

## Introdução - Termodinâmica,

Refs.: Caps. 1 e 2, Atkins

Caps. 1 e 2, Lemons

Caps. 1 e 2, Sears

Caps. 2-6, Steane

ideia: introduzir os conceitos básicos necessários p/ a descrição termodinâmica de um sistema.

• termodinâmica:  $\text{temperatura} \sim \text{calor}$

$\text{dinâmica} \sim \text{potência ou capacidade}$

$\hookrightarrow$  potência ou trabalho produzido a partir do calor;

notar conceitos: - trabalho: contato inicial via mecânica;

- calor: definido na termodinâmica.

• em princípio: aplicação em sistemas onde temperatura e calor são elementos importantes p/ a descrição do sistema;

início Sec. XX: ideias/conceitos termodinâmica bem

estabelecidos  $\rightarrow$  aplicações em diversas áreas.

• Definição alternativa (Steane):

termodinâmica é a ciência da energia e da entropia (1.1)

• característica termodinâmica:

descrição macroscópica de um sistema;

isto é, dado um conjunto de condições (vínculos) sob um determinado sistema, a proposta/objetivo da

termodinâmicas e determinam as relações entre as quantidades macroscópicas (bulk properties) que descrevem o sistema; (2.1)

importante: considerações microscópicas não são necessárias, i.e., termodinâmica não é baseada em teorias microscópicas particulares

↳ generalidade abordagem termodinâmica;  
de fato, termodinâmica: úteis para verificar a validade de teorias microscópicas!

(2.2)

determinação relações (2.3): via as Leis da termodinâmica.

• sobre as Leis da termodinâmica,

Lembran: conjunto de observações experimentais

↳ elaboração de princípios;

princípio fundamental = Lei 1!

Leis termod.: elaboradas em termos de um conjunto de conceitos fundamentais;

de fato, 3 conceitos fundamentais: temperatura,

energia interna e (2.3)  
entropia;

esses conceitos são definidos via as Leis da termod.;

em resumo:

temperatura ~ Lei zero

energia interna ~ 1<sup>a</sup> Lei (2.4)

entropia ~ 2<sup>a</sup> Lei

Lembran: 3<sup>a</sup> Lei: comportamento entropia quando temperatura  $T \rightarrow 0$ .

próxima etapa: introdução/definição conceitos básicos;

Sistema e meio,

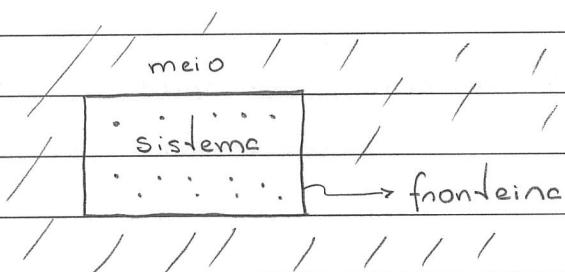
- um sistema termodinâmico é uma parte do universo que é selecionada/separada p/ estudo;

pode ser constituído por: várias componentes (químicas);

varias fases: sólida, líquida, gás, ...

varias partes (espaciais)

- um sistema termodinâmico é delimitado por uma fronteira, que o separa do meio (environment):



- tipo/natureza fronteira:

determina interação entre sistema e meio;

" " " sistemas em contato;

fronteira/paredes pode:

- permitir ou proibir realização de trabalho sob o sistema;

" " " " " " pelo sistema;

(3.2)

- permitir ou proibir trocas calor entre sistema e meio,

" " " " " " sistemas;

- permitir ou proibir trocas de partículas entre sistema e meio,

" " " " " " sistemas.

• fronteira/paredes adiabáticas:

não permite a troca de calor entre sistema e meio ou entre sistemas.

nesse caso, temos um sistema termicamente isolado. (4.1)

• fronteira/paredes dícticas:

é permitida a troca de calor entre sistema e meio ou entre sistemas

nesse caso, os sistemas estão em contato térmico (4.2)

• dados os tipos de fronteiras (3.2), podemos classificar um sistema termodinâmico como:

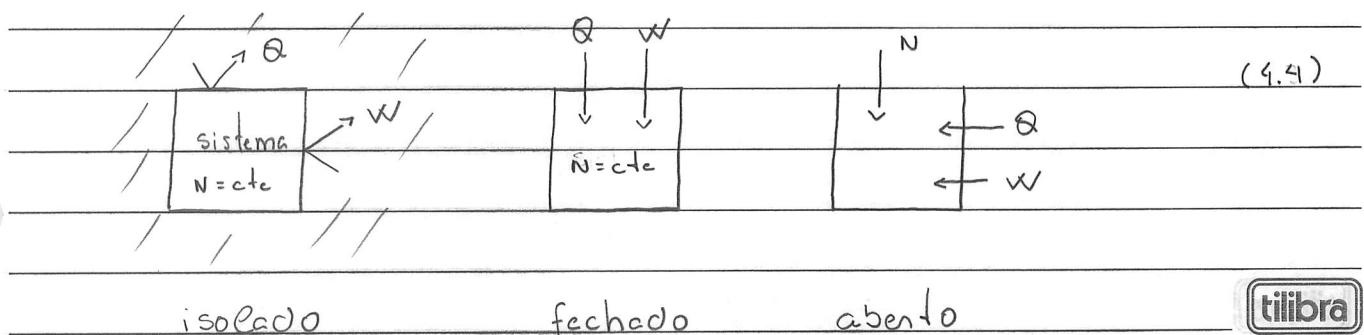
- isolado: interação sistema/meio (via, calor, trabalho, ambos) nula;

quantidade de matéria fixa.

- fechado: ∃ interação entre sistema e meio; (4.3)  
quantidade de matéria fixa.

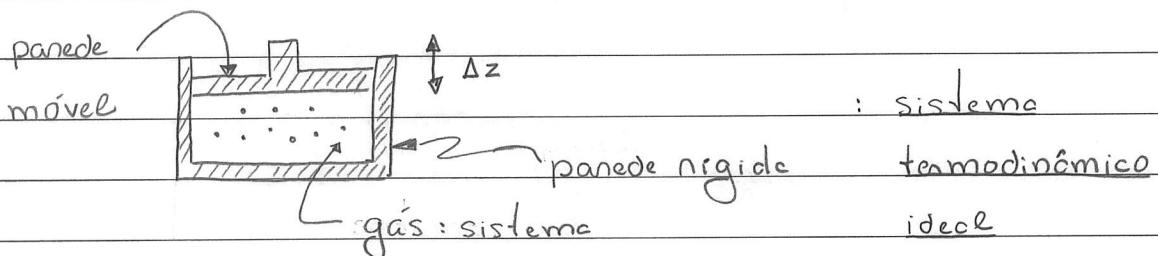
- aberto: ∃ interação entre sistema e meio;  
quantidade de matéria variável.

esquematicamente:



• p/ o desenvolvimento das ideias/conceitos básicos da termodinâmica, vamos inicialmente considerar sistemas homogêneos e constituídos por uma única fase;

Ex.: gás simples C cilindro c/ uma panele que se movimenta s/ atrito



Variáveis termodinâmicas,

• variáveis termodinâmicas são quantidades macroscópicas (bulk properties) utilizadas p/ a descrição termodinâmica de um sistema;

• 2 classes:

(1) intensivas: caracter local;

Ex.: pressão  $p$  campo elétrico  $\vec{E}$   
temperatura  $T$  " magnético  $\vec{B}$   
potencial químico  $\mu$

(2) extensivas: relacionadas ao sistema completo;

Ex.: massa  $m$  momento dipolo elétrico  $\vec{d}$   
volume  $V$  " " magnético  $\vec{m}$   
número de partículas  $N$

• variáveis termodinâmicas conjugadas: par formado por uma variável intensiva ( $x$ ) e uma variável extensiva ( $x$ ) tal que  $[x \cdot x] = \text{energia}$ ;

Ex.: var. intensiva

var. extensiva

pressão  $p$ volume  $V$ temperatura  $T$ entropia  $S$ pot. químico  $\mu$ # partículas  $N$ campo elétrico  $E$ mom. dip. elétrico  $\vec{p}$ " magnético  $\vec{B}$ " " magnético  $\vec{m}$ 

Caracter

(6.1)

genel: "faz  $\vec{x}$ ""deslocamento  $\vec{x}$ "

• Obs.: pode ser interessante considerar uma variável extensiva / massa

: quantidades específicas;

(6.2)

Ex.:  $\sigma = \frac{V}{m}$  : volume específico

• Obs. Eq. (2.1): descrição termodinâmica não permite a determinação das variáveis termodinâmicas, apenas as relações entre as variáveis;

variáveis determinadas: via teoria microscópica;

via experimento

Estado do sistema,

• p/ a descrição de um sistema termodinâmico é necessário:

- identificam as possíveis variáveis termodinâmicas que podem ser utilizadas p/ descrever o sistema e

- identificam as condições sob as quais o sistema está submetido (vínculos).

Ex.: consideran gás simples, massa  $m$ ,

possíveis variáveis:

pressão  $p$

volume  $v$

temperatura  $T$

massa  $m$

densidade  $\rho$

condições/vínculos

$$m = \text{cte}$$

$$p = m/v$$

$$p = p(v, T)$$

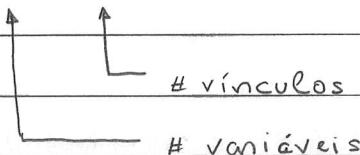
variáveis

exemplos de

relações entre

(7.1)

$$\hookrightarrow N = n_v - n_c = 5 - 3 = 2 \text{ graus de liberdade}$$



• graus de liberdade: # variáveis termodinâmicas independentes necessárias p/ descrever um sistema

ou

# mínimo de variáveis termodinâmicas necessárias p/ descrever um sistema.

$\hookrightarrow$  o estado de um sistema termodinâmico é completamente definido por um conjunto mínimo de variáveis termodinâmicas que descrevem o sistema

Ex.: gás simples;

Eq. (7.1) : # graus de liberdade = 2;

possível escolha variáveis termodinâmicas: pressão  $p$  e volume  $v$

$\hookrightarrow$  o estado de um gás simples é completamente definido pelos valores das variáveis  $p$  e  $v$ !

(7.2)

notas: interação sistema/meio  $\oplus$  alterações nas condições meio

$\hookrightarrow$  modificações valores variáveis termodinâmicas

$\hookrightarrow$  alteração estado do sistema

• uma função de estado é uma variável termodinâmica que assume um único valor p/ cada estado de um dado sistema;

(8.1)

considerar, e.g., volume  $V$ :

diferentes estados de um sistema podem apresentar

o mesmo valor p/ o volume  $V$ ;

entretanto

dado um determinado

valor do volume  $V$

estado do sistema

é bem definido

$\hookrightarrow$  volume  $V$ : função de estado

Ex.: pressão  $p$ , volume  $V$ , massa  $m$ , temperatura  $T$ ,

energia interna  $U$ , entropia  $S$ .

Definição formal: uma quantidade  $F$  é uma função de estado

se e somente se a alteração  $\Delta F$  depende apenas dos

estados inicial e final do sistema, i.e.,  $\Delta F$  independe

da trajetória/caminho (veja abaixo) entre os estados

inicial e final do sistema.

(8.2)

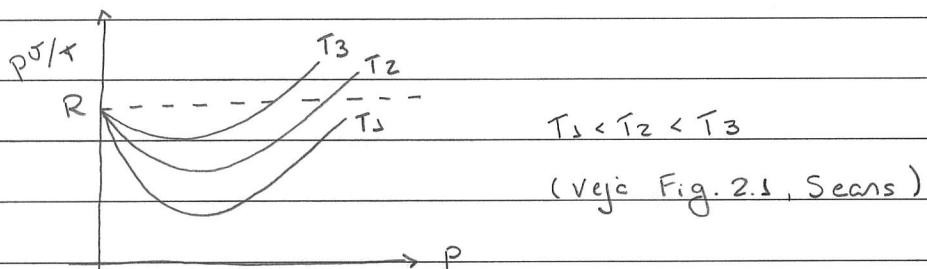
• uma equação de estado é uma relação entre funções de estado que descrevem um sistema;

equações de estado dependem das características do sistema;

(8.3)

Ex. 1: gás ideal.

pt um conjunto de gases, verifica-se experimentalmente que



notar: Límite de baixas pressões: convergência curvas  $\neq T \neq p'$   
mesmo pto (0, R)

ou

no limite de baixas pressões, gases obedecem a relação

$$\frac{PV}{T} \approx R \quad ; \quad R = 8,32 \text{ J/mole.K} : \quad (9.1)$$

: cte molar dos gases

↳ Definição: um gás ideal é um sistema descrito  
pela equação de estado:

$$PV = RT \quad \text{ou} \quad PV = nRT \quad : \text{validade:} \quad (9.2)$$

$\forall T \in \forall p!$

$$\underline{\sigma} = \frac{V}{n} : \text{volume específico}$$

$\underline{\sigma} = n$ : número de moles do gás

Ex. 2: gás real: Eq. de van der Waals,

pt um certo conjunto de gases, verifica-se que esses sistemas só são descritos pela equação de estado:

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT : \text{eq. de van der Waals} \quad (9.3)$$

onde  $a$  e  $b$ : parâmetros característicos gás (veja tabela 2.1, Seção)

notar: Eq. (9.1) pode ser considerada como  $P = P(v, T)$ :

: similar Eq. (7.1);

de fato, é equação de estado ~ 1 vínculo p/ o conjunto de variáveis termodinâmicas

notar:  $P \ll v \gg 1$  tal que  $P \approx \frac{a}{v^2}$

e  $v \gg b$  : Eq. (9.3)  $\rightarrow$  Eq. (9.2)!

E! =  $\frac{1}{2} k T \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)$

$$P = \frac{\partial E}{\partial V} = \frac{1}{2} k T \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) = \text{pressão da variação}$$

↑

variação de volume

aplicando-se a equação (9.1)

nunca é p. (9.1) que seja considerada como pressão.

claramente que a pressão é sempre a pressão de equilíbrio.

ou seja, a pressão é sempre a pressão de equilíbrio.

Ex. 3: radiação em uma cavidade;

verifica-se que:

energia interna

$$P = \frac{U}{3V} \quad (9.2)$$

Equilíbrio termodinâmico,

ideia: considerar sistema em um determinado estado;

uma perturbação externa, e.g., atua sobre o sistema entre instantes  $0 \leq t \leq t_s$ ;

considerar  $t > t_s$ : após intervalo  $\Delta t$

→ sistema se encontra em um estado compatível

c/ as condições determinadas pelo meio (vínculos):

: nesse caso, o sistema está em equilíbrio

termodinâmico!

um sistema em equilíbrio termodinâmico se encontra em equilíbrios termico, mecânico e químico. (9.3)

em detalhes.

- equilíbrio térmico: é diferença de temperatura entre partes do sistema em contato térmico;

- equilíbrio mecânico: nenhuma força e torque sobre partes (macroscópica) do sistema são nulos;

(10.1)

- equilíbrio químico: ausência reações químicas.

· em geral, vamos considerar que o estado de um sistema corresponde, de fato, a um estado de equilíbrio do sistema;

· em gênero, comportamento variável termodinâmico antes atingir valor de equilíbrio:

$$X(t) \propto e^{-t/\tau}; \tau: \text{tempo de relaxação} \quad (10.2)$$

· considerar 2 sistemas A e B em contato térmico

$\xrightarrow{\Delta t}$  sistema A em equilíbrio termodinâmico

$\xleftarrow{\Delta t}$  " B " "

nesse caso: sistemas A e B em equilíbrio térmico.



Processos,

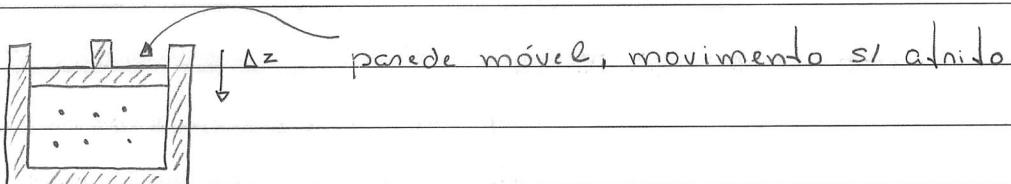
· um processo termodinâmico é uma sequência alterações que ocorrem em um sistema;

essas alterações estão associadas às mudanças nos vínculos sob os quais o sistema está submetido.

- um processo quasiestático é um processo "suficientemente lento" de modo que os diferentes estados pelos quais o sistema passa são (aproximadamente) estados de equilíbrio ou processo quasiestático = sequência de estados de equilíbrio. (11.1)

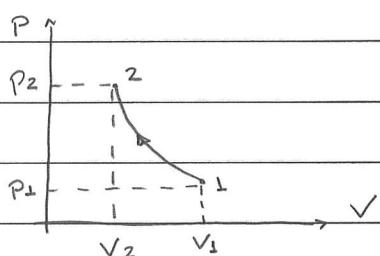
"suficientemente lento":  $\Delta t_{PROCESSO} \gg \tau$ : tempo de relaxação do sistema

- Ex. processo quasiestático: compressão lenta de um gás simples;



como cada estado de equilíbrio do sistema corresponde a valores bem definidos das funções de estado  
↳ processo quasiestático pode ser representado graficamente!

Eq. (7.2): estado de um gás simples pode ser descrito pelas variáveis  $P \in V$ ;



: representação gráfica de um processo quasiestático:  
: indicador diagnóstico

- Lembrar: processos "rápidos" não são quasiestáticos;

Ex.: compressão rápida de um gás → produção de ondas de som no sistema

(11.2)

processo reversível.

Def. 1 (Steane): processo tal que o sistema pode ser restituído ao seu estado inicial s/ alterações líquidas no meio. (12.1)

ou

Def. 2 (Adkins): processo cujo sentido pode ser revertido somente através de alterações infinitesimais nas condições sob as quais o sistema é submetido.

↳ condições necessárias

(1) processo quasiestático

p/ processo ser reversível: (2) ausência histerese

(veja abaixo)

Ex. 1:

compressão lenta gás simples: processo reversível;

" rápida " " " : " irreversível;

notar: é possível restituir o sistema ao estado inicial

após a compressão rápida, porém s/ recuperar as ondas de som: veja Eq. (11.2): alteração líquida

do meio

Ex. 2: consideram 2 gases inertes A e B, temperaturas e pressões iguais, separados por uma parede W;

A W B

• .	○ ○	Δt após →	• ○ ○ ○	: equilíbrio
..	○ ○	nemocô parde	• ○ ○ ○	termodinâmico

notar: reintrodução lenta parde W → gases permanecem misturados → processo irreversível

análise alternativa: em princípio, seria possível utilizar um procedimento para separar novamente os 2 gases; entretanto → alterações líquidas nas condições do meio  
 ↳ processo irreversível.

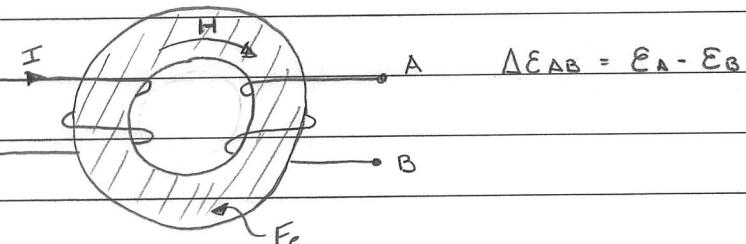
• sobre o conceito de histerese,

consideram sistema sob processo (dineto): estado 1 → estado 2;  
 se o sistema apresenta histerese

↳ processo reverso (estado 2 → estado 1) é realizado através de uma trajetória distinta do processo dineto;

Ex.: magnetização Fe,

consideram o seguinte experimento:

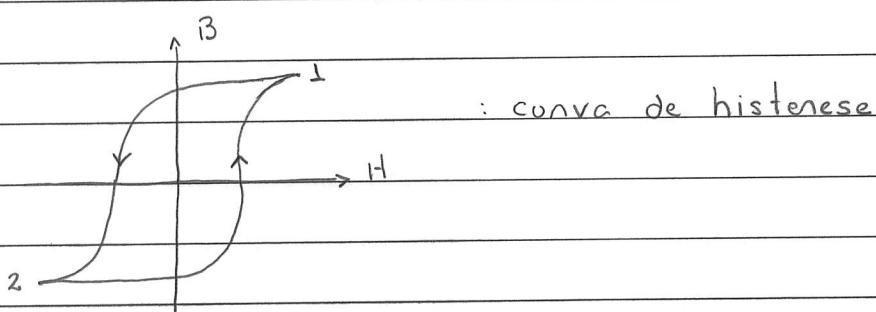


Lembrem: relação entre campo magnético  $\vec{B}$ , vetor auxiliar  $\vec{H}$  e magnetização  $\vec{M}$ :  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$

como  $H \propto I$  e  $\Delta E_{AB} \propto$  fluxo magnético através toróide  
 ↳ relação  $I \times \Delta E_{AB}$  ou  $H \times B$ ,

i.e., variação  $I \oplus$  medida  $\Delta E_{AB} \rightarrow$  curva  $B-H$ ;

verifica-se que



- em resumo, relação entre processos quase estático, reversível e irreversível:



(14.1)

notar: há processos quase estáticos que são irreversíveis!

- Obs.: sobre o termo "infinitesimal" na Def. 2, Eq. (12.5):  
se o sentido do processo pode ser entendido  
somente por uma transf. finita  $\rightarrow$  processo é  
irreversível.

Ex.:

• tipos de processo (Steane)

processo isotérmico: processo realizado à temperatura constante;

processo adiabático: processo realizado sem transferência de calor entre sistema e meio;

nesse caso, o sistema está termicamente isolado: Eq. (4.1);  
notas: é possível  $\Delta T \neq 0$  durante o processo;

processo isoentrópico ou adiabático: processo adiabático e  
(Steane) reversível;

processo isobárico: processo realizado à pressão constante;  
ou isovolumétrico

processo isocônico: processo realizado à volume constante.

Obs. Steane: enfase na diferença entre processos adiabático e  
adiabático.

Ex.: fogo de artifício é recipiente termicamente isolado;

explosão fogo de artifício: processo adiabático e  
irreversível  
 $\hookrightarrow$  NOT adiabático!

Revisão: relações entre derivadas parciais,

- consideram variáveis  $x, y, z$  tais que  $F(x, y, z) = 0$ :

: Existe uma relação entre as 3 variáveis;

em particular, podemos considerar  $y$  e  $z$  como variáveis independentes e escrever

$$x = x(y, z) \quad (15.1)$$

a diferencial total associada é dada por

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (15.2)$$

onde

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta y} (x(y + \Delta y, z) - x(y, z));$$

índice que indica a variável que permanece fixa!

alternativamente, podemos considerar  $x$  e  $y$  como variáveis independentes

$$\Leftrightarrow z = z(x, y)$$

$$\Leftrightarrow dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (15.3)$$

notar: Eqs. (15.2) e (15.3):

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left( \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right) dy; \quad (15.4)$$

Eq. (15.4): independente escolha par de variáveis independentes;

consideram, em particular,  $x$  e  $y$ : variáveis independentes;

(ii) hipótese:  $dx \neq 0$  e  $dy = 0$ ,

$$\hookrightarrow \text{Eq. (15.4)} : J = \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \rightarrow \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \frac{1}{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y} : (16.1)$$

: teorema do reciprocado

(iii) hipótese:  $dx = 0$  e  $dy \neq 0$ ,

$$\hookrightarrow \text{Eq. (15.4)} : \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$|\text{Eq. (16.1)} \rightarrow \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 : \text{teorema da reciprocidade} (16.2)$$

Obs.: Eq. (16.2) ou p/ permutações cíclicas das variáveis  $x, y, z$ .

• Sobre as derivadas parciais onde m superion,

consideram a função  $f = f(x, y)$ ,

verifica-se que

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} (16.3)$$

Revisão: diferenciais exato e inexato,

• consideram função  $f = f(x, y)$ ; nesse caso, temos que

$$df = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy}_{\equiv M = M(x,y)} \quad (17.1)$$

$$\equiv N = N(x,y)$$

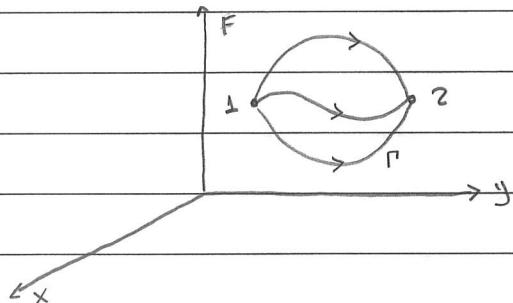
Eq. (17.1) : diferencial exato associado à função  $f = f(x,y)$

$$\text{notam: } \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y; \quad (17.2)$$

de fato, verifica-se que Eq. (17.2) é uma condição necessária e suficiente p/  $df$  ser um diferencial exato.

Lembra Eqs. (8.1) e (8.2)  $\rightarrow$  variação infinitesimal  $dF$  de uma função de estado  $F$  é um diferencial exato;

nesse caso,  $dF$  pode ser integrando e a integral independe da trajetória entre os pts  $\underline{\underline{z}}$  e  $\underline{\underline{z}}$ :



$$\int_{\underline{\underline{z}}}^{\underline{\underline{z}'}} dF = F(z') - F(z); \quad (17.2)$$

em particular, p/ uma função de estado  $F$ :

$$\oint_{\Gamma} dF = 0 \quad (17.3)$$

- considerar a variação infinitesimal:

$$dw = x^2 dx + 2xy dy \quad (17.4)$$

$$\text{se } M(x,y) = x^2 \text{ e } N(x,y) = 2xy$$

$$\hookrightarrow \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = 0 \neq \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = 2y : \text{NOT OK c/ Eq. (17.2)}$$

$\hookrightarrow$  apesar variação infinitesimal  $dw$  bem definida,

$\cancel{\exists}$  função  $w = w(x,y)$  cuja diferencial = Eq. (17.4);

nesse caso, temos que  $dw$  é um diferencial inexato.

notação diferencial inexata:  $\delta w$  (18.1)

$\hookrightarrow$  se  $w$  não é uma função de escala  $\rightarrow$  variação infinitesimal

$\delta w$  é um diferencial inexato;

nesse caso,  $\int_{1,1}^2 \delta w$  : depende do trajetórico. (18.2)

• fator de integração,

$$\text{consideran: } \delta w = x dx + 2y dy, \quad (18.3)$$

onde  $\delta w$ : Eq. (17.4);

$$\text{se } M(x,y) = x \underset{x}{=} N(x,y) = 2y \rightarrow \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y : \text{Eq. (17.2)}$$

$\hookrightarrow \delta w$ : diferencial exata!

$y_x$ : fator de integração

notar: dif. inexata \* fator de integ. = dif. exata.



Lei zero,

- associada a sistemas em contato térmico;
- permite introdução do conceito de temperatura;

enunciado: se 2 sistemas A e B estão separadamente em equilíbrio térmico c/ um terceiro sistema C  
 $\rightarrow$  sistemas A e B estão em equilíbrio térmico

(19.1)

Ex.: sistema A: gás A c/ cilindro

" B: " B " "

" C: termômetro de mercúrio

consideram: (i) sistemas A e C em contato térmico

(ii) " B e C " " "

se o estado do termômetro é igual nos casos (i) e (ii)

1 Lei zero  $\rightarrow$  sistemas A e B estão em equilíbrio térmico

notas: Lei zero permite associar a cada estado de equilíbrio de um sistema uma variável termodinâmica:

: temperatura T

$\rightarrow$  enunciado alternativo:

se sistemas A e B estão em equilíbrio térmico  $\rightarrow T_A = T_B$

" " " " " não " " " " "  $\rightarrow T_A \neq T_B$

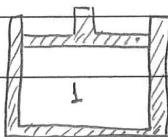
(19.2)

notas Eq. (19.2): relação entre conceitos temperatura e equilíbrio térmico!

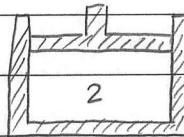
Obs.: princípio (19.1) reconhecido como fundamental somente após o estabelecimento 1<sup>ª</sup> e 2<sup>ª</sup> leis.

em detalhes: conceito de temperatura,

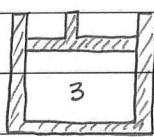
consideram: sistemas 1, 2, 3: gases simples c cilindros c/  
paredes móveis (sistema)



$$p_1, V_1$$



$$p_2, V_2$$



$$\left. \begin{array}{l} p_3 = \text{cte} \\ V_3 = \text{cte} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{estado de} \\ \text{referência} \end{array}$$

Eq. (7.2): estado gás simples: descrito pelas variáveis / funções  
de estado  $p \in V$ ;

em princípio, se  $\nexists$  vínculos,  $p \in V$  podem assumir  $\aleph$  valores.

Hipótese: sistema 3 tal que  $p_3 = \text{cte}$ : estado de  
 $V_3 = \text{cte}$  referência

consideram:  $p_1$ : fixo  $\oplus$  sistemas 1 e 3 em contato térmico  
(vínculo)

$1 \rightarrow V_1$  é determinado

$\hookrightarrow$  podemos escrever:

$$F_1(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0 : \text{condição que indica a eq. térmico entre } 1 \in 3 \quad (20.1)$$

similar, p/ sistemas 2 e 3 em eq. térmico, temos que

$$F_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0 \quad (20.2)$$

Eqs. (20.1) e (20.2) podem ser reescritas como:

$$\text{Eq. (20.1)} : p_3 = f_1(p_1, V_1, V_3) \quad (20.3)$$

$$\text{Eq. (20.2)} : p_3 = f_2(p_2, V_2, V_3)$$

$$\hookrightarrow f_1(p_1, V_1, V_3) = f_2(p_2, V_2, V_3) \text{ ou, e.g., } p_1 = g(V_1, p_2, V_2, V_3)$$

(2J.1)

como:

sistemas 1 e 3 em eq. térmico      Lei  $\rightarrow$  sistemas 1 e 2 em  
 e " 2 e 3 " " zero eq. térmico

$$\hookrightarrow F_3(p_3, V_3, p_2, V_2) = 0 \text{ ou, e.g., } p_3 = f_3(V_1, p_2, V_2)$$

(2J.2)

notar Eq. (2J.2): variável  $p_3$  independe volume  $V_3$ 

$\hookrightarrow$  Eq. (2J.1) assume a forma:  $p_1 = g(V_1, p_2, V_2)$

$$\hookrightarrow f_1(p_1, V_1) = f_2(p_2, V_2)$$

ou, notação genel, temos que

$\Phi_1(p_1, V_1) = \Phi_2(p_2, V_2)$ : condição que indica (2J.3)  
 o eq. térmico entre 1 e 2!

Eq. (2J.3)  $\rightarrow$  p/ diferentes sistemas em equilíbrio térmico,  
 é relação entre variáveis  $p$  e  $V$  que

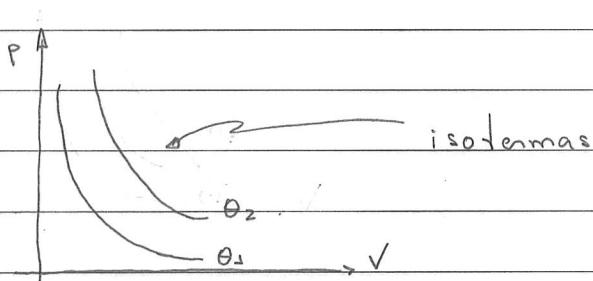
$$\Phi(p, V) = \Theta, \quad (2J.4)$$

$\hat{T}$  temperatura empírica

onde valor  $\Theta$  igual p/ todos os sistemas

Eq. (2J.4) pode ser representado em um diagrama p-V  
 p/ diferentes valores de  $\Theta$ ;

cada valor  $\Theta$  define uma isoterma



Eq. (21.4) : se sistemas A e B estão em equilíbrio térmico,  
temos que

$$\phi_A(p_A, V_A) = \theta_A \quad \text{e} \quad \phi_B(p_B, V_B) = \theta_B \quad \text{c/ } \theta_A = \theta_B : \text{ similitude}$$

Eq. (19.2)

Eq. (21.4) :

- introduz o conceito de temperatura empírica;
- conceito de temperatura introduzido via isotermas,  
não está associado aos conceitos / ideias quente e frio:  
para estabelecer essa relação, é necessário introduzir  
uma escala de temperatura.

procedimento para definição de uma escala de temperatura:  
escolhem sistema (termômetro) tal que

$$\theta(x) = ax \quad (22.1)$$

$\uparrow \uparrow$  propriedade térmica sistema (termômetro)  
 cte

Exs. propriedade térmica x :

- volume mercúrio/líquido;
- resistência material;
- volume em um termômetro de gás à pressão cte;
- pressão " " " " " " " " volume cte.

• cte a determinada via:

(i) escolha temperatura de um determinado pto de referência;

Ex.: pto triplo da água: estado de coexistência

água, gelo, vapor:  $T = 273,15 \text{ K}$ ;

ou (ii) escolha da unidade(s) de temperatura baseada em 2 ptos de referência;

Ex.: ptos do gelo e do vapor:

pto do gelo: temperatura tal que gelo derrete a  $p = 1 \text{ atm}$ ;

" " vapor: " " " " água ferve a  $p = 1 \text{ atm}$ .

notar: nesse caso, a determinação da escala de temperatura ~ propriedades térmicas de um dado sistema de referência (termômetro).

• É possível definir o conceito de temperatura de um modo que independe das propriedades térmicas de um sistema de referência (termômetro) particular via a 2<sup>a</sup> lei (a posteriori)

↳ definição: temperatura termodinâmica

ou "      absoluta  $T$

(23.1)

$[T] : \text{Kelvin (K)}$

verifica-se que:  $\theta_g = T$

$\uparrow$  temp. empírica definida via  
termômetro de gás à volume cte.  
limite pressão gás  $p \rightarrow 0$ .

Lembra: no limite  $p \rightarrow 0$ ,

comportamento gás  $\approx$  comportamento gás ideal  
(veja Cap. 5)

Obs.: pri maiores detalhes sobre escalas de temperatura e termômetros, veja Secs. 2.6 - 2.8, Adkins e/ou Secs. 1.6 - 1.7, Seans

$\hookrightarrow$  go to pg. 24.1

→ sobre o sistema internacional de unidades (SI),

Desde 20/05/2019: unidades de medida do SI são derivadas a partir de 7 constantes fundamentais cujos valores e respectivas unidades são definidos;

ctes fundamentais:

- frequência de transição

hiperfina Cs       $\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9192631770 \text{ Hz}$

- velocidade da luz

no vácuo       $c = 299792458 \text{ m/s}$

- cte de Planck

$$h = 6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

- carga elementar

$$e = 1.602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

- cte Boltzmann

$$k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

- cte Avogadro

$$N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- eficiência luminosa

$$\text{Kd} = 683 \text{ lm/W}$$

nesse caso, a definição da unidade de temp. termodinâmica (Kelvin) é feita via:

- definição cte de Boltzmann  $k_B$  (veja acima)

e na relação  $1 \text{ J K}^{-1} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ :

$$k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \rightarrow 1 \text{ K} = \frac{1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ kg}}{m^2 \text{ s}^2};$$

considerando os valores de  $\text{kg}, \text{m} \text{ e } \text{s}$  em termos de fundamentais, temos que

$$1 \text{ K} = \text{cte} \cdot \frac{\Delta\nu_{\text{Cs}} \cdot h}{k_B}; \text{ cte} \approx 2.267$$

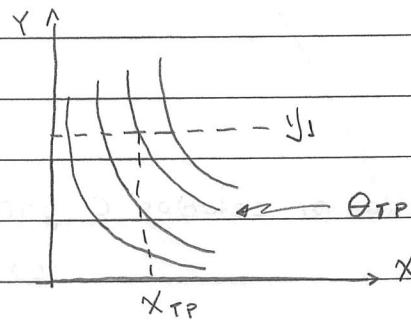
/ /

detalhes: medida de temperatura,

consideram: termômetro descrito pelas variáveis

termodinâmicas  $X$  e  $Y$

e isotermas dadas por:



notam:  $p/ Y = Y_1 = \text{cte} \rightarrow p/ \text{cada isoterma} \sim \text{único valor}$   
variável  $X$

↳ escolhe: variável  $X$ : propriedade térmica do sistema

↳  $\theta = \theta(X)$ : temperatura empírica

(24.1)

hipótese (22.1):  $\theta(X) = aX$ ,  $p/ Y = \text{cte}$

determinação de  $a$ : via procedimento (i), pg. 23

$$\hookrightarrow \theta(X) = 273,15 \frac{X}{X_{TP}} \quad [\text{K}]$$

Ex.: termômetro de gás a volume cte;

nesse caso, pressão  $p$ : propriedade térmica

$$\hookrightarrow \theta(p) = 273,15 \frac{p}{P_{TP}} \quad [\text{K}]$$

(24.1)

Ex.: P.2.3, Atkins:

consideran: termômetro de gás a volume cte.

$$V = 10^{-3} \text{ m}^3 \quad n = 5 \cdot 10^2 \text{ moles}$$

Hipótese: gás descrito eq. de estado gás ideal

e calibração: pto triplo da água;

entendendo, gás descrito eq. de van der Waals (9.3),

$$\text{onde } a = 8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Nm}^4}{\text{mole}^2} \quad e \quad b = 3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mole}}$$

Q.: Determinar uma medida temperatura a  $T = 100^\circ\text{C}$

$$\text{termômetro: Eq. (24.1): } \Theta(p) = 273,15 \frac{p}{P_{TP}} \text{ [K]}$$

$$\text{Eq. (9.2): } PV = nRT \rightarrow P_{TP} = \frac{nR}{V} T_{TP}$$

$$\hookrightarrow \Theta(p) = \left( \frac{V}{nR} \right) p = \left( \frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 8,32} \right) p \quad (24.2)$$

Como medida temperatura ~ medida pressão gás, temos que

$$\text{Eq. (9.3): } p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}; \quad V = \frac{V}{n}$$

$$p / T = 373 \text{ K} \rightarrow p = 155,40 \text{ kPa}$$

$$\hookrightarrow \text{Eq. (24.2): } \Theta = \left( \frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 8,32} \right) + 155,40 \cdot 10^3 = 373,55 \text{ K}$$

$\hookrightarrow$  go to pg. 24

ou  $\lambda \kappa \sim$  variação energética térmica  $\kappa_0 T = 1.380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J}$ ;

para detalhes, veja : Phys. Rev. Letts. 122, 200001 (2019);

Bureau International des Poids et Mesures:

: bipm.org

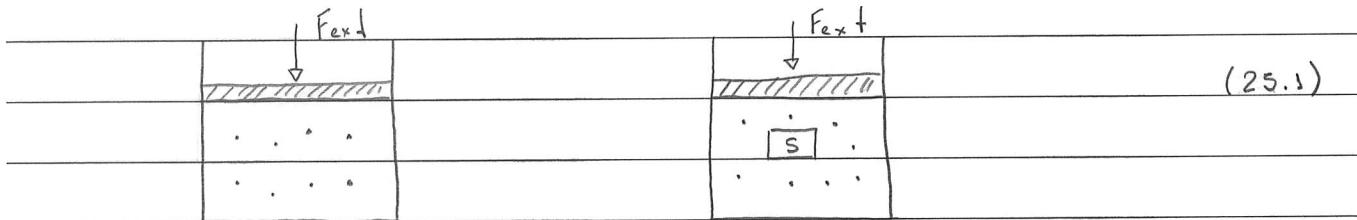
Sistemas termodinâmicos simples.

(1) sistemas hidrostáticos,

Def.: sistema isotrópico, massa e composição fixas,  
sob pressão hidrostática uniforme.

Ex. 1: fluido (e.g., gás) em cilindro, pistonete móvel,  
movimento si acionado.

Ex. 2: sólido  $S$  e fluido incompressível (densidade  $\rho = \text{constante}$ )  
em conjunto em cilindro, pistonete móvel, movimento  
si acionado: sólido sob pressão hidrostática.



Verifica-se que os estados de equilíbrio (para uma única fase)  
podem ser descritos pelas variáveis termodinâmicas:  
pressão  $p$ , volume  $V$  e temperatura  $T$ ;

Lembrar:  $[p] : P_0 = \text{N/m}^2$  (SI);

em geral,  $p, V, T$  : relacionadas via equação de estado

↳ é possível escolher duas variáveis como variáveis indep.

hipótese 1: variáveis independentes  $T$  e  $p$ ;

nesse caso  $V = V(p, T) \rightarrow$  p/ um processo/ transformação infinitesimal entre dois estados de equilíbrio:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT : \text{comparar Eq. (15.2)} \quad (25.2)$$

$$M = M(p, T) \quad N = N(p, T)$$

é interessante definir as quantidades:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T : \text{compressibilidade isoterâmica}$$

(25.3)

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p : \text{expansividade isobárica}$$

$$\text{em princípio: } \kappa_T = \kappa_T(p, T) \Leftrightarrow \beta_p = \beta_p(p, T)$$

$$\text{notam: } [\kappa_T] = Pa^{-3} \Leftrightarrow [\beta_p] = K^{-3}$$

hipótese 2: variáveis independentes  $T$  e  $V$ ;

nesse caso,  $P = P(T, V)$

↳ p/ processo infinitesimal:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (25.4)$$

(2) fio sob tensão,

· consideram: fio, comprimento  $L$ , sob tensão  $T$ ,  
sob pressão (atmosférica) constante;

como  $P = \text{cte}$  e a alterações volume fio  $\ll$   
(sistema J-D)

↳ sistema descrito pelas variáveis termodinâmicas:

tensão  $\mathcal{F}$ , comprimento  $L$  e temperatura  $T$ ;

Lembra:  $[\mathcal{F}] = N$

Hipótese: variáveis independentes  $\mathcal{F} \neq T$

↳ p/ processo infinitesimal entre dois estados de equilíbrio:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}}\right)_T d\mathcal{F}, \quad (25.5)$$

pois  $L = L(T, \mathcal{F})$ : determinado via eq. de estado

Nesse caso, é interessante introduzir as seguintes quantidades que caracterizam o sistema:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}} : \text{expansividade linear}$$

(25.6)

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_T : \text{módulo de Young} ; A: \text{área seccão transversal fio}$$

em princípio:  $\alpha = \alpha(T, \mathcal{F}) \neq Y = Y(T, \mathcal{F})$

notar:  $[\alpha] = K^{-1} \neq [Y] = N/m^2$

(3) superfícies.

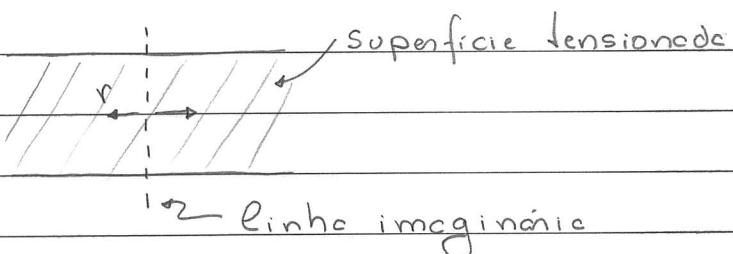
• Sistema 2-D.

Ex. 1: interface líquido-vapor em equilíbrio;

Ex. 2: bolha sabão  $\oplus$  anel metálico: 2 superfícies que envolvem líquido;

Ex. 3: filme fino óleo sob superfície água.

notar Ex. 2: sistema pode ser visto como uma membrana tensionada



↪ sistema descrito pelas variáveis termodinâmicas:  
tensão superficial  $r$ , área da superfície  $A$ , temperatura  $T$ .

Def. tensão superficial  $r$ :

: força exercida pela superfície  
à certa direção / comprimento (25.7)

$$[r] = \text{N/m}$$

· p/ Ex. 1, verifica-se que: cde, 1 \leq n \leq 2

$$r = r_0 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^n : \text{eq. de estado} \quad (25.8)$$

↑  
tensão sup. a uma dada  $T$ , e.g.,  $T = 20^\circ\text{C}$

· p/ Ex 3, verifica-se que: cde

$$(r - r_w) A = a T : \text{eq. de estado} \quad (25.9)$$

↑  
tensão sup. água

(4) dieelétrico sob campo elétrico,

Lembra eletrostática: descrição campo elétrico em um meio (veja pg. 38 p/ detalhes):

quantidades macroscópicas:  $\vec{E}$ : campo elétrico

$\vec{D}$ : deslocamento elétrico

$\vec{P}$ : vetor polonização

$$\epsilon \quad \vec{D}(\vec{r}) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) + \vec{P}(\vec{r}) \quad (25.10)$$

$\uparrow$  permissividade do vácuo

hipótese 1:  $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}$  : meio homogêneo e

$\vec{P}(\vec{r}) = \vec{P}$  : uniformes isotrópico

se  $\vec{p}$ : momento de dipolo elétrico total  $\rightarrow \vec{P} = \vec{p}/V$

como  $V$  é uma variável termodinâmica é

" vamos considerar apenas o caso particular

$\vec{E}$  e  $\vec{P}$  uniformes, é interessante considerar:

$$\text{Eq. (25.10)} \rightarrow D = \epsilon_0 E + \frac{1}{V} p \quad : \text{quantidades escalares} \quad (25.11)$$

hipótese 2: material sob pressão atmosférica e

$\epsilon$  volume de

$\hookrightarrow$  sistema descrito pelas variáveis termodinâmicas:

campo elétrico  $E$ ,

mom. dipolo elétrico total  $p$ , temperatura  $T$ .

Lembra:  $[E] = V/m$  e  $[p] = C.m$

Ex. sistema que as hipóteses 1 e 2:

dieletônico e capacitors planas e II.

$$\cdot p / \text{vários dieletônicos} \quad \frac{1}{V} p = \left( \frac{a + b}{T} \right) E \quad : \text{equação de estado} \quad (25.12)$$

verifica-se que:

(5) paramagneto sob campo magnético.

Lembnan magnetostática: descrição campo magnético em um meio (veja pg. 4! p/ detalhes):

quantidades macroscópicas:  $\vec{B}$ : campo magnético

$\vec{H}$ : " vetorial auxiliar"

$\vec{M}$ : magnetização

$$\text{e } \vec{H}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} \vec{B}(\vec{r}) - \vec{M}(\vec{r}) \quad (25.13)$$

$\downarrow$  permeabilidade do vácuo

similar dielétrico  $\rightarrow$  hipótese: meio homogêneo e isodrópico, material sob pressão cte

" volume " :

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}$$

$$\vec{M}(\vec{r}) = \vec{M} : \text{uniformes}$$

$$\text{se } \vec{m} : \text{mom. dipolo magnético total material} \rightarrow \vec{M} = \vec{m}/v$$

$$\text{Eq. (25.13)} \rightarrow H = \frac{1}{\mu_0} B - \frac{1}{v} m \quad (25.14)$$

e sistema descrito pelas variáveis termodinâmicas:

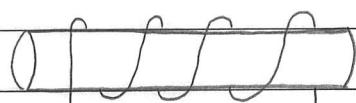
campo auxiliar  $H$ ,

mom. dipolo magnético total  $m$ , temperatura  $T$ .

$$\text{Lembnan: } [H] = A/m \text{ e } [m] = A \cdot m^2$$

Ex. sistema ok c/ hipóteses acima:

paramagneto c solenóide



Lembrem: p/ materiais paramagnéticos:

- $\vec{M} = 0$  : ausência campo magnético externo
- $\vec{M} \neq 0$  : presença " "

de fato, verifica-se que

$$\vec{m} = \frac{C}{T} \vec{H} : \text{Lei de Curie}$$

(25.15)

$$C > 0 : \text{cde de Curie}$$

Obs.: p/ resumo, veja tabela (6.1)

Ex.: P. 2.11, Searns,

consideram: gás em cilindro, parede móvel, movimento  
s/ atrito;

estado inicial: pressão =  $4p_0$ ; temp  $T_0$ , volume  $V_0$ ;

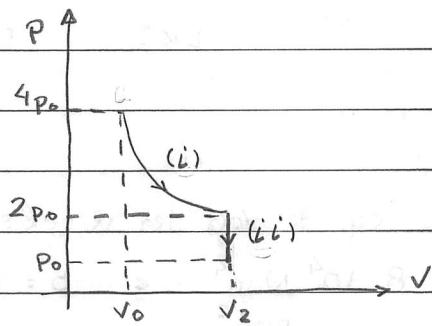
hipótese: comportamento gás = gás ideal  
sistema submetido:

- (i) expansão isotérmica; pressão final  $p_1 = 2p_0$ , seguida
- (ii) resfriamento isocórico; " " "  $p_2 = p_0$

↳ Determinar:  $V_2$  e  $T_2$  após processos (i) + (ii);

representar processos (i) e (ii) em um diagrama T-V.

Diagrama PV:



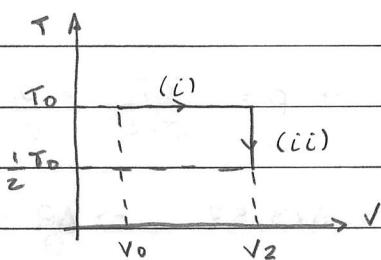
$$\begin{aligned} \text{processo (i): } 4p_0 V_0 &= nRT_0 \\ p_1 V_1 &= nRT_1 \rightarrow 2p_0 V_1 = nRT_0 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} 4p_0 V_0 = 2p_0 V_1 \\ V_1 = 2V_0 \end{array} \right\}$$

$$\text{processo (ii): } p_2 V_1 = nRT_2 \rightarrow 2p_0 V_1 = nRT_2$$

$$p_2 V_2 = nRT_2 \rightarrow p_0 V_2 = nRT_2$$

$$\Rightarrow 2nRT_2 = nRT_0 \rightarrow T_2 = T_0/2 \quad \therefore V_2 = V_1 = 2V_0$$

Diagrama TV:



Ex.: material paramagnético descrito pela Lei de Curie;

$$\text{Determinan: } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_m = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H.$$

$$\text{Eq. (25.15): } m = C \frac{H}{T} \quad : \text{não consideram aspecto vetorial}$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H = -C \frac{H}{T^2} = -\frac{C}{T} \cdot \frac{1}{T} = -\frac{m}{T}$$

$$m = \frac{C H}{T} \rightarrow H = \frac{m T}{C}$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_m = \frac{m}{C} = \frac{C}{T} \cdot \frac{1}{C} = \frac{H}{T}$$

Obs.: P. 2.12.2.