

# O problema básico da Termodinâmica

## Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 Termodinâmica é uma ciência macroscópica.

Considere um copo de água sobre uma mesa. Todo o conteúdo do copo pode ser descrito com alguma simplicidade pelo volume ocupado, pela temperatura. Na realidade, entretanto, essa descrição macroscópica não captura a riqueza de fenômenos que ocorrem em uma escala atômica: átomos vibram em moléculas, ligações de hidrogênio são feitas e rompidas, moléculas de água escapam para a atmosfera, moléculas presentes na atmosfera se difundem pelo líquido, prótons tunelam de molécula em molécula etc.

Sabemos da Mecânica Clássica que a trajetória de uma partícula é completamente definida se conhecermos a sua posição e a sua velocidade inicial. Assim, podemos resolver as equações diferenciais de segunda ordem geradas pelas leis de Newton:

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (1)$$

$$\mathbf{F}_i = -\vec{\nabla} V(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

onde  $\mathbf{F}_i$  é a força aplicada na partícula  $i$ ;  $m_i$  é a massa da partícula;  $\mathbf{r}_i$ , sua posição,  $t$  é o tempo e  $V(\mathbf{r}_i)$  é a sua energia potencial. Substituindo Eq. (1) em Eq. (2) e reorganizando, encontramos a equação de movimento desta partícula:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} + \vec{\nabla} V(\mathbf{r}_i) = 0 \quad (3)$$

Conforme podemos ver pela Eq. (3), se fosse possível descrever classicamente todas as trajetórias de todas as partículas presentes em um sistema de  $N$  partículas, teríamos que resolver  $N$  equações diferenciais do tipo, que podem ser separadas em equações diferenciais distintas para cada coordenada  $x_i$ ,  $y_i$  e  $z_i$ . Para determinar as trajetórias exatas, precisaríamos, então de  $3N$  coordenadas iniciais e  $3N$  componentes iniciais da velocidade. Essa não só é uma tarefa impossível, mas também é inútil: conhecer apenas o volume e a temperatura é o suficiente para entender o estado do sistema. As chaves para a simplicidade da descrição de sistemas macroscópicos está em duas observações importantes:

1. medidas macroscópicas são extremamente lentas em escalas de tempo atômicas;
2. medidas macroscópicas são extremamente grosseiras em escalas de distância atômicas.

Enquanto a medida macroscópica está sendo feita, os átomos do sistema fazem movimentos complexos e extremamente rápidos, mas a observação não pode responder à essa miríade de movimentos microscópicos. Somente algumas combinações de movimentos atômicos que são essencialmente independentes do tempo são macroscopicamente observáveis. Por conta da natureza das observações, a termodinâmica descreve somente estados estáticos de sistemas macroscópicos. Por razões similares,

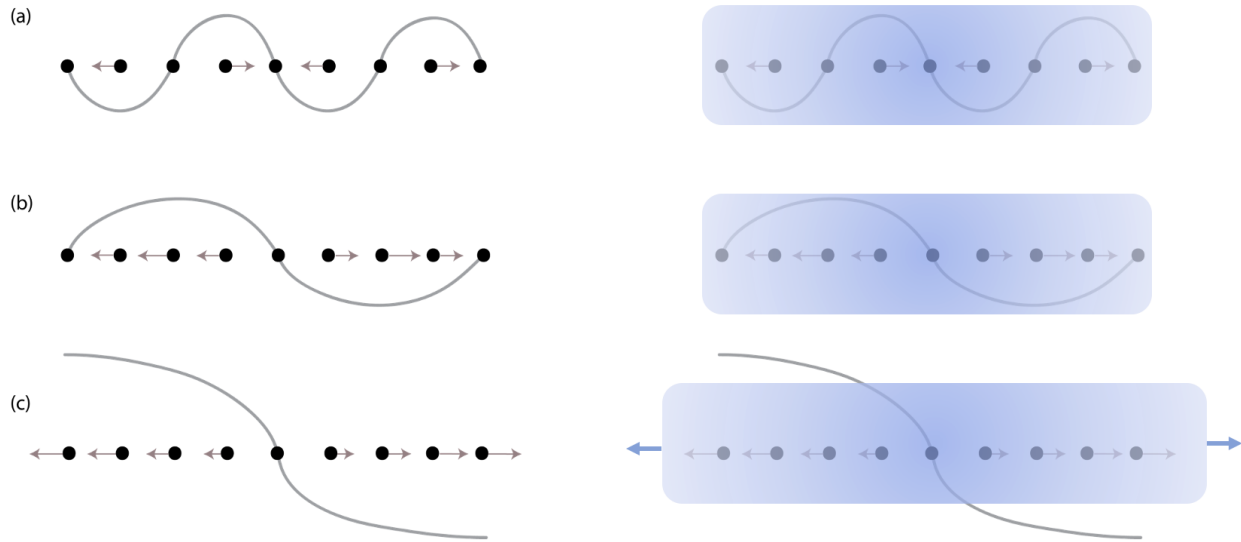


Figura 1: Três modos normais de oscilação em um modelo de nove átomos em uma linha. As linhas em oscilação representam os deslocamentos longitudinais dos átomos; as setas representam a direção do movimento. A mancha azul mostra que medições macroscópicas somente conseguiriam detectar o modo em (c).

uma medida macroscópica somente consegue detectar médias grosseiras das coordenadas atômicas espaciais. Como os movimentos atômicos são altamente acoplados, eles tendem a se organizar em *modos normais*. Modos normais são padrões de movimentos formados por combinações de movimentos dos átomos do sistema e seu número é igual ao número de coordenadas atômicas no sistema. Na figura (1) podemos ver três desses modos de um pequeno retículo-modelo formado por 9 átomos enfileirados.

A medida macroscópica pode ser entendida como a visão desse sistema por meio de lentes embaçadas. As figuras (1)(a) e (b) não seriam observáveis pois não seria possível detectar nenhum movimento resultante no retículo; lembre-se que não temos resolução temporal para isso. No caso da figura (1)(c), entretanto, o modo normal apresenta um movimento resultante detectável como uma expansão ou contração homogênea do retículo. Mesmo sob a lente embaçada seria possível detectar esse modo: sua amplitude descreve o comprimento do sistema (ou o volume, caso se tratasse de um sistema tridimensional). O comprimento (ou volume) se mantém como uma quantidade termodinâmica que não é destruída pela tomada da média espacial por ser espacialmente homogênea, isto é, ter um comprimento de onda longo.

A média através do tempo apenas corrobora mais esse argumento. Como cada modo normal tem uma frequência característica que é inversamente proporcional ao comprimento de onda, os modos de frequência mais elevada (i.e, os modos de comprimento de onda curto) desaparecem ao se tirar a média no tempo, enquanto os modos de frequência mais baixa por vezes não têm o tempo necessário para completar o seu ciclo – dependendo do tamanho do sistema, esse tempo pode ser da ordem da idade do universo – logo são mensuráveis nas escalas de tempo dos experimentos. Os modos normais que desaparecem no processo de tomada da média têm consequências importantes, entretanto. Enquanto outros ramos da física se preocupa em estudar as propriedades mensuráveis, a termodinâmica se preocupa com as consequências macroscópicas das miríades de modos normais mi-

croscópicos que, devido a natureza grosseira do processo de medição, não aparecem explicitamente na descrição do sistema.

Entre as consequências dos modos “escondidos” pelo processo de mensura, a mais notável é a capacidade de armazenar energia. Energia transferida por um “modo mecânico” é chamado **trabalho mecânico** e é macroscopicamente denotado por:

$$\delta w = -pdV, \quad (4)$$

onde  $p$  é a pressão sobre um sistema e  $V$  é o volume. Trabalho no processo de mudança de polarização de um sistema em um campo elétrico é macroscopicamente denotado por:

$$\delta w = -Ed\mathcal{P}, \quad (5)$$

onde  $E$  é a intensidade do campo elétrico e  $\mathcal{P}$  é o momento de dipolo elétrico. Transferência de energia por meio dos modos “escondidos” também são observáveis. **Calor**, por exemplo, é uma transferência de energia via os modos atômicos não-mensuráveis.

## 2 Sistemas termodinâmicos são descritos por parâmetros extensivos e intensivos.

Considere, inicialmente, sistemas macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, sem carga, grandes o suficiente para que efeitos de superfície possam ser ignorados e que não sejam afetados por campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais. Na ausência de fenômenos eletromagnéticos e elásticos, o volume ( $V$ ) e a **composição** são parâmetros relevantes para a descrição desse sistema. A composição de um sistema é definida pela **quantidade de matéria** ( $N$ ) de cada tipo de entidade química presente no sistema. De forma geral, expressamos quantidade de matéria como um múltiplo do número de Avogadro ( $6.02217 \times 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$ ); é uma forma mais conveniente de especificar a composição por evitar problemas que o uso da massa carrega: 1 g de uma substância  $X$  não tem a mesma quantidade de matéria que 1 g de uma substância  $Y$ .

Sistemas homogêneos com diversos componentes normalmente têm sua composição descrita em termos de **fração molar**, i.e., a proporção de cada componente  $i$ :

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}. \quad (6)$$

Note que o volume e a quantidade de matéria são propriedades diretamente relacionadas ao tamanho do sistema e são quantidades frequentemente usadas para descrevê-lo. Nós chamamos esses parâmetros de **extensivos**. Variáveis como a fração e o volume molar:

$$v = \frac{V}{N}, \quad (7)$$

por sua vez, são parâmetros **intensivos** pois eles independem do tamanho do sistema.

### 3 A energia interna contabiliza todas as interações e movimentos microscópicos de um sistema.

A descrição macroscópica também carrega algumas nuances importantes. Ao considerar o sistema um aglomerado de núcleos e elétrons interagindo entre si por meio de forças complexas, ela reconhece que sistemas macroscópicos têm energias precisas e definidas sujeitas a um princípio de conservação definido. Os princípios de conservação são extremamente importante para nós, cientistas, e Emmy



Figura 2: Emmy Noether, a responsável por desenvolver os princípios da Teoria de Calibre da Física. Graças a Noether sabemos que cada lei de conservação está associada a uma simetria do universo.

Noether, matemática alemã, formulou um dos teoremas mais importantes da Física lidando com esse problema:

**Teorema de Noether:** "Cada simetria contínua do comportamento dinâmico de um sistema indica uma lei de conservação para esse sistema."

Na nossa discussão sobre termodinâmica, o teorema de Noether diz que a invariância das leis da física no tempo (ou a *simetria quanto a translações no tempo*) corresponde à conservação da energia. Sabendo disso, se todas as leis são simétricas mediante translações no tempo, i.e., as leis da física **não** são diferentes no futuro e no passado, e as partículas que constituem o sistema exibem os mesmos tipos de interação ao decorrer do tempo, podemos inferir que suas energias obedecem uma lei de conservação. No caso macroscópico, nós chamamos de **energia interna** a energia total formada por todas as interações e movimentos dos diversos componentes de um sistema e ela está sujeita a uma lei de conservação. A energia interna,  $U$ , é um parâmetro extensivo do estado do sistema.

### 4 Estados de equilíbrio são os objetos de estudo da Termodinâmica.

Em todos os sistemas há uma tendência de evolução em direção a estados cujas propriedades são determinadas por fatores intrínsecos e não por influências externas aplicadas anteriormente. Por

exemplo, as turbulências em um líquido mexido por uma colher eventualmente se dissipam e o sistema atinge um estado de repouso, independente da sua história. Esse estado é chamado **estado de equilíbrio** e é o principal objeto de estudo da Termodinâmica. Uma descrição mais formal é dada pelo **Postulado I**:

**Postulado I:** Existem estados chamados estados de equilíbrio que, macroscopicamente, são completamente caracterizados pela energia interna,  $U$ , pelo volume,  $V$ , e pelas quantidades de cada um de seus  $r$  componentes,  $N_1, N_2, \dots, N_r$ .

Sob o ponto de vista atômico, o equilíbrio macroscópico é caracterizado por transições incessantes e rápidas entre todos os **microestados** consistentes com as condições de contorno; se o sistema atravessa todos os microestados representativos ao longo da medição, ele está em equilíbrio.

## 5 O problema básico da Termodinâmica

A descrição de um sistema termodinâmico é contingente na determinação das “paredes” que o separam de suas redondezas, e restrições que podem estar agindo sobre ele. Paredes rígidas mantêm o volume constante, mas podem permitir o fluxo de energia e de matéria de dentro para fora, a menos que elas sejam especificadas como **adiabáticas** e **impermeáveis**. Paredes que permitem troca de energia são chamadas de **diatérmicas** e quando permitem a passagem de matéria, seletivamente ou não, são chamadas de permeáveis. Um sistema revestido por paredes adiabáticas, rígidas e impermeáveis é chamado de **sistema isolado**. Quando a passagem de energia é permitida mas as paredes ainda são impermeáveis, o sistema é chamado de **fechado**; quando troca de energia, matéria e variações de volume são permitidas, o sistema é chamado de **aberto**. A existência desse tipo de limites nos mostra que a energia é uma grandeza macroscopicamente controlável, pois pode ser enclausurada entre paredes adiabáticas e manipulada por paredes diatérmicas.

Um sistema com paredes adiabáticas e impermeáveis somente podem mudar sua energia por meio de trabalho. O trabalho feito ao mudar o estado de um sistema cercado por paredes adiabáticas e impermeáveis é determinado completamente pelos pontos inicial e final da transformação, independente das condições externas. O trabalho realizado é a diferença da energia interna,  $\Delta U$ .

$$\Delta U = w. \quad (8)$$

Dado que a diferença de energia entre dois estados de equilíbrio é algo mensurável, podemos definir calor,  $q$ , operacionalmente como a diferença entre a diferença de energia interna e o trabalho feito entre esses dois estados de um sistema revestido por paredes diatérmicas:

$$q = \Delta U - w. \quad (9)$$

Reorganizando a Eq. (9) encontramos a equação conhecida como **Primeira Lei da Termodinâmica**:

$$\Delta U = q + w. \quad (10)$$

Calor, assim como trabalho, é uma forma de transferência de energia. Tanto  $q$  quanto  $w$  podem ocorrer de diversas formas e, ainda assim, resultar na mesma diferença de energia interna  $\Delta U$ , dado

que os estados inicial e final sejam idênticos. Representamos esse caráter peculiar do calor e do trabalho na forma infinitesimal da Primeira Lei:

$$dU = \delta q + \delta w, \tag{11}$$

em que a diferencial da energia interna,  $dU$ , é representada como tal por se tratar de uma função de estado do sistema, mas que tanto o calor quanto o trabalho são representadas como *diferenciais inexatas* simbolizando que ambos são funções do caminho tomado pelo sistema.

Da discussão acima podemos notar que a identificação das condições de um sistema – seus parâmetros termodinâmicos, suas paredes – tem um papel fundamental na Termodinâmica. De fato, podemos dizer que o único grande problema da Termodinâmica é a determinação do estado de equilíbrio resultante da remoção de uma restrição interna de um sistema. Esse será o problema que trabalharemos nas próximas aulas.

## 6 Leitura recomendada

1. Callen, H. B. (1985). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Segunda edição. John Wiley & Sons. Capítulo 1.1-1.9