

Uma definição natural de energia cinética e potencial em termodinâmica

(A natural definition of kinetic and potential energies in thermodynamics)

G.F. Leal Ferreira¹

Departamento de Física, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil

Recebido em 9/5/2006; Revisado em 17/8/2006; Aceito em 6/11/2006

Na tentativa de tornar a termodinâmica mais familiar e sem violação do seu formalismo, define-se a partir de expressão do diferencial da energia, já incorporando as consequências da 2ª Lei, o diferencial da energia cinética como associado às variações de temperatura a volume constante e o de energia potencial às de volume, à temperatura constante. A comparação entre os diferenciais é realizada pela normalização das variações de temperatura e de volume às de pressão. Ver-se-á que na fase gasosa, as variações de energia cinética prevalecem em muito sobre as potenciais enquanto na condensada, elas se ombreiam.

Palavras-chave: energia termodinâmica, energia potencial, energia cinética.

In an attempt to make the teaching of thermodynamics more familiar and without violating its formalism, we define from the expression of the energy differential, in which the consequences of the the 2nd law was already incorporated, the differential of the kinetic energy as associated to the temperature variations at constant volume and the differential of the potential energy to those at constant temperature. Comparison between the two differentials is accomplished through the normalization of the temperature and volume variations to a common pressure variation. It will be seen that in the gaseous phase the kinetic part greatly exceeds the potential one but that in the condensed phase they are of the same order of magnitude.

Keywords: thermodynamical energy, potential energy, kinetic energy.

1. Introdução

Na introdução de sua *Termodinâmica* [1], Enrico Fermi diz:

Nós hoje sabemos que o princípio fundamental para compreender a equivalência entre calor e energia dinâmica deve se basear na interpretação cinética, que reduz todos os fenômenos térmicos ao movimento desordenado dos átomo e moléculas. Deste ponto de vista, o estudo do calor é considerado como um ramo especial da mecânica (...) a mecânica estatística (...) da qual redundou uma compreensão muito satisfatória das leis fundamentais da termodinâmica. (...) O ponto de vista na termodinâmica pura é porém diferente: que os princípios fundamentais são aceitos como postulados fundamentais extraídos da experiência, e suas conclusões não se atém ao mecanismo cinético dos fenômenos. Este modo de proceder tem a vantagem de ser largamente independente das simplificações feitas na abordagem por mecânica estatística; disso segue que os resultados termodinâmicos se-

jam geralmente muito precisos. Por outro lado, é muito insatisfatório obter resultados sem estar na posição de ver em detalhe como as coisas se passam; assim, é muito oportuno completar um resultado termodinâmico com uma interpretação cinética, por simples que seja.

Parece-nos que estaríamos caminhando na direção do pensamento de Fermi, o de procurar tornar a termodinâmica mais intuitiva, se pudéssemos extrair do seu conceito fundamental, o da energia, ou mais de acordo com seu espírito, de suas variações, aquelas parcelas que a mecânica nos ensina de que ela se constituiu, as das variações de energia cinética e potencial. Para isto notemos que a termodinâmica culminou do desenvolvimento da idéia de que os fenômenos relacionados a variações de temperatura refletiam variações de energia de agitação molecular, a ‘teoria mecânica do calor’. Por outro lado, a energia de interação devido à configuração molecular é, na Mecânica, a energia potencial. Aqui restringiremos ‘configuração’ ao volume total sistema, e chamaremos de variação de energia potencial aquela relativa a variações de volume realizadas a temperatura constante. E as variações de energia a volume constante, mesmo aquelas relacionadas a variações de

¹E-mail: guilherm@if.sc.usp.br.

energia potencial em graus de liberdade internos, serão chamadas aqui de ‘cinéticas’. Por exemplo, no sólido de Einstein, o aumento de energia vibracional devido ao aumento de temperatura é considerado como ‘cinético’ (ver final da seção 6).

2. Preparação

Vamos considerar a energia molar u como função do volume v e da temperatura absoluta T , isto é, $u(v, T)$. Pelo uso combinado da 1ª e da 2ª lei da termodinâmica, obtém-se a conhecida relação para o diferencial du [2]

$$du = c_v dT + [T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p] dv, \quad (1)$$

em que c_v é o calor específico molar a volume constante, e p é a pressão. Chamemos, como sugerido acima, o termo $c_v dT$, de variação da energia cinética molar, du_c , e o termo em dv , de variação da energia potencial molar, du_p . Então escrevemos

$$\begin{aligned} du &= du_c + du_p \quad \text{com} \quad du_c = c_v dT \quad \text{e} \\ du_p &= [T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p] dv. \end{aligned} \quad (2)$$

Se usarmos a equação dos gases perfeitos do lado direito da equação em du_p acima, vemos que este se anula e que nesse caso toda a energia eventualmente fornecida é do tipo cinético. Isto não ocorre em geral, claro, especialmente nos estados condensados. Mas como comparar du_c e du_p em geral se eles vêm munidos de diferenciais dT e dv , em princípio independentes?

3. Correlacionando os diferenciais de temperatura e volume

De fato, é intuitivo que acréscimos de energia num gás quase-perfeito sejam essencialmente de energia cinética mas a mencionada independência dos diferenciais dT e dv impede que isso seja quantificado. A não ser que convenhamos correlacioná-los e isto pode ser realizado da seguinte maneira. Nos processos a temperatura e a volume constante, a pressão sobre o sistema em questão também varia. Na transformação a volume constante, dp_v temos

$$dp_v = dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT, \quad (3)$$

em que vamos impor $dp_v = dp > 0$ para $dT > 0$. Agora, como na transformação à temperatura constante $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$ é negativo, e vamos escolher

$$dv = \frac{dp}{-\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}, \quad (4)$$

e levando na Eq. (2), obtemos

$$du_c = \frac{c_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} dp \quad \text{e} \quad du_p = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p}{-\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} dp. \quad (5)$$

Isto é, da forma como dp foi definido, du_c e du_p são positivos para dp positivo. Ao usarmos as conhecidas relações

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\beta}{\kappa} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{\kappa v}, \quad (6)$$

em que β é o coeficiente de dilatação volumétrica e κ o coeficiente de compressibilidade, as Eqs. (5) podem ser escritas como

$$du_c = \frac{c_v \kappa}{\beta} dp \quad \text{e} \quad du_p = (T\beta - p\kappa) v dp. \quad (7)$$

E poderíamos mesmo definir uma variação total da energia se as variações de dT e dv fossem normalizadas de acordo com as Eqs. (3) e (4), embora não sendo uma diferencial total no sentido matemático.

4. Comentários

Com relação à Eq. (7), vemos que salvo casos excepcionais (como o da água entre 0 e 4 °C), o aumento de pressão causa um aumento de energia cinética. Para a análise do outro termo, lembremos que a energia potencial de coesão é negativa e que, portanto, o termo $T\beta$, em geral, diminui a energia de coesão enquanto o termo $p\kappa$ aumenta-a.

Vamos comparar os valores de du_c/dp e de du_p/dp nas fases gasosa e condensada. Na fase gasosa, aproximadamente de gás perfeito, $\kappa = 1/p$ e $\beta = 1/T$ e $du_c/dp = c_v v/R$ enquanto $du_p/dp = 0$ e toda variação é cinética. Para a fase condensada veremos que as variações cinética e potencial já são da mesma ordem. Vamos escolher o mercúrio, líquido nas condições normais. Sua compressibilidade κ é cerca de $39 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$, coeficiente de dilatação $\beta = 18 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, sua massa molecular ≈ 80 , sua massa específica $13,5 \text{g/cm}^3$, com o volume $v = 5,9 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$ e calor específico de 28J/mol/K [3]. Obtemos então os seguintes números: para du_c/dp , $6,1 \times 10^{-6}$, para $T\beta v$, $2,9 \times 10^{-7}$ e para $p\kappa v$, $2,3 \times 10^{-11}$ em unidades de m^3 , este desprezível. Vê-se que o termo cinético ainda prevalece sobre o potencial, mas sendo este dependente da temperatura, aproximar-se-á daquele para temperaturas acima de 273 K.

5. Empregando equações de estado

Vamos ver a que nos leva as Eqs. (7) utilizando equações de estado. Em primeiro lugar, usemos a equação de van der Waals, com os conhecidos parâmetros b e a

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (8)$$

levando aos seguintes valores de du_c/dp e du_p/dp

$$\frac{du_c}{dp} = \frac{c_v(v-b)}{R} \quad \text{e} \quad \frac{du_p}{dp} = \frac{av(1-b/v)}{RTv - 2a(1-b/v)^2}. \quad (9)$$

Notemos que a parte cinética está corrigida pelo volume b e mais importante, que a potencial é comandada pelo coeficiente atrativo a , o que justifica a atribuição à energia potencial na Eq. (2). Na região em que a Eq. (8) se aplica aos gases, o termo du_p/dv é da ordem de a/RT e a relação entre du_p e du_c , $a/c_v vT$, de fato expressando, como almejávamos, a menor participação da energia potencial na energia total do gás.

A equação de Redlich-Kwong é ‘uma bem sucedida’ equação a dois parâmetros segundo [4] e mais apropriada para análises numéricas. Ela é

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}, \quad (10)$$

em que os parâmetros a e b são

$$a = \Omega_a R^2 T_c^{5/2}, \quad e \quad b = \frac{\Omega_b R T_c}{p_c}, \quad (11)$$

sendo T_c e p_c as temperatura e pressão críticas e os Ω 's, números puros, $\Omega_a = 0,4275$ e $\Omega_b = 0,0867$ [3]. Para a água, temos $p_c = 221 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ e $T_c = 647 \text{ K}$ e vamos usar as Eqs. (8) na temperatura de ebulição, 373 K . Para c_v , usaremos $18 \text{ cal/mol} = 75,24 \text{ J/mol}$ e examinamos o que ocorre nas vizinhanças do volume molar de $1 \text{ cm}^3 = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$. Nas Figs. 1 e 2 mostramos respectivamente du_c/dp e du_p/dp , e $p(v)$ como função do volume molar v . Como a pressão de ebulição é de $1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ N/m}^2$, praticamente zero em termos das unidades das ordenadas da Fig. 2, vemos que o volume molar não dá os esperados $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ mas um pouco mais, $0,2, 4 \times 10^{-5} \text{ m}^3$. Os volumes molares mostrados partem de $1,95 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ até aquele limite. No gráfico da Fig. 1, vemos que du_c/dp e du_p/dp são da mesma ordem de grandeza, embora o primeiro prevaleça.

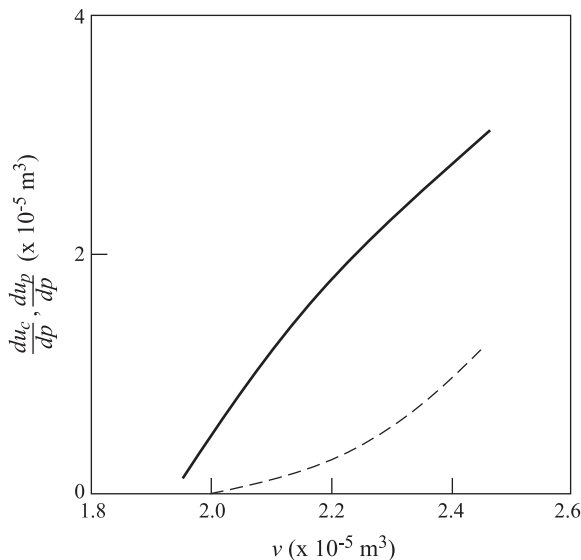


Figura 1 - du_c/dp e du_p/dp , respectivamente em contínuo e tracejado, para água próxima à ebulição (volume molar de cerca de 24 cm^3), em função do volume molar v , segundo a equação de estado de Redlich-Kwong.

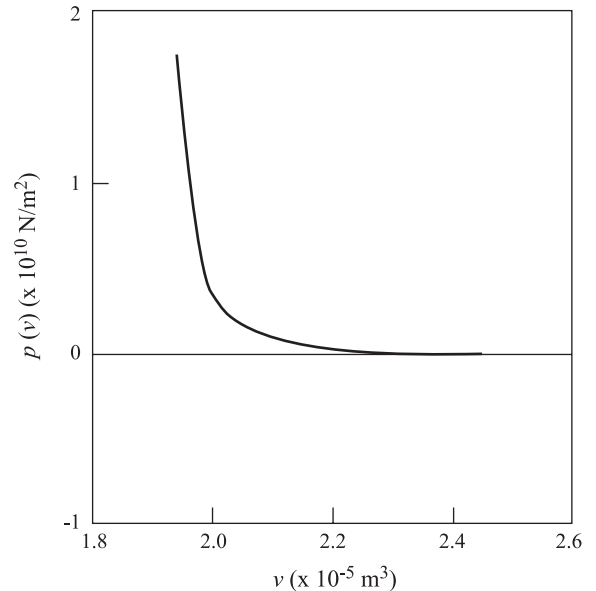


Figura 2 - A isoterma da água próxima à ebulição, segundo a equação de estado de Redlich-Kwong. Note-se que a pressão atmosférica, $\sim 10^5 \text{ N/m}^2$, praticamente coincidiria com o eixo das abscissas.

6. Comentários finais

Feynman [5] sentenciou: *thermodynamics is a rather difficult and complex subject when we come to apply it...* De fato, ela se desenvolve num estreito acoplamento de diferenciais matemáticos e físico-químicos, sem nenhuma preocupação de abrangência em relação à mecânica, que lhe é afim. Não é, intuitivamente falando, o estado condensado o paraíso da energia potencial? Mas o conceito só é usado na mecânica estatística, na qual, juntamente com a energia cinética, pelo menos classicamente, constituir-se-iam em variáveis de estado (só dependem da especificação do volume, temperatura e massa do sistema). No presente artigo, na linha preconizada por Fermi (e possivelmente Feynman) de tornar a termodinâmica mais familiar, procurou-se, através de convenientes atribuições no próprio formalismo termodinâmico, Eqs. (1) e (2), e o correlacionamento das diferenciais de temperatura e volume na seção 3, obter a desejada separação das partes cinética e potencial, da variação da energia termodinâmica. A análise realizada com o auxílio das equações de estado na seção 5, mostram que as atribuições propostas são adequadas.

Um revisor contestou a atribuição de variação de energia potencial somente àquelas variações devidas ao volume, observando que a energia potencial de graus de liberdade internos variam num aumento de temperatura a volume constante. Como mencionado ao final da seção 1, estas variações são consideradas aqui como ‘cinéticas’.

Referências

- [1] E. Fermi, *Termodinamica* (Paolo Boringhieri, Torino, 1958).
- [2] F.W. Sears, *An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics* (Addison-Wesley Publ.Co., London, 1953), cap. 10.
- [3] Robert Weast, editor, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Cleveland, 1974), 55th ed.
- [4] R.C. Reid, J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1977).
- [5] R.P. Feynman, R.B. Leighton and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley, Reading, 1966), v. 1.