservatórios com os quais o sistema termodinâmico interage. Como consequência, a equação diferencial da Primeira Lei da Termodinâmica pode ser escrita com generalidade, obtendo-se um critério apropriado para definir calor e trabalho.

Mostramos também que o quadro conceptual explicitado é consistente com a Segunda Lei da Termodinâmica, e cremos que constitui um ponto de vista invulgar e pedagogicamente interessante.

REFERÊNCIAS

1. Zemansky, M. W.; Dittman, R. H.; *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill: Auckland, 1997.
2. Callen, H. B.; *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed., John Wiley: New York, 1985.
3. Fermi, E.; *Thermodynamics*, Dover Publications: New York, 1937.
4. Moore, G. S. M.; *Phys. Education* **1993**, 28, 228.
5. Moreira, N. H.; Bassi, A.; *Quím. Nova* **2001**, 24, 563.
6. Anacleto, J.; *Rev. Bras. Ens. Fis.* **2005**, 27, 259.
7. Spivak, M.; *Calculus*, Benjamim: London, 1967.
8. Anacleto, J.; *Can. J. Phys.* **2005**, 83, 629.