

II. Termodinâmica

- **Tópico 1: Generalidades**

1. Sistemas Termodinâmicos

Em Termodinâmica (Figura 6.1):

- A palavra sistema tem um significado preciso. **Sistema termodinâmico** é a parte do Universo que nos interessa estudar.
- Em redor do sistema situa-se a sua **vizinhança**. É a partir desta que o sistema é observado.
- O sistema e a vizinhança estão separados por uma **fronteira**

É costume distinguir três tipos de sistemas termodinâmicos (Figura 6.2):

- Sistemas **abertos** são aqueles em que pode haver trocas de matéria e energia com a vizinhança. Uma célula viva é um sistema aberto, tal como um tubo de ensaio destapado (Figura 6.2a).
- Quando é possível trocar energia mas não matéria com a vizinhança os sistemas dizem-se **fechados**. Não fica porém excluída, neste caso, a possibilidade de uma variação de composição do sistema como resultado da ocorrência de uma reacção química no seu interior. Um tubo de ensaio fechado por uma rolha constitui um exemplo de um sistema fechado (Figura 6.2b).
- Sistemas **isolados**, são aqueles em que não há possibilidade de trocas de matéria e de energia com a vizinhança. A Fig 6.2c mostra um sistema em que o tubo de ensaio está envolvido por uma camisa de um isolante (por exemplo esferovite), que é normalmente considerado uma boa aproximação de um sistema isolado.

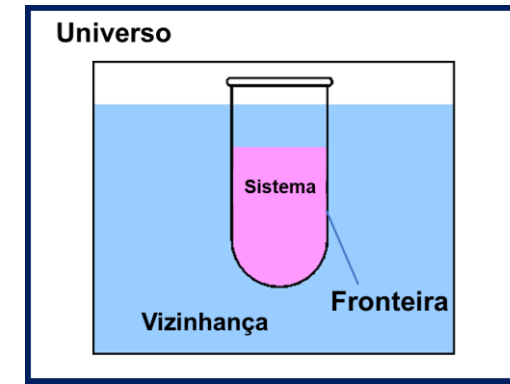


Figura 6.1. O sistema 'corresponde à amostra que nos interessa estudar. A vizinhança é o local a partir do qual o sistema é observado. O universo é o conjunto sistema + vizinhança. A fronteira do sistema separa-o da vizinhança (neste caso é o tubo de ensaio).

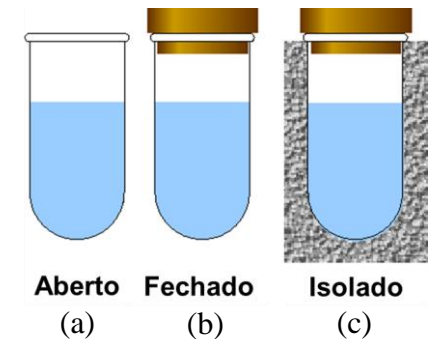


Figura 6.2. Exemplos de sistemas abertos

Um sistema pode também ser :

- **Homogéneo** se é completamente uniforme e possui as mesmas propriedades físicas e composição química em qualquer das suas partes. Esta designação não implica que um sistema homogéneo seja constituído por uma única espécie atómica ou molecular; significa apenas que os métodos de caracterização que estamos a utilizar apenas nos permitem detectar porções do sistema com dimensões superiores às dimensões moleculares. Assim, por exemplo, uma solução aquosa de cloreto de sódio é considerada homogénea.
- **Heterogéneo** se for constituído por várias partes, cada uma delas homogénea, com propriedades físicas diferentes e também possivelmente propriedades químicas diferentes.

Cada uma destas porções homogéneas do sistema heterogéneo, distinguíveis no espaço, fisicamente diferentes e mecânicamente separáveis constitui uma **fase** do sistema. As zonas de separação entre as várias fases chamam-se **interfases**. Assim, o gelo, a água líquida e o vapor de água constituem três fases de uma substância química idêntica – a água. Embora uma fase seja sempre homogénea, não é necessariamente contínua. Por exemplo, uma fase sólida pode encontrar-se dividida em numerosos cristais e uma fase líquida pode encontrar-se dividida em múltiplas gotas.

2. Variáveis Termodinâmicas

Em geral, realizamos experiências com um dado sistema para determinar as suas propriedades, ou seja, os atributos que o permitem descrever. A descrição completa de um sistema em termos das suas propriedades define o estado do sistema. Quando um sistema não mostra qualquer tendência para que as suas propriedades variem ao longo do tempo, diz-se que se encontra num estado de equilíbrio. Embora a Termodinâmica possa também ser aplicada a sistemas que não estão em equilíbrio trataremos aqui apenas de termodinâmica de equilíbrio.

É costume distinguir dois tipos de propriedades termodinâmicas:

- **Extensivas**, como o volume e a massa, são propriedades aditivas, ou seja, propriedades cujo valor global para um dado sistema é igual à soma das contribuições das partes que o constituem.
- **Intensivas**, como a pressão e a densidade, são as que não dependem do tamanho do sistema. O seu valor é idêntico em qualquer parte do sistema desde que este se encontre em equilíbrio. Por exemplo 100 ml de água têm a mesma densidade do que 250 ml de água desde que ambos os volumes provenham do mesmo reservatório e a água neste se encontre devidamente homogeneizada.

3. Trabalho, Energia e Calor

A termodinâmica assenta nas noções de trabalho energia e calor. Destas a mais fundamental é a noção de trabalho pois, em última análise, todas as medidas de variação de energia e transferência de calor resumem-se a medidas de trabalho. No entanto, é a noção de energia e não a de trabalho que é central em química, pois é esta que se emprega para discutir e explicar os fenómenos químicos.

3.1 Trabalho

Diz-se que durante um processo que ocorre num dado sistema é realizado **trabalho**, se esse processo puder ser usado para modificar a altura de um peso colocado na vizinhança. Podem citar-se como exemplos de processos em que há realização de trabalho, a expansão de um gás empurrando um êmbolo e o esticar de um elástico, ou de uma mola. A passagem de uma corrente eléctrica por uma resistência é também um processo que envolve a realização de trabalho, pois essa mesma corrente pode ser utilizada para pôr a funcionar um motor eléctrico e levantar um peso. Todas as formas de trabalho são interconvertíveis usando dispositivos mecânicos simples, como roldanas ou motores eléctricos. Por convenção, diz-se que um sistema realiza trabalho se o resultado da transformação verificada for equivalente a fazer subir um peso na vizinhança. Inversamente, se o resultado da transformação for equivalente à descida de um peso na vizinhança diz-se que o trabalho foi realizado sobre o sistema. Para calcular o trabalho recorre-se à definição dada em Física:

$$\textit{trabalho} = \textit{força} \times \textit{deslocamento}$$

De acordo com esta definição o trabalho dw , realizado para movimentar um objecto de uma distância dz , contra uma força de oposição F , é dado por:

$$dw = -Fdz \quad (6.1)$$

O sinal negativo aparece na equação (6.1) pois de acordo com a recomendação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) o trabalho realizado pelo sistema é negativo e o trabalho realizado sobre o sistema é positivo. O trabalho total realizado quando o sistema move um objecto de z_i para z_f é dado por::

$$w = -\int_{z_i}^{z_f} Fdz \quad (6.2)$$

3.2 Energia

Define-se **energia** como a capacidade para produzir trabalho. Quando realizamos trabalho sobre um sistema como, por exemplo, na compressão de um gás encerrado num cilindro em que uma das paredes é constituída por um êmbolo, aumentamos a sua capacidade para produzir trabalho e, conseqüentemente, a sua energia. Quando pelo contrário o gás se expande empurrando o êmbolo, o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança e a sua energia diminui pois a sua capacidade para produzir trabalho ficou reduzida.

3.3 Calor

Várias experiências demonstraram que a energia de um sistema pode variar sem que haja realização de trabalho. Quando a energia de um sistema varia como resultado de uma diferença de temperatura entre o sistema e a vizinhança, diz-se que a energia foi transferida sob a forma de **calor**. A transferência de calor entre o sistema e a vizinhança dá-se através da fronteira do sistema. É costume distinguir dois tipos de fronteiras (Figura 6.3). As que permitem a passagem de calor entre o sistema e a vizinhança chamam-se **diatérmicas** e as que impedem essa passagem dizem-se **adiabáticas**. Uma parede em aço ou em vidro é diatérmica. O vaso Dewar, inventado pelo cientista escocês James Dewar em 1892 (Figura 6.4), que está na base das garrafas térmicas que usamos para manter bebidas quentes ou frias, é uma boa aproximação de uma parede adiabática.

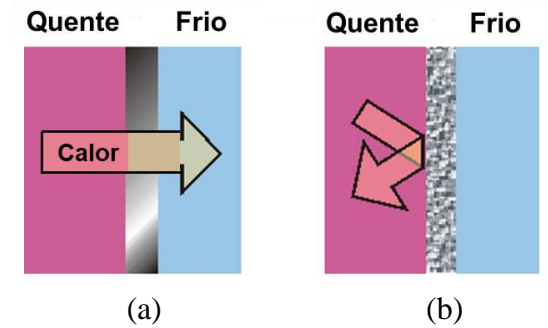


Figura 6.3. (a) Fronteira diatérmica
(b) fronteira adiabática.

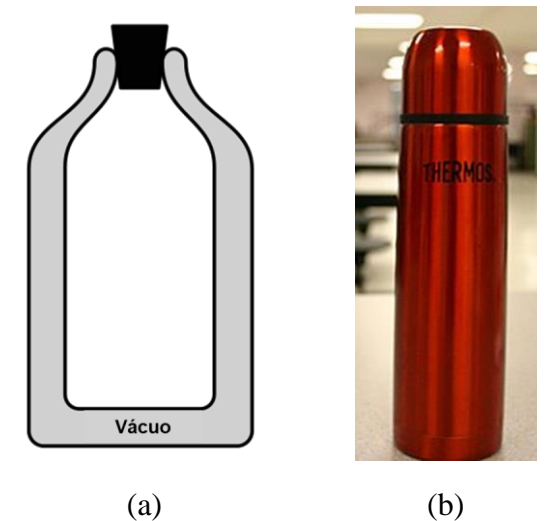


Figura 6.4. (a) Vaso de Dewar
(b) garrafa térmica.