TERMODINÂMICA

Sistema $\begin{cases} \text{aberto ou fechado: há ou não trocas de matéria} \\ \text{não isolado ou isolado: há ou não trocas de energia} \end{cases}$

Energia de um sistema: capacidade de produzir trabalho ou de transferir energia.

O trabalho ao contrário da energia não é uma característica do sistema, não é uma função de estado.

Há dois tipos de energia:

- Energia interna do tipo potencial (mola). Pode estar presente em sistemas conservativos. Pode ser convertida de volta em energia cinética externa

- Energia interna do tipo cinético (moléculas em movimento). Tem a ver com movimentos desordenados dentro dos sistemas. Não é convertida de volta em energia cinética externa, há dissipação. Pode ser medida através da temperatura.

$E_{int} = \frac{3}{2}nRT$ para uma molécula monoatómica

Uma uniformidade da temperatura entre 2 sistemas corresponde a uma nova distribuição das velocidades (e das energias) pelas moléculas a que está associado um novo valor médio, uma nova temperatura – de equilíbrio.

Velocidade quadrática média: $V_q = \sqrt{\frac{2E_{int}}{m}}$

Os processos dissipativos são irreversíveis.

Entropia(S): função de estado que caracteriza a ordem interna num sistema. Numa transformação reversível dS=0, e numa irreversível dS>0. A entropia tem um sentido de crescimento, o que em geral impossibilita inverter a ordem temporal dos acontecimentos

O calor não é uma função de estado, é somente uma energia em trânsito.

<u>Lei da conservação da energia:</u>

$$\boxed{dE = dE_P + dE_c + dE_i = -\delta W + \delta Q}$$

Por convenção, consideram-se positivos o trabalho fornecido e o calor recebido pelo sistema.

Equivalente mecânico do calor: 1 cal=4,186 J

CALOR E TRABALHO

Os sistemas que recebem calor e produzem trabalho são as máquinas térmicas.

Capacidade calorífica ($\mathcal{C}$): quantidade de calor que é necessário fornecer a uma dada quantidade de uma dada substância para elevar a temperatura de 1 grau.

$$\mathcal{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta \mathrm{T}} \left(\frac{J}{K}\right)$$

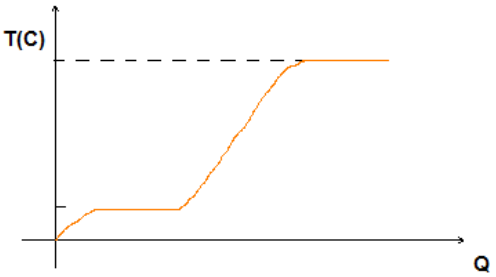
Calor específico (C ou c): quantidade de calor que se tem de fornecer à unidade de massa da substância para elevar a temperatura de 1 grau; é uma característica da substância.

Calor específico mássico: $c = \frac{\mathcal{C}}{m} = \frac{1}{m}\frac{\Delta Q}{\Delta \mathrm{T}} \ (\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{Kg\ K}})$

Calor específico molar: $C = \frac{\mathcal{C}}{n} = \frac{1}{n}\frac{\Delta Q}{\Delta \mathrm{T}} \ (\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}})$

$C = \mu\, c$ onde μ representa a massa molar da substância.

Caso da água:



Região aonde o crescimento da temperatura com o calor fornecido é aproximadamente linear:

$$\boxed{\Delta Q = \mathrm{nC_v}\Delta \mathrm{T} = \mathrm{mC_p}\Delta \mathrm{T}}$$

Região de patamar que corresponde à fusão do gelo. Todo o calor fornecido é utilizado no processo de mudança de fase sem que a temperatura se altere.

$$\boxed{\Delta Q = m\lambda_f}$$

Calor latente ($\boldsymbol{\lambda_f}$): quando ao fornecermos calor a um sistema este não aumenta a sua temperatura. Associado a mudanças de estado (fusão, vaporização e sublimação). Há trocas de calor, mas a temperatura é constante. (J/Kg)

Aumento da energia interna de um liquido ou de um sólido por aquecimento → aumento da energia cinética → enfraquecimento das ligações entre os iões ou átomos →aumento das distâncias interatómicas →volume aumenta.

$\frac{\Delta l}{l} = \alpha\, \Delta T$ onde α é o coeficiente de dilatação linear (varia com a temperatura)

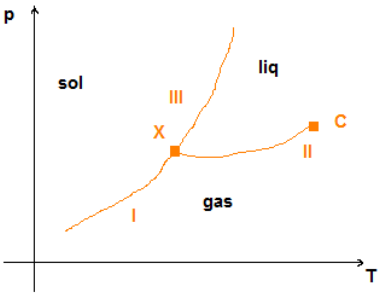
$\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta T$ onde β é o coeficiente de dilatação $\beta = 3\alpha$ (varia com a temperatura)

PROPRIEDADES GERAIS DAS SUBSTANCIAS

Um gás tem sempre tendência para se expandir. (não há pressões negativas)

Para provocar mudanças de estado é necessário alterar a energia interna (U)

(U) $\begin{cases} \text{componente potencial (forças internas que actuam)} - \text{pressão} \\ \text{componente cinética (movimento desordenado das moleculas)} - \text{temperatura} \end{cases}$



Linha I (sublimação)

Linha II (vaporização)

Linha III (fusão)

A passagem entre as linhas envolve calor latente (T é constante e há mudanças na energia potencial interna da substância)

Ponto X (ponto triplo): coexistência das 3 fases (1ª derivada no ponto triplo é 0)

Ponto C (ponto critico): deixa de haver uma diferença nítida entre a fase líquida e gasosa; não há calor latente.

GASES PERFEITOS

Um gás só pode ser considerado perfeito para pressões muito baixas.

<u>Lei de Boyle e Mariotte</u>: $pV = const.$ (para T fixo)

<u>Lei de Charles e Gay-Lussac</u>: $\frac{V}{T} = const.$ (para p fixo)

Equação dos gases ideais: $\boxed{pV = nRT}$ onde $R = 8{,}31\ (\frac{J}{K\ mol})$

Em condições PTN: $\begin{cases} p = 1\ atm \\ T = 273K \end{cases}$

Princípio da equipartição da energia: cada grau de liberdade contribui com $\frac{1}{2}kT$ para a energia média molecular.

$$C_V: calor\ específico\ a\ volume\ constante\ \ (\frac{n}{2}\ R\ ; \frac{J}{Kgmol}$$

$$C_P: calor\ específico\ a\ pressão\ constante$$

Para gases monoatómicos só existem 3 graus de liberdade (de translação): $\boldsymbol{C_V = \frac{3}{2}R}$

Se as moléculas forem diatómicas, além dos 3 graus de liberdade de translação existem mais dois devidos a rotações, e mais dois devido às vibrações, logo: $C_V = \frac{7}{2}R$. No entanto, a temperaturas moderadas, os graus de vibração encontram-se "congelados" pelo que $\boldsymbol{C_V = \frac{5}{2}R}$

Os níveis de vibração só conseguem absorver energia a partir de certas temperaturas (no caso do hidrogénio só a partir dos 10 000K), e para temperaturas muito baixas, também os níveis de rotação se encontram "congelados" (no caso do hidrogénio, abaixo dos 100K)

Para um gás que se aquece a pressão constante (V variável) parte da energia que lhe é fornecida é não é gasta em aumentar a temperatura mas em trabalho, relacionado com o aumento de volume. (é mais difícil aquecer um gás a pressão constante do que a volume constante)

$$\delta Q = dU + \delta W$$

- A energia interna de um gás perfeito é só função da temperatura. $\boxed{dU = nC_V dT}$
- $\boxed{\delta W = pdV = nRdT}$

Conclusão: $\delta Q = nC_V dT + nRdT \quad = n(C_V + R)dT$

$$\boxed{C_P = C_V + R}$$

Lei de Dulong e Petit: cada átomo pode executar vibrações segundo as três dimensões do espaço: $2\ x\ 3 = 6$. Como cada grau de liberdade contribui com $\frac{kT}{2}$ para a energia média:

$U = \frac{6}{2}RT \Rightarrow C_V = 3R$ (previsão para o calor especifico segundo Dulong e Petit)

No entanto, como tínhamos vistos, as moléculas diatómicas só conseguem absorver energia para a vibração, a temperaturas elevadas, mas fica assim provado, que à medida que a temperatura sobe, o valor de C_V aproxima-se do valor clássico e a lei de Dulong e Petit é verificada.

Equação de Van der Waals – correcção à equação dos gases perfeitos

Na equação dos gases perfeitos, não se tem em conta o volume ocupado pelas moléculas nem se consideram as interacções entre as mesmas.

A primeira correcção sugere que ao volume V se retire o volume b (por cada mole) correspondente ao efeito da soma dos volumes das moléculas e que reduzem o volume total à disposição destas.

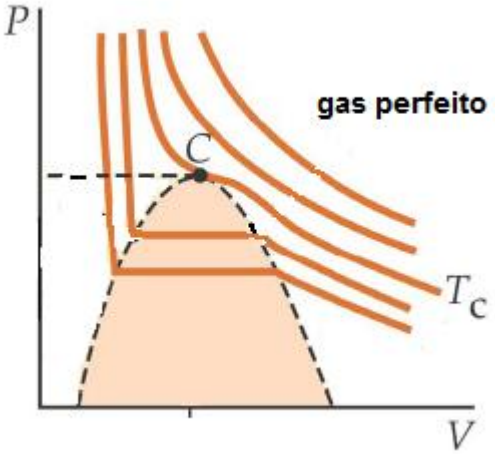
$$\boldsymbol{V \rightarrow V - nb}$$

A segunda correcção requer que se tome em conta a atracção entre as moléculas, fazendo com que a energia interna (U) dependa da distância entre as moléculas, ou seja, dependa do volume. A pressão real é inferior à que correspondia ao gás perfeito.

$$\boldsymbol{p \rightarrow p + \frac{n^2 a}{V^2}}$$

Finalmente, equação de Van der Waals: $\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

Representação das isotérmicas:



T_C: $temperatura\ crítica$

Acima de T_C recupera-se a equação dos gases perfeitos. É como se as moléculas não interagissem umas com as outras e pudéssemos aproxima-las sem que nada acontecesse (energia interna não depende de V).

Para pequenos volumes e pressões elevadas, o declive é muito abrupto, ou seja, para comprimir (reduzir o volume) é preciso uma grande variação de pressão.

Para volumes superiores ao máximo da istotérmica, os declives suaves mostra a facilidade de comprimir ou expandir o gás.

Com mudança das propriedades da substância, fica sugerido uma mudança de fase (o volume e a compressibilidade mudaram em consequência da alteração da estrutura microscópica). A curva a tracejado sugere os limites da região aonde há coexistência de fases.

Se diminuirmos o volume, as moléculas ficam mais próximas e interagem, formando estruturas mais organizadas.

PRINCÍPIOS DA TERMODINÂMICA

O equilíbrio de um dado sistema consegue-se quando:

$$p_{int} = p_{ext} \text{ (equilíbrio mecânico)}$$

$$T_{ext} = T_{int} \text{ (equilíbrio térmico)}$$

Processo aonde não há trocas de calor: processo *adiabático*.

Um sistema que pode ceder ou receber calor sem que a sua temperatura se altere chama-se fonte de calor (por exemplo, o corpo humano quando em contacto com um termómetro; este ultimo afectará a sua temperatura por causa da do corpo, mas o corpo manter-se-á à mesma temperatura).

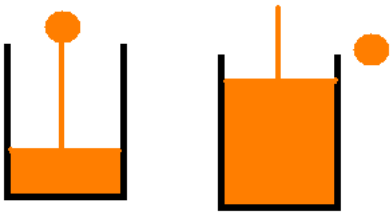
Principio Zero da Termodinâmica: se dois corpos estão em equilíbrio térmico com um terceiro objecto, então eles estão todos em equilíbrio térmico entre si. (ou seja, o grau de aquecimento é independente dos objectos ou fontes de calor).

Primeiro princípio da Termodinâmica: $dU = -\delta W + \delta Q$ (recebe calor e fornece trabalho)

Segundo princípio da Termodinâmica: a energia conserva-se.

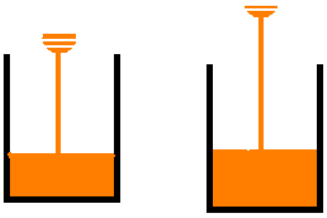
Processo em que $p_{int} = p_{ext}$

Caso do pistão: (suponhamos um pistão de peso P que mantém um gás comprimido)



Equilíbrio mecânico: a pressão do gás compensa o peso P.

Sempre que a reposição da situação inicial implique uma mudança no universo exterior, é um processo irreversível.



Sempre que se tira uma fatia o êmbolo sobe um pouco mais (até se restabelecer o equilíbrio). A pressão do gás realiza trabalho sobre as fatias do corpo P. A pressão do gás vai sempre compensando o peso exterior: $p_{int} = p_{ext} = \frac{P \text{ do pistão}}{\text{Área do êmbolo}}$

Nas transformações reversíveis, há um constante repor do equilíbrio.

Trabalho numa transformação infinitesimal reversível $\boxed{\delta W = pdV \Rightarrow W = \int p \, dV}$

Numa transformação sem trocas de calor (adiabática) reversível, há um constante equilíbrio de pressões.

Processo em que $T_{ext} = T_{int}$

Numa transformação reversível em que só há trocas de calor: $\boxed{\delta Q = TdS \Rightarrow Q = \int T\ dS}$

No caso de uma transformação reversível em que em todos os instantes $T_{int} = T_{ext}$ e $p_{int} = p_{ext}$ (como nos processos de mudança de fase), ficamos com: $\boxed{dU = TdS - pdV}$

Conclusão: <u>Numa transformação que leve um sistema do estado inicial i a um estado final f, embora haja muitos caminhos possíveis, a variação de energia interna pode ser sempre calculada imaginando um caminho reversível envolvendo variações de volume e de entropia.</u>

Como $dU = TdS - pdV$ e $dU = nC_V dT$ e $pV = nRT$:

$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nRdV}{V}$ integrando, obtemos que :

$$\boxed{\Delta S = S_f - S_i = nC_V \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}$$

Numa transformação de um gás perfeito:

-a volume constante (isométrica) a entropia cresce com o aumento da temperatura

- a temperatura constante (isotérmica) a entropia cresce com o volume

- a pressão constante (isobárica) a entropia cresce com a temperatura $dS = \frac{n(C_V + R)dT}{T}$

Para o cálculo da variação de funções de estado (como é o caso da entropia), mesmo que a transformação real seja irreversível, podemos usar $dU = TdS - pdV$ para transformações reversíveis, apesar de $TdS \neq \delta Q\ e\ pdV \neq \delta W$

Para uma expansão adiabática reversível no caso de um gás perfeito: $\boxed{pV^{\gamma} = const}$, $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

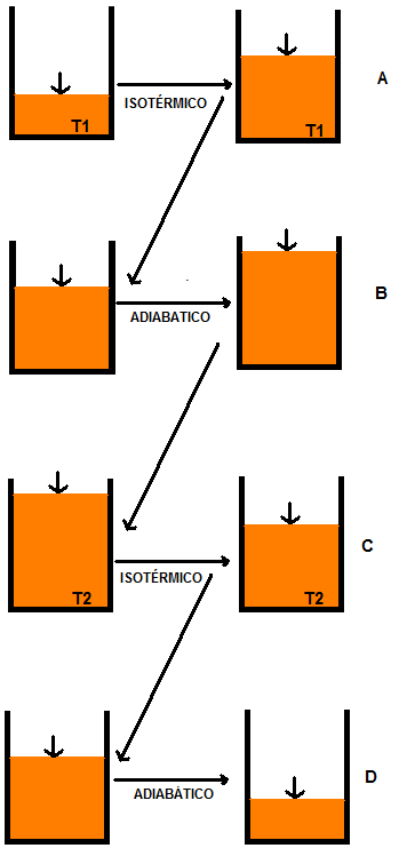
Ciclo de Carnot:

- as máquinas térmicas são cíclicas e voltam repetidamente ao mesmo estado.

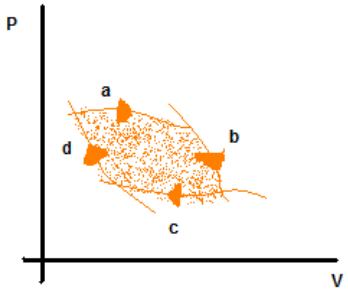
- para as máquinas térmicas produzirem trabalho, elas precisavam de uma fonte fria e uma fonte quente (o calor tem de fluir sempre de uma fonte quente para uma fonte fria).

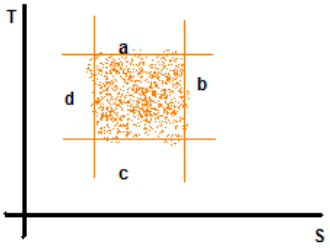
“ Para produzir trabalho uma máquina térmica cíclica precisa de uma fonte quente de onde tira calor e de uma fonte fria para onde envia o calor.”

(não é possível transformar completamente calor em trabalho, há sempre alguma dissipação associada, desperdício de calor)



Processos do ciclo de expansões e compressões sucessivas





Área do gráfico: $\boxed{W = \int p\, dV}$

$$\boxed{W = |Q_{FQ}| - |Q_{FF}|}$$

Rendimento de uma máquina térmica: $\boxed{\eta = \frac{W}{|Q_{FQ}|} = 1 - \frac{|Q_{FF}|}{|Q_{FQ}|}}$

Se o ciclo for reversível $\boxed{\eta = 1 - \frac{|T_{FF}|}{|T_{FQ}|}}$

O frigorífico:

O ciclo de Carnot tanto pode funcionar no sentido em que o descrevemos como no inverso: retirar uma certa quantidade da fonte fria (congelador) Q_{FF} e colocá-lo na fonte quente (grelha de dissipação atrás do frigorífico) mediante uma certa quantidade de trabalho fornecido (consumo de energia eléctrica).

$\Delta S_{FF} = -\frac{|Q_{FF}|}{T_{FF}}$ Decréscimo da entropia na fonte fria

$$\Delta S_{FQ} = +\frac{|Q_{FQ}|}{T_{FQ}}$$ Acréscimo da entropia na fonte quente

O que nos interessa optimizar num frigorífico é a razão entre a quantidade de calor retirada da fonte fria, e o consumo.

$$\boxed{\varepsilon = \frac{|Q_{FF}|}{W} = \frac{|Q_{FF}|}{|Q_{FQ}| - |Q_{FF}|}}$$ Eficiência de um frigorífico

Que numa máquina ideal seria apenas: $\boxed{\varepsilon = \frac{|T_{FF}|}{|T_{FQ}| - |T_{FF}|}}$ (pode ser maior que 1)

Equação de Clapeyron: $\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T}{\lambda_{sólido\ -liquido}} \left(\upsilon_{liquido} - \upsilon_{sólido}\right)$

- Se $dV = 0$ e $dT = 0$ (transformação a volume constante e a temperatura constante) então:

  F(energia livre)= U-TS e $\boldsymbol{dF = -pdV - SdT = 0}$

  O equilíbrio corresponde a um mínimo de energia livre de F

- Se $p = const$ e $Q = 0 \rightarrow$ $\boldsymbol{H = U + pV(entalpia)}$ **e** $\boldsymbol{dH = TdS + Vdp = 0}$
  O equilíbrio corresponde a um mínimo da entalpia H

- Se T=const e p=const → $\mathbf{G = U - TS + pV}$ **(função de Gibbs) e**
  $$\mathbf{dG = -SdT + Vdp = 0}$$
  O equilíbrio corresponde a um mínimo de G

Terceiro princípio da Termodinâmica: para qualquer substância, a contribuição para a entropia dos graus de liberdade que tenham atingido o equilíbrio tende para 0 quando T→ 0.
Ou seja, torna-se cada vez mais difícil arrefecer uma substância a baixas temperaturas, não é possível atingir o zero absoluto por uma sequência finita de processos termodinâmicos.