

1ª Lei

Refs.: Cap. 3, Adkins; Caps. 3 e 4, Lemons; Caps. 3 e 4, Sears.

ideia: extensão do princípio de conservação de energia
 p/ sistemas onde \exists trocas de calor;
 estabelecimento do calor como uma forma de energia.

base: experimentos Joule, meados Sec. XIX:

conjunto de experimentos;

em cada caso: trabalho realizado sob um sistema
 termicamente isolado;

observações: quantidade de trabalho necessária p/
 alterar temperatura do sistema $\Delta T =$
 $=$ quantidade de calor necessária p/
 alterar temperatura do sistema mesmo $\Delta T!$

(p/ detalhes, veja Secs. 4.1 e 4.2, Lemons)

enunciado 1ª Lei: a quantidade de trabalho necessária p/
 alterar o estado de um sistema termicamente
 isolado depende apenas dos estados inicial
 e final do sistema. (26.1)

Obs. Eq. (26.1): notar termo "termicamente isolado".

próxima etapa: definição conceitos energia interna e calor
 \equiv algumas considerações sobre trabalho.

Energia interna,

• 1ª Lei \rightarrow é possível definir uma função de estado
 associada à energia do sistema:
 energia interna U :

: de fato, Eq. (26.1) \rightarrow o trabalho realizado sob ou por um sistema termicamente isolado

\hookrightarrow a alteração energia do sistema

e a quantidade de energia depende apenas estados inicial e final.

\hookrightarrow a 1ª Lei pode ser escrita como:

$$\Delta U = W \quad : \text{ p/ sistema termicamente isolado} \quad (27.1)$$

importante: nesse caso particular, W independe da trajetória (sequência de estados intermediários) entre os estados inicial e final.

Calor,

• se o sistema não é termicamente isolado \rightarrow Eq. (27.1) NOT OK!

• consideramos sistema não termicamente isolado:

nesse caso, \exists processo tal que

(i) sistema: estado A \rightarrow estado B

e (ii) $\Delta U = U_B - U_A \neq W$

\hookrightarrow Def.: quantidade de calor Q transferida ao sistema

$$Q \equiv \Delta U - W \quad : \text{ p/ sistema fechado, veja Eq. (4.3),} \quad (27.2)$$

i.e., Q é a quantidade de energia $\neq W$ transferida ao sistema durante processo e que altera o estado do sistema.

• alternativa Eq. (27.2) :

$$\Delta U = Q + W \quad : \text{ p/ sistema fechado} \quad (28.1)$$

(N : fixo)

Eq. (28.1) → enunciado alternativo 1ª lei : a energia do sistema é conservada se o calor é considerado.

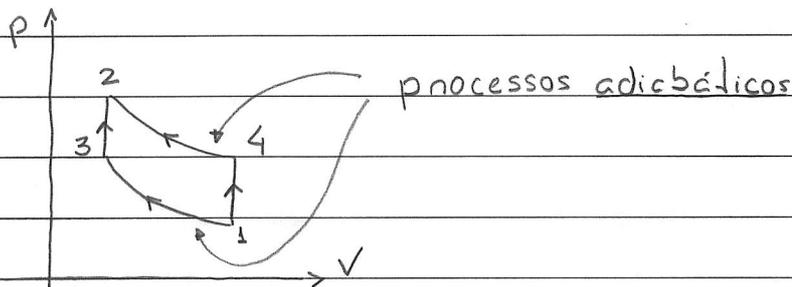
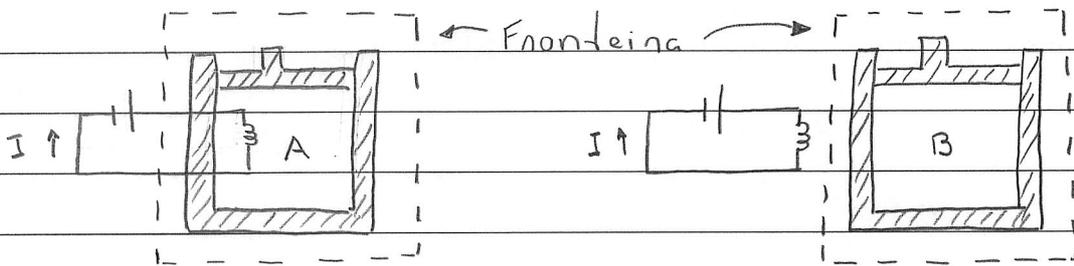
• novamente, Eq. (28.1) :

define calor como uma forma de energia ;
efeito calor na energia interna sistema =

= " " W " " " " " "

↳ em alguns casos, é difícil distinguir entre Q e W !

Ex. : considerem sistemas A e B e o processo 1-3-2,



notas:

- sistema A : gás C cilindro ⊕ aquecedor

processo 1-3 : apenas W (mecânico) sob sistema : compressão
(convente I = 0) adiabática

" 3-2 " W (elétrico) " " : I ≠ 0

- sistema B: gás C cilindro

processo 1-3: apenas W (mecânico) sob sistema: $I = 0$

" 3-2: " calor transferido p/ " : $I \neq 0$

↳ alteração fronteira → alteração classificação Q ou W
p/ processo 3-2!

• novamente: como U é uma função de estado → $\Delta U = U_B - U_A$
depende apenas dos estados inicial e final,

entretanto: Q e W não são funções de estado, i.e.,

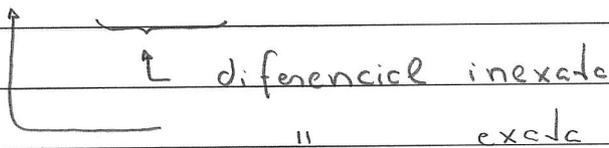
Q e W dependem do processo (trajetória entre estados
inicial e final);

interessante: $Q + W$ depende apenas estados inicial e final.

↳ p/ um processo infinitesimal, Eq. (28.1) assume a forma:

$du = dq + dw$: forma diferencial $\exists \equiv \text{Lei}$ (29.1)

(sistema fechado)



como U é uma função de estado → transf. infinitesimal

corresponde a uma diferencial exata: Eq. (17.2)

como Q e W não são " " " → " "

" " " " inexata: Eq. (18.1)

• sobre a convenção de sinais Q e W na Eq. (28.1):

• $W > 0$: Trabalho realizado sob o sistema

$W < 0$: " " pelo "

• $Q > 0$: calor transferido para o sistema

$Q < 0$: " rejeitado pelo "

• veja comentário

pg. 31

• consideram: sistema = conjunto de N sistemas;

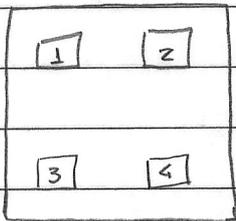
hipótese (1): sistemas $i = 1, 2, \dots, N$ isolados;

↳ após processo : $\Delta U_{TOTAL} = \sum_{i=1}^N \Delta U_i = 0$,

pois $\Delta U_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, N$

hipótese (2): N sistemas interagem entre si somente via troca de calor

e sistema completo: isolado



↳ $\Delta U_{TOTAL} = 0$ após processo

como : $\Delta U_{TOTAL} = \sum_i \Delta U_i = \sum_i Q_i + \sum_i W_i$

e $W_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, N \rightarrow \sum_i Q_i = 0$: (30.1)

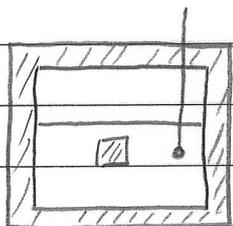
: calor total trocado pelos N sistemas durante o processo é conservado!

Ex.: consideram sistema 1: água, temperatura T_A

" 2: corpo, " $T_C \neq T_A$;

1 e 2 em contato térmico e recipiente termicamente isolado:

: calorímetro



após equilíbrio térmico: medida ΔT água

↳ Eq (30.1) \rightarrow medida Q transferido ao corpo!

• Lembrar: $[Q] = \text{cal}$

1 caloria = Q transferido p/ 1g de água qdo
temperatura varia de 14.5°C p/ 15.5°C

(31.1)

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

• Comentário: convenção (29.2) permite a definição dos
conceitos mais quente (hotter) e mais frio (colder)

- conceitos comparativos;

- associados ao sentido do fluxo de calor quando os
dois sistemas comparados são colocados em contato
térmico

↳ Def.: nesse caso, \int fluxo de calor do
sistema mais quente p/ o sistema mais frio.

(31.2)

↳ convenção (29.2) \rightarrow $Q < 0$: corpo/sistema quente
 $Q > 0$: " " " " frio

Sobre o trabalho,

• p/ um processo reversível, o trabalho realizado sob o ou pelo sistema pode ser escrito em termos das variáveis termodinâmicas utilizadas p/ descrever o sistema;

p/ vários sistemas, verifica-se que

$$dW = \sum_i X_i dx_i \quad (32.1)$$

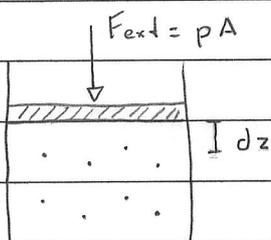
↑ "deslocamento" conjugado
↑ "força"

: veja Eq. (6.1)

vamos discutir 4 casos em detalhes.

(1) trabalho via pressão hidrostática (veja pg. 25)

considerar: fluido (e.g., gás) C cilindro, parede móvel, movimento si admitido;



p: pressão fluido
A: área pistão

condição de equilíbrio: $F_{ext} = pA$

↳ p/ deslocamento infinitesimal dz do pistão, temos que

$$dW = F dz = p(A dz) = -pdv \quad \text{W sob fluido} \quad (32.2)$$

(processo infinitesimal)

notas sinal:

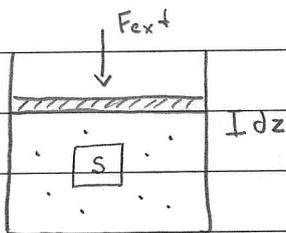
• compressão fluido: $dv < 0 \rightarrow dW > 0$: W sob fluido

• expansão fluido: $dv > 0 \rightarrow dW < 0$: " pelo " :

: veja Eq. (29.2)

Obs.: comparem Eqs. (32.1) e (32.2) e lembrem Eq. (7.2): estado de um fluido descrito pelas variáveis p e v .

similar: considerem sólido S e fluido incompressível e conjunto C cilindro, parede móvel, movimento z e dz : sólido sob pressão hidrostática



densidade $\rho = \text{cte}$

como o fluido é incompressível \rightarrow w sob pistão =
= w sob sólido S !

⊕ Eq. (32.2): $\delta w = -p dv$: w realizado sob sólido (33.1)
via pressão hidrostática:

comparem Eq. (32.1) e tabela (6.1)!

Lembrar: p/ processo/transformação finita, é necessário os detalhes do processo p/ determinar o trabalho, pois w não é uma função de estado.

\hookrightarrow go to pg. 33.1

\rightarrow Ex. 1: transformação isotérmica de um gás ideal,

como $p v = n R T$: Eq. de estado gás ideal (33.2)

\hookrightarrow $\left\{ \begin{array}{l} \text{cte molas gás: } R = 8.32 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \\ \text{\# de moles gás} \end{array} \right.$

⊕ Eq. (33.2): $\delta w = -p dv = -RT \frac{dv}{v}$; $n=1$

$$\hookrightarrow w = \int_1^2 \delta w = - \int_{v_1}^{v_2} RT \frac{dv}{v} = -RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = -RT \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

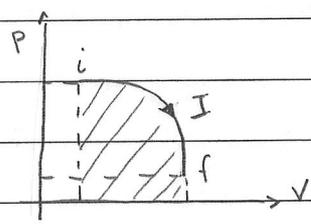
processo isotérmico

· p/ processo quasiestático finito entre estados inicial i e final f :

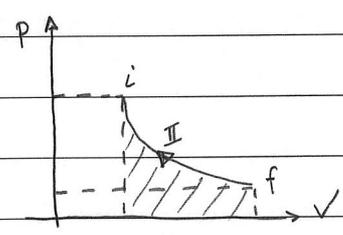
Eq. (33.1) $\rightarrow W = - \int_{v_i}^{v_f} p dv$: trabalho realizado sob sistema (33.3)

novamente, p/ calcular integral (33.3) é necessário os detalhes do processo : obtido via uma eq. de estado (veja exemplos abaixo);

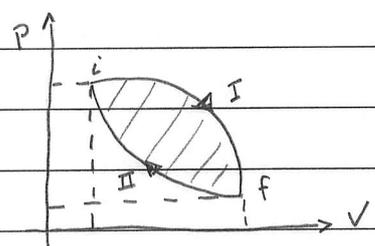
em particular, lembre que processo $i \rightarrow f$ pode ser representado em um diagrama pV ; e.g.,



expansão
 $W_I < 0$ (área hachurada)
 W realizado pelo sistema



compressão
 $W_{II} > 0$
 W realizado sob sistema



: ciclo : $W < 0$: trabalho realizado pelo sistema

\hookrightarrow go to pg. 33

como, p/ processo isoterâmico: $p_1 V_1 = nRT_1 = nRT_2 = p_2 V_2$

$$\hookrightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

$$\hookrightarrow W = RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = p_1 V_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (34.1)$$

Ex. 2: transformação adiabática reversível (isentrópica) de um gás ideal;

p/ esse processo, verifica-se que:

$$pV^r = \text{cte}; \quad r = \frac{c_p}{c_v} : \text{razão entre calores específicos a pressão } (c_p) \text{ e volume } (c_v) \text{ des (veja pg. 44)} \quad (34.2)$$

$$r > 1$$

$$\text{Eq. (32.2): } dW = -pdv = -\frac{\text{cte}}{v^r} dv = -\text{cte} v^{-r} dv$$

$$\hookrightarrow W = \int_1^2 dW = -\text{cte} \int_{v_1}^{v_2} v^{-r} dv = -\frac{\text{cte}}{1-r} (v_2^{-r+1} - v_1^{-r+1})$$

$$= \frac{1}{r-1} \left(\frac{\text{cte}}{v_2^r} v_2 - \frac{\text{cte}}{v_1^r} v_1 \right) = \frac{1}{r-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (34.3)$$

notas Eqs. (34.1) e (34.3): relação entre W associado a um certo processo e as variáveis termodinâmicas que descrevem sistema e parâmetros do sistema (nesse caso: r).

considera: sistema descrito pelas variáveis p e T ;

nesse caso, como o volume não é considerado como variável independente, temos que

$$V = V(p, T)$$

↳ p/ um processo infinitesimal:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \quad (35.1)$$

é interessante definir as quantidades: Eq. (25.3):

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T : \text{compressibilidade isotérmica} \quad (35.2)$$

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

: quantidades que caracterizam um sistema;

podem depender de p e T : veja, e.g., Figs. 2.16 e 2.17, Sears

Obs.: since κ_T : como $\Delta p > 0 \rightarrow \Delta V < 0 \rightarrow \kappa_T > 0$.

$$\text{↳ Eq. (35.1): } dV = -\kappa_T V dp + \beta_p V dT \quad (35.3)$$

↳ p/ um determinado processo:

$$W = \int_1^2 dW = - \int_1^2 p dV = - \int_{p_1}^{p_2} \kappa_T V dp - \int_{T_1}^{T_2} \beta_p V dT \quad (35.4)$$

Eq. (32.2) Eq. (35.3)

Eq. (35.4): caso geral, válida p/ fluido e sólido sob pressão hidrostática.

Ex. 3: transformação isotérmica sólido,

$$\text{nesse caso, Eq. (35.4): } W = \int_{p_1}^{p_2} \kappa_T V dp$$

hipótese: $V \approx cte$ e $\kappa_T \approx cte$ p/ $p_1 \leq p \leq p_2$

$\hookrightarrow W = \frac{1}{2} \kappa_T V (p_2^2 - p_1^2)$

Ex. 4: transformação isobárica sólido,

nesse caso, Eq. (35.4): $W = - \int_{T_1}^{T_2} \beta p V dT$

hipótese: $V \approx cte$ e $\beta p \approx cte$ p/ $T_1 \leq T \leq T_2$

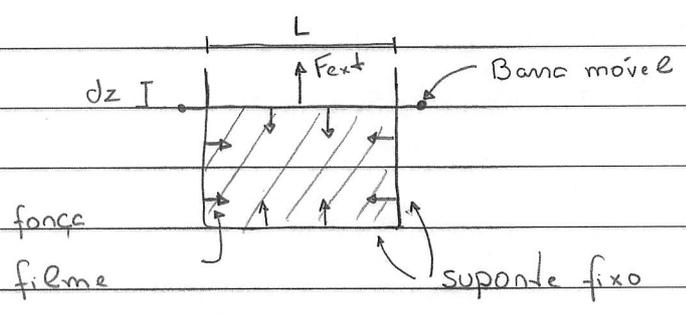
$\hookrightarrow W = - pV\beta p (T_2 - T_1)$

\hookrightarrow go to pg. 36.1

\rightarrow (3) trabalho contra tensão superficial,

• inicial: sobre a tensão superficial γ (Secans),

consideram: filme (líquido) \oplus suporte (frame) formato U



sob suporte

veja Eq. (25.7)

Def. tensão superficial γ : força exercida por 1 superfície filme / comprimento fronteira

$[\gamma] = N/m$

condição de equilíbrio: $F_{ext} = \gamma(2L)$ pois filme apresenta 2 superfícies!

p/ deslocamento infinitesimal dz barragem móvel:

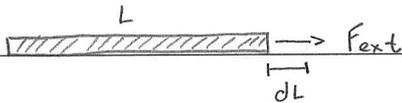
$dW = F_{ext} dz = \gamma(2L dz) = \gamma dA$: (36.1)

: compare Eq. (32.1)



(2) trabalho realizado em um fio sob tensão,

Lembran pg. 25.2 : descrição sistema via tensão \mathcal{F} ,
comprimento L , temperatura T ,



pr variação infinitesimal dL comprimento fio:

$$dW = F_{ext} dL = \mathcal{F} dL : W \text{ sob fio} \quad (36.2)$$

(processo infinitesimal)

nesse caso, $\vec{F}_{ext} = -\vec{\mathcal{F}}$

notan Eq. (36.2):

- $dL > 0 \rightarrow dW > 0$: W realizado sob fio
- $dL < 0 \rightarrow dW < 0$: " " pele fio

Adkins: Def. γ via Eq. (36.3): trabalho necessário p/ aumentar isotermicamente área superfície de uma unidade.

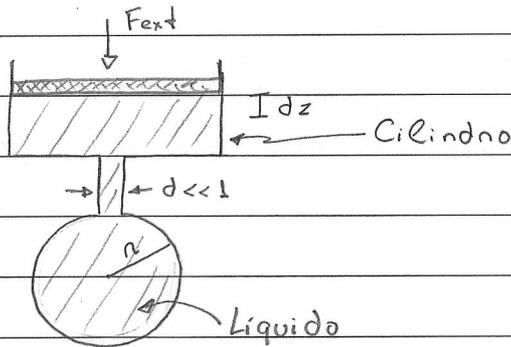
verifica-se que (experimento): $\gamma = \gamma(T)$

$\gamma \neq \gamma(\text{área})$

• p/ processo isotérmico, c/ $A_2 > A_1$:

$$W = \int_1^2 \delta w = \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA \stackrel{\text{Eq. (36.3)}}{=} \gamma \int_{A_1}^{A_2} dA = \gamma(A_2 - A_1) : \text{trabalho necessário p/ aumentar área superfície.} \quad (37.1)$$

• consideram: gota suspensa por capilar:



ideia: determinar relação entre Δp gota-meio e a tensão superficial γ ;

de fato, $\exists \Delta p$ bolha-meio pois $W > 0$ em (37.1)!

consideram: aumento infinitesimal raio da gota,

notam: deslocamento " dz do pistão

\hookrightarrow transferência líquido cilindro p/ gota;

nesse caso, o trabalho realizado por F_{ext} é:

$$\delta w = F_{ext} dz = +p dv = p \cdot 4\pi r^2 dr \quad (37.2)$$

$\nwarrow \Delta p \text{ gota-líquido}$
 $\nearrow \uparrow \text{raio gota}$

notam sinal: $-dv$ líquido cilindro $\rightarrow +dv$ gota

Lei de Gauss: $\epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho = \rho_b + \rho_f = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} + \rho_f$
 \vec{E} total! \uparrow

$$\hookrightarrow \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) + \vec{P}(\vec{r})) = \rho_f(\vec{r})$$

$$\equiv \vec{D}(\vec{r}) : \text{deslocamento elétrico} \quad (39.1)$$

i.e., $\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}) = \rho_f(\vec{r})$: Lei de Gauss p/ meios dielétricos

ou $\oint_S \vec{D} \cdot d\vec{s} = q_f$
 \uparrow carga livre total Q volume V definido por S

notas: $\vec{E}, \vec{D}, \vec{P}$: variáveis p/ descrição sistema elétrico;
 em particular, se meio linear: $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$ (39.2)
 susceptibilidade elétrica
 do material

Eqs. (39.1) e (39.2): $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$
 $= \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon \vec{E}$ (39.3)

$\equiv \epsilon$: permissividade do meio

p/ uma carga pontual q , temos que:

$$W = -q \int_{-\infty}^{\vec{r}} \vec{E} \cdot d\vec{e} = q \left(\sqrt{(\vec{r})} - \underbrace{\sqrt{(\vec{r} \rightarrow +\infty)}}_{=0} \right) = U(\vec{r}) : \quad (39.4)$$

: energia potencial eletrostática $U(\vec{r})$ da carga q =
 = trabalho W realizado por uma força externa
 p/ movimentar carga q de ∞ até posição \vec{r} cujo potencial
 (associado a uma certa distribuição de cargas) é $V(\vec{r})$.

Eq. (39.4): permite determinar a energia potencial eletrostática armazenada em uma certa distribuição de cargas.

em particular, p/ meio dielétrico: consideran processo de montagem da distribuição de cargas livres (apenas) na presença do meio:

$$\rho_f(\vec{r}) \Rightarrow \rho_f(\vec{r}) + \delta\rho_f(\vec{r}) \quad (*) \tag{40.1}$$

Eq. (39.4) $\rightarrow \delta W = \int d^3r \delta\rho_f(\vec{r}) V(\vec{r}) : W_{ext} \downarrow p/ (*)$

verifico-se que (veja pg. 40.1)

$$\delta W = \int d^3r \delta\vec{D} \cdot \vec{E} \tag{40.2}$$

como $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \rightarrow \delta\vec{D} = \epsilon_0 \delta\vec{E} + \delta\vec{P}$

$$\hookrightarrow \delta W = \int d^3r \epsilon_0 \delta\vec{E} \cdot \vec{E} + \delta\vec{P} \cdot \vec{E} \tag{40.3}$$

notas: apenas o segundo termo (40.3) associado ao material

$$\hookrightarrow \delta W = \int d^3r d\vec{P}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}) : W \text{ realizado por } \vec{E} \text{ sob dielétrico} \tag{40.4}$$

Lembran: descrição macroscópica dielétrico: via $\vec{P}(\vec{r})!$

caso particular: $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}$ momento de dipolo
 $\vec{P}(\vec{r}) = \vec{P}$: uniformes elétrico total

$$\hookrightarrow \text{Eq. (40.4)} : \delta W = d\vec{P} \cdot \vec{E} \int d^3r = \vec{E} \cdot d(v\vec{P}) = \vec{E} \cdot d\vec{p} : \text{meio} \tag{40.5}$$

: comparan Eq. (32.2) e tabela (6.1)

obs: Sec. 3.5.3, Adkins: Eq. (40.5) obtida via análise caso particular: capacitor \oplus dielétrico



· Detalhes, Eq. (40.2):

como $\delta \vec{D} = \vec{D} - \vec{D}_0 \rightarrow \vec{\nabla} \cdot (\vec{D} - \vec{D}_0) = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} - \vec{\nabla} \cdot \vec{D}_0 = \delta(\vec{\nabla} \cdot \vec{D})$

$$\vec{\nabla} \cdot (\delta \vec{D})$$

Eq. (39.1): $\delta(\vec{\nabla} \cdot \vec{D}) = \vec{\nabla} \cdot (\delta \vec{D}) = \delta \rho_f$

↳ Eq. (40.1): $\delta w = \int d^3n \vec{\nabla} \cdot (\delta \vec{D}) v(\vec{n})$

como $\vec{\nabla} \cdot (\delta \vec{D} v) = \delta \vec{D} \cdot \vec{\nabla} v + v \vec{\nabla} \cdot \delta \vec{D}$

↳ $\delta w = \int d^3n \vec{\nabla} \cdot (\delta \vec{D} v) - \int d^3n \delta \vec{D} \cdot \vec{\nabla} v$

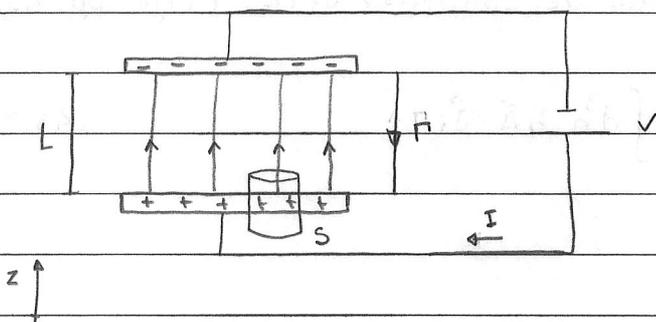
Teorema de Gauss = $\oint_S v \delta \vec{D} \cdot d\vec{s} = \int d^3n \delta \vec{D} \cdot \vec{E}$, pois $\vec{E} = -\vec{\nabla} v$

$\sim \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot n^2 \sim \frac{1}{n}$

↳ 0

↳ $\delta w = \int d^3n \delta \vec{D} \cdot \vec{E}$

Ex.: consideramos capacitor placas planas e paralelas,
 área A , distância entre placas = L
 ⊕ dielétrico;



ideia: verificar Eqs. (40.2) e (40.5)

consideramos processo carga capacitor; temos que

$$dW = V dq : \text{trabalho realizado fonte externa } V.$$

por simetria: $\vec{E} = E\hat{z}$ e $\vec{D} = D\hat{z}$

$$\text{Lei de Gauss: } \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{S} = q_f = \int_{\text{BASE CILINDRO}} (D\hat{z}) \cdot (dS\hat{z}) = DA = q_f = q$$

$$\hookrightarrow A dD = dq$$

$$\text{como: } V = V_+ - V_- = - \int_{-}^{+} \vec{E} \cdot d\vec{z} = - \int_0^L (E\hat{z}) \cdot (-dz\hat{z}) = EL$$

$$\hookrightarrow dW = V dq = (EL)(A dD) = dD \cdot E \cdot (LA) = \overset{\text{volume dielétrico}}{\sqrt{E dD}} :$$

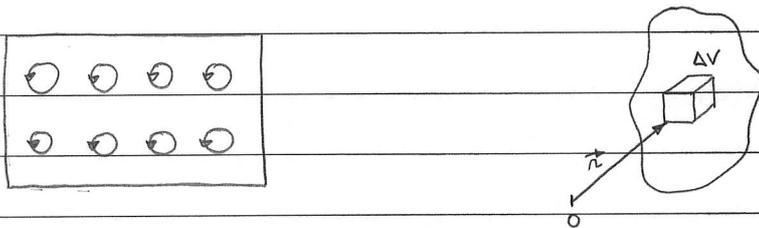
: comparan Eq. (40.2)

$$= VE (E_0 dE + dP) =$$

$$= E_0 V E dE + E d(\underbrace{VP}) : \text{comparan Eq. (40.5)}$$

(5) trabalho realizado por um campo magnético

• Lembra magnetostática: descrição material magnético =
= conjunto dipolos magnéticos ~ correntes (atômicas)
localizadas



• para descrição macroscópica do material magnético, é interessante introduzir o vetor magnetização $\vec{M}(\vec{r})$:

$$\vec{M}(\vec{r}) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{m}}{\Delta V} \quad ; \quad \Delta \vec{m} = \sum_i \vec{m}_i \quad (4.1.1)$$

$\vec{r} \in \Delta V$

$\vec{m}_i \in \Delta V$: i -ésimo momento de dipolo magnético $\in \Delta V$

• para material descrito pela magnetização $\vec{M}(\vec{r})$, é possível introduzir:

$\vec{K}_M = \vec{M} \times \hat{n}$: densidade superficial correntes de magnetização
 $\vec{J}_M = \vec{\nabla} \times \vec{M}$: " de correntes de magnetização

↳ $\vec{J}(\vec{r}) = \vec{J}_M(\vec{r}) + \vec{J}_f(\vec{r})$: densidade total de corrente
" corrente elétrons livres

Lei de Ampère: $\frac{1}{\mu_0} (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \vec{J} = \vec{J}_f + \vec{J}_M = \vec{J}_f + \vec{\nabla} \times \vec{M}$

↳ $\vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \right) = \vec{J}_f$

$\equiv \vec{H}(\vec{r})$: campo vetorial auxiliar \vec{H}

i.e., $\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = \vec{J}_f(\vec{r})$: Lei de Ampère
 p/ meios magnéticos

(42.1)

ou $\oint_{\Gamma} \vec{H} \cdot d\vec{e} = I_f$
 \uparrow corrente cargas livres através Γ

notas: $\vec{B}, \vec{H}, \vec{M}$: variáveis p/ descrição sistema magnético;
 em particular, se meio linear: $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$

susceptibilidade magnética \rightarrow (42.2)
 do material

Eqs. (41.2) e (42.2): $\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \chi_m \vec{H}$
 $= \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} = \mu \vec{H}$

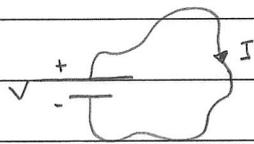
$\equiv \mu$: permeabilidade do material.

go to pg. 42.1 \rightarrow

\rightarrow sobre a energia magnética,

Def.: trabalho reversível necessário p/ estabelecer
 campo magnético \vec{B} ;

considerar: circuito, resistência R , fonte externa V



$$V + \mathcal{E} = RI$$

\uparrow emf induzida
 \uparrow emf fonte externa

trabalho feito por V sob $\delta q = I \delta t$:

$$\delta W = V(I \delta t) = (RI - \mathcal{E})(I \delta t)$$

$$= -\mathcal{E} I \delta t + RI^2 \delta t = I \delta \Phi + RI^2 \delta t$$

$$= - \left(-\frac{d\Phi}{dt} \right) I \delta t$$

energia liberada, e feito

Joule (irreversível)

em particular, p/ material paramagnético $\chi_m > 0$ e,
verifica-se que:

$$\chi_m = \frac{c'}{T}, \quad c' = \text{cte} : \text{Lei de Curie} \quad (42.3)$$

como

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \rightarrow \vec{M} = \frac{c'}{T} \vec{H} \quad (42.4)$$

caso particular: $\vec{H}(\vec{a}) = \vec{H}$

$$\vec{M}(\vec{a}) = \vec{M}$$

$$\hookrightarrow \vec{M} = \vec{M}_V = \frac{c' V \vec{H}}{T} = \vec{m} = \frac{c}{T} \vec{H} \quad (42.5)$$

Eq. (41.5)

momento de dipolo
magnético total material

notar: Eqs. (42.4) e (42.5): equações de estado.

go to pg. 42 →

notas: $\delta W_b = I \delta \Phi$: trabalho realizado pela fonte externa,
 contrária emf induzida : energia necessária
 p/ estabelecer campo \vec{B} ! (43.1)

verifica-se que, p/ uma densidade de corrente $\vec{J}_f(\vec{r})$ (veja pg. 43.1)

$$\text{Eq. (43.1)} \rightarrow \delta W_b = \delta W = \int d^3n \delta \vec{A} \cdot \vec{J}_f \quad (43.2)$$

que pode ser reescrita como:

$$\delta W = \int d^3n \vec{H} \cdot \delta \vec{B} \quad (43.3)$$

$$\text{como } \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \rightarrow \delta \vec{B} = \mu_0(\delta \vec{H} + \delta \vec{M})$$

$$\hookrightarrow \delta W = \int d^3n \mu_0 \vec{H} \cdot \delta \vec{H} + \mu_0 \vec{H} \cdot \delta \vec{M} \quad (43.4)$$

notas: apenas o segundo termo (43.4) associado ao material

$$\hookrightarrow \delta W = \int d^3n \mu_0 \vec{H} \cdot \delta \vec{M} \quad : \quad W \text{ realizado por } \vec{H} \quad (43.5)$$

sob material
magnético ou magnetizado.

Obs.: Eq. (43.5) : OK cl Sears and Salingen
 e Zemansky

but \neq Adkins!

· Detalhes, Eqs. (43.2) e (43.3):

pr circuito Γ em repouso e forma fixa:

$$I \Phi_B = I \int_S d\vec{s} \cdot \vec{B} = I \int_S d\vec{s} \cdot (\vec{v} \times \vec{A}) = I \oint_{\Gamma} d\vec{e} \cdot \vec{A}$$

↑
superfície definida pela curva Γ

$$\hookrightarrow \text{Eq. (43.1)}: \quad \delta W = I \delta \Phi = I \oint_{\Gamma} d\vec{e} \cdot \delta \vec{A} \rightarrow \int d^3n \vec{J}_f \cdot \delta \vec{A}$$

Γ : forma fixa

$$\textcircled{+} \text{ Eq. (42.1)}: \quad \delta W = \int d^3n (\vec{v} \times \vec{H}) \cdot \delta \vec{A} \quad (43.7)$$

Lembran: identidade $\vec{v} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) = \vec{B} \cdot \vec{v} \times \vec{A} - \vec{A} \cdot \vec{v} \times \vec{B}$

$$\hookrightarrow \text{Eq. (43.7)}: \quad \delta W = \int_V d^3n \vec{H} \cdot (\vec{v} \times \delta \vec{A}) + \underbrace{\vec{v} \cdot (\vec{H} \times \delta \vec{A})}_{\oint_S (\vec{H} \times \delta \vec{A}) \cdot d\vec{s}}$$

pr volume V "suficientemente grande"

e distribuição localizada

de correntes

$$: \quad \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot r^2 \sim \frac{1}{r} \rightarrow 0$$

$$\hookrightarrow \delta W = \int d^3n \vec{H} \cdot (\vec{v} \times \delta \vec{A}) = \int d^3n \vec{H} \cdot \delta \vec{B}$$

$\delta(\vec{v} \times \vec{A})$

Lembran: descrição macroscópica material magnético
ou magnetizado: via $\vec{H}(\vec{r})$

• caso particular: $\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}$
 $\vec{M}(\vec{r}) = \vec{M}$: uniformes

$$\hookrightarrow \text{Eq. (43.6)}: dW = \mu_0 d\vec{M} \cdot \vec{H} \int d^3r = \mu_0 \vec{H} \cdot d(\sum \vec{m}) = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{m} \quad (44.1)$$

momento dipolo magnético total material

: compare Eq. (32.2) e Eq. (6.3)

Obs.: Sec. 3.5.4, Adkins: Eq. (40.5) obtida via análise caso particular: solenóide \oplus momento magnético

go to pg. 44.1 \rightarrow

\rightarrow Capacidades caloríficas (heat capacities),

$$\cdot \text{Eqs. (29.1) e (32.1)}: dQ = dU - dW = dU - \sum_i X_i dx_i \quad (44.2)$$

se α : variável termodinâmica

$$\hookrightarrow \text{Def.}: C^{(\omega)} = \frac{dQ}{d\alpha} : \text{capacidade calorífica} : \quad (44.3)$$

: taxa calor absorvido pelo sistema devido a alteração variável α .

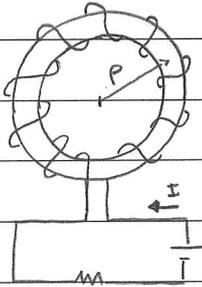
• consideram sistema c/ n-graus de liberdade $\alpha, \beta, \gamma, \dots$;
como Q absorvido depende dos detalhes processo, é interessante considerar:

Ex.: consideramos toróide, área seção transversal $A = \text{cte}$

comprimento circunferência $\approx L$,

percorrido corrente I

e N : # voltas fio em torno toróide



$$\text{Lembrar: } \vec{H}(\rho) = \frac{NI}{2\pi\rho} \hat{\phi}$$

ideia: verificar Eqs. (43.3) e (44.1)

\dot{W} realizado pela fonte externa, Eq. (43.1):

$$\dot{W} = NI \frac{d\Phi_B}{dt} = NIA \frac{dB}{dt}$$

$$\text{como } H \approx \frac{NI}{L} = \frac{NIA}{LA} = \frac{NIA}{V} \rightarrow NIA = VH$$

$V \leftarrow$ volume toróide.

$$\hookrightarrow \dot{W} = VH \frac{dB}{dt} : \text{compara Eq. (43.3)}$$

$$= VH (\mu_0 \frac{dH}{dt} + \mu_0 \frac{dM}{dt})$$

$$= \mu_0 V H \frac{dH}{dt} + H \frac{d(\mu_0 V M)}{dt}$$

$H \frac{dM}{dt}$: compara Eq. (44.1)

go to pg. 44.2 \rightarrow

Resumo: 1ª Lei p/ sistemas simples

	1ª Lei	U em termos duas das var.
hidrostático	$dU = dQ - pdv$	p, V, T
fio sob tensão	$dU = dQ + \mathcal{F}dL$	\mathcal{F}, L, T
superfície	$dU = dQ + \gamma dA$	γ, A, T
dielétrico	$dU = dQ + E dp$	E, p, T
paramagneto	$dU = dQ + \mu_0 H dm$	$\mu_0 H, m, T$

: notar: apenas escalares!

go to pg 44 →

variável modificada

$$C_{\beta, \gamma, \delta, \dots}^{(\alpha)} = \frac{dQ_{\beta, \gamma, \delta, \dots}}{d\alpha} : \text{ taxa } Q \text{ absorvido pelo sistema devido alteração } \alpha \text{ sob } (n-1) \text{ vínculos}$$

(45.1)

Obs. notação:

p/ diferencial exata: $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$; $f = f(x, y)$

↑ variável que permanece cte

" " inexacta: $\frac{dQ_y}{dx}$

Ex. 1: consideramos sistema descrito pelas variáveis V e T ;

$$C_V \equiv C_V^{(T)} = \frac{dQ_V}{dT} : \text{ capacidade térmica a volume cte.}$$

: taxa Q absorvido devido mudança T dado que $V = \text{cte}$;

(45.2)

$$C_T^{(V)} = \frac{dQ_T}{dV}$$

Ex. 2: consideramos sistema descrito pelas variáveis P e T ;

$$C_P \equiv C_P^{(T)} = \frac{dQ_P}{dT} : \text{ capacidade térmica a pressão cte.}$$

(45.3)

: taxa Q absorvido devido mudança T dado que $p = \text{cte}$;

$$C_T^{(P)} = \frac{dQ_T}{dP}$$

• como C é uma quantidade extensiva, é interessante

definir:

$$c = \frac{C}{m} : \text{ capacidade calorífica / massa.}$$

(45.3)

: " " específica

$\hookrightarrow c_v = \frac{C_v}{m}$: cap. calorífica específica a volume cte
ou calor específico a volume cte

$c_p = \frac{C_p}{m}$: cap. calorífica específica a pressão cte
ou calor específico a pressão cte

Ex. 3 : sistema sob pressão hidrostática;

$$\text{Eqs. (29.1) e (33.1)} : dQ = dU + p dv \quad (46.1)$$

hipótese 1 : variáveis independentes T e V ;

$$\text{nesse caso : } U = U(T, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

p/ processo infinitesimal

(46.2)

$$\hookrightarrow \text{Eq. (46.1)} : dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV$$

temos que:

$$C_V^{(T)} = C_v = \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V : \text{relação entre cap. térmica e energia interna}$$

(46.3)

$$\hookrightarrow c_v = \frac{C_v}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V : \text{calor específico a } V \text{ cte}$$

além disso, temos a capacidade calorífica:

$$C_T^{(V)} = \frac{dQ_T}{dV} = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T : \text{taxa } Q \text{ absorvido devido a alteração } V \text{ a } T = \text{cte}$$

(46.4)

(processo isotérmico)

notar: como $T = \text{cte} \rightarrow C_T^{(V)}$: similar calor latente

notas: m^{-3} ou n^{-3} + Eq. (46.2):

$$dq = \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v}_{C_v} dT + \left(p + \left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_T\right) d\sigma \quad \text{notas: quantidades (46.5) específicas}$$

pt um processo isobárico ($p = \text{cte}$), temos que

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} \rightarrow C_p = \frac{dq_p}{dT}$$

$$\hookrightarrow \text{Eq. (46.5): } c_p dT_p = C_v dT_p + \left(p + \left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_T\right) d\sigma_p$$

$$\underline{\text{ou}} \quad C_p - C_v = \left(p + \left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_T\right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p \quad (46.6)$$

: relação entre C_p e C_v e funções de estado u, p, σ, T ;
se u em termos p, σ, T determinada: equação de
energia

⊕ eq de estado \rightarrow R.H.S. (46.6): determinado.

pt processo reversível adiabático (isentrópico), temos que

$$dq = 0$$

$$\text{Eq. (46.5)} \rightarrow C_v \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_s = \left(-p + \left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_T\right) \quad (46.7)$$

↑ entropia específica, cte no processo
(definição a posteriori)

hipótese 2: variáveis independentes p e T;

nesse caso : $U = U(p, T)$ e $V = V(p, T)$

p/ determinar capacidades caloríficas, é necessário expressar dQ em termos de dp e dT ;

Como : $dQ = dU + pdv$: 1ª lei, Eq. (29.1)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT$$

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

temos que

$$dQ = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right) dp + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right) dT \quad (47.1)$$

↳ 2 possíveis capacidades caloríficas:

$$C_T^{(p)} = \frac{dQ_T}{dp} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (47.2)$$

$$C_p^{(T)} = C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

: capacidade térmica a pressão cte

Eq. (47.2) : cap. caloríficas em termos var. independentes p e T.

• notar Eqs. (47.1) e (47.2):

$$dQ = C_T^{(p)} dp + C_p^{(T)} dT = \frac{dQ_T}{dp} dp + \frac{dQ_p}{dT} dT$$

: similan

diferencial exata, entretanto lembre que Q não é função de estado : $\int_1^2 dQ$: depende detalhes do processo.

Entalpia,

notar Eq. (46.3): $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

por outro lado, Eq. (47.2): $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

C_p pode ser reescrito como:

$$C_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} (U + pV)\right)_p$$

↳ Def.: $H = U + pV$: Entalpia (função de estado) (48.1)

↳ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$: formalmente similar (46.3) (48.2)

• Como U, p, V : funções de estado

↳ H : " " " "

• Eq. (48.1) $\rightarrow dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$

(48.3)

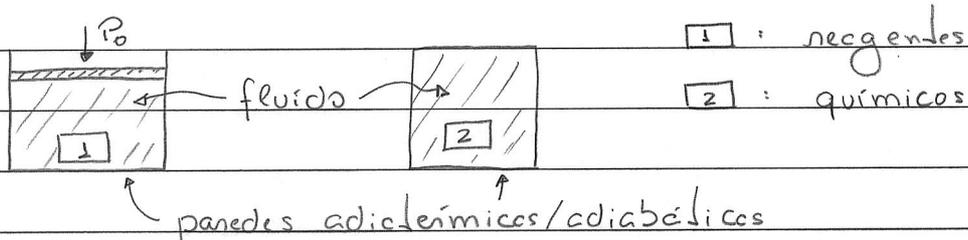
Eq. (29.1) $\overset{\curvearrowright}{=} \delta Q$

• entalpia: quantidade interessante p/ sistemas onde
 ∃ reações químicas;

em particular, p/ processo isobárico ($\Delta p = 0$)

↳ $dH = \delta Q_p \rightarrow \Delta H$: calor de reação

Ex. 1: consideram sistemas 1 e 2



- sistema 1: reagentes químicos [1];
reação química realizada a pressão de P_0 ;
sistema sob pressão hidrostática;

$$\text{Eq. (46.1)}: \delta Q = dU + p dv \rightarrow \Delta Q = U_f - U_i + p_0(v_f - v_i)$$

↑ antes reação química
↑ após " "

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \Delta Q &= (U_f + p_0 v_f) - (U_i + p_0 v_i) \\ &= H_f - H_i = \Delta H: \text{calor absorvido ou liberado} \\ &\quad \text{durante reação} \end{aligned}$$

- sistema 2: reagentes químicos [2];
reação química realizada a volume cte;
sistema sob pressão hidrostática;

$$\text{Eq. (46.1)} \rightarrow \Delta Q = U_f - U_i = \Delta U: \text{calor absorvido ou liberado} \\ \text{durante reação}$$

↳ escolha função de estado U ou H depende condições (vínculos) sob sistema!

go to pg. 49.1 →

↳ Processo de escoamento.

Def.: processo que envolve o escoamento estacionário de um fluido através de um dispositivo e que possibilita a transformação energia interna → energia externa (e.g., energia potencial) ou trabalho.

Lembrar: escoamento estacionário: campo de velocidades \vec{v} que descreve fluido e cte no tempo: $\vec{v} = \vec{v}(\vec{r})$

$$\hookrightarrow \vec{v} \cdot \vec{j}(\vec{r}) = 0.$$

verifica-se que: entalpia é uma quantidade interessante.

Ex. 2: sistema descrito variáveis independentes p e T , veja pg. 47

como entalpia é uma função de estado: $H = H(p, T)$ ou $h = h(p, T)$

↳ p/ processo infinitesimal: $dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT$

Eq. (48.3): $dh = du + p d\sigma + \sigma dp = dq + \sigma dp$

↳ $dq = dh - \sigma dp$

ou $dq = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \sigma\right) dp$ (49.1)

↳ $c_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$: Eq. (48.2)

↳ Eq. (49.1) : $dq = c_p dT + \left(\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \sigma\right) dp$: (49.2)

: compare Eq. (46.5)

• p/ um processo isocórico ($v = \text{cte}$) : $c_v = \frac{dq_v}{dT}$: Eq. (45.2)

Eq. (49.2) : $c_v dT = c_p dT + \left(\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \sigma\right) dp$

ou $c_p - c_v = \left(\sigma - \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$: similar Eq. (46.6) (49.3)

• p/ processo adiabático : $dq = 0$

↳ Eq. (49.2) $\rightarrow c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\sigma - \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T\right)$: similar Eq. (46.7)

(49.4)

↳ pg. 49

· variáveis p/ descrição do sistema:

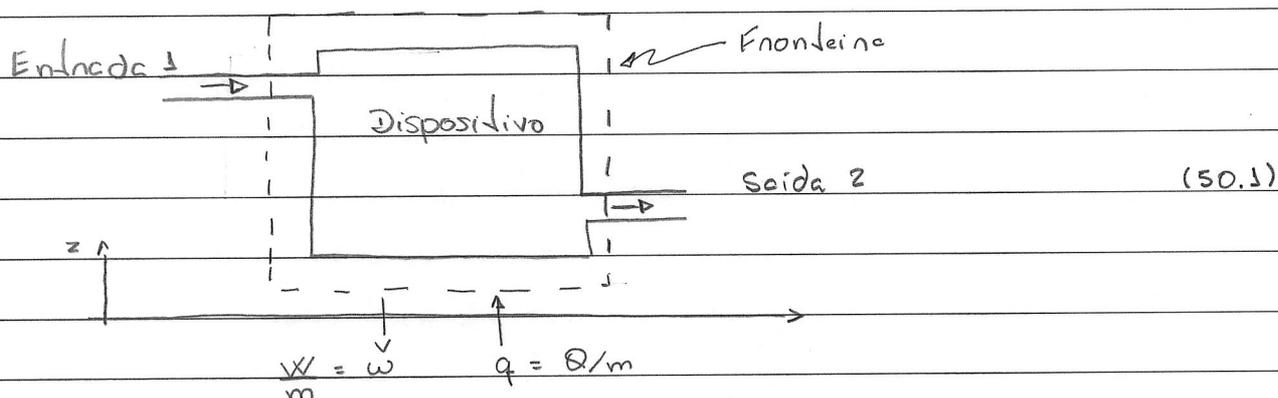
p : pressão

u : energia interna específica

c : velocidade fluido

v : volume específica

z : altura



Entrada 1 : energia fluido/massa : $u_1 + \frac{1}{2} c_1^2 + g z_1$

⊕ $p_1 \sigma_1$: trabalho realizado pelo fluido sob dispositivo na entrada

↳ $e_1 = u_1 + p_1 \sigma_1 + \frac{1}{2} c_1^2 + g z_1$: energia fluido/massa (50.2)

Saída 2 : similar Eq. (50.2) ⊕ índice 1 → 2

hipótese : \exists trabalho mecânico $w = \frac{\dot{W}}{m}$ realizado pelo fluido

$\underline{=}$ calor $q = \frac{\dot{Q}}{m}$ absorvido pelo fluido

↳ conservação de energia p/ sistema :

$$e_1 - e_2 = w - q$$

ou

$$w = (u_1 + p_1 \sigma_1) - (u_2 + p_2 \sigma_2) + (\frac{1}{2} c_1^2 - \frac{1}{2} c_2^2) +$$

h_1

h_2

+ $(g z_1 - g z_2) + q$

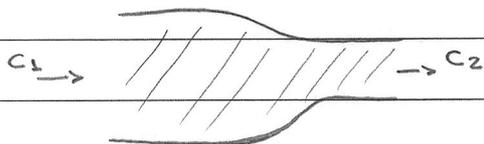
(50.2)

Eq. (50.2): equação de energia p/ escoamento estacionário fluido;
 1ª lei aplicada a um " " " "
 genêr, válida processos reversíveis e irreversíveis

novamente, Eq. (50.2):

$$w = (h_1 - h_2) + \frac{1}{2} (C_1^2 - C_2^2) + g(z_1 - z_2) + q \quad (51.1)$$

Ex. 1: escoamento fluido através bocal (nozzle).



nesse caso: $z_1 = z_2$, $w = 0$ e $q = 0$

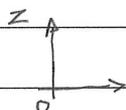
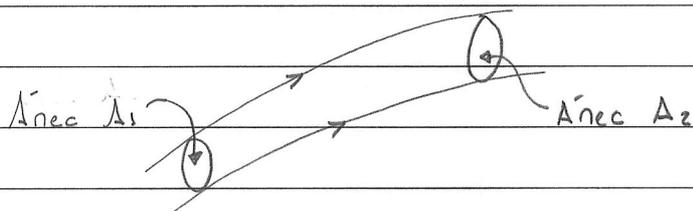
$$\hookrightarrow \text{Eq. (51.1): } h_1 - h_2 + \frac{1}{2} (C_1^2 - C_2^2) = 0$$

$$\text{ou } C_2^2 = C_1^2 + 2(h_1 - h_2) \quad (51.2)$$

ideia: dispositivo tal que $h_1 \gg h_2$: veja Sec. 3.8.3, Adkins.

Ex. 2: escoamento fluido incompressível,

\hookrightarrow densidade $\rho = \text{cte}$



hipótese: escoamento adiabático e

s/ atrito $\rightarrow w_{\text{viscoso}} \approx 0$ e $q = 0$

$$\text{Eq. (51.1): } h_1 + \frac{1}{2} C_1^2 + g z_1 = h_2 + \frac{1}{2} C_2^2 + g z_2 = \text{cte}$$

ou $u + p/\rho + \frac{1}{2}c^2 + gz = cte$: p/ \forall pto fluido

p/ fluido incompressivel : $u = cte$, pois $du = 0$ e $q = 0$

como densidade $\rho = \frac{m}{v} = \frac{1}{\sigma}$

$\hookrightarrow \frac{1}{\rho} p + \frac{1}{2}c^2 + gz = cte$

ou $p + \frac{1}{2}\rho c^2 + \rho gz = cte$: Eq. de Bernoulli (52.1)

Eq. (52.1) : descricao escoamento estacionario fluido

incompressivel;

condicoes : escoamento adiabatico e s/ atrito

Obs. : veja Sec. 3.8, Adkins p/ outros exemplos de processos de escoamento.

(veja P. 227, 228)

$(dp)_{ad} = \sigma (dc)_{ad}$ (52.2)

$(dp)_{ad} = \sigma (dc)_{ad}$ (52.3)

$du = \dots \rightarrow p = \rho c^2 \rightarrow (dp)_{ad} = -p \dots$

$p = \rho c^2$

$\frac{dp}{p} = \dots$

Gas ideal,

(p/ detalhes, veja Cap. 5, Zemansky)

inicial 1: equação de estado de um gás,

considerar: n moles gás, temperatura T fixa;

medidas: pressão p e volume V ;

verifica-se que a relação entre $p\bar{v}$ e p , onde $\bar{v} = \frac{V}{n}$: volume específico,

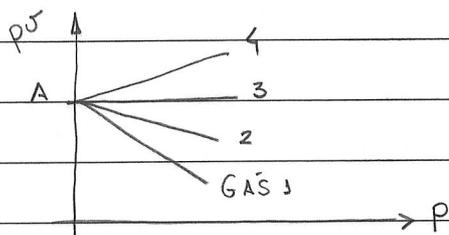
pode ser escrita como:

$$p\bar{v} = A(1 + Bp + Cp^2 + \dots) \quad \text{: expansão virial} \quad (52.2)$$

coeficientes viriais α temperatura
natureza do gás

entretanto, no limite de baixas pressões,

verifica-se que (experimentalmente):



: veja Fig. 5.1, Zemansky

i.e., $\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{v}) = A$: depende temperatura T
independe natureza do gás.

de fato, cte A pode ser escrita como:

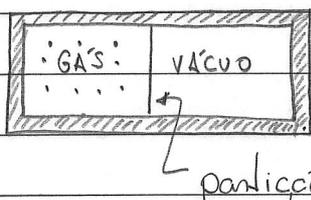
$$A = RT \quad ; \quad R = 8,32 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad \text{: cte molar} \quad (52.3)$$

dos gases

$\hookrightarrow \lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT$: equação de estado de um gás no limite de baixas pressões. (52.4)

inicial 2: energia interna de um gás real,

considerar: gás em cilindro, paredes adiabáticas



notar: remoção de partição \rightarrow expansão livre e adiabática do gás

nesse caso $Q = W = 0$,

\hookrightarrow 1ª Lei (28.1): $\Delta U = Q + W = 0 \rightarrow$ energia interna gás cte durante processo

\hookrightarrow Q.: $\Delta T \neq 0$ pr expansão livre de um gás?

A.: experimento Joule (veja Sec. 5.2, Zemansky pr detalhes):
medida $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ pr processo: difícil!

experimento alternativo:

verifica se $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ e $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ (52.5)

em detalhes: considerando variáveis independentes T e V

$\hookrightarrow U = U(T, V)$ e pr processo infinitesimal:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad : \text{Eq. (46.2)}$$

hipótese: $dT = 0$ pr expansão livre

$$\hookrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow U = U(T) \quad (52.6)$$

por outro lado, considerando var. independentes p e T , temos que

$$U = U(p, T) \quad \text{e} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT \quad : \text{Eq. (47.1)}$$

$$\text{se } dT = 0 \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \rightarrow U = U(T) \quad (52.7)$$

[Eqs. (52.6) e (52.7)] \rightarrow se $dT = 0$ em uma expansão livre de um gás $\rightarrow U = U(T)$ ou Eq. (52.5)

verifica-se que (veja Sec. 5.2, Zemansky p/ descrição experimento):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = f(T) \rightarrow U = U(p, T) \quad : \text{gás real} \quad (52.8)$$

\hookrightarrow Resumo: propriedades gás real:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT \quad : \text{eq. de estado} \quad (52.9)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = f(T) \quad : \text{energia interna}$$

\hookrightarrow Def.: gás ideal: sistema tal que

$$pV = nRT \quad : \text{eq. de estado} \quad (52.10)$$

$$\text{e} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad : \text{energia interna}$$

Como:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \oplus \quad \text{Eq. (52.10)} \rightarrow U = U(T)$$

$$= -P/v \neq 0$$

\uparrow eq. de estado

↳ novamente, definição gás ideal: sistema tel que

$$pV = nRT : \text{eq. de estado}$$

(52.11)

$$U = U(T) : \text{energia interna}$$

• sobre o conceito gás ideal: idealização, pode ser utilizado p/ descrever aproximadamente o comportamento de um gás sob determinadas condições.

• sobre as capacidades térmicas do gás ideal,

$$1^{\circ} \text{ Lei p/ sistema hidrostático: } dQ = dU + pdV : \text{Eq. (44.4)}$$

$$2^{\circ} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v : \text{Eq. (46.3): cap. térmica a volume cte}$$

$$\text{como } U = U(T) \rightarrow C_v = \frac{dU}{dT} \rightarrow dU = C_v dT$$

$$\text{↳ } dQ = C_v dT + pdV \quad (52.12)$$

como eq de estado (52.11) válida p/ estados de equilíbrio em um processo, temos que

$$pV = nRT \rightarrow pdV + Vdp = nRdT \rightarrow pdV = nRdT - Vdp$$

$$\text{↳ Eq. (52.12): } dQ = (C_v + nR)dT - Vdp \quad (52.13)$$

$$\text{como } C_p = \frac{dQ_p}{dT} : \text{Eq. (45.3): cap. térmica a pressão cte}$$

$$\text{| Eq. (52.13) } \rightarrow C_p = C_v + nR : \text{gás ideal:} \quad (52.14)$$

: veja comentário após Eq. (5.9), Zemansky.

notas: como $U = U(T)$ Eq. (46.3) e (52.14), $C_v = C_v(T)$
 $\underline{=}$ $C_p = C_p(T)$

notas: Eq. (52.13) pode ser escrita como:

$$dQ = C_p dT - V dp \quad (52.15)$$

• sobre processo isoentropico gás ideal,

nesse caso, p/ processo infinitesimal: $dQ = 0$

$$\hookrightarrow dQ = C_v dT + p dv = 0 \quad C_v dT = -p dv$$

$\underline{=}$

$$dQ = C_p dT - V dp = 0 \quad C_p dT = V dp$$

$$\hookrightarrow \frac{dp}{p} = - \frac{C_p}{C_v} \frac{dv}{v}$$

$$= \gamma : \text{Eq. (34.2)}$$

hipótese: $\gamma = \text{cte}$ p/ Δp e Δv considerados; temos que

$$\int \frac{dp}{p} = - \gamma \int \frac{dv}{v} \rightarrow \ln p = - \gamma \ln v + \ln \kappa = \ln v^{-\gamma} \kappa$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{cte}}$

$\hookrightarrow p v^\gamma = \kappa = \text{cte}$: relação entre p e v válida p/ estados E processo isoentropico (52.16)

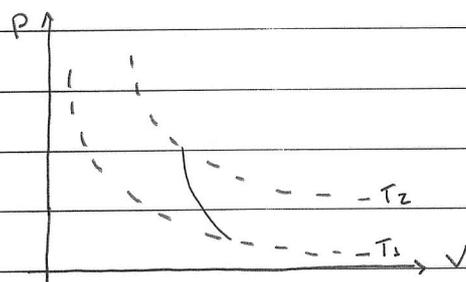
Obs.: Eq. (52.16): not ok p/ expansão livre, pois o processo não é quasistático.

$$\text{Eq. (52.16)} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = -r \kappa v^{-r-1} = -r \kappa \frac{v^{-1}}{v^r} = -r \frac{p}{v}$$

por outro lado, p/ processo isotérmico:

$$\text{Eq. (52.11)}: p v = cte \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{p}{v}$$

como $r > 1 \rightarrow$ diagrama p/v :



• eq. de estado (52.11) e Eq. (52.16): verifica-se que
(veja P.4.20, Sears):

$$T p^{(1-r)/r} = cte$$

(52.18)

$$T v^{r-1} = cte$$