

A termodinâmica é um tema curioso. A primeira vez que você a estuda, não entende nada. Na segunda vez, você pensa que entendeu, exceto por um ou dois pequenos pontos. Na terceira vez você sabe que não entende mesmo, mas já se habituou e não se importa mais.

Arnold Sommerfeld

As propriedades macroscópicas dos materiais dependem das suas características microscópicas. A **termodinâmica clássica** lida com fenômenos associados aos conceitos de **temperatura** e **calor**, descrevendo sistemas macroscópicos através de relações entre (poucas) variáveis também macroscópicas, globais¹. Portanto, a termodinâmica expressa suas leis em termos das características macroscópicas das substâncias, sem referência às suas propriedades microscópicas, sendo então autocontida. Em outras palavras, existe uma série de relações entre as propriedades macroscópicas que podem ser estudadas sem um conhecimento detalhado da estrutura microscópica. Considere, por exemplo, um gás. Microscopicamente, as partículas movem-se de maneira complexa, interagindo entre si e com as paredes do recipiente. Por outro lado, se já estiver em equilíbrio, sua descrição macroscópica envolve um pequeno número de parâmetros (*pressão* P , *volume* V e *temperatura* T). Existe um número enorme de estados microscópicos que correspondem ao mesmo **estado termodinâmico** (P, V, T).

Para focar nas suas propriedades térmicas, os sistemas são idealizados a ponto de tomarmos suas propriedades mecânicas e elétricas praticamente triviais. Assim, nos ateremos a **sistemas simples**: macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, não carregados, com composição química bem definida e inerte, grandes o suficiente para podermos desprezar efeitos de superfície e na ausência de campos externos (elétricos, magnéticos, gravitacionais, etc). Apesar da idealização², a termodinâmica trata de sistemas e processos cotidianos, o que explica não somente sua grande aplicabilidade mas também a familiaridade que temos com vários conceitos.

Sistemas **macroscópicos** são compostos por tantas partículas que é impraticável controlar ou especificar completamente o sistema e todos os seus graus de liberdade (microscópicos). Um recipiente com gás contém da ordem de $N \sim 10^{23}$ átomos ou moléculas³, e para cada um teríamos que determinar três posições e três velocidades, $6N$ variáveis no total. Poderíamos, em princípio, aplicar os princípios da mecânica Newtoniana para cada um dos componentes microscópicos (átomos ou moléculas), considerando-os como pontos materiais. Assim, para descrever esse sistema mecânico 3D de N partículas, é necessário especificar $6N$ variáveis, $3N$ posições e $3N$ velocidades, cuja evolução temporal é dada por um

conjunto de $3N$ equações e as correspondentes $6N$ condições iniciais ($m_i \ddot{x}_i = \vec{F}_i$, onde a força resultante é $\vec{F}_i = \sum_j \vec{F}_{ij}$). Portanto, mesmo que as forças resultantes sobre todas as partículas, $\{\vec{F}_i\}$ fossem conhecidas, não conseguiríamos resolver o sistema de equações porque N é grande demais. E mesmo que o fizéssemos, a solução não teria nenhuma utilidade, já que não saberíamos interpretá-la. Como veremos, a termodinâmica fornece uma alternativa para atacar o problema. Mas, conseguimos imaginar o quanto é grande N ? Para entender a enorme magnitude desse número, compare as estimativas nos seguintes exemplos.

Exemplo 1: Vamos despejar no oceano, e misturar bem, um mol de H_2O , i.e., um volume $v = 18 \text{ ml} = 18 \text{ cm}^3$ ($M = 18 \text{ g/mol}$, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$). O **volume total de água na hidrosfera** é cerca de $V \simeq 1.4 \times 10^{24} \text{ cm}^3$. Assim, a densidade das moléculas iniciais, supondo diluição homogênea será N_A/V . Se recolhermos um volume v , o número de moléculas iniciais que encontraremos, obtido multiplicando a densidade por este volume, é da ordem de

$$vN_A/V \sim 10 \text{ moléculas.}$$

Exemplo 2: Na **homeopatia** (*igual cura igual*), uma diluição 1X significa 1/10 da concentração inicial. Numa *poção* típica, de 30X, o fator de diluição do soluto é então de 10^{-30} . Qual a densidade após um mol de **soluto** sofrer uma diluição 30X? Quantos recipientes precisaríamos ingerir para ter uma chance significativa de ingerir UMA única molécula do soluto?

Após a diluição, o número de moléculas será

$$\frac{10^{23} \text{ moléc.}}{10^{30}} = 10^{-7} \text{ moléculas.}$$

Ou seja, menos de uma molécula por recipiente: precisaríamos beber 10^7 recipientes da *poção* para haver uma chance significativa de ingerir UMA única molécula do ingrediente diluído^{4,5}!

¹Diferentemente da **mecânica estatística** que trata tais sistemas a partir do ponto de vista microscópico

²Por conveniência de apresentação, sem que isso implique numa diminuição da abrangência da termodinâmica.

³Este valor está associado à **constante de Avogadro**, que é o número de moléculas de uma substância em uma molécula-grama (cuja unidade é mol): $N_A \simeq 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$. Por ter dimensão, é mais correto usar o termo “constante” do que “número”.

⁴A *poção*, depois de eliminada, vai para rios, lagos e oceanos ainda mais diluída (mais forte?). Ela guarda memória de tudo que já passou por ela? Se a água tem memória do soluto, como então justificar o uso dessa água para preparar novas *poções*? Qual a sua validade? Como essas perguntas poderiam ser respondidas e os riscos estimados? Se não podem, como justificar o uso de tais *poções*?

⁵Em algumas *poções*, a diluição é 100X, ou seja, 10^{-100} . Mesmo usando uma quantidade de água igual à **massa (bariônica) total do Universo**, estimada em 10^{56} g , não conseguiríamos tal diluição.

acima da temperatura de ebulição (**superaquecida**). Em ambos os casos, a passagem para o estado de equilíbrio pode ser rápida e violenta.

As variáveis macroscópicas utilizadas em termodinâmica podem ser acessadas experimentalmente. Essas medidas possuem duas características:

1. Muito lentas, quando comparadas com escalas de tempo atômicas ($\tau \sim 10^{-15}$ s).
2. Baixa resolução espacial, quando comparadas com a escala de distâncias atômicas (alguns nm).

Ao efetuar uma medida estamos realizando uma **média**, tanto temporal quanto espacial sobre os estados dinâmicos microscópicos e, portanto, a descrição termodinâmica é, no fundo, estatística. Porém, devido ao enorme número de moléculas, a magnitude das flutuações para qualquer quantidade de interesse costuma ser muito menor do que a resolução experimental. Além disso, a termodinâmica surgiu antes que houvesse um entendimento mais profundo sobre a estrutura da matéria, por isso a descrição em termos de quantidades macroscópicas médias.

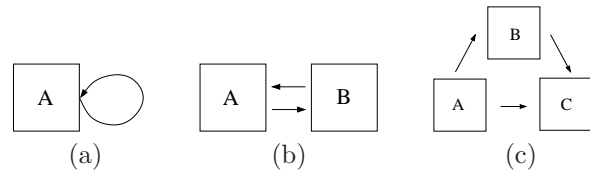
A termodinâmica descreve estados assintóticos, de **equilíbrio**, de sistemas macroscópicos⁶, ou seja, independentes do tempo⁷ e da maneira como foram atingidos (não dependem da história⁸, ou memória, do sistema). A evolução pode ser rápida (usualmente em altas temperaturas ou baixas densidades) ou extremamente lenta (temperaturas baixas, altas densidades ou próximo a um ponto crítico). Porém, a escolha das variáveis que descrevem o sistema depende das escalas temporais envolvidas na observação. Um sistema pode ser considerado em equilíbrio em uma escala de tempo e não em outras. Um exemplo é o **experimento** das gotas de piche, em funcionamento desde 1927 e que recebeu o **IgNobel** em 2005. Além do equilíbrio térmico (corpos em contato atingem a mesma temperatura), também devemos ter equilíbrio mecânico, químico, etc, dependendo da natureza do sistema. Além disso, cada corpo também deve estar em equilíbrio internamente, não podendo haver fluxos de calor, correntes de partículas, etc.



Usualmente denotamos por equilíbrio o estado termodinamicamente estável, embora também existam estados metaestáveis. Um exemplo é a cerveja que pode, ocasionalmente, permanecer no estado líquido mesmo estando abaixo da temperatura de solidificação (**super-resfriada**) ou, simetricamente,

Exemplo 3: Xícara de café⁹. Ao versarmos o café, o equilíbrio mecânico é atingido rapidamente e, em poucos segundos, a temperatura é aproximadamente homogênea. Numa escala um pouco mais longa (minutos), a temperatura diminui e se iguala à do ambiente. Numa escala ainda mais longa (dias), o café evapora e o volume se modifica. Numa escala muito maior, as moléculas da própria xícara também podem evaporar. Deve-se esperar o tempo suficiente para que as variáveis irrelevantes do problema já tenham sumido ou se mediado, mas não demais, senão o próprio conceito de equilíbrio pode perder o sentido.

O equilíbrio também satisfaz algumas propriedades:



a) **reflexibilidade**: um sistema está em equilíbrio (interno) consigo mesmo; b) **simetria**: se o sistema A está em equilíbrio com B, então B também está em equilíbrio com A e c) **transitividade**: se A está em equilíbrio com B, e B está em equilíbrio com C, então A e C, mesmo que não estejam em contato direto, estão em equilíbrio entre si (note que A, B e C podem ser regiões internas do sistema). Esta última, também conhecida como a **Lei Zero da Termodinâmica**, significa que algumas quantidades serão iguais se os corpos estiverem em equilíbrio mútuo (não somente a temperatura, mas também outras quantidades como pressão, potencial químico, etc).

Um dos conceitos centrais da termodinâmica é o de **temperatura**. À medida que alteramos a temperatura de um objeto, algumas de suas propriedades físicas mudam: volume, resistência elétrica, cor de um filamento, etc. Podemos utilizar a variação em alguma destas propriedades como base de um instrumento para aferir temperatura, o termômetro. Notem que aqui o conceito de equilíbrio térmico é fundamental: como o termômetro mede a sua própria temperatura, é necessário que esteja em equilíbrio térmico com o ambiente ao seu redor, cuja temperatura queremos medir.

⁶Todo estado de equilíbrio é estacionário, isto é, independente do tempo, mas nem todo estado estacionário é de equilíbrio. Por exemplo, tanto vidros quanto aço dependem do processo de fabricação (taxa de resfriamento no primeiro caso, tratamento térmico e mecânico no segundo), mas ambos normalmente costumam estar em um estado estacionário, embora não de equilíbrio.

⁷O termo “termodinâmica” não denota evolução temporal, mas vem do grego θερμη (calor) e δυναμις (potência).

⁸Esses estados são invariantes frente à translações temporais (TTI), ou seja, o resultado de uma medida não depende de quando ela é feita.

⁹S.-K. Ma, *Statistical Mechanics* (1985), World Scientific.