

SISTEMA TERMODINÂMICO

Porção do universo que se pretende estudar e de tamanho suficiente para ser descrito por variáveis macroscópicas. Pode ser tão simples como uma quantidade de substância pura ou tão complexo como uma central nuclear. O sistema pode ser classificado como:

ISOLADO	Não ocorrem trocas de matéria nem energia.
FECHADO (MASSA DE CONTROLO)	Podem ocorrer trocas de energia mas não de matéria.
ABERTO (VOLUME DE CONTROLO)	Podem ocorrer trocas de matéria e energia.

NOTA: Em engenharia usa-se amiúde e incorretamente o termo "sistema isolado" para significar a ausência de trocas de energia na forma de calor, não proibindo trocas de energia de outras formas.

FRONTEIRA

Superfície fechada que limita e separa o sistema do resto do universo.

A fronteira pode ser classificada como:

REAL	Nesse caso também se designa por parede.
IMAGINÁRIA	Uma superfície matemática virtual.
MÓVEL	Ou deformável. Implica numa variação do volume. ($\Delta V \neq 0$)
RÍGIDA	Ou indeformável. O volume não varia. ($\Delta V = 0$)
PERMEÁVEL	Permite a troca de matéria, de forma seletiva ou não.
IMPERMEÁVEL	Impede a troca de matéria, de forma seletiva ou não.
ADIABÁTICA	Impede a transferência de calor. ($Q = 0$).
DIATÉRMICA	Permite a transferência de calor. ($Q \neq 0$).

VIZINHANÇA

O resto do universo que, de alguma forma, pode comunicar com o sistema trocando com este matéria e energia.

VARIÁVEIS TERMODINÂMICAS

Também conhecidas como **variáveis de estado**, **funções de estado**, **propriedades termodinâmicas** ou, ainda, **coordenadas termodinâmicas**, são grandezas físicas macroscópicas que caracterizam qualitativa e quantitativamente o sistema. Dividem-se em dois grandes grupos:

EXTENSIVAS	INTENSIVAS
Dependem da extensão ou tamanho do sistema. São proporcionais à massa do sistema.	Independem do tamanho do sistema. Não dependem da massa do sistema.
São aditivas e divisíveis.	Não são aditivas nem divisíveis.
$m, V, E, U \dots$	$\rho, v, T, P \dots$

Para se distinguir se uma variável é intensiva ou extensiva considera-se o que acontece ao seu valor imaginando o sistema dividido em duas ou mais partes. Se o valor não se altera em cada uma das partes então a variável é intensiva, caso contrário, se o valor se divide proporcionalmente às partes, sendo a sua soma o resultado original, então a variável é extensiva.

REGRA PRÁTICA USADA EM ENGENHARIA

$$\text{PROPRIEDADE INTENSIVA (OU ESPECÍFICA)} = \frac{\text{PROPRIEDADE EXTENSIVA}}{\text{MASSA}}$$

Nota-se em maiúsculas

Nota-se em minúsculas

EXEMPLOS

Volume específico	Energia interna específica	Entalpia específica	Entropia específica
$v = \frac{V}{m} \text{ (m}^3/\text{kg)}$	$u = \frac{U}{m} \text{ (kJ/kg)}$	$h = \frac{H}{m} \text{ (kJ/kg)}$	$s = \frac{S}{m} \text{ (kJ/kg} \cdot \text{K)}$

FASE

Qualquer parte homogênea de um sistema que possui as mesmas propriedades físico-químicas. Por exemplo, as fases **sólida**, **líquida** e **gasosa** de qualquer substância pura.

SUBSTÂNCIA PURA, SIMPLES E COMPRESSÍVEL

- Uma única espécie química em uma ou várias fases em equilíbrio. Isto é, qualquer substância quimicamente elementar (O_2 , O_3 , N_2 , S_8) ou composta, (H_2O , CO_2 , CO , CCl_2F_2 ou R12, CF_3CH_2F ou R134a).
- Várias espécies químicas em uma única fase e de composição homogênea (por exemplo o ar, que é uma mistura de vários gases de composição relativa constante)
- Substância que apenas manifesta o fenômeno da compressibilidade sendo os restantes efeitos desprezáveis.

ESTADO DE EQUÍLIBRIO TERMODINÂMICO

Condição do sistema caracterizado pelos **valores estacionários (invariáveis no tempo) das suas propriedades**. Equivalentemente resulta em:

- **equilíbrio mecânico** – Pressão uniforme. Sem gradientes de pressão que gerem fluxos de massa.
- **equilíbrio térmico** – Temperatura uniforme. Sem gradientes de temperatura que gerem fluxos de calor.
- **equilíbrio químico** – Concentrações químicas constantes. Sem reações químicas a decorrer.
- **equilíbrio de fase** – Massas das diferentes fases constantes. Sem mudanças de fase a decorrer.

POSTULADO DE ESTADO

Para uma substância pura, simples e compressível o estado de equilíbrio termodinâmico fica completamente definido por **duas propriedades intensivas e independentes**.

EQUAÇÃO DE ESTADO

Equação ou conjunto de equações que relacionam as diferentes propriedades termodinâmicas de um sistema em equilíbrio. A mais conhecida é a equação dos gases perfeitos.

Não existe uma única equação que descreva o comportamento de uma substância pura, simples e compressível, para todos os estados possíveis. Em vez disso, existem várias equações de natureza empírica que descrevem o comportamento das substâncias para diferentes regiões de fase. Em geral, dada a complexidade dessa formulação, opta-se por apresentar as propriedades na **forma de tabelas ou gráficos**. Em alternativa, existem vários pacotes de software para cálculo preciso e imediato das propriedades termodinâmicas de substâncias comumente usadas no comércio e na indústria.

PROCESSO

Transformação particular que um sistema experimenta na passagem de um estado de equilíbrio para outro estado de equilíbrio. “Caminho” ou “percurso” que o sistema segue na sua evolução entre dois estados de equilíbrio. Existem infinitos processos possíveis entre dois estados de equilíbrio, sendo a sua classificação académica mais comum, a seguinte:

PROCESSO	
QUASE ESTÁTICO (QUASE EQUILÍBRIO)	Processo suficientemente lento para que em cada instante se conheçam as propriedades do sistema como um todo. Consiste, aproximadamente, numa sucessão de estados de equilíbrio sendo possível, por isso, traçar o percurso num diagrama de fase. É um processo idealizado.
NÃO QUASE ESTÁTICO	São todos os processos reais. O afastamento do equilíbrio não é infinitesimal sendo, portanto, impossível definir as propriedades do sistema como um todo em cada instante, e traçar a sua evolução num diagrama de fase.
ISOBÁRICO	Processo que ocorre a pressão constante. ($P = \text{Constante}$ ou $\Delta P = 0$)
ISOCÓRICO	Processo que ocorre a volume constante (isovolúmico). ($v = \text{Constante}$ ou $\Delta v = 0$)
ISOTÉRMICO	Processo que ocorre a temperatura constante. ($T = \text{Constante}$ ou $\Delta T = 0$)
ISENTÁLPICO	Processo que ocorre a entalpia constante. ($h = \text{Constante}$ ou $\Delta h = 0$)
ISENTRÓPICO	Processo que ocorre a entropia constante. ($s = \text{Constante}$ ou $\Delta s = 0$)
ADIABÁTICO	Processo que ocorre sem transferência de calor. ($Q = 0$)
REVERSÍVEL	Processo em que tanto o sistema como a vizinhança podem voltar aos seus estados iniciais passando pelos mesmos estados de equilíbrio intermédios pela ordem inversa. Todo o processo reversível é, necessariamente, quase estático, mas o inverso não é verdadeiro. É um processo idealizado.
IRREVERSÍVEL	Tanto o sistema como a vizinhança não podem ser restabelecidos aos seus estados iniciais após o processo ter decorrido ou, mesmo que seja possível o sistema regressar ao estado inicial, seguindo o mesmo caminho pela ordem inversa, a vizinhança não voltará ao seu estado original. Todos os processos reais são irreversíveis em maior ou menor grau.
CÍCLICO	Processo em que o sistema retorna ao estado de partida.

FORMAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE UM SISTEMA E A SUA VIZINHANÇA

CALOR (Q)	TRABALHO (W)
<p>Calor é energia transferida em resultado de uma diferença de temperaturas.</p> <p>Fluxo de energia que ocorre da mais alta para a mais baixa temperatura, a menos que exista algum impedimento como, por exemplo, uma parede adiabática.</p> <p>Podemos considerar a diferença de temperaturas como a “força motriz” que origina o fluxo térmico ou calor.</p>	<p>Toda a transferência de energia entre o sistema e a vizinhança que não resulte de uma diferença de temperaturas designa-se trabalho.</p> <p>Trabalho é transferência de energia por ação de uma força generalizada ao longo de um deslocamento generalizado.</p> <p>E ainda, transferência de energia sem transferência de entropia.</p>
<p>Não são propriedades de estado. Os sistemas não possuem calor ou trabalho. Por isso, não faz sentido falar em variações de calor ou variações de trabalho mas antes em quantidades de calor e trabalho trocadas entre o sistema e a vizinhança.</p>	
<p>São funções de processo ou caminho, isto é, os seus valores dependem, além dos estados inicial e final, do processo particular experimentado pelo sistema.</p>	
<p>São fenómenos de fronteira. Isto é, são detectados na fronteira entre o sistema e a vizinhança e, por isso mesmo, a escolha da fronteira determina se o tipo de transferência é calor ou trabalho.</p>	