

A Estrutura da Termodinâmica

A Figura 1.4 fornece uma visualização da estrutura da termodinâmica. No alto estão alguns princípios muito gerais e, portanto, muito poderosos: as leis da termodinâmica. A partir desses poucos princípios podem ser deduzidas previsões sobre o comportamento da matéria em uma larga faixa no âmbito da experiência humana, frequentemente expresso na forma de mapas de equilíbrio, que descendem do alto da figura. Um entendimento de como a matéria se comporta em cada situação se baseia diretamente nesses princípios.

Em sua forma mais simples e mais geral as leis se aplicam ao universo como um todo:

1. Existe uma propriedade do universo, chamada energia, que não pode ser mudada não importa o que aconteça no universo.
2. Existe uma propriedade do universo, chamada entropia, que só pode ser alterada em uma direção não importa o que aconteça no universo.
3. Existe uma escala de temperatura absoluta universal e ela tem um valor mínimo, definido como zero absoluto, e a entropia de todas as substâncias é a mesma nessa temperatura.

Expressões mais precisas e matematicamente formuladas dessas leis são desenvolvidas no Capítulo 3.

Na prática, o foco da termodinâmica está em um subconjunto do universo, chamado sistema (Fig. 2.1). Para se aplicar termodinâmica, o primeiro passo é identificar o subconjunto do universo que compreende o problema a ser resolvido. É necessário ser explícito sobre a natureza dos constituintes do sistema, bem como sobre a localização específica e a natureza de seu contorno.

A condição do sistema observado é descrita em termos de suas propriedades, quantidades que descrevem aspectos do estado do sistema tais como sua temperatura, T , sua pressão P , seu volume, V , sua composição química, e assim por diante. Quando um sistema é forçado a passar por um processo suas propriedades experimentam mudanças (Fig. 2.1). Uma aplicação muito comum da termodinâmica é o cálculo das mudanças que ocorrem nas propriedades de um sistema especificado à medida que ele passa por um processo especificado. Então, um aspecto importante do desenvolvimento da termodinâmica é a dedução de relações entre propriedades de um sistema, de forma que mudanças em alguma propriedade de interesse, por exemplo, a entropia do sistema, podem ser calculadas a partir de informações dadas ou determinadas sobre mudanças em outras propriedades do sistema, por exemplo, temperatura e pressão.

O entendimento da estrutura da termodinâmica é em grande medida auxiliado pela organização da apresentação em uma série de classificações, que compartimentalizam as características do tema e então permitem focar um subconjunto do aparato da termodinâmica que é apropriado a um problema específico. De acordo com isso, nesse capítulo são apresentadas classificações de:

1. Sistemas termodinâmicos.
2. Propriedades termodinâmicas.

3. Relações termodinâmicas.

O domínio da estratégia de desenvolver relações entre as propriedades de sistemas termodinâmicos abre caminho para a dedução dos conjuntos de equações da mais prática importância em termodinâmica: as condições para o equilíbrio. Essas equações são a base para o desenvolvimento de mapas de estados de equilíbrio discutidos no Capítulo 1. Um critério geral para determinar quando um sistema alcançou o equilíbrio termodinâmico é introduzido na Seção 2.4. Esse conceito é desenvolvido matematicamente com precisão no Cap. 5, junto com uma estratégia geral de como encontrar as condições de equilíbrio para tipos mais complexos de sistemas termodinâmicos.

2.1 A CLASSIFICAÇÃO DE SISTEMAS TERMODINÂMICOS

O aparato termodinâmico completo é capaz de avaliar as condições de equilíbrio do mais complexo sistema à medida que ele passa por todas as influências identificadas como potencialmente capazes de afetar sua condição. Para a solução dos problemas mais práticos em termodinâmica, no entanto, não há necessidade de se invocar a estrutura completa da termodinâmica. Para selecionar a parte do ferramental todo que deve ser usada para lidar com um caso em particular, é útil visualizar uma classificação dos sistemas termodinâmicos. O uso dessa classificação no início da consideração de qualquer problema serve para focar a atenção no conjunto específico de influências que podem ocorrer, e talvez mais importante naquelas que podem ser excluídas da análise. Essa classificação também serve como base para a sequência da apresentação do presente texto.

No início da resolução de qualquer problema, classifique o sistema em estudo de acordo com cada uma das cinco categorias seguintes:

1. Unário versus multicomponente.
2. Homogêneo versus heterogêneo.
3. Fechado vs. aberto.
4. Não-reativo vs. reativo.
5. Simples vs. complexo.

Cada uma dessas palavras descritivas tem um significado explícito em termodinâmica.

A categoria 1 identifica a complexidade da química do sistema. Sistemas com a composição mais simples possível são unários, o que significa: um único componente químico. Se um sistema tem mais do que um componente químico, isto é, é multicomponente, um aparato adicional deve ser utilizado para descrever o seu comportamento; sua composição pode variar.

A palavra homogêneo na categoria 2 tem um significado termodinâmico específico: uma única fase. Se o sistema é composto de mais de uma fase (por exemplo, uma mistura de água no estado líquido e gelo), ele é heterogêneo. O tratamento de sistemas heterogêneos é adicionado no aparato termodinâmico.

Na categoria 3, fechado tem um significado termodinâmico específico: fechado descreve um sistema que não faz trocas de matéria com suas vizinhanças durante o processo

considerado. Se matéria é transferida através do contorno, o sistema é um sistema aberto, e termos devem ser adicionados nas equações para permitir mudanças de condições associadas com a adição de matéria no sistema.

A categoria 4 trás em consideração sistemas que podem exibir reações químicas e foca sobre o aparato adicional necessário para descrever reações químicas.

A última categoria coloca todas as outras influências possíveis em uma lista simples. Se um sistema é capaz de exibir outros tipos de trocas de energia além daqueles que surgem de mudanças térmicas, mecânicas e de composição química, por exemplo, se em um problema pode haver influências gravitacionais, elétricas, magnéticas ou de superfície, então ele é classificado como complexo nessa categoria. Se nenhuma desses tipos especiais de influência opera no problema, ele é um problema de outro modo simples.

A Fig. 2.3 é uma secção transversal de um dispositivo eletrônico com um circuito impresso. Do ponto de vista da termodinâmica o sistema consiste de um grande número de componentes químicos, tais como impurezas adicionadas para controlar as propriedades eletrônicas, distribuídos por várias fases. Reações químicas podem ocorrer na interface gás/sólido e entre as fases sólidas. Então, durante o processo esse sistema pode ser classificado como um sistema multicomponente, multifase, fechado, reativo, de outro modo simples.

O mais rudimentar tipo de sistema que pode ser encontrado é classificado como um sistema unário, homogêneo, fechado, não-reativo, de outro modo simples. Essa classificação do mais simples dos sistemas é o foco do Cap. 4. O Cap. 7 introduz sistemas heterogêneos unários. O Cap. 8 apresenta o aparato para lidar com sistemas homogêneos multicomponentes. Sistemas multicomponentes heterogêneos são considerados nos Caps. 9 e 10. O aparato para se lidar com sistemas reativos está contido no Cap. 11. Sistemas complexos são considerados nos Caps. 12 a 15. O texto progride através de uma sequência de classes de sistemas de complexidade crescente até, no final, estarem à mão as ferramentas para a descrição do comportamento da matéria no mais complicado tipo sistema: multicomponente, heterogêneo, aberto, reativo e complexo.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS TERMODINÂMICAS

A condição interna de um sistema termodinâmico, as mudanças em sua condição e as trocas de matéria e energia que ele pode experimentar são quantificadas atribuindo-se valores a variáveis definidas para esse propósito. Essas variáveis são o recheio matemático da termodinâmica; sua determinação é a justificativa para a invenção do aparato em primeiro lugar. Elas caem em duas classes principais: funções de estado e variáveis de processo.

2.2.1 Funções de Estado

Uma função de estado é uma propriedade de um sistema que tem um valor que depende da condição atual do sistema e não de como o sistema chegou a essas condições. A temperatura do ar no ambiente tem certo valor no momento que não depende se o ambiente aqueceu até essa temperatura ou resfriou até ela. Outras propriedades familiares que têm esse atributo são: pressão, volume e composição química. A Fig. 2.4 mostra a natureza matemática de uma função de estado.

Uma das grandes conquistas da termodinâmica é a identificação dessas e outras propriedades de sistemas, talvez não tão familiares, que também são funções apenas da atual condição do sistema. Essas incluem várias medidas da energia do sistema, sua entropia, uma variedade de propriedades associadas com componentes em soluções, e propriedades associadas com aspectos complexos do sistema. Definições completas dessas propriedades são inicialmente desenvolvidas no Cap. 3 e 4; a lista se expande nos capítulos seguintes à medida que o aparato necessita.

O fato de que tais funções de estado existem dá origem a uma das mais importantes estratégias de análise termodinâmica de processos complicados, os mais prováveis de serem encontrados no mundo real da ciência e tecnologia. Um processo altera a condição de um sistema de um estado inicial, A, para um estado final, B. Precisamente porque essa classe de propriedades, funções de estado, depende somente do estado do sistema, a mudança em qualquer função de estado por qualquer processo é sempre simplesmente seu valor no estado final menos o valor no estado inicial. Então, a mudança em qualquer função de estado deve ser a mesma para todo processo que converte o sistema de um mesmo estado inicial A para um mesmo estado final B. O valor da variação de qualquer função de estado é independente do caminho (sequência de estados intermediários) ou processo pelo qual o sistema é alterado do estado A para o estado B (Fig. 2.5). Como consequência, a mudança de qualquer função de estado que acompanha um processo real muito complicado, que altera o sistema do estado A para o estado B, pode ser computada traçando ou imaginando o mais simples processo que conecta os mesmos dois processos limites. O cálculo das mudanças nas funções de estado para esse processo mais simples resultará no mesmo resultado que seria obtido para o processo mais complexo.

A importância dessa estratégia, sua aplicação, e outras consequências da existência de funções de estado são desenvolvidas no Cap. 4.

2.2.2 Variáveis de Processo

Em contraste com a noção de funções de estado, variáveis de processo são quantidades que somente têm sentido para sistemas que experimentam mudanças. Seus valores para um processo dependem explicitamente do caminho, isto é, da sequência específica de estados percorrida, que leva o sistema de um estado A para um estado B. A mudança é inerente ao conceito mais intrínseco dessas quantidades. Há duas subcategorias primárias de variáveis de processo: trabalho realizado sobre o sistema quando o mesmo varia, e calor absorvido pelo sistema.

O conceito de trabalho é desenvolvido na mecânica clássica, na física. Uma força atua sobre um corpo. Se o ponto de aplicação da força se move, então a força realiza trabalho. Deixe o vetor $\mathbf{F}$ denotar força, e o vetor $d\mathbf{x}$ denotar um incremento de seu deslocamento (Fig. 2.6). O incremento de trabalho realizado por esse deslocamento é definido como:

$$\delta w = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$$

onde a notação representa o produto escalar de dois vetores. Para um processo finito a força é movida ao longo de algum caminho através do espaço; o valor da força e a direção da força e do deslocamento podem mudar à medida que ela se move. O trabalho realizado é definido como:

$$w = \int \mathbf{F}(x) \cdot dx$$

onde $\mathbf{F}(x)$ descreve como a força varia com a posição, x , e a integração é uma integral de linha ao longo do caminho percorrido. Os detalhes matemáticos não são importantes no presente contexto. É importante notar que o deslocamento da força é um componente inerente ao conceito de trabalho. Trabalho não pode ser associado com um sistema em repouso; ele é uma variável de processo.

É possível que trabalho seja realizado através de uma variedade de influências que podem atuar no sistema. Cada uma das forças que foram identificadas na física:

1. A força exercida pela pressão sobre um sistema.
2. Força devido à gravidade.
3. As forças de corpo em um sistema em rotação.
4. A força que atua em uma partícula carregada em um campo elétrico.
5. Força sobre um dipolo magnético em um campo magnético.
6. A força associada com a tensão superficial.

podem ser deslocadas para realizar trabalho. Os capítulos anteriores do texto limitam a consideração primariamente ao trabalho realizado por uma força mecânica exercida pela pressão externa sobre o sistema. As demais forças listadas pertencem à categoria dos sistemas complexos na classificação dos sistemas; cada uma tem seu próprio conjunto de ferramentas termodinâmicas, desenvolvidas nos Caps. 12 ao 15.

Se o contorno de um sistema é rígido e impermeável de tal forma que nenhuma matéria pode atravessá-lo e nenhuma força agindo sobre ele pode movê-lo, ainda assim a condição interna do sistema pode ser mudada. Existe então um tipo de influência que pode alterar a condição de um sistema, mas que não é uma forma de trabalho ou transferência de material. Durante os últimos três séculos, conceitos e métodos têm sido gradualmente desenvolvidos para quantificar essa influência térmica, começando com o desenvolvimento do termômetro. Uma escala de temperatura foi imaginada e se transformou em uma ferramenta de aplicação geral. O calorímetro forneceu os meios para a determinação de quantidades relativas dessa energia térmica transferida em diferentes processos. A quantidade de calor que flui para dentro ou fora de um sistema durante um processo pode agora ser determinada com acuidade, ao menos em condições experimentais cuidadosamente controladas. Calor sempre carrega consigo uma mudança na condição de um sistema; então ele também é uma variável de processo. Da mesma forma como é verdade para trabalho, não há significado em visualizar uma quantidade de calor associada com um sistema que não esteja mudando; a noção de quantidade de calor de um sistema é sem significado. Fluxo e mudança são aspectos inerentes da natureza do calor.