

2 - Sistemas termodinâmicos simples

1 Equilíbrio Termodinâmico

Quando as coordenadas que descrevem macroscopicamente um sistema variam, o sistema sofre uma *mudança de estado*. Um sistema que não é influenciado pela sua vizinhança de nenhuma forma é dito *isolado*. Ao variar o estado de um sistema, usualmente ocorrem interações entre o sistema e sua vizinhança.

Se não há forças resultantes no interior de um sistema nem entre o sistema e sua vizinhança, o sistema está em um estado de *equilíbrio mecânico*.

Um sistema em equilíbrio mecânico que não sofre alterações espontâneas em sua estrutura interna, como reações químicas, ou difusão, por exemplo, está em um estado de equilíbrio químico.

O *equilíbrio térmico* existe quando não há mudança espontânea nas coordenadas de um sistema em equilíbrio mecânico e químico, que esteja separado da sua vizinhança por uma parede diatérmica. Em equilíbrio térmico, todas as partes de um sistema estão à mesma temperatura, e essa temperatura é a mesma da sua vizinhança. Se essas condições não são satisfeitas, uma mudança de estado ocorre, até que o equilíbrio térmico é alcançado.

Quando as condições para os três tipos de equilíbrio são satisfeitas, o sistema está em um estado de *equilíbrio termodinâmico*. Não há nenhuma tendência para ocorrer qualquer variação de estado, nem do sistema nem da vizinhança. *Estados de equilíbrio termodinâmico podem ser descritos em termos de coordenadas macroscópicas que não envolvem o tempo, isto é, em termos de coordenadas termodinâmicas*. A termodinâmica não trata nenhum problema que envolve a velocidade com que um processo ocorre.

Se as condições para qualquer um dos três tipos de equilíbrio que constituem o equilíbrio termodinâmico não são satisfeitas, o sistema está em um *estado de não equilíbrio*. Se tentamos descrever macroscopicamente um estado de não equilíbrio, verificamos que a pressão varia de uma parte do sistema para outra. Não há uma única pressão que se refira ao sistema como um todo.

Da mesma forma, para um sistema em uma temperatura diferente da sua vizinhança, uma distribuição não uniforme de temperatura ocorre, e não há um valor único de temperatura para o sistema como um todo. Concluímos que, *quando as condições para equilíbrio térmico não são satisfeitas, os estados ocupados por um sistema não podem ser descritos em termos de coordenadas termodinâmicas que se referem ao sistema como um todo*.

Imaginemos uma massa constante de gás em um recipiente tal que a pressão, volume e temperatura podem ser medidos. Se fixamos o volume, e variamos a temperatura, não podemos variar a pressão arbitrariamente. Uma vez que escolhemos V e T , o valor de p no equilíbrio é determinado pela natureza. Da mesma forma, se p e T são escolhidos arbitrariamente, o valor de V no equilíbrio é fixo. Das três coordenadas termodinâmicas p , V , T , apenas duas são independentes. Isso implica em haver uma equação de equilíbrio que conecta as coordenadas termodinâmicas entre si, fazendo com que uma delas não seja independente.

Uma equação desse tipo é chamada uma *equação de estado*. Todo sistema termodinâmico possui sua própria equação de estado, embora em alguns casos ela possa ser bastante complicada.

Uma equação de estado expressa as peculiaridades individuais de um sistema e deve ser determinada pelo experimento ou por uma teoria molecular. A termodinâmica não é capaz de expressar o comportamento de um material específico, em distinção de outros. Uma equação de estado não é portanto uma dedução teórica da termodinâmica, mas é uma adição experimental à termodinâmica.

Um sistema de massa constante que exerce na sua vizinhança uma pressão hidrostática uniforme, na ausência de efeitos superficiais, gravitacionais, elétricos e magnéticos, chamamos de um *sistema hidrostático*.

A experiência mostra que os estados de equilíbrio de um sistema hidrostático podem ser descritos por três coordenadas, a pressão p , o volume V , e a temperatura absoluta T .

2 Equações de Estado

É impossível descrever o comportamento de uma substância no domínio completo de valores de p , V , T por uma única equação. Mais de 60 equações de estado têm sido sugeridas para representar as regiões de líquido, vapor, e líquido-vapor, desde a equação de gás ideal ($v = V/n$, em que n é o número de moles),

$$pv = RT,$$

até a equação de Beattie-Bridgman,

$$p = \frac{RT(1 - \epsilon)}{v^2} (v + B) - \frac{A}{v^2},$$

com $A = A_0(1 - a/v)$, $B = B_0(1 - b/v)$, $\epsilon = c/vT^3$.

Algumas equações são completamente empíricas, outras são teóricas, calculadas com base na teoria cinética dos gases. Uma das mais famosas equações de estado teóricas é a equação de van der Waals,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT.$$

3 Mudanças de Estado Diferenciais

Se um sistema muda de estado, passando de um estado de equilíbrio inicial para um outro estado de equilíbrio muito próximo, em geral as três coordenadas sofrerão mudanças pequenas: dV e dp , por exemplo.

Todo infinitesimal em termodinâmica deve satisfazer o requerimento de que represente uma variação em uma quantidade que é pequena em relação à própria quantidade, e grande em comparação com o efeito produzido pelo comportamento de umas poucas moléculas. A razão para isso é que coordenadas termodinâmicas como volume, pressão e temperatura, não têm nenhum significado quando aplicadas a poucas moléculas. Isso é outra forma de dizer que coordenadas termodinâmicas são coordenadas macroscópicas.

Podemos resolver a equação de estado para qualquer uma das coordenadas em função das outras duas. Assim,

$$V = V(T, p).$$

Uma variação infinitesimal de um estado de equilíbrio para outro envolve variações dV , dT e dp , todas satisfazendo a condição já explicada. Temos

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp.$$

A *expansividade volumétrica* é denotada por β ,

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1)$$

Dentro de um pequeno domínio de temperaturas, β pode ser considerado como constante.

A compressibilidade isotérmica é denotada por κ ,

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T . \quad (2)$$

Se a equação de estado é resolvida para p ,

$$p = p(T, V), \\ dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV .$$

Finalmente, se T é resolvida como função de p e V ,

$$T = T(p, V), \\ dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV .$$

As diferenciais dp , dV , dT são diferenciais de funções, e são chamadas *diferenciais exatas*. Se dz é uma diferencial exata de uma função de x e y , por exemplo, então

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

Um infinitesimal que não é a diferencial de uma função é chamada uma *diferencial inexata*.

4 Teoremas Matemáticos

Suponhamos uma relação entre três coordenadas x , y , z ,

$$f(x, y, z) = 0 .$$

Então x pode ser considerada como uma função de y e z , e

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz .$$

Para y ,

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz.$$

Substituindo a segunda equação na primeira,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz,$$

ou

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz.$$

Temos uma equação em duas diferenciais, dx e dz . Como somente duas coordenadas são independentes, a expressão acima deve valer para todos os valores de dx e dz . Logo,

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

ou

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z}, \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -1. \end{aligned} \tag{3}$$

Para um sistema hidrostático, portanto,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Usando as definições da expansividade volumétrica β e da compressibilidade isotérmica κ , eqs. (1,2) respectivamente, obtemos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}. \tag{4}$$

Podemos expressar dp em função dessas quantidades físicas,

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV,$$

ou

$$dp = \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{\kappa V} dV.$$

Para dT temos

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV,$$

ou

$$dT = \frac{\kappa}{\beta} dp + \frac{1}{\beta V} dV.$$

5 Um Fio Esticado

Uma descrição completa o suficiente, termodinamicamente, de um fio esticado, envolve três coordenadas:

- a tensão \mathcal{T} , em newtons (N);
- o comprimento L , em metros (m);
- a temperatura de gás ideal T .

Os estados de equilíbrio termodinâmico estão relacionados por uma equação de estado que em geral não é simples. Para um fio a temperatura constante dentro do limite de elasticidade, temos a lei de Hooke,

$$\mathcal{T} = k(L - L_0),$$

em que k é uma constante e L_0 é o comprimento em tensão nula.

Se um fio sofre uma variação infinitesimal de um estado de equilíbrio para outro, temos

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\mathcal{T} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{T}} \right)_T d\mathcal{T}.$$

As derivadas parciais acima estão relacionadas com a *expansividade linear* α , definida por

$$\alpha \equiv \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau}, \quad (5)$$

e com o *módulo de Young isotérmico* Y ,

$$Y \equiv \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L} \right)_T, \quad (6)$$

em que A denota a área do fio.

6 Filme Superficial

O estudo de filmes superficiais é um interessante ramo da físico-química. Três importantes exemplos desses filmes são:

- a superfície superior de um líquido em equilíbrio com seu vapor;
- uma bolha de sabão esticada ao longo de uma estrutura de arame, consistindo de dois filmes superficiais com uma pequena quantidade de líquido entre eles;
- um filme fino (algumas vezes monomolecular) de óleo sobre uma superfície de água.

Um filme superficial é semelhante a uma membrana esticada. A superfície em um lado de qualquer linha imaginária puxa perpendicularmente a essa linha com uma força igual e oposta àquela exercida pela superfície do outro lado da linha. A força agindo perpendicularmente a uma linha de comprimento unitário é chamada *tensão superficial*. Uma descrição termodinâmica adequada de um filme superficial é dada ao especificarmos três coordenadas:

- a tensão superficial \mathcal{S} , medida em dinas/cm;
- a área A do filme, medida em cm^2 ;
- a temperatura de gás ideal T .

Ao estudarmos um filme superficial, o líquido vizinho sempre deve ser considerado como parte do sistema. No entanto, isso pode ser feito sem introduzirmos a pressão e o volume do sistema composto, porquê em geral a pressão permanece constante e variações de volume são desprezíveis. A superfície de um

líquido puro em equilíbrio com seu vapor tem uma equação de estado particularmente simples. Experimentos mostram que a tensão superficial de um filme desse tipo não depende da área mas é uma função da temperatura apenas. Para a maioria dos líquidos puros, a equação de estado pode ser escrita na forma

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 \left(1 - \frac{t}{t'} \right),$$

em que \mathcal{S}_0 é a tensão superficial a $0^\circ C$, t' é uma temperatura dentro de alguns graus da temperatura crítica, e n é uma constante entre 1 e 2. Podemos ver dessa equação que a tensão superficial decresce se t aumenta, anulando-se para $t = t'$.

A equação de estado para um filme de óleo monomolecular na água é particularmente interessante. Se \mathcal{S}_w denota a tensão superficial de uma superfície de água limpa e \mathcal{S} a tensão superficial da água coberta pela camada simples, então, para um domínio restrito de valores de A ,

$$(\mathcal{S} - \mathcal{S}_w) A = \text{constante } T.$$

A diferença $(\mathcal{S} - \mathcal{S}_w)$ é chamada algumas vezes de *pressão de superfície*. Esses filmes têm sido comprimido e expandido e, quando depositados sobre vidro, possuem interessantes propriedades óticas.

7 Célula Reversível

Uma célula reversível consiste de dois eletrodos imersos em eletrólitos diferentes. A f.e.m. depende da natureza dos materiais, das concentrações de eletrólitos, e da temperatura. A figura 2-1 mostra um esquema de uma célula reversível, a célula de Daniell. Um eletrodo de cobre imerso em uma solução saturada de $CuSO_4$ é separada por uma parede porosa de um eletrodo de zinco imerso em uma solução saturada de $ZnSO_4$. Experimentos mostram que o eletrodo de cobre é positivo com respeito ao de zinco.

Suponhamos que a célula é conectada a um potenciômetro cuja diferença de potencial é ligeiramente menor do que a f.e.m. da célula. Nessas condições, a corrente que existe pode ser descrita convencionalmente como uma transferência de eletricidade positiva externamente do eletrodo de cobre para o eletrodo de zinco. Quando este é o caso, zinco passa para a solução, sulfato de zinco é formado, cobre é depositado, e sulfato de cobre é utilizado. Essas mudanças são expressas pela reação química

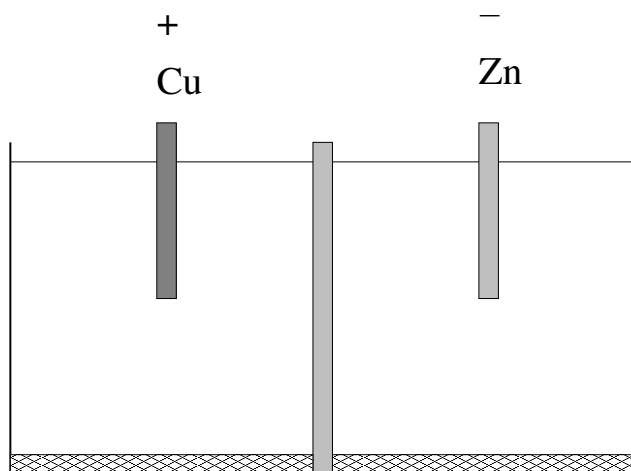
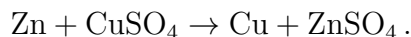
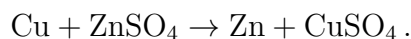


Fig. 1. A célula de Daniell. o eletrodo de cobre encontra-se imerso em uma solução saturada de $CuSO_4$, e o eletrodo de zinco encontra-se imerso em uma solução saturada de $ZnSO_4$. Separando os dois compartimentos há uma parede porosa, e no fundo do recipiente podem precipitar-se cristais de $CuSO_4$, no compartimento do eletrodo de cobre, e cristais de $ZnSO_4$, no compartimento do eletrodo de zinco.



Quando eletricidade positiva é transferida na direção oposta, externamente do zinco para o cobre, a reação ocorre na direção inversa (daí o nome célula reversível); assim,



Definimos uma quantidade Z , chamada a *carga* da célula, como um número cuja magnitude absoluta não é de nenhuma consequência mas cuja variação é numericamente igual à quantidade de eletricidade que é transferida durante a reação química, a mudança sendo negativa quando eletricidade positiva é transferida externamente do eletrodo positivo para o negativo. Portanto, se Δn moles de zinco desaparecem e Δn moles de cobre são depositados, a carga da célula muda de Z_i para Z_f , em que

$$Z_f - Z_i = -\Delta n j N_F, \quad (7)$$

com j sendo a valência e $N_F = 96\,500\,C$ é a constante de Faraday.

Considerando por enquanto células reversíveis operando a pressão atmosférica e sem liberação de gases, podemos ignorar a pressão e o volume e descrever a célula com apenas três coordenadas termodinâmicas,

- a f.e.m. \mathcal{E} , medida em V ;

- a carga Z , medida em C ;
- a temperatura de gás ideal T .

Experimentos mostram que a f.e.m. de uma célula reversível saturada a pressão constante é uma função da temperatura apenas. A equação de estado é usualmente escrita na forma

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{20} + \alpha (t - 20^\circ) + \beta (t - 20^\circ)^2 + \gamma (t - 20^\circ)^3,$$

em que t é a temperatura Celsius, \mathcal{E}_{20} é a f.e.m. a $20^\circ C$, e α , β , e γ são constantes que dependem dos materiais formando a célula.

8 Sistema dielétrico

Consideramos um sistema que pode apresentar polarização, ou seja, momento de dipolo elétrico. As variáveis são o campo elétrico E , o momento de dipolo elétrico p , e a temperatura T . Embora o campo elétrico e o momento de dipolo sejam vetores, consideramos o caso mais simples em que apenas os módulos apareçam na equação de estado, ou seja, temos apenas uma direção de interesse, e o problema é unidimensional.

9 Sólido paramagnético

Uma substância paramagnética na ausência de uma campo magnético externo não é um ímã. Quando colocada em um campo magnético ela se torna levemente magnetizada na direção do campo. Sua permeabilidade, contudo, é muito próxima da unidade, diferentemente de uma substância ferromagnética como o ferro, cuja permeabilidade pode ser muito grande. O estado magnetizado de uma substância paramagnética pode ser descrito macroscopicamente especificando o momento magnético total da substância, que chamamos a *magnetização*. Essa quantidade não deve ser confundida com a intensidade de magnetização, que é o momento magnético por unidade de volume. As unidades de magnetização são ampere/metro. Em termodinâmica não é conveniente se referir às propriedades de um volume unitário do material. A maioria dos experimentos com sólidos magnéticos são feitas a pressão atmosférica constante e envolvem apenas pequenas variações de volume. Portanto, podemos ignorar a pressão e o volume e descrever um sólido paramagnético com a ajuda de apenas três coordenadas termodinâmicas:

- a intensidade magnética H , medida em amperes/metro;

- a magnetização por unidade de volume M_0 , medida em amperes/metro;
- a temperatura de gás ideal T .

Os estados de equilíbrio termodinâmico de um sólido paramagnético podem ser representados por uma equação de estado entre essas coordenadas. Experimentos mostram que a magnetização de muitos sólidos paramagnéticos é uma função da razão entre a intensidade magnética e a temperatura. Para pequenos valores dessa razão a função se reduz a uma forma bastante simples,

$$M_0 = C \frac{H}{T}, \quad (8)$$

conhecida como *equação de Curie*, C sendo chamada a *constante de Curie*. Vemos que a constante de Curie é medida em Kelvin. A magnetização M_0 é a magnetização por unidade de volume, enquanto a magnetização total do material é $M = M_0 V$.

10 Quantidades Intensivas e Extensivas

Imaginemos um sistema em equilíbrio dividido em duas partes iguais, cada uma com a mesma massa. As propriedades de cada metade do sistema que permanecem as mesmas são chamadas *intensivas*. Aquelas que são divididas por dois são chamadas *extensivas*. As coordenadas intensivas de um sistema, como temperatura e pressão, são independentes da massa. As coordenadas extensivas são proporcionais à massa. Algumas coordenadas termodinâmicas estão listadas na tabela 2-1.

Sistemas simples	Coordenadas Intensivas	Coordenadas Extensivas
Sistema hidrostático	Pressão p	Volume V
Fio esticado	Tensão \mathcal{T}	Comprimento L
Filme superficial	Tensão superficial \mathcal{S}	Área A
Célula elétrica	Força eletromotriz \mathcal{E}	Carga Q
Dielétrico	Campo elétrico \mathbf{E}	Momento de dipolo elétrico \mathbf{p}
Sólido paramagnético	Intensidade magnética \mathbf{H}	Momento de dipolo magnético \mathbf{m}

Tabela 1. Quantidades intensivas e extensivas.