

## *Notas de aula - Profa. Zélia*

### *Aulas 01, 02 e 03*

*Livro texto: Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics (2nd edition) – H. B. Callen.*

#### *Capítulo 1 – O problema e os postulados*

##### *Introdução:*

*Termodinâmica clássica (ou Termodinâmica do Equilíbrio) tem um caráter empírico, ou seja, foi desenvolvida com base na observação experimental ⇒ reformulada a partir de alguns postulados básicos.*

*⇒ É o estudo das conseqüências macroscópicas da grande quantidade de coordenadas atômicas que, em virtude de se tomar a média estatística não aparecem explicitamente em uma descrição macroscópica de um sistema.*

*A descrição Termodinâmica é caracterizada por um Estado Termodinâmico (macroscópico) especificado por um pequeno número de parâmetros (termodinâmicos) ou variáveis (macroscópicas) que devem ser interpretadas e, suas relações derivadas por meio da Mecânica Estatística em termos das propriedades do sistema mecânico auxiliados por argumentos probabilísticos.*

##### *1.1 A natureza temporal das medidas macroscópicas:*

*Uma caracterização matemática completa do sistema compreende a especificação das coordenadas e do momento para cada molécula na amostra mais as variáveis descritivas do estado interno de cada molécula.*

*Medidas macroscópicas são extremamente lentas na escala atômica do tempo:*

*Enquanto uma medida macroscópica está sendo feita, os átomos do sistema movem-se rapidamente (movimentos complexos).*



Termodinâmica descreve apenas **ESTADOS ESTÁTICOS** do sistema macroscópico.

### 1.2 A natureza espacial das medidas macroscópicas:

⇒ Medidas macroscópicas não são apenas extremamente lentas na escala de tempo atômico, mas também são grosseiras na escala atômica de distância.

⇒ Os movimentos dos átomos individuais são extremamente acoplados ⇒ assim os átomos tendem a se mover em padrões organizados chamados Modos Normais.

Antes de descrever o estado atômico do sistema especificando a posição de cada átomo, é mais conveniente (e equivalente matematicamente) especificar a amplitude instantânea de cada modo normal.



Essas amplitudes são chamadas Coordenadas Normais, e o número de coordenadas normais é exatamente igual ao número de coordenadas atômicas.

Entre as muitas conseqüências dos modos atômicos de movimento escondidos, a mais evidente é a habilidade desses modos agirem como reservatório para a energia ⇒ é igualmente possível transferir energia via modos de movimento escondidos bem como via aqueles observáveis macroscopicamente.

- Energia transferida via “modo mecânico” é chamado trabalho mecânico.
- Energia transferida via “modo elétrico” é chamado trabalho elétrico.

### 1.3. Composição dos sistemas termodinâmicos:

Termodinâmica

⇒ É um assunto de grande generalidade, aplicável a sistemas de estruturas complicadas com todos os tipos de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas complexas.

$\therefore$  é conveniente idealizar e simplificar as propriedades mecânicas e elétricas dos sistemas (similarmente, na mecânica consideremos sistemas sem carga e não polarizados; enquanto que na eletricidade consideramos sistemas com nenhum atributo mecânico).

$\Rightarrow$  Inicialmente idealizaremos nosso estudo de termodinâmica de forma simplificada e somente quando certos conceitos forem compreendidos serão estendidos para sistemas mais complexos (envolvendo conceitos de mecânica e eletricidade)

...a priori (temporariamente) restringiremos nossa atenção a

### SISTEMAS SIMPLES:

Sistemas que são macroscopicamente homogêneos, isotrópicos e sem carga, mas que são grandes o bastante para que efeitos de superfície sejam desprezados e que não sejam afetados por campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais.

( $V$  = Volume ... parâmetro mecânico relevante)

$\Rightarrow$  Sistema simples tem uma composição química definida que deve ser descrita por meio de um conjunto de parâmetros apropriados.

Exemplo: No. de moléculas em cada composição quimicamente pura da qual o sistema é uma mistura.

No de mols: definido como o número de cada tipo de molécula dividido pelo número de Avogadro =  $N_A = 6,02217 \times 10^{23}$ .

$\therefore$  a definição do no. de mols refere-se explicitamente ao no. de moléculas e  $\therefore$  ele está no limite da física macroscópica.

**Tabela 1.1. Massa atômica de alguns elementos que aparecem naturalmente.**

<b>H</b>	1,0080	<b>F</b>	18,9984
<b>Li</b>	6,941	<b>Na</b>	22,9898
<b>C</b>	12,011	<b>Al</b>	26,9815
<b>N</b>	14,0067	<b>S</b>	32,06
<b>O</b>	15,9994	<b>Cl</b>	35,453

Se um sistema é uma mistura de  $r$  componentes químicos, as  $r$  taxas:

$$F = \frac{N_k}{\sum_{j=1}^r N_j} \quad (k = 1, 2, \dots, r)$$

São chamadas frações molares.

A soma de todas  $r$  frações molares é a única.

O volume molar é:

$$v = \frac{V}{\left(\sum_{j=1}^r N_j\right)}$$

Os parâmetros macroscópicos são:  $U, V, N_1, N_2, \dots, N$ .

Obs. Parâmetros que tem valores em um sistema composto igual à soma dos valores em cada um dos subsistemas são chamados PARÂMETROS EXTENSIVOS.

Devemos fazer uma distinção das variáveis que são extensivas daquelas que são chamadas CAMPOS TERMODINÂMICOS:

Num sistema em equilíbrio termodinâmico, os campos termodinâmicos possuem o mesmo valor em cada parte do sistema, independentemente do tamanho de cada parte.

Por outro lado as variáveis extensivas assumem valores que dependem do tamanho de cada parte.

Variáveis extensivas: volume ( $V$ ), a energia interna ( $U$ ), a entropia ( $S$ ) e o número de mols ( $N$ ).

Campos termodinâmicos: pressão ( $p$ ), temperatura ( $T$ ) e o potencial químico ( $\mu$ ).

#### 1.4 Energia interna:

Sistemas macroscópicos tem energias definidas sujeitas ao princípio de conservação.

⇒ A energia de um estado de equilíbrio independe do processo utilizado para atingi-lo.

É um parâmetro extensivo.

## 1.5 Equilíbrio termodinâmico:

⇒ Estados de equilíbrio: independentes do tempo.

A termodinâmica procura descrever estes estados de equilíbrio estático simples para os quais os sistemas tendem a evoluir.

### POSTULADO I

Existem estados particulares (chamados estados de equilíbrio) de sistemas simples, que macroscopicamente, são completamente caracterizados pela energia interna  $U$ , o volume  $V$ , e o número de mols,  $N_1, N_2, \dots, N_r$  dos componentes químicos.

Problema: Determinar de alguma forma se um dado sistema está num estado de equilíbrio ⇒ como um dado sistema está em um estado de equilíbrio para o qual as análises termodinâmicas podem ser aplicadas.

⇒ Como um estado é completamente caracterizado pelos parâmetros extensivos  $U, V, N_1, N_2, \dots, N_r$ , segue que as propriedades do sistema devem ser independentes do histórico.

Exemplo:

- (a) Duas peças de aço comercial (idênticas quimicamente) podem ter propriedades muito diferentes causadas pelo processo de resfriamento e tratamento térmico no processo de síntese.
- (b) Peça de vidro depende da taxa de resfriamento e outros detalhes de sua síntese.



Tais sistemas não estão em Equilíbrio.

⇒ Se um sistema que não está em equilíbrio é analisado com base no formalismo termodinâmico fundamentado na suposição do equilíbrio ⇒ aparecerão inconsistências no formalismos e os resultados previstos estarão em desacordo com as observações experimentais.



*Esta falha na teoria é usada pelos experimentais como um critério posterior para deteção de estados de não equilíbrio.*

⇒ *do ponto de vista atômico:*

*O estado de equilíbrio macroscópico é associado com transições rápidas e incessantes entre todos os estados atômicos consistente com as condições de contorno dadas.*

*Se os mecanismos de transição entre os estados é tal que o SISTEMA passa rapidamente através de todos os estados atômicos representativos no curso de uma observação macroscópica ⇒ tal sistema está em EQUILÍBRIO.*

### **1.6 Paredes e vínculos:**

⇒ *a descrição de um sistema termodinâmico requer a especificação de “paredes” que separe o sistema da vizinhança e que ofereça condições de contorno.*

*Se as paredes forem manipuladas os parâmetros extensivos do sistema são alterados e processos são iniciados.*

⇒ *os processos que surgem das manipulações das paredes geralmente estão associados com a redistribuição de algumas quantidades entre os vários sistemas ou entre várias partes de um único sistema.*

*As paredes podem ser: restritivas ou não restritivas.*

**Restritiva:** *uma parede que obriga um parâmetro de um sistema a ter um valor particular e definido é chamada restritiva em relação àquele parâmetro.*

**Não-restritiva:** *parede que permite que o parâmetro mude livremente é chamada não restritiva em relação àquele parâmetro.*

**Exemplo:**

*Uma parede que é impermeável a um componente químico em particular é restritiva em relação ao correspondente número de mols; enquanto a membrana permeável é não restritiva em relação ao número de mols.*

*Uma parede com furos é não restritiva para todos os no. de mols.*

## 1.7. Medida da Energia:

*Pré-requisito: para a medida de energia é a existência de paredes que não permitam a transferência de energia na forma de calor.*

Exemplo: *Um sistema constituído de gelo e água contido em um recipiente.*

- *Trabalho é feito sobre o sistema;*
- *Energia é transferida na forma de calor*

*A taxa de derretimento do gelo é progressivamente diminuída mudando as paredes que cercam o sistema:*

*Metal  $\Rightarrow$  vidro espesso  $\Rightarrow$  Dewar (duas paredes de vidro espelhadas, separadas pelo vácuo).*



*Essas paredes são excelentes aproximações da idealização de uma parede que seja verdadeiramente impermeável ao fluxo de calor.*

Parede adiabática: *parede impermeável ao fluxo de calor.*

Parede diatérmica: *parede que permite o fluxo de calor.*



*Se uma parede não permite o fluxo seja por calor ou por trabalho ela é restritiva à energia.*

*Um sistema fechado por uma parede que é restritiva, em relação à energia, volume e todos os números de mols é chamado **FECHADO**.*

$\Rightarrow$  *Estamos interessados na medida da diferença de energia*

*Empregando paredes adiabáticas e através da medida apenas do trabalho mecânico, a energia de qualquer sistema termodinâmico, referente a um estado de referência apropriado pode ser medido.*

## 1.8 Definição quantitativa de calor – Unidades.

⇒ O fato de que a diferença de energia de quaisquer 2 estados de equilíbrio é mensurável fornece uma definição quantitativa do **CALOR**:

O fluxo de calor para um sistema através de qualquer processo (em um número de mols constante) é simplesmente a diferença na **ENERGIA INTERNA** entre os **ESTADOS INICIAL E FINAL**, menos o trabalho feito naqueles processos.

⇒ Considere um processo específico que leva o sistema de um estado inicial **A** a um estado final **B**.

Queremos saber a quantidade de energia transferida ao sistema na forma de **TRABALHO** e a quantidade transferida na forma de **CALOR** naquele processo particular.

Observação:

A quantidade de trabalho associado com diferentes processos, podem ser diferentes, mesmo se cada processo começa no mesmo estado **A** e termina no mesmo estado **B**.

De forma semelhante o fluxo de calor pode ser diferente para cada processo.

Mas...

A soma do trabalho e o fluxo de calor é apenas a diferença de energia  $U_B - U_A$  e é o mesmo para cada um dos processos.

♣ ao se referir ao fluxo de energia total é necessário especificar apenas os estados inicial e final, mas referindo-se ao calor ou o trabalho é necessário especificar em detalhes o processo considerado.

Restringindo a **SISTEMAS TERMODINÂMICOS SIMPLES**:

⇒ O Trabalho quase estático associado com uma mudança no volume é dado por:

$$dW_M = -PdV \quad (1.1)$$

(processos quase-estáticos)



Onde:

$P$ ...pressão

### Convenção de Sinal

O trabalho é considerado positivo se ele aumenta a energia do sistema.



Se o volume do sistema diminui ( $dV < 0$ ), trabalho é feito sobre o sistema, aumentando sua energia .

∴ o sinal que aparece na eq. (1.1) é negativo.

⇒ No processo quase-estático infinitesimal (e com um número constante de mols) o calor quase estático  $\delta Q$  é definido pela equação:

$$\delta Q = dU - \delta W_M \quad (1.2)$$

(em um número de mols constante)

$\delta Q$ ... quantidade infinitesimal de calor absorvido pelo sistema

$\delta W_M$ ... quantidade infinitesimal de trabalho realizado sobre o sistema pela sua vizinhança.

### Vale ressaltar dois pontos:

- Esta expressão vale para diferenciais não-exatas para o calor e para o trabalho ( $Q$  e  $W_M$ ).
- Entretanto, a energia é uma diferencial exata .
- Isto implica que os valores de  $Q$  e  $W_M$  são dependentes do processo particular que se está considerando, enquanto que o valor da variação da energia interna  $U$  é independente das particularidades do processo.
- Note que essa expressão deve valer apenas para situações em que não haja variação do número de moles. Para os casos em que há essa variação, devemos incluir um outro termo na equação como veremos mais adiante.

Observação: O exemplo 1 do livro será discutido em sala de aula.

### 1.9 O Problema básico da Termodinâmica:

⇒ Saber qual estado de equilíbrio eventualmente resulta da retirada de certos vínculos internos a um sistema composto fechado.

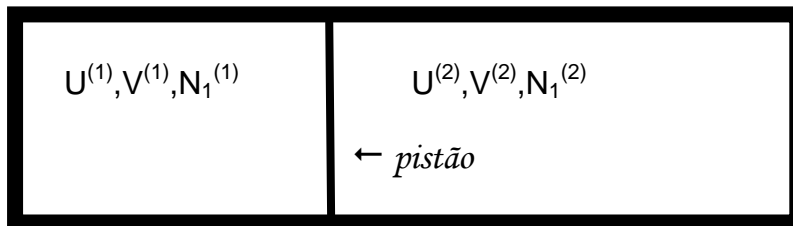
⇒ Considere que temos dois sistemas termodinâmicos em contato (mas não necessariamente trocando energia, calor, trabalho, etc...isso dependerá dos vínculos – paredes que compõem o sistema).

Tais sistemas estão em equilíbrio na situação inicial.

Entretanto...

Se retirarmos certos vínculos (eliminarmos uma parede, tornarmos uma parede permissiva à troca de calor, etc. ) o sistema irá procurar uma outra configuração na qual estará novamente em equilíbrio.

Esse novo estado é que queremos conhecer.



⇒ Problema básico da Termodinâmica é calcular os valores de equilíbrio destes Parâmetros:  $U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}$  e  $U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}$ .

(previsão do novo estado de equilíbrio)

### 1.10 A Entropia e os postulados de maximização:

⇒ Formular a solução do problema básico usando postulados.

Forma mais prática para o critério de equilíbrio seria em termos de um Princípio Extremo:

Os valores dos parâmetros extensivos no estado de equilíbrio deveriam ser simplesmente aqueles que maximizam alguma função.

## POSTULADO II

Podemos supor a existência de uma função, que chamaremos ENTROPIA e que depende apenas das VARIÁVEIS EXTENSIVAS do problema ( $S=S(U, V, N)$ ) cujo máximo fornece a configuração de equilíbrio do sistema termodinâmico sob análise.

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

*Equação ou Relação Fundamental do Sistema*

## POSTULADO III

A entropia de um sistema composto é ADITIVA com relação aos subsistemas constituintes. A entropia é contínua e diferenciável e é uma função monotonicamente crescente da energia.

⇒ *A propriedade de aditividade estabelece que a entropia  $S$  de um sistema composto seja meramente a SOMA das entropias dos subsistemas constituintes:*

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} \quad (1.4)$$

*A entropia de cada subsistema é uma função dos parâmetros extensivos daquele subsistema em particular:*

$$S^{\alpha} = S^{\alpha}(U^{\alpha}, V^{\alpha}, N^{\alpha}, \dots, N_r^{\alpha}) \quad (1.5)$$

⇒ *A propriedade da aditividade aplicada a cada subsistema separado espacialmente é uma função homogênea de 1ª. ordem do parâmetro extensivo.*

*O que significa dizer que se todos os parâmetros extensivos de um sistema são multiplicados por uma constante  $\lambda$ , a entropia é multiplicada pela mesma constante.*

*(Omitindo o superscrito ( $\alpha$ ))*

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.6)$$

⇒ *postulado da propriedade monotônica implica que:*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0 \quad (1.7)$$

*(a derivada parcial é uma quantidade positiva)*



*Está ligada a uma temperatura absoluta positiva.*

*⇒ As propriedades, continuidade, diferenciabilidade e monotonicidade da entropia, implicam que ela pode ser invertida com relação à energia.*

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.8)$$

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.9)$$

*Onde  $U$  é uma função unívoca, contínua e diferenciável.*

*As equações (1.8) e (1.9) são formas alternativas da Relação Fundamental ou Equação Fundamental.*

*⇒ A extensividade da entropia permite o escalonamento das propriedades de um sistema de  $N$  moles das propriedades de um sistema de 1 mol.*

*A equação fundamental fica:*

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = NS \left( \frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_r}{N} \right) \quad (1.10)$$

*No qual nos consideramos que o fator da equação*

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

*Seja igual a*

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{\sum_k N_k} = \lambda$$

Exemplo: *para um sistema e um único mol:*

$$S(U, V, N) = NS \left( \frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1 \right) \quad (1.11)$$

$$S(U, V, N) = Ns(u, v) \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned}
u &= U/N && \text{energia por mol} \\
s &= S/N && \text{entropia por mol} \\
v &= V/N && \text{volume por mol}
\end{aligned}
\tag{1.13}$$

Comparando as equações (1.11) e (1.12) concluímos que:

$$s(u, v) \equiv S(u, v, 1) \tag{1.14}$$

#### **POSTULADO IV**

**A entropia de qualquer sistema se anula no estado para o qual:**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} = 0$$

**Istoé, à temperatura zero.**

- (a) *Este postulado é uma extensão devida a Planck, do conhecido Postulado de Nerst ou 3ª Lei da Termodinâmica.*
- (b) *Historicamente foi o último a ser formulado, é inconsistente com a Mecânica Clássica, exigiu-se para sua formulação prévia, considerações da Estatística Quântica – não vamos precisar dele no estudo da Termodinâmica Clássica.*