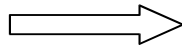


ELEMENTOS DE TERMODINÂMICA

TERMODINÂMICA



Estuda as relações entre grandezas como a temperatura, a pressão, o volume, o calor e a energia interna

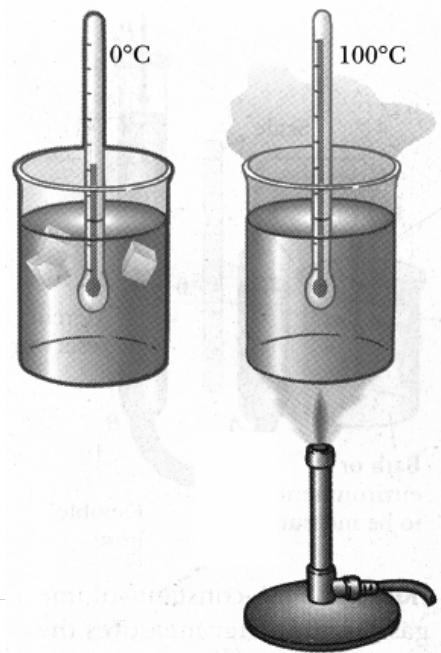
ESCALAS DE TEMPERATURA

- Reparar na necessidade de definir uma escala de temperaturas que seja independente dos nossos sentidos (a ideia de quente e frio é uma ideia imprecisa e relativa).
- Imagine-se dois objectos colocados num recipiente isolado (os objectos actuam entre eles, mas não com a sua vizinhança). Se os objectos estiverem a diferentes temperaturas, irão trocar um tipo de energia entre eles, à qual se dá o nome de calor.
- Dois objectos dizem-se em contacto térmico, quando podem trocar calor entre eles.
- Dois objectos dizem-se em equilíbrio térmico, quando, estando em contacto térmico, não trocam calor entre eles.
- A chamada lei zero da termodinâmica diz que: “Se dois objectos A e B se encontram em equilíbrio térmico com um terceiro objecto, C, então, A e B estarão também em equilíbrio térmico entre eles quando forem colocados em contacto”.
- A noção de temperatura é fornecida à custa da noção de equilíbrio térmico... Ou seja: “Dois objectos estão à mesma temperatura quando se encontram em equilíbrio térmico”.

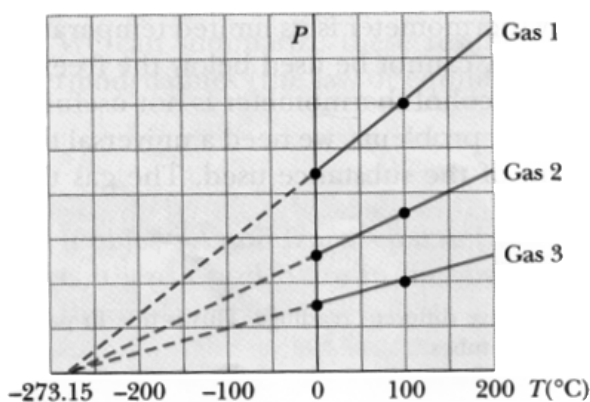
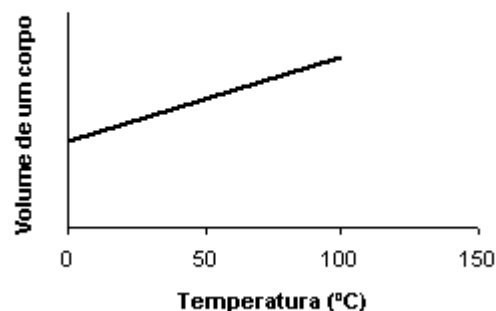
Os termómetros utilizam propriedades físicas que se modificam com a temperatura:

- 1) volume de um líquido
 - 2) dimensões de um sólido
 - 3) pressão de um gás a volume constante
 - 4) volume de um gás a pressão constante
 - 5) resistência eléctrica de um condutor
 - 6) cor.
- ...etc.

- A calibração de termómetros é feita com base em temperaturas específicas de certos materiais em determinadas circunstâncias. Por exemplo, mistura de água e gelo à pressão atmosférica em equilíbrio térmico e mistura de água e vapor, também em equilíbrio térmico e à mesma pressão (escala Celsius – 0°C e 100°C).



- Notar que as substâncias de que são feitos os termómetros podem não ter um comportamento linear em toda a gama de temperaturas. E quando ultrapassam determinados limites de temperatura podem mudar de estado.



- Atente-se nas curvas de calibração para termómetros de gás a volume constante compostos por diferentes gases.

- Foi com base nas curvas anteriores que surgiu a escala Kelvin, cuja relação com a Celsius é :

$$T_C = T_K - 273.15, \text{ onde } T_C \text{ é a temperatura em graus Celsius e } T_K \text{ em Kelvin}$$

Notar que uma variação de 1°C equivale a uma variação de 1 K.

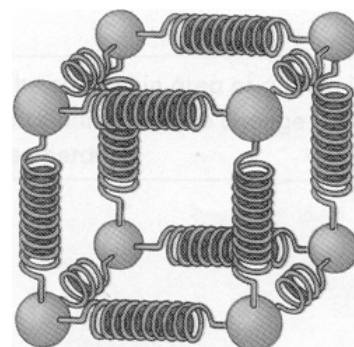
- Actualmente, as escalas são estabelecidas com base num único ponto, chamado triplo ponto da água e que corresponde à temperatura a que vapor, gelo e água líquida coexistem em equilíbrio (273.16 K).

- Existe ainda a escala Fahrenheit que se relaciona com a Celsius através da expressão:

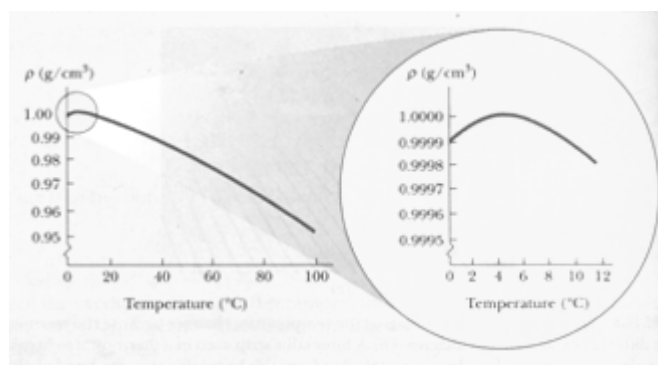
$$T_F = \frac{9}{5} T_C + 32$$

EXPANSÃO TÉRMICA DE CORPOS

- Admitindo que a temperatura dos corpos está intimamente relacionada com a vibração das suas partículas constituintes, facilmente se compreende que, em geral, o aumento da temperatura corresponda a um aumento da distância média entre essas partículas.



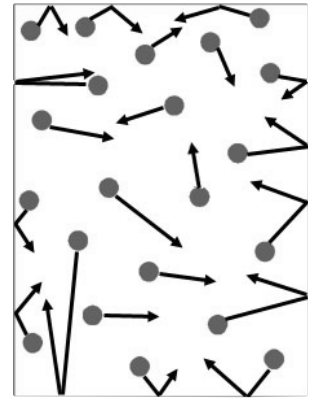
- Através do gráfico seguinte pode-se verificar que a água tem, do ponto de vista de expansão térmica, um comportamento muito invulgar a temperaturas próximas de 0°C. E é graças a esse comportamento que a superfície da água gela e as camadas mais internas não (reparar que a expansão de um corpo implica uma diminuição da sua densidade).



TÓPICOS DE TEORIA CINÉTICA

- O modelo comumente utilizado para explicar o comportamento dos gases pressupõe que:
 - (i) O n° de moléculas é muito elevado, ou seja, é possível aplicar estatística dos grandes números.

- (ii) O volume ocupado pelas moléculas é negligível quando comparado com o volume total ocupado, ou seja, a separação média entre as moléculas é muito grande quando comparada com as suas dimensões.
- (iii) As moléculas obedecem às leis de Newton, podendo-se mover em qualquer direcção.
- (iv) A distribuição de velocidades não depende do tempo.
- (v) As moléculas colidem elasticamente entre si e com as paredes do recipiente.
- (vi) As forças de interacção entre as moléculas são desprezáveis, a não ser durante a colisão.
- (vii) O gás considerado é uma substância pura, ou seja, todas as moléculas são idênticas.



- Nestas condições verifica-se que a energia cinética média de cada partícula é dada por:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} m\bar{v}^2$$

- Esta energia será a energia interna do gás se desprezarmos as energias de rotação e vibração das moléculas.
- Nestas condições, demonstra-se que a energia interna pode ser dada em função da temperatura do gás:

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

- Se considerarmos, no entanto, moléculas diatómicas com rotação, a expressão anterior tomará a forma (mais dois graus de liberdade):

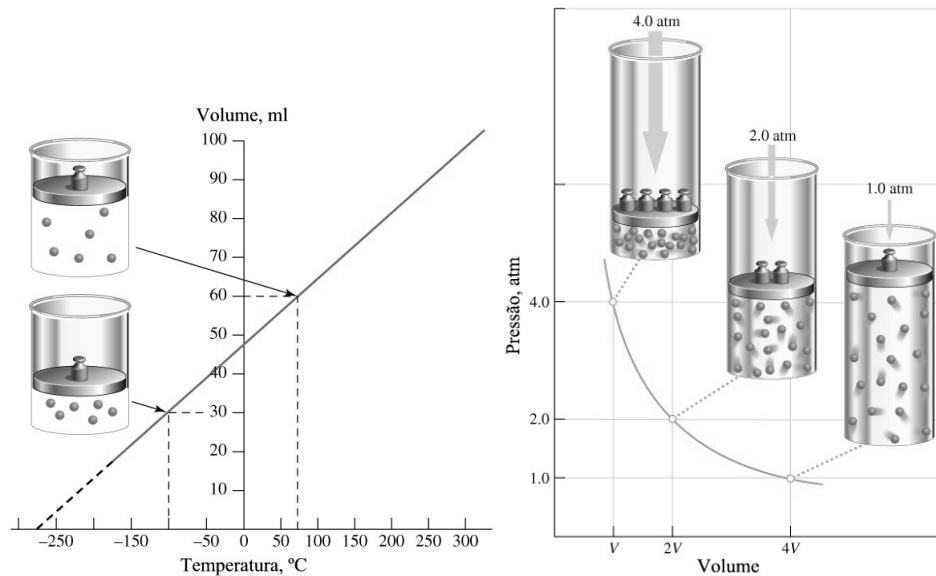
$$U = \frac{5}{2} nRT$$

- ... e se acrescentarmos a vibração (mais dois graus de liberdade):

$$U = \frac{7}{2} nRT$$

- É ainda possível, através deste formalismo, obter a Lei dos Gases Ideais, estabelecida inicialmente através de dados experimentais:

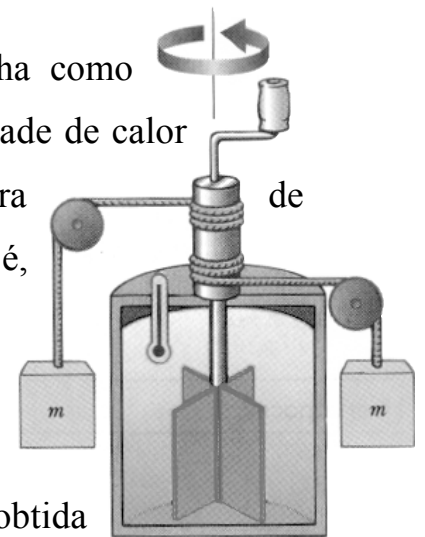
$$PV = nRT$$



TRANSFERÊNCIA DE CALOR

- Antes da analogia entre calor e energia, o calor tinha como unidade a caloria, que é definida como sendo a quantidade de calor necessária para fazer 1 g de água elevar a sua temperatura de 14.5°C para 15.5°C. Actualmente a unidade S.I. é, obviamente, o joule.
- Foi Joule que, com uma experiência simples, estabeleceu a correspondência entre energia térmica e mecânica. A proporcionalidade entre joule e caloria foi obtida através desta experiência e é:

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$



A troca de energia térmica com um sistema, quando ele se mantém no mesmo estado, implica alterações na sua temperatura. O calor específico, C , de uma substância (considerado constante), é definido através da expressão:

$$Q = mC\Delta T, \text{ onde } m \text{ é a massa da amostra.}$$

- Existe ainda a grandeza calor específico molar que será a capacidade calorífica por mole de substância.
- Atendendo à conservação de energia é possível determinar o calor específico de sólidos através de experiências de calorimetria. Nestas experiências, o calor específico da substância é dado pela expressão:

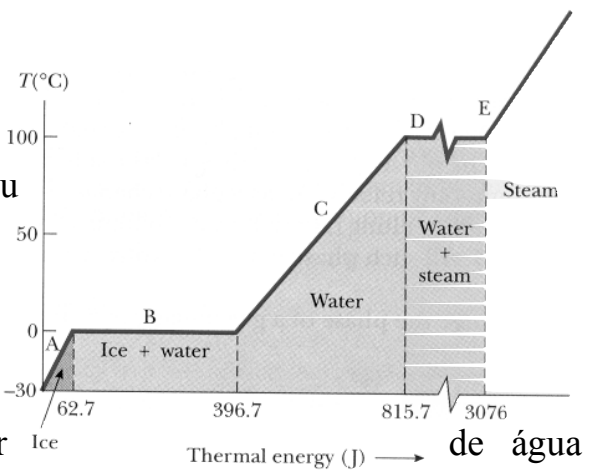
$$C_x = \frac{m_{ág} C_{ág} (T - T_{i,ág})}{m_x (T_{i,x} - T)}$$

- A transferência de calor pode implicar mudanças de fase no sistema, cumprindo-se a relação:

$$Q = mL, \text{ sendo } L \text{ o calor latente da substância.}$$

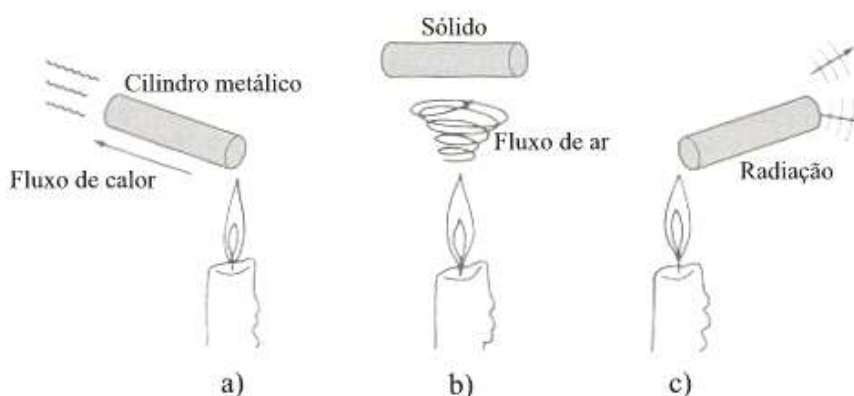
- Os calores latentes podem ser de fusão ou de evaporação, consoante a substância se transforme de sólido para líquido (ou vice-versa), ou de líquido para gasoso (ou vice-versa).

- Exemplo : qual a energia térmica necessária para converter 1 g de gelo a -30°C em vapor a 120°C ?

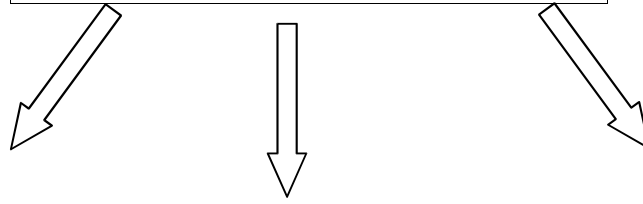


- As mudanças de fase podem ser explicadas através de rearranjos moleculares que libertam ou consomem energia.

FORMAS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR



TRANSFERÊNCIAS DE CALOR



Condução

Seja Δx a espessura de um material cujas faces, que se encontram às temperatura T_1 e T_2 , têm área A . A taxa de transferência de calor é dada por:

$$\frac{Q}{\Delta t} = -\frac{K_c A}{L} (T_1 - T_2)$$

sendo K_c a condutividade térmica do material.

Convecção

Transferência de calor através do movimento de massas de ar aquecidas. (a expressão é semelhante, mas K_c tem o significado de coeficiente de convecção.

Radiação

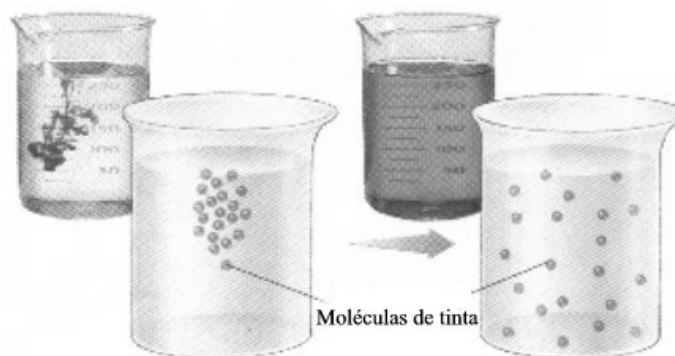
Transferência de calor por radiação electromagnética. Sendo a potência irradiada dada por:

$$P = \sigma A e (T^4 - T_0^4)$$

$\sigma = 5.6696 \times 10^{-8} W / m^2 K^4$, A - área irradiante, e - emissividade do objecto, T - temperatura absoluta do objecto e T_0 - temperatura da vizinhança.

DIFUSÃO LIVRE

- Ao processo em que as moléculas de uma solução se movimentam das regiões de maior concentração para as regiões de menor concentração, dá-se o nome de difusão.



- À distância média que as moléculas de um fluido percorrem sem colidir, L , dá-se o nome de livre percurso médio das partículas.
- Verifica-se, através de cálculos estatísticos, que a distância a que uma molécula se encontra do ponto de partida, após colidir N vezes é dada por:

$$S = L\sqrt{N}$$

- Pode, então, calcular-se quanto tempo demora uma molécula a percorrer uma distância S . Comece-se por calcular o espaço percorrido pela molécula:

$$\text{espaço percorrido} = LN = L \frac{S^2}{L^2} = \frac{S^2}{L}$$

- E o tempo que se pretende calcular:

$$t = \frac{\text{distância total}}{v} = \frac{S^2}{Lv}$$

- Calcule-se qual o tempo necessário para que uma molécula de água percorra 1 cm (o livre percurso médio é de 10^{-8} cm e a velocidade média quadrática à temperatura ambiente cerca de 10^2 m s⁻¹). (Resposta: 2h46m40s). E para percorrer 10^{-3} cm? (ordem de grandeza do espaço tecidual). (Resposta: 10^{-2} s).
- O que prevê que aconteça nos gases? A difusão será mais lenta ou mais rápida? Porquê?
- Em termos do fluxo total de partículas (número de partículas por unidade de área e de tempo) que passam de um meio com uma dada concentração C_1 para outro com uma concentração C_2 , é possível escrever, onde D é o coeficiente de difusão do líquido - Lei de Fick:

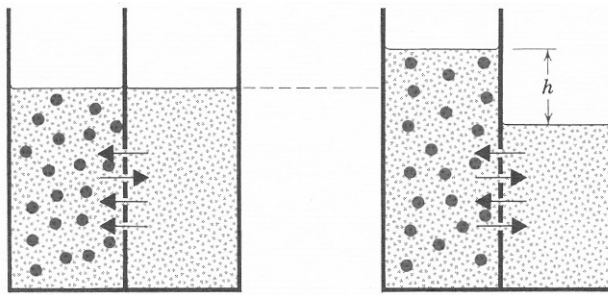
$$J = \frac{D(C_1 - C_2)}{S}$$

DIFUSÃO ATRAVÉS DE MEMBRANAS

- Já através de uma membrana o fluxo total de partículas é descrito através da equação, sendo P a permeabilidade da membrana àquela molécula:

$$J = P(C_1 - C_2)$$

- A figura seguinte ilustra o fenómeno de osmose e corresponde à seguinte situação: numa das divisões coloca-se água pura e na outra uma solução de água com uma outra substância; através da membrana permite-se apenas a passagem de água. Verifica-se que:



- À quantidade ρgh dá-se o nome de pressão osmótica da solução.
- Um resultado muito interessante é aquele que relaciona a pressão osmótica com a concentração da solução:

$$\Pi = \mathcal{R}CT$$

- A qual é ainda possível escrever através da expressão (reparar na semelhança com a lei dos gases ideais):

$$\Pi = \mathcal{R}CT \Leftrightarrow \Pi = \mathcal{R} \frac{n}{V} T \Leftrightarrow \Pi V = n\mathcal{R}T$$

- Quando o transporte ocorre em sentido contrário à das concentrações, é necessário consumo energético, dando-se o nome de transporte activo.
- O transporte activo ocorre, por exemplo nas bombas de membrana, que são responsáveis pela manutenção das concentrações iónicas entre o interior e o exterior das células.

A IMPORTÂNCIA DA DIFUSÃO NA OXIGENAÇÃO

- Verifica-se que a forma mais simples de oxigenar o corpo humano é através da difusão de moléculas de oxigénio através da pele. No entanto, no homem, este mecanismo é muito ineficiente, sendo necessário a existência de pulmões.
- A superfície dos alvéolos é cerca de 50 vezes superior à superfície da pele e, além disso, a distância entre os alvéolos e os capilares é cerca de 4×10^{-5} cm, pelo que a troca de oxigénio e de dióxido de carbono é bastante rápida.