

# CAPITULO 1

## Conceitos básicos e postulados da Termodinâmica



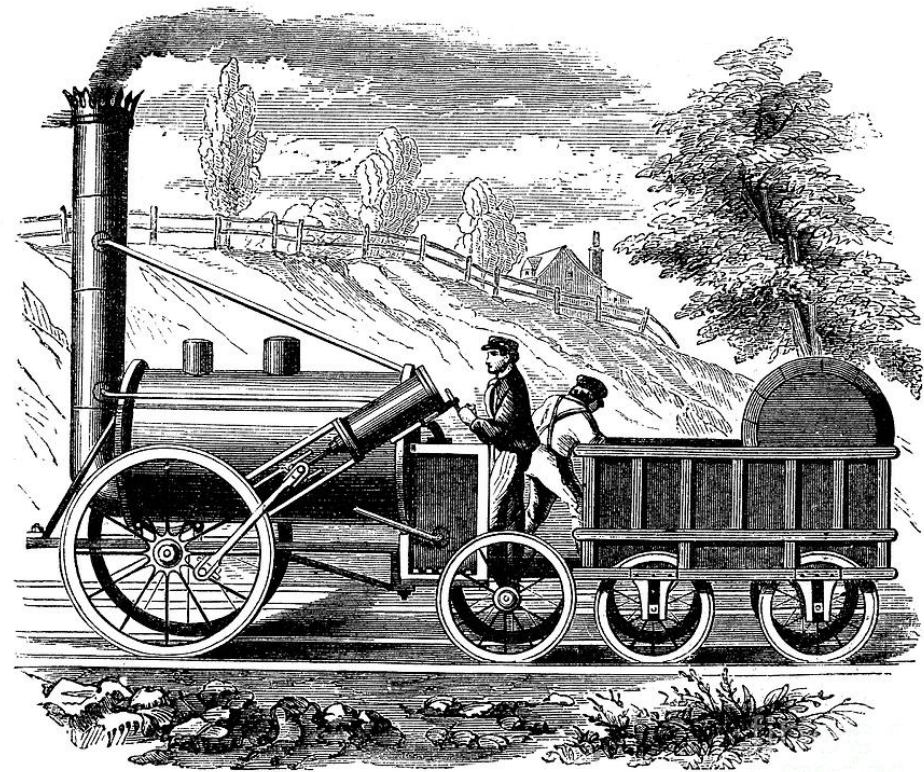
Jackson Pollock "Full Fathom Five" (1947)

# **Introdução**



# O que é a Termodinâmica?

- A Termodinâmica é uma descrição fenomenológica das propriedades de equilíbrio de sistemas macroscópicos.
- Ela se baseia em uma série de observações empíricas que são resumidas pelas leis da Termodinâmica.



THE "ROCKET," 1829—THIRTY MILES AN HOUR.

- As leis da Termodinâmica só podem ser justificadas por uma teoria mais fundamental (microscópica) da natureza. A Mecânica Estatística permite obter essas leis a partir das equações fundamentais da Mecânica Clássica ou da Mecânica Quântica para sistemas de muitas partículas.

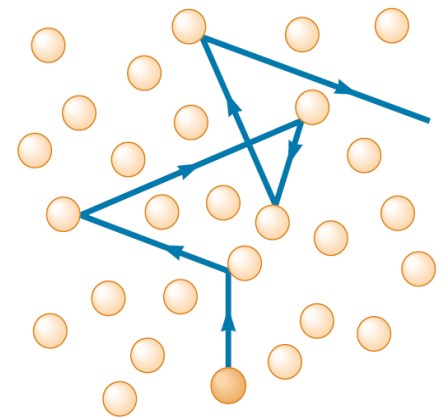
# Descrição microscópica (mecânica) de um sistema

Um gás ou líquido contido num recipiente de dimensões macroscópicas é formado de um número  $N$  gigantesco (tipicamente  $N \approx 10^{24}$ ) de partículas (moléculas ou átomos).

A descrição microscópica deste sistema como um *sistema mecânico* envolveria equações de movimento para todos estes graus de liberdade.

As partículas do gás movem-se de forma extremamente complicada e desordenada, colidindo constantemente umas com as outras e com as paredes do recipiente.

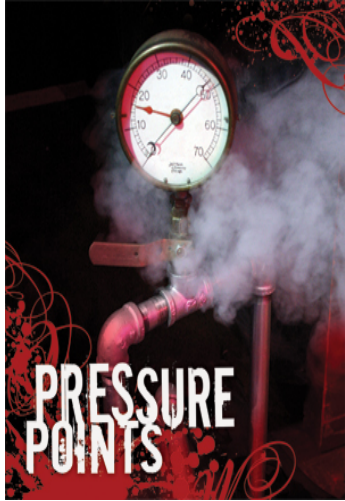
Não somente é inconcebível que conseguíssemos resolver todas essas equações, mas também não teríamos nenhum interesse em fazê-lo: se conhecêssemos solução, não saberíamos o que fazer com ela, nem como interpretá-la 🤯.



# Descrição macroscópica (*termodinâmica*) de um sistema

A descrição macroscópica do gás como um *sistema termodinâmico* envolve um número muito pequeno de parâmetros. Para uma substância pura (hidrogênio, por exemplo), precisamos de apenas três variáveis macroscópicas: *a pressão  $P$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$ .*

Variáveis como a pressão e a temperatura representam valores médios de grandezas microscópicas.



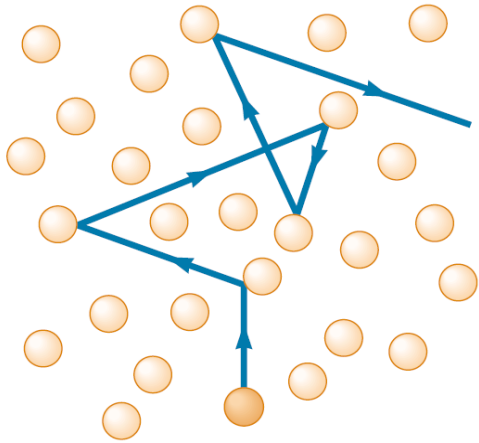
A pressão está relacionada com o valor médio da transferência de momento nas colisões das partículas com as paredes do recipiente.



A temperatura está relacionada com a energia cinética média das partículas.

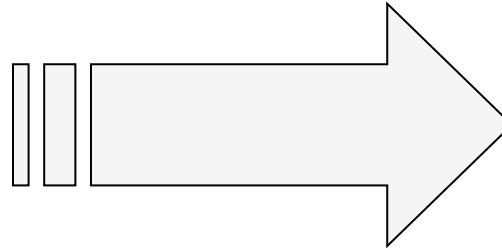
# Resumindo...

Mecânica



$(v_i, x_i)$

Mecânica Estatística



$Q_N(V, T)$

Termodinâmica



$(P, V, T)$

# Leis da Termodinâmica

Partindo de um pequeno número de leis básicas, a termodinâmica permite obter conclusões de grande generalidade sobre o comportamento dos sistemas macroscópicos 🦵:

- **Primeira lei da termodinâmica:** extensão do princípio de conservação da energia, levando em conta o *calor* como forma de energia:  $\Delta U = Q - W$
- **Segunda Lei da Termodinâmica:** Não todos os processos que verificam a primeira lei são possíveis na natureza. Se um processo ocorre em um sistema fechado, a entropia do sistema aumenta para processos irreversíveis e permanece constante para processos reversíveis:  $\Delta S \geq 0$
- **Terceira lei:** Entropia do zero absoluto.



# **Definições e conceitos básicos**



# Sistemas simples

Inicialmente, vamos limitar a nossa atenção para **sistemas simples**, definidos como sistemas que :

- são macroscopicamente homogêneos e isotrópicos,
- não possuem carga elétrica,
- são quimicamente inertes,
- são grandes o suficiente para podermos negligenciar os efeitos de superfície,
- não são afetados por campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais.

Tipicamente, caracterizamos tais sistemas por meio do volume  $V$  e do número de moles  $N_k$  de cada um de seus componentes químicos (equivalentemente podemos usar o número de partículas).

Inicialmente, supomos que o sistema é uma mistura de  $r$  elementos "quimicamente" inertes:  $k = 1, 2, \dots, r$

Logo, o número total de moles do sistema é dado por:

$$N = \sum_{k=1}^r N_k = N_1 + N_2 + \cdots + N_r$$

Mais adiante consideraremos reações “químicas”, efeitos de superfície, campos magnéticos, etc...

# Energia interna

Consideraremos que todos os sistemas termodinâmicos possuem uma propriedade denominada **energia interna**:

- A energia interna está relacionada com a energia de todos os graus de liberdade internos do sistema.
- Obedece o princípio de conservação da energia.

# Sistema, vizinhança e fronteira

A Termodinâmica geralmente começa pela divisão do universo em duas partes:

- ✓ o **sistema** é a parte do universo que queremos estudar;
- ✓ o exterior ou **vizinhança** é o resto do universo no qual não estamos interessados.
- ✓ Entre ambos sempre há uma **fronteira** que os separa.

A fronteira pode ser real, como a superfície interna de um tanque contendo um gás comprimido, ou pode ser imaginária, como a superfície que limita uma determinada porção de um fluido e o acompanha enquanto o fluxo progride.



# 1. Tipos de sistema:

A natureza da interação entre o sistema e a vizinhança é uma questão central na descrição do comportamento termodinâmico dos sistemas físicos.

Por esse motivo, os sistemas são classificados em vários tipos, de acordo com a maneira como eles interagem com o exterior.

- **sistemas isolados:** não trocam energia nem matéria com a vizinhança.
- **sistemas fechados:** trocam energia com a vizinhança, mas não trocam matéria.
- **sistemas abertos:** trocam tanto energia quanto matéria com a vizinhança.

## 2. Tipos de fronteira

As fronteiras podem ser restritivas em relação a certas variáveis. Dependendo do tipo de restrição, a fronteira pode ser:

- **Diatérmica:** se permite a passagem de energia sob a forma de calor.
- **Adiabática:** se não permite a passagem de energia sob a forma de calor.
- **Permeável:** se permite a passagem de partículas.
- **Impermeável:** se não permite a passagem de partículas.
- **Móvel:** se permite a mudança de volume e, portanto, permite o intercâmbio de energia sob a forma de trabalho mecânico.
- **Fixa:** se não permite a mudança de volume e, portanto, não permite o intercâmbio de energia sob a forma de trabalho mecânico.

### 3. Tipos de vizinhança

A vizinhança pode ter diversas características, mas é importante definir um tipo de vizinhança, denominada **reservatório**.

- **Reservatório de calor:** é um corpo com uma capacidade calorífica tão grande que pode absorver ou perder uma quantidade ilimitada de calor sem que aconteça nenhuma mudança apreciável na sua temperatura. Ex: a atmosfera ou o oceano. Quando um sistema está separado de um reservatório de calor por meio de uma parede diatérmica, fica a temperatura constante, igual à do reservatório, independentemente de qualquer variação das outras variáveis termodinâmicas do sistema.
- **Reservatório de volume:** é um corpo com um volume tão grande que pode aumentar ou diminuir o mesmo sem que aconteça nenhuma mudança apreciável na sua pressão. Quando um sistema está separado de um reservatório de volume por meio de uma parede móvel, fica a pressão constante igual à do reservatório.
- **Reservatório de partículas:** é um corpo com um número de partículas tão grande que pode absorver ou perder partículas sem que haja nenhuma mudança apreciável no seu potencial químico.

# Variáveis de estado

Em termodinâmica, o estado de um sistema é especificado em termos de variáveis de estado, que se referem ao estado macroscópico do sistema.

Alguns exemplos são:

- o volume  $V$ , a pressão  $P$ , a temperatura  $T$ , o número de partículas de cada constituinte químico  $N_k$ , no caso de uma mistura de gases.
- a tensão superficial  $\sigma$  e a área  $A$  no caso de uma película de detergente ou para uma gota líquida.
- a tensão  $F$  e o comprimento  $L$  para um fio metálico.
- o campo elétrico  $E$  e a polarização  $P$  para um material dielétrico.
- o campo magnético  $B$  e a magnetização  $M$  para um material magnético.
- No caso de um sistema com reações químicas, nucleares ou reações entre partículas elementares, temos várias espécies de partículas que reagem entre si. Neste caso, o número de partículas de cada espécie  $N_k$ , e o potencial químico de cada espécie  $\mu_k$ , são variáveis de estado do sistema.



# Funções de estado

As leis de termodinâmica envolvem os conceitos de energia interna  $U$  e entropia  $S$ . Também são amplamente utilizadas outras grandezas tais como a entalpia  $H$ , a energia livre de Gibbs  $G$ , ou a energia livre de Helmholtz  $F$ .

Veremos mais adiante que essas grandezas são funções das variáveis de estado, e.g.

$$U = U(S, V, N_k),$$

$$S = S(U, V, N_k),$$

$$G = G(P, T, N_k),$$

e são chamadas de **funções de estado**. Uma vez que as funções de estado são funções de muitas variáveis, a Termodinâmica faz amplo uso do cálculo de muitas variáveis.

É conveniente classificar as variáveis termodinâmicas em duas categorias: variáveis intensivas e variáveis extensivas.

- **Variáveis intensivas**

- são invariantes de escala, i.e. independem do tamanho ou da quantidade de matéria do sistema;
- Consideremos, por exemplo, um sistema que apresenta um valor uniforme da temperatura. Se subdividirmos o sistema em vários subsistemas, todos eles terão a mesma temperatura que o sistema original.
- Exemplos: temperatura, pressão, densidade, potencial químico.

- **Variáveis extensivas**

- dependem do tamanho ou da quantidade de matéria do sistema.
- Mais ainda, se o sistema é subdividido em várias partes o valor total de uma propriedade extensiva é igual à soma dos valores de cada uma das partes.
- Exemplos: volume, energia, entropia.

# Equilíbrio termodinâmico

A experiência mostra que todos os sistemas físicos isolados evoluem rumo a um estado, chamado de estado de equilíbrio termodinâmico, no qual deixamos de observar mudanças macroscópicas no sistema, i.e. as variáveis de estado não mudam com o tempo.

Exemplos:

- A turbulência nos sistemas fluidos se dissipa com o tempo;
- a falta de homogeneidade na concentração de gases ou líquidos desaparece devido às correntes de difusão
- As deformações plásticas cedem ante tensões internas não homogêneas.

No caso de sistemas **não-isolados** atinge-se um estado de equilíbrio que está univocamente determinado pelo tipo de fronteira entre o sistema e a vizinhança.

- **equilíbrio térmico:** No caso de fronteiras diatérmicas o estado final de equilíbrio do sistema é chamado de estado de equilíbrio térmico e está caracterizado pela igualdade entre a temperatura do sistema e da vizinhança.
- **equilíbrio mecânico:** Se a fronteira não for restritiva quanto à troca de energia em qualquer de suas formas - calor ou trabalho - mas o for ainda em relação à troca de matéria, atinge-se o equilíbrio térmico e mecânico. Neste caso, não apenas as temperaturas mas também as pressões serão iguais.
- **equilíbrio químico:** Se a fronteira for diatérmica, móvel e permeável, sendo possível a troca de matéria e/ou reações químicas, o sistema atingirá o equilíbrio térmico, mecânico e químico.



O estado de equilíbrio pode ser global ou local.



- **Equilíbrio global:** o sistema tem o mesmo valor de temperatura, pressão, etc. , em todas as suas partes.
- **Equilíbrio local:** o sistema tem valores de temperatura, pressão, etc. bem definidos em cada ponto do sistema. Porém, o valor dessas grandezas muda de um ponto para outro do espaço.

# Transformações Termodinâmicas

Uma transformação termodinâmica (ou processo termodinâmico) é uma mudança de estado do sistema de um estado de equilíbrio termodinâmico para outro estado de equilíbrio termodinâmico.

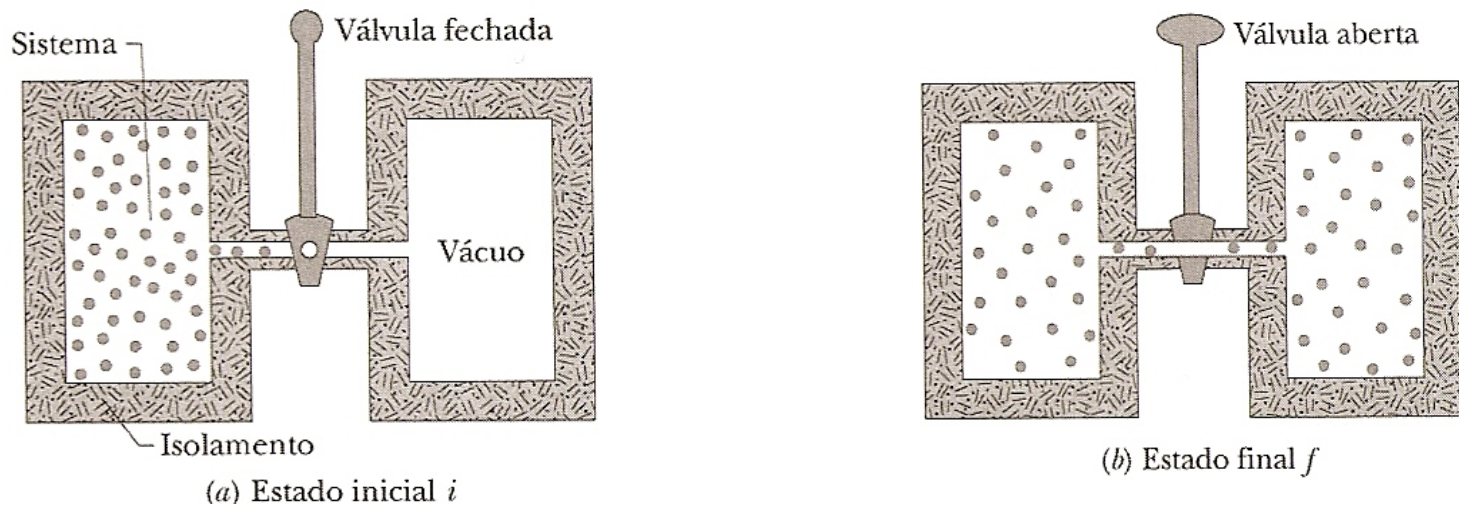
- A transformação pode acontecer por uma ação externa ou pela remoção de um vínculo interno dentro do sistema.
- A Termodinâmica não é capaz de determinar quanto tempo levará uma transformação termodinâmica, mas pode determinar o estado final atingido, o qual é independente da quantidade de tempo que demora o sistema em alcançar o equilíbrio.
- Podemos definir dois tipos de processos termodinâmicos:
  - Processos reversíveis
  - Processos irreversíveis

processos reversíveis  $\rightarrow$  o sistema passa por uma sequência contínua de estados de equilíbrio.

- ✓ Idealização! já que para que qualquer transformação aconteça em um dado sistema, é necessário tirá-lo do equilíbrio.
- ✓  Na prática, se um processo é realizado de maneira suficientemente lenta (quase-estática), podemos conseguir que os sucessivos estados de equilíbrio estejam muito próximos entre si  $\Rightarrow$  o processo se aproxima bastante de um processo reversível.
- ✓  Importante: apesar de não serem reais, os processos reversíveis são muito importantes em termodinâmica já que nesses casos podemos obter equações bem definidas que descrevem a transformação, enquanto que para as mudanças irreversíveis devem ser usadas desigualdades.

processos irreversíveis → não há uma sequência contínua de estados de equilíbrio.

- ✓ Strictu sensu, todas as transformações que acontecem na natureza são irreversíveis em maior ou menor grau.
- ✓ Exemplo: expansão livre de um gás ideal (exp. livre de Joule)



- ✓ Uma expansão livre de um gás é um processo adiabático que não envolve trabalho realizado pelo gás ou sobre o gás e nem variação na energia interna do gás (será estudado mais adiante)
- ✓ Seta do tempo! 🧑🏫

# **Postulados da Termodinâmica**

**Postulado 1.** Existem estados dos sistemas simples (denominados estados de equilíbrio), os quais, desde um ponto de vista macroscópico, estão caracterizados completamente pela energia interna  $U$ , o volume  $V$  e os números de moles  $N_1, N_2, \dots, N_k$  dos  $k$  componentes químicos do sistema.

Para sistemas mais gerais, devemos introduzir outros parâmetros extensivos que denominaremos de forma genérica como  $\{X_k\}$ .

- ✓ Podem ser necessários parâmetros elétricos, magnéticos, de deformação elástica, etc. O papel desses parâmetros é completamente análogo ao do volume  $V$  num sistema simples.

## ★ Trabalho Mecânico

Na maioria dos sistemas macroscópicos, a energia interna varia se mudamos o volume do sistema. Para quantificar essa variação de energia, definimos o conceito de trabalho.

○ **trabalho quase-estático associado a uma variação de volume** é definido como:

$$dW_M = - P dV$$

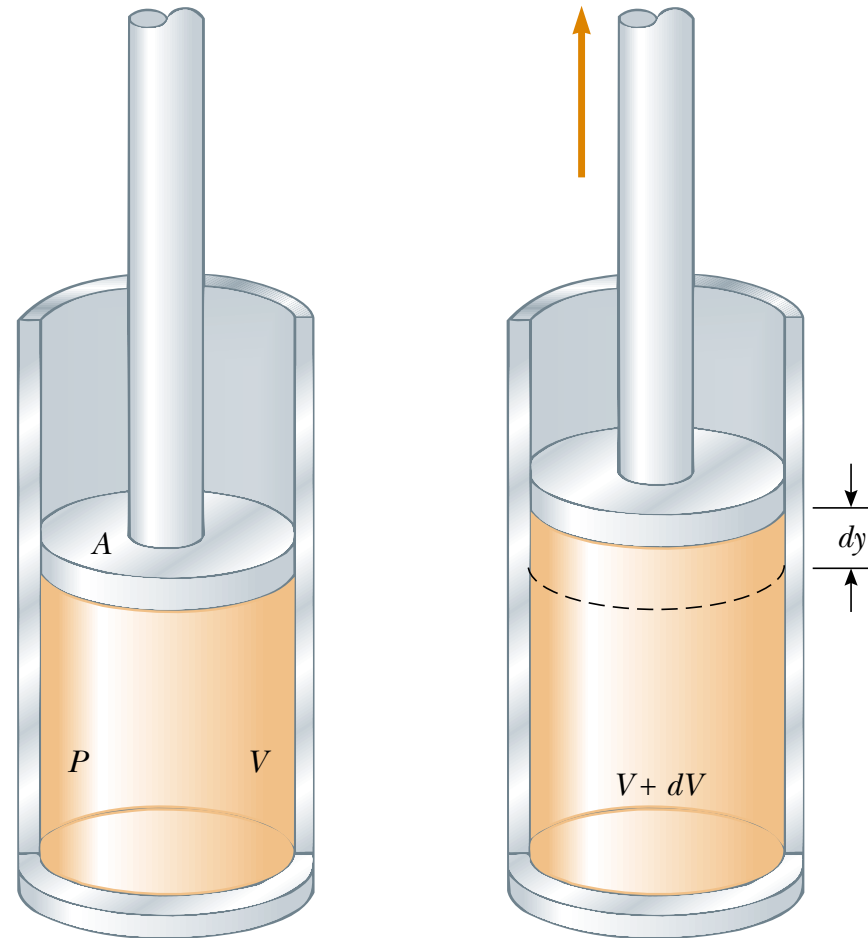
- ✓  $P$  = pressão do sistema
- ✓ subíndice  $M$  = indica trabalho Mecânico
- ✓ Pela convenção de sinais adotada, temos:
  - $W_M$  é positivo: se há compressão, i.e. diminuição do volume, i.e.  $W_M$  realizado SOBRE o sistema; i.e. tende a aumentar a energia interna do sistema.
  - $W_M$  é negativo: se há expansão, i.e. aumento do volume, i.e.  $W_M$  realizado PELO sistema; i.e. tende a diminuir a energia interna do sistema.



Para justificar a definição anterior, consideremos um sistema confinado em um cilindro, e.g. um gás.

Permitimos que o gás empurre o pistão para cima através de um deslocamento  $dy$  (com uma força  $F$  para cima).

Como o deslocamento é infinitesimalmente pequeno  $\Rightarrow$  a força  $F$  é constante durante o deslocamento. Então,  $F$  tem um módulo igual a  $pA$ , onde  $p$  é a pressão do gás e  $A$  é a área da face do pistão.



O trabalho infinitesimal realizado pelo gás durante o deslocamento é

$$dW_M = F dy = (P A) dy = P (A dy) = P dV$$

$dV$  é a variação infinitesimal no volume do gás devida ao movimento do pistão.

Veja que o cálculo acima, determina o trabalho realizado PELO gás. A força está na direção do deslocamento  $\Rightarrow$  o trabalho de expansão fica positivo; i.e. o trabalho realizado PELO gás é  $> 0$ .

Para obtermos a convenção dada no slide anterior devemos introduzir um sinal menos:  $dW_M = - P dV$ . Dessa forma,  $dW_M$  fica definido como o trabalho realizado sobre o gás.

## ★ Outras formas de Trabalho

Dependendo das características do sistema, são possíveis outras formas de trabalho além do trabalho mecânico. Por exemplo, trabalho elétrico, magnético, elástico ou químico. No caso de processos reversíveis, o trabalho pode ser expresso como,

$$dW = Y dX$$

onde  $Y$  é uma grandeza termodinâmica intensiva (que chamaremos de força generalizada) e  $X$  é uma grandeza termodinâmica extensiva (que chamaremos de deslocamento generalizado).

A grandeza intensiva  $Y$  oferece uma “resistência” à variação da grandeza extensiva  $X$ .

| Sistema               | força $Y$                   | deslocamento $X$                | trabalho reversível |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|
| fio                   | tensão $\mathcal{F}$        | comprimento $L$                 | $\mathcal{F}dL$     |
| membrana, filme, etc. | tensão superficial $\sigma$ | área $A$                        | $\sigma dA$         |
| fluido                | pressão $-P$                | volume $V$                      | $-PdV$              |
| magneto               | campo magnético $H$         | magnetização total $M$          | $HdM$               |
| dielétrico            | campo elétrico $E$          | polarização total $\mathcal{P}$ | $Ed\mathcal{P}$     |
| reações químicas      | potencial químico $\mu$     | número de partículas $N$        | $\mu dN$            |

## ★ Calor

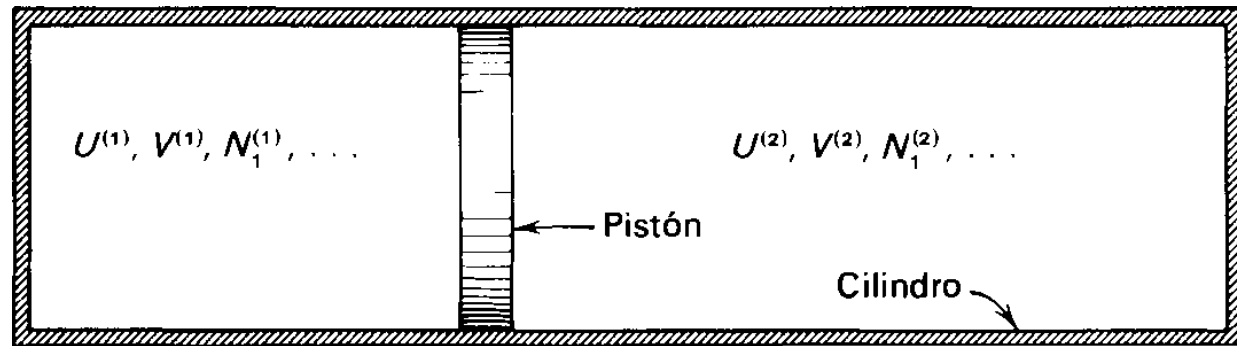
Em um processo quase-estático infinitesimal, com número de moles constante, o calor quase-estático absorvido pelo sistema é **definido** por:

$$dQ = dU - dW_M$$

- ❑ O calor, como o trabalho é uma forma de transmissão de energia.
- ❑  $U$  descreve o estado do sistema.  $Q$  e  $W_M$  não são funções de estado. Por tanto,  $dQ$  e  $dW_M$  não são diferenciais de uma função hipotética  $Q$  ou  $W_M$ . Matematicamente, chamamos  $dQ$  e  $dW_M$  de **diferenciais não-exatas**.
- ❑ A unidade de calor no SI é o Joule. Por definição,  $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$ .
- ❑ Pela convenção de sinais adotada, temos:
  - $Q$  é positivo quando o sistema absorve calor.
  - $Q$  é negativo quando o sistema libera calor.

## ★ O problema fundamental da termodinâmica

Consideremos dois sistemas simples contidos no interior de um cilindro fechado, separados por um pistão interno. As paredes do pistão e do cilindro são rígidas, impermeáveis e adiabáticas; i.e. ambos os sistemas são isolados.



- ✓ se liberamos o pistão → parede móvel → em geral ele buscará uma nova posição.
- ✓ se removemos o revestimento adiabático do pistão → parede diatérmica → o calor pode fluir entre os dois sistemas e ocorrerá uma redistribuição de energia entre eles.
- ✓ se furos são feitos no pistão → parede permeável → uma redistribuição da matéria (e energia) irá ocorrer entre os dois sistemas.

Queremos saber qual será o estado do sistema quando a parede interna deixe de ser completamente restritiva; e.g. se converta em uma parede diatérmica, e/ou móvel, e/ou permeável, etc...).

De maneira mais geral: o **problema fundamental da termodinâmica** é a determinação do estado de equilíbrio de um sistema composto após a remoção de vínculos internos.

A solução deste problema é dada pelo **postulado 2**.



**Postulado 2.** (existência de  $S$  e princípio de máximo): Existe uma função de todos os parâmetros extensivos de um sistema composto denominada entropia  $S$ ; i.e.  $S = S(U, V, \{X_i\})$ .

$S$  é definida para todos os estados de equilíbrio. Após a remoção de um vínculo interno, os parâmetros extensivos  $U$ ,  $V$ ,  $\{X_i\}$  assumem valores que maximizam a entropia.

- ✓ A relação que dá a entropia como função dos parâmetros extensivos se denomina *relação fundamental*.
- ✓ *Máximo de entropia*:  $dS = 0$  (condição de equilíbrio); e  $d^2S < 0$  (condição de estabilidade).
- ✓ Se a *relação fundamental* de um sistema particular é conhecida, toda a *informação termodinâmica imaginável* concernente ao sistema pode ser obtida a partir dela.

**Postulado 3.** (propriedades da entropia)

(a) A entropia de um sistema composto é **aditiva** em relação à entropia dos sistemas constituintes.

• A entropia de cada subsistema é função apenas das variáveis extensivas do subsistema, temos então, e.g.

$$S = S(U_1, V_1, \{X_{1i}\}, U_2, V_2, \{X_{2i}\}) = S_1(U_1, V_1, \{X_{1i}\}) + S_2(U_2, V_2, \{X_{2i}\}).$$

• A aditividade de S significa que S é uma função homogênea de **primeiro grau** de suas variáveis, i.e.

$$S(\lambda U, \lambda V, \{\lambda X_i\}) = \lambda S(U, V, \{X_i\}).$$

Função homogênea de grau k:  $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^k f(x, y)$

(b) A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonamente crescente da energia.

↔ Isto significa que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N, \dots} > 0.$$

Mais adiante veremos que isto significa que a temperatura é uma grandeza definida positiva.

•→ Uma outra consequência importante da continuidade, diferenciabilidade e monotonicidade é que **a função entropia S pode ser invertida em relação à energia U.**

Ou seja, se temos a função

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$$

é possível obter univocamente a energia U, na forma:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$$

Não há perda de informação na inversão da função; logo, a função U também contém toda a informação termodinâmica do sistema.

⇒ representação de entropia e representação de energia

• ➔ Graças à extensividade da entropia, podemos deduzir as propriedades de um sistema de  $N$  moles a partir das propriedades de um sistema de 1 mol.

Verifica-se:

$$S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) = NS\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \frac{N_2}{N}, \dots, \frac{N_r}{N}\right)$$

onde usamos

$$\lambda = \frac{1}{N} = \frac{1}{\sum_{k=1}^r N_k}$$

Podemos definir as grandezas por mol:

$u \equiv U/N$       energia por mol

$v \equiv V/N$       volume molar

$n_i \equiv N_i/N$       fração molar (ou abundância)

Temos então:

$$S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) = NS(u, v, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

Para um sistema simples de um único componente, temos

$$S(U, V, N) = NS \left( \frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1 \right)$$

ou

$$S(U, V, N) = NS(u, v)$$



**Postulado 4:** a entropia se anula em um estado em que

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, \dots} = 0.$$

i.e. no zero absoluto de temperatura.

- ✓ Isto equivale à terceira lei da termodinâmica (versão de Planck do postulado de Nernst).
- ✓ A maior parte da Termodinâmica não precisa deste postulado.

**Fim do capítulo 1**