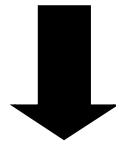


Linguagem da Termodinâmica

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

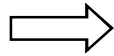


Formalismo termodinâmico pode ser aplicado aos mais diversos sistemas (vasta área de aplicação).

Exemplos são:

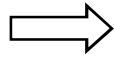
- gás ou vapor num recipiente;
- corda esticada ou barra metálica;
- membrana esticada;
- circuito eléctrico;
- íman num campo magnético.

Sistema termodinâmico



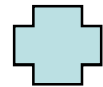
Uma certa **porção de matéria**, que pretendemos estudar, suficientemente extensa para poder ser descrita por parâmetros macroscópicos.

Vizinhança do sistema



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

Sistema

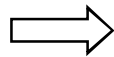


Vizinhança

=

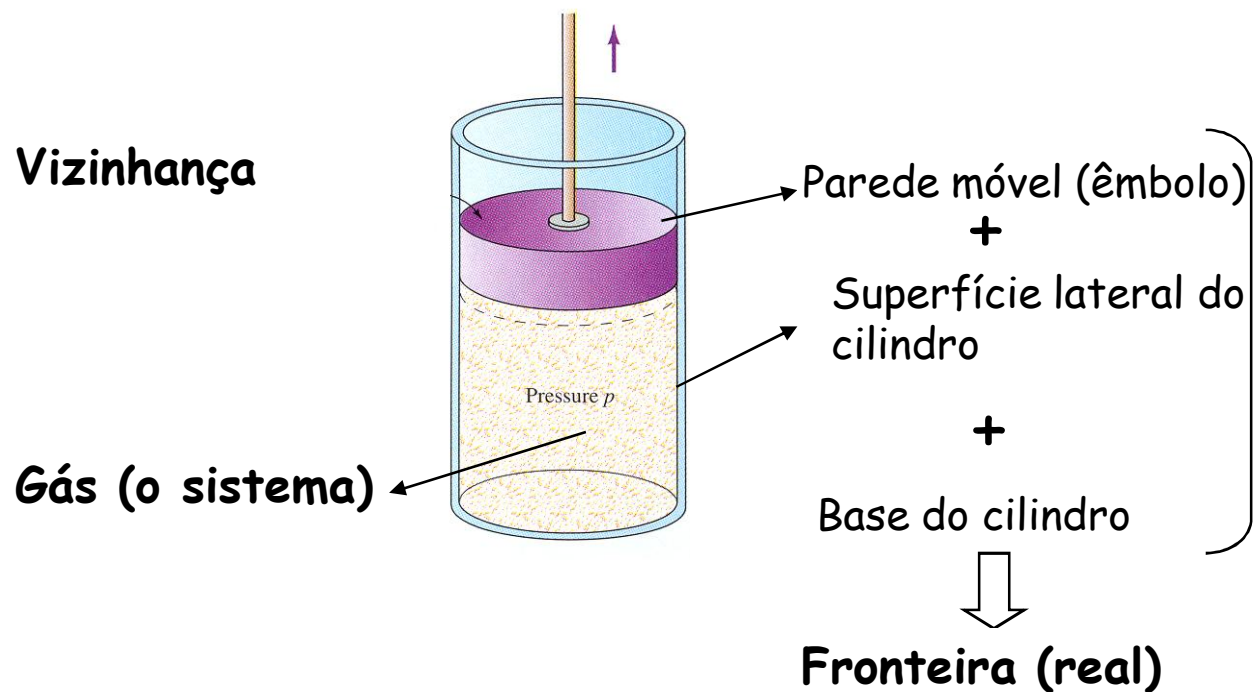
Universo

Fronteira

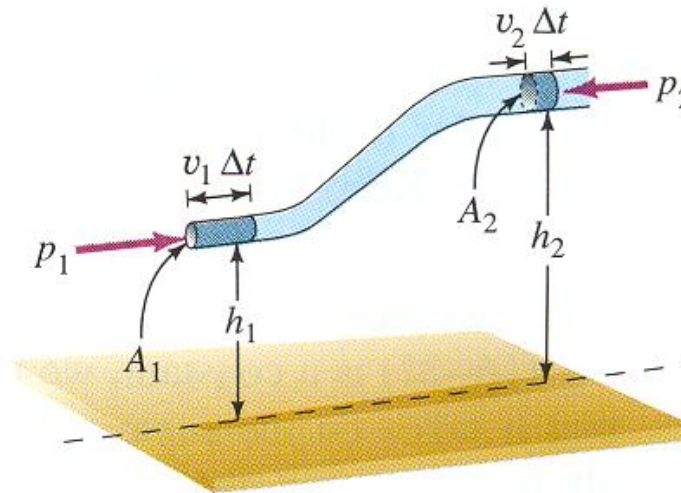


Superfície fechada, real (uma parede, uma membrana, etc) ou abstracta (imaginada por nós), que separa o sistema da sua vizinhança.

Exemplo 1: Gás contido num cilindro com uma parede móvel



Exemplo 2: Porção de fluido numa canalização

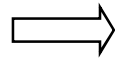


Sistema: massa de fluido na região a azul escuro

Fronteira: superfície que limita essa região (abstracta)

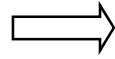
Vizinhança: restante massa de fluido e região exterior à canalização

Sistema isolado



Não troca energia nem matéria com a sua vizinhança.

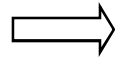
Sistema fechado



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



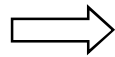
Sistema aberto



Troca matéria com a sua vizinhança.

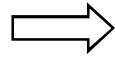


**Paredes móveis
(contrário: fixas)**



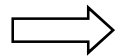
Permitem transferência de energia na forma de trabalho mecânico.

**Paredes diatérmicas
(contrário: adiabáticas)**



Permitem transferência de energia na forma de calor.

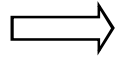
**Paredes permeáveis
(contrário: impermeáveis)**



Permitem transferência de matéria.

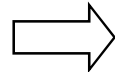
Fase parte homogénea de um sistema, limitada por uma superfície através da qual as propriedades do sistema variam descontinuamente.

Sistema homogéneo



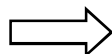
Constituído por **uma só fase**.
(Ex: água líquida num recipiente)

Sistema heterogéneo



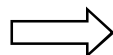
Composto de vários subsistemas homogéneos (**várias fases**).
(Ex: água líquida + vapor de água + gelo)

Variáveis/propriedades de estado ou variáveis termodinâmicas



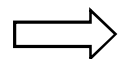
Grandezas macroscópicas mensuráveis e que servem para caracterizar o sistema. (Ex: temperatura, pressão, volume, magnetização de um íman, área superficial de um líquido, tensão numa corda, etc.)

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)

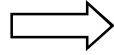
Equilíbrio mecânico ⇒

Valor uniforme da pressão (no caso de gases).

Equilíbrio químico ⇒

Valor uniforme das concentrações químicas.

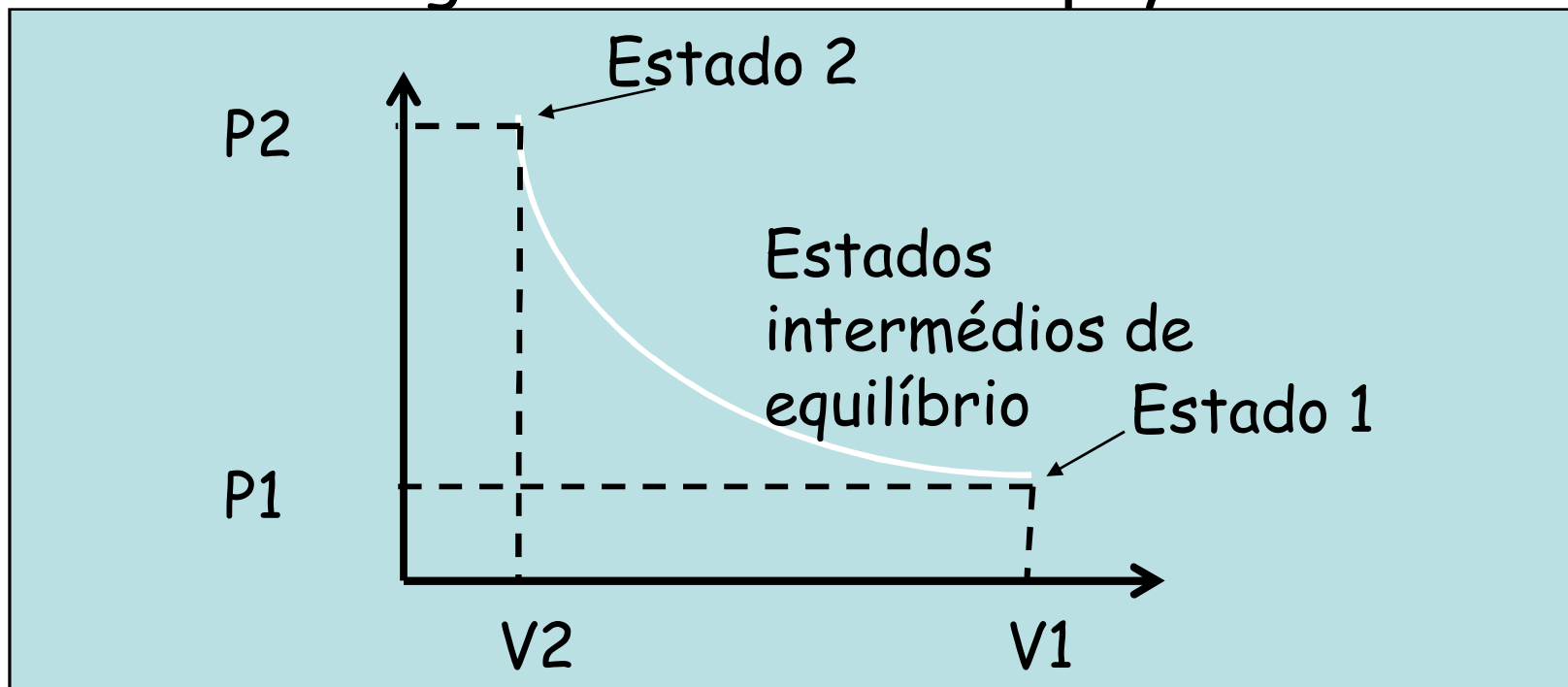
Equação de estado



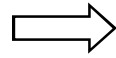
Equação que relaciona as diferentes variáveis termodinâmicas de um sistema (significa que nem todas as variáveis do sistema são independentes). (Ex: eq. de estado do gás ideal: $PV=nRT$, equivalente a $f(P,V,T,n) = 0$)

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

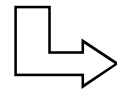


Processo termodinâmico

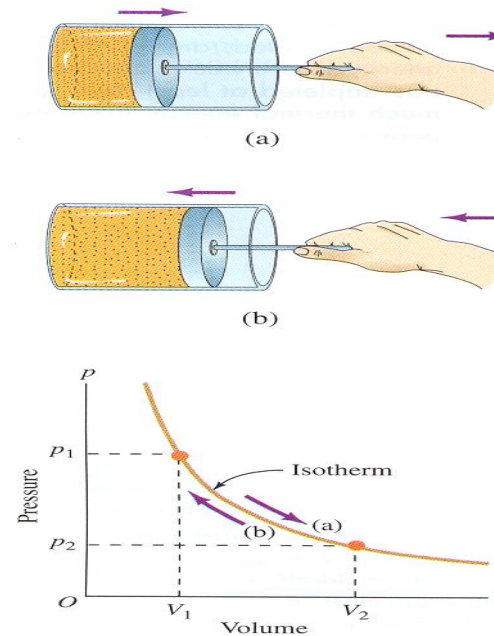


Transformação de um estado de equilíbrio do sistema noutro estado de equilíbrio, por variação das propriedades termodinâmicas do sistema.

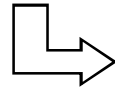
Proc. reversível e quase-estático



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

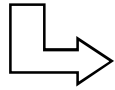


Proc. irreversível
e quase-estático

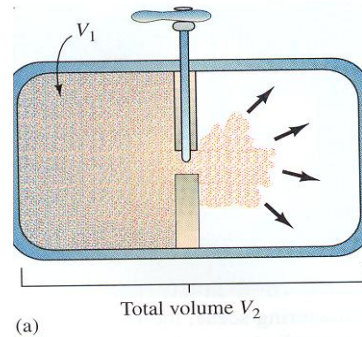


O sistema vai passando por sucessivos estados de equilíbrio, mas a operação inversa não é possível.

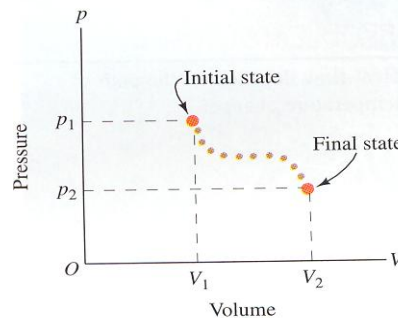
Proc.
não quase-estático



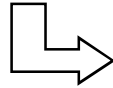
O sistema não passa por estados de equilíbrio intermédios. São processos irreversíveis.



Expansão livre

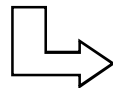


**Fonte de calor
(ou reservatório de
calor)**



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

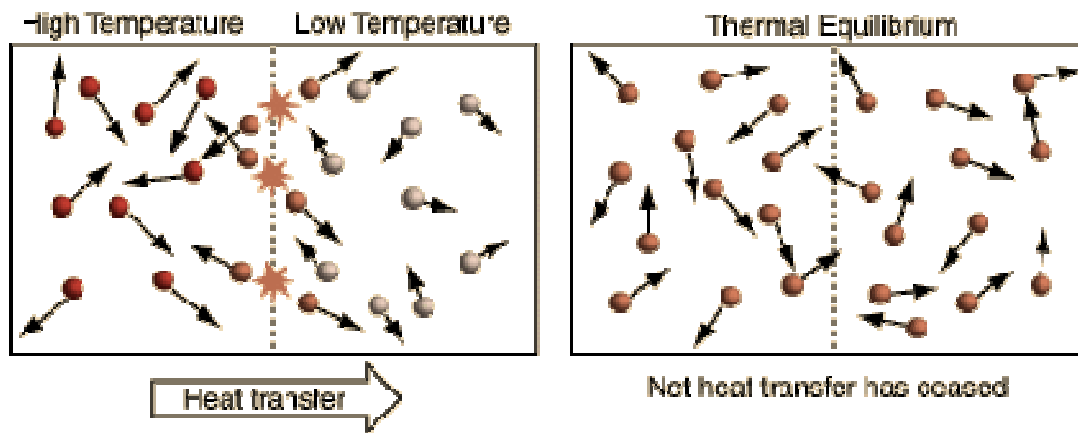
Fonte de trabalho



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

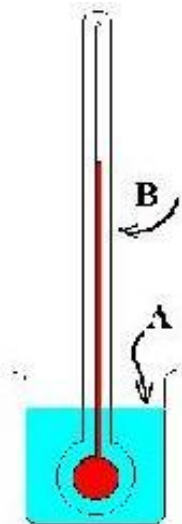
Definição termodinâmica

(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.

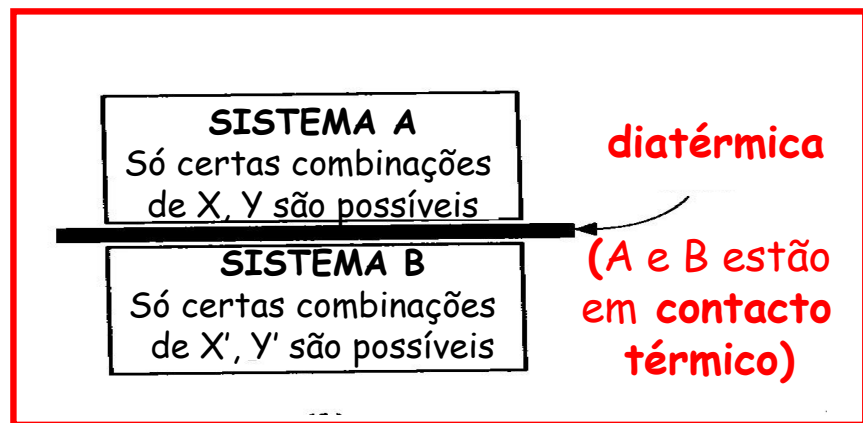
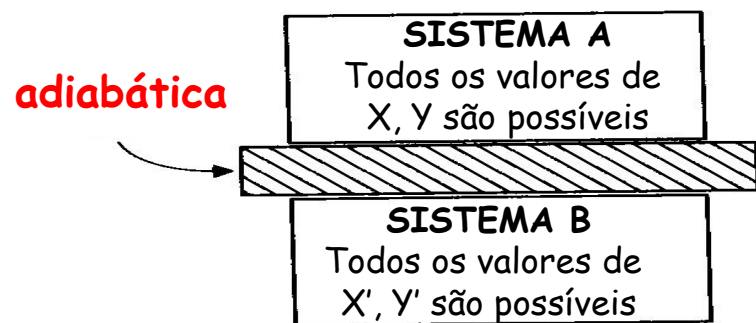
A temperatura é lida no termómetro ao fim de um certo tempo (**tempo de relaxação**), quando A e B atingirem o equilíbrio térmico.



Equilíbrio térmico

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

Parede diatérmica → ex: folha fina de metal.



EQUILÍBRIO TÉRMICO

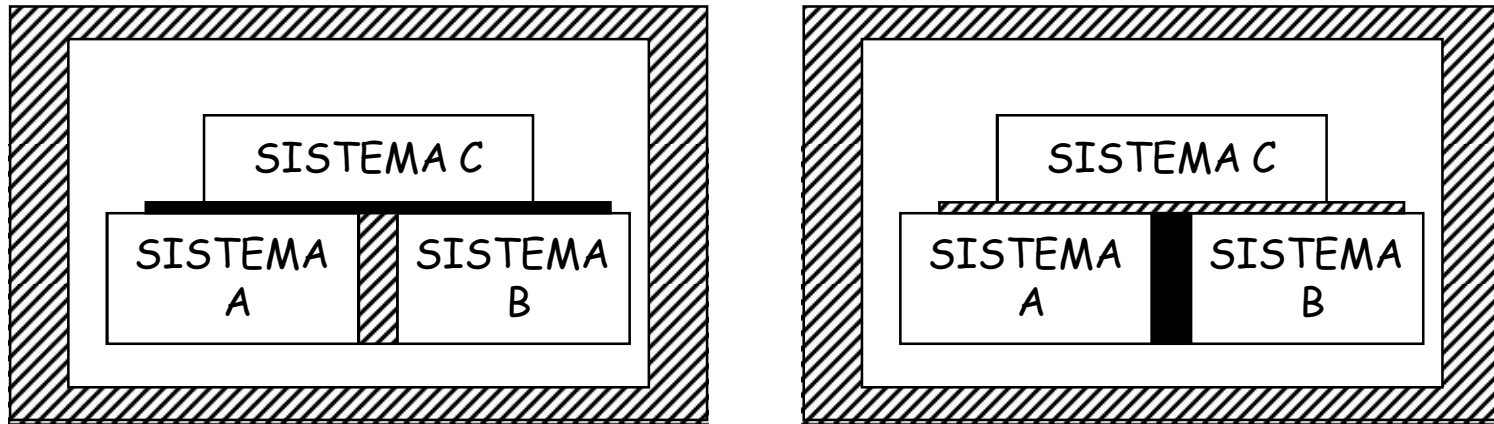
$X \rightarrow$ força generalizada (ex: pressão, fem, tensão)

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

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

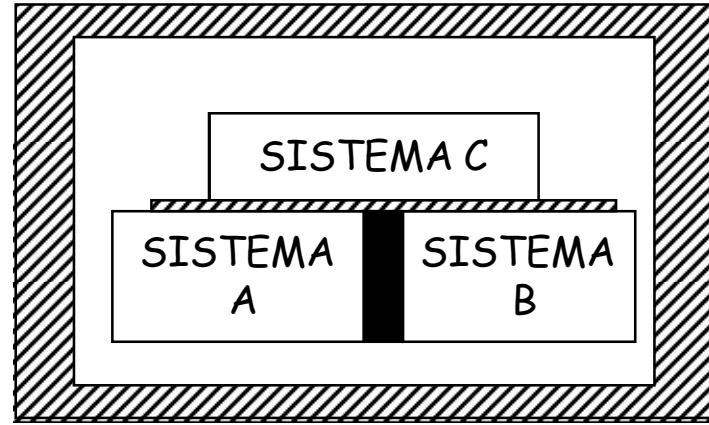
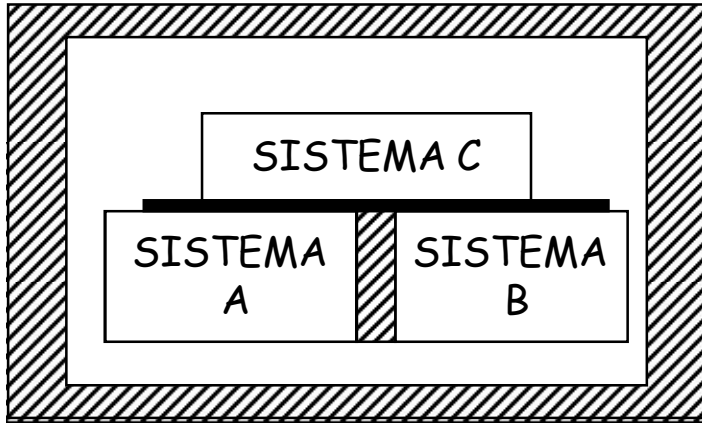
Relação de equilíbrio térmico: o sistema A está em equilíbrio térmico com o sistema B se, estando os 2 sistemas em contacto térmico, não ocorre alteração das variáveis de estado de nenhum dos sistemas .

Princípio Zero

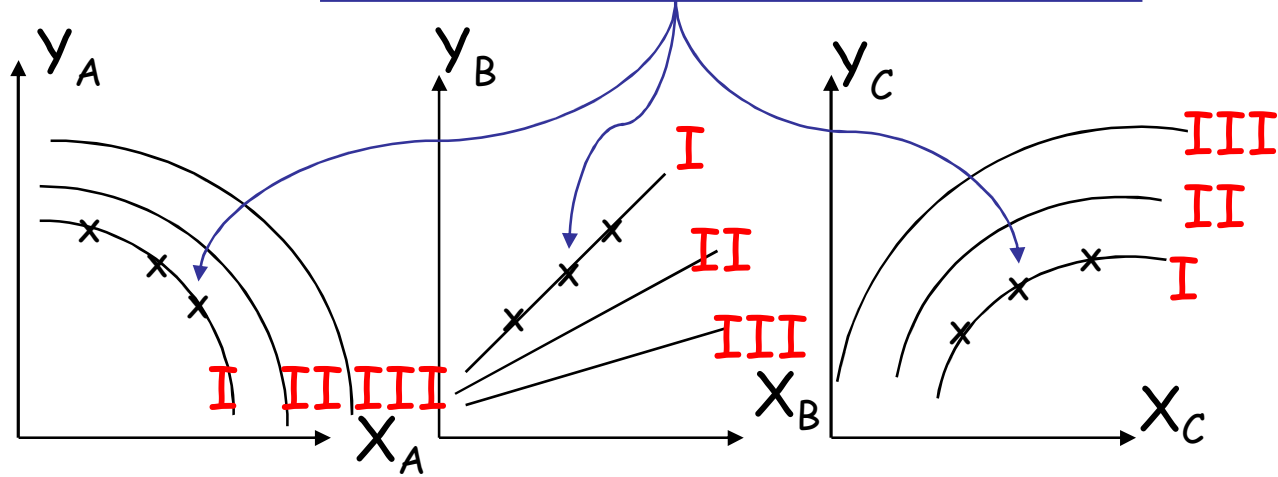


Dois sistemas (A e B) em equilíbrio térmico com um terceiro sistema (C) estão também em equilíbrio térmico um com o outro. Isto é, verifica-se a propriedade transitiva da relação de equilíbrio térmico.

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:

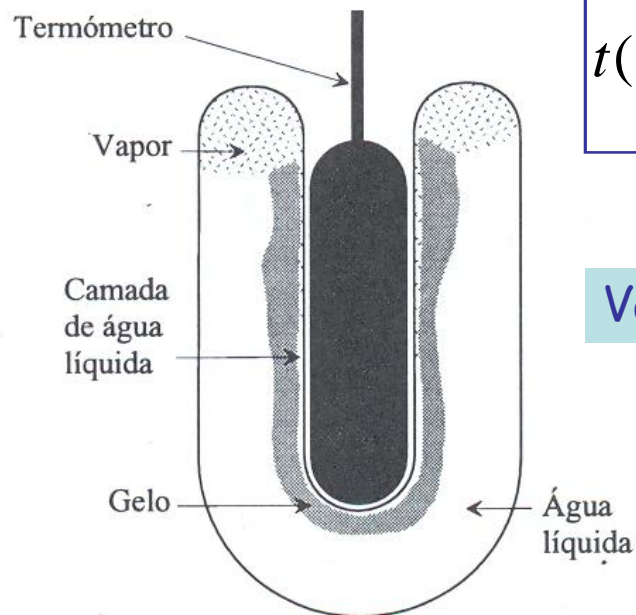
$$t = 0^{\circ}\text{C}; P = 1\text{atm}$$

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.