

Parte II - Termodinâmica

Termodinâmica

Ciência que estuda trocas de energia em sistemas macroscópicos, em particular a relação entre *temperatura*, *calor* e *trabalho*.

Do Grego (Therme → Calor e Dynamis → Potência)

Calor => Energia em trânsito e Dinâmica => Movimento

Como veremos, ela se baseia em quatro leis gerais, as quais se aplicam a *qualquer* sistema físico macroscópico independente de sua composição, ex:

- máquinas (motores, usinas de energia, refrigeradores, etc)
- sistemas químicos (reações, misturas)
- sistemas geofísicos (oceanos, atmosfera, vulcões...)
- sistemas biológicos (desde células e organismos, até ecossistemas inteiros)
-

Termodinâmica

Se desenvolveu principalmente durante a Revolução Industrial, impulsionada pela necessidade de se compreender o funcionamento das máquinas a vapor, em particular seus limites de eficiência.

1650 - **Otto von Guericke** projeta e constrói a primeira bomba de vácuo.

1656 - **Robert Boyle** e **Robert Hooke** constróem uma bomba de ar e estabelecem as primeiras relações entre a *Pressão*, a *Temperatura* e o *Volume* de um gás.

1697 - **Thomas Savery** constrói a primeira máquina a vapor (p/ bombear água).

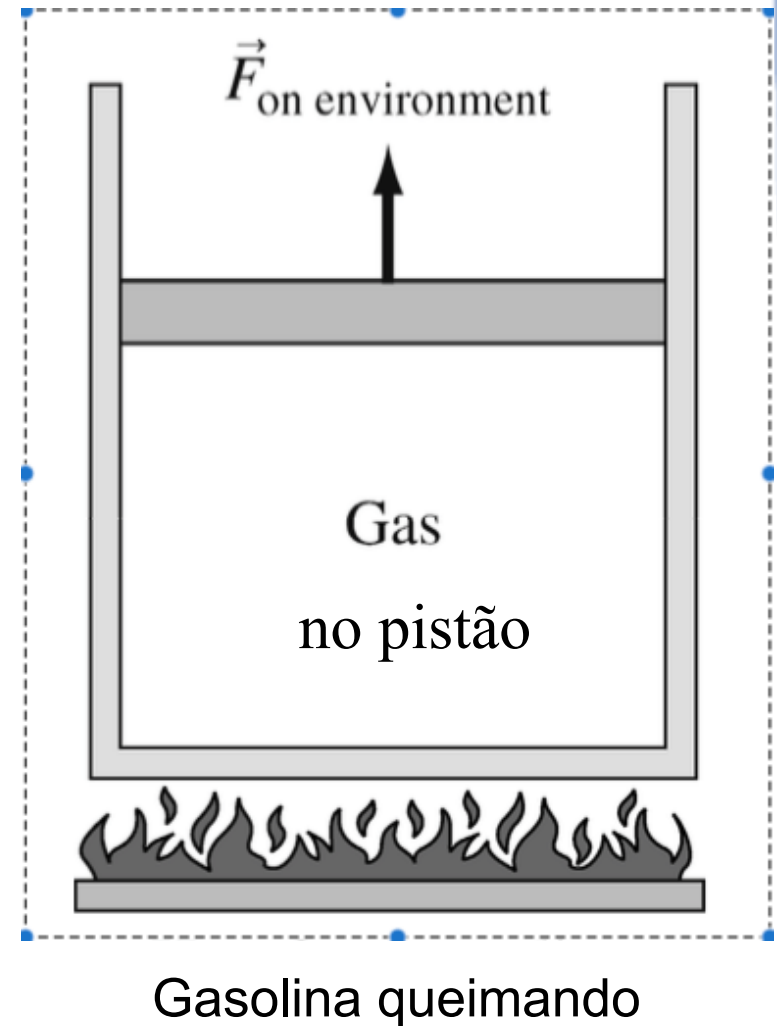
1824 - **Sadi Carnot** publica "Reflexões sobre a Potência Motriz do Fogo" (início da termodinâmica como ciência moderna)



Termodinâmica

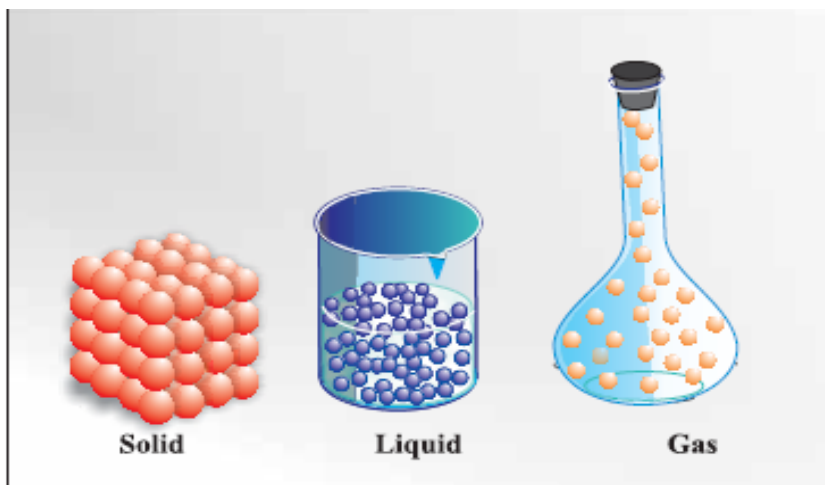
Perguntas típicas:

- Se queimamos gasolina no motor de um carro, liberando 1000J de energia na forma de calor, poderemos convertê-la (usando pistões, engrenagens, rodas, etc) em 1000J de energia cinética adicional para o carro?
- Se sim, como?
- Se não, qual a eficiência que podemos alcançar com uma dado esquema de conversão?
- Há *por princípio* algum limite máximo para essa eficiência? Como alcançá-lo?



Cap 16 – Descrição Macroscópica da Matéria

Já falamos um pouco de como diferentes fases podem ser distinguidas pela sua estrutura *microscópica*



Do ponto de vista **macroscópico**, descrevemos a condição de um sistema através de diversas grandezas mensuráveis = **Variáveis de Estado** .

Ex: **P, V, T, mols, M, ρ ...**

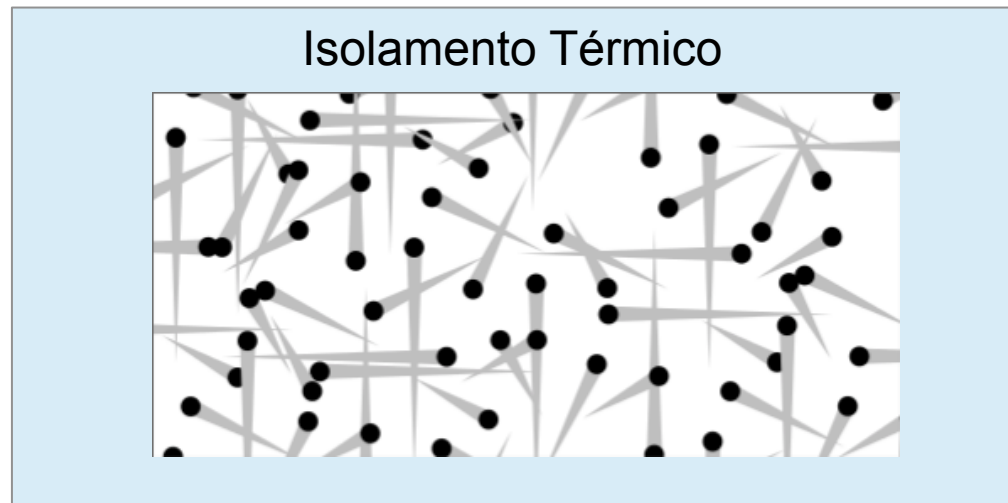
Essas variáveis não são todas independentes entre si.

- Algumas por definição (p. ex, $\rho = M / V$)
- Algumas por relações específicas a um dado sistema (ex: em gases, veremos que P, V, T e num. de moles estão relacionados)

Um conjunto *completo* de variáveis de estado *independentes* especifica um **estado termodinâmico**.

Diz-se que um sistema está em **Equilíbrio Térmico** se suas *variáveis de estado permanecem constantes no tempo*.

Constatação empírica: um sistema isolado tende ao equilíbrio térmico!!

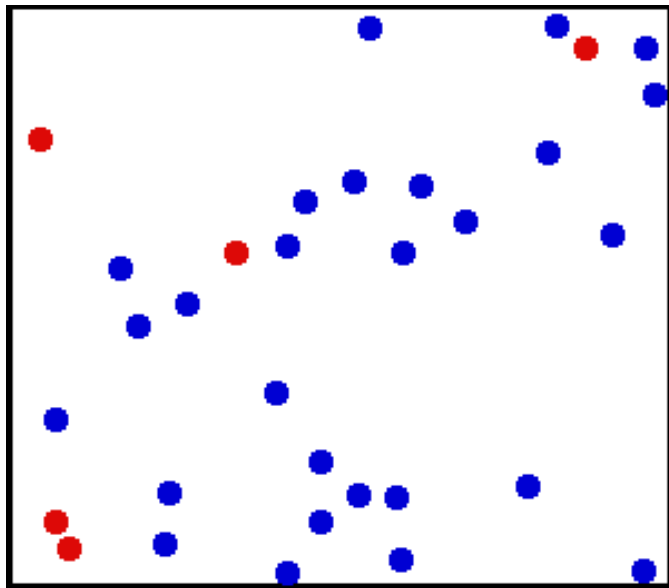


Importante: as variáveis *microscópicas* (ex: posições e velocidades das partículas) **não** permanecem constantes, mas isto não é visível macroscopicamente

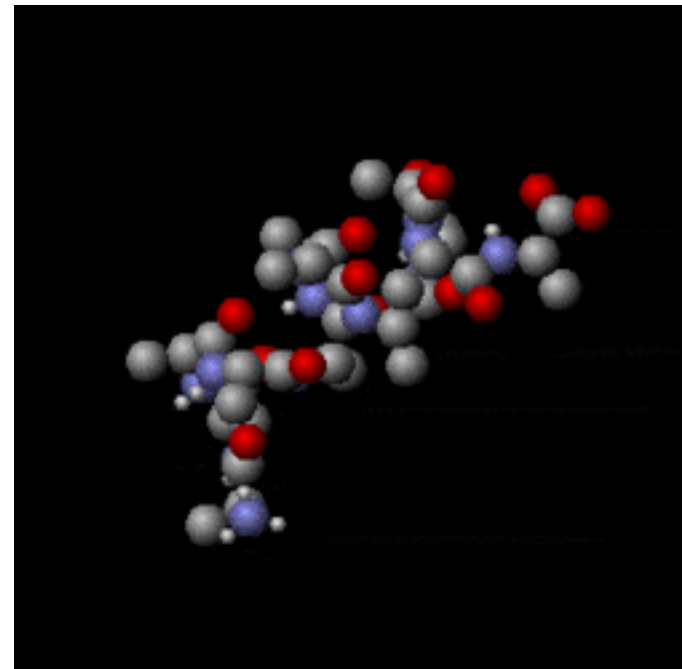
Energia térmica (E^{term})

- Energia armazenada nos movimentos dos constituintes microscópicos de um sistema macroscópico
- Individualmente, estes movimentos *não* são diretamente mensuráveis com instrumentos macroscópicos

Ex: num gás, a energia cinética de suas partículas constituintes



Ex: num sólido, a energia cinética e potencial das vibrações das suas ligações interatômicas



Dizemos que dois corpos estão em equilíbrio térmico *um com o outro* se, uma vez colocados em contato (de modo a permitir, em princípio, que um corpo ceda energia térmica para o outro), mesmo assim ambos continuam com suas variáveis de estado inalteradas.

Lei zero da termodinâmica:

"Se dois corpos A e B estão separadamente em equilíbrio térmico com um terceiro corpo C, então A e B estarão em equilíbrio térmico entre si"

Temperatura:

O que é temperatura?

O que determinamos ao medir a temperatura?

Temperatura

Temperatura é uma grandeza que caracteriza o estado térmico de um sistema em equilíbrio...

“Dois corpos estão à mesma Temperatura se nenhum deles apresenta variação em suas variáveis de estado quando colocados em contato térmico.”

Atenção: A temperatura T de um sistema é relacionada com a sua Energia Térmica (E^{term}), mas não são a mesma coisa!!!
(Mais adiante estudaremos essa relação com mais cuidado)

Para quantificar T ... precisamos de termômetros!

Teste Conceitual 4.1

Para construir um termômetro é necessário utilizar uma substância que

- A) expanda com o aumento da temperatura.
- B) expanda linearmente com o aumento da temperatura.
- C) não congele
- D) sofra alguma mudança quantificável quando aquecida ou resfriada.

Medindo a Temperatura: **Termômetros**

qualquer sistema macroscópico que sofra alteração mensurável em alguma variável de estado ao trocar energia térmica com o que está ao seu redor.

Escalas:

	Celsius	Fahrenheit	Kelvin
Ebulição da Água	→ 100°C	212°F	373 K
Fusão da Água	→ 0°C	32°F	273 K
Mínima Energia térmica	→ -273°C	-460°F	0 K

Termômetro de Hg



$$T \Leftrightarrow V$$

Conversão de escalas:

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^\circ$$

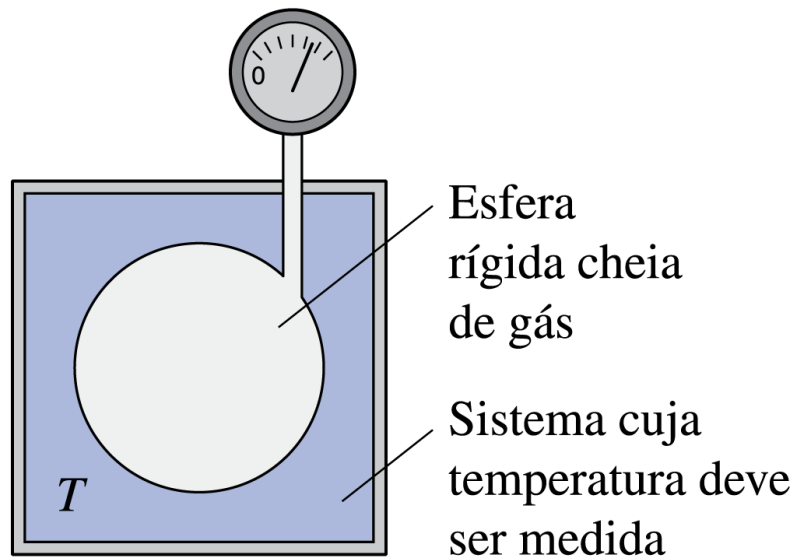
$$T_K = T_C + 273$$



Termômetro de gás a volume constante

(a)

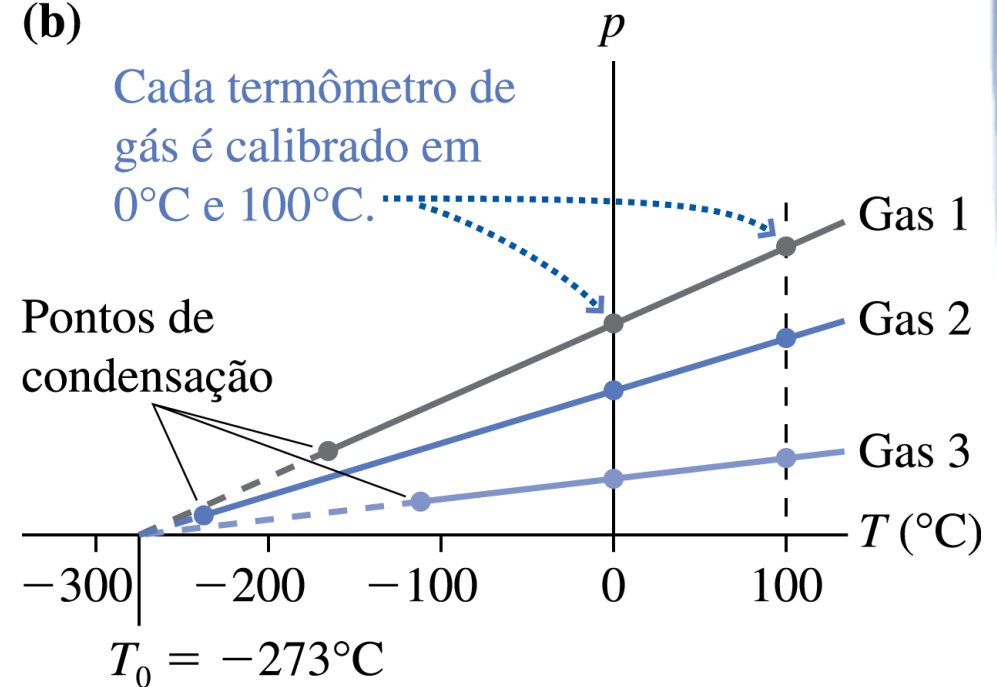
Manômetro marcando a pressão absoluta



$$P \propto T$$

(b)

Cada termômetro de gás é calibrado em 0°C e 100°C.

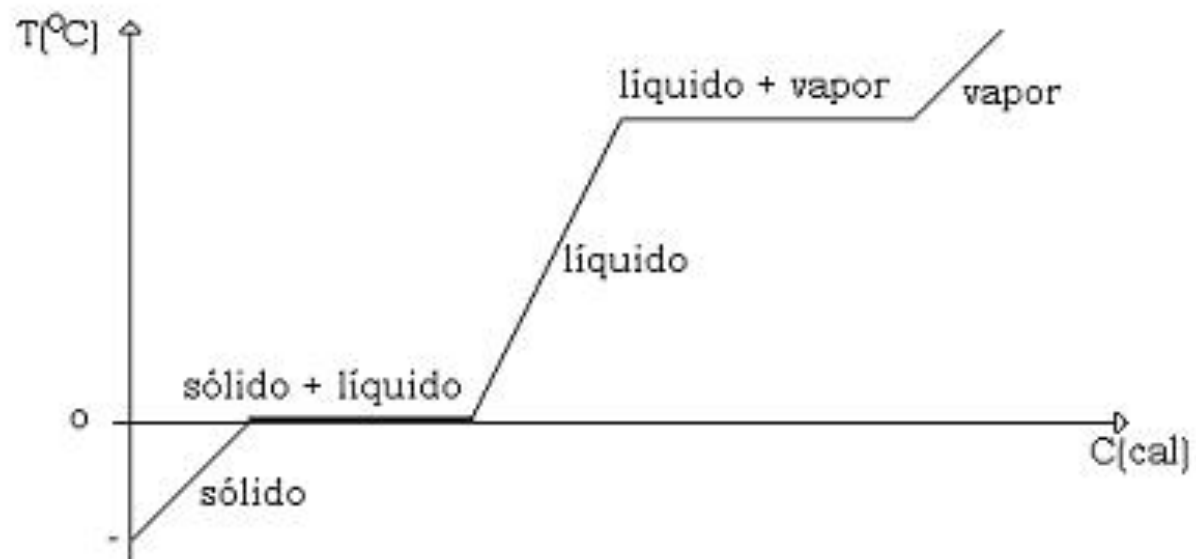


Constatação (empírica, originalmente): a temperatura extrapolada onde P chegaria a zero é sempre a mesma, *independente* do gás usado.

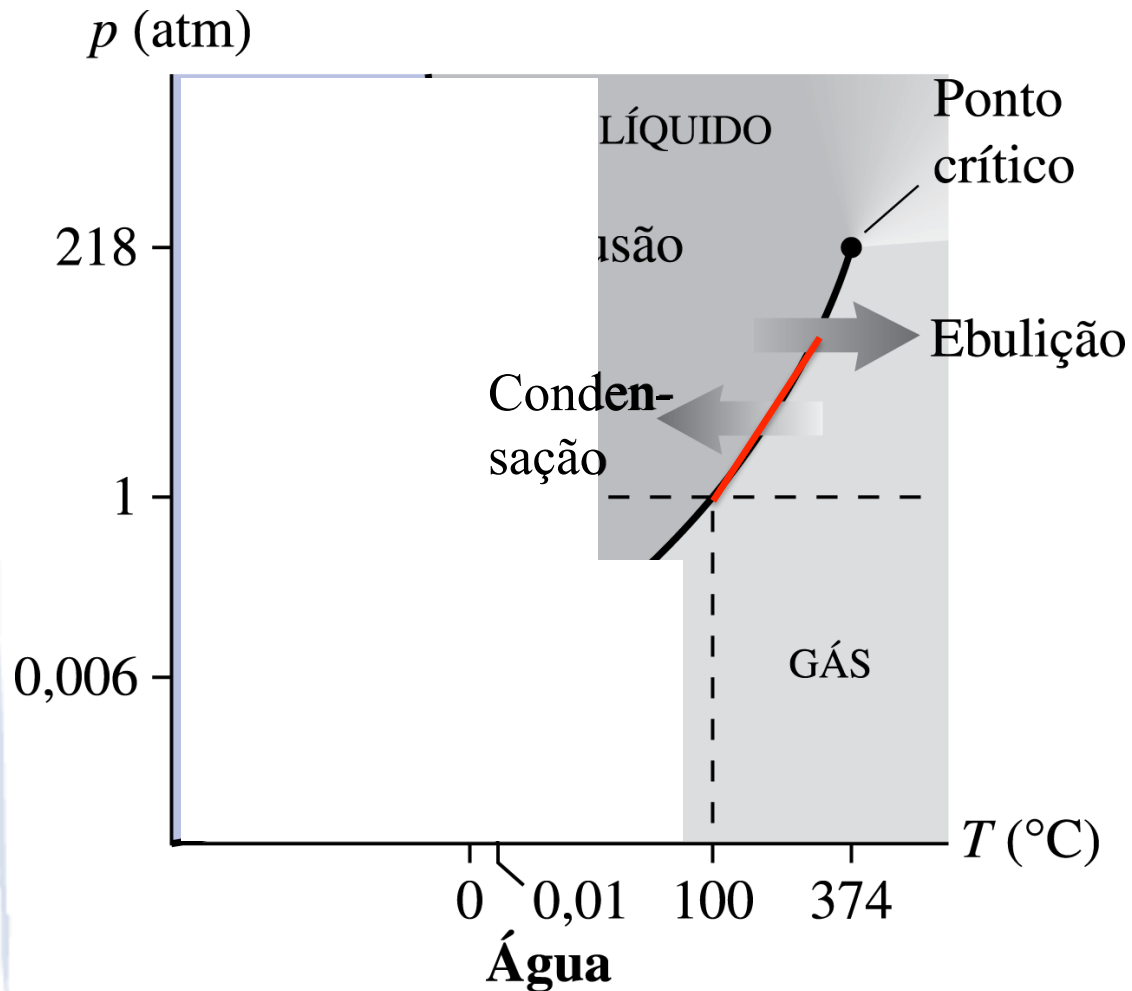
Isto levou à definição de uma nova escala de T: a escala Kelvin

Mais tarde veremos que esta escala coincide com a escala *absoluta* de T, que pode ser definida de forma independente de qualquer termômetro específico

Mudanças de Fase



Mudança de Fase: Diagrama de fases da água



Se aumentarmos a pressão em torno do ponto de ebulição a 1 atm, a temperatura de ebulição *aumenta* (panela de pressão).

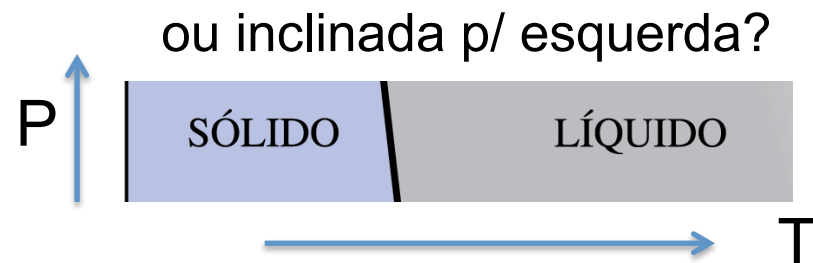
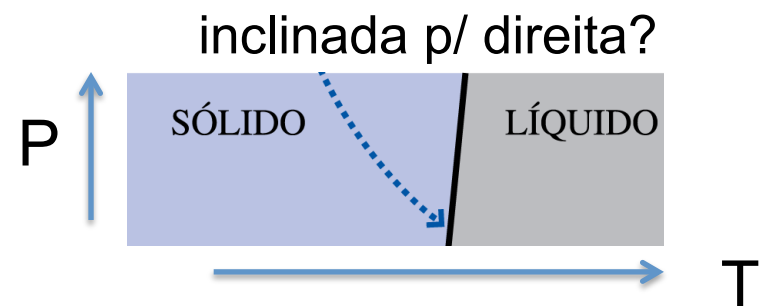


Teste Conceitual 4.2

Sabemos que o gelo é menos denso que a água líquida. Assim, é possível liquefazer gelo sólido _____ a pressão sobre ele.

Por causa disso, a linha de interface sólido / líquido num diagrama de fase $P \times T$ é inclinada para a _____.

- A) diminuindo, esquerda
- B) diminuindo, direita
- C) aumentando, esquerda
- D) aumentando, direita

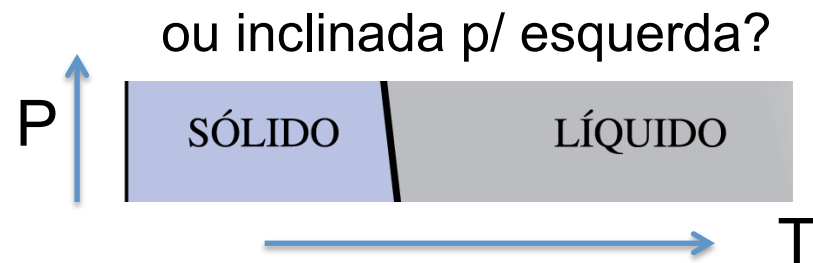
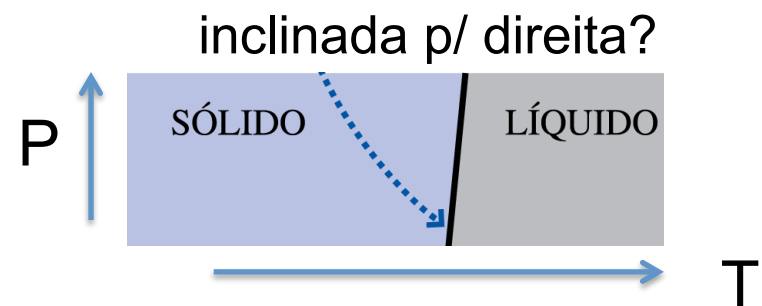


Teste Conceitual 4.2

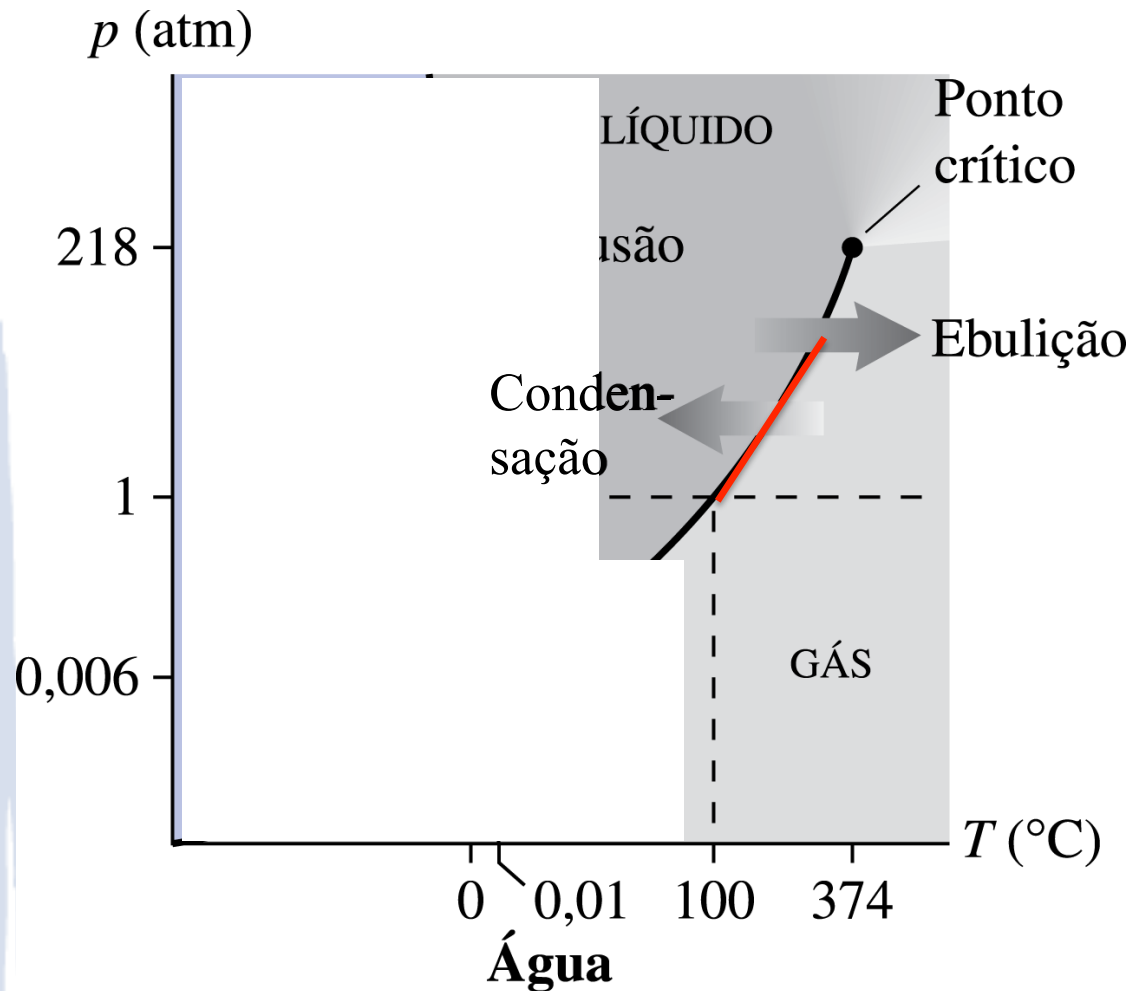
Sabemos que o gelo é menos denso que a água líquida. Assim, é possível liquefazer gelo sólido _____ a pressão sobre ele.

Por causa disso, a linha de interface sólido / líquido num diagrama de fase $P \times T$ é inclinada para a _____.

- A) diminuindo, esquerda
- B) diminuindo, direita
- C) aumentando, esquerda**
- D) aumentando, direita



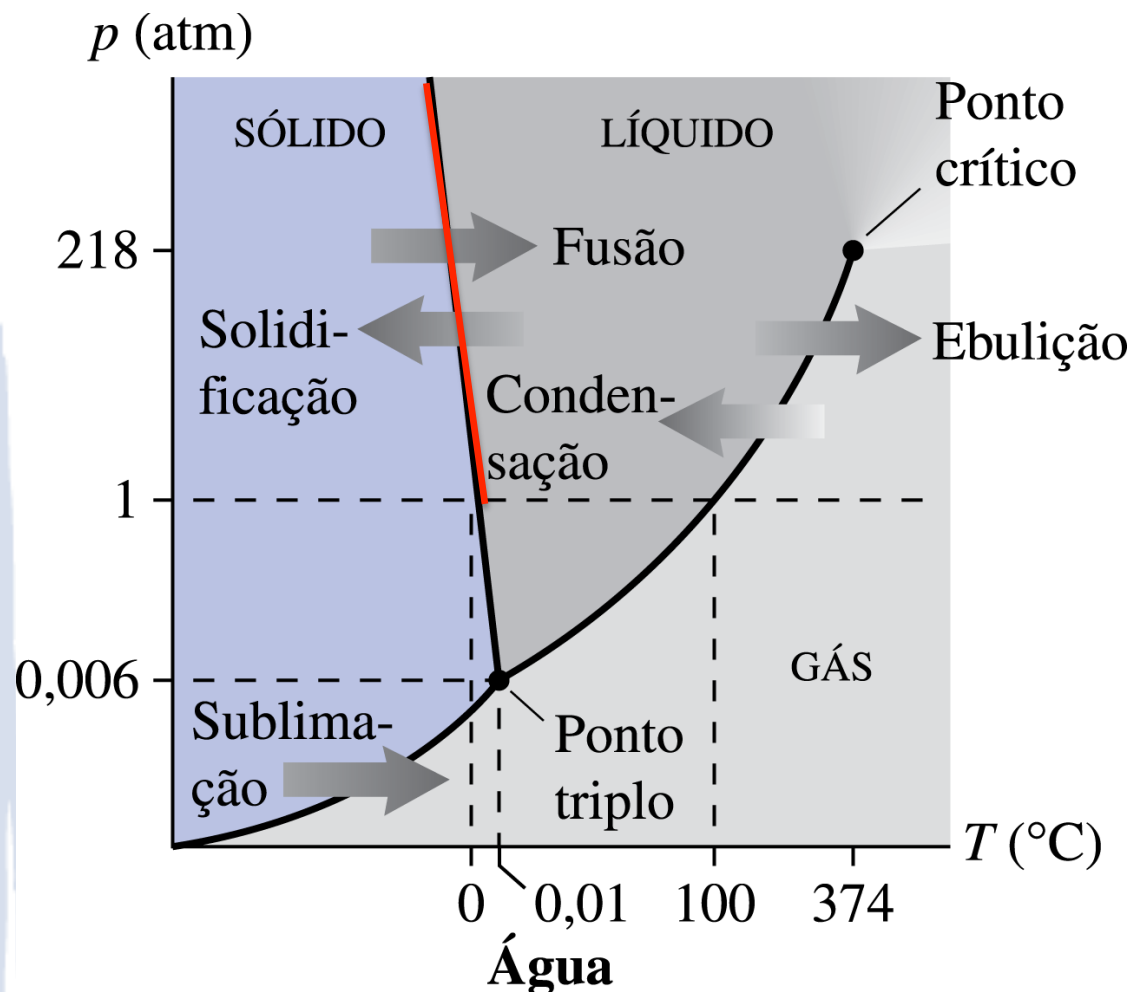
Mudança de Fase: Diagrama de fases da água



Se aumentarmos a pressão em torno do ponto de ebulição a 1 atm, a temperatura de ebulição *aumenta* (panela de pressão).



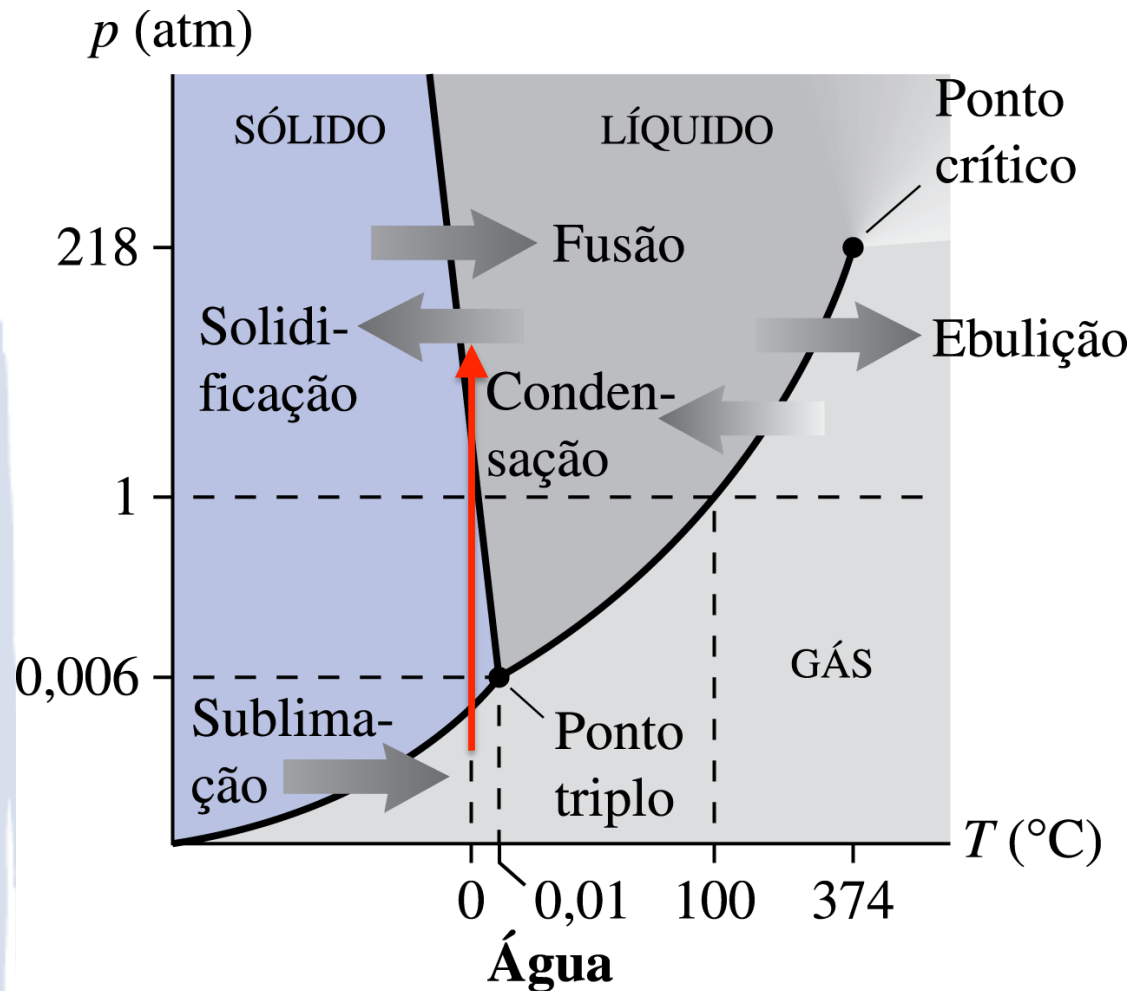
Mudança de Fase: Diagrama de fases da água



Porém, se aumentarmos a pressão em torno do ponto de fusão da água a 1 atm, a temperatura de fusão *diminui* (ie, a altas pressões, a água permanece líquida abaixo de 0°C).

[Mais uma manifestação das suas propriedades anômalas]

Mudança de Fase: Diagrama de fases da água



Teste online

Água a 0°C é um **gás** a pressões muito baixas (~0,001 atm).

Se a pressão é aumentada lentamente até 10 atm, mantendo, T constante, a água passa primeiro para a fase **solida** e só depois para **líquida**!

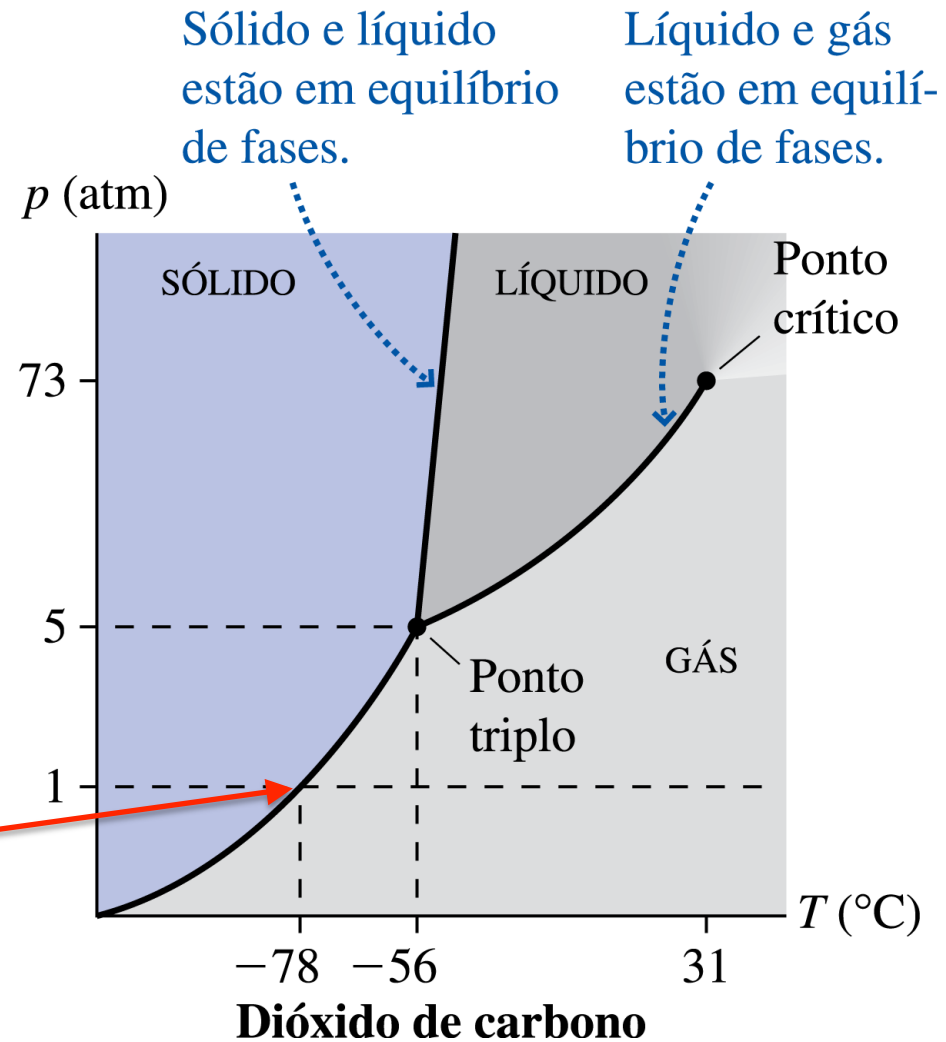


Aliás, é assim que as geleiras se movem: a pressão devido ao peso do gelo mantém uma camada de água líquida na base (a $T < 0^{\circ}\text{C}$), sobre a qual a enorme massa de gelo pode deslizar

Mudança de Fase: Diagrama de fases do CO_2

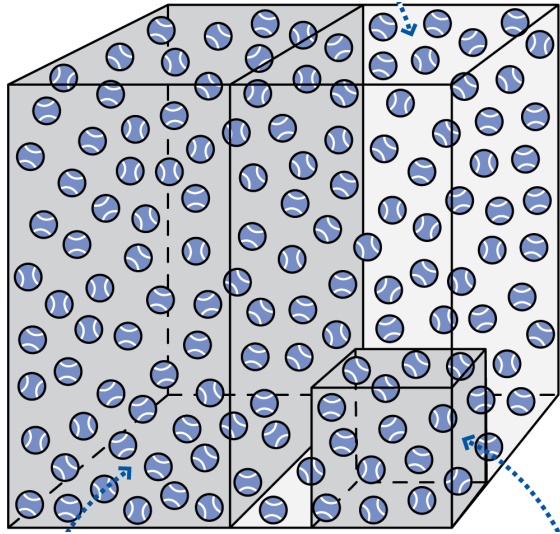


“Gelo seco”: a 1 atm de pressão, passa de sólido p/ gás diretamente com aumento de T (sublimação)



Variáveis de estado e unidades de medida

Concentração: quão densamente as partículas estão agrupadas



$$\frac{N}{V}$$

Unidade = $[m^{-3}]$

numa substância homogênea, valor é independente do volume investigado, desde que suficientemente grande

$$\text{Sólido} \sim 10^{29} m^{-3}$$

$$\text{Gás} \approx 10^{27} m^{-3}$$

Variáveis de estado e unidades de medida: massa e mol

Nº de massa atômica : $A = n^\circ \text{ de prótons} + n^\circ \text{ de nêutrons de um átomo}$

- Não confundir com **Nº atômico** ($Z = n^\circ \text{ de prótons apenas}$)
- A é um número inteiro, adimensional
- Não confundir com a **massa** de um átomo (que tem dimensão de kg)

mol : quantidade de partículas (de qualquer substância) cujo número equivale ao número de átomos contidos em exatamente 12g da substância ^{12}C pura.

Experimentalmente, determinou-se que este número é

$6,02 \times 10^{23}$ partículas/mol

(o chamado **Número de Avogadro, ou N_A**)

Variáveis de estado e unidades de medida: massa e mol

unidade de massa atômica (u) : 1/12 da massa de um átomo do isótopo ^{12}C

$$1u = \frac{m(^{12}\text{C})}{12} = \frac{12\text{g}/N_A}{12} = \frac{1}{6,02 \times 10^{23}}\text{g} = 1,66 \times 10^{-27}\text{kg}$$

= *aproximadamente* a massa de um próton ou nêutron

massa molar : massa de 1 mol de alguma substância. O valor da massa molar **em g** é igual ao valor da massa de 1 partícula dessa substância em u

Ex: 1 átomo de ^4He ($A = 4$) tem massa $\approx 4u$. Assim, 1 mol de ^4He tem massa

$$m_{^4\text{He}}^{\text{mol}} = N_A \times 4u = (6,02 \times 10^{23}) \times 4 \times \frac{1}{6,02 \times 10^{23}}\text{g} = 4\text{g}$$

Observações adicionais

- **Atenção:** se a substância for formada por moléculas com mais de 1 átomo, a “partícula” a ser considerada é a molécula como um todo

ex: (gás O₂): m(1 molécula O₂) ~32u -> $m_{\text{mol}}(\text{O}_2) = 32\text{g}$

- O número de mols n em uma amostra de massa M de uma substância é

$$n = \frac{M(\text{em gramas})}{m^{\text{mol}}}$$

- Se olharmos na tabela periódica o elemento Cloro tem $m^{\text{Cl}} = 35,45\text{u}$

P: Por que não é um número inteiro?

R: O valor é uma média ponderada das massas dos vários isótopos do Cl

Cloro-35 → 34,9689 u, tem uma ocorrência de 75,77% na natureza.

Cloro-37 → 36,96590 u, tem uma ocorrência de 24,23% na natureza.

Média Ponderada

Neste curso, os números após a vírgula nas massas molares serão desconsiderados, ie, para todo átomo X tomaremos, $m^{\text{mol}}(^{\text{A}}\text{X}) = \text{A g}$

Teste conceitual 5.1

Considere uma esfera de chumbo ($A = 207$) que contém o mesmo número de átomos que uma esfera de alumínio ($A=27$) com 2,0 cm de diâmetro. A esfera de chumbo tem diâmetro

- A) Maior que 2,0cm**
- B) Igual a 2,0cm**
- C) Menor que 2,0cm**

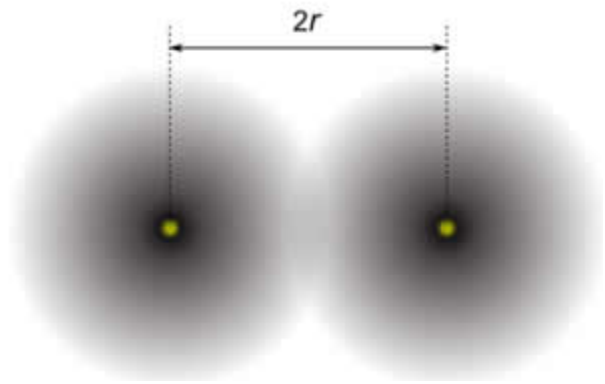
TABELA 16.1 Densidades de materiais

Substância	ρ (kg/m ³)
Ar (CNTP*)	1,3
Álcool etílico	790
Água (sólida)	920
Água (líquida)	1000
Alumínio	2700
Cobre	8920
Ouro	19.300
Ferro	7870
Chumbo	11.300
Mercúrio	13.600
Silicone Silício	2330

* $T = 0^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$

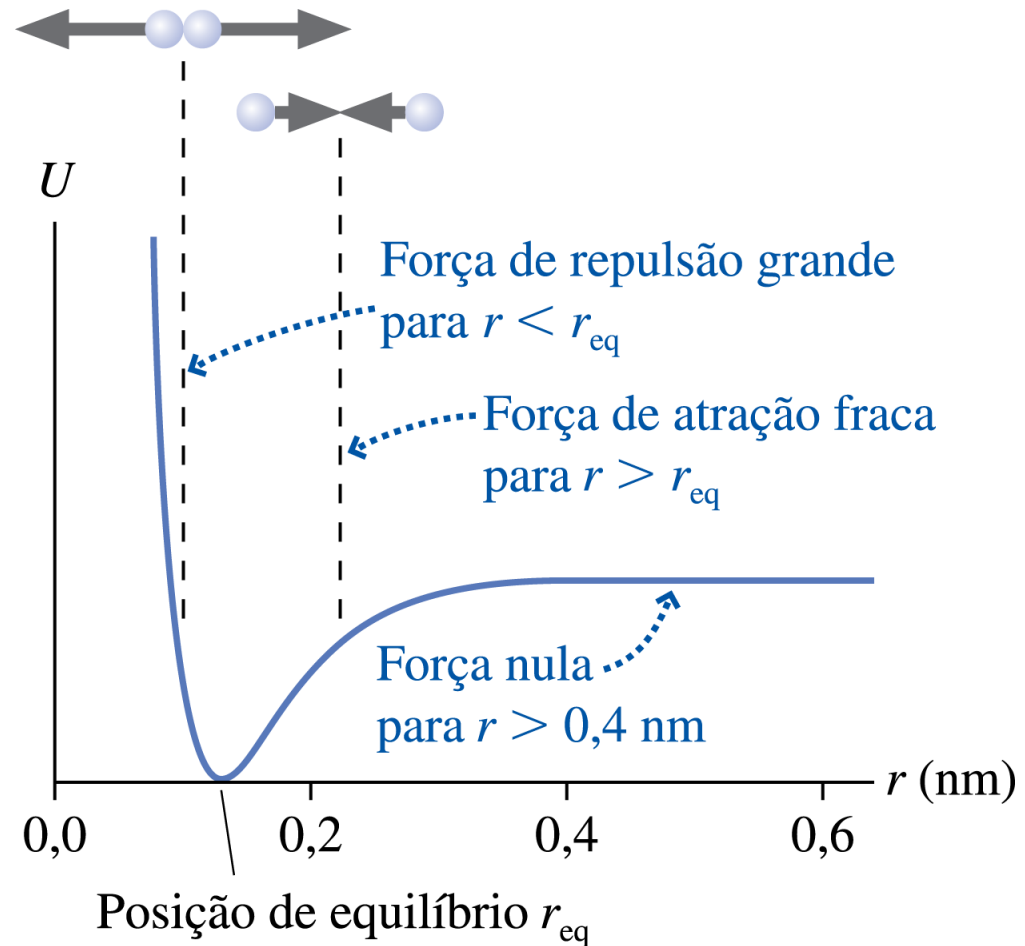
Descrição dos Gases

Modelo microscópico das forças entre átomos



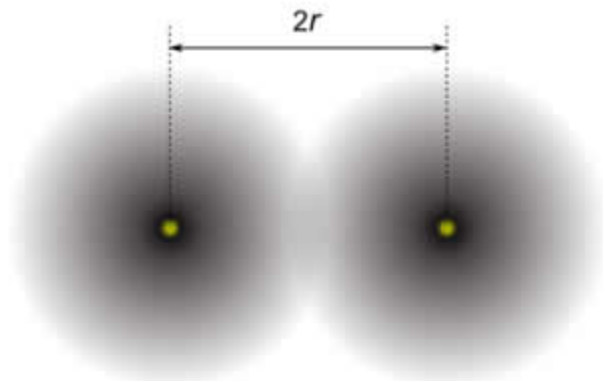
$$F(r) = - dU(r) / dr$$

Experiência do cotidiano: é mais fácil quebrar um objeto do que comprimi-lo...

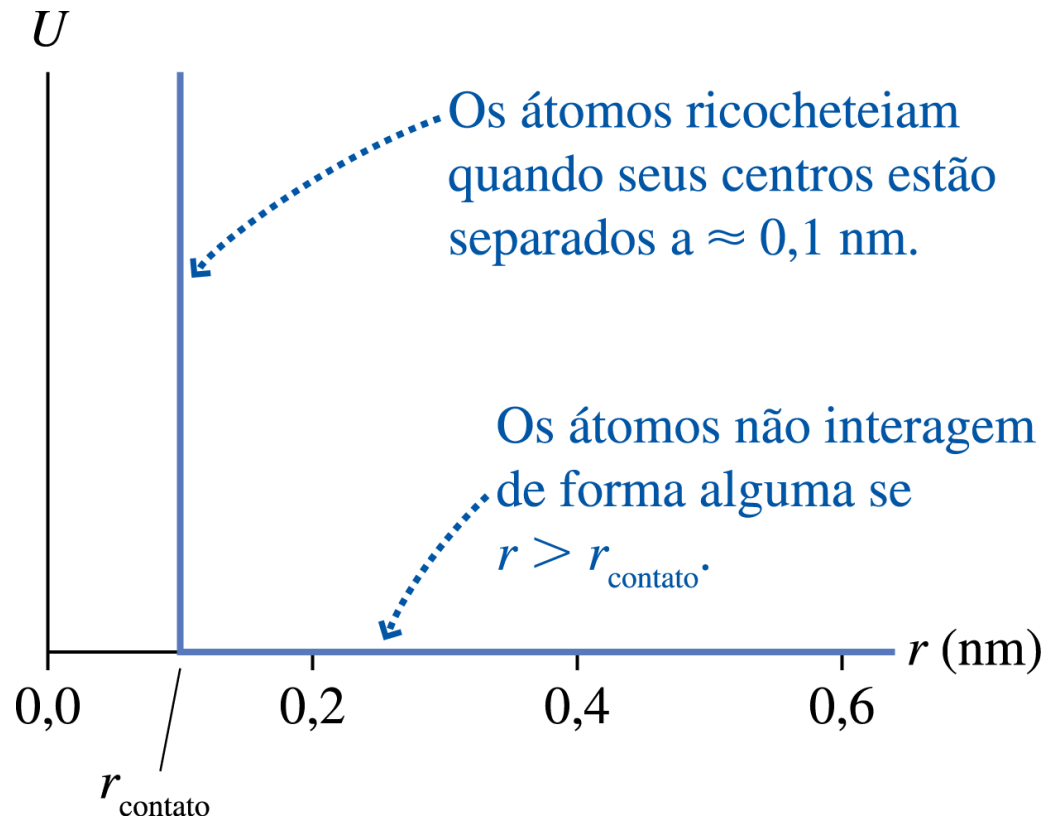


Descrição dos Gases

Modelo microscópico das forças entre átomos



$$F(r) = - dU(r) / dr$$



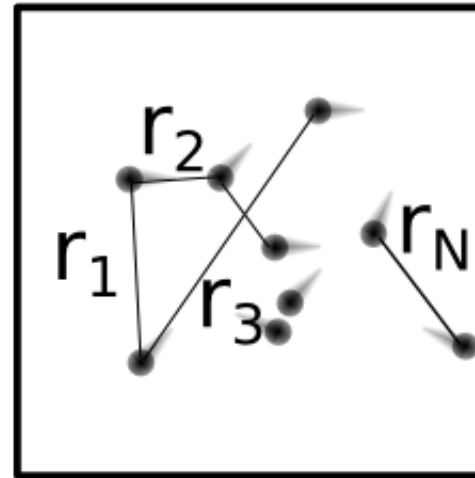
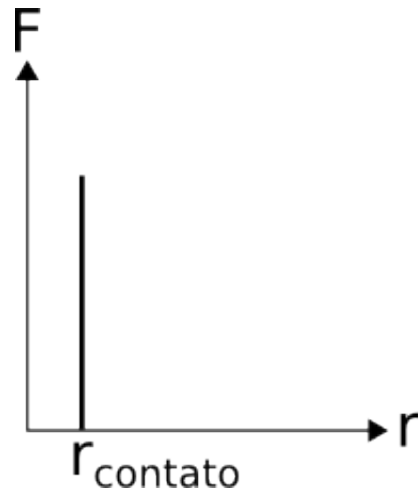
Versão simplificada – útil se átomos não passam muito tempo próximos

Descrição dos Gases

Modelo microscópico: Gás Ideal

Válido em gases reais desde que na maior parte do tempo

$r_1, r_2, \dots, r_N \gg r_{\text{contato}}$ - nesse caso a interação entre as partículas é desprezível exceto quando há colisões.



É um bom modelo qdo temos:

- Baixa pressão
- $T \gg T_{\text{fusão}}$

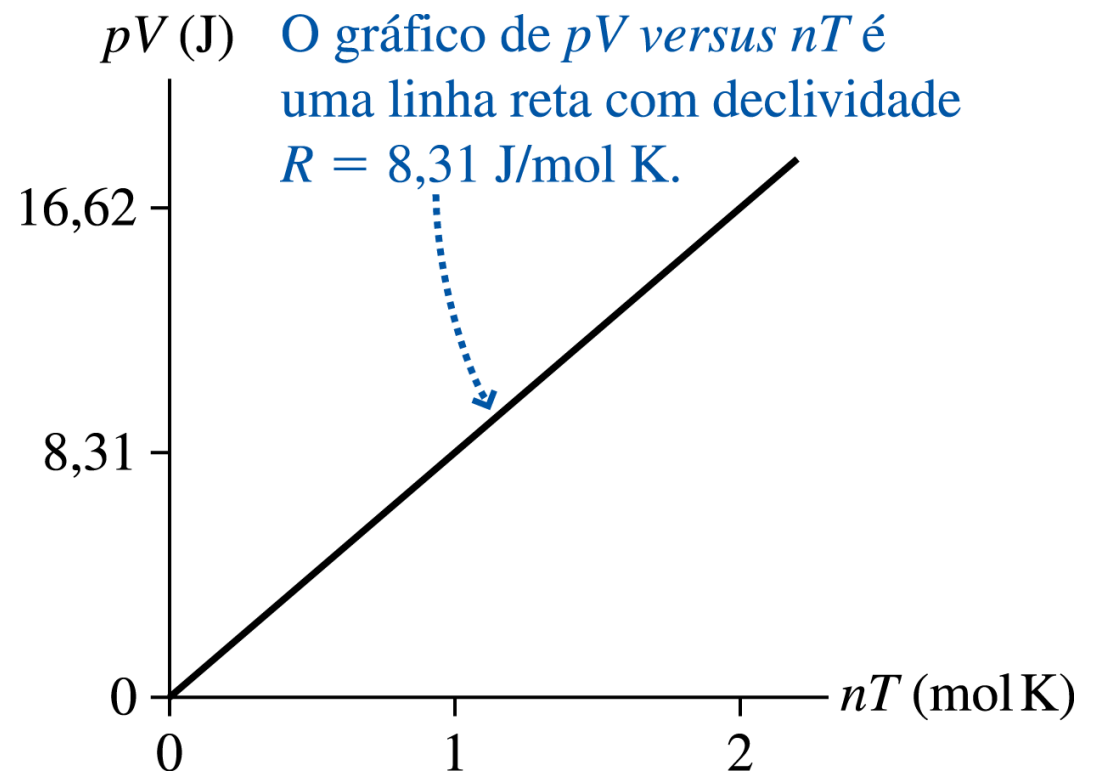
Modelo: Gás Ideal

Empiricamente (Boyle, Charles, Gay-Lussac): as variáveis de estado: P , V , T e n de um gás não são independentes entre si.

Mais especificamente: para *qualquer* gás em equilíbrio térmico, e desde que P não esteja muito alta nem T muito baixa, se verifica:



$$PV = nRT$$



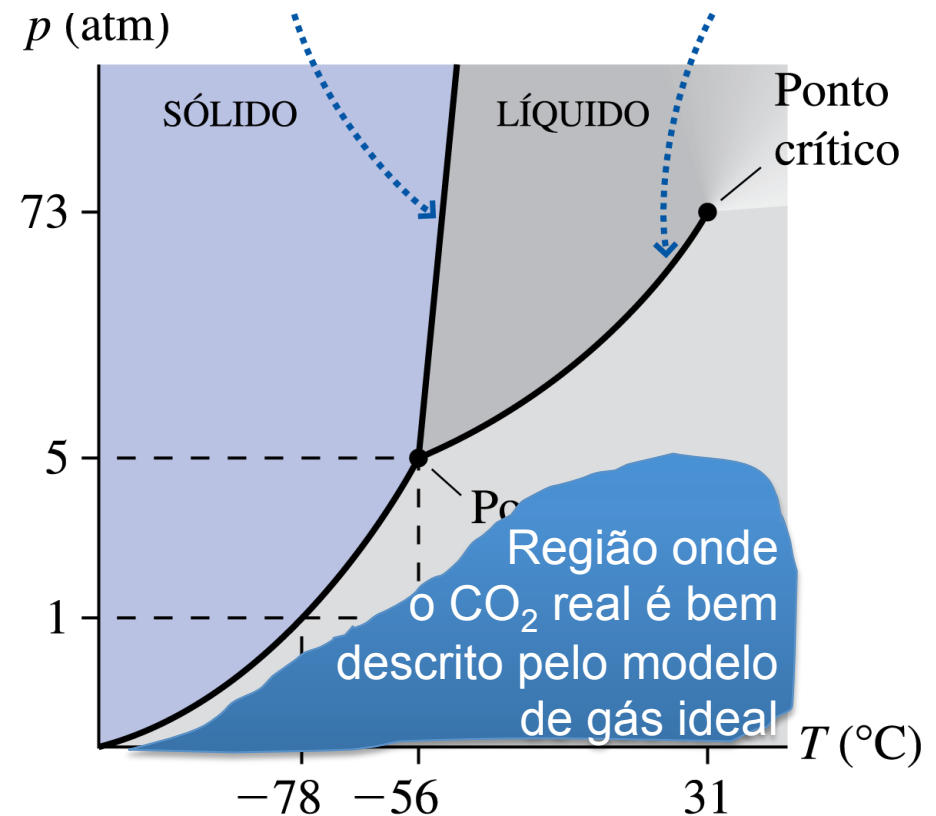
Modelo: Gás Ideal

$$PV = nRT$$

Válido desde que

- T sufic. alta
(i.e, gás longe de condensar ou congelar)
- P sufic. baixa
(distância entre partículas $\gg r_{eq}$)
- P,V,n e T medidos em unidades SI

Exemplo: CO₂

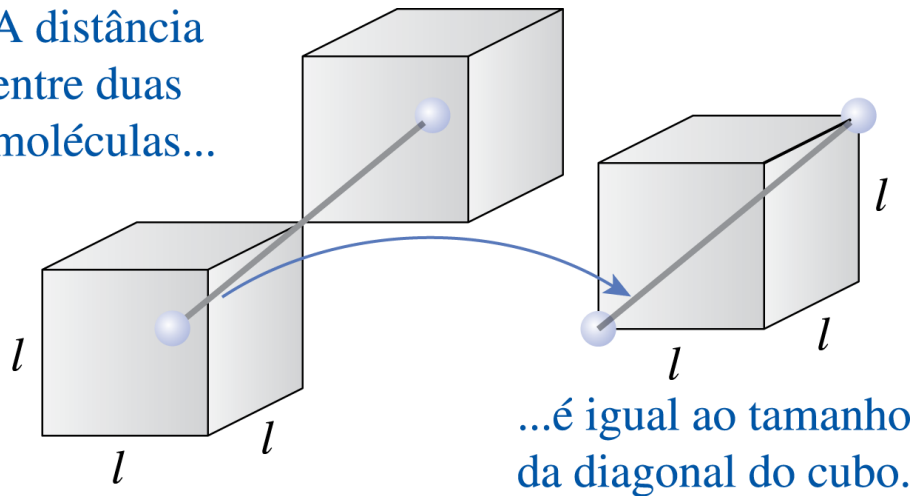


Checando consistencia:

Qual a distância média entre as partículas num gás nas “CNTP”?

Obs: CNTP = “Condições Normais de Temperatura e Pressão” :
($P = 1,0 \text{ atm}$ e $T = 0^{\circ}\text{C}$)

A distância
entre duas
moléculas...



$$R: d \sim 5,7\text{nm} \gg r_{\text{eq}}$$



Descrição dos Gases

Modelo Atômico: Gás Ideal

$$PV = nRT$$

A eq. acima caracteriza o gás (em função das variáveis de estado P, V, T e n) no equilíbrio térmico.

Se o gás estiver confinado num recipiente (n constante):

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

Aplicação: usando manômetros como termômetros

50. || O manômetro de mercúrio mostrado na **FIGURA P16.50** está acoplado a uma célula de gás. A altura h do mercúrio do manômetro é de 120 mm quando a célula é mantida imersa em uma mistura de gelo e água e diminui para 30 mm quando o aparelho é mantido em um congelador industrial. Qual é a temperatura do congelador?

Dica: O tubo direito do manômetro é muito mais estreito do que o tubo esquerdo. Que pressuposição razoável pode ser feita acerca do volume do gás?

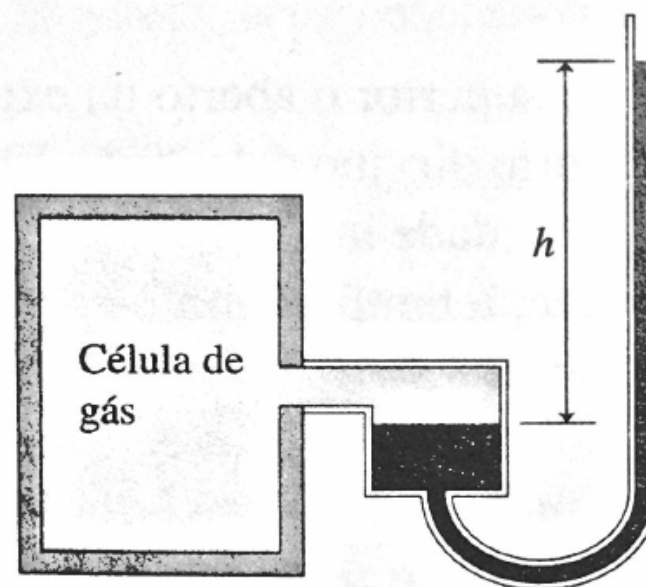
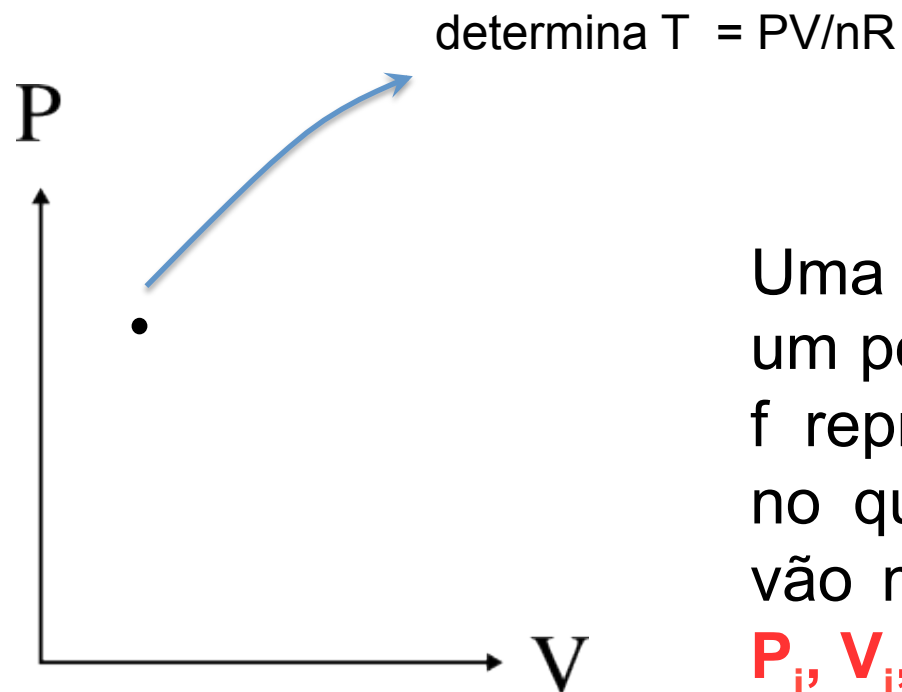


FIGURA P16.50

Diagrama PV

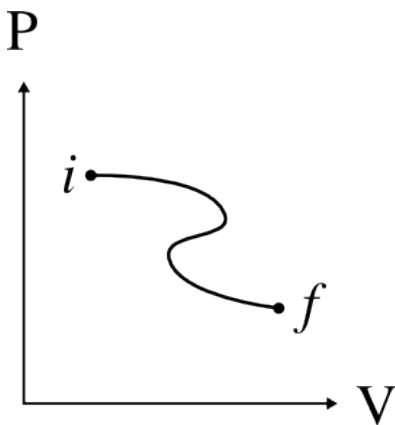
Cada ponto no diagrama representa *completamente* o estado termodinâmico de uma dada amostra de gás (com n fixo)



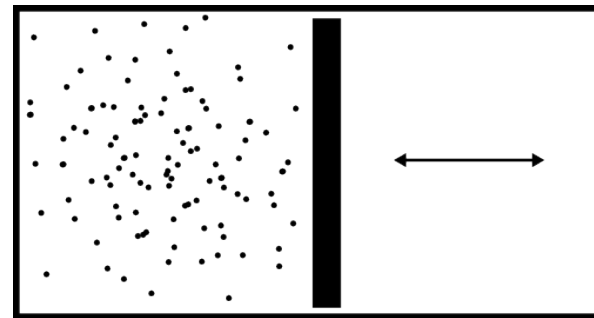
Uma *trajetória* (caminho) ligando um ponto inicial i a um ponto final f representa um *processo físico* no qual as propriedades do gás vão mudando **lentamente** desde P_i, V_i, T_i, n até P_f, V_f, T_f, n .

Processo Quase-Estático

- Variação **lenta** nas variáveis de estado de um sistema, de forma que **em todo instante ele esteja muito próximo do equilíbrio térmico**
- Pode ser representado por um **caminho contínuo** conectando pontos inicial e final em um diagrama de estado. Em todo ponto vale a eq. de estado (no nosso caso, a eq. dos gases ideais)
- **É reversível**: basta fazer as mesmas variações em reverso



Exemplo: pistão expandindo **lentamente**



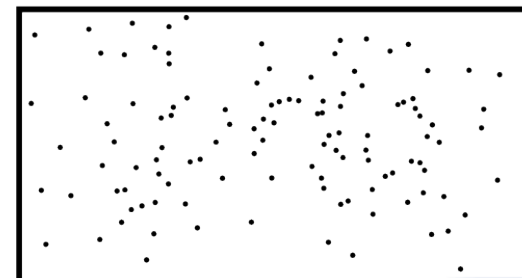
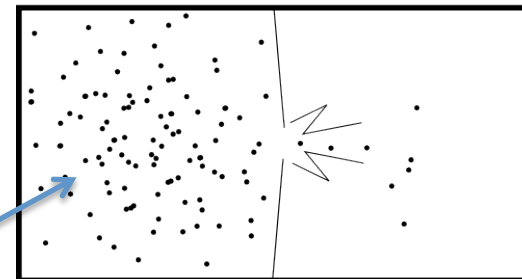
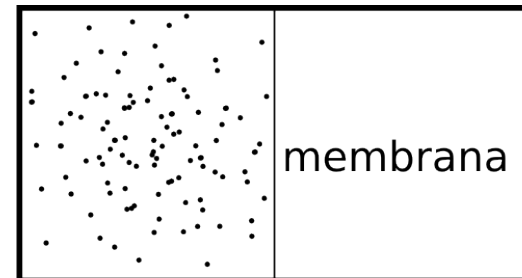
Processo não-Quase-Estático (ou “irreversível”)

- Variação **rápida e caótica** nas variáveis de estado de um sistema, de forma que este **não estará** em equilíbrio térmico durante toda a evolução – apenas no início e no fim
- **Não** pode ser representado por um caminho contínuo em um diagrama de estado.

- Continua valendo $\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$,

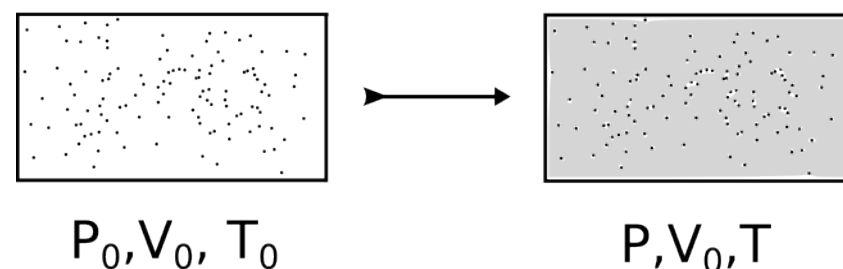
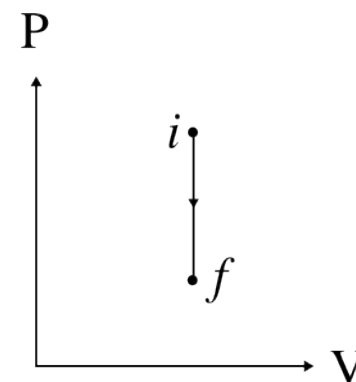
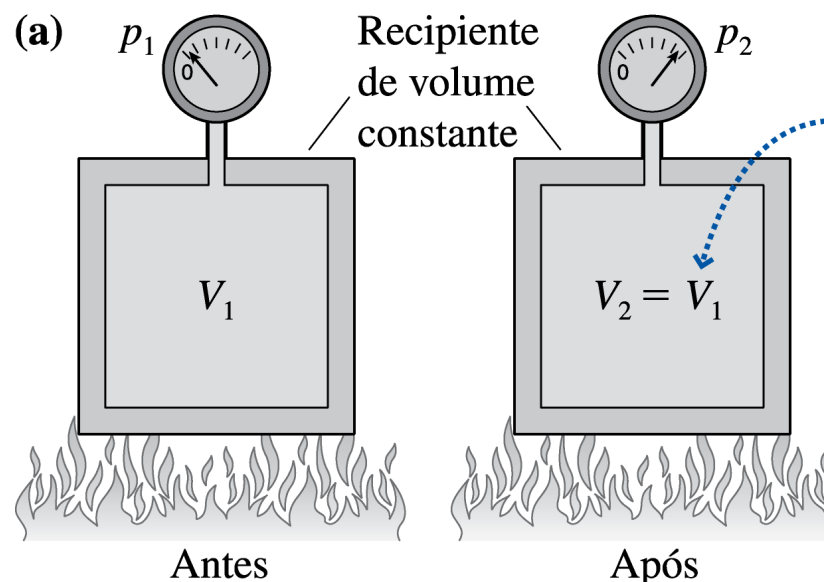
mas apenas para os estados inicial e final.

Aqui o gás não está em equilíbrio térmico (P, V, T nem podem ser definidos, rigorosamente falando!)



Processo Isocórico ou Isovolumétrico

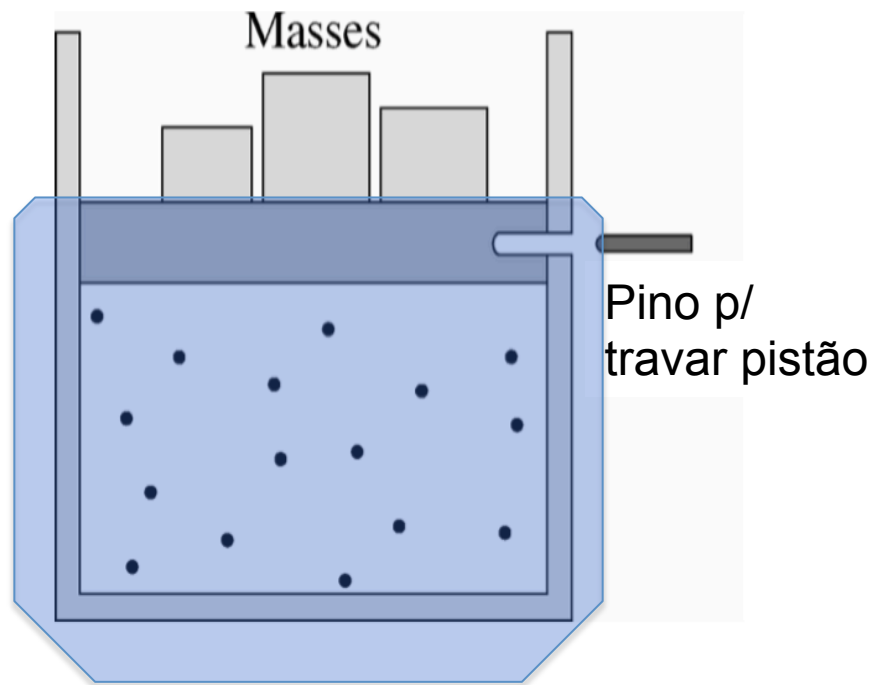
$$V = \text{constante}$$



Um gás mantido em um recipiente rígido e lacrado tem sua temperatura aumentada de 5°C para 30°C . A sua pressão

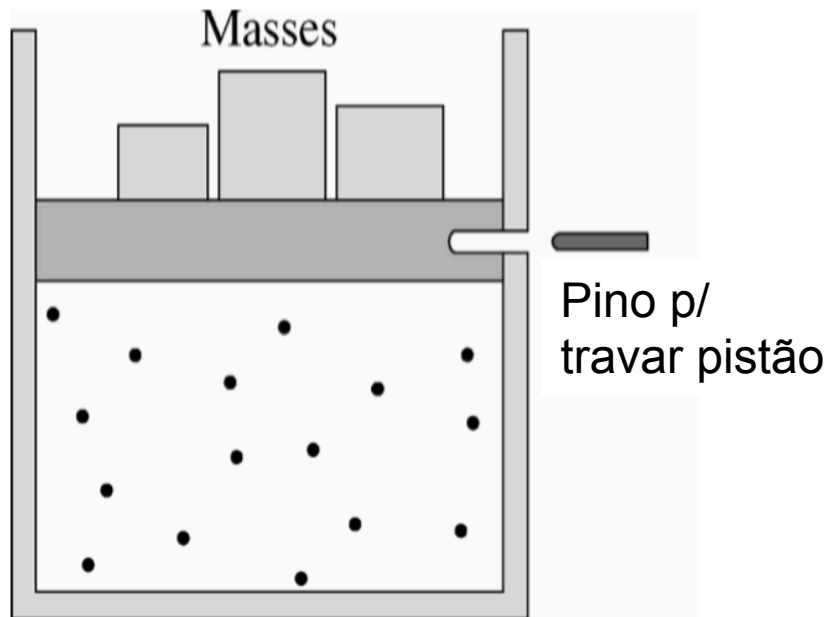
- A) Aumenta muito
- B) Aumenta um pouco (menos de 10%)
- C) Diminui um pouco (menos de 10%)
- D) A resposta depende da escolha de unidades

“Pistão ideal”



- Contém um gás ideal
- O pistão pode ser travado ou destravado em diversas alturas com um pino
- Massas podem ser adicionadas ou removidas do pistão
- O cilindro inteiro pode ser mergulhado em água quente ou fria.
- Parede do cilindro é bom condutor térmico

“Pistão ideal”

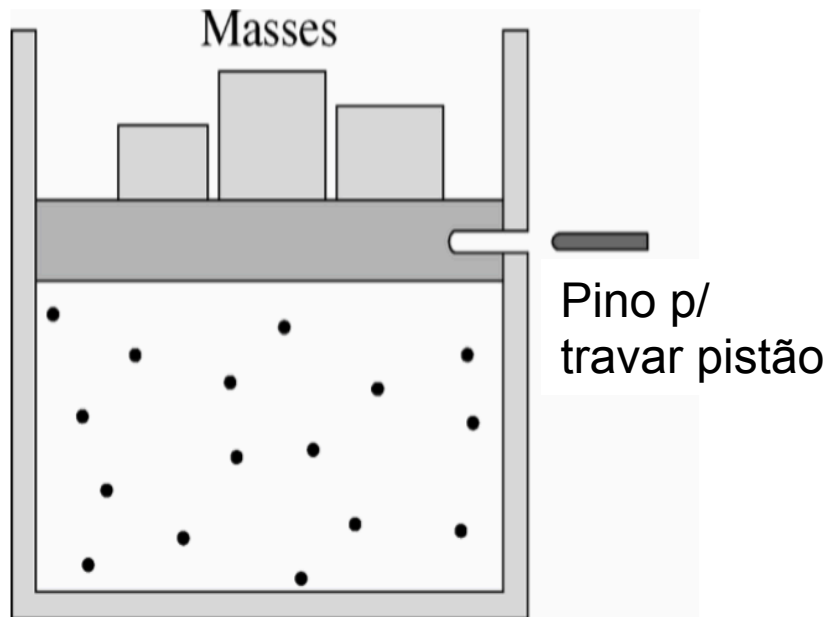


Teste conceitual 5.2

- É possível reduzir o volume sem mudar a pressão? Como?
- É possível reduzir o volume sem mudar a temperatura? Como?
- É possível reduzir a pressão sem mudar o volume? Como?

- A) Não, Sim, Sim
- B) Sim, Não, Sim
- C) Sim, Sim, Não
- D) Sim, Sim, Sim

“Pistão ideal”



Teste conceitual 5.2

- É possível reduzir o volume sem mudar a pressão? Como?
- É possível reduzir o volume sem mudar a temperatura? Como?
- É possível reduzir a pressão sem mudar o volume? Como?

A) Não, Sim, Sim

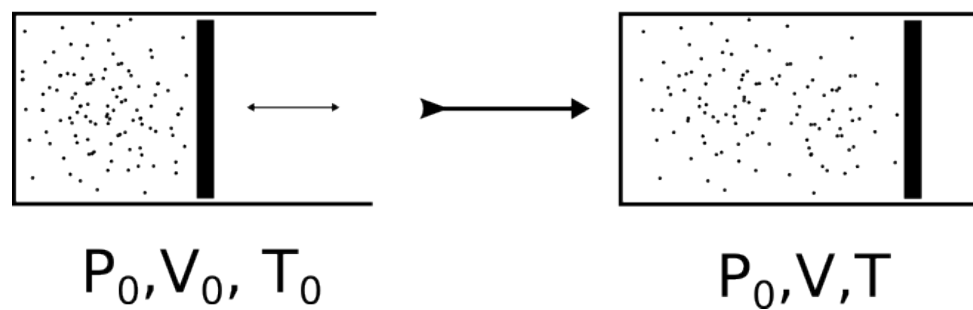
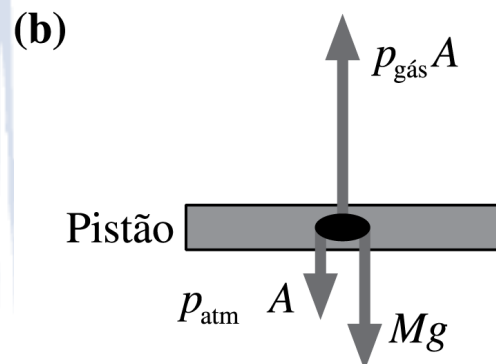
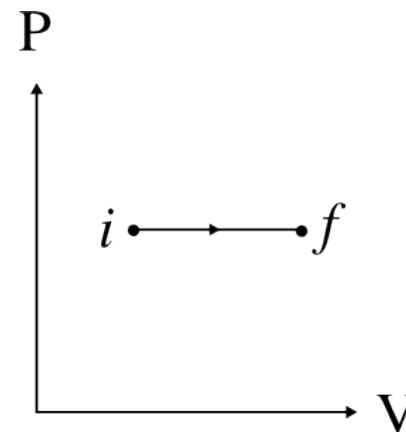
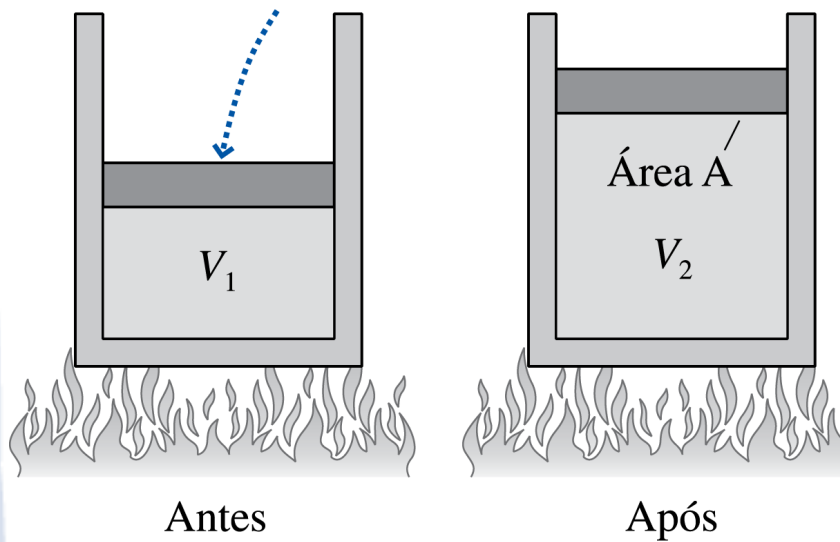
B) Sim, Não, Sim

C) Sim, Sim, Não

D) Sim, Sim, Sim

Processo Isobárico $P = \text{constante}$

- (a) A massa do pistão mantém uma pressão constante no cilindro.



Processo Isotérmico

$$T = T_0 = \text{constante} \rightarrow P(V) = \frac{\text{const}}{V}$$

parede boa
condutora térmica

