

* PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

- LEIS DE CONSERVAÇÃO DA ENERGIA ERAM CONHECIDAS DESDE NEWTON; $\Delta E_k = -\Delta E_v$. MAS A RELAÇÃO ENTRE FORMAS DE ENERGIA DIFERENTES DA MECÂNICA (TÉRMICA, QUÍMICA, ELÉTRICA) E SUA CONSERVAÇÃO VIERAM DEPOIS.
- DESCOBERTAS DE CONEXÕES ENTRE DIFERENTES FORMAS DE ENERGIA:

REAÇÕES QUÍMICAS $\xrightleftharpoons[\text{MICHAEL FARADAY (ELETROLÍSE)}]{\text{ALESSANDRO VOLTA (PILHA)}} \text{ELETRICIDADE}$

LUZ $\xrightleftharpoons[\text{AMPOLAS DE CROOKES}]{\text{EFEITO FOTOELÉTRICO}} \text{ELETRICIDADE}$

CALOR $\xrightleftharpoons[\text{EFEITO JOULE}]{\text{EFEITO SEEBECK}} \text{ELETRICIDADE}$

MAGNETISMO $\xrightleftharpoons[\text{ØRSTED}]{\text{MICHAEL FARADAY}} \text{ELETRICIDADE}$

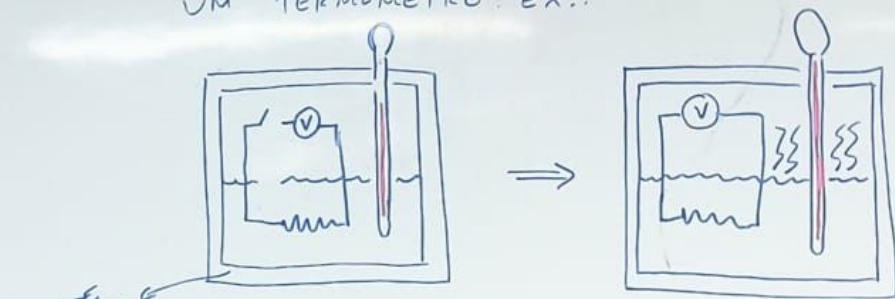


TODOS SÃO MANIFESTAÇÕES DIFERENTES DA MESMA QUANTIDADE QUE CHAMAMOS DE ENERGIA

→ ENUNCIADO DE JOULE DA 1ª LEI

- PREVIAMENTE À JAMES PRESCOTT JOULE A ENERGIA MECÂNICA, OU "CAPACIDADE DE GERAR TRABALHO", ERA DADA EM $N \cdot m = K m^2 s^{-2}$, DADO QUE ESTAVA ASSOCIADA AO PRODUTO DE UMA FORÇA (EM N) MULTIPLICADA POR UM DESLOCAMENTO.
- POR OUTRO LADO, A ENERGIA TÉRMICA, ASSOCIADA À TEMPERATURA DE UM CORPO, ERA TRANSFERIDA ENTRE CORPOS NA FORMA DE CALOR EM UNIDADES DE CALORIA (1 cal AQUECE 1g DE ÁGUA EM 1°C).
- JOULE SUSPEITAVA QUE A ENERGIA MECÂNICA E A TÉRMICA ESTAVAM RELACIONADOS, ENTÃO REALIZOU VÁRIOS EXPERIMENTOS ONDE AQUECEU, ADIABATICAMENTE, CERTA QUANTIDADE DE ÁGUA.

- AO REALIZAR TRABALHO ADIABÁTICO NESSE SISTEMA ELE REGISTROU O AUMENTO DA TEMPERATURA POR UM TERMÔMETRO. EX.:



- ELE OBSERVOU QUE PARA INDUZIR A MESMA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA NA MESMA QUANTIDADE DE ÁGUA, O TRABALHO MECÂNICO ERA O MESMO, INDEPENDENTE DO TIPO DE PROCESSO (NATUREZA DO FENÔMENO QUE GEROU TRABALHO)!
- OU SEJA:
 - 1) O TRABALHO ADIABÁTICO INDEPENDENTE DO CAMINHO, APENAS DOS ESTADOS INICIAL E FINAL.
 - 2) CALOR E TRABALHO SÃO FORMAS DE ENERGIA COM UNIDADES INTERCAMBIÁVEIS. ELE DESCOBRIU QUE O EQUIVALENTE MECÂNICO DA CALORIA É TAL QUE

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ N} \cdot \text{m} = 4,184 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 4,184 \text{ J}$$

HOMENAGEM

- ASSIM PODEMOS EXPRESSAR W E q NUMA MESMA UNIDADE, TÍPICAMENTE USAMOS JOULE (J) PARA AS DUAS.

- COMO FUNÇÕES DE ESTADO DEPENDEM APENAS DOS ESTADOS INICIAL E FINAL, QUE FORAM OS MESMOS NOS VÁRIOS EXPERIMENTOS REALIZADOS POR JOULE, CONCLUÍMOS QUE EM PROCESSOS ADIABÁTICOS (NÃO HÁ TROCA DE CALOR) O TRABALHO CORRESPONDENTE A UMA FUNÇÃO DE ESTADO U , CHAMADA DE ENERGIA INTERNA, CUJA VARIAÇÃO É TAL QUE:

$$\Delta U = W_{ad}$$

- ESSE É BASICAMENTE O ENUNCIADO DE JOULE DA 1ª LEI DA TERMODINÂMICA:

“SE UM SISTEMA ISOLADO ADIABATICAMENTE É ALTERADO (DE UM ESTADO INICIAL A UM FINAL), O TRABALHO GASTO É O MESMO PARA TODOS OS CAMINHOS QUE CONECTAM OS DOIS ESTADOS”
- SE HÁ PERDA OU GANHO DE ENERGIA DE OUTRA FORMA (COMO QUANDO USAMOS PAREDES DIATÉRMICAS), DEFINE-SE O CALOR COMO A DIFERENÇA ENTRE ΔU E $W \neq W_{ad}$:

$$q = \Delta U - W$$

adiabático
 $q = 0$

Logo: $\Delta U = q + W \xrightarrow{q=0} \Delta U = W_{ad}$

→ ENUNCIADO DE MAYER-POINCARÉ DA 1ª LEI

- UMA VERSÃO ALTERNATIVA DA 1ª LEI, QUE CONSIDERA UM PROCESSO CÍCLICO NO SISTEMA, É CHAMADA DE ENUNCIADO DE MAYER-POINCARÉ, E DIZ:

M: EM UM PROCESSO CÍCLICO O TRABALHO REALIZADO PELO SISTEMA É IGUAL AO NEGATIVO DO CALOR QUE ELE RECEBE

ASSIM:

$$\oint \delta W = - \oint \delta q$$

SEND O POSSÍVEL ENTÃO DEDUZIR A EXISTÊNCIA DE UMA FUNÇÃO $U = q + w$ QUE INDEPENDE DO CAMINHO, POIS,

$$\oint (\delta w + \delta q) = \oint dU = 0 \quad \begin{array}{l} \text{LOGO } U \text{ É UMA} \\ \text{FUNÇÃO DE ESTADO} \\ \text{(TEOREMA DE GREEN)} \end{array}$$

• ONDE

$$dU = \delta q + \delta w \quad (\text{FORMA DIFERENCIAL})$$

$$\int dU = \Delta U = q + w = \underbrace{\int \delta q + \int \delta w}_{\text{CAMINHO } M} \quad (\text{FORMA INTEGRAL})$$

A EXISTÊNCIA DESSA FUNÇÃO GARANTE QUE ENTRE DOIS ESTADOS A E B (COM $A \neq B$, OU SEJA, UM PROCESSO NÃO-CÍCLICO):

$$\int_A^B dU = U_B - U_A$$

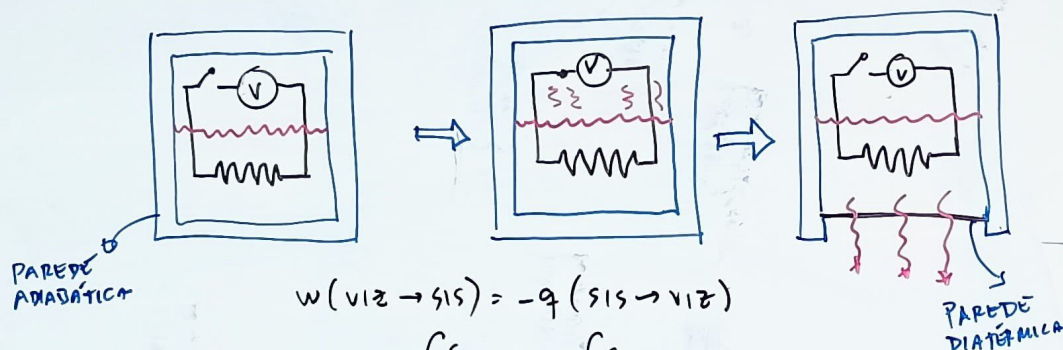
- ENQUANTO QUE O ENUNCIADO DE JOULE REFERE-SE A PROCESSOS NÃO-CÍCLICOS, DIFERENTE DO ENUNCIADO DE MAYER-POINCARÉ, O PRIMEIRO REFERE-SE A PROCESSOS EM UM SISTEMA ADIABATICAMENTE ISOLADO, E O SEGUNDO A SISTEMAS FECHADOS.

- A DEDUÇÃO DO ENUNCIADO DE JOULE (J) A PARTIR DO M SEGE DA TRANSFORMAÇÃO ENTRE OS ESTADOS A E B APRESENTADA:

$$\int_A^B dU = \Delta U = q + w \xrightarrow{q=0} \Delta U = w_{ad}$$

- JÁ A DEDUÇÃO DE M A PARTIR DE J EXIGE QUE PENSEMOS NA CONSEQUÊNCIA DO POSTULADO DE JOULE PARA SISTEMAS FECHADOS, ONDE O CALOR LIMITA A TRANSFORMAÇÃO DO TRABALHO (REALIZADO PELA VIZINHANÇA) EM VARIAÇÃO DE ENERGIA INTERNA.

Realizaremos novamente o experimento com a resistência elétrica, por exemplo, onde na 1ª etapa o sistema recebe trabalho elétrico, adiabaticamente, da vizinhança: $W(\text{viz} \rightarrow \text{sist})$. Depois retornamos o sistema ao seu estado inicial ao trocar a parede a parede adiabática por uma diatérmica, com liberação de calor para a vizinhança:



$$W(\text{viz} \rightarrow \text{sist}) = -q(\text{sist} \rightarrow \text{viz})$$

$$\int \delta W = - \int \delta q$$

Como é cíclico: $\oint \delta W = - \oint \delta q \Rightarrow \oint dU = 0$

- UMA FORMA GERAL E DIRETA DE OBTER M A PARTIR DE J É ENTÃO:

$$dU = \delta q + \delta W \rightarrow \oint dU = \oint \delta q + \oint \delta W = 0$$

$$\oint \delta W = - \oint \delta q$$

CONSERVAÇÃO DA ENERGIA E OUTROS ENUNCIADOS

- A PRIMEIRA LEI PODE SER COMPREENDIDA EM TERMOS DE CONSERVAÇÃO DA ENERGIA POIS ELA EXTENDE A NOÇÃO DE QUE APENAS A ENERGIA MECÂNICA É CONSERVADA (EM SISTEMAS CONSERVATIVOS). BASTA RECONHECER QUE A ENERGIA TOTAL DO UNIVERSO, E , É A SOMA DAS ENERGIAS MECÂNICA E TERMODINÂMICA DE TODAS AS ENTIDADES FÍSICAS NELA CONTIDAS, E QUE ELA SE CONSERVA EM QUALQUER PROCESSOS:

$$E_M + E_T = E = \text{cte}$$

- A ENERGIA MECÂNICA REFERE-SE À FORÇAS CONSERVATIVAS, E A PARCELA NÃO CONSERVATIVA, E_T , CORRESPONDE A ENERGIA INTERNA, QUE REPRESENTA:

- 1) A CORREÇÃO DA ENERGIA TOTAL PARA INCLUIR PROCESSOS NÃO-CONSERVATIVOS
- 2) A SOMA DAS ENERGIAS CINÉTICA E POTENCIAL DAS PARTÍCULAS INDIVIDUAIS
- 3) TRABALHO ONDE HÁ DESLOCAMENTO DO CENTRO DE MASSA E/OU NA AUSÊNCIA DE CAMPOS EXTERNOS, E CALOR EM FORÇAS DISSIPATIVAS

- PORTANTO, UM PROCESSO QUE ENVOLVE A VARIAÇÃO DESSAS ENERGIAS DEVE SER TAL QUE:

$$\Delta E_M = 0$$

- SE NÃO HÁ DISSIPACÃO DE ENERGIA OU QUALQUER TRABALHO ENVOLVENDO REARRANJO DE INTERAÇÕES ENTRE AS PARTÍCULAS, $\Delta U = 0$ E TEMOS PROCESSOS FÍSICOS CONSERVATIVOS:

$$E_M = E \Rightarrow \Delta E_M = 0$$

- SE O CENTRO DE MASSA PERMANECE IMÓVEL (OU, ANALOGAMENTE, SE ADOTA-SE O REFERENCIAL INERCIAL NO CENTRO DE MASSA) E NA AUSÊNCIA DE CAMPOS EXTERNOS, A ENERGIA TOTAL É A ENERGIA INTERNA, QUE PERMANECE CONSTANTE:

$$E_T = U \Rightarrow \Delta U = 0$$

- NATURALMENTE QUE ESSE É O CASO DO UNIVERSO, O QUE NOS LEVA AO ENUNCIADO DE CLAUSIUS DA 1ª LEI:

C: A ENERGIA DO UNIVERSO É CONSTANTE

- ESSE ENUNCIADO É LIMITADO A SISTEMAS ISOLADOS (NÃO INTERAÇÃO NEM MECANICAMENTE NEM TERMODINAMICAMENTE COM UMA VIZINHANÇA). SE O UNIVERSO POR OUTRO LADO, É DIVIDIDO EM PARTES, PODEMOS DEFINIR UM SISTEMA DE INTERESSE EM CONTATO TÉRMICO COM UMA VIZINHANÇA (SISTEMA FECHADO), ENTÃO:

$$\Delta E_M^{sis} + \Delta U^{sis} + \Delta E_M^{viz} + \Delta U^{viz} = 0$$

- TAL EQUAÇÃO PERMITE ENTENDER PROCESSOS COM ENVOLVIMENTO DE ENERGIA MECÂNICA JUNTAMENTE COM A TERMODINÂMICA, COMO NO EXPERIMENTO DAS BÂS DE JOULE, ONDE $\Delta E_M^{viz} = W_g$ (TRABALHO GRAVITACIONAL PERDIDO PELA VIZINHANÇA) E $\Delta U^{sis} = q$ (CALOR ABSORVIDO PELO SISTEMA, USADO NA ELEVACÃO DA TEMPERATURA DA ÁGUA):

$$\begin{array}{ccccccc} \Delta E_M^{sis} & + & \Delta U^{sis} & + & \Delta E_M^{viz} & + & \Delta U^{viz} = 0 \\ | & & | & & | & & | \\ 0 & & q & & W_g & & 0 \end{array}$$

- NA AUSÊNCIA DE CAMPOS CONSERVATIVOS, COMO NO UNIVERSO, $\Delta E_M = 0$ LOGO:

$$\Delta U^{sis} + \Delta U^{viz} = 0 \Rightarrow \Delta U^{sis} = -\Delta U^{viz}$$

- ISSO IMPLICA QUE VARIAÇÕES DA ENERGIA INTERNA DO SISTEMA SÓ OCORREM COM UM CUSTO EQUIVALENTE NA VARIAÇÃO DE TAL FUNÇÃO NA VIZINHANÇA, SEJAM ESSAS TROCAS DEVIDO A q OU A W .
- A EQUAÇÃO TAMBÉM REMETE AO ENUNCIADO DE PLANCK DA 1ª LEI

P: NÃO EXISTE MOTOPERPÉTUO DE 1º GRAU

- NELE, $\Delta U \neq 0$, LOGO ΔU^{sis} E ΔU^{viz} PODEM TER O MESMO SINAL. COM ISSO É POSSÍVEL QUE, POR EXEMPLO, TRABALHO SEJA GERADO PELO SISTEMA ($\Delta U^{sis} < 0$) SEM QUE SEJA NECESSÁRIO TRABALHO OU CALOR DA VIZINHANÇA ($\Delta U^{viz} = 0$), O QUE VAI DE ENCONTRO A TODOS OS EXPERIMENTOS, NA ESCALA MACROSCÓPICA, REALIZADOS AO LONGO DE SÉCULOS

1. NÃO EXISTE COMIDA GRÁTIS