



DET 05970 Termodinâmica e Transmissão de Calor

Conceitos Fundamentais e Teoria Cinética dos Gases

Aula 3-4

Prof. Dr. Yuri Nariyoshi

yuri.nariyoshi@ufes.br

Termodinâmica

- Descreve as propriedades macroscópicas de sistemas em equilíbrio
- Ciência empírica
- Fundamentada em 4 Leis e matemática “simples”
 - Lei Zero → define temperatura (T)
 - Primeira Lei → define energia (U)
 - Segunda Lei → define entropia (S)
 - Terceira Lei → fornece valores numéricos para S

Essas leis são válidas universalmente e não podem ser infringidas!

Definições

- *Sistema*: a região do universo escolhida para estudo
- *Vizinhança*: o resto do universo
- *Fronteira*: a superfície que separa o sistema da vizinhança

Sistemas podem ser:

- *Aberto*: massa e energia podem ser trocadas
- *Fechado*: somente energia pode ser trocada
- *Isolado*: nem massa e nem energia podem ser trocadas

Descrição de um sistema

- Propriedades macroscópicas: p , T , V , n , m , ...
- Conhecimento do estado de equilíbrio
- Conhecimento das fases envolvidas (homogêneo ou heterogêneo)
- Conhecimento do número de componentes

Duas classes de propriedades:

- *Extensiva*: depende do tamanho do sistema (n , m , V , ...)
- *Intensiva*: independente do tamanho do sistema (T , p , $\bar{V}=V/n$, ...)

O Estado de um sistema em equilíbrio

- Definido pela das propriedades macroscópicas que são descritas por variáveis de estado (p , n , T , V , ...)

[INDEPENDENTE do HISTÓRICO do SISTEMA]

- Para um sistema uni-componente, basta “ n ” e 2 variáveis para se obter as demais propriedades

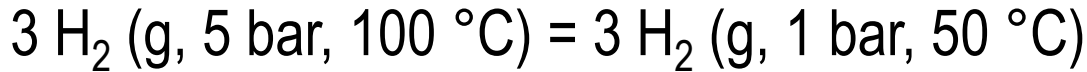
$$V = f(n, p, T) \quad \text{ou} \quad p = g(n, V, T)$$

- Notação:

3 H₂ (g, 1 bar, 100 °C)

Mudança de estado (transformações)

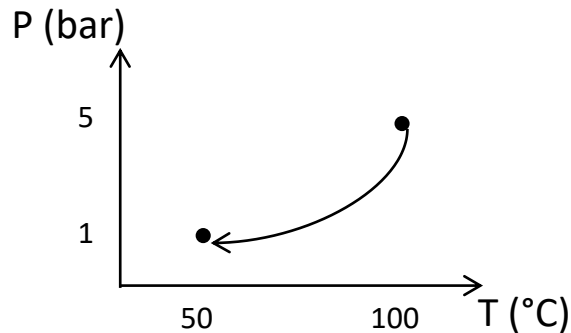
- *Notação:*



estado inicial

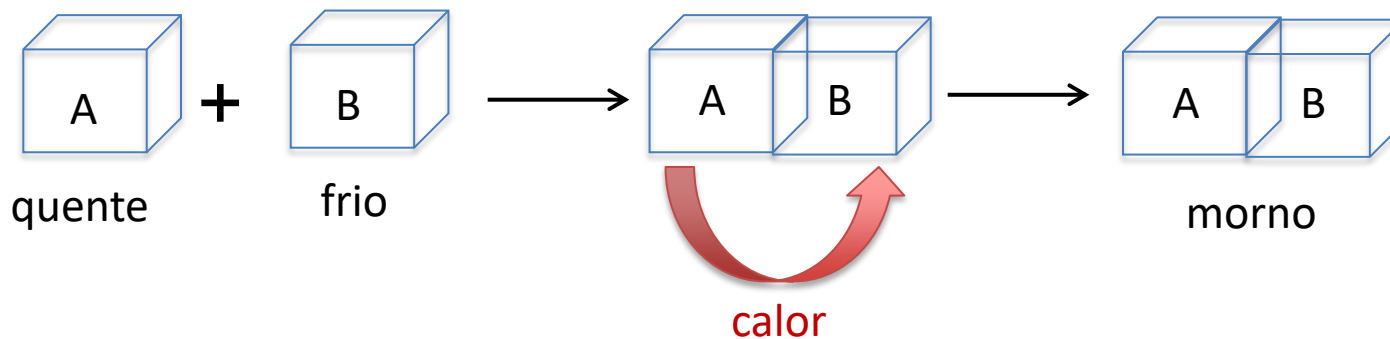
estado final

- *Caminho:* sequência de estados intermediários



- *Processo:* descreve o caminho
 - reversível, irreversível, adiabático, isobárico, isotérmico, isocórico,...

Equilíbrio térmico



- Processo intuitivo, cuja ideia é formalizada na Lei Zero da Termodinâmica
- Em termos práticos, contribuiu para o desenvolvimento dos termômetros e as escalas de temperaturas

Lei Zero

Se [A] está em equilíbrio térmico com [B] e
[B] e [C] estão em equilíbrio térmico,
Então [A] e [C] estão em equilíbrio térmico.

Consequência da Lei Zero:

[B] age como termômetro, e [A], [B] e [C] estão todos na mesma “temperatura”.

Definição operacional de temperatura (T)


Requer:

- (1) Substância
- (2) Propriedade que depende de T
- (3) Pontos de referência
- (4) Esquema de interpolação entre os pontos de referência

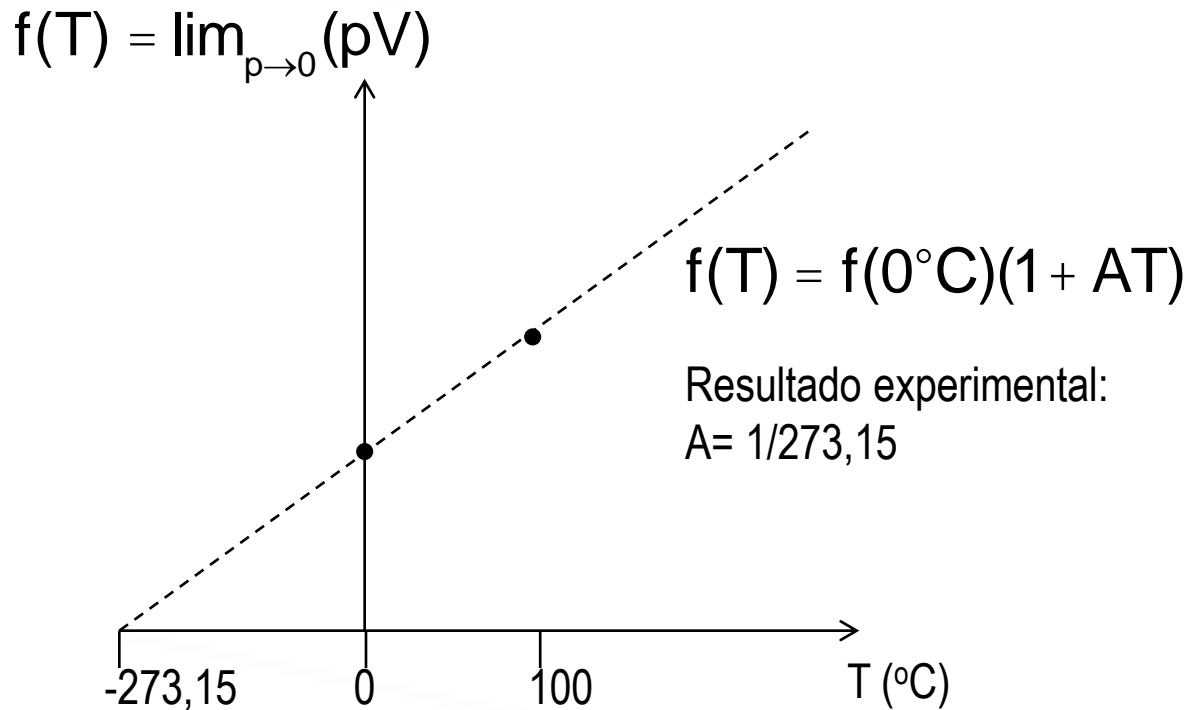
Exemplo: termômetro de gás ideal com a escala Celsius

Com base na Lei de Boyle

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V})_T = \text{constante} = f(T)$$

 valor fixo

- A substância é um gás
- $f(T)$ é a propriedade
- Os pontos de referência são os pontos de *ebulição* e *congelamento* da água
- A interpolação é *linear*



Note:

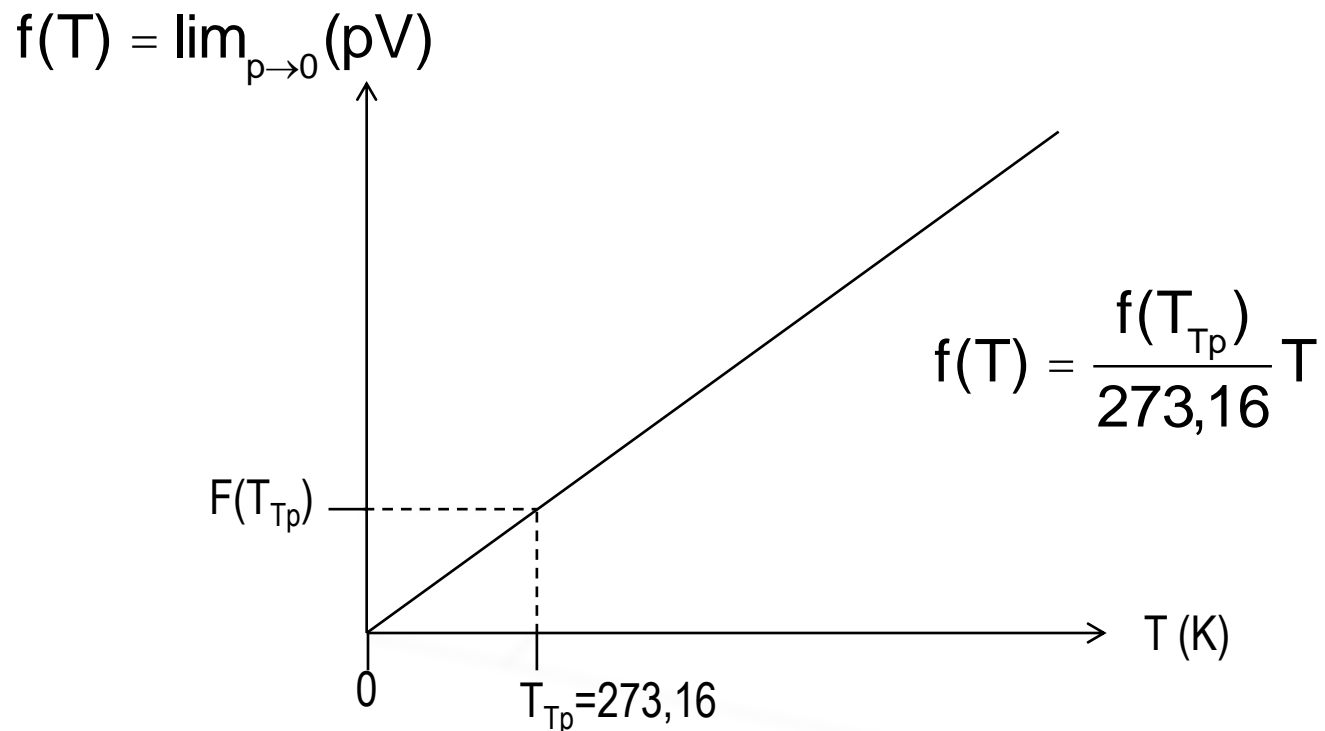
$T = -273,15^{\circ}\text{C}$ é conhecido como zero absoluto

Isso sugere uma nova escala de temperatura (Kelvin):

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Os melhores pontos de referência usados para a escala Kelvin atualmente são:

$T = 0 \text{ K}$ (zero absoluto) e $T_{\text{Tp}} = 273,16 \text{ K}$ (ponto triplo da água)



Gases ideais

Lei de Boyle e escala Kelvin

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V})_T = \left[\frac{\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V})_{T_{Tp}}}{273,16} \right] T @ RT$$

Válido para todos os gases quando $p \rightarrow 0$

$$p\bar{V} = RT$$

Um gás ideal atende a expressão em qualquer pressão (as moléculas do gás não interagem)

$$R = \left[\frac{\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V})_{T_{Tp}}}{273,16} \right] = 8,314 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)} \quad (\text{constante dos gases ideais})$$

Lei do gás ideal

$$p\bar{V} = RT \quad \text{ou} \quad pV = nRT$$

Um exemplo de equação de estado

$$V = f(n, p, T)$$

Equações de estado

LEI DO GÁS IDEAL: $pV = nRT \rightarrow p\bar{V} = RT$

Mistura de gases ideais contendo n_i mol de cada

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \leftarrow \text{Pressão parcial do i-ésimo gás}$$

$$p = p_{\text{Total}} = \sum_i p_i \quad X_i = \frac{n_i}{n} \quad \leftarrow \text{Fração molar do i-ésimo gás}$$

$$p_i = \frac{n_i}{n} p = X_i \times p \quad \text{Lei de Dalton}$$

GASES REAIS -- não obedecem necessariamente a lei do gás ideal

(a) Fator de compressibilidade

$$p\bar{V} = ZRT \qquad Z = \frac{\bar{V}_{\text{real}}}{\bar{V}_{\text{ideal}}}$$

T alta \Rightarrow Repulsão domina $Z > 1$

$$\bar{V}_{\text{real}} > \bar{V}_{\text{ideal}}$$

T baixa \Rightarrow Atração domina $Z < 1$

$$\bar{V}_{\text{real}} < \bar{V}_{\text{ideal}}$$

(b) Expansão Virial geralmente negligenciado

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = Z(T) = 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \overbrace{\frac{C(T)}{\bar{V}^2}}^{\text{geralmente negligenciado}} + \dots$$

Conforme $p \rightarrow 0, V \rightarrow \infty, \Rightarrow$ gás ideal

$B=0 \Rightarrow$ gás ideal
(desprezando C e termos de ordem superior)

(c) Equação de estado de Van der Waals

somente dois parâmetros, derivado de conceitos moleculares

- Assumindo moléculas como “esferas maciças”

$$p\bar{V} = RT \longrightarrow p(\bar{V} - b) = RT$$

- Assumindo forças atrativas

$$p = \left(\frac{RT}{\bar{V} - b} \right) \longrightarrow p = \left(\frac{RT}{\bar{V} - b} \right) - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

Rearranjando

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT$$

