

Sobre as duas primeiras leis da termodinâmica.

Martina Costa Reis ^{1,*} (PG) e Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi ¹ (PQ).

¹ Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Grupo Teoria Temporal do Calor.

* marreis@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Primeira lei, Segunda Lei, Processos Homogêneos, Meios Contínuos.

Introdução

A termodinâmica, como qualquer outra ciência natural, não foi originalmente concebida como uma ciência atemporal. O artifício da atemporalidade empregado por William Gibbs permitiu que a termodinâmica, de um conjunto de conceitos muitas vezes discrepantes, adquirisse uma estrutura matemática coerente. Todavia, desde que se tornou uma ciência atemporal, a termodinâmica distanciou-se das demais ciências naturais e sua aplicabilidade limitou-se aos sistemas cujos estados estão em equilíbrio termodinâmico. Entretanto, em meados do século XX, uma teoria termodinâmica mais abrangente e com a mesma exatidão matemática adotada por Gibbs foi desenvolvida: a termodinâmica dos meios contínuos, que faz a ilógica separação entre termodinâmica e cinética química desaparecer, permitindo uma abordagem mais consistente de processos químicos e físicos.¹

Neste trabalho, as duas primeiras leis da termodinâmica são discutidas, impondo-se a homogeneidade aos processos, isto é, todas as propriedades intensivas e extensivas do sistema são funções do tempo, mas não do espaço.

Resultados e Discussão

Seja um corpo cuja composição é fixa e as posições e orientações relativas das partículas constituintes são inalteradas, embora o corpo possa movimentar-se. Este corpo é denominado de corpo rígido e seu conteúdo energético é dado pela energia de corpo rígido E_R . Porém, suponha que, agora, as partículas possam movimentar-se. O conteúdo energético do corpo, E , é dado por $E = E_R + U$, onde U é a energia interna do corpo e representa a soma das energias que envolvem alterações nos momentos linear e angular das partículas constituintes, mas não do corpo como um todo.

O princípio de conservação de energia indica a interconvertibilidade entre calor e trabalho. O calor q é a energia trocada que não envolve alteração dos momentos linear e angular do sistema e do exterior. Portanto, calor não pode alterar E_R . Por sua vez, o trabalho pode ser trocado tanto pela energia interna (w), como pela energia de corpo rígido (w_R). Logo, 34^{a} Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

tem-se $\dot{U} = \dot{q} + \dot{w}$ e $\dot{W}_R = \dot{E}_R$, onde se utiliza conhecida representação para derivada temporal. Somando as duas últimas expressões e lembrando que $\dot{E} = \dot{E}_R + \dot{U}$, tem-se $\dot{E} = \dot{q} + \dot{w}_T$, que é equação global de balanço de energia para um sistema fechado.²

Para um sistema fechado em temperatura homogênea, embora trabalho e energia interna sempre possam ser convertidos em calor, há um limite para a taxa de absorção de calor, dado por $\dot{q} \leq T\dot{S}$ e para a taxa de produção de trabalho, dado por $\dot{U} - T\dot{S} \leq \dot{w}$, onde T é a temperatura absoluta homogênea e S é a entropia. Em processo isotérmico $\dot{U} - T\dot{S}$ é a derivada temporal da energia de Helmholtz, representada por A . Logo, $\dot{A} \leq \dot{w}$, isto é, em processo isotérmico a velocidade de variação da energia de Helmholtz não é maior do que a velocidade de absorção de trabalho pela energia interna. Se o sistema trocar somente trabalho volumétrico expansivo e for submetido a um processo simultaneamente isotérmico e isobárico, $\dot{w} = -p\dot{V}$ e $\dot{G} = \dot{U} - T\dot{S} + p\dot{V} \leq 0$, onde G é a derivada temporal da energia de Gibbs. Porque a entalpia é dada por $H = U + pV$, $\dot{G} = \dot{U} - T\dot{S} + p\dot{V} \leq 0$ pode ser reescrita como $\dot{G} = \dot{H} - T\dot{S} \leq 0$, que é a mais conveniente condição de espontaneidade para processos isotérmicos e isobáricos.²

Conclusões

As duas primeiras leis da termodinâmica foram discutidas, de acordo com a termodinâmica dos processos homogêneos. Em concordância com capítulo de livro publicado² em 2010 pelos autores, na primeira lei a conservação dos momentos linear e angular, juntamente com o conceito de corpo rígido, enfatiza a união da mecânica com a termodinâmica. Considerando a mesma referência, a segunda lei foi interpretada como restrição à velocidade de resposta do sistema a estímulos externos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

¹ Truesdell, C.A., Rational Thermodynamics, Springer: New York, 1984.

² Reis, M.C.; Bassi, A.B.M.S.; Em Thermodynamics, Takahashi, M. eds.; Intech: Viena, 2010, cap 16.