

As leis da Termodinâmica são expressões altamente condensadas de um grande volume de evidências experimentais. As leis são empíricas: derivaram de observações experimentais de como a matéria se comporta. Nenhuma exigência é feita que elas possam ser deduzidas de quaisquer princípios filosóficos fundamentais.

As leis da Termodinâmica são:

- 1 - existe uma propriedade do universo, ^{sua} ~~chamada~~ energia, que não pode ser alterada não importa que processo ocorra;
- 2 - existe uma propriedade do universo, sua entropia, que sempre muda na mesma direção não importa que processo ocorra;
- 3 - existe um limite inferior para a temperatura que pode ser alcançada pela matéria, chamado temperatura zero absoluto, e a entropia de todas as substâncias é a mesma nessa temperatura.

Uma "lei da Termodinâmica" ~~infreqüentemente~~ também é citada com freqüência, a qual reconhece que existe uma escala de temperatura para todas as substâncias na natureza e proporciona uma medida absoluta da sua tendência de trocar calor.

A primeira lei da Termodinâmica

Energia atingiu o status de "lugar comum", na forma como o termo é utilizado todos os dias. Imagina-se que seja um conceito de senso comum (consenso) e significado intuitivo inequívoco. Um exame cuidadoso do conceito de energia em todos os seus diversos aspectos revela que tal intuição é superficial e potencialmente enganadora. Por exemplo, tente visualizar o significado intuitivo de energia cinética, $\frac{mv^2}{2}$, uma quantidade que contém implicitamente o "quadrado da taxa de deslocamento" da matéria em um sistema. Por sorte, do

ponto de vista prático, um entendimento intuitivo do (2) que a energia não é crucial. Energia pode ser definida tanto fisicamente como matematicamente e pode ser medida com precisão. A descrição do estado de um sistema e a precisão do seu comportamento baseiam-se na formulação física e matemática do conceito, e não em um entendimento intuitivo dele.

Três grandes categorias de energia têm sido identificadas na experiência científica:

1. energia cinética, que é associada com o movimento, translação ou rotação, de uma partícula ou corpo em movimento e nada mais.
2. energia potencial, que é associada com a posição de uma partícula ou corpo em um campo de potencial e nada mais.
3. energia interna, que é associada com a condição interna do corpo e não depende do seu movimento e posição no espaço.

A termodinâmica a princípio foca nas influências que alteram a condição interna de um sistema em repouso. Ou seja, estaremos lidando no primeiro momento com a energia interna.

Na sua forma mais pretenciosa a primeira lei pode ser expressa para o comportamento do universo. Em aplicações práticas o foco da atenção é sobre algum pequeno subconjunto do universo, chamado "sistema". Exceto para o caso de um sistema isolado de suas vizinhanças, as mudanças que ocorrem no interior de um sistema são sempre acompanhadas de mudanças na condição da matéria na vizinhança do sistema. A parte do universo que é externa ao sistema mas que também é afetada por mudanças causadas no sistema é chamado de "ambiente".

Q é a quantidade de calor que flui para o sistema durante o processo. (4)

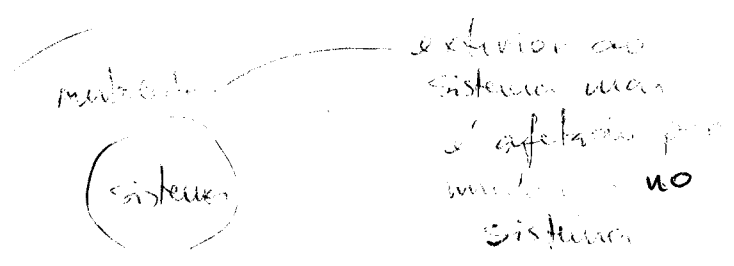
W é definido como o trabalho mecânico realizado sobre o sistema por uma força ~~externa~~ exercida pela pressão externa do ambiente. ^{que não é mecânico}

W' é definido como todo outro tipo de trabalho realizado sobre o sistema durante o processo.

Note que ao introduzir essas definições é necessário estabelecer convenções para o sinal de cada quantidade. Pela convenção escolhida, se Q é positivo, calor (e então energia) flui para o interior do sistema, aumentando sua energia interna. Se para um dado processo calor flui para fora do sistema, Q é negativo. De forma similar, se W (ou W') é positivo, o ambiente realiza trabalho sobre o sistema e a energia flui para o interior do sistema. Se para o processo sendo considerado trabalho é realizado pelo sistema em seu ambiente ou vizinhança (então), W (ou W') é negativo e energia é transferida para fora do sistema. A premissa que o aumento da energia interna do sistema durante um processo é a soma das transferências através do contorno pode ser escrita como:

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

Essa é a expressão matemática da primeira lei da termodinâmica. Na prática, para aplicá-la é necessário desenvolver um aparato (conjunto de ferramentas) para avaliar/determinar as variáveis do processo Q, W e W' para cada tipo de processo que pode ser encontrado por cada classe de sistema.



Então, do ponto de vista da conservação da energia, a soma das mudanças que ocorrem no sistema e no ambiente inclui todas as mudanças no universo. Isso acontece porque as mudanças ocorrem.

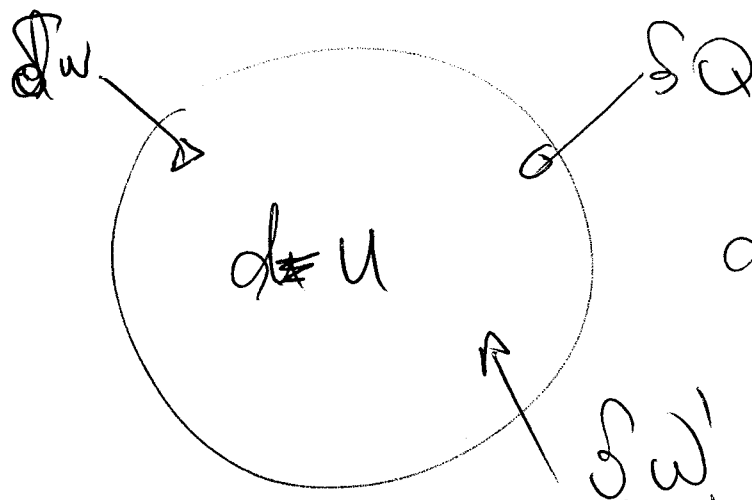
Da primeira lei a energia total do universo não pode mudar não importa qual seja o processo. Energia pode ser transportada, ou convertida de uma forma em outra, mas não pode ser criada ou destruída. Como a conversão de energia de uma forma em outra não altera a quantidade total de energia, a única forma na qual a energia interna de um sistema pode ser alterada é ~~através da~~ ^{pelos} transferência de energia através de seu contorno. Uma expressão matemática da primeira lei para um sistema pode então ser formulada a partir da premissa que a mudança na energia interna de um sistema por um processo deve ser igual a soma de toda energia transferida através do contorno do ~~sistema~~ sistema durante o processo. Só é necessário enumerar todos os tipos possíveis de transferência de energia que podem ocorrer para a classe de sistema sendo considerada e ~~igualar~~ ^{igualar} a soma dessas

transferências de energia ~~igual~~ ^{igual} a mudança na energia interna do sistema para o processo em questão.

~~Defina~~ Considere U uma função de estado termodinâmica chamada energia interna do sistema. Para qualquer processo, ~~o~~ ΔU é definido como o aumento na energia interna do sistema. Enumeremos todos os tipos de transferência de energia que podem ocorrer:

Para seguir um processo em detalhes é útil considerá-lo como uma sucessão de etapas (passos) incrementais, que produzem mudanças infinitesimais na condição interna do sistema e resultam de transferências infinitesimais de calor e trabalho através do contorno.

A primeira lei é universal, ela não só se aplica às mudanças finitas totais que um sistema pode experimentar mas também para cada passo de incremento ao longo do caminho. Energia deve ser conservada durante cada passo de incremento em um processo.



$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W'$$

Então, para uma mudança infinitesimal na condição do sistema, podemos escrever a primeira lei da forma;

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

onde dU é a mudança na função de estado U para um passo infinitesimal no processo, e δQ , δW e $\delta W'$ são quantidades incrementais de calor e trabalho que são transferidas através do contorno do sistema. É largamente aceito na termodinâmica que uma quantidade infinitesimal designada por um d , como em dU , representa uma mudança em uma função de estado. Prefixando uma quantidade com um δ , como em δQ , denota uma quantidade infinitesimal de calor ou trabalho; entretanto, essas quanti-

dades infinitesimais não têm as propriedades matemáticas de uma diferencial de uma função ⁽⁶⁾ implicadas pelo operador d . Não há nenhuma função matemática do estado do sistema, Q , para a qual dQ é a diferencial, porque Q não é uma função do estado; ele só tem significado para um processo.

Então U é uma função do estado, enquanto Q , w e w' são variáveis de processo. Q , w e w' têm valores que dependem explicitamente do caminho, isto é, da sequência de estados termodinâmicos atravessada pelo sistema durante o processo. ΔU depende somente dos estados inicial e final e é independente da sequência de estados que os conectam.

Não há nenhuma restrição ~~matemática~~ Quando expressamos matematicamente a primeira lei da termodinâmica da forma da equação (1) e (2) acima. Elas se aplicam a qualquer sistema que passa por qualquer processo. Essa forma bastante geral de expressão é útil para enfatizar o conceito da primeira lei; entretanto, não é muito útil para aplicações em sistemas ~~na~~ e processos na prática. Precisamos, para isso, responder às questões chave: "Como ~~podem~~ Q , w , w' podem ser avaliados?"