

Termodinâmica: definições e conceitos fundamentais

PME3398

Prof. Antonio Luiz Pacífico

1º Semestre de 2019

Conteúdo da Aula

- 1 Termodinâmica e Suas Leis
- 2 Sistema e Volume de Controle
- 3 Primeiros Conceitos de Termodinâmica
- 4 Lei Zero da Termodinâmica
- 5 Primeiras Propriedades Termodinâmicas

Definição de Termodinâmica

Termodinâmica é uma ciência que estuda a matéria e os fenômenos que envolvem trabalho, calor e energia em geral.

Termodinâmica é a ciência que trata do calor e do trabalho, e daquelas propriedades das substâncias relacionadas ao calor e ao trabalho.

Sua base é a observação experimental.

Leis Fundamentais Termodinâmica

Lei Zero: Equilíbrio térmico;

1^a Lei: Conservação da energia;

2^a Lei: Irreversibilidade e entropia;

3^a Lei: Propriedades da matéria quando próxima do zero absoluto (0 K, Nernst);

Abordagens

Termodinâmica fenomenológica ou macroscópica: Estabelece leis macoscópicas que procuram resumir resultados experimentais e postulados. Determina propriedades específicas da matéria por meio de medições. Considera o efeito médio de um conjunto de moléculas, perceptível por instrumentos. Trata o meio como contínuo.

Termodinâmica estatística: Baseada em considerações moleculares e cálculos probabilísticos. Estabelece leis fundamentais e estuda em profundidade a estrutura da matéria para explicar suas propriedades em termos de leis mais genéricas da natureza. Aqui encaixa-se, por exemplo, a teoria cinética dos gases e a mecânica estatística.

Sistema

Totalidade das substâncias contidas numa mesma superfície fechada chamada *fronteira*, que por sua vez é uma superfície [geométrica] imaginária. Num sistema o conjunto de moléculas que o compõe é sempre o *mesmo*.

Todo meio externo a essa quantidade de massa é chamado *vizinhança*.

Sistema *isolado* é aquele que não interage com a vizinhança.

Energia pode "fluir" através da fronteira de um sistema.

Volume de Controle

Quando há variação de massa do "sistema", este recebe o nome de *volume de controle* (VC) e a superfície imaginária que o envolve é chamada de *superfície de controle* (SC).

Massa e energia podem "fluir" através da SC.

Num VC massa e energia podem permanecer constantes, aumentar ou diminuir.

Sistema, como definido na transparência anterior, também recebe o nome de sistema fechado e VC de sistema aberto.

Fase

Fase é definida como uma quantidade de matéria homogênea que apresenta mesma estrutura física; quando mais de uma fase está presente, elas se acham separadas por meio dos contornos das fases. É a estrutura física (sólida, líquida ou gasosa) que permite a identificação destes contornos.

$O_2 + N_2 \rightarrow$ uma fase gasosa

Água + Álcool \rightarrow uma fase líquida

Água + Óleo \rightarrow duas fases líquidas

Água + Gelo \rightarrow duas fases distintas: líquida e sólida...

Estado

Estado de uma substância é o conjunto de propriedades termodinâmicas que definem sua condição.

O conceito de estado é mais amplo que o de fase. Um estado é dito estar *fixo* quando as propriedades intensivas para um dado sistema forem especificadas.

Mudança de estado ocorre sempre que uma ou mais propriedades de uma substância se altera(m).

Propriedade Termodinâmica

Propriedade termodinâmica é qualquer característica observável (macroscópica) de uma substância. Muda de valor entre dois estados. É uma diferencial exata: as propriedades em um dado instante t independem da "história" do sistema.

Propriedades **intensivas** são aquelas independentes da massa, como temperatura, pressão, massa específica, etc. Podem ser entendidas como as propriedades que independem do tamanho do sistema.

Propriedades **extensivas** são dependentes da massa, como a própria e o volume, por exemplo. As propriedades extensivas ao serem divididas pela massa (por unidade de massa), passam a ser propriedades intensivas. Exemplos: volume específico, energia interna específica, etc.

Equilíbrio Termodinâmico

Equilíbrio pode ser interpretado com relação à transferência de energia entre um sistema e sua vizinhança. Pode ser mecânico, térmico, químico, etc...

Teste: isolar um sistema de sua vizinhança e verificar se há variações em suas propriedades. Se não houver, então, o sistema está em equilíbrio.

O estado de *não equilíbrio* é aquele onde ocorrem variações espaciais de propriedades intensivas.

Equilíbrio Termodinâmico = Equilíbrio Mecânico + Equilíbrio Térmico + Equilíbrio Químico + ...

No caso do equilíbrio termodinâmico o sistema é incapaz de uma troca espontânea de estado.

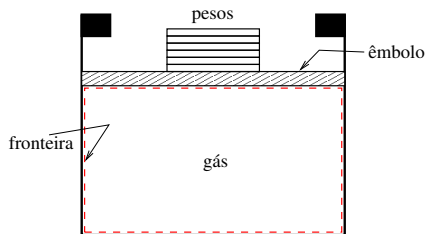
Processo e Ciclo

Processo é o caminho pelo qual o sistema passa, determinado por sucessivas mudanças de estado, desde um estado inicial até um final.

Quando uma propriedade se mantém constante num processo o prefixo *iso* é utilizado. Assim, um processo *isotérmico* é aquele no qual a propriedade temperatura se mantém constante. Outros: *isobárico* \equiv pressão constante; *isocórico* ou *isovolumétrico* \equiv volume constante.

Ciclo é uma seqüência de processos em que o estado inicial é o mesmo que o estado final.

Processo Quase-estático



Ao tirar um peso o equilíbrio mecânico deixa de existir; o êmbolo sobe até uma nova posição de equilíbrio. Propriedades descrevem o estado de um sistema somente se este está em equilíbrio. Então, como descrever os estados de um sistema durante um processo, se o processo real só ocorre quando não existe equilíbrio?

Processo Quase-estático: continuação

Define-se **processo de quase-equilíbrio** (também conhecido como quase-estático) como sendo o processo no qual o desvio do equilíbrio termodinâmico é infinitesimal e todos os os estados pelos quais o sistema passa durante um processo de quase-equilíbrio podem ser considerados como estados de equilíbrio.

Processos de quase-equilíbrio ocorrem em movimentos suaves.

Processos de não equilíbrio são bruscos e, nestes casos, só se pode falar de estados inicial e final (locais de equilíbrio restabelecidos).

Lei Zero da Termodinâmica

A **Lei Zero da Termodinâmica** estabelece que se dois sistemas 1 e 2 estão em equilíbrio térmico com um terceiro sistema 3, então todos estão em equilíbrio térmico.

A medida desse potencial térmico é a temperatura. Assim, quando dois corpos possuem igualdade de temperatura com um terceiro corpo, eles terão igualdade de temperatura entre si.

$$\text{Se } T_1 = T_2 \text{ e } T_1 = T_3 \Rightarrow T_2 = T_3$$

É lei porque não pode ser derivada de nenhuma outra!

Temperatura

Temperatura é uma medida da energia cinética média do movimento translacional das moléculas. Caracteriza a intensidade média do movimento molecular.

Igualdade de temperatura é observável quando corpos em contato não apresentam mudança de suas propriedades com o tempo. Indica equilíbrio térmico.

Escalas de Temperatura

Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$); Celsius ($^{\circ}\text{C}$) - antiga escala Centígrada - são escalas relativas, baseadas na fusão (32°F , 0°C) e vaporização (212°F , 100°C) da água à 1 atm (101325 Pa).

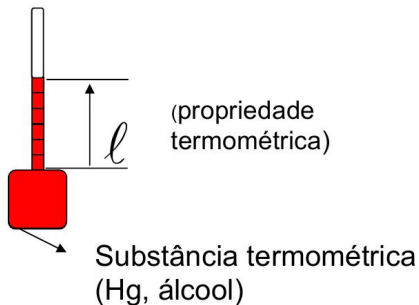
Kelvin (K) e Rankine ($^{\circ}\text{R}$) são escalas absolutas, para as quais o 0 (zero) corresponde à *matéria congelada*.

Relações:

$$T_K = T_{\circ C} + 273,15 ; T_R = T_{\circ F} + 459,67 ; T_{\circ F} = 1,8 \cdot T_{\circ C} + 32$$

ΔT sempre possui mesmo valor entre escalas compatíveis

Termômetro



Corpos que mudam, pelo menos uma propriedade mensurável, com a temperatura são utilizados como *substâncias termométricas*. *Propriedade termométrica* é aquela que varia com a temperatura e é mensurável.

Pressão

Pressão é uma tensão normal de compressão. É comum utilizar este termo para fluidos. Para sólidos fala-se em tensão normal (compressão ou tração).

$$p = \lim_{\delta A \rightarrow \delta A'} \frac{\delta F_n}{\delta A}$$

Pressão é constante independente da direção.

Em termodinâmica sempre se trabalha com a pressão *absoluta*.

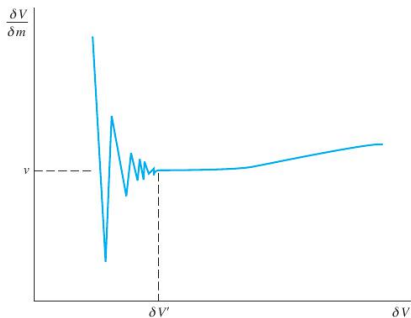
Algumas conversões importantes:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 101,325 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg.}$$

Volume e Massa específicos



$v \equiv$ volume específico [m^3/kg]

$\rho \equiv$ massa específica [kg/m^3]

$$v = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta m}$$

$$\rho = \frac{1}{v}$$

Figura: meio contínuo