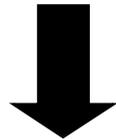


Linguagem da Termodinâmica

Sistemas macroscópicos contêm um grande número de partículas constituintes (átomos, moléculas, iões, ...)

$$N_A = 6,022 \times 10^{23}$$

Em Termodinâmica, Princípios e Leis são independentes de qualquer interpretação microscópica



Formalismo termodinâmico pode ser aplicado aos mais diversos sistemas (vasta área de aplicação).

Exemplos são:

- gás ou vapor num recipiente;
- corda esticada ou barra metálica;
- membrana esticada;
- circuito eléctrico;
- íman num campo magnético.

Sistema termodinâmico



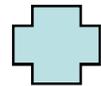
Uma certa **porção de matéria**, que pretendemos estudar, suficientemente extensa para poder ser descrita por parâmetros macroscópicos.

Vizinhança do sistema



Aquilo que é **exterior ao sistema** e com o qual o sistema pode, eventualmente, **trocar energia e/ou matéria**.

Sistema

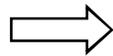


Vizinhança

=

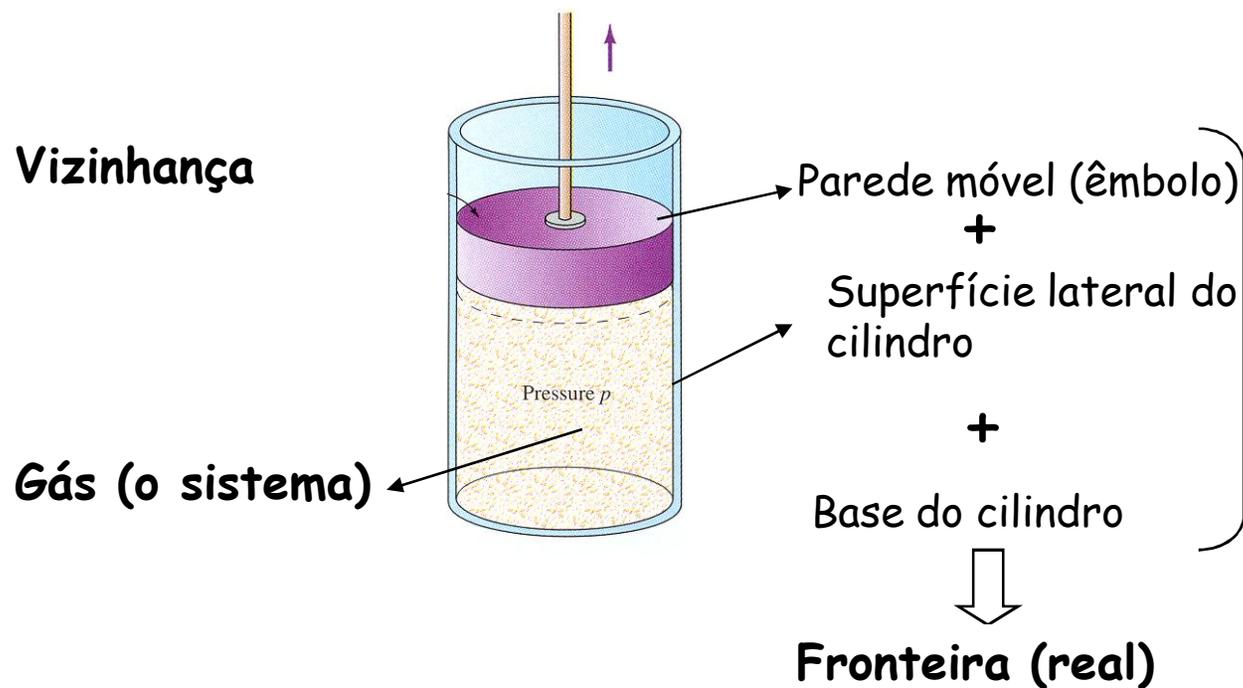
Universo

Fronteira

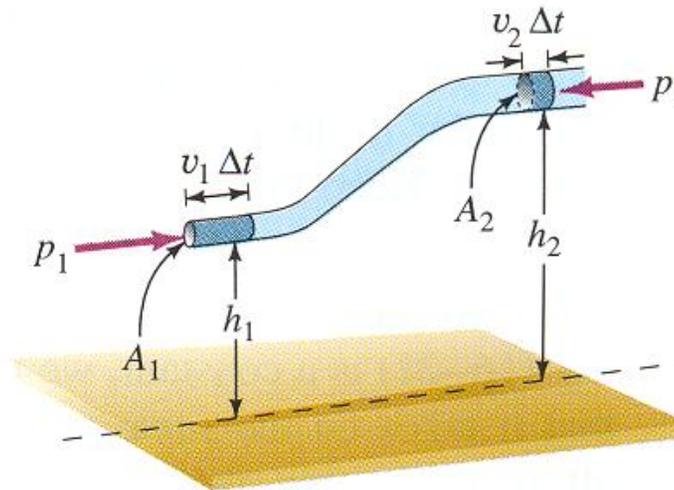


Superfície fechada, real (uma parede, uma membrana, etc) ou abstracta (imaginada por nós), que separa o sistema da sua vizinhança.

Exemplo 1: Gás contido num cilindro com uma parede móvel



Exemplo 2: Porção de fluido numa canalização

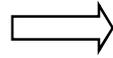


Sistema: massa de fluido na região a azul escuro

Fronteira: superfície que limita essa região (abstracta)

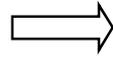
Vizinhança: restante massa de fluido e região exterior à canalização

Sistema isolado



Não troca energia nem matéria com a sua vizinhança.

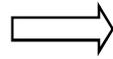
Sistema fechado



Não troca matéria com a sua vizinhança (pode trocar energia).



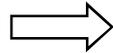
Sistema aberto



Troca matéria com a sua vizinhança.

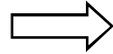


Paredes móveis
(contrário: fixas)



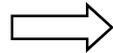
Permitem transferência de energia na forma de trabalho mecânico.

Paredes diatérmicas
(contrário: adiabáticas)



Permitem transferência de energia na forma de calor.

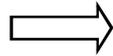
Paredes permeáveis
(contrário: impermeáveis)



Permitem transferência de matéria.

Fase parte homogénea de um sistema, limitada por uma superfície através da qual as propriedades do sistema variam descontinuamente.

Sistema homogéneo



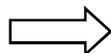
Constituído por **uma só fase**.
(Ex: água líquida num recipiente)

Sistema heterogéneo



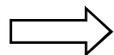
Composto de vários subsistemas homogéneos (**várias fases**).
(Ex: água líquida + vapor de água + gelo)

Variáveis/propriedades de estado ou variáveis termodinâmicas



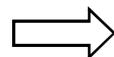
Grandezas macroscópicas mensuráveis e que servem para caracterizar o sistema. (Ex: temperatura, pressão, volume, magnetização de um íman, área superficial de um líquido, tensão numa corda, etc.)

Variáveis extensivas



O seu valor no sistema é a soma dos seus valores em qualquer conjunto de subsistemas nos quais o sistema se decomponha. (Ex: volume, energia, n° de moles)

Variáveis intensivas



Têm o mesmo valor em todos os pontos do sistema em equilíbrio. (Ex: pressão, temperatura, densidade)

Y

Variável extensiva

$$y = \frac{Y}{m}$$

Variável específica ou mássica
(m é a massa do sistema)

$$y = \frac{Y}{n}$$

Variável molar
(n é o número de moles do sistema)

Estado de equilíbrio termodinâmico ⇒

Estado termodinâmico caracterizado por um valor uniforme (o mesmo por todo o sistema) e estacionário (não varia com o tempo) das variáveis termodinâmicas.

Termodinâmica do equilíbrio ⇒

Estuda os estados de equilíbrio de um sistema, estabelecendo relações entre as propriedades macroscópicas do sistema quando este se encontra em equilíbrio.

Equilíbrio térmico ⇒

Valor uniforme da temperatura (contacto térmico entre sub-sistemas)

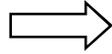
Equilíbrio mecânico ⇒

Valor uniforme da pressão (no caso de gases).

Equilíbrio químico ⇒

Valor uniforme das concentrações químicas.

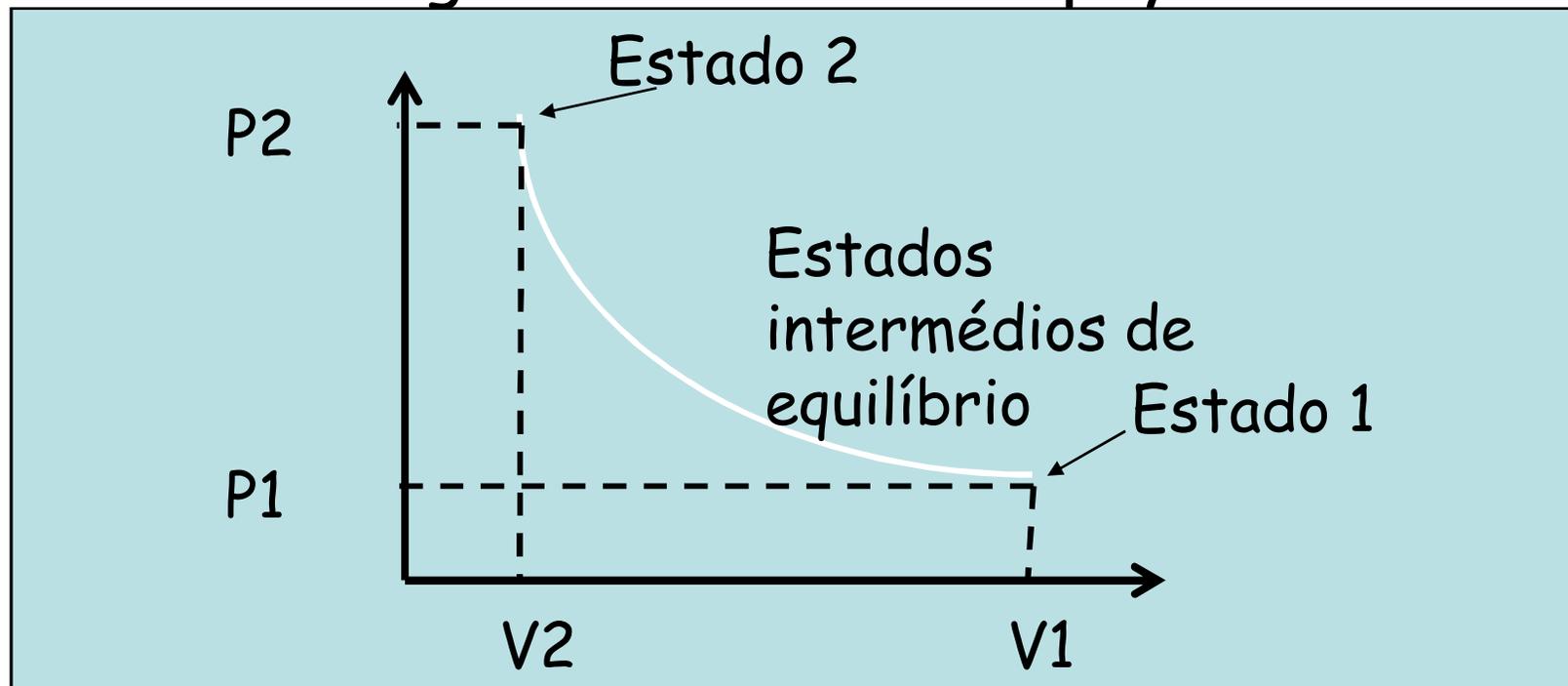
Equação de estado



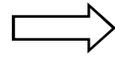
Equação que relaciona as diferentes variáveis termodinâmicas de um sistema (significa que nem todas as variáveis do sistema são independentes). (Ex: eq. de estado do gás ideal: $PV=nRT$, equivalente a $f(P,V,T,n) = 0$)

Em geral, são precisas unicamente 2 variáveis de estado para caracterizar um sistema fechado e de uma componente (Exs: (P,V) , (T,L) ,...)

Diagrama PV ou de Clapeyron

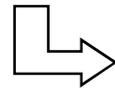


Processo termodinâmico

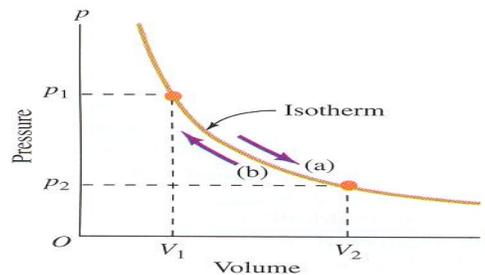
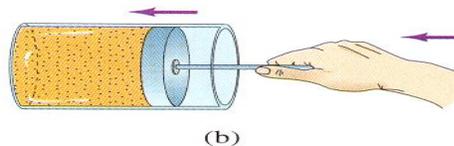
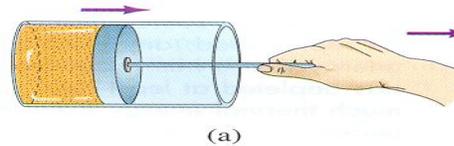


Transformação de um estado de equilíbrio do sistema noutro estado de equilíbrio, por variação das propriedades termodinâmicas do sistema.

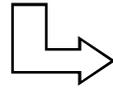
Proc. reversível e quase-estático



Sucessão de processos infinitesimais (modificação infinitesimal das variáveis) que pode inverter-se em cada passo mediante uma mudança infinitesimal nas condições exteriores.

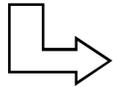


Proc. irreversível
e quase-estático

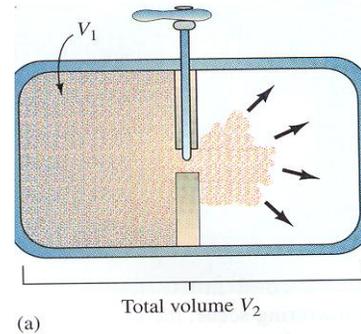


O sistema vai passando por sucessivos estados de equilíbrio, mas a operação inversa não é possível.

Proc.
não quase-estático

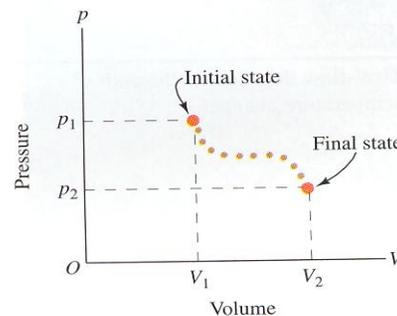


O sistema não passa por estados de equilíbrio intermédios. São processos irreversíveis.

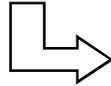


(a)

Expansão livre

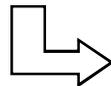


**Fonte de calor
(ou reservatório de
calor)**



Sistema termodinâmico que pode interagir com outros sistemas trocando calor. A sua capacidade térmica é tão grande que a sua temperatura se mantém constante.

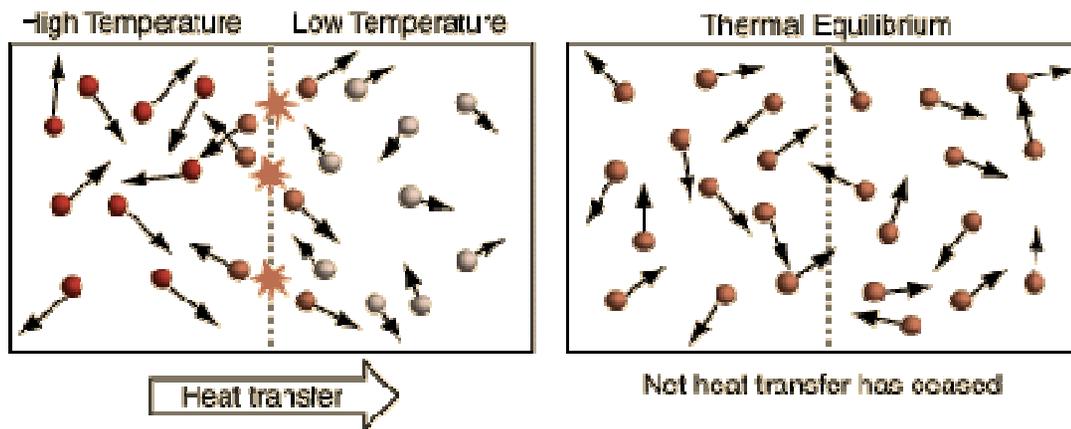
Fonte de trabalho



Sistema termodinâmico que pode interagir com outros sistemas trocando trabalho. A sua pressão mantém-se constante.

Temperatura

Interpretação microscópica (Teoria cinética) → medida da energia cinética média dos átomos ou moléculas que constituem o sistema.
(gases: energia cinética de translação; sólidos: energia cinética de vibração)



Temperatura

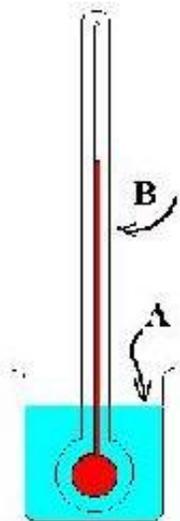
Definição termodinâmica

(2º Princípio da Termodinâmica) →

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}}$$

Definição operacional → a grandeza que se mede com um termómetro.

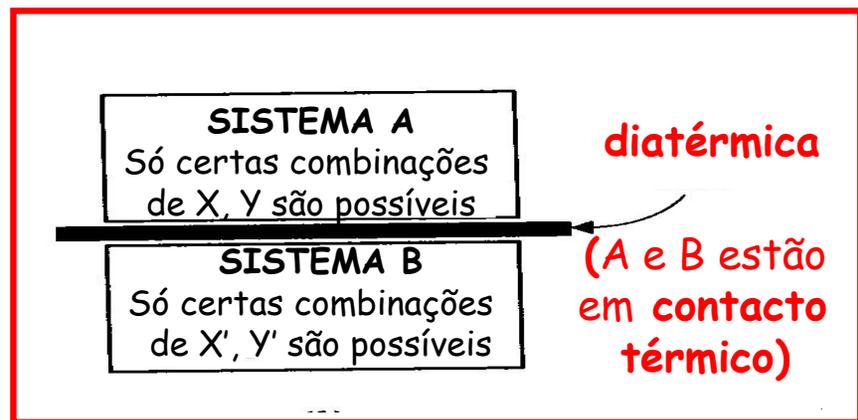
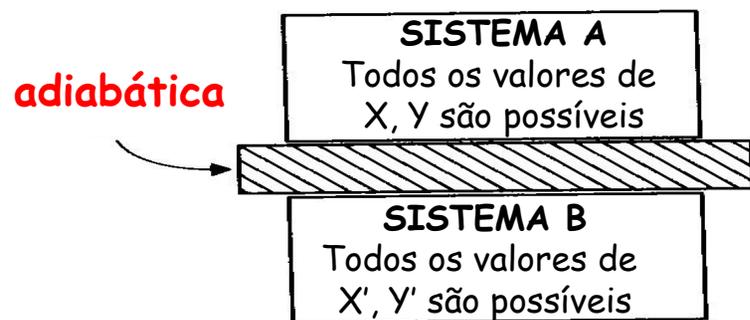
A temperatura é lida no termómetro ao fim de um certo tempo (**tempo de relaxação**), quando A e B atingirem o equilíbrio térmico.



Equilíbrio térmico

Parede adiabática → exs: asbesto (amianto), feltro, polistereno, paredes de uma garrafa termo.

Parede diatérmica → ex: folha fina de metal.



EQUILÍBRIO TÉRMICO

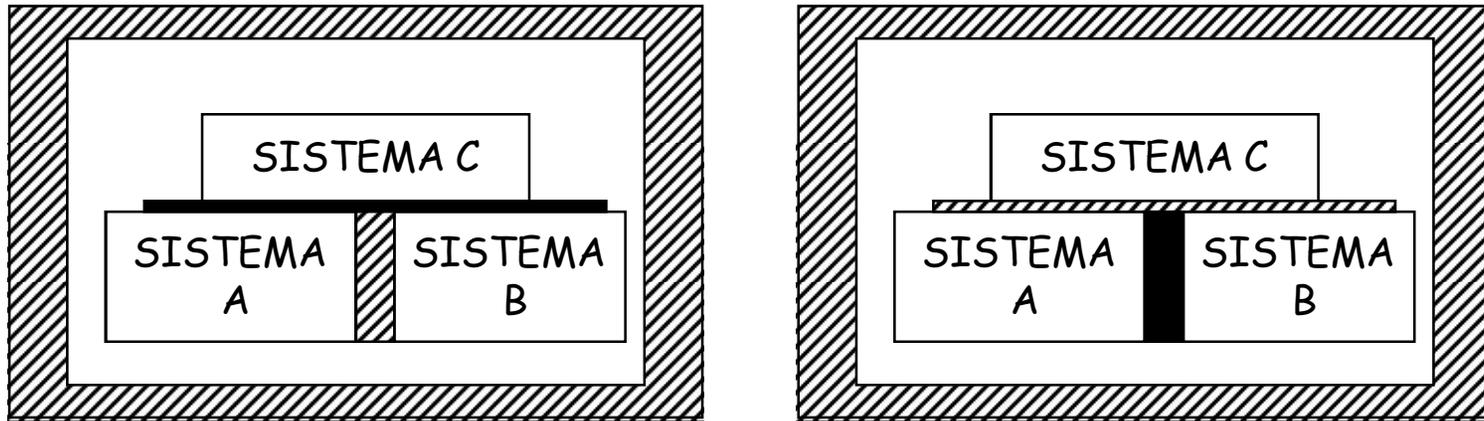
$X \rightarrow$ força generalizada (ex: pressão, fem, tensão)

$Y \rightarrow$ deslocamento generalizado (ex: volume, carga eléctrica, comprimento)

$X dY$ tem dimensões de energia (as variáveis X e Y dizem-se conjugadas)

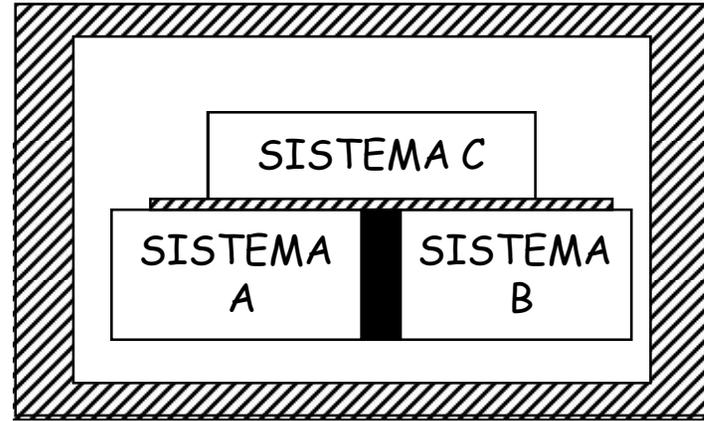
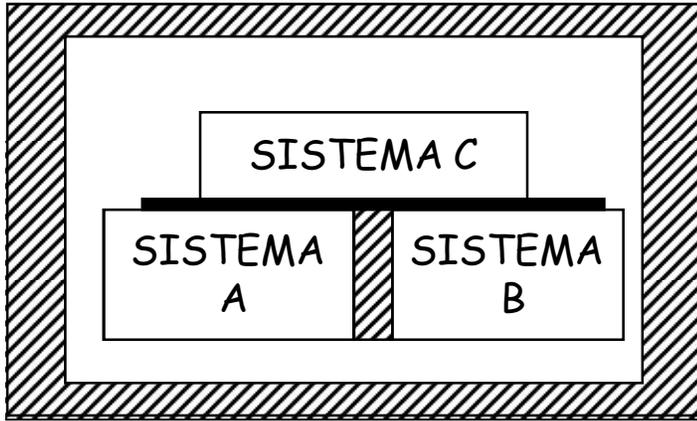
Relação de equilíbrio térmico: o sistema A está em equilíbrio térmico com o sistema B se, estando os 2 sistemas em contacto térmico, não ocorre alteração das variáveis de estado de nenhum dos sistemas .

Princípio Zero

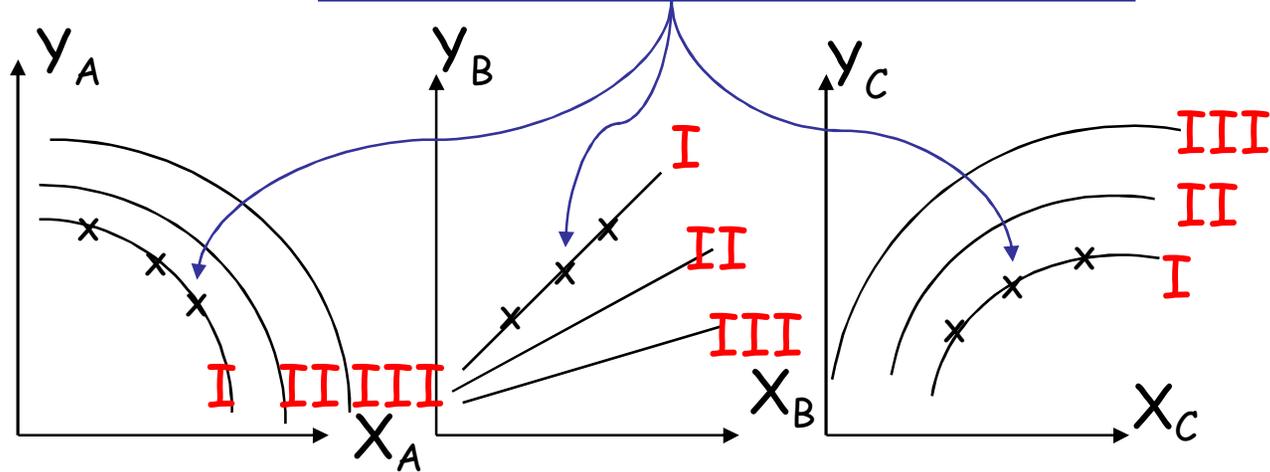


Dois sistemas (A e B) em equilíbrio térmico com um terceiro sistema (C) estão também em equilíbrio térmico um com o outro. Isto é, verifica-se a propriedade transitiva da relação de equilíbrio térmico.

A temperatura é a propriedade que é comum a sistemas que se encontram em equilíbrio térmico (mesma classe de equivalência).



isotérmicas correspondentes



Termómetros e escala empírica de temperaturas

Termómetro → sistema termodinâmico com uma propriedade de estado X , facilmente mensurável, que varia com a temperatura. É a propriedade termométrica.

| Termómetros | Propriedade termométrica |
|----------------|-----------------------------|
| mercúrio | altura da coluna de líquido |
| álcool | altura da coluna de líquido |
| fio de platina | resistência eléctrica |
| gás | pressão |

Definição de uma escala empírica de temperaturas:

$$X \longrightarrow t_X(X) \text{ (Y constante)}$$

Ponto fixo → estado de equilíbrio facilmente reprodutível de um certo sistema termodinâmico.

ponto de gelo: estado em que o gelo puro coexiste em equilíbrio termodinâmico com água saturada de ar à pressão atmosférica normal.

ponto de vapor: estado de equilíbrio entre água e vapor à pressão atmosférica normal.

ponto triplo da água: estado de equilíbrio entre gelo, água e vapor de água.

condições PT padrão ou condições PTN:

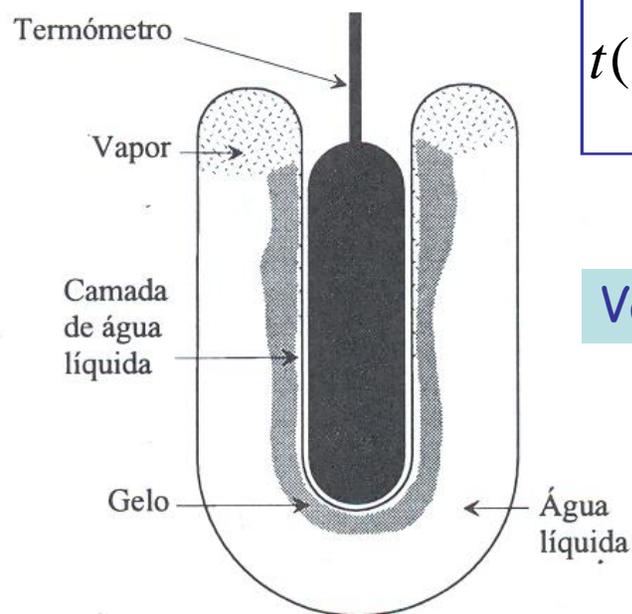
$$t = 0^{\circ}\text{C}; P = 1\text{atm}$$

Escalas empíricas estabelecidas a partir de um só ponto fixo (normalmente, o ponto triplo da água):

$$\frac{t}{t_3} = \frac{X}{X_3} \Leftrightarrow t = aX;$$

$$\text{Se } t_3 = 273,16 \text{ graus; } a = \frac{273,16}{X_3}$$

$$t(X) = 273,16 \frac{X}{X_3}$$



Vaso para obter o ponto triplo da água

Escalas empíricas estabelecidas a partir de dois pontos fixos (normalmente, os pontos de gelo e de vapor):

$$\frac{t}{t_2 - t_1} = \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} \Leftrightarrow t = aX + b;$$

$$\text{Se } t_2 - t_1 = 100; \quad a = \frac{100}{X_2 - X_1}; \quad b = -\frac{100X_0}{X_2 - X_1}$$

As escalas dizem-se centígradas ou centesimais se se arbitrar $t_2 - t_1 = 100$.

Em geral, escalas definidas a partir de diferentes propriedades termométricas, não coincidem no valor da temperatura empírica atribuída a um determinado estado termodinâmico de um sistema, que não seja um dos pontos fixos escolhidos.