

4-Calor e a Primeira Lei

1 Calor e Trabalho

Vimos que um sistema pode passar de um estado inicial a um estado final por um processo quase-estático, e como o trabalho realizado pode ser calculado. Mas há outras maneiras de mudar o estado de um sistema sem envolver necessariamente a realização de trabalho. Consideremos três situações:

- (a) um fluido pode expandir-se adiabaticamente em um cilindro com pistão, realizando trabalho;
- (b) um líquido em contato com uma chama vaporiza, sem realizar trabalho, embora a pressão e a temperatura aumentem;
- (c) um fluido se expande movendo um pistão, enquanto em contato com uma chama pela base do cilindro.

Em (a) temos a realização de trabalho adiabático, em (b) há fluxo de calor sem trabalho, e em (c) ocorrem fluxo de calor e trabalho.

Um fenômeno bastante familiar é o que ocorre quando dois sistemas em temperaturas diferentes são postos em contato. A temperatura comum final é intermediária às iniciais. Até o início do século XIX esses fenômenos e outros similares eram objeto de estudo da *calorimetria*, que postulava a existência de uma substância ou forma de matéria, chamada *calórico*, ou calor, em cada corpo. Um corpo em alta temperatura continha mais calórico que um a baixa temperatura. Quando os dois corpos eram postos em contato, o corpo com mais calórico cedia um pouco ao outro, e a temperatura final era intermediária. Embora não consideremos o calor mais como uma substância, ainda atribuímos mudanças como a do exemplo anterior à transferência de “alguma coisa” do corpo em alta temperatura para o outro, e essa alguma coisa chamamos *calor*. Adotamos portanto como definição *calorimétrica* de calor *aquilo que é transferido entre um sistema e sua vizinhança em virtude da diferença de temperatura apenas*. Uma parede adiabática é impermeável ao calor, e uma parede diatérmica é permeável.

2 Trabalho Adiabático

É um fato experimental importante que o estado de um sistema pode mudar pela realização de trabalho adiabático *apenas*. Embora medidas precisas do

trabalho adiabático ao longo de diferentes caminhos entre os mesmos estados inicial e final nunca tenham sido feitas, experimentos indiretos indicam que o trabalho adiabático é o mesmo para qualquer trajetória. A generalização desse resultado é conhecida como a *Primeira Lei da Termodinâmica*:

Se um sistema muda de um estado inicial para um estado final por meios adiabáticos apenas, o trabalho feito é o mesmo para todas as trajetórias adiabáticas ligando os dois estados.

Portanto deve existir uma função das coordenadas termodinâmicas de um sistema cujo valor no estado final menos o valor no estado inicial é igual ao trabalho adiabático feito ao passar de um estado a outro. Essa função é chamada *energia interna* U ,

$$-W_{i \rightarrow f} \text{ (sem troca de calor) } = U_f - U_i, \quad (1)$$

em que os sinais são tais que, se o sistema realiza trabalho, sua energia diminui.

3 A Função Energia Interna

A interpretação física de $U_f - U_i$ é a variação da energia do sistema. Assim, a igualdade da variação da energia e do trabalho adiabático expressa o princípio da conservação da energia. Mas a equação expressa mais do que isso. Ela afirma que *existe uma função energia*, cuja diferença entre os dois valores é a variação de energia do sistema.

A energia interna é uma função das coordenadas termodinâmicas do sistema. Para um sistema hidrostático, U é uma função de quaisquer duas coordenadas dentre p , V , T . Considerando U como uma função de T e V , $U = U(T, V)$,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

ou, se $U = U(T, p)$,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp.$$

Notemos que $(\partial U / \partial T)_V$ é uma função de T e V , enquanto $(\partial U / \partial T)_p$ é uma função de T e p .

4 Formulação Matemática da Primeira Lei

Consideremos um gás em contato com uma chama que pode expandir-se. Imaginemos dois experimentos diferentes no mesmo sistema. Em um medimos o trabalho adiabático necessário para mudar o estado do sistema de i a f , que é igual a $U_f - U_i$. No segundo experimento fazemos o sistema passar pela *mesma* variação de estado, mas de forma não adiabática, e medimos o trabalho feito. O resultado de experimentos desse tipo é que *o trabalho não adiabático não é igual a $U_f - U_i$* . Para que esse resultado seja consistente com o princípio da conservação da energia, concluímos que foi transferida energia por *outros meios* além do trabalho feito. Essa energia, cuja transferência entre o sistema e a vizinhança é requerida pelo princípio da conservação da energia, e que ocorre apenas devido à diferença de temperatura entre o sistema e a vizinhança, é o que chamamos anteriormente de calor. Temos portanto nossa definição *termodinâmica* de calor: *Quando um sistema possui temperatura diferente da vizinhança, e sobre o qual é feito trabalho havendo uma variação de estado, a energia transferida por meios não mecânicos, igual à diferença entre a variação da energia interna e o trabalho feito, é chamada calor*. Denotando essa diferença por Q ,

$$Q = U_f - U_i - (-W) = U_f - U_i + W, \quad (2)$$

em que a convenção de sinais é tal que $Q > 0$ se o sistema recebe calor e $Q < 0$ se o sistema cede calor. Essa convenção é oposta à convenção para o trabalho. A equação acima é a *formulação matemática da primeira lei*. Ela contém três idéias relacionadas:

- (a) a existência da função energia interna;
- (b) o princípio da conservação da energia;
- (c) a definição de calor como *energia* em trânsito devido à diferença de temperatura.

Também podemos escrever a equação (2) na forma,

$$\Delta U = Q - W.$$

Assim, a experiência nos diz que, em vários processos I, II, III, ..., de um sistema de um estado inicial i para um estado final f , temos em geral,

$$Q_I \neq Q_{II} \neq Q_{III} \neq \dots,$$

e,

$$W_I \neq W_{II} \neq W_{III} \neq \dots ,$$

mas a diferença entre eles é a mesma, que definimos como sendo igual à variação da energia interna,

$$\Delta U = Q_I - W_I = Q_{II} - W_{II} = Q_{III} - W_{III} = \dots$$

A energia interna U é portanto uma função termodinâmica definida com base na experiência. A diferencial dU é uma diferencial exata.

5 O Conceito de Calor

Calor é energia em trânsito. Assim como o trabalho não é uma função das coordenadas termodinâmicas de um sistema, mas depende da trajetória, o mesmo ocorre com o calor.

Imaginemos um sistema A em contato térmico com um sistema B , os dois sistemas em um recipiente adiabático. Para o sistema A apenas,

$$Q = U_f - U_i + W ,$$

e para o sistema B apenas,

$$Q' = U'_f - U'_i + W' .$$

Somando,

$$Q + Q' = (U_f + U'_f) - (U_i + U'_i) + W + W' .$$

Como $(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i)$ é a variação na energia do sistema composto e $W + W'$ o trabalho feito pelo sistema composto, segue que $Q + Q'$ é calor transferido pelo sistema composto. Como o sistema composto está em um recipiente adiabático,

$$Q + Q' = 0 ,$$

e

$$Q = -Q' .$$

Em palavras, *sob condições adiabáticas, o calor perdido (ou ganho) pelo sistema A é igual ao calor ganho (ou perdido) pelo sistema B .*

6 Forma Diferencial da Primeira Lei

Um processo que envolve apenas mudanças infinitesimais nas coordenadas termodinâmicas de um sistema é chamado um *processo infinitesimal*. Nesse caso a primeira lei fica na forma

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (3)$$

Se o processo infinitesimal é quase-estático, dU e δW podem ser expressos em termos das coordenadas termodinâmicas. Um processo infinitesimal quase-estático é um em que o sistema passa de um estado de equilíbrio inicial para um estado de equilíbrio próximo.

Para um processo quase-estático infinitesimal de um sistema hidrostático, a primeira lei é

$$\delta Q = dU + p dV, \quad (4)$$

em que U é uma função de quaisquer duas das três coordenadas termodinâmicas e p , é claro, é uma função de V e T . Uma equação similar pode ser escrita para cada um dos outros sistemas simples, como na tabela 1.

Sistema	Primeira Lei	U é uma função de quaisquer duas de
Sistema hidrostático	$\delta Q = dU + p dV$	p, V, T
Fio esticado	$\delta Q = dU - \mathcal{T} dL$	\mathcal{T}, L, T
Filme superficial	$\delta Q = dU - \mathcal{S} dA$	\mathcal{S}, A, T
Célula elétrica	$\delta Q = dU - \mathcal{E} dZ$	\mathcal{E}, Z, T
Dielétrico	$\delta Q = dU - E dp'$	E, p', T
Sólido paramagnético	$\delta Q = dU - \mu_0 H dm$	H, m, T

Tabela 1. A Primeira Lei para Sistemas Simples.

Para tratarmos sistemas mais complicados, simplesmente precisamos substituir δW na primeira lei por duas ou mais expressões. Para um sistema composto consistindo de duas partes hidrostáticas separadas por uma parede diatérmica, podemos expressar δQ como

$$\delta Q = dU + p dV + p' dV', \quad (5)$$

enquanto para um gás paramagnético,

$$\vec{d}Q = dU + p dV - \mu_0 H dm. \quad (6)$$

Os membros direitos das equações (4), (5), (6) são chamados de *formas diferenciais de Pfaff*, e a questão de sua integrabilidade é importante e será estudada posteriormente. Existe uma diferença fundamental entre (4) e (5), justificando a ênfase em sistemas com mais de duas coordenadas independentes. Como o membro esquerdo de (4), (5) representa uma quantidade infinitesimal de calor $\vec{d}Q$, e como o calor transferido depende da trajetória, $\vec{d}Q$ é uma diferencial inexata e as formas diferenciais de Pfaff são diferenciais inexatas. Uma diferencial inexata pode, contudo, tornar-se exata se a multiplicamos por um fator, conhecido como *fator integrante*. A forma diferencial de Pfaff representando $\vec{d}Q$ para um sistema simples com duas coordenadas independentes tem a propriedade matemática de que *um fator integrante pode ser sempre encontrado*. Isso não é uma lei da natureza, mas um resultado puramente matemático do fato de que existem apenas duas coordenadas independentes.

Se há três ou mais coordenadas independentes, no entanto, a situação é completamente diferente. Em geral, uma forma diferencial de Pfaff contendo três diferenciais *não* admite um fator integrante! Mas, devido à existência de uma nova lei da natureza (a segunda lei da termodinâmica), a forma diferencial de Pfaff representando $\vec{d}Q$ *possui* um fator integrante. É uma circunstância notável que o fator integrante para $\vec{d}Q$ encontrado para sistemas com *qualquer* número de variáveis independentes é *uma função da temperatura empírica apenas, a mesma função para todos os sistemas*. Com esse resultado definiremos mais tarde uma temperatura termodinâmica absoluta (ou Kelvin).

7 Capacidade de Calor

Quando um sistema absorve calor, uma variação de temperatura pode ocorrer ou não, dependendo do processo. Se um sistema sofre uma variação de temperatura de T_i para T_f durante a transferência de Q unidades de calor, a *capacidade de calor* média do sistema é definida por

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_f - T_i}. \quad (7)$$

À medida que Q e $T_f - T_i$ ficam menores, essa razão se aproxima do valor instantâneo da *capacidade de calor* C ,

$$C = \lim_{T_f \rightarrow T_i} \frac{Q}{T_f - T_i},$$

$$C = \frac{\dot{d}Q}{dT}. \quad (8)$$

A capacidade de calor de um sistema por unidade de massa é chamada de capacidade de calor específica, ou *calor específico*, medida em joules por grama-grau. A maioria dos físicos e químicos, no entanto, prefere o grama-mol, isto é, o número de gramas igual ao peso molecular. A capacidade de calor por mol, ou *capacidade de calor molar*, é designada por uma letra minúscula,

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\dot{d}Q}{dT}.$$

Essa quantidade é medida em joules por mol-grau.

A capacidade de calor pode ser negativa, zero, positiva, ou infinita, dependendo do processo que o sistema sofre durante a transferência de calor. Ela possui um valor definido apenas para um processo definido. No caso de um sistema hidrostático, a razão $\dot{d}Q/dT$ tem um valor único quando a pressão é constante. A capacidade de calor C é então chamada *capacidade de calor a pressão constante* e é denotada por C_p ,

$$C_p = \left(\frac{\dot{d}Q}{dT} \right)_p. \quad (9)$$

Em geral, C_p é uma função de p e T . Da mesma forma, a capacidade de calor *a volume constante* é

$$C_V = \left(\frac{\dot{d}Q}{dT} \right)_V, \quad (10)$$

e depende de V e T . Em geral, C_p e C_V são diferentes. Cada sistema simples tem suas próprias capacidades de calor, como mostrado na tabela 2.

Sistema	Capacidades de Calor	Símbolo
Hidrostático	A pressão constante	C_p
	A volume constante	C_V
Linear	A tensão constante	C_T
	A comprimento constante	C_L
Superficial	A tensão superficial constante	C_S
	A área constante	C_A
Elétrico	A f.e.m. constante	C_E
	A carga constante	C_Z
Magnético	A campo constante	C_H
	A magnetização constante	C_m

Tabela 2. Capacidades de Calor para Sistemas Simples.

Cada capacidade de calor é uma função de duas variáveis. Em um pequeno domínio de variação dessas coordenadas, contudo, a capacidade de calor pode ser considerada praticamente constante. Muitas vezes, uma capacidade de calor pode ser considerada igual à outra sem muito erro. Assim, C_H para um sistema magnético é algumas vezes muito próximo de C_M .

O calor trocado em um dado processo pode então ser calculado por,

$$Q = \int \bar{d}Q = \int C dT,$$

ou,

$$Q = \int \bar{d}Q = m \int c dT,$$

ou ainda,

$$Q = \int \bar{d}Q = n \int c dT,$$

conforme usemos a capacidade térmica, o calor específico por unidade de massa, ou o calor específico molar, respectivamente. Lembramos que $\bar{d}Q$ é uma *diferencial inexata*, assim as integrais acima só podem ser calculadas depois de especificarmos o processo entre os estado inicial e final. As expressões acima são completamente análogas ao caso do trabalho,

$$W = \int \dot{d}W = \int p dV.$$

8 Equações para um Sistema Hidrostático

A formulação matemática da primeira lei para um sistema hidrostático é

$$\dot{d}Q = dU + p dV,$$

em que U é uma função de quaisquer duas de p , V e T . Escolhendo T e V ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Portanto a primeira lei fica na forma

$$\dot{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (11)$$

Dividindo por dT ,

$$\frac{\dot{d}Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}. \quad (12)$$

Essa equação é verdadeira para *qualquer* processo envolvendo qualquer variação de temperatura dT e qualquer variação de volume dV .

(a) Se V é constante, $dV = 0$, e

$$\left(\frac{\dot{d}Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Como a razão no lado esquerdo é, por definição, a capacidade de calor a volume constante C_V , temos

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (13)$$

Se conseguimos calcular U matematicamente para um dado material, fazendo algumas hipóteses, um dos primeiros métodos de verificar essas hipóteses é derivar U com respeito a T a volume constante, e comparar o resultado com o valor experimental de C_V .

(b) Se p é constante, a equação (12) torna-se

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p.$$

Por definição, o lado esquerdo é C_p , e $(\partial V/\partial T)_p = V\beta$. Assim,

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] V\beta,$$

ou

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p - C_V}{V\beta} - p. \quad (14)$$

Essa última relação é um bom exemplo de uma equação que relaciona uma quantidade que não é ordinariamente medida, $(\partial U/\partial V)_T$, com quantidades como C_p , C_V , e β , que podem ser medidas.

References

- [1] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1968).
- [2] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, Singapore (1965).
- [3] T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1986).
- [4] T. L. Hill, *Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications*, Dover, New York (1956).
- [5] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, New York (1995).
- [6] A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York and London (1964).
- [7] E. Fermi, *Thermodynamics*, 2nd ed., Dover, New York (1952).
- [8] E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1952).
- [9] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1958).
- [10] R. Gautreau, W. Savin, *Schaum's Outline of Theory and Problems of Modern Physics*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1999).

- [11] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Singapore (1987).
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
- [13] W. J. Moore, *Físico-Química*, LTC e EDUSP, Rio de Janeiro (1968).
- [14] R. K. Wangsness, *Electromagnetic Fields*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- [15] A. Sommerfeld, *Partial Differential Equations in Physics*, Academic Press, New York and London (1964s).
- [16] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integral, Series, and Products*, 5th ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [17] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, *Schaum's Outline of Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (2009).
- [18] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Fourier Analysis with Applications to Boundary Value Problems*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [19] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Advanced Mathematics for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill, New York (1971).
- [20] M. M. Abbott, H. G. van Ness, *Schaum's Outline, Thermodynamics with Chemical Applications*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1972).
- [21] M. C. Potter, C. W. Somerton, *Schaum's Outline, Theory and Problems of Thermodynamics for Engineers*, McGraw-Hill, New York (1993).