

3 - Trabalho

1 Trabalho

Se um sistema sofre um deslocamento sob a ação de uma força, dizemos que foi feito trabalho, sendo a quantidade de trabalho igual ao produto da força e da componente do deslocamento na direção da força. Se um sistema *como um todo* exerce uma força sobre a sua vizinhança e um deslocamento ocorre, o trabalho feito por ou sobre o sistema é chamado *trabalho externo*. Um gás que se expande e movimenta um pistão faz trabalho externo sobre sua vizinhança. O trabalho feito por uma parte do sistema sobre outra é chamado *trabalho interno*. As interações de moléculas ou elétrons entre si constituem trabalho interno.

O trabalho interno não tem vez em termodinâmica. Somente o trabalho que envolve uma interação entre um sistema e sua vizinhança é significante.

Em mecânica, nos preocupamos com o comportamento de sistemas sobre os quais atuam forças externas. Quando a força resultante exercida *sobre* um sistema mecânico é na mesma direção do deslocamento do sistema, o trabalho da força é positivo, dizemos que trabalho é feito sobre o sistema, e a energia do sistema aumenta.

Em termodinâmica, no entanto, estamos interessados na força resultante exercida *pelo sistema sobre a sua vizinhança*. Quando essa força é na *mesma* direção do deslocamento, trabalho é feito *pelo* sistema, e a convenção é chamar esse trabalho *positivo*. Inversamente, quando a força exercida por um sistema sobre a sua vizinhança é *oposto* ao deslocamento, trabalho é feito *sobre* o sistema, e a convenção é chamar esse trabalho *negativo*.

2 Processos Quase-estáticos

Um sistema em equilíbrio termodinâmico satisfaz os seguintes requisitos:

1. *Equilíbrio mecânico*. Não há forças resultantes agindo em qualquer parte do sistema ou sobre o sistema como um todo.
2. *Equilíbrio térmico*. Não há diferenças de temperatura entre partes do sistema ou entre o sistema e sua vizinhança.
3. *Equilíbrio químico*. Não há reações químicas no sistema e nenhum movi-

mento de qualquer constituinte químico de uma parte para outra do sistema.

Uma vez que um sistema está em equilíbrio termodinâmico e as vizinhanças não se alteram, nenhum movimento ocorre e nenhum trabalho é feito.

Se ocorre uma mudança finita nas forças sobre o sistema, de forma a aparecer uma força resultante, o sistema pode passar por estados de não equilíbrio. Se desejamos durante um processo descrever todo estado do sistema por meio de coordenadas termodinâmicas, que se referem ao sistema como um todo, o processo *não* pode ocorrer por uma mudança finita nas forças. Pois do contrário haverão distribuições não uniformes de pressão e temperatura no sistema. Pensamos então em uma situação ideal, na qual forças externas, agindo sobre o sistema, variam muito pouco, de modo que a força resultante é infinitesimal. Um processo que ocorre dessa forma ideal é dito *quase-estático*. “Durante um processo quase-estático, o sistema está sempre infinitesimalmente próximo de um estado de equilíbrio termodinâmico”, e todos os estados pelos quais o sistema passa podem ser descritos por coordenadas termodinâmicas que se referem ao sistema como um todo.

Uma equação de estado é válida para todos esses estados. As condições para um processo quase-estático nunca podem ser rigorosamente satisfeitas no laboratório, mas podem ser aproximadas com quase qualquer grau de precisão.

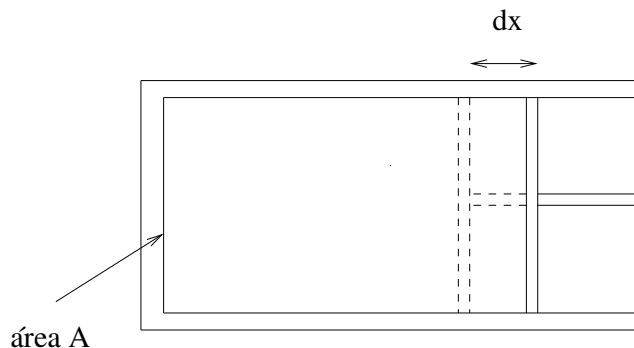


Fig. 1. Um pistão move-se em um cilindro que contém um sistema hidrostático.

3 Trabalho de um Sistema Hidrostático

Um sistema hidrostático em um cilindro com um pistão (figura 1), o qual se desloca de uma distância dx , executa um trabalho infinitesimal dW ,

$$dW = p A dx,$$

em que p é a pressão exercida *pelo sistema* na face do pistão, A é a área do cilindro (seção), e a força oposta (resistência ao movimento do pistão) difere infinitesimalmente de pA . Como $A dx = dV$,

$$\vec{d}W = p dV. \quad (1)$$

A expressão acima vale para um sistema de forma arbitrária (figura 2),

$$\vec{d}W = p \sum \Delta A ds = p dV.$$

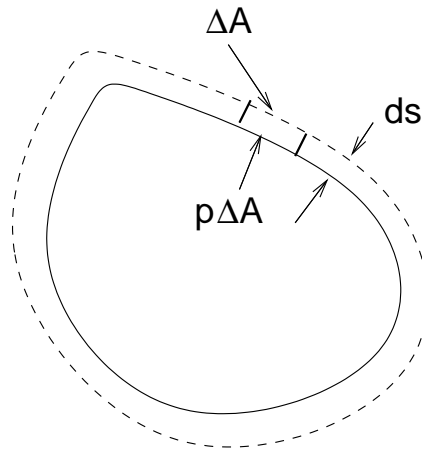


Fig. 2. Um sistema de forma arbitrária sofre uma expansão.

Em um processo quase-estático *finito*, no qual o volume muda de V_i a V_f , o trabalho é

$$W = \int \vec{d}W = \int_{V_i}^{V_f} p dV.$$

Como a mudança no volume ocorre de forma quase-estática, p é em todos os instantes uma coordenada termodinâmica e pode ser expressa como função de T e V por uma equação de estado. A integral pode ser feita se o comportamento de T é especificado, pois então p pode ser expressa como uma função de V apenas. Se p é expressa como função de V , a *trajetória* de integração é definida. O trabalho ao longo de uma trajetória quase-estática particular é ($V_f > V_i$)

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} p dV,$$

enquanto de f a i , pela mesma trajetória mas na direção oposta, o trabalho absorvido pelo sistema é

$$W_{fi} = \int_{V_f}^{V_i} p dV.$$

Quando a trajetória é quase-estática,

$$W_{if} = -W_{fi}.$$

A aproximação suficiente a um processo quase-estático pode ser obtida na prática fazendo a pressão externa diferir da exercida pelo sistema apenas por uma quantidade finita pequena.

4 O Diagrama $p - V$

O diagrama em que p é colocada no eixo y e V no eixo x , é chamado um *diagrama $p - V$* . A área sob a curva no diagrama $p - V$ representa o trabalho. Na figura 3, em (a) o trabalho é positivo, em (b) é negativo, e em (c) é positivo. Em todos os casos o trabalho é a área sob a curva, indicada pelo tracejado. Se invertemos o percurso em (c), o trabalho troca de sinal. Uma série de processos em que o sistema retorna ao seu estado inicial é representada por uma figura fechada e se chama um *ciclo* (como em (c) na figura 3.)

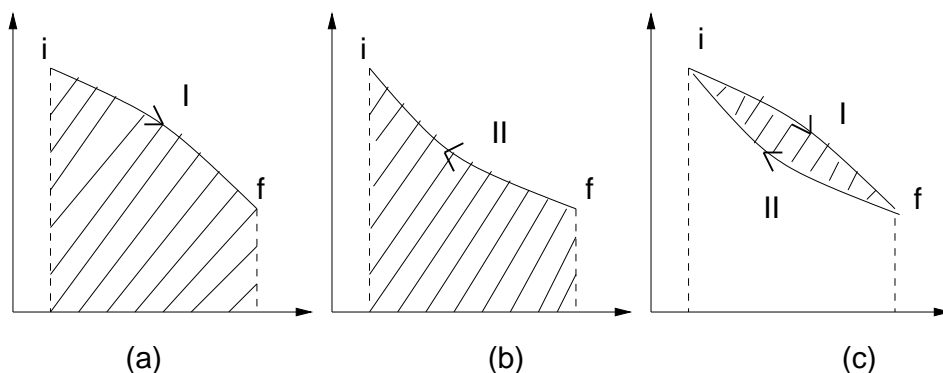


Fig. 3. Diagrama pV . (a) O sistema se expande através da curva I. (b) O sistema se contrai através da curva II. (c) O sistema executa um ciclo, formado pelas curvas I e II.

5 O Trabalho Depende da Trajetória

No diagrama $p - V$ na figura 4, um estado de equilíbrio inicial e um estado de equilíbrio final de um sistema químico, estão representados por i e f , re-

spectivamente. Há muitas formas de o sistema passar de i a f . Por exemplo, a pressão pode permanecer constante de i até a (processo isobárico) e então o volume pode permanecer constante de a até f (processo isocórico), sendo o trabalho feito nesse caso igual a $2p_0V_0$. Outra possibilidade é o caminho ibf , no qual a área e portanto o trabalho é p_0V_0 . A linha reta de i até f representa outra trajetória possível, sendo o trabalho igual a $3p_0V_0/2$. Vemos assim que o trabalho feito por um sistema depende não apenas dos estados inicial e final, mas também dos estados intermediários, isto é, da trajetória. Isso é outra forma de dizer que, para um processo quase-estático, a expressão $W = \int_i^f p dV$ não pode ser integrada até que p seja especificada como uma função de V .

Observemos que $\vec{d}W$ não é a diferencial exata de uma função das coordenadas termodinâmicas, mas uma *diferencial inexata*. Não existe uma função W das coordenadas termodinâmicas que represente o trabalho em um corpo. Indicamos esse fato com um traço na diferencial: $\vec{d}W$.

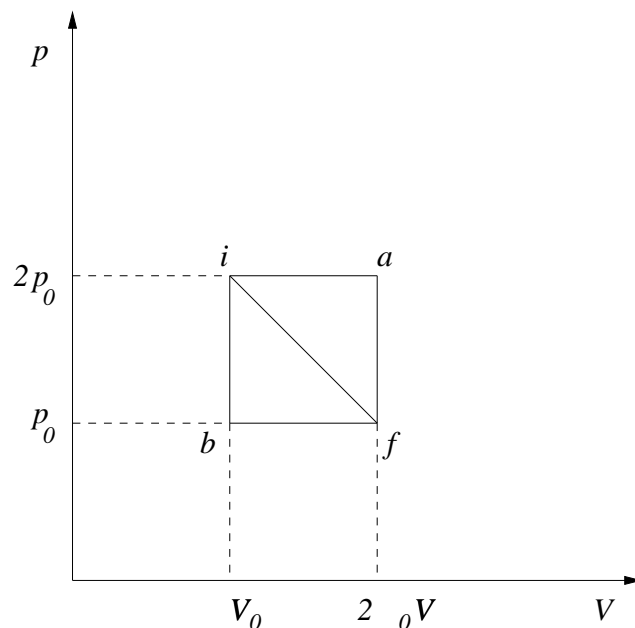


Fig. 4. O trabalho depende da trajetória.

6 Trabalho em Processos Quase-Estáticos

Consideremos dois exemplos.

(a) Expansão ou compressão quase-estática isotérmica de um gás ideal.

$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} p dV, \quad pV = nRT,$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln(V_f/V_i).$$

Se dois moles de um gás são comprimidos de 4 l para 1 l com $T = 0^\circ C$ constante, o trabalho realizado *sobre* o gás é

$$W = 2 \text{ moles} \times 8.31 \frac{J}{\text{mol K}} \times 273.15 K \ln(1/4) \simeq -6293.43 J.$$

(b) Aumento da pressão de forma quase-estática e isotérmica sobre um sólido.

Supomos que 0.01 kg de cobre sólido seja submetido a variação de pressão de 0 a 1 000 atm, com $T = 0^\circ C$ constante.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT,$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp, T = \text{constante}.$$

Como $\kappa \equiv -(1/V) (\partial V / \partial p)_T$, temos, a T constante,

$$dV = -\kappa V dp,$$

$$W = - \int p \kappa V dp.$$

Desprezando variações em κ e V ,

$$W \simeq -\frac{\kappa V}{2} (p_f^2 - p_i^2).$$

Como $V = m/\rho$,

$$W \simeq -\frac{\kappa m}{2\rho} (p_f^2 - p_i^2).$$

Substituindo $\rho = 8.93 \text{ g/cm}^3$, $\kappa = 0.725 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$, $m = 10 \text{ g}$, $p_i = 0$, $p_f = 1000 \text{ atm} = 1.01 \times 10^9 \text{ dinas/cm}^2$,

$$W \simeq -0.4059 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} = -0.4059 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{atm}.$$

Como $1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 101 J$, $W \simeq -0.041 J$.

7 Trabalho em um dielétrico

Veremos no capítulo 11 um sistema dielétrico em mais detalhes. Por enquanto apenas afirmamos que o trabalho é dado por,

$$\vec{d}W = -E dp', \quad (2)$$

em que E é o módulo do campo elétrico e p' é o momento de dipolo elétrico. Consideramos todos os vetores na mesma direção, assim precisamos apenas dos módulos, e o sistema é unidimensional.

8 Trabalho ao Variarmos a Magnetização de um Sólido Magnético

Consideremos uma amostra de material magnético na forma de uma anel, com área da seção transversal A e circunferência média $L = 2\pi r$. Suponhamos um fio isolado enrolado em torno desse anel, formando um toro com N voltas igualmente espaçadas (fig. 5). Uma corrente pode ser mantida nesse fio através de uma bateria, e modificada arbitrariamente com um reostato.

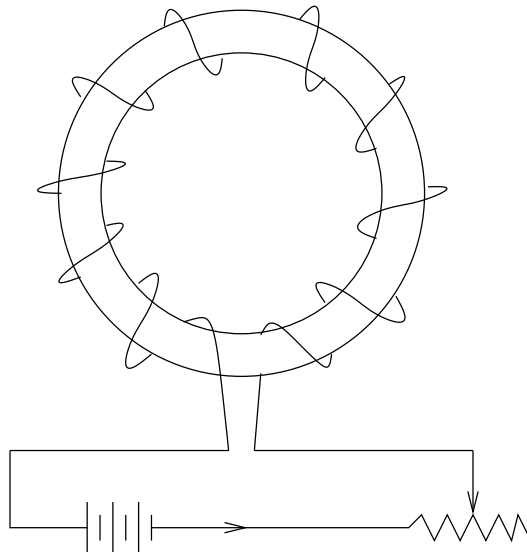


Fig. 5. Mudando a magnetização de um sólido magnético.

O efeito da corrente ao percorrer o fio é criar uma indução magnética \vec{B} , aproximadamente uniforme na seção transversal do toro. Se mudamos a corrente em um tempo dt , a indução magnética muda por $d\vec{B}$. Pela lei de Faraday de indução eletromagnética, $\mathcal{E} = -N d\Phi_B/dt$, surge no enrolamento uma força eletromotriz induzida \mathcal{E} ,

$$\mathcal{E} = -N \frac{d\Phi_B}{dt} = -N \frac{d(BA)}{dt} = -N A \frac{dB}{dt}.$$

Durante o tempo dt , uma quantidade de eletricidade dZ é transferida para o circuito, e o trabalho total realizado pelo sistema para manter a corrente é

$$\begin{aligned} dW &= \mathcal{E} dZ, \\ &= -N A \frac{dB}{dt} dZ, \\ &= -N A \frac{dZ}{dt} dB, \\ &= -N A i dB, \end{aligned}$$

em que $i = dZ/dt$ é o valor instantâneo da corrente.

A intensidade magnética H devido à corrente i nesse sistema é obtida da lei de Ampère,

$$\begin{aligned} \oint_C \vec{H} \cdot d\vec{s} &= i_f, \\ H 2\pi r &= Ni, \\ H &= \frac{Ni}{L}, \end{aligned}$$

em que C é uma curva fechada circular de raio r concêntrica com o toro e i_f é a corrente devido aos portadores de carga livres. Portanto,

$$\begin{aligned} Ni &= HL, \\ NiA &= HLA = HV, \end{aligned}$$

e

$$dW = -N A i dB = -H V dB.$$

Denotando por m o *momento magnético total* do material (suposto isotrópico), ou *magnetização total*, temos a relação

$$B = \mu_0 \left(H + \frac{m}{V} \right). \quad (3)$$

Obtemos assim, supondo o volume constante,

$$\begin{aligned} \delta W &= -H V dB = -H V \mu_0 \left(dH + \frac{dm}{V} \right), \\ \delta W &= -\mu_0 V H dH - \mu_0 H dm. \end{aligned} \quad (4)$$

O primeiro termo representa o trabalho realizado devido à variação do campo H . O segundo termo é o trabalho realizado devido à variação da magnetização M do sistema.

A eq.(4) pode ser escrita no sistema de unidades Gaussianas, usando (ver p. ex. Wangsness, Electromagnetic Fields),

$$\begin{aligned} \vec{H} &\rightarrow (4\pi\mu_0)^{-1/2} \vec{H} \\ \vec{m} &\rightarrow (4\pi/\mu_0)^{1/2} \vec{m}, \end{aligned}$$

em que μ_0 é a *constante de permeabilidade*. Substituindo em (4)

$$\begin{aligned} \delta W &= -\mu_0 V (4\pi\mu_0)^{-1/2} H (4\pi\mu_0)^{-1/2} dH \\ &\quad -\mu_0 (4\pi\mu_0)^{-1/2} H (4\pi/\mu_0)^{1/2} dm. \end{aligned}$$

Simplificando, obtemos no sistema de unidades Gaussianas,

$$\delta W = -\frac{V}{4\pi} H dH - H dm. \quad (5)$$

Resumimos na tabela 1 o trabalho para alguns sistemas simples.

Sistemas	Trabalho δW
Hidrostático	$+p dV$
Fio esticado	$-\mathcal{T} dL$
Filme superficial	$-\mathcal{S} dA$
Célula reversível	$-\mathcal{E} dZ$
Dielétrico	$-Edp'$
Sólido magnético	$-\mu_0 H dm$

Tabela 1. Expressão do trabalho para alguns sistemas termodinâmicos simples.

9 Problemas

1. Calcule o trabalho feito por um mol de gás durante uma expansão isotérmica quase-estática, de um volume inicial v_i a um volume final v_f , quando a equação de estado é

(a)

$$p(v - b) = RT,$$

com b , R constantes;

(b)

$$pv = RT \left(1 - \frac{B}{v}\right),$$

com R constante e $B = B(T)$.

2. Durante uma expansão adiabática quase-estática de um gás ideal, a pressão é dada em qualquer instante por

$$pV^\gamma = K,$$

em que γ e K são constantes. Mostre que o trabalho feito em uma expansão do estado (p_i, V_i) ao estado (p_f, V_f) é

$$W = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma - 1}.$$

Se a pressão inicial é 10 atm e o volume inicial 1 litro, e a pressão final é 2 atm e o volume final 3,16 litros, quanto é o trabalho realizado? Considere $\gamma = 1,4$.

3. (a) A tensão em um fio aumenta de forma quase-estática e isotérmica de \mathcal{T}_i a \mathcal{T}_f . Se o comprimento, a área e o módulo de Young isotérmico permanecem aproximadamente constantes, mostre que o trabalho feito é

$$W = -\frac{L}{2AY} (\mathcal{T}_f^2 - \mathcal{T}_i^2).$$

Use $W = -\int \mathcal{T} dL$.

(b) A tensão em um metal de comprimento $L = 1$ m e área transversal $A = 10^{-7}$ m², é aumentada em um processo quase-estático e isotérmico, em $T = 0^\circ\text{C}$, de 10 a 100 N. Sendo $Y = 2,5 \times 10^{11}$ N/m², calcule o trabalho realizado.

4. A equação de estado de uma substância elástica ideal é

$$\mathcal{T} = K T \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right),$$

em que K é uma constante e L_0 (o valor de L para tensão nula) é uma função de T apenas. Mostre que o trabalho necessário para comprimir a substância de $L_i = L_0$ até $L_f = L_0/2$ de forma quase-estática e isotérmica é

$$W = -\frac{5}{8} K T L_0.$$

5. Mostre que o trabalho feito durante uma variação de estado quase-estática e isotérmica de uma substância paramagnética, que obedece à equação de Curie ($M = C H/T$), é

$$W = \frac{\mu_0 V T}{2 C} (M_i^2 - M_f^2) = \frac{\mu_0 V C}{2 T} (H_i^2 - H_f^2).$$

Lembre que $dW = -\mu_0 H dm$.

6. Mostre que a energia magnética por unidade de volume no vácuo é $H^2/8\pi$ (unidades Gaussianas).

Soluções

1. (a) O trabalho é,

$$W = \int p dv = \int \frac{RT}{v-b} dv = RT \int \frac{dv}{v-b},$$

lembrando que temos aqui T constante. O resultado é,

$$W = RT \ln \frac{v_f - b}{v_i - b}.$$

(b) Temos,

$$W = \int p dv = \int \frac{RT}{v} \left(1 - \frac{B}{v} \right) dv = RT \int \frac{dv}{v} - RTB \int \frac{dv}{v^2},$$

pois T é constante. Calculando as integrais acima,

$$W = RT \ln \frac{v_f}{v_i} - RTB \left(-\frac{1}{v_f} + \frac{1}{v_i} \right) = RT \ln \frac{v_f}{v_i} + RTB \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_i} \right).$$

2. Calculando o trabalho,

$$W = \int p dV = \int K V^{-\gamma} dV = K \left(\frac{V_f^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} - \frac{V_i^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right),$$

$$W = \frac{K}{1-\gamma} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}),$$

pois K e γ são constantes. Esse já é o resultado, mas podemos escrevê-lo em outra forma. Usando $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma = K$,

$$W = \frac{K}{1-\gamma} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (K V_f^{1-\gamma} - K V_i^{1-\gamma}),$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma} [(p_f V_f^\gamma) V_f^{1-\gamma} - (p_i V_i^\gamma) V_i^{1-\gamma}] = \frac{1}{1-\gamma} [p_f V_f - p_i V_i],$$

$$W = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{1-\gamma} = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma-1}.$$

Para os valores numéricos obtemos $W \cong 932$ J.

3. (a) Como L é uma função de \mathcal{T} e T ,

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{T}} \right)_T d\mathcal{T} + \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\mathcal{T} dT.$$

Substituindo as definições do módulo de Young isotérmico Y e da expansividade linear α ,

$$Y \equiv \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L} \right)_T, \quad \alpha \equiv \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\mathcal{T},$$

temos,

$$dL = \frac{L}{YA} d\mathcal{T} + \alpha L dT.$$

Para um processo isotérmico,

$$dL = \frac{L}{YA} d\mathcal{T},$$

e o trabalho correspondente é,

$$W = - \int \mathcal{T} dL = - \int \mathcal{T} \frac{L}{YA} d\mathcal{T}.$$

Como temos aqui um processo com T, L, A, Y constantes,

$$W = -\frac{L}{YA} \int \mathcal{T} d\mathcal{T} = -\frac{L}{2YA} (\mathcal{T}_f^2 - \mathcal{T}_i^2).$$

(b) Para os valores dados temos $W = -0,198 \text{ J}$.

4. Calculando o trabalho,

$$W = -\int \mathcal{T} dL = -\int KT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL.$$

Como temos um processo isotérmico e $L_0 = L_0(T)$,

$$W = -\frac{KT}{2L_0} (L_f^2 - L_i^2) + KTL_0^2 \left(-\frac{1}{L_f} + \frac{1}{L_i} \right).$$

Substituindo $L_i = L_0$ e $L_f = L_0/2$,

$$\begin{aligned} W &= -\frac{KT}{2L_0} \left(\frac{L_0^2}{4} - L_0^2 \right) + KTL_0^2 \left(-\frac{2}{L_0} + \frac{1}{L_0} \right), \\ W &= -\frac{KT}{2} \left(\frac{L_0}{4} - L_0 \right) + KT(-2L_0 + L_0) = -\frac{5}{8} KTL_0. \end{aligned}$$

5. O trabalho é, usando unidades SI,

$$W = -\mu_0 \int H dm = -\mu_0 V \int H dM,$$

em que m é a magnetização total do sistema, $m = MV$. Supomos V constante. Usando a equação de Curie, e como temos um processo isotérmico,

$$W = -\mu_0 V \int \frac{MT}{C} dM = -\mu_0 V \frac{T}{C} \int M dM = -\frac{\mu_0 VT}{2C} (M_f^2 - M_i^2),$$

ou,

$$W = \frac{\mu_0 VT}{2C} (M_i^2 - M_f^2).$$

Em termos do campo magnético,

$$W = \frac{\mu_0 CV}{2T} (H_i^2 - H_f^2).$$

6. No vácuo temos $m = 0$, logo,

$$W = -\mu_0 V \int_0^H H' dH' = -\frac{1}{2} \mu_0 V H^2.$$

Usando $\Delta U = -W$, a densidade de energia é,

$$\frac{\Delta U}{V} = \frac{1}{2} \mu_0 H^2.$$

Para escrevermos o resultado em unidades Gaussianas substituímos (ver p. ex., Wangsness, Electromagnetic Fields),

$$H \rightarrow (4\pi\mu_0)^{-1/2} H,$$

logo,

$$\frac{\Delta U}{V} = \frac{1}{8\pi} H^2.$$