

Capítulo 6

Termodinâmica

6.1 Introdução

Termodinâmica é a ciência do calor e da temperatura, que trata das leis que regem a transformação de calor noutras formas de energia macroscópica.

6.2 O Sistema termodinâmico

Um sistema termodinâmico (\mathcal{S}) é uma entidade macroscópica que ocupa uma dada extensão e evolui no tempo. Em geral contém massa e energia e é acessível aos processos normais de medição. O seu universo complementar ($\bar{\mathcal{S}}$) é toda a extensão do universo (\mathcal{U}) que não faz parte de \mathcal{S} :

$$\mathcal{U} = \mathcal{S} \cup \bar{\mathcal{S}}$$

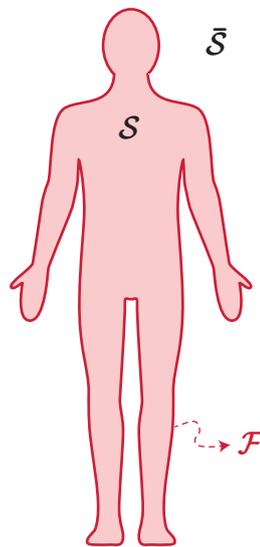


Figura 6.1: Sistema termodinâmico

6.2.1 Condições fronteira

A fronteira (\mathcal{F}) do sistema é toda a região do espaço que separa \mathcal{S} de $\bar{\mathcal{S}}$. Se a fronteira é restritiva a toda a forma de energia, diz-se que o sistema é isolado.

Quando a fronteira é restritiva só para calor, ela é *adiabática* (ex.: parede de garrafa de calor). Caso contrário, a fronteira diz-se *diatérmica* (ex.: pele no corpo humano).

Se no sistema pode haver perda ou ganho de matéria, o sistema é *aberto* (ex.: corpo humano). Quando não há trocas de matéria, o sistema é *fechado* (ex.: lâmpada). Outras características das fronteiras podem ter repercussão sobre grandezas termodinâmicas. Por exemplo, uma parede de um sistema ser rígida ou deformável tem influência sobre o volume do mesmo.

6.2.2 Convenções

Antes de quantificarmos os processos termodinâmicos que ocorrem num sistema, temos que definir quais as regras a adoptar. Vamos por isso convencionar que o sistema é egoísta: toda a energia (sob a forma de calor – Q , ou trabalho – W) fornecida ao sistema é contabilizada positivamente e toda a retirada do sistema é contabilizada negativamente. Esta convenção está representada na figura 6.2.

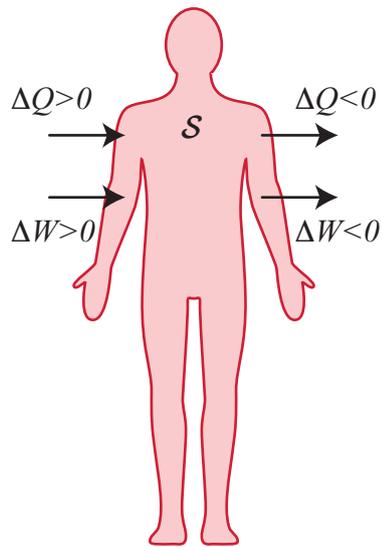


Figura 6.2: Convenção do sistema *egoísta*

Um estado de um sistema é definido por grandezas termodinâmicas, que são por isso designadas *grandezas de estado*: Elas são: a pressão, a temperatura, a massa, a entropia, a energia interna, etc...

Podemos subdividir as grandezas de estado em dois grupos:

- Extensivas – são grandezas aditivas. É o caso do volume: se juntarmos dois sistemas com volumes iguais V o resultado final é que temos um sistema com um volume $V + V$.

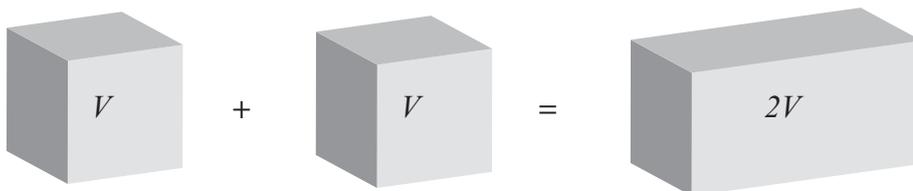


Figura 6.3: Grandezas de estado extensivas

- Intensivas – são grandezas não aditivas. A temperatura é um exemplo de uma variável de estado não aditiva. Se juntamos dois sistemas a igual temperatura T a temperatura final é a mesma.

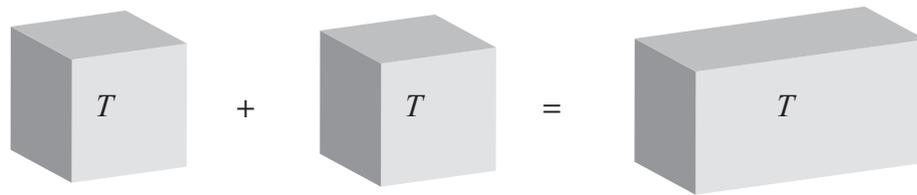


Figura 6.4: Grandezas de estado intensivas

6.2.3 Equação de estado

Para conhecermos o estado termodinâmico de um sistema de forma completa há um número mínimo de variáveis de estado cujo valor deve ser conhecido. No entanto, por vezes é possível estabelecer relações entre as variáveis de estado e por isso reduzir esse número mínimo. Estas relações chamam-se *equações de estado*.

Vejamus um exemplo:

O estado de um sistema S constituído por um gás ideal está definido se conhecemos as variáveis: volume (V), pressão (P), temperatura (T) e número de moles (n). É portanto necessário conhecer um número mínimo de 4 variáveis de estado. No entanto, é possível relacionar estas quatro variáveis pela equação de estado dos gases perfeitos:

$$PV = nRT \quad (6.1)$$

em que R é uma constante.

Agora conhecendo apenas 3 variáveis conhecemos o estado do sistema porque a quarta variável pode ser derivada a partir das outras.

6.2.4 Estado de equilíbrio

Diz-se que um sistema está em equilíbrio quando todas as suas variáveis de estado estão constantes.

O equilíbrio é instável se ao perturbar uma das variáveis o sistema sai do estado de equilíbrio. Se a evolução é no sentido de voltar ao estado inicial o equilíbrio é estável.

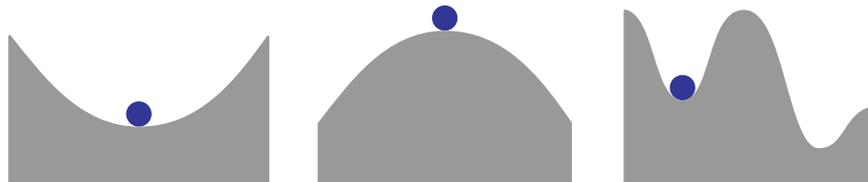


Figura 6.5: Analogia mecânica de equilíbrio instável, estável e metastável

Um equilíbrio aparentemente estável pode na realidade ser metastável se houver a possibilidade de transitar para outro equilíbrio estável de menor energia. Tudo depende da intensidade da perturbação superar um certo limiar.

6.3 Processo termodinâmico

Um processo termodinâmico acontece quando há transição entre dois estados termodinâmicos. Quando a transição se faz com uma variável de estado constante, ao termo transição é acrescentado um termo descritivo desse facto:

- Isotérmico – se é a temperatura constante
- Isobárico – se é a pressão constante

- Isocórico – se é a volume constante
- Isentrópico – se é a entropia constante

6.3.1 Reversibilidade e irreversibilidade

Consideremos a seguinte situação: temos um copo no qual metade do seu conteúdo é pimenta e metade é sal, de acordo com a figura 6.6.

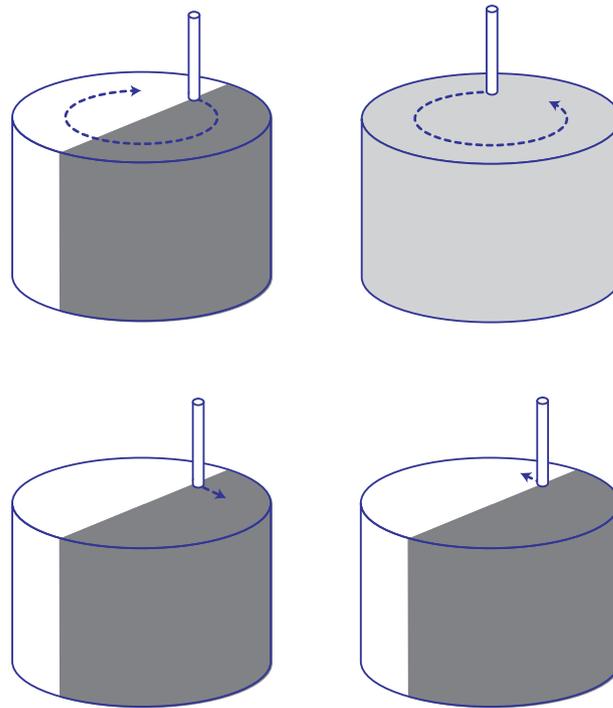


Figura 6.6: Analogia mecânica da reversibilidade de um processo

Se colocamos uma vareta dentro do copo e mexemos o conteúdo haverá uma mistura das duas substâncias. Podemos, no entanto, distinguir duas situações diferentes:

1. O deslocamento da vareta é mínimo. Se invertermos o movimento o resultado é quase idêntico à situação de partida. Diz-se que o processo é *quási-reversível*.
2. O deslocamento da vareta é de uma extensão tal que o sal fica misturado de forma homogênea com a pimenta. Se reproduzirmos o movimento contrário com exatidão perfeita de maneira nenhuma esperamos chegar à situação inicial. O processo foi *irreversível*.

6.3.2 Entropia

A entropia é uma medida do estado de desorganização de um sistema. Se o seu valor é alto então sabemos que a desorganização é elevada. No exemplo anterior vimos um processo no qual a entropia aumentou – havia uma grande organização dos grãos de sal relativamente aos de pimenta.

Num sólido, pelo facto dos átomos estarem distribuídos de forma regular, a entropia é menor do que num gás (os átomos movimentam-se quase livremente).

6.4 Princípios da Termodinâmica

1º Princípio Fundamental da Termodinâmica: A variação da energia interna de um sistema (ΔU) deve-se unicamente a trocas de calor (ΔQ) e de trabalho (ΔW) com o seu universo complementar:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (6.2)$$

em particular se o sistema é isolado ($\Delta U = 0$):

$$\Delta Q = -\Delta W \quad (6.3)$$

ou seja, qualquer ganho de calor será feito à custa da realização de trabalho e qualquer perda de calor deverá acontecer à custa de trabalho realizado sobre o sistema.

2º Princípio Fundamental da Termodinâmica: Espontaneamente a transferência de calor entre dois corpos faz-se do corpo a maior temperatura para o corpo a menor temperatura. Dito por outras palavras: num sistema isolado a variação de entropia é sempre maior ou igual a zero:

$$\Delta S \geq 0 \quad (6.4)$$

3ª Princípio Fundamental da Termodinâmica: à temperatura de zero absoluto a entropia é nula:

$$T = 0 \text{ K} \Rightarrow S = 0 \text{ JK}^{-1} \quad (6.5)$$

6.4.1 A vida e o segundo princípio fundamental da Termodinâmica

Aparentemente a existência de vida parece estar em contradição com o Segundo Princípio Fundamental da Termodinâmica. Basta vermos o que acontece com um bebé. Cada dia que passa a sua estrutura molecular cresce em tamanho e em complexidade – a sua entropia diminui. Este desenvolvimento é muito rápido e só estabiliza quando atingimos cerca de 20 anos.

Figura 6.7: Variação da entropia ao longo da vida de um ser humano

Há no entanto um pormenor que resolve esta falsa questão. No enunciado do Segundo Princípio diz-se que a entropia mantém-se ou diminui *num sistema isolado*. O nosso corpo não é isolado.

Nós ingerimos nutrientes. Uma vez ingeridos, os nutrientes são processados com libertação da energia das suas ligações químicas. Esta energia química é, como sabemos armazenada sobre a forma de ATP. Constituímos por isso um sistema não isolado. A energia que retiramos do nosso universo complementar é utilizada diariamente para manter a nossa entropia em diminuição (até perto dos 20 anos de idade) ou aproximadamente constante (30 a 40 anos). Para além de retiramos energia dos nutrientes, retiramos também parte da sua estrutura. Por exemplo, uma fracção significativa dos aminoácidos que ingerimos é reutilizada para manter a funcionalidade do nosso organismo.

Em suma, diminuímos a nossa entropia à custa do aumento da entropia da vizinhança do nosso sistema (natureza).

Mesmo assim, ao fim de muitos anos e de muitos “erros de construção” acumulados, o nosso organismo começa a sucumbir à natureza, já não é capaz de pelo menos manter a sua estrutura – a sua entropia começa a aumentar. É o que se passa por exemplo com o cancro. Os erros de reparação ou até mesmo de construção do ADN acumulados ao longo dos anos podem ser tais que comprometam toda a funcionalidade de um organismo (ver modelo de Vogelstein). Por fim vem a morte.

As leis da termodinâmica não colocam restrições sobre o tempo de vida de um organismo. Na verdade, desde que seja possível retirar energia ou organização do universo complementar a entropia pode em teoria manter-se constante indefinidamente.

6.4.2 O terceiro princípio fundamental da Termodinâmica na área da Saúde

6.4.2.1 Hipotermia

6.4.2.2 Criopreservação

6.5 Transferência de calor

6.5.1 Irradiação

Qualquer corpo que exista no universo com uma temperatura diferente de zero, emite energia sob a forma de radiação electromagnética.

A Potência radiativa P (energia emitida por unidade de tempo e de área) de um corpo é directamente proporcional à quarta potência da sua temperatura absoluta (T):

$$P = \sigma T^4 \quad (6.6)$$

Esta é a Lei de Stefan. Vejamos por exemplo o que acontece no Sol. A sua temperatura à superfície é de cerca de 7000 K e por isso emite radiação electromagnética. Uma parte dessa radiação é visível mas a maior parte é invisível (ver espectro na figura 6.8)

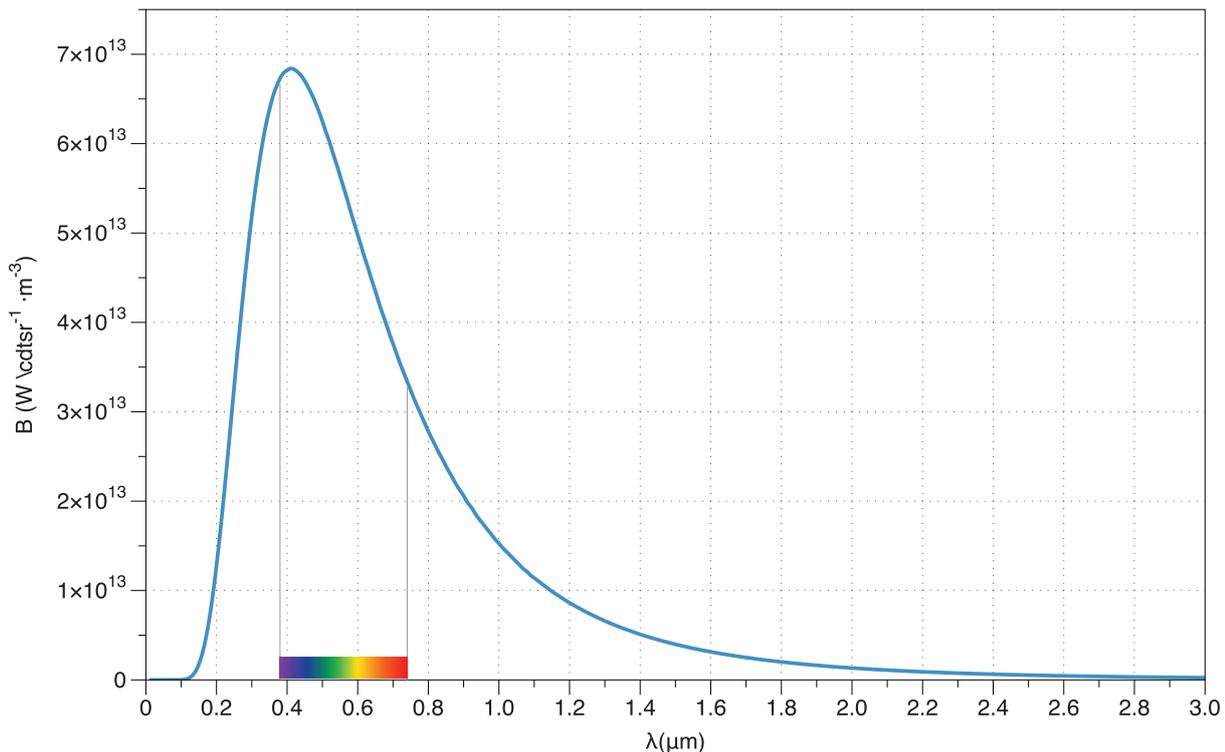


Figura 6.8: Espectro de radiação solar

Os nossos olhos são sensíveis a radiação electromagnética com comprimento de onda entre os $0.380 \mu\text{m}$ e os $0.740 \mu\text{m}$.

Considerando que o corpo humano está a uma temperatura à superfície cerca de 300 K, a potencia radiativa é menor que a do Sol por um factor de $\left(\frac{300}{7000}\right)^4$, ou seja é cerca de 5 ordens de grandeza menor. O espectro de radiação emitido pelo corpo humano é mais intenso na gama dos infravermelhos e atinge o máximo para comprimentos de onda cerca de $10 \mu\text{m}$.

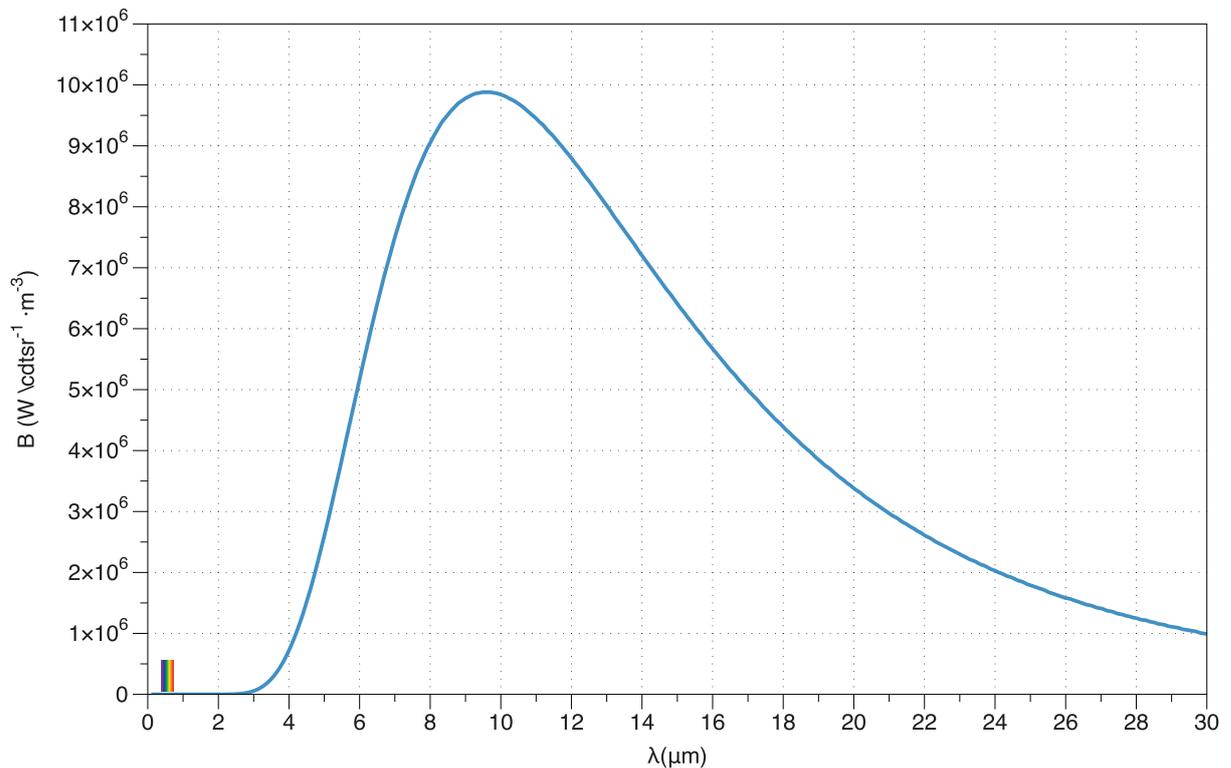


Figura 6.9: Espectro de radiação emitido pelo corpo humano

6.5.2 Convecção

Consideremos um sistema termodinâmico (\mathcal{S}) formado por dois corpos. Um dos corpos (\mathcal{S}_1), está no estado sólido e o segundo (\mathcal{S}_2) é um fluido (por exemplo ar) que envolve completamente \mathcal{S}_1 .

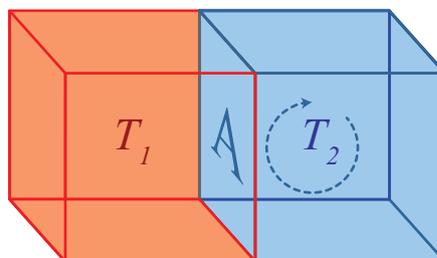


Figura 6.10: Exemplo de sistema com convecção

Suponhamos que \mathcal{S}_1 está a uma temperatura superior a \mathcal{S}_2 . De acordo com o segundo princípio da Termodinâmica sabemos que ocorrerá uma transferência de calor de \mathcal{S}_1 para \mathcal{S}_2 . As moléculas de \mathcal{S}_2 mais próximas de \mathcal{S}_1 recebem este calor manifestando-o com um aumento de energia cinética. Dada a sua grande liberdade de movimento e o facto de existir um diferencial de energia cinética entre as moléculas mais próximas e as mais distantes acontece o fenómeno da convecção: dá-se uma circulação de ar em \mathcal{S}_2 que facilita a transferência de calor entre \mathcal{S}_1 e \mathcal{S}_2 .

Esta circulação do fluido acontece espontaneamente. Não tem efeito sobre a quantidade de calor (Q) transferida entre \mathcal{S}_1 e \mathcal{S}_2 mas sobre a velocidade a que é feita essa transferência.

A taxa de transferência de calor entre os dois corpos será tanto maior quanto maior for a área de contacto A entre \mathcal{S}_1 e \mathcal{S}_2 :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \propto A$$

Exemplos:

- se passamos uma sopa quente de um prato fundo para um prato raso ela arrefece mais rapidamente.
- a grelha na parte de tras de um frigorífico tem muitas dobras para incrementar a área de contacto com o ar e facilitar a retirada de calor do conteúdo do frigorífico.

A taxa de transferência de calor entre os dois corpos será tanto maior quanto maior for a diferença de temperatura $\Delta T = T_{S_1} - T_{S_2}$ entre S_1 e S_2 :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \propto \Delta T$$

A taxa de transferência de calor entre os dois corpos será também dependente de uma característica física do fluido de S_2 chamada *constante de convecção* h . Este parâmetro representa a capacidade que o fluido tem de facilitar a transferência de calor:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \propto h$$

Se conjugamos estas três dependências numa só equação obtemos:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = hA\Delta T$$

Dado um certo fluido de S_2 , a constante de convecção h pode ser alterada. Por exemplo, se forçarmos o fluido a movimentar-se aumentamos h . É o que acontece quando recorremos a uma ventoinha para facilitar o nosso arrefecimento num dia de calor.

De igual modo se dificultamos a circulação do fluido diminuímos h .

Este facto é importante por exemplo ao projetar uma unidade de queimados. A dor sofrida por um queimado é proporcional à taxa de transferência de calor com o ar circundante. Esta taxa pode ser limitada estabelecendo uma diferença de temperatura o mais baixa possível e limitando o fluxo de ar.

No entanto na prática há outras variáveis que podem influenciar a escolha de uma temperatura do ar e um fluxo de ar apropriados: estado febril do paciente, a humidade da pele queimada, infecção bacteriana, etc. A temperatura do ar pode variar tipicamente entre 26 °C e 36 °C. A circulação de ar torna-se mais importante nas temperaturas altas para evitar o favorecimento de infecções bacterianas.

6.5.3 Condução

Consideremos o esquema da figura 6.11:

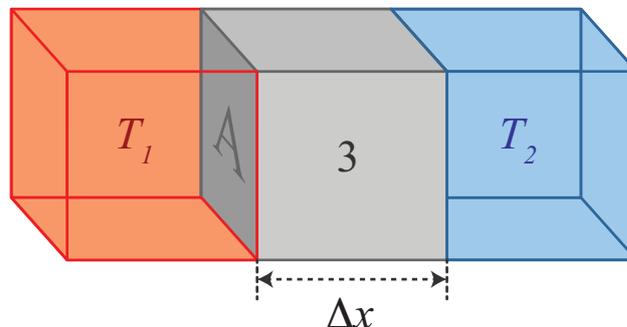


Figura 6.11: Exemplo de sistema com condução térmica

Temos dois corpos 1 e 2 a temperaturas diferentes T_1 e T_2 , respectivamente. A temperatura do primeiro é superior à do segundo ($T_1 > T_2$), logo há transferência de calor do corpo 1 para o corpo 2. É intercalado um terceiro corpo 3 entre os dois que irá por isso dificultar a troca de calor. Verifica-se na prática que:

- quanto maior é a espessura Δx do material interposto, menor é a taxa de calor transferido por unidade de tempo $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12}$ entre os corpos 1 e 2. Estas grandezas são inversamente proporcionais:

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12} \propto \frac{1}{\Delta x}$$

- quanto maior é a área da superfície de contacto A com o material interposto, maior é a taxa de calor transferido por unidade de tempo $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12}$ entre os corpos 1 e 2. Estas grandezas são directamente proporcionais:

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12} \propto A$$

- quanto maior é a diferença de temperatura ΔT entre os corpos 1 e 2, maior é a taxa de calor transferido por unidade de tempo $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12}$. Estas grandezas são directamente proporcionais:

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12} \propto \Delta T$$

Se conjugarmos estas três relações numa só obtemos:

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12} = kA \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Esta é uma forma simplificada da equação de Fourier.

A constante de proporcionalidade k é designada de *condutividade térmica* do material e é a quantidade de calor transferida durante um período unitário de tempo (1 s), através desse material quando a área de contacto é unitária (1 m²), a sua espessura é unitária (1 m) e a diferença de temperatura entre os corpos 1 e 2 é de 1 K. Esta grandeza é característica do material utilizado como condutor térmico.

Por exemplo, a condutividade térmica da pedra é maior que a condutividade térmica da madeira. Quando caminhamos descalços sentimos o chão de madeira mais quente que o chão de pedra, apesar de estarem ambos à mesma temperatura.

A nossa pele não é particularmente sensível à temperatura do chão mas sim à taxa de transferência de calor por unidade de tempo entre o nosso corpo e o chão.

O nosso corpo protege-se daquilo que é importante para ele: a troca de energia com o meio ambiente.

Quantas vezes somos advertidos para não nos sentarmos no chão frio? A temperatura do chão é inferior à do nosso corpo e por isso de acordo com o segundo princípio da Termodinâmica, há transferência de calor do nosso corpo para o chão. Se o chão tem uma condutividade térmica elevada, essa transferência faz-se com grande rapidez. Mais, a massa do chão é tão elevada que a sua capacidade calorífica (ver 6.6) é enorme, ou seja, por maior que seja o calor fornecido ao chão a sua temperatura mantém-se quase inalterada (o chão é um reservatório de temperatura). Isto faz com que a nossa perda de calor seja rápida, contínua e quase ilimitada.

6.6 Capacidade calorífica e calor específico

Quando um corpo recebe energia calorífica a sua temperatura aumenta (e de forma linear): A energia calorífica (ΔQ) que é necessário fornecer a um corpo para elevar a sua temperatura (ΔT) de um grau Kelvin é designada de capacidade calorífica (C) do corpo:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

A capacidade calorífica é uma medida da *dificuldade* que um corpo oferece a uma mudança da sua temperatura e é dada pelo declive da recta do gráfico. Quanto maior for a quantidade de calor que é preciso fornecer a um corpo para elevar a sua temperatura, maior é a sua capacidade calorífica.