

**Conceitos Fundamentais
de Termodinâmica e Cinética
para Reações Químicas**



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Reitor

ANTONIO JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES

Coordenadora Geral da Universidade

MARIA LUIZA MORETTI



Conselho Editorial

Presidente

EDWIGES MARIA MORATO

ALEXANDRE DA SILVA SIMÕES – CARLOS EDUARDO ORNELAS BERRIEL

CARLOS RAUL ETULAIN – CICERO ROMÃO RESENDE DE ARAUJO

DIRCE DJANIRA PACHECO E ZAN – IARA BELELI – MARCO AURÉLIO CREMASCO

PEDRO CUNHA DE HOLANDA – SÁVIO MACHADO CAVALCANTE

Adalberto B. M. S. Bassi

Conceitos Fundamentais de Termodinâmica e Cinética para Reações Químicas

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO
SISTEMA DE BIBLIOTECAS DA UNICAMP
DIRETORIA DE TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO
Bibliotecária: Maria Lúcia Nery Dutra de Castro – CRB-8ª / 1724

B294c Bassi, Adalberto B. M. S.
Conceitos Fundamentais de Termodinâmica e Cinética para Reações
Químicas / Adalberto B. M. S. Bassi. – Campinas, SP: Editora da Unicamp,
2021.

1. Termodinâmica. 2. Cinética química. 3. Termodinâmica dos meios
contínuos. 4. Reações químicas. I. Título.

CDD – 536.7
– 541.39
– 536.7
– 660.283

ISBN 978-65-86253-96-2

Copyright © Adalberto B. M. S. Bassi
Copyright © 2021 by Editora da Unicamp

Opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas
neste livro são de responsabilidade do autor e não
necessariamente refletem a visão da Editora da Unicamp.

Direitos reservados e protegidos pela lei 9.610 de 19.2.1998.
É proibida a reprodução total ou parcial sem autorização,
por escrito, dos detentores dos direitos.

Impresso no Brasil.
Foi feito o depósito legal.

Direitos reservados a

Editora da Unicamp
Rua Sérgio Buarque de Holanda, 421 – 3º andar
Campus Unicamp
CEP 13083-859 – Campinas – SP – Brasil
Tel./Fax: (19) 3521-7718 / 7728
www.editoraunicamp.com.br – vendas@editora.unicamp.br

Nota prévia

Preliminarmente, destaca-se que:

- este material pretende ser útil para um curso *básico* de Físico-Química, em nível de graduação, ou revisão e nivelamento para pós-graduação;
- a teoria *temporal* exposta neste texto, assim como aquela na qual ela se inspira, a saber, a termodinâmica de processos homogêneos em meio contínuo proposta por Clifford Ambrose Truesdell, é uma *radical* simplificação da termodinâmica de meios contínuos;
- por isso, como pré-requisito ela precisa apenas dos mesmos conhecimentos de cálculo matemático fundamental exigidos pela teoria *atemporal* habitualmente ensinada;
- mesmo assim, de modo *não* rigoroso muitos conceitos matemáticos são apresentados, sendo fornecida bibliografia de boa qualidade para aprofundar, com segurança, tais conceitos;
- essa teoria é aderente aos conceitos e terminologia da Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), à termodinâmica estatística clássica e, também, à termodinâmica de meios contínuos, sendo esta última a teoria termodinâmica mais útil, hoje em dia, para *aplicações práticas*;
- como as utilidades aqui visadas são principalmente de interesse *químico*, a teoria exposta é uma termodinâmica química;
- neste material, o enfoque da termodinâmica química é aquele desde sempre usado para o estudo da evolução temporal de reações químicas; logo, neste material didático, termodinâmica e cinética químicas *não* apresentam separação conceitual.

A primeira parte do texto inclui dois capítulos introdutórios, cuja atenta leitura dos conceitos apresentados é fundamental para a compreensão do restante do livro, uma vez que tais conceitos *não* são aqui mostrados do modo que é costumeiro nos livros didáticos de termodinâmica. O terceiro e último capítulo dessa parte contém a primeira lei da termodinâmica para sistemas fechados. Esta é apresentada de modo a ressaltar sua significativa diferença conceitual em relação ao princípio de conservação da energia, sendo ambos considerados de modo clássico, ou seja, independentemente do também adotado princípio de conservação da massa.

A segunda parte, dividida em dois capítulos, é inteiramente dedicada ao cerne da termodinâmica, portanto à sua segunda lei para sistema fechado sob processo termobaricamente e de potencial químico homogêneo (SF T μ P-h). Em seu primeiro capítulo a segunda lei é enfocada de acordo com uma visão muito simplificada da teoria estatística e de informação criada por Boltzmann-Gibbs-Shannon, enquanto no segundo capítulo considera-se a desigualdade de Clausius. Todo o formalismo matemático é apresentado salientando-se sua interpretação conceitual,

em vez de algebrismos, e, por isso mesmo, ele é indissociável dos conceitos centrais em que se baseia a termodinâmica. Aliás, deve-se destacar que a matemática *não* é entendida, neste texto, como uma ferramenta, mas sim como parte estrutural dos conceitos.

A terceira parte trata de transformações químicas e entre estados de agregação. De modo coerente com as duas partes anteriores, seus primeiros dois capítulos são dedicados à termodinâmica e à cinética químicas. Justamente por causa da coerência com as partes anteriores, termodinâmica e cinética químicas também *não* são mostradas do modo que é costumeiro nos livros didáticos de termodinâmica. No terceiro e último capítulo a interpretação conceitual da regra de fases tem seu enfoque dirigido ao estudo dos diagramas de fase. Ela é apresentada logo de início, e sua dedução utiliza conceitos que foram desenvolvidos ainda no primeiro capítulo da segunda parte.

A quarta parte é dedicada a conceitos que, embora fundamentais para um entendimento mais profundo da termodinâmica e muito significativos no seu desenvolvimento histórico, podem *não* ser considerados essenciais num curso de graduação. Seu primeiro capítulo envolve ideias primordiais da termodinâmica, enquanto o segundo fornece o importante conceito de equação de estado. Tais equações são experimentalmente buscadas desde que a termodinâmica existe como ciência. Os últimos dois capítulos contêm um estudo específico sobre soluções, gasosas e principalmente líquidas, as quais são o dia a dia do químico experimental. O capítulo final dessa parte envolve conceitos básicos sobre as interações entre soluções aquosas e corrente elétrica.

Então, entre os doze capítulos mencionados, os primeiros oito formam a parte considerada *essencial* para um curso de graduação, enquanto os quatro capítulos seguintes podem ser considerados complementares. Evidentemente, ainda existe uma grande quantidade de outros temas quimicamente *muito* interessantes e relacionados à termodinâmica, tanto teóricos como aplicados, temas estes que não estão incluídos neste texto. A escolha dos temas presentes na quarta parte obedeceu ao critério de importância, no que se refere aos conceitos mais fundamentais da termodinâmica química. De fato, nos primeiros oito capítulos existem afirmações cujas explicações não são localmente fornecidas, mas são apresentadas na quarta parte, sendo nas partes anteriores apenas informado onde elas se encontram.

Deve-se ressaltar que este material, propositalmente, não apresenta exercícios *para resolver*, porque é muito frequente que o aluno tente aprender por meio da resolução de exercícios. Isso é estimulado desde o ensino médio, é consolidado no estudo para o vestibular e continua no ensino superior. Porém, cabe indagar quanto a resolução dos exercícios presentes nos livros didáticos ensina os estudantes a respeito dos conceitos fundamentais da físico-química. Ou quão úteis tais exercícios serão para a posterior vida profissional dos alunos. Ou quanto tais resoluções, memorizadas como técnicas, estimulam o senso crítico dos estudantes. Este texto foi escrito após lecionar termodinâmica química, sem utilizar exercícios nas avaliações, ao longo de dez semestres, os quais ocorreram depois de décadas durante as quais avaliações utilizaram exercícios, parcial ou totalmente (desde março de 1970).

Nas primeiras aulas os alunos podem pedir listas de exercícios, pois é assim que a maioria deles aprendeu a estudar e ser avaliado. Para suprirem essa demanda, as bibliotecas costumam conter vasta coleção de livros didáticos, com numerosos exercícios disponíveis, e, caso algum estudante se interesse em resolvê-los e peça auxílio ao professor, sugere-se que ele induza o aluno a considerar, na resolução, *exclusivamente* o enfoque deste texto. Garante-se que o conteúdo aqui presente, se bem compreendido pelo estudante, permite-lhe a fácil resolução de qualquer exercício, bem formulado, que se encontre em livros didáticos.

Todavia, *não* se aconselha o professor a indicar exercício algum. Ao contrário, propõe-se que os estudantes fiquem bem cientes de que a resolução de exercícios não é obrigatória e

que as avaliações não os usarão, porque o estudo que se deseja estimular *não* é por resolução de exercícios. Se essa clareza existir, muito raramente algum aluno perguntará ao professor sobre uma resolução de exercício. Mas, aos poucos, perguntas muito mais frutíferas surgirão espontaneamente, tanto conceituais como práticas. Elas podem, inclusive, ser estimuladas pelo professor.

Porém, de início, a falta dos exercícios pode atemorizar alguns alunos. É por esse motivo que a quinta parte deste texto faz-se necessária, porque é muito importante que cada estudante, o mais cedo possível, sintam-se seguros de que pode ter bom desempenho em prova exclusivamente teórica. Apesar do susto inicial dos alunos, o índice de aprovação obtido com este material foi *superior* ao anteriormente atingido, com ensino e provas tradicionais.

O único capítulo da quinta parte contém uma primeira seção com quatrocentos e vinte e cinco perguntas (algumas com subitens) que acompanham sequencialmente o desenrolar da matéria até o final da terceira parte, ou seja, sobre todo o conteúdo essencial. Sugere-se ao professor que estimule ser consultado sobre as respostas porque, embora todas elas se encontrem no texto, fornecê-las a quem indagar, mas em outras palavras, muito ajuda o aprendizado. São catorze questionários, portanto praticamente um por semana ao longo do período letivo. A segunda seção destina-se a revisões da matéria, talvez antes de provas.

Procura-se apresentar todo o conteúdo de modo lógico, cada conceito assentado sobre outros anteriormente colocados. Um sumário inicial e um índice alfabético final estão incluídos, para facilitar a localização de tópicos de interesse do leitor, e, além disso, no próprio texto, com muita frequência (quicá, demasiada), é informada a localização dos conceitos nos quais a argumentação se baseia. Mesmo assim, sugere-se fortemente a *leitura sequencial*.

Agradecimentos são devidos ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e, em particular, ao seu Departamento de Físico-Química, onde tive o prazer de lecionar e pesquisar durante cinquenta e um anos, antes como membro do corpo docente e, após a aposentadoria compulsória por idade, como professor colaborador. Agradecimentos especiais são devidos aos meus ex-alunos, tanto de graduação como de pós-graduação, e aos meus orientandos do programa de estágio docente, de iniciação científica, mestrado e doutorado, bem como aos pesquisadores doutores que participaram do grupo, por causa dos questionamentos muitas vezes feitos, que levaram ao aprimoramento das ideias que resultaram neste texto. Mas o maior agradecimento é, merecidamente, à minha esposa, pela compreensão quanto ao tempo dedicado a este material, desde *muito* antes da sua confecção definitiva.

Campinas, setembro de 2021.

Sumário

I Sistema fechado: conceitos introdutórios e balanceamento energético	15
1 Conceitos fundamentais I	17
1.1 Sistema, propriedade e processo	17
1.1.1 Corpo e sistema geométrico	17
1.1.2 Sistema geométrico clássico e de partículas	19
1.1.3 Associação de grandeza termodinâmica a tipo de local	20
1.1.4 Propriedade e processo	21
1.1.5 Derivação e integração temporal	23
1.2 Propriedade extensiva e intensiva	24
1.2.1 Extensiva	24
1.2.2 Intensiva	25
1.2.3 Tipos de propriedades intensivas	27
1.3 Equação diferencial	30
1.3.1 Definição de equação diferencial exata e inexata	30
1.3.2 Exemplo de equação diferencial exata e inexata	31
1.3.3 Abrangência de equação diferencial exata	32
2 Conceitos fundamentais II	35
2.1 Condição homogênea	35
2.1.1 Sistema	35
2.1.2 Processo	36
2.2 Condição estacionária	37
2.2.1 Sistema	37
2.2.2 Processo	38
2.3 Condição de equilíbrio	38
2.3.1 Sistema	38
2.3.2 Processo	40
2.4 Teorias temporal e atemporal	42
2.4.1 “Processo reversível”	42
2.4.2 Igualdade numérica e entre conjuntos de números	44
2.4.3 Homogeneidade absoluta	45
2.4.4 Comparação entre as teorias	47
2.5 Fronteiras especiais	48
2.5.1 Sistema	48
2.5.2 Processo	51

3	Primeira lei	53
3.1	Conteúdos e Trocas de Energia	53
3.1.1	Convenção de sinais para trocas energéticas	53
3.1.2	Movimentos internos	53
3.1.3	Energia interna	54
3.1.4	Energia de estrutura rígida e conteúdo energético do sistema	56
3.1.5	Trabalho total e calor	57
3.1.6	Balanceamento energético de SF	58
3.2	Primeira lei da termodinâmica para SF	59
3.2.1	Igualdades para diferenças finitas	59
3.2.2	Abrangência da equação diferencial exata de $U_{q,w}$	62
3.2.3	Trabalho volumétrico e não volumétrico	62
3.2.4	Expressões para trabalhos volumétricos específicos	64
3.3	Entalpia	66
3.3.1	Definição	66
3.3.2	Aplicação em processos específicos	66
3.3.3	Abrangência das equações diferenciais exatas de $(w_v)_{PV}$ e $H_{q,w_{nv}}$	67
3.4	Fixação por resolução de exercício	68
 II Sistema fechado sob processo $T\mu P$-h:		
conceitos básicos para o estudo das transformações		71
4	Segunda lei I	73
4.1	Segunda lei da termodinâmica para SF sob processo homogêneo	73
4.1.1	Estado	73
4.1.2	Subestado, informação faltante, determinismo e desordem	76
4.1.3	Definições complementares para meios contínuos	77
4.1.4	Enunciado conceitual	79
4.1.5	Estabilidade, metaestabilidade e instabilidade	81
4.1.6	Entropia, energias de Helmholtz e de Gibbs	82
4.2	Homogeneidade $T\mu P$	86
4.2.1	Conceito de potencial químico	86
4.2.2	SF $T\mu P$ -h	88
4.2.3	Processo $T\mu P$ -h	90
4.2.4	Representação do estado de SF sob processo $T\mu P$ -h	92
4.2.5	Definições incompletas: temperatura, pressão e potencial químico	95
4.2.6	Igualdades fundamentais	97
4.2.7	Igualdades adicionais	99
5	Segunda lei II	101
5.1	Capacidades térmicas	101
5.1.1	Definição	101
5.1.2	SF contendo apenas gás perfeito	103
5.1.3	Inter-relação das capacidades térmicas	104
5.1.4	Variação de entropia em composição constante	104
5.1.5	Complemento prescindível: revisão histórica	105
5.2	Propriedade parcial molar de espécie química W_j	106

5.3	Desigualdades diferenciais para SF sob processo $T\mu P$ -h	109
5.3.1	Postulado básico e expressões dele decorrentes	109
5.3.2	Validade da igualdade e da desigualdade	111
5.4	Desigualdades integrais para SF sob processo $T\mu P$ -h	113
5.4.1	Introdução	113
5.4.2	Processos classificados (α) , (β) , (γ) e (δ)	114
5.4.3	Processos classificados (1), (2), (3), (4) e (5)	116
5.5	Segunda lei da termodinâmica para SF sob processo $T\mu P$ -h	117
5.6	Fixação por resoluções de exercícios	119

III Sistema fechado sob processo $T\mu P$ -h: transformações químicas e entre estados de agregação 125

6 Termodinâmica e cinética químicas I 127

6.1	Primeiros conceitos	127
6.1.1	Única reação química em SF	127
6.1.2	Coefficientes estequiométricos e parâmetros de reação	128
6.1.3	Alteração idêntica	130
6.1.4	Extensão absoluta da URQ/AI	131
6.1.5	Extensão relativa da URQ/AI	134
6.2	Processo químico suave	135
6.2.1	Seleção do processo	135
6.2.2	Afinidade química	136
6.2.3	Exergonia, endergonia e equilíbrio químico	138
6.2.4	URQ/AI reversa	143
6.2.5	URQ/AI reversível e irreversível	146
6.2.6	Sistema de partículas e equilíbrio cinético	147

7 Termodinâmica e cinética químicas II 149

7.1	Processo químico cinético	149
7.1.1	Definição	149
7.1.2	Lei cinética e sua forma padrão	150
7.1.3	Formas não padrão e métodos experimentais	152
7.1.4	Integração de lei cinética e fração de vida de reagente	154
7.2	Dependência em T da constante para taxa temporal de reação k_j	155
7.2.1	Energia molar de alteração térmica	155
7.2.2	Energia molar de ativação de Arrhenius	156
7.3	Reação química elementar	158
7.3.1	Conceito e mecanismo	158
7.3.2	Especificidades das URQ correspondentes a RQE	160
7.4	Decomposição da afinidade química	161
7.4.1	Propriedades padrão	161
7.4.2	Quociente de URQ/AI	166
7.4.3	Constante termodinâmica de equilíbrio químico	167
7.4.4	Significado do parcelamento da afinidade química	169
7.5	Quocientes de URQ/AI específicos	170
7.5.1	Única espécie química homogênea não gasosa	170

7.5.2	Solução gasosa perfeita	170
7.5.3	Solução líquida diluída	171
8	Transições entre estados de agregação	175
8.1	Regra de fases	175
8.1.1	Vínculos	175
8.1.2	Equação matemática	176
8.1.3	Diagrama de fases	177
8.2	Única espécie química	178
8.2.1	Variação do potencial químico com temperatura e pressão	178
8.2.2	Diagramas de fases	182
8.2.3	Caricatura do diagrama de fases para H ₂ O	184
8.2.4	Equações matemáticas das curvas do diagrama de fases	185
8.3	Diagramas de fases para soluções binárias líquida ideal e gasosa perfeita	189
8.3.1	Uso da regra de fases	189
8.3.2	Regra da alavanca	190
8.3.3	Expressões matemáticas	191
8.3.4	Diagramas de fases	192
8.3.5	Alteração de P a T fixo e vice-versa	195
8.4	Diagramas de fases para soluções binárias líquida não ideal e gasosa	197
IV	Sistema fechado sob processo $T\mu P$-h:	
	conceitos básicos complementares	201
9	Temperatura, pressão e potencial químico, leis zero e terceira	203
9.1	Funções de estado invertíveis	203
9.1.1	Funções de estado fundamentais	203
9.1.2	Funções de estado não fundamentais	207
9.1.3	Sistema isolado isotrópico $T\mu P$ -h	208
9.1.4	Invertibilidade da função U_{S,V,N_1,\dots,N_J}	209
9.2	Temperatura	210
9.2.1	Histórico, escalas empíricas e adimensionais de Kelvin	210
9.2.2	Lei zero e complementação da definição de temperatura	212
9.2.3	Valores restritos ao semieixo positivo dos reais	213
9.3	Terceira lei	215
9.4	Pressão	216
9.4.1	Histórico e complementação da definição de pressão	216
9.4.2	Inclusão do inteiro eixo dos reais	217
9.4.3	Pressão em termos da energia de Helmholtz	219
9.5	Potencial químico	220
9.5.1	Histórico e complementação da definição de potencial químico	220
9.5.2	Valores restritos ao semieixo negativo dos reais	221
10	Fluidos homogêneos	223
10.1	Termômetro a gás	223
10.1.1	Não constitutividade de $\lim_{P \rightarrow 0} (PV_m)$	223
10.1.2	Função $(\lim_{P \rightarrow 0} (PV_m))_T$	224

10.1.3	Equação de gás perfeito	226
10.1.4	Conceito de gás perfeito em sistema de partículas	226
10.2	Equação de estado (EDE)	227
10.2.1	Definição de EDE	227
10.2.2	Isotermas para única espécie química	228
10.2.3	EDE de van der Waals e de Redlich-Kwong	233
10.3	Equação do virial	237
10.4	Fator de compressibilidade e fugacidade	239
10.4.1	Fator de compressibilidade	239
10.4.2	Fugacidade	240
10.5	Forças entre partículas e densidade de momento linear translacional	243
11	Termodinâmica de soluções gasosas e líquidas	249
11.1	Solução gasosa	249
11.2	Conceitos básicos para solução líquida	250
11.2.1	Solvente e diluição	250
11.2.2	Concentração analítica e solvente do soluto W_j	252
11.2.3	Potencial químico e atividade	253
11.3	Tipos de solução líquida	255
11.3.1	Leis de Henry e Raoult	255
11.3.2	Solução diluída ideal, potenciais padrão e alterações coligativas	257
11.3.3	Solução ideal, propriedades de mistura e excesso	261
11.4	Soluções líquidas iônicas	263
11.4.1	Ionização	263
11.4.2	Transferibilidade, atividades e potenciais químicos iônicos	266
11.4.3	Força iônica e coeficiente de atividade médio de Debye-Hückel	268
11.5	Dedução da forma algébrica do quociente de URQ/AI	269
12	Corrente elétrica em soluções líquidas	273
12.1	Condutividade elétrica de soluções líquidas diluídas	273
12.1.1	Célula de condutividade	273
12.1.2	Condutividades de soluto e do solvente de soluto	274
12.1.3	Condutividade molar, eletrólitos forte e fraco	275
12.1.4	Condutividade de eletrólito fraco	277
12.1.5	Condutividade de eletrólito forte	279
12.1.6	Condutividade, mobilidade e número de transporte iônicos	280
12.2	Eletroquímica básica	281
12.2.1	Célula eletroquímica	281
12.2.2	Tipos de célula eletroquímica	284
12.2.3	Movimentos iônico e eletrônico	285
12.2.4	Polaridade, módulos de potenciais e fonte ideal	287
12.2.5	Potenciais de corrente nula e de célula	290
12.2.6	Potenciais padrão	293
12.2.7	Célula de concentração	294
12.3	Discussão da desigualdade de Clausius	295

V	Autoavaliação	297
13	Questionários e provas simuladas sobre o conteúdo essencial	299
13.1	Perguntas conforme a sequência do texto, para contínua autoavaliação	299
13.1.1	Questionário subseções 1.1.1 a 1.3.3	299
13.1.2	Questionário subseções 2.1.1 a 2.3.2	301
13.1.3	Questionário subseções 2.4.1 a 3.1.3	303
13.1.4	Questionário subseção 3.1.4 à seção 3.4	305
13.1.5	Questionário subseções 4.1.1 a 4.1.6 (primeiro item)	307
13.1.6	Questionário subseções 4.1.6 (segundo item) a 4.2.3	310
13.1.7	Questionário subseção 4.2.4 à seção 5.2	312
13.1.8	Questionário subseções 5.3.1 a 6.1.5	316
13.1.9	Questionário subseções 6.2.1 a 6.2.3	319
13.1.10	Questionário subseções 6.2.4 a 7.1.3	321
13.1.11	Questionário subseções 7.1.4 a 7.4.1	323
13.1.12	Questionário subseções 7.4.2 a 8.1.3	326
13.1.13	Questionário subseções 8.2.1 a 8.2.4	328
13.1.14	Questionário subseção 8.3.1 à seção 8.4	330
13.2	Questões embaralhadas para revisão antes de duas supostas provas	333
13.2.1	Subseção 1.1.1 até seção 5.2 inclusive (primeira metade do conteúdo essencial)	333
13.2.2	Subseção 5.3.1 até seção 8.4 inclusive (segunda metade do conteúdo essencial)	335
	Índice Remissivo	339

Parte I

Sistema fechado: conceitos introdutórios e balanceamento energético

Capítulo 1

Conceitos fundamentais I

1.1 Sistema, propriedade e processo

1.1.1 Corpo e sistema geométrico

Chama-se *corpo* a qualquer parte, que nos pareça finita¹ e localizada, da desconhecida realidade cuja existência, parcial e incorretamente, percebemos. O estudo de um corpo é efetuado por meio de teorias que o idealizam, de uma forma ou de outra, entendendo-se que idealizar implica não descrever de maneira correta e precisa. De fato, nenhuma teoria consegue definir um corpo, ou seja, descrevê-lo de modo *exato*,² porque a realidade é, conforme já colocado, desconhecida. Essa incapacidade de definição indica que se trata de um *primitivo*. De fato, toda e qualquer teoria apresenta seus primitivos, cujos significados são subentendidos. Portanto, o conceito referente a qualquer primitivo depende da nossa impressão, subjetiva e individual, quanto ao seu significado.

Corpo, espaço, tempo e massa são os primitivos da teoria usada neste texto,

sendo que, ao contrário do que foi tentado para corpo, para os últimos três nem sequer será arriscada conceituação alguma.

A idealização costuma ressaltar algumas características do corpo, para que estas possam ser estudadas com mais precisão, mas não, necessariamente, também exatidão (embora, evidentemente, esta última seja sempre buscada). Tal precisão é obtida por meio de definições (postulados ou axiomas) e desenvolvimentos lógicos de suas consequências. Teorias diferentes ressaltam características distintas, ou seja, idealizam o corpo de modo diferente. Sempre que um corpo for idealizado em conformidade com uma teoria adjetivada x , ele passará a ser um *sistema x* . Por exemplo, um sistema quântico é um corpo idealizado por meio de uma teoria quântica.

Geralmente, como primeiro passo para a idealização do corpo propõe-se um *espaço* matemático tridimensional, infinito em todas as direções e sentidos, no qual são definidos somente dois *tipos* de local, a saber,

pontos, que ocupam *continuamente* o espaço em todas as direções e sentidos, cada um deles apresentando dimensão e localização espaciais, respectivamente, nula e bem definida (por

¹Finito significa que não é nulo e, além disso, não é infinito.

²Uma informação precisa apresenta baixa incerteza, mas isso não necessariamente implica informação correta, ou seja, que de fato reflita a realidade. Uma informação correta reflete bem a realidade, mas não, necessariamente, com baixa incerteza. Uma informação exata é, conjuntamente, correta e precisa.

meio de três coordenadas independentes) e

partes finitas, que são conjuntos tridimensionais de infinitos pontos, delimitados, em todas as direções e sentidos, por bidimensionais (sem espessura) superfícies matemáticas que envolvem tais conjuntos e a eles pertencem. Toda parte finita, portanto, contém a superfície que a delimita, a qual recebe o nome de *fronteira*, sendo o *exterior* da parte finita todo o espaço que a ela não pertencer. Por outro lado, o *interior* da parte finita é todo o espaço que a ela pertencer, menos a sua fronteira. Todo *ponto interior* da parte finita é adjacente, em todas as direções e sentidos, a outros pontos interiores pertencentes à mesma parte finita. Duas partes finitas, contenham, ou não, pontos interiores ou de fronteira comuns a ambas, formam uma parte finita.

No espaço matemático tridimensional proposto, todo corpo corresponde a uma parte finita que será denominada *sistema geométrico*. Logo, a todo sistema geométrico aplicam-se os já colocados conceitos de fronteira, exterior e interior, referentes às partes finitas. Deste modo, a impressão de que o corpo é finito e localizado transforma-se, para o sistema geométrico, em definição matematicamente precisa. Como a única região que se pretende estudar, dentro do espaço matemático antes mencionado, é aquela em que se situa o sistema geométrico,

a partir daqui, neste texto, os dois tipos de local antes mencionados passam a ser o ponto, posicionado na fronteira ou no interior do sistema geométrico, e o próprio sistema geométrico.

Todo sistema geométrico pode ser dividido em qualquer quantidade, dada por um real inteiro positivo (infinito não é um real), de partes finitas, cujos pontos interiores *jamaiz* pertençam a mais do que apenas uma delas e que, *juntas, constituam o sistema*. Tais partes finitas são chamadas *subsistemas geométricos*. Evidentemente, o sistema é um subsistema (divisão por 1) e, reciprocamente, todo subsistema é o sistema referente à porção que lhe corresponde do corpo, a qual também é um corpo.

Por isso, neste texto, o termo subsistema geométrico será utilizado apenas quando houver explícita referência a um sistema geométrico ao qual o primeiro pertença.

Como a fronteira pertence ao sistema, a possibilidade de que coincida geometricamente um ponto situado nas fronteiras de dois subsistemas exige que cada característica física e química imposta no mesmo instante a tal ponto, por cada um dos dois subsistemas, seja *precisamente* a mesma (um ponto não pode, por exemplo, apresentar duas temperaturas diferentes no mesmo momento). Por isso, em geral, pontos pertencentes às fronteiras de dois subsistemas *não* coincidem, e, quando áreas de suas respectivas fronteiras forem adjacentes, entre tais áreas situa-se uma *interface*.

Esta foi considerada por Gibbs³ uma superfície de descontinuidade com espessura nula, portanto as áreas fronteiriças dos dois subsistemas estariam infinitamente próximas, mas não coincidentes, o que é absolutamente coerente com o conceito matemático de limite. Na realidade, considera-se que a interface tenha espessura muito reduzida mas não nula, ao longo da qual características físicas e químicas se alterem continuamente. Neste texto, *não* se pretende estudar interfaces, por isso adota-se a definição de Gibbs. Note que a declaração de que a junção de subsistema forma o sistema não é afetada pela existência de interfaces de Gibbs, porque estas têm espessura nula e a mencionada junção é geométrica.

³Gibbs, Josiah W., *Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Andesite, 2017.

1.1.2 Sistema geométrico clássico e de partículas

O espaço ocupado por qualquer sistema geométrico é denominado *volume* do sistema. Note que:

1. embora todo ponto interior ao volume do sistema geométrico seja adjacente, em todas as direções e sentidos, a outros pontos interiores ao mesmo volume, se for imposto que o sistema contenha pelo menos um subsistema cujos pontos interiores sejam todos *não mássicos*,⁴ o espaço ocupado pela *massa* do sistema geométrico será menor do que o volume do mesmo;
2. em contradição a essa imposição, de acordo com a hipótese de divisibilidade da matéria, todo sistema formado por uma única *espécie química*⁵ pode ser dividido em subsistemas sem que suas características físicas e químicas se alterem, independentemente do tamanho do sistema a ser dividido. As teorias que postulam essa hipótese como verdadeira são denominadas *clássicas*. Como um subsistema desprovido de massa no seu interior *não* pode ter as mesmas características físicas e químicas de um outro que seja mássico, a massa ocupa todo o volume de qualquer *sistema geométrico clássico*. Neste caso, diz-se que o volume é preenchido por um *meio contínuo*.

Logo, sistemas geométricos clássicos são formados por meios contínuos e, conseqüentemente, nesses sistemas o cálculo diferencial e integral é aplicável não apenas ao estudo do volume, mas também ao estudo da massa e, portanto, de todas as *grandezas termodinâmicas*. Por definição,

*chama-se grandeza termodinâmica a toda grandeza cuja existência, na física clássica, esteja associada à existência de massa (por exemplo, densidade de massa, momentos linear e angular, energia etc.). Logo, espaço e tempo não são grandezas termodinâmicas. Note, porém, que o volume de um sistema geométrico clássico é uma grandeza termodinâmica, porque o espaço ocupado por tal sistema é, por definição, aquele no qual a sua massa se encontra, não o vice-versa, ou seja, não é o volume do sistema que determina a sua massa.*⁶

Embora a aplicabilidade do cálculo diferencial e integral *não* se restrinja a sistemas geométricos clássicos, neles tal aplicabilidade é garantida.

Entretanto, os significados de algumas grandezas termodinâmicas podem ser mais facilmente explicados por meio de *sistemas geométricos não clássicos*. Por exemplo, ao longo deste texto alguns significados são explicados considerando uma teoria de acordo com a qual o sistema geométrico contém subsistemas mássicos, os quais geralmente (mas nem sempre) são partículas (átomos, moléculas, íons etc.), imersos num subsistema não mássico no qual os primeiros subsistemas se movimentam. Esse sistema geométrico não clássico é denominado *sistema de partículas*. Evidentemente, num sistema de partículas a massa ocupa espaço menor do que o volume do sistema.

⁴Associa-se a um ponto *mássico* uma *densidade de massa* (veja, adiante, a eq. 1.1 e sua interpretação conceitual) positiva e finita, *não* uma massa positiva e finita. De fato, por definição pontos ocupam *continuamente* o espaço, em todas as direções e sentidos; logo, a massa, assim como o volume são por definição *nulos* em qualquer ponto. Associa-se a um ponto *não mássico* uma densidade de massa nula.

⁵Espécie química é qualquer massa formada por partículas idênticas entre si, sejam elas moléculas, átomos, íons, radicais livres etc.

⁶Provém da termodinâmica dos meios contínuos o conceito de que o espaço ocupado pela massa define o volume do sistema geométrico clássico (veja o item *Sistema aberto: opção volume de controle ou massa temporalmente fixa* da subseção 2.5.1, onde são inclusive citadas referências).

Não há contradição alguma em, *apenas por simplicidade didática*, utilizar um sistema de partículas para explicar o significado de grandeza termodinâmica definida em sistema geométrico clássico, porque

o essencial para a adoção do sistema clássico é que ele inclua as grandezas termodinâmicas e as expressões matemáticas necessárias para a confirmação experimental de resultados,

não se exigindo que as explicações dos significados de todas essas grandezas sejam apresentadas de modo coerente com a continuidade do meio, embora

sempre sejam possíveis explicações mais elaboradas, que apresentem tal coerência.

Note que,

neste texto, a partir daqui os substantivos sistema e subsistema, quando não qualificados, subentendem ambos os adjetivos geométrico e clássico.

1.1.3 Associação de grandeza termodinâmica a tipo de local

Embora todas as grandezas termodinâmicas relativas ao sistema possam ser estudadas por meio do cálculo diferencial e integral (subseção 1.1.2), nem todas são associadas a pelo menos um dos dois tipos de local apresentados na subseção 1.1.1, porque tal associação é, *apenas* nos contextos específicos desta subseção e das próximas subseção 1.1.4 e seção 1.2, definida de modo muito especial. De fato, *por definição* uma grandeza termodinâmica *não será associada* a um dos dois tipos de local quando, naquele tipo de local, o seu valor

ou jamais for um real (infinito não é um real, assim como não são reais os números complexos),

ou jamais for único em cada instante,

ou jamais variar, com o decorrer do tempo.

Convém ressaltar que basta a ocorrência de um entre esses três fatos para que a grandeza *não seja associada* ao tipo de local considerado.

Conceito de função

Uma *função*⁷ y_x é uma *tabela* y_x de duas colunas onde, para cada valor⁸ incluído na coluna referente à variável independente x , na mesma linha em que esse valor estiver, mas na coluna referente à variável dependente y , sempre se encontra *um e somente um* valor, o qual é o *único* valor de y que a tabela (ou função) y_x atribui a determinado valor de x . Os valores presentes na coluna referente a x formam o conjunto dos *argumentos* de y_x , enquanto aqueles existentes na coluna referente a y constituem o conjunto das *imagens* de y_x .

Para indicar a imagem y correspondente a x no par, sem que seja especificada qual é a linha considerada da tabela y_x , escreve-se $y(x)$. Para indicar a imagem correspondente a um bem determinado valor do argumento, caracteriza-se este último de modo especial, por exemplo grafando x_a ou usando outro simbolismo, e caracteriza-se da mesma forma a imagem

⁷Para aprofundar este conceito, veja, por exemplo, Halmos, Paul R., *Naive set theory*, Dover, 2017 (original de 1960).

⁸Infinito não é um valor.