Termodinâmica: algumas ideias e conceitos

Profa. Carolina Brito

Instituto de Física
UFRGS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Algumas figuras desta aula foram feitas por Leonardo Beltrão Duarte e algumas foram retiradas da Wikipedia.

Área 1 - Física IIIc

1. **Termodinâmica: algumas ideias e conceitos**
2. Equilíbrio & Lei Zero da Termodinâmica
3. Dilatação Térmica
4. Calorimetria
5. Mecanismos de Transferência de Calor
6. Primeira Lei da Termodinâmica

Instituto de Física

UFRGS
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Profa. Carolina Brito

A respeito da termodinâmica ...

Arnold Sommerfeld
(1868 – 1951)

- Físico teórico alemão indicado muitas vezes para o Nobel

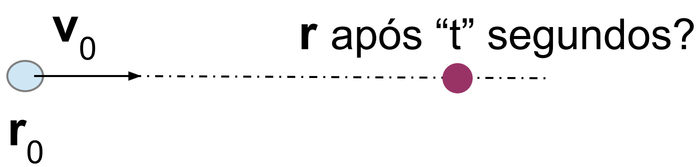
- Teve importantes contribuições na área de física quântica, mas também trabalhou com eletromagnetismo e outras áreas

- "*A termodinâmica é um assunto engraçado. A primeira vez que você passa por isso, você não entende nada. A segunda vez que passa por isso, você pensa que entende, exceto por um ou dois pontos. Na terceira vez, você sabe que não entende, mas a essa altura você está tão acostumado com o assunto que isso não o incomoda mais.*"

Mecânica *vs* Termodinâmica

- Descrição *microscópica* do sistema
- Ex: posição de partículas num dado instante “t”

✔ N=1 partícula



– $\mathbf{f}_i = m\,\ddot{\mathbf{x}}_i$

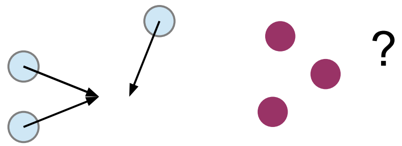
– # variáveis: é preciso descrever posição e velocidades: 2 x d x N = 6 variáveis

✔ N=2 partículas

– # variáveis: 2dN = 12

– solução em alguns casos particulares

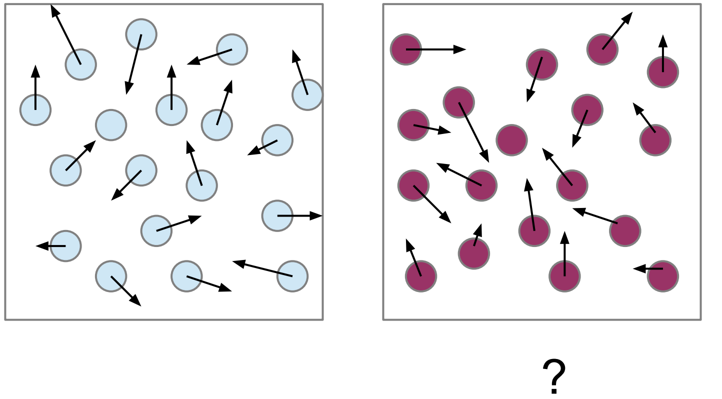
✔ N=3 partículas



– GL = 2dN = 2 x 3 x 3 = 18

– não há solução

✔ Gás: tipicamente N~10^{23} moléculas



– # variáveis ~ 6 x 10^{23}

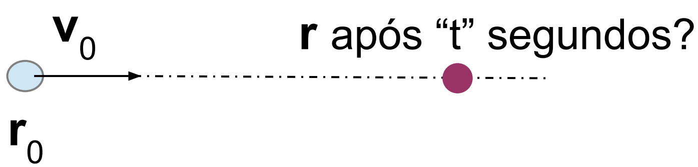
– Mesmo se fosse possível calcular a posição e velocidade das N partículas, seria inútil

Como descrever um tal sistema ?

Mecânica *vs* Termodinâmica

- Descrição *microscópica* do sistema
- Ex: posição de partículas num dado instante “t”

✔ N=1 partícula



– $\mathbf{f}_i = m\,\ddot{\mathbf{x}}_i$

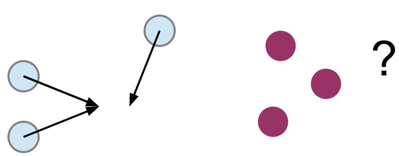
– # variáveis: é preciso descrever posição e velocidades: 2 x d x N = 6 variáveis

✔ N=2 partículas

– # variáveis: 2dN = 12

– solução em alguns casos particulares

✔ N=3 partículas



– GL = 2dN = 2 x 3 x 3 = 18

– não há solução

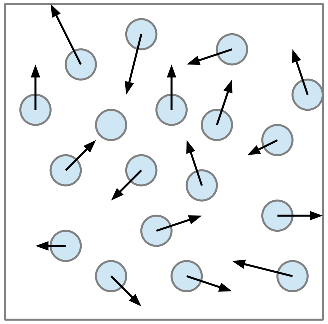
- Descrição *macroscópica* do sistema
- No *equilíbrio* é possível descrever o sistema com 3 variáveis:
  Pressão, **V**olume, **T**emperatura
  (a redução de 6x10^{23} a apenas 3!)
- Historicamente, a termodinâmica se desenvolveu experimentalmente → empírica
- Mais tarde, a *Teoria Cinética dos Gases* e depois a *Mecânica Estatística* foram desenvolvidas baseadas nas propriedades microscópicas do sistema e justificam porque a termodinâmica funciona

Descrição macroscópica: 6x10^{23} redução para 3 variáveis

- O objeto de estudo da termodinâmica são propriedades macroscópicas que emergem de sistemas formados por *muitas* moléculas ou átomos
  – Exemplos: um balão com gás, um copo de água, um pedaço de madeira

- Tipicamente, $N \sim 10^{23}$ moléculas (número de Avogadro)

- Exemplo típico um recipiente com um dado volume V contendo um certo gás



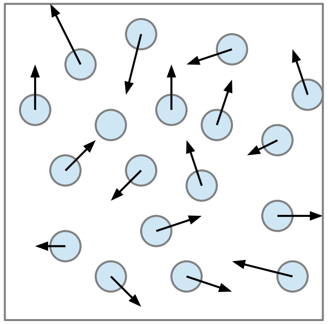
- Para medir grandezas macroscópicas como **P**ressão, **V**olume, **T**emperatura, as *escalas de tempo* são da ordem de segundos(s) e *de distância* de metros (m)

- Microscopicamente (previsões da Teoria Cinética dos Gases):
  – a distância entre duas moléculas: ~ 10^{-6} m
  – a velocidade típica (à T ambiente): ~ 500m/s
  → tempo entre 2 colisões: t = dist/velocidade ~ 10^{-9}s

- Ou seja, em escalas de tamanho e tempo macroscópicas (segundos e metros), ocorrem **muitas** colisões entre **N** partículas →
  medimos comportamentos médios (média temporal e média espacial) !

Descrição macroscópica: 6×10^{23} redução para 3 variáveis

- Os detalhes microscópicos não são relevantes para definir as variáveis macroscópicas

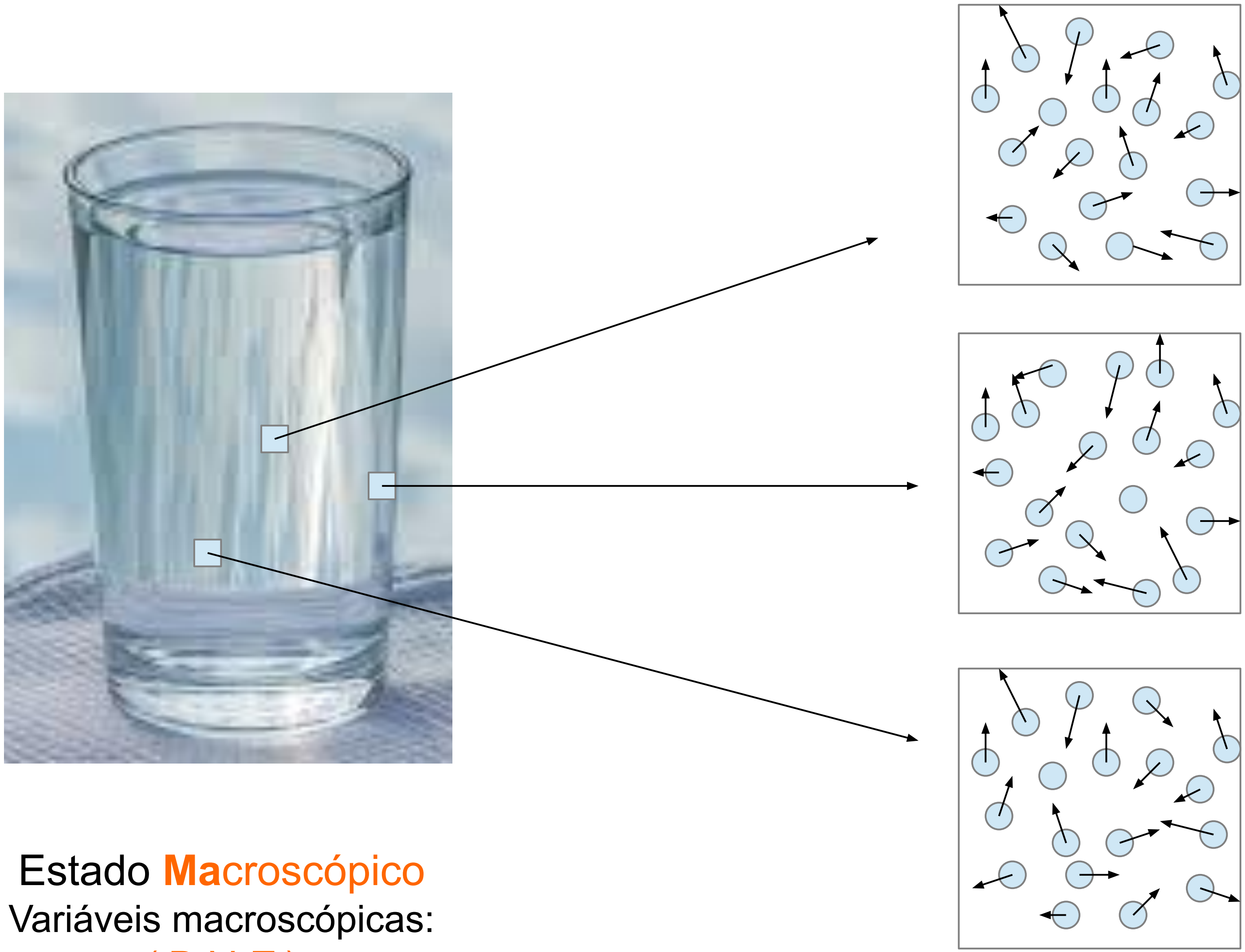


Ex de estado **Mi**croscópico
Variáveis Microscópicas:
3N posições + 3N velocidades

Estado **Ma**croscópico
Variáveis macroscópicas:
(P, V, T)

Descrição macroscópica: 6x10^{23} redução para 3 variáveis

- Os detalhes microscópicos não são relevantes para definir as variáveis macroscópicas

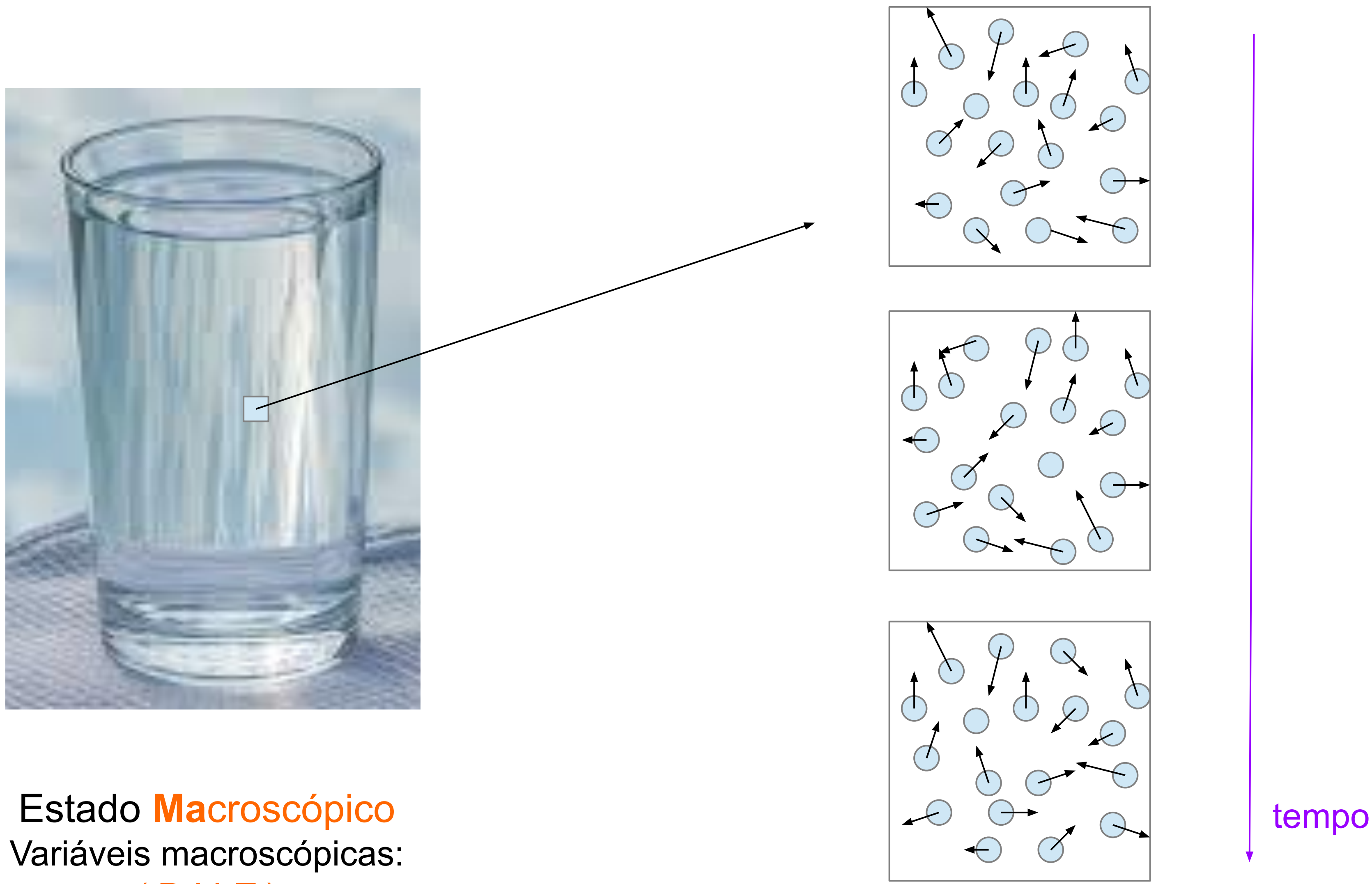


Estado **Ma**croscópico
Variáveis macroscópicas:
(P, V, T)

Todos estes estados Microscópicos correspondem ao *mesmo* estado macroscópico

Descrição macroscópica: 6x10^{23} redução para 3 variáveis

- Os detalhes microscópicos não são relevantes para definir as variáveis macroscópicas



Estado **Ma**croscópico
Variáveis macroscópicas:
(P, V, T)

Todos estes estados Microscópicos correspondem ao mesmo estado macroscópico

Sistemas em Equilíbrio

- Variáveis macroscópicas (P, V, T) *independem* do tempo
  Variáveis microscópicas (posição e velocidade) *variam* com o tempo !

- Estados independentes da história / não têm memória de como chegaram ali

- Dentro de um sistema em equilíbrio termodinâmico as variáveis termodinâmicas são *homogêneas* em todo o sistema → não há fluxo de calor (temperatura é homogênea), não há corrente de partículas (potencial químico homogêneo),etc

- É preciso definir as escalas de tempo:

  – alguns sistemas atingem o equilíbrio rapidamente (gases);
  outros têm dinâmica lenta (ex: materiais vitrosos)

  – um sistema pode ser definido em equilíbrio em uma escala de tempo e não em outra
  Ex: experimento do Piche

O experimento da gota de Piche

- A versão mais conhecida do experimento iniciou em 1927 pelo Professor Thomas Parnell da Universidade de Queensland em Brisbane, na Austrália

- Objetivo: demonstrar que algumas substâncias que parecem sólidas são de fato fluidos de altíssima viscosidade

- Parnell despejou uma amostra de piche aquecido em um funil lacrado e deixou-o repousar por *três anos*. Em 1930, o lacre no pescoço do funil foi cortado, permitindo que o piche começasse a fluir.

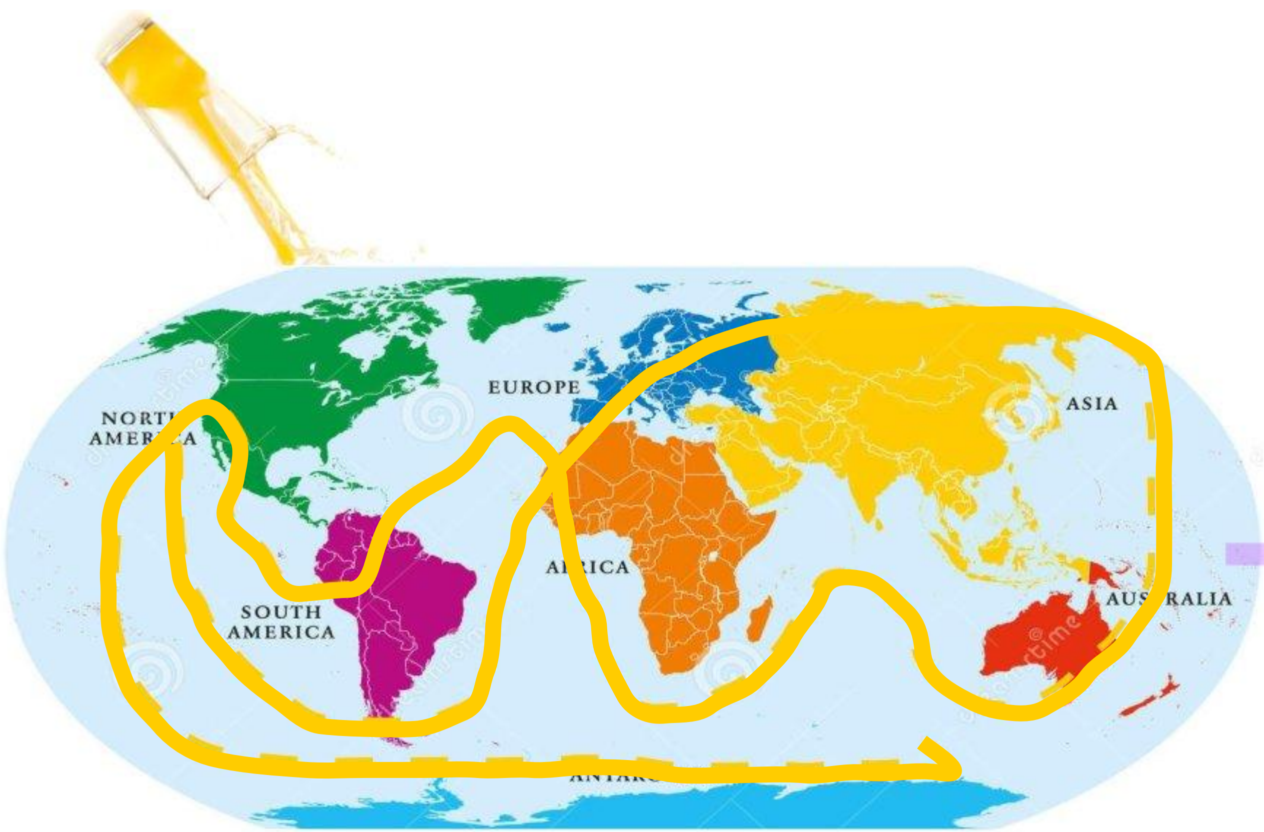
- Estima-se que o piche tenha a viscosidade 230 bilhões de vezes a da água

- *Guinness Records* (experimento de laboratório mais longo) e *Ig Nobel prize* em 2005

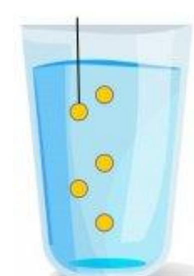
Data	Evento	Duração	
		Anos	Meses
1927	Piche quente derramado		
Outubro de 1930	Corte do lacre		
Dezembro de 1938	Queda da 1ª gota	8	1
Fevereiro de 1947	Queda da 2ª gota	8	2
Abril de 1954	Queda da 3ª gota	7	2
Maio de 1962	Queda da 4ª gota	8	1
Agosto de 1970	Queda da 5ª gota	8	3
Abril de1979	Queda da 6ª gota	8	7
Julho de 1988	Queda da 7ª gota	9	2
Novembro de 2000	Queda da 8ª gota [A]	12	3
Abril de 2014	9ª gota[B]	13	4

Noções sobre grandes números (N~10^{23})

Exemplo 1: Imagine o seguinte experimento. Um copo com volume V_c=1l está cheio de um certo soluto amarelo. Jogamos todo o soluto no oceano, cujo volume é V_{oceano}=1,4x10^{24} cm^3. Esperamos um tempo suficiente para que todas as moléculas do soluto se diluam *homogeneamente* em todo o oceano. Depois usamos o mesmo copo com volume V_c para encher de água novamente. Quantas moléculas de soluto (n_{MS}) existiriam no copo?



$$n_{MS} = ?$$



Noções sobre grandes números ($N \sim 10^{23}$)

Exemplo 1: Imagine o seguinte experimento. Um copo com volume V_c=1l está cheio de um certo soluto amarelo. Jogamos todo o soluto no oceano, cujo volume é $V_{oceano}=1{,}4 \times 10^{24}$ cm^3. Esperamos um tempo suficiente para que todas as moléculas do soluto se diluam *homogeneamente* em todo o oceano. Depois usamos o mesmo copo com volume V_c para encher de água novamente. Quantas moléculas de soluto (n_{MS}) existiriam no copo?

Opções de resposta.

A) haveria 10 moléculas

B) haveria mais de 10 mil moléculas

C) não haveria molécula alguma no copo

D) haveria menos de 1 molécula (estatisticamente)

Noções sobre grandes números (N~10^{23})

Exemplo 1:

$n_{MS} = ?$

1°) Número de moléculas de soluto inicialmente no copo, n^0_{MS}

- Volume do copo: $V_c = 1l = 10^3 cm^3$
- Densidade da água: $\rho_{sol} = \rho_{ág} = 1g/cm^3$
- Massa molar do H_2O: $M_{sol} = M_{ág} = 18g/mol$
- 1 mol contém $N_A = 6,02 \times 10^{23}$

$$n^0_{MS} = \frac{m_{sol}}{M_{sol}} N_A = \frac{\rho_{sol} V_c}{M_{sol}} N_A = 335 \times 10^{23} moleculas$$

2°) Densidade de moléculas de soluto no oceano, ρ_{MS}

$$\rho_{MS} = \frac{n^0_{MS}}{V_{oceano}} = \frac{n^0_{MS}}{V_{oceano}} = \frac{335 \times 10^{23}}{1{,}4 \times 10^{24}} = 23,9 \ moleculas/cm^3$$

3°) Número de moléculas de soluto no copo após misturar no oceano, n_{MS}

$$n_{MS} = \rho_{MS} V_c = 23,9 \ moleculas/cm^3 \times 10^3 cm^3 = 23.900 \ moleculas$$

Noções sobre grandes números ($N \sim 10^{23}$)

Exemplo 1: Imagine o seguinte experimento. Um copo com volume V_c=1l está cheio de um certo soluto amarelo. Jogamos todo o soluto no oceano, cujo volume é $V_{oceano}=1,4 \times 10^{24}$ cm^3. Esperamos um tempo suficiente para que todas as moléculas do soluto se diluam *homogeneamente* em todo o oceano. Depois usamos o mesmo copo com volume V_c para encher de água novamente. Quantas moléculas de soluto (n_{MS}) existiriam no copo?

Opções de resposta.

A) haveria 10 moléculas

B) haveria mais de 10 mil moléculas

C) não haveria molécula alguma no copo

D) haveria menos de 1 molécula (estatisticamente)

Noções sobre grandes números ($N \sim 10^{23}$)

Exemplo 2: Homeopatia

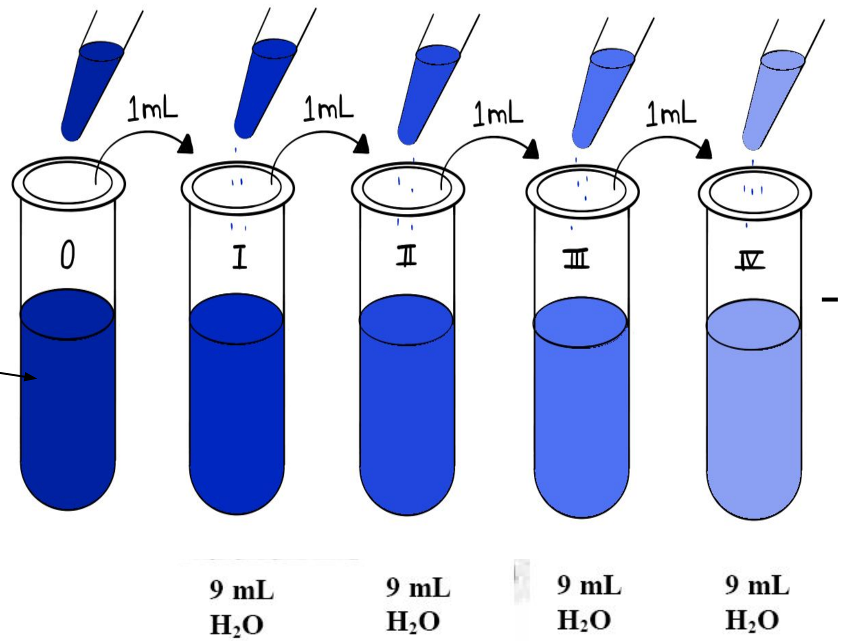
Na homeopatia, uma diluição de 1X significa 1/10 da concentração inicial do soluto. Uma poção típica é de 30X, como no exemplo abaixo. a) Quantas moléculas de soluto esperaríamos encontrar na poção abaixo (note que está indicado que ela tem diluição de 30X) ?

Noções sobre grandes números (N~10^{23})

Exemplo 2: Homeopatia

Na homeopatia, uma diluição de 1X significa 1/10 da concentração inicial do soluto. Uma poção típica é de 30X, como no exemplo abaixo. a) Quantas moléculas de soluto esperaríamos encontrar na poção abaixo (note que está indicado que ela tem diluição de 30X) ?

Amostra original com *1mol (~6x10^{23} moléculas)* de soluto num recipiente (V=10mL)



Densidade=
Moléculas por recipiente ?

Diluição: 10^0 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} . . . após 30X . . . .

1X 2X 3X 4X

Noções sobre grandes números ($N \sim 10^{23}$)

Exemplo 2: Homeopatia

Na homeopatia, uma diluição de 1X significa 1/10 da concentração inicial do soluto. Uma poção típica é de 30X, como no exemplo abaixo. **a) Quantas moléculas de soluto esperaríamos encontrar na poção abaixo (note que está indicado que ela tem diluição de 30X) ?**

Opções de resposta:

A) mais de 10^{14} moléculas de soluto no recipiente

B) aproximadamente 100 moléculas de soluto no recipiente

C) aproximadamente 10^{-7} moléculas de soluto no recipiente

D) menos de 10^{-14} moléculas de soluto no recipiente

Noções sobre grandes números ($N \sim 10^{23}$)

Exemplo 2: Homeopatia

Na homeopatia, uma diluição de 1X significa 1/10 da concentração inicial do soluto. Uma poção típica é de 30X, como no exemplo abaixo. **a) Quantas moléculas de soluto esperaríamos encontrar na poção abaixo (note que está indicado que ela tem diluição de 30X) ?**

a) após diluir 30X, a diluição é de 10^{-30}

b) o número de moléculas após 30 é

$$n_{30X} = (\text{ número de moléculas inicial }) \times (\text{ diluição })$$

$n_{30X} = (6{,}02 \times 10^{23}) \times (10^{-30}) \sim 10^{-7}$ moléculas de soluto por recipiente

Noções sobre grandes números ($N \sim 10^{23}$)

Exemplo 2: Homeopatia

Na homeopatia, uma diluição de 1X significa 1/10 da concentração inicial do soluto. Uma poção típica é de 30X, como no exemplo abaixo. **a) Quantas moléculas de soluto esperaríamos encontrar na poção abaixo (note que está indicado que ela tem diluição de 30X) ?**

Opções de resposta:

A) mais de 10^{14} moléculas de soluto no recipiente

B) aproximadamente 100 moléculas de soluto no recipiente

C) aproximadamente 10^{-7} moléculas de soluto no recipiente

D) menos de 10^{-14} moléculas de soluto no recipiente

Noções sobre grandes números ($N \sim 10^{23}$)

Exemplo 2: Homeopatia

Na homeopatia, uma diluição de 1X significa 1/10 da concentração inicial do soluto. Uma poção típica é de 30X, como no exemplo abaixo. a) Quantas moléculas de soluto esperaríamos encontrar na poção abaixo (note que está indicado que ela tem diluição de 30X) ? **b) Quantos recipientes precisamos tomar para ter a chance de ingerir *uma* molécula do soluto ?**

Opções de resposta:

A) somente algumas gotas são suficientes

B) é preciso ingerir 1 recipiente inteiro

C) é preciso ingerir 100 recipientes

D) é preciso ingerir 10^7 recipientes (DEZ MILHÕES!!!)

Compare !

$n_{MC} \approx 20000$

moléculas “amarelas”

$>>$

$n_{30X} \approx 0{,}0000001$

moléculas do soluto