Revisão de Cálculo

Termodinâmica Química
Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

O curso de Termodinâmica pode parecer confuso à primeira vista. A maior parte dos seus problemas, entretanto, se resumem a duas leis – a Lei da Conservação da Energia e o Princípio da Maximização da Entropia – e um pouco de cálculo de várias variáveis. Uma revisão de cálculo se faz necessária para tornar o curso menos confuso.

1 Derivadas nos permitem encontrar a taxa de variação de uma função com respeito a sua variável.

Chamamos de função uma relação entre dois conjuntos chamados *domínio* e *co-domínio* em que cada elemento do domínio, e.g.: x, está associado a um único número do co-domínio, y. Essa relação é expressa como $y = f(x)$ em que se diz que "y é função de x". O conjunto de todos os valores de $f(x)$ é chamado de imagem. Por exemplo:

$$y = f(x) = 4x^3 + 3x^2 + 2x + 1 \tag{1}$$

Uma função é representada graficamente pelo conjunto de pontos definidos por $(x, f(x))$. No caso da função dada pela Eq. (1): Funções são, por excelência, o principal objeto de estudo das ciências

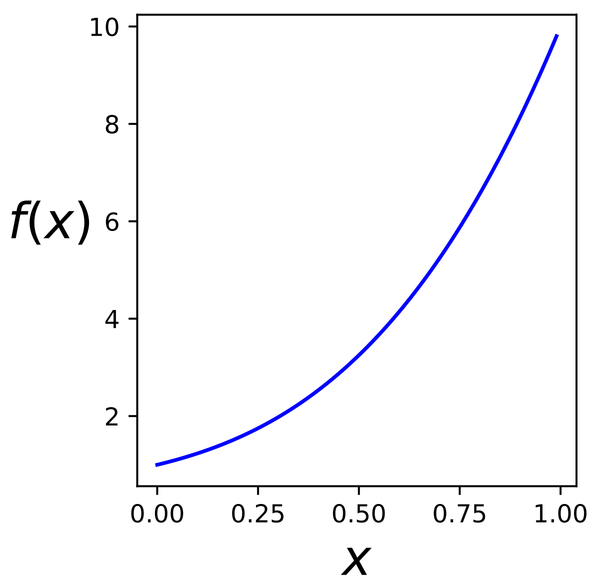

Figura 1: Gráfico da função $f(x)$.

que estudam as relações entre variáveis de interesse. A dependência da posição de uma partícula de massa m presa a uma mola de constante de força k com o tempo pode ser descrita como uma função $x = f(t)$:

$$x = A\sin(\sqrt{k/m} \cdot t), \tag{2}$$

onde A é a amplitude do movimento. Suponha que queiramos saber a energia cinética (K) desse oscilador harmônico:

$$K = \frac{1}{2}mv^2. \tag{3}$$

Apesar de não conhecermos a velocidade de imediato, sabemos como a posição da partícula varia com o tempo e isso nos fornece uma boa dica para encontrar a velocidade:

$$v = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}. \tag{4}$$

Chamamos a velocidade, isto é, a **taxa de variação** da posição com o tempo, a **derivada** da posição com relação ao tempo. No caso do oscilador da Eq. (2):

$$v = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A \sin(\sqrt{k/m} \cdot t). \tag{5}$$

1.1 Regras para memorização:

Há uma série de regras que ajudam usuários na *diferenciação* de funções simples:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} c = 0, \quad c = \text{constante}; \tag{6}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^n) = n \cdot x^{n-1}, \quad n \neq 0, n \in \mathbb{R}; \tag{7}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\ln(x)) = \frac{1}{x}; \tag{8}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\mathrm{e}^x) = \mathrm{e}^x; \tag{9}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\sin x) = \cos x; \tag{10}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\cos x) = -\sin x. \tag{11}$$

As regras mais importantes, entretanto, são aquelas que lidam com várias funções:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(f(x) + g(x)) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} f(x) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} g(x); \tag{12}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(f(x) \cdot g(x)) = g(x) \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} f(x) + f(x) \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} g(x); \tag{13}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{f(x)}{g(x)}\right) = \frac{1}{(g(x))^2} \cdot \left(g(x) \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} f(x) - f(x) \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} g(x)\right) \tag{14}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(f(g(x))) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}g} f(g) \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} g(x) \tag{15}$$

Assim, com as Eqs. (10) e (15), podemos determinar que a velocidade do oscilador é:

$$v = A\sqrt{\frac{k}{m}}\cos(\sqrt{k/m}\cdot t). \tag{16}$$

2 Integração é a operação oposta à diferenciação.

Trabalho é uma quantidade frequentemente encontrada em Mecânica e em Termodinâmica definido como o produto escalar da força e do deslocamento. Colocando esse problema em uma única dimensão temos que o trabalho infinitesimal é dado por:

$$\delta w = F(x)\mathrm{d}x. \tag{17}$$

No caso de sistemas termodinâmicos, forças normalmente são exercidas pelo efeito de uma pressão em uma área ($p = |F|/|A|$). Tanto a força quanto a área são quantidades vetoriais: a direção de uma força F se opõe ao vetor normal associado à área A sobre a qual essa força age. Substituindo essa relação na Eq. (17):

$$\delta w = -p_{ext}\cdot A\mathrm{d}x = -p_{ext}\mathrm{d}V. \tag{18}$$

Se quisermos calcular o trabalho realizado por um gás ideal na sua expansão reversível entre dois volumes V_i e V_f, temos que somar cada trabalho infinitesimal; isso é feito por meio de uma integral:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V. \tag{19}$$

Expansões e contrações **reversíveis** implicam que a pressão externa é idêntica à interna do gás durante toda a transformação. Também sabemos que o gás ideal tem uma relação simples entre a pressão e o volume:

$$p = \frac{NRT}{V}, \tag{20}$$

onde N é a quantidade de matéria, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e V é o volume. Substituindo na Eq. (19):

$$w = -NRT\int_{V_i}^{V_f}\frac{\mathrm{d}V}{V}. \tag{21}$$

Chamamos as integrais com limites de integração (como a Eq. (21)) de *integrais definidas* e elas são iguais à área sob a curva (e.g.: Fig. (2)). No caso do exemplo, o trabalho realizado pelo sistema é dado pela área colorida na figura. O sinal negativo significa que o **sistema realizou trabalho** na expansão e, por isso, se estabilizou.

2.1 Integrais indefinidas são antiderivadas por excelência.

Integrais que não possuem os limites de integração definidos são chamadas de *integrais indefinidas* e elas não definem áreas, como as integrais definidas, mas uma família de funções cujas derivadas são dadas pela função no *integrando*:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\int f(x)\mathrm{d}x = f(x) \tag{22}$$

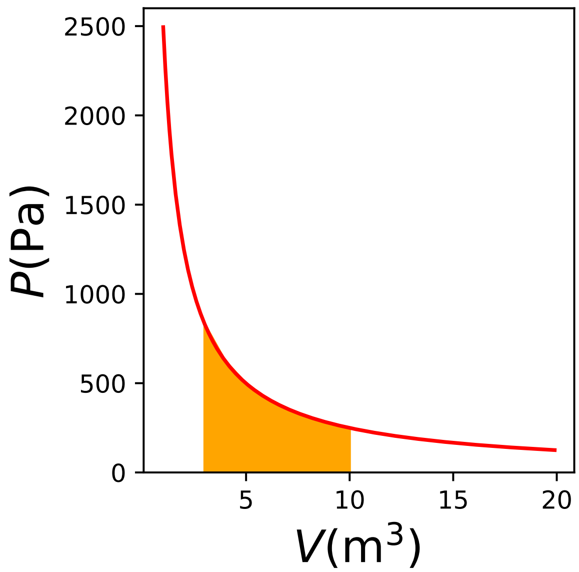

Figura 2: Visualização gráfica da integral $w = -\int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V$.

Por conta disso, integrais também são chamadas de antiderivadas e, assim como elas, têm regras cuja memorização ajuda no dia-a-dia de cientistas e engenheiros:

$$\int x^n \mathrm{d}x = \frac{1}{n+1}x^{n+1} + C, \quad n \neq -1; \tag{23}$$

$$\int \frac{1}{x}\mathrm{d}x = \ln|x| + C; \tag{24}$$

$$\int \mathrm{e}^x \mathrm{d}x = \mathrm{e}^x + C; \tag{25}$$

$$\int \sin x \ \mathrm{d}x = -\cos x + C; \tag{26}$$

$$\int \cos x \ \mathrm{d}x = \sin x + C; \tag{27}$$

$$\int u\mathrm{d}v = uv - \int v\mathrm{d}u \tag{28}$$

onde C é uma constante qualquer, representando toda uma família de curvas cujas derivadas são as funções dentro do integrando. Nem todas as integrais podem ser resolvidas com as fórmulas acima, entretanto, e algumas estratégias podem ser usadas para isso. Considere $\int \mathrm{e}^{ax}\mathrm{d}x$. Se fizermos a substituição $u = ax \iff \mathrm{d}u = a\mathrm{d}x$, essa integral se torna simples de resolver:

$$\int \mathrm{e}^{ax}\mathrm{d}x = \frac{1}{a}\int \mathrm{e}^u \mathrm{d}u = \frac{1}{a}\mathrm{e}^{ax} + C.$$

Outras integrais, como $\int e^{ax^2}dx$, exigem estratégias mais elaboradas de resolução (veja *exercícios recomendados*).

2.2 Calculando uma integral definida:

A expansão reversível de 1.0 mol de gás ideal entre os volumes de $3\,\mathrm{m}^3$ e $10\,\mathrm{m}^3$ a $T = 300\,\mathrm{K}$ é um bom exercício para entender a ideia da integral definida. Sabendo que $R = 8.314\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$:

$$
\begin{aligned}
w &= -1\mathrm{mol} \times 8.314\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \times 300\mathrm{K} \int_3^{10} \frac{dV}{V} \\
w &= -2494.2\mathrm{J} \ln\left(\frac{10}{3}\right) = -3002.95\mathrm{J}.
\end{aligned}
\tag{29}
$$

3 Funções de várias variáveis requerem derivadas parciais.

Em Termodinâmica, por exemplo, lidamos com funções de variáveis como a energia interna (U), a pressão (p), a temperatura (T), o volume (V) e frequentemente encontramos **equações de estado** de um sistema. Um exemplo comum é a equação dos gases ideais vista na seção anterior, em que três variáveis são funções implícitas umas das outras. Considere o volume $V = V(T, p)$:

$$V = \frac{NRT}{p} \tag{30}$$

Podemos calcular a taxa de variação do volume com relação à temperatura ou à pressão calculando as suas derivadas parciais:

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \frac{\partial}{\partial T}\frac{NRT}{p} = \frac{NR}{p} \\
\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial p}\frac{NRT}{p} = -\frac{NRT}{p^2} = -\frac{V}{p}
\end{aligned}
\tag{31}
$$

3.1 Diferenciais totais são representações diferenciais da variação de uma função com respeito a todas as suas variáveis

Diferenciais totais são objetos matemáticos bastante utilizados em Termodinâmica para entender como uma determinada **função de estado** se comporta mediante variação em seus parâmetros. Seja $z = f(x, y)$. A diferencial total de z é:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{32}$$

Uma propriedade importante das funções com as quais trabalhamos em termodinâmica é que as suas derivadas segundas cruzadas são idênticas:

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right) \tag{33}$$

É muito comum encontrar derivadas que não são intuitivamente calculáveis na Termodinâmica. Para encontrá-las, podemos usar a **regra cíclica**. Como parâmetros termodinâmicos são funções implícitas entre si, considere as diferenciais totais de x e y:

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z \tag{34}$$

$$\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \mathrm{d}z \tag{35}$$

Se substituirmos (35) em (34), temos que:

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \mathrm{d}z\right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z \tag{36}$$

Reorganizando:

$$\begin{aligned}\mathrm{d}x &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \mathrm{d}z + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z \\ \mathrm{d}x &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] \mathrm{d}z\end{aligned} \tag{37}$$

Podemos ver claramente que o termo multiplicando dx deve ser igual a 1 enquanto o termo multiplicando dz é igual a zero, logo:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y &= 0 \\ \implies \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -1\end{aligned} \tag{38}$$

Quantidades termodinâmicas frequentemente são expressas em termos de derivadas parciais. Chamamos de **susceptibilidades** grandezas físico-químicas que quantificam a mudança de uma quantidade extensiva (isto é, que depende do tamanho do sistema) com relação a variações em quantidades intensivas (que não dependem do tamanho do sistema). As susceptibilidades mais comuns são:

1. Capacidades caloríficas

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{39}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{40}$$

onde C_V é a capacidade calorífica a volume constante; C_p, a capacidade calorífica a pressão constante; U é a energia interna e H é a entalpia.

2. Coeficiente de expansão térmica de um material

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{41}$$

3. Coeficiente de compressibilidade isotérmica de um material

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{42}$$

4 Máximos, mínimos e concavidade de funções são encontradas a partir de suas derivadas.

O paralelo geométrico da taxa de variação de um variável com relação à outra é a tangente da curva em questão em determinado ponto. Considere a função $y = x^2 - 2x - 1$. Desenhando a função no plano cartesiano encontramos uma parábola (Fig. (3)). Uma forma mais pedestre de encontrar o

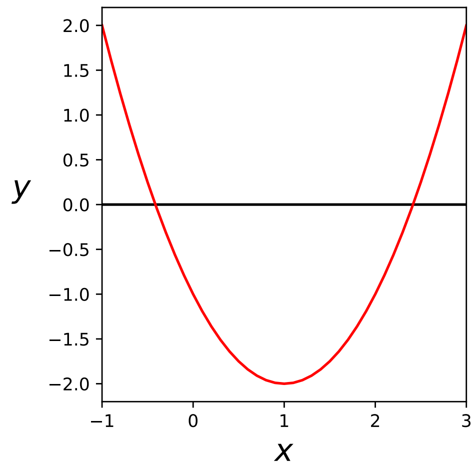

Figura 3: Gráfico de $y = x^2 - 2x - 1$.

ponto de mínimo desta função é calcular $y = f((x_0 + x_1)/2)$, onde x_0 e x_1 são as raízes da equação de segundo grau $x^2 - 2x - 1 = 0$. Esse procedimento nos leva a ver que o ponto de mínimo é $(1, -2)$. Há um procedimento mais direto para encontrar o ponto de mínimo. A primeira derivada de y é $y' = 2x - 2$; fazendo $y' = 0$, encontramos o valor x do ponto de mínimo, 1. Substituindo em $y = f(x)$, encontramos o valor mínimo de y, -2. Observe que a derivada igual a zero significa que a tangente à y tem inclinação igual a zero nesse ponto: Note um detalhe importante: onde a

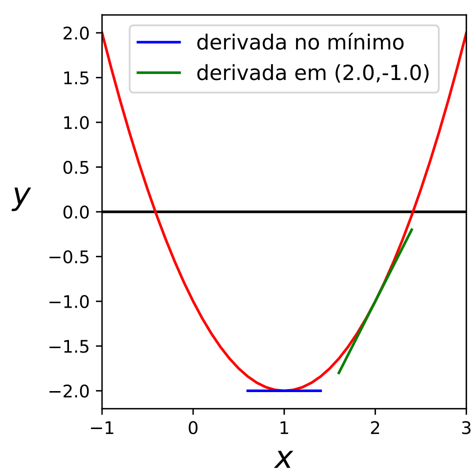

Figura 4: Gráfico de $y = x^2 - 2x - 1$ e duas tangentes.

derivada $y' > 0$, a função é crescente. Onde $y' < 0$ a função é decrescente. Podemos inferir, sem demonstração, que o máximo de uma função também estará no ponto em que $y' = 0$. A segunda derivada ($y'' = 2$) também tem significado importante para nós: quando $y'' > 0$, a função terá a concavidade voltada para cima; quando $y'' < 0$, sua concavidade será voltada para baixo. Quando $y'' = 0$, temos um ponto de mudança de concavidade, também chamados de *pontos de inflexão*.

4.1 As derivadas estão relacionadas à estabilidade de sistemas

A importância dessa revisão de cálculo não pode ser subestimada. Em Termodinâmica, estamos frequentemente interessados em determinar condições de equilíbrio e se tais condições de equilíbrio são estáveis ou não. Essa racionalização se dá por meio do estudo das derivadas dos diversos potenciais termodinâmicos que estudaremos ao longo do curso.

5 Leitura Recomendada

Para ler mais sobre o conteúdo desta aula, veja qualquer livro de cálculo ou então acompanhe a discussão em

1. McQuarrie, D.; Simon, J. D. (1997). *Physical Chemistry: A Molecular Approach.* University Science Books. Capítulo H.

2. Dill, K. A.; Bromberg, S. (2011). *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience.* Segunda edição. CRC Press. Capítulo 4.