

CALOR E TRABALHO: SÃO ESTES CONCEITOS INVARIANTES SOB A PERMUTA SISTEMA-VIZINHANÇA?

Joaquim Anacleto*

Departamento de Física, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Apartado 1013, P-5001-801 Vila Real, Portugal / IFIMUP and IN - Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, P-4169-007 Porto, Portugal

José M. Ferreira

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

Recebido em 10/6/07; aceito em 28/3/08; publicado na web em 1/10/08

HEAT AND WORK CONCEPTS: ARE THEY INVARIANT UNDER A SYSTEM-SURROUNDINGS INTERCHANGE? It is argued that the invariants associated to the First Law of Thermodynamics and to the concept of identical processes lead to a clear definition of heat and work. The conditions for heat and work to be invariant under a system-surroundings interchange are also investigated. Finally, examples are presented to illustrate the above conditions.

Keywords: heat; work; invariance.

INTRODUÇÃO

Embora os conceitos de calor, Q , e de trabalho, W , sejam essenciais em Termodinâmica, para processos irreversíveis a sua natureza controversa tem originado intenso debate na literatura¹⁻¹⁰ e em livros de texto.¹¹⁻¹³ Contudo, ainda subsistem algumas questões interessantes em aberto que requerem clarificação. Especificamos a seguir os três principais tópicos que nos propomos explorar neste artigo. Na literatura⁴ somos confrontados muitas vezes com duas definições de calor e trabalho: uma baseada no sistema e a outra baseada na vizinhança. Alguns autores defendem que ambas as definições podem ser utilizadas para desenvolver a Termodinâmica, sendo a questão central saber qual destas duas definições é mais geral e mais facilmente aplicável;⁴ outra questão a clarificar é o significado das expressões $Q_{\text{sis}} = -Q_{\text{viz}}$ e $W_{\text{sis}} = -W_{\text{viz}}$, que se encontram também na literatura,⁴ onde os subscritos “sis” e “viz” significam sistema e vizinhança, respectivamente; finalmente, a questão da invariância do calor e do trabalho relativamente à permuta entre sistema e vizinhança.

O objectivo deste trabalho é analisar as questões referidas acima. Com este propósito em mente, começaremos por discutir as definições de calor e de trabalho. Utilizando argumentos lógicos e o conceito de processos termodinâmicos idênticos^{1,6} concluímos que o calor e trabalho têm significados físicos específicos que levam a definições inequívocas. Clarificaremos também a segunda questão no contexto das novas definições de calor e trabalho. Seguidamente, apresentaremos dois processos termodinâmicos e consideraremos para cada um deles uma transformação que consiste numa permuta entre sistema e vizinhança. Mostra-se que o conceito de processos idênticos, o qual está intimamente ligado à Segunda Lei, implica que calor e trabalho não podem, em geral, ser invariantes sob tal transformação.

SOBRE AS DEFINIÇÕES DE CALOR E TRABALHO

Os conceitos de calor e trabalho são efectivamente fundamentais em Termodinâmica, não só porque representam mecanismos conceptualmente diferentes de transferência de energia entre o sistema e a sua vizinhança, mas também porque eles são elementos chave para a

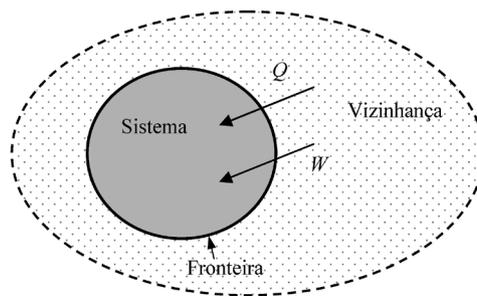


Figura 1. O sistema e vizinhança separados pela fronteira: o calor Q e o trabalho W representam energia que atravessa a fronteira

formulação das leis da Termodinâmica, nomeadamente da Primeira e Segunda Leis.

Para descrever e analisar um processo termodinâmico, é necessário começar por definir o sistema em estudo e explicitar as propriedades da fronteira que o separa da sua vizinhança. A vizinhança é uma região externa ao sistema, a qual interage directa ou indirectamente com ele (Figura 1). Esta explicitação inicial é crítica para a descrição do processo em estudo. As definições do sistema, da fronteira e da vizinhança são algumas vezes implícitas na formulação de problemas de Termodinâmica, o que constitui uma dificuldade adicional para os alunos.

De um ponto de vista conceptual e lógico, uma vez definido o sistema e as propriedades da fronteira estabelecidas, então para um dado processo termodinâmico, Q e W devem ter valores fixos, independentemente do método utilizado para os determinar. A hipótese de Q e W terem valores diferentes consoante o procedimento utilizado para a sua determinação é inaceitável. Com efeito, tal ambiguidade implicaria que calor e trabalho se tornassem conceitos marginais e inúteis, pois, para além de não serem funções de estado, não seriam agora também funções de processo.² Consequentemente, poderíamos questionar a relevância dos conceitos de calor e trabalho para a formulação da Primeira e Segunda Leis.

Para qualquer processo que ligue os mesmos estados inicial e final, a Primeira Lei estabelece que a soma $Q + W$ é um invariante, o qual é designado por variação da energia interna, ΔU , ou seja,

$$\Delta U = Q + W \tag{1}$$

*e-mail: anacleto@utad.pt

A lei acima permite a utilização de diferentes definições de calor e trabalho sob a única condição de que a sua soma permaneça constante. É esta vulnerabilidade intrínseca da Primeira Lei que dá suporte à ideia de que calor e trabalho podem ter mais do que uma definição sem que tal conduza à perda de consistência do ponto de vista termodinâmico.²

Pelo contrário, a conhecida relação de Clausius para processos cíclicos, a qual constitui uma formulação da Segunda Lei,

$$\oint \frac{\delta Q}{T_c} \leq 0 \quad (2)$$

requer uma definição única de calor, porque esta relação não exibe a simetria da Primeira Lei. Tal definição única está de acordo com o conceito de processos termodinâmicos idênticos.^{1,6} Processos termodinâmicos idênticos são processos intermutáveis no sentido de que eles ligam os mesmos estados inicial e final e produzem efeitos equivalentes na vizinhança. Uma consequência desta definição é que não é possível determinar, por mera inspecção das propriedades do sistema e da vizinhança nos seus estados finais, qual foi o processo, de entre um conjunto de processos idênticos, que efectivamente teve lugar. A condição de identidade de processos é a invariância da grandeza $\int \delta Q/T_c$, podendo a relação de Clausius (2) ser obtida a partir do conceito de processos idênticos. A invariância de $\int \delta Q/T_c$ conduz a uma definição única e objectiva de calor,⁶

$$\delta Q = -T_c dS_c \quad (3)$$

onde o subscripto "e" denota uma variável externa ao sistema, pelo que S_c representa a entropia do reservatório de calor à temperatura T_c , com o qual o sistema troca o calor δQ . Por integração da Equação 3 obtemos um valor bem definido para Q o qual, em conjunto com o valor constante de ΔU na Equação 1, conduz também a um valor único para o trabalho.

É importante também referir que calor e trabalho consistem em transferências de energia através da fronteira, sendo ambos funções de processo. Uma vez que a energia não é criada nem destruída na fronteira, e também não ocorrem nesta fronteira transformações de energia, o calor que sai (ou entra) da (na) vizinhança Q_{viz} , tem o mesmo valor absoluto daquele que entra (ou sai) no (do) sistema Q_{sis} , ou seja, $Q_{viz} = -Q_{sis}$. Uma conclusão análoga pode ser obtida para o trabalho, isto é, $W_{viz} = -W_{sis}$.

É pertinente referir que as conclusões acima são frequentemente relacionadas na literatura com as diferentes formas de definir calor e trabalho.⁴ Contudo, deve ser realçado que tal relação não existe, pois quer o calor quer o trabalho têm definições únicas.

Deve ser notado que enquanto que δQ é obtido utilizando variáveis termodinâmicas do reservatório de calor (Equação 3), δW é obtido utilizando variáveis termodinâmicas do reservatório de trabalho que interage com o sistema, ou seja,

$$\delta W = Y_c dX_c \quad (4)$$

onde Y_c é designado por força generalizada e dX_c é a diferencial do deslocamento generalizado.¹²

A forma diferencial da Primeira Lei pode então ser escrita a partir das Equações 3 e 4 como

$$dU = -T_c dS_c + Y_c dX_c \quad (5)$$

A Equação 5 expressa dU em função de variáveis dos reservatórios de calor e trabalho. Em alternativa, podemos expressar dU em função das mesmas variáveis mas agora referidas ao sistema, ou seja,

$$dU = TdS - YdX \quad (6)$$

Vale a pena sublinhar que a Equação 6 não expressa a Primeira Lei porque, em geral, temos $\delta Q \neq TdS$ e $\delta W \neq YdX$, excepto para alguns processos particulares, incluindo os reversíveis.

Combinando as Equações 5 e 6, obtemos

$$dU = -T_c dS_c + Y_c dX_c = TdS - YdX \quad (7)$$

Na equação acima, $\delta Q = -T_c dS_c$ e $\delta W = Y_c dX_c$ são, respectivamente, o calor e o trabalho trocados. A quantidade $\delta W_D = Y_c dX_c + YdX$ é o trabalho dissipativo. Portanto, o trabalho total trocado, dado por $\delta W = Y_c dX_c$ é a soma do trabalho de configuração $-YdX$ com o trabalho dissipativo. Portanto, da literatura,⁴ a definição de trabalho baseada na vizinhança, $Y_c dX_c$, corresponde ao trabalho total, enquanto que a definição baseada no sistema, $-YdX$, corresponde apenas ao trabalho de configuração. Uma vez que não há trabalho dissipativo para processos reversíveis, neste caso o trabalho total é igual ao trabalho de configuração.

Para todos os processos reversíveis, e para os processos irreversíveis onde o trabalho dissipativo é zero, temos que

$$Y_c dX_c + YdX = 0 \quad (8)$$

e utilizando as Equações 7 e 8 obtemos também

$$T_c dS_c + TdS = 0 \quad (9)$$

Sempre que as Equações 8 e 9 sejam verificadas, as variáveis do reservatório de calor (T_c e S_c) e do reservatório de trabalho (Y_c e X_c) são permutáveis com as variáveis do sistema correspondentes (T e S) e (Y e X). Conceptualmente, isto é equivalente a uma permuta entre o sistema e a vizinhança. Se, adicionalmente, $T = T_c$, da Equação 9 obtém-se $dS + dS_c = 0$ e o processo não dissipativo é reversível, sendo importante salientar que a condição $T = T_c$ não obriga a que tal processo seja também isotérmico. Com efeito, descrevendo as Equações 8 e 9 processos infinitesimais, a reversibilidade dos processos no interior de um reservatório de calor apenas requer que a sua temperatura T_c seja espacialmente invariante num dado instante, existindo duas formulações equivalentes para descrever este tipo de processos reversíveis não isotérmicos. A formulação adoptada por Zemansky *et al.*¹² considera que o sistema é posto em contacto com sucessivos reservatórios de calor cada um dos quais caracterizado por uma temperatura espacial e temporalmente invariante, enquanto que a formulação adoptada por Callen¹³ considera que o sistema é posto em contacto com um único reservatório de calor cuja temperatura é espacialmente invariante mas podendo variar no tempo.

Ainda antes de concluir esta secção é importante referir que do ponto de vista físico o calor e o trabalho são, respectivamente, manifestações do movimento caótico e organizado das partículas na vizinhança,^{1,2,6} pelo que uma alteração na vizinhança resultante da sua permuta com o sistema poderá ter como consequência uma alteração dos valores do calor e do trabalho, mantendo-se contudo invariante a sua soma. Tais alterações serão analisadas na secção seguinte, com a apresentação de dois exemplos.

PERMUTA ENTRE O SISTEMA E VIZINHANÇA

Nos exemplos que se apresentam a seguir, começaremos por definir o sistema e considerar um processo termodinâmico para o qual determinaremos calor e trabalho. Faremos a seguir uma permuta entre o sistema e a vizinhança para mostrar que, para o primeiro exemplo, calor e trabalho não são invariantes sob tal transformação, enquanto que para o segundo exemplo tal invariância é verificada.

Exemplo 1

Consideremos um sistema formado por um gás e por uma resistência eléctrica R encerrado num recipiente com paredes rígidas. O sistema tem massa m e capacidade térmica mássica c . A vizinhança é formada por uma bateria recarregável caracterizada por uma carga q e uma força electromotriz ϵ . Inicialmente, o sistema está num estado de equilíbrio à temperatura T_i . Ligando a resistência à bateria durante um certo intervalo de tempo Δt , uma quantidade de energia E é transferida da vizinhança para o sistema, e como resultado a temperatura do sistema aumenta para um valor T_f . Assumimos que os valores de R e ϵ são tais que o processo de aquecimento é muito lento, de forma que durante todo o processo o sistema está sempre em equilíbrio termodinâmico a uma dada temperatura T . O processo está ilustrado na Figura 2a.

Como se assume que a bateria é ideal e recarregável, no seu interior não ocorrem irreversibilidades e a sua entropia permanece constante, obtendo-se da Equação 3

$$\delta Q = -T_c dS_c = 0, \text{ e portanto } Q = 0 \tag{10}$$

Além disso, durante o intervalo de tempo dt , a energia dE transferida da vizinhança para o sistema é dada por

$$dE = -\epsilon dq = \epsilon I dt = \frac{\epsilon^2}{R} dt \tag{11}$$

onde I é a corrente eléctrica, e o sinal negativo resulta da variação infinitesimal da carga na bateria dq ser negativa, isto é, $-dq = Idt$.

Uma vez que $\delta Q = 0$, pela Primeira Lei e pela Equação 4 temos

$$dE = \delta W = Y_c dX_c \tag{12}$$

i.e., a força generalizada Y_c pode ser considerada aqui como a força electromotriz da bateria ϵ , e a diferencial do deslocamento generalizado dX_c pode ser tomado como $-dq$.

Em conclusão, numa perspectiva termodinâmica, a energia dE transferida é identificada como o trabalho δW . Como a força electromotriz ϵ e a carga q , que caracterizam a bateria recarregável, não têm variáveis correspondentes no sistema (a bateria é o elemento activo, enquanto que a resistência é o elemento passivo), a Equação 8 nunca pode ser satisfeita, ou seja, para este exemplo o trabalho dissipativo δW_D não pode ser zero, e portanto o trabalho total é trabalho dissipativo.

Embora na situação descrita na Figura 2a não exista troca de calor entre o sistema e a vizinhança ($Q = 0$) este deixa de ser o caso se procedermos a uma permuta entre o sistema e a vizinhança (Figura 2b). No entanto, antes de analisarmos em detalhe esta última situação, é importante realçar que a parede sistema-vizinhança é invariante na permuta, o que levanta a questão da aplicabilidade do conceito de parede adiabática às situações retratadas nas Figuras 2a e 2b. Com efeito, o conceito de parede adiabática (entendida como inibidor da troca de calor) só se aplica a processos de transferência de calor por condução na presença de um gradiente de temperatura, o que não acontece no presente exemplo.

Com a nova definição do sistema, decorrente da permuta conceptual sistema-vizinhança (Figura 2b), a entropia da vizinhança varia agora durante o processo. Então, de acordo com a Equação 3, a energia transferida para a vizinhança é agora identificada como calor, o qual é dado por

$$\delta Q = -T_c dS_c = -mcdT_c, \text{ e portanto } Q = -mc(T_f - T_i) \tag{13}$$

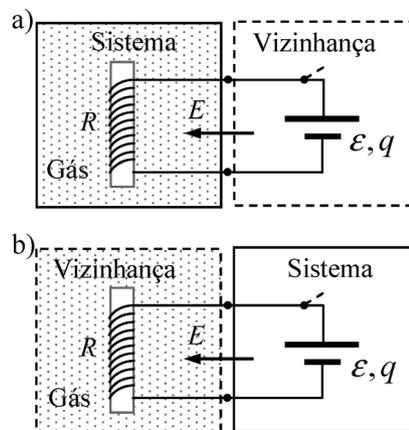


Figura 2. Aquecimento de um gás utilizando uma bateria recarregável e uma resistência: a) o sistema é constituído pelo conjunto gás e resistência, b) o sistema é a bateria

Com a permuta sistema-vizinhança a energia trocada é dada pelo simétrico da Equação 11, e temos então $\delta Q = \epsilon dq = \epsilon^2 dt/R$. Contudo, como a força electromotriz ϵ e a carga q são agora propriedades do sistema, não podemos utilizá-las para decidir se a troca de energia é calor ou trabalho, pois apenas as variáveis externas ao sistema o permitem fazer (ver Equações 3 e 4). Consequentemente, a energia trocada consiste unicamente em calor, e o trabalho trocado é portanto zero

$$\delta W = Y_c dX_c = 0, \text{ portanto } W = 0 \tag{14}$$

Em conclusão, uma vez que as Equações 8 e 9 não se verificam para este exemplo, calor e trabalho não são invariantes sob uma permuta entre o sistema e a vizinhança, o que está em consonância com a necessidade de uma definição clara do sistema.

Exemplo 2

Consiste num corpo A de massa m_A e de capacidade térmica mássica c_A . O sistema está inicialmente à temperatura T_2 e é colocado em contacto térmico com outro corpo B, de massa m_B , capacidade térmica mássica c_B e à temperatura T_1 , sendo $T_1 > T_2$. A vizinhança é constituída pelo corpo B e pela atmosfera envolvente à pressão constante P_{atm} . A situação está representada na Figura 3a.

Uma vez estabelecido o contacto térmico, ocorre troca de calor por condução do corpo B para o corpo A, e troca de trabalho por expansão do corpo A e contracção do corpo B (assumindo que ambos têm coeficientes de expansão térmicos positivos). A força generalizada Y_c pode ser tomada aqui como P_c , e a diferencial do deslocamento generalizado dX_c pode ser tomada como dV_c . Para este processo, o sistema e a vizinhança estão sujeitos à mesma pressão, $P = P_c = P_{atm}$, e sofrem variações de volume da mesma grandeza mas sinais opostos,

$$dV = -dV_c = -(dV_B + dV_{atm}) \tag{15}$$

o que nos permite escrever

$$\delta W = P_c dV_c = -PdV \tag{16}$$

A equação acima implica que as Equações 8 e 9 sejam agora verificadas e, consequentemente, espera-se que calor e trabalho sejam invariantes para uma permuta sistema-vizinhança. Tanto o sistema como a vizinhança sofrem variações na sua entropia, e pela Equação

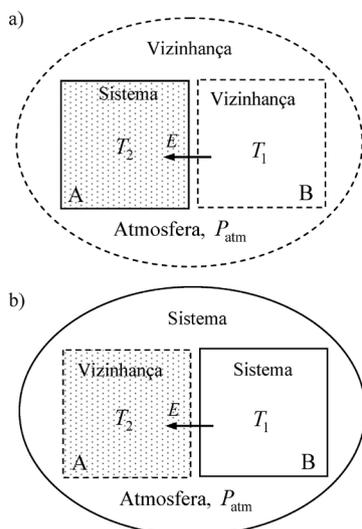


Figura 3. Troca de calor entre os dois sistemas A e B.: a) A é tomado como o sistema, b) o sistema é tomado como sendo B em conjunto com a atmosfera envolvente

3, assumindo que a troca de calor entre os corpos e a atmosfera é desprezável, obtemos

$$\delta Q = -T_c dS_c = -m_B c_B dT_B \quad (17)$$

Utilizando a temperatura final de equilíbrio, ou seja,

$$T_f = \frac{m_A c_A T_2 + m_B c_B T_1}{m_A c_A + m_B c_B} \quad (18)$$

e assumindo que $\Delta V \ll V$, integrando as Equações 16 e 17 obtém-se

$$Q = \frac{m_A c_A m_B c_B}{m_A c_A + m_B c_B} (T_1 - T_2) > 0 \quad (19)$$

$$W \approx -P_c \beta V \frac{m_A c_A}{m_A c_A + m_B c_B} (T_1 - T_2) \quad (20)$$

onde $\beta = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$ é o coeficiente de expansão térmica isobárico.

Devido ao carácter simétrico da Equação 19, uma permuta do sistema (A) com a vizinhança (B + atmosfera) apenas resulta numa

troca de sinal de Q e, devido à invariância de $Q + W$, também numa troca de sinal de W .

CONCLUSÃO

Argumentou-se neste trabalho que os invariantes decorrentes da Primeira Lei e do conceito de processos idênticos conduzem a uma definição única para calor e trabalho.

Consistente com o conceito de processos termodinâmicos idênticos, foram dados dois exemplos para ilustrar respectivamente que, para o caso de trabalho dissipativo diferente de zero, calor e trabalho não são invariantes para uma permuta sistema-vizinhança, enquanto que na ausência de trabalho dissipativo tal invariância está presente. Este trabalho dissipativo é precisamente a diferença entre as duas definições de trabalho que algumas vezes são referidas na literatura, nomeadamente a definição baseada na vizinhança e a definição baseada no sistema. Para além disso, os valores do calor e trabalho referidos ao sistema são simétricos dos valores referidos à vizinhança, embora deva ser realçado que esta relação não tem nada a ver com processos diferentes de determinar calor e trabalho, sendo unicamente uma consequência da conservação da energia.

Estas ideias são relevantes pois contribuem para a clarificação de algumas dificuldades de interpretação encontradas na literatura, para além de terem também interesse pedagógico.

REFERÊNCIAS

1. Anacleto, J.; Ferreira, J. M.; Anacleto, A.; *Can. J. Phys.* **2008**, *86*, 369.
2. Anacleto, J.; Ferreira, J. M.; *J. Chem. Thermodynamics* **2008**, *40*, 134.
3. Anacleto, J.; Anacleto, A.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 488.
4. Gislason, E. A.; Craig, N. C.; *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, *37*, 954.
5. Anacleto, J.; *Rev. Bras. Ens. Fis.* **2005**, *27*, 259.
6. Anacleto, J.; *Can. J. Phys.* **2005**, *83*, 629.
7. Besson, U.; *Eur. J. Phys.* **2003**, *24*, 245.
8. Craig, N. C.; Gislason, E. A.; *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 193.
9. Moreira, N. H.; Bassi, A. B. M. S.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 536.
10. Gislason, E. A.; Craig, N. C.; *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 660.
11. Sonntag, R. E.; Borgnakke, C.; Van Wylen, G. J.; *Fundamentals of Thermodynamics*, 6th ed., John Wiley: New York, 2003.
12. Zemansky, M. W.; Dittman R. H.; *Heat and Thermodynamics*, 6th ed., McGraw-Hill: Auckland, 1997.
13. Callen, H. B.; *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2nd ed., John Wiley: New York, 1985.