Revisão de Física

Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Força, trabalho e conservação da energia mecânica

Um conceito central em Físico-Química é o de **equilíbrio**. Fisicamente, dizemos que um corpo está em equilíbrio se a soma total de todas as forças atuando sobre ele é zero:

$$\sum_i \boldsymbol{F}_i = \boldsymbol{0}. \tag{1}$$

Um estado de equilíbrio também é chamado de **estado estacionário**. Quando a força resultante é diferente de zero, o sistema está fora do equilíbrio e possui uma trajetória completamente definida pela sua posição, $\boldsymbol{r}_i$, e pela sua velocidade, $\boldsymbol{v}_i$. A trajetória é encontrando resolvendo a Segunda Lei de Newton:

$$\boldsymbol{F}_i = m_i \cdot \boldsymbol{a}_i = m_i \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t^2}, \tag{2}$$

uma equação diferencial ordinária de segunda ordem que, para ter sua solução completamente determinada, necessita de duas condições iniciais, a posição inicial $\boldsymbol{r}_i(0)$ e a velocidade inicial $\boldsymbol{v}_i(0)$. Na ausência de forças dissipativas (atrito, resistência, fricção etc), forças resultantes não-nulas implicariam em movimento perpétuo. Na realidade sabemos, entretanto, que objetos tendem a atingir estados estacionários em que todas as forças atuantes sobre eles se anulam.

Considere uma partícula sob ação do campo gravitacional sendo lançada a partir da superfície (altura $z = 0$). Sabemos que essa partícula sobe com uma velocidade inicial $v(0)$, atinge uma altura máxima e retorna à superfície. A energia do objeto no instante inicial é puramente cinética e igual a:

$$K = \frac{1}{2} m v(0)^2. \tag{3}$$

Ao atingir a altura máxima, a velocidade da partícula é zero e a sua energia é puramente potencial:

$$U = mgz_{\mathrm{max}}. \tag{4}$$

Note que a partícula é consistentemente freada pela ação do campo gravitacional. Dizemos que o trabalho realizado pelo campo gravitacional é dado por:

$$w = \int_i^f \boldsymbol{F} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{5}$$

Como a força é constante (e igual em valor absoluto a mg), o trabalho realizado pela força gravitacional até que a partícula pare é igual a:

$$w = F(z_{\mathrm{max}} - z_0) = F\Delta z = F z_{\mathrm{max}}.$$

Como no ponto máximo a velocidade é zero, então podemos inferir que o trabalho realizado é igual a variação da energia cinética:

$$w = \Delta K. \tag{6}$$

A interpretação desse fenômeno é simples:

Trabalho é a energia transferida para (ou de) um sistema mediante a aplicação de uma força ao longo de um deslocamento.

O campo gravitacional é um campo conservativo, isto é, as forças gravitacionais são proporcionais ao gradiente de algum campo escalar. No caso do problema, o campo escalar em questão é o campo gravitacional, quantidade que define a energia potencial gravitacional em cada ponto do espaço:

$$U(z) = mgz \tag{7}$$

e forças gravitacionais são relacionadas ao gradiente desse campo:

$$\boldsymbol{F} = -\vec{\nabla} U = -\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}z} \tag{8}$$

Observe que, quando a partícula está no solo ($z = 0$), sua energia potencial é nula. Quando está na altura máxima atingida, z_{max}, ela é máxima. De forma oposta, a energia cinética da partícula é máxima em $z = 0$ e mínima em z_{max}. Podemos inferir, portanto que a energia mecânica se conserva:

$$E = K + U = \frac{1}{2}mv^2 + U \tag{9}$$

2 Osciladores Harmônicos

O oscilador harmônico é um dos modelos mais simples da física com uma vasta gama de aplicações em Química. Vibrações moleculares, vibrações em sólidos e ligações químicas são frequentemente descrita como esse tipo de modelo. A energia potencial de um oscilador harmônico é dada por:

$$U(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2, \tag{10}$$

onde k é a constante de força do oscilador e x_0 é a sua posição de equilíbrio. À medida que o sistema se afasta de x_0, maior se torna sua energia potencial e maior é a força de restauração dada pela Equação (8):

$$F = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}U = -k(x - x_0). \tag{11}$$

k é chamado de constante de força por ser diretamente proporcional à força de restauração.

A trajetória de um oscilador harmônico pode ser determinada pela **segunda lei de Newton**:

$$F = m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}, \tag{12}$$

onde m é a massa do oscilador. Considerando $x_0 = 0$ para simplificar o problema e substituindo a Equação (11) na Equação (12), temos que:

$$-kx = m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}. \tag{13}$$

Dividindo ambos lados por m e reorganizando a equação:

$$\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + \frac{k}{m}x = 0. \tag{14}$$

Esta é uma equação diferencial de segunda ordem cuja solução é simples:

$$x(t) = A \cdot \sin(\omega t) + B \cdot \cos(\omega t)$$

que pode ser simplificada para:

$$x(t) = A_0 \cdot \sin(\omega t) \tag{15}$$

considerando que a amplitude é máxima (A_0) em $t = 0$ e que a velocidade é zero nesse tempo. ω é chamado de frequência angular e é igual a $\sqrt{k/m}$.

3 Temperatura e Calor

A sensação fisiológica de "quente" e "frio" está relacionada ao conceito de temperatura. Estudaremos com mais detalhes o significado da temperatura em aulas futuras, mas podemos definir grosseiramente como a quantidade física que expressa o "quão quente" um determinado objeto está ou quanta energia está armazenada nele. A questão é que a sensação subjetiva de temperatura não é um método confiável de aferição de temperatura. Em um dia frio, por exemplo, teremos a sensação que um objeto metálico é mais frio do que um artefato de madeira. A medição apropriada é feita por termômetros que, em quando em contato com o objeto em questão, entra em equilíbrio térmico e permite a determinação da temperatura: quando em equilíbrio, os objetos têm a mesma temperatura. Essa observação nos permite definir um conceito inicial:

"Lei zero" da Termodinâmica: Dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si.

As implicações desta "Lei Zero" (entre aspas porque não é uma Lei da Termodinâmica de verdade, mas uma consequência didaticamente útil da Segunda Lei) são claras no exemplo do termômetro: se o objeto cuja temperatura está sendo aferida está em equilíbrio com o termômetro e com o ambiente, então os três estão em equilíbrio térmico e têm a mesma temperatura.

A sensação que um objeto de madeira e um objeto de metal em equilíbrio térmico têm temperaturas diferentes se deve à condutividade térmica, isto é, como o calor (outra quantidade que discutiremos melhor em aulas futuras, mas que podemos definir como **energia em movimento devido a diferença de temperaturas**) se transfere. Quando você toca um objeto de metal, a melhor condutividade térmica do material faz com que você sinta seus dedos frios mais rapidamente. Isso é explicado empiricamente por:

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = -kA\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}, \tag{16}$$

onde q é o calor, t é o tempo, T é a temperatura, A é a área da superfície de contato, x é o sentido de propagação do calor e k é a condutividade térmica do material ($k > 0$). Observe que o calor é transmitido mais rapidamente quanto maior for k, que a taxa de variação do calor com relação ao tempo está relacionado ao gradiente da temperatura ($\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$) e que o sinal negativo indica que o calor flui de temperaturas altas para temperaturas baixas.

3.1 Capacidade Térmica

E se quisermos saber quanto calor é necessário para mudar a temperatura de um corpo em uma quantidade ΔT? Chamamos de **capacidade calorífica** a seguinte quantidade:

$$C = \frac{\delta q}{\partial T}, \tag{17}$$

isto é, a taxa de variação do calor com respeito à temperatura. Por integração direta, podemos ver que:

$$q = \int_{T_i}^{T_f} C \mathrm{d}T.$$

Se a capacidade calorífica for aproximadamente constante entre T_i e T_f, então:

$$q = C(T_f - T_i) = C\Delta T.$$

Em Físico-Química, costumamos lidar com capacidades caloríficas molares em duas condições distintas, a pressão constante ($C_p = Nc_p$) e a volume constante ($C_v = Nc_v$):

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\delta q}{\partial T}\right)_p \\ C_V &= \left(\frac{\delta q}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \tag{18}$$