

TERMODINÂMICA

i) Descreve propriedades observáveis de substâncias:

$\left\{ \begin{array}{l} V: \text{volume de um gás.} \\ \Delta S: \text{expansão de um fio.} \\ P: \text{polarização de um dieletrico.} \end{array} \right.$
 ()
 macroscópicos.

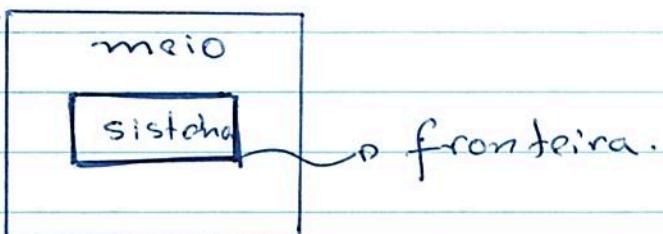
Desenvolvimento empírico sec. 19.

ii) Formula regras que propriedades devem obedecer em processos (mudança de estado)

Lei 0: Define temperatura (T) ; Lei 1: Define Energia (U)
 Lei 2: Define entropia ; Lei 3 \rightarrow Valores possíveis de entropia.

a) Sistema.

Pessoas do Universo de interesse.



interação de sistema com meio através da fronteira.

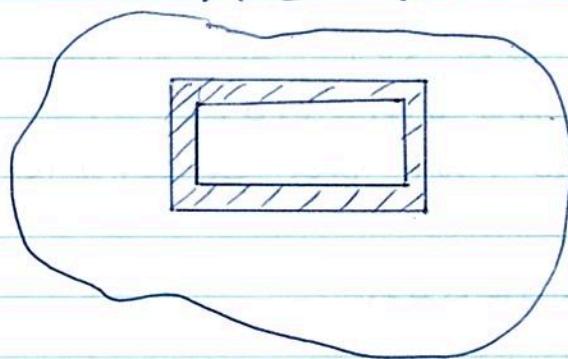
2 formas: fornecimento.

ou realização de trabalho

no (ou pelo) sistema.

Paredes (fronteiras) adiabáticas:

(impossibilita interações (ou contato) térmico do sistema c/ meio.



Paredes rígidas: impossibilita trabalho de origem mecânica, mas permite troca de calor.

Sistema completamente isolado (rígido e adiabático)

paredes não adiabáticas: diatérmica.

→ Variáveis termodinâmicas

Existem 2 tipos de variáveis do sistema.

Extensivas: Dependem da massa do sistema:
tais como: (tamanho),
massa, volume, energia interna
e comprimento.

i. São variáveis que quantificam uma
propriedade intrínseca.

Variáveis intensivas: não são proporcionais à massa do sistema e têm uma definição local.

Ex: pressão, campo elétrico, força e densidade.

É conveniente definir, p/ variáveis extensivas, seu valor específico por unidade de massa.

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

Note que $\frac{1}{\sigma} = \rho$ = densidade (intensiva).

\rightarrow ∴ valores específicos são intensivas

obs. quantidades extensivas (maisculas).

.. específicos (minúsculos).

≠ quantidade que toma um único valor p/ cada estado do sistema é chamada \rightarrow função de estado.

Um cíj de variáveis de estado define um estado propriamente dito do sistema

Equilíbrio termodinâmico

Qdo um sistema sofre uma mudança em seu meio, usualmente há também uma mudança em alguma de suas propriedades. (através de interação térmica ou realização de trabalho).

Qdo o sistema atinge um estado em que não há mais mudança

Isso atinge o equilíbrio termodinâmico

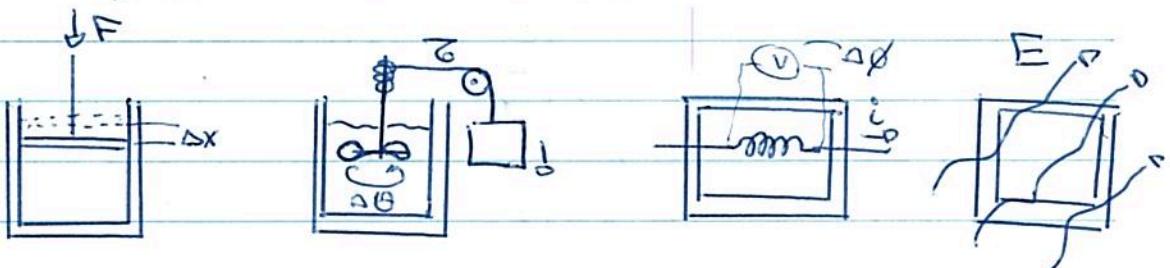
Se 2 sistemas A e B são colocados em contato térmico, ambos sofrerão mudanças de estado.

Qdo não há mais mudança cada um atinge o equilíbrio termodinâmico e os dois sistemas atingem o equilíbrio térmico.

TRABALHO

Realizações de trabalho no (ou pelo) sistema alteram estado

Realizações de trabalho:



$$W = F \cdot \Delta x$$

$$W = \tau \Delta \theta$$

$$W = q \Delta \phi$$

$$W = E \cdot \Delta P$$

$$i = \frac{dq}{dt}$$

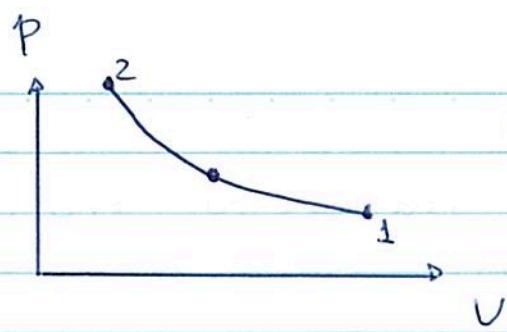
ΔP = mom.
digalo

Processo: mudanças de estado.

Reversível: se sua direção puder ser revertida por mudanças infinitesimais.

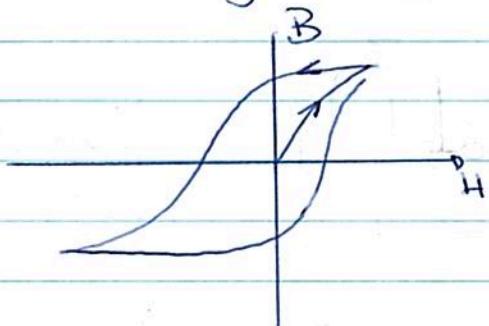
i. implica na necessidade de ser quase-estático e sem histerese.

processo quase-estático: variações lenta de propriedade / cada estado seja de equilíbrio
Cp processo lento.

Ex:

$$(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2)$$

histerese: Ex. magnetização:



obs → ser discussão sobre grupos de liberdade Adkins.

Relações matemáticas.

Sejam x, y, z , variáveis relacionadas:

$$F(x, y, z) = 0 \quad \rightarrow \quad (1)$$

Em princípio é possível rearranjar (1) /

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

diferenciando por partes:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad (1')$$

de forma análoga, temos:

$$y = y(x, z), \quad z = z(x, y). \quad /$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (2)$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \quad (3)$$

substituindo (2) em (1):

$$\begin{aligned} dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \right] \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy \end{aligned}$$

se x e y são independentes,

$$\Rightarrow dy = 0 \quad e \quad dx \neq 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 1 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y}$$

$$\text{se } dx = 0 \quad e \quad dy \neq 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad \text{ou}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Teorema da reciprocidade.

Obs ordem de diferenciação.

$$\text{Seja } dx = x(y, z), \quad \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z}$$

Diferencial exata.

$$\text{Seja } x = x(y, z)$$

então

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

sendo dx o diferencial de uma função de y e t , ela pode ser, em princípio, integrada. Sempre que dx é dif. exata.

O diferencial de uma função de estado deve sempre ser exata, já que uma função de estado, por definição, é uma função simplesmente valorada das variáveis de estado.

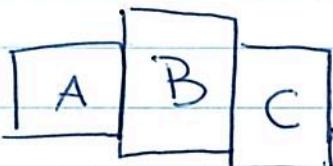
Se, em termos lógicos, uma quantidade infinitesimal não for o diferencial de uma função de estado, então a escrevemos como

δx , ou $dx \equiv$ dif. inexacta

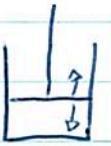
→ não pode ser integrada
domínio da comutação

Lei zero da termodinâmica

"Se dois sistemas estiverem em equilíbrio térmico, separadamente, com um terceiro sistema, então eles devem estar também em equilíbrio térmico entre si."

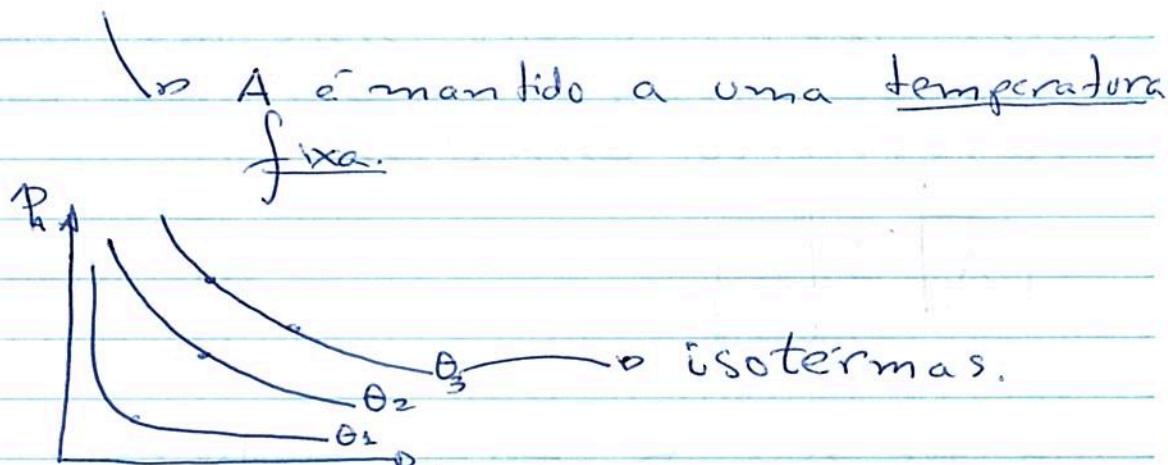


Veja que se B for um termômetro. e ao medir A e depois C, suas indicações não mudas isso significa que nenhuma mudança de estado ocorrerá se A for colocado em contato térmico com C.

Suponha 3 sistemas A,B,C : 
com volume e pressão ajustáveis por um pistão.
C → sistema de referência. p_C e V_C ajustáveis
estado de C : (p_C, V_C) .

Se A for colocado em contato térmico com C e estiver em equilíbrio térmico com esse. $\rightarrow p/p_A$ fixo e só possível p/ um outro valor de V_A .

3/ cada V_A existe 1 único P_A correspondente que permita o equilíbrio térmico com C.



∴ A e B estarão em equilíbrio térmico quando estiverem respectivamente em ~~o~~ ponto da mesma curva isotérmica.

Formalmente ∴ A em eq. térmico com C:

$$F_1(P_A, V_A, p_C, V_C) = 0 \rightarrow p_C = f_1(P_A, V_A, V_C)$$

B em eq. t. com C:

$$F_2(P_B, V_B, p_C, V_C) = 0 \rightarrow p_C = f_2(P_B, V_B, V_C)$$

$$\rightarrow \therefore f_1(P_A, V_A, V_C) = f_2(P_B, V_B, V_C) \quad (1)$$

$$\Leftrightarrow P_A = g(V_A, P_B, V_B, V_C).$$

Mas se $A, C \in B, C \rightarrow$ eq. térmica

$\rightarrow A, B$ eq. térmico

$$\rightarrow F_3(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0$$

$$\hookrightarrow p_A = f_3(V_A, p_B, V_B)$$

$$\therefore g(\underline{V_A}, \underline{p_B}, \underline{V_B}, \underline{V_C}) = f_3(\underline{V_A}, \underline{p_B}, \underline{V_B})$$

\hookrightarrow deve ser concplo.

OBS. eq. (\downarrow)

$$f_1(p_A, V_A, \underline{\underline{V_C}}) = f_2(p_B, V_B, \underline{\underline{V_C}})$$

$$\hookrightarrow \phi_1(p_A, V_A) = \phi_2(p_B, V_B)$$

$\hookrightarrow \Theta = \phi(p, V) \equiv$ equação de estado

temperatura (empírica).

ver sec. 2.5 \rightarrow Temp. termodinâmica,

gas ideal: e termometria

$$pV = RT$$

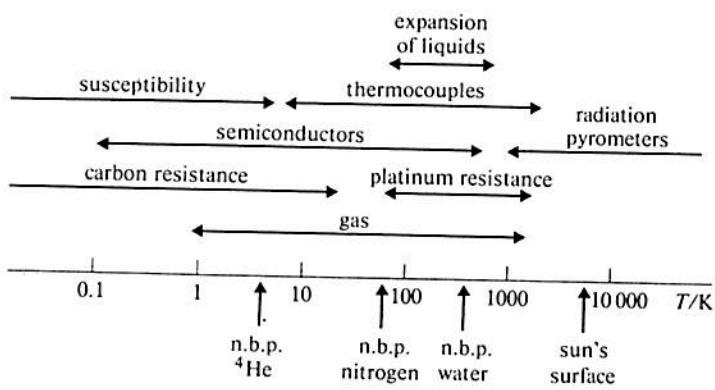
$$\hookrightarrow T = \lim_{p \rightarrow 0} (pV)/R$$

$$T/K = 273.16 \quad \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_T}{\dots}$$

p. triplo da água: T / gelo, água e vapor coexistem.



Fig. 2.4. Useful ranges of different kinds of thermometer.



Primeria Lei da Termodinâmica

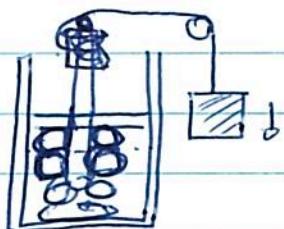
Essencialmente o princípio de conservação de energia, incluindo sistemas com fluxo de calor.

Calor: forma de energia.

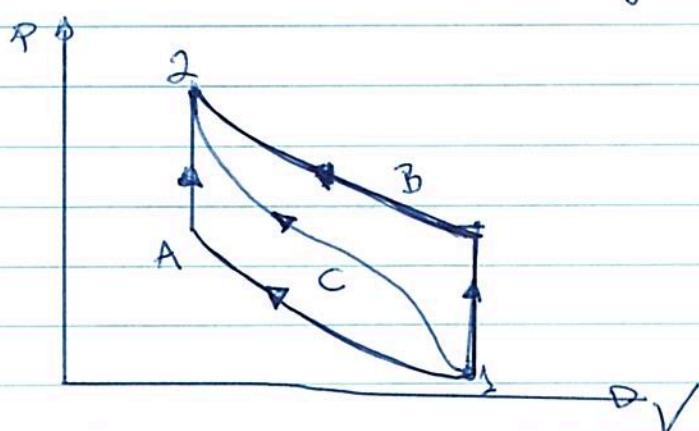
obs (após a 2^a lei).

Joule 1890 → equivalências.

quantidades entre trabalho e calor.



→ Se o estado de um sistema (a princípio isolado) é modificado através da realização de trabalho, a quantidade de trabalho requerida depende somente da mudança efetuada e não da forma em que o trabalho é realizado. Também é independente de estágios intermediários entre o estado final e o inicial.



Resumindo:

“O trabalho total é o mesmo em todos os possíveis processos adiabáticos entre dois estados de equilíbrio quaisquer”

adiabático: sem troca de calor.

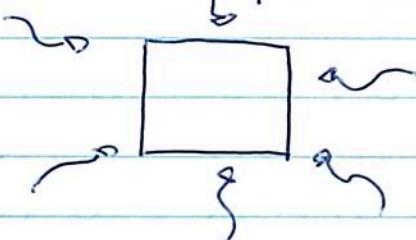
$$\hookrightarrow \Delta U = W$$

mudança

da energia interna, U
devido à mudança de estado

U : função de estado.

E se não for realizado trabalho mas
o sistema for diatérmico?



Pressão e temp. são
alterados $\rightarrow \Delta U \neq 0$

Quantidade de energia.

Q \leftarrow térmica fornecida
“calor”

$$\therefore \Delta U = Q.$$

Obs: nem sempre tão fácil distinguir
calor de trabalho.

Ex. No caso adiabático onde foi realizado trabalho sobre o sistema.

Se o trabalho for realizado por uma resistência elétrica intima ao sistema adiabaticamente isolado.

Mas se for in adiabático e estiver em contato c/ reservatório térmico.

→ computamos a mudança de estado como sendo devida ao calor fornecido.

→ distinção na forma com energia é fornecida de forma ordenada macroscópica (trabalho) ou não (calor).

Situámos serel.

$$\Delta U = W + Q \quad \leftarrow \text{cons. energia}$$

fúnct de estado, $\rightarrow W + Q \rightarrow$ funç de estado.

Mas separadamente.

Q e W não são definidas.

não são f. de estado!

→ é necessário saber como sistema passa da orig. para o final.

Q e W dependem do caminho.

¶

Variações infinitesimais. $\Delta \rightarrow d$

$$dU = dW + dQ = \delta W + \delta Q$$

\rightarrow

$$\int_{Q_1}^{Q_2} \delta Q \neq Q_2 - Q_1$$

e

$$\int_{W_1}^{W_2} \delta W \neq W_2 - W_1 \quad \text{em geral.}$$

\ Somente qdo $\int Q = 0 \rightarrow \int W = dW$
ou $dW = 0 \rightarrow \int Q = dQ$.

Obs.

$Q = \Delta U - W \geq$ Energia
que não pode
ser contabiliza-
da como
trabalho.

Aqui.

$Q > 0 \rightarrow$ calor fornecido
ao sistema

$Q < 0 \rightarrow$ calor fornecido
pelo sistema.

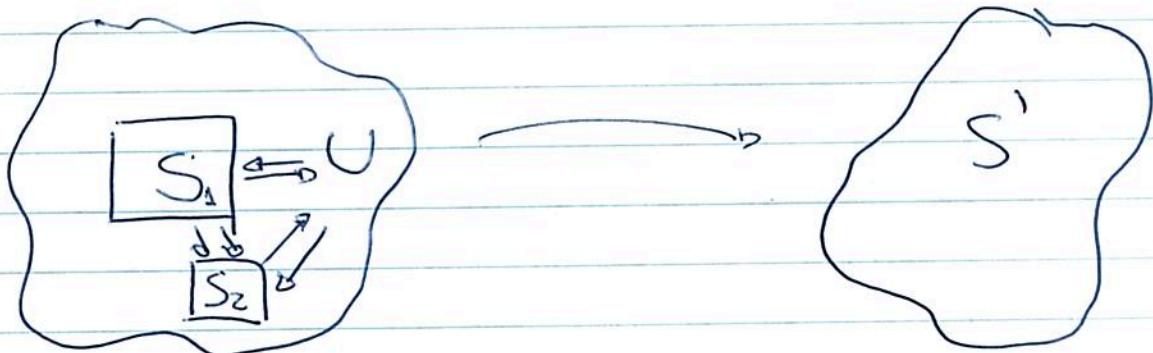
$W > 0$ trabalho realizado
sobre sistema

$W < 0$ trab. real. pelo sistema.

De forma geral:

$$\Delta U_{\text{total}} = \sum_i \Delta U_i = \sum_i (Q_i + W_i) = 0$$

se contabilizadas toda a interação c/ meio como um "mundo" sistema fechado.



— / / —

Trabalho

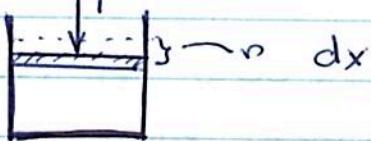
Com mudanças reversíveis (quase-estáticas e sem histerese).

$$\delta W = \sum_i F_i dx_i \rightarrow F_i = \text{força} \\ x_i = \text{deslocamento conjugado a } F_i$$

$$V(T) = T \ln \left(\frac{V_0}{T_0} \right) + \text{constante}$$

Trebalho por pressão hidrostática.

fluido em cilindro c/ pistão sem fricções.



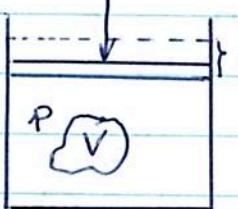
$$\vec{F} = pA \hat{i}$$

$$F = |\vec{F}|$$

$$\delta W = F dx = p A dx = -p dV$$

$$\vec{F} = pA \hat{i}$$

↓ incremento no volume.



→ trabalho em sólido por pressão hidrostática
sist. imerso em fluido incompressível.

todo trabalho →

transferido p/ sólido.

Logo: $dW = -p dV$ de forma similar.

i) P/ Mudança isotérmica em um gás ideal.

$$pV = RT \rightarrow V = \frac{RT}{p}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = - \frac{RT}{p^2} dp$$

$$\leadsto W = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{P}{P^2} dP = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

P/ uma mudança adiabática.
em gás ideal:

$$PV^\gamma \equiv \text{cte} \rightarrow W = \frac{1}{\gamma-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

q/ sólido:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

com $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ = compressibilidade isotérmica.

θ

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \text{expansividade cúbica isobárica.}$$

$$\leadsto dV = -\kappa_T V dP + \beta_p V dT$$

$$\leadsto W = \int_{P_1}^{P_2} \kappa_T V_p dP - \int_{T_1}^{T_2} \beta_p V_p dT$$

P/ mudança isotérmica.

$$W = \int_{P_1}^{P_2} \kappa_T V_p dP \approx \kappa_T V_1 \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2}$$

κ_T e V ~ app. constantes

P/ mudança isobárica,

$$W = - \int_{T_1}^{T_2} \beta_p V dT \approx \underbrace{\beta_p V}_{\text{cte}} (T_2 - T_1)$$

$\beta_p, V \approx \text{ap. constante}$
p/ sólido.

TRABALHO contra tensão superficial.

$\gamma \equiv$ tensão superficial de um líquido

→ trabalho requerido p/ aumentar a área da superfície em uma unidade isotermicamente.

$$\delta W = \gamma dA$$

γ - independe da área (usualmente)

• depende de T . / p/ processo isotérmico

$$W = \gamma (A_2 - A_1)$$

seja ex. Fig 3.4 Adkins.

TRABALHO PELA APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO

EM UM MÉDIO DIELETÉTRICO:

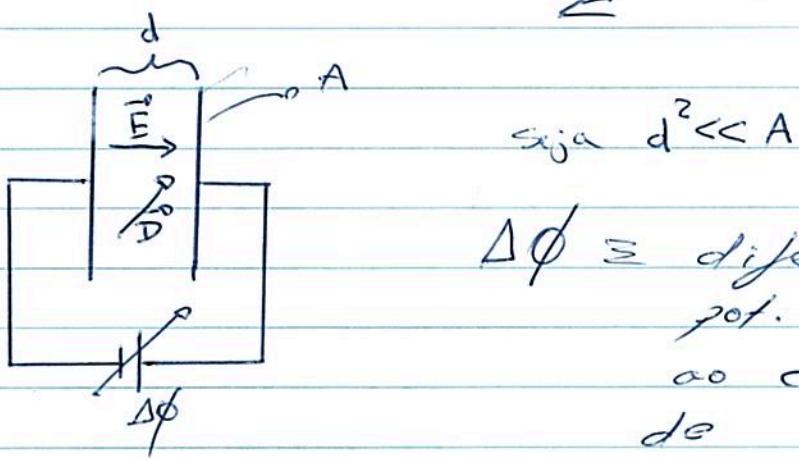
$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}$$

$\mathbf{P} \geq$ polarização elétrica.
(absoluta)

$\mathbf{E} \geq$ campo elétrico.

ϵ_0 é permissividade do vácuo
 $\epsilon_r = 1$ relativamente.

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = 1 + \frac{\rho \epsilon_0}{\epsilon} \quad , \quad \chi_e \geq \text{susceptibilidade elétrica}$$



saja $d^2 \ll A$

$\Delta\phi \geq$ diferença do pot. aplicado ao capacitor de

Carga total Z

Se $\hat{n} \geq$ vetor normal da superfície da placa do cap.

$$\Delta\phi = \vec{E} \cdot \hat{n} d \quad ; \quad \begin{array}{l} \text{Teorema de Gauss} \\ \hookrightarrow Z = \vec{D} \cdot \hat{n} A \end{array}$$

\vec{E} é perpendicular à placa.
mas \vec{D} depende da anisotropia do meio.

Neste caso: $\delta W = \Delta\phi dz$

$$\begin{aligned} &= d(\vec{E} \cdot \hat{n}) A (\hat{n} \cdot d\vec{D}) \\ &= V \vec{E} \cdot d\vec{D} \\ &= V \underbrace{\epsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E}}_A + \underbrace{\vec{E} \cdot d\vec{P}}_B \end{aligned}$$

$V \epsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E}$ é energia armazenada no capacitor no sócio.

Trabalho realizado sobre dieletrólico:

$$\delta W = -(\vec{E} \cdot d\vec{P}) V$$

se Campo E é uniforme:

$$\delta W = \int (\vec{E} \cdot d\vec{P}) dV$$

Se $\vec{E} \circ \vec{P}$ uniformes

$$\delta W = \vec{E} \cdot d\vec{P}$$

\vec{P}_z momento do dipolo elétrico total.

$G_x \rightarrow$ trabalho pelo campo magnético

Capacidade Calorífica

Sendo $\delta W = \sum_i F_i dx_i$

em processos reversíveis.

$$\delta Q = dU - \sum_i F_i dx_i$$

$\frac{\delta Q}{dx} =$ capacidade calorífica
do sistema

(com relação a)

α é função de estado.

→ indeterminada na ausência
de vínculos (n -sabemos cominho)

Se sistema tiver n parâmetros

→ necessitamos $(n-1)$ vínculos

$$\hookrightarrow C_{\beta, \gamma, \dots}^{(\alpha)} = \frac{\delta Q_{\beta, \gamma, \dots}}{d\alpha} = \text{Capacidade calorífica.}$$

$\beta, \gamma, \dots \equiv$ vínculos.

Exemplo: Capacidade calorífica
isovolumétrica.

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \equiv \text{taxa em que calor é absorvido com variação de } T$$

Também $C_p^{(T)} = \frac{\delta Q_p}{\delta T} \equiv$ cap. calorífica isobárica.

$C_{p,r}^{(\alpha)}$ → variações extensivas.

(prop. ao tamanho do gás).

$$\text{mas } C_{p,r}^{(\alpha)} = \frac{1}{m} C_{p,r}^{(\alpha)} \equiv \text{calor específico}$$

→ variação intensiva.

$$C_v = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_v}{\delta T} \equiv \text{calor específico a volume constante}$$

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_p}{\delta T} = \text{calor específico a pressão constante.}$$

Ex. Sistema sujeito a trabalho
via pressão hidrodôstica:

$$\delta W = -pdV$$

$$\therefore \delta Q = dU + pdV$$

Seja $U = U(V, T)$, V, T independentes:

$$\hookrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\therefore \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + pdV$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$C_V^{(T)} = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

\rightarrow sem variação
de volume $\delta W = 0$

\rightarrow variação em Q
mesma que varia-
ção em dU

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$1) C_T^{(V)} = \frac{\delta Q_T}{dV} = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad \sim c_T = \frac{1}{m} \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)$$

Note que $dQ = C_V^{(T)} dT + C_T^{(V)} dV$

outro ex. $U = U(p, T)$

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

mas $dQ = dU + P \circled{dV}$?

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

$$\therefore dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] dp$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT$$

$$C_T^{(P)} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$C_P^{(T)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Entalpia:

oimos que $C_v^{(T)} = C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

mas

$$C_p^{(T)} = C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Existe H / $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$?

de fato

$$C_p = \left. \frac{\partial}{\partial T} (U + PV) \right|_V$$

Se $H = U + PV \rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$.

$\hookrightarrow H \equiv$ entalpia.

\hookrightarrow função de estado.

$$dH = dU + PdV + Vdp = \underline{\delta Q} + Vdp$$

Quando sistema sofre um processo isobárico.

$$\underline{dH = \delta Q_p}$$

Obs. unidades.

$$\text{Energia: } J = \text{kg} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

Calor: caloria:

$I_{\text{cal}} = \text{fluxo de calor em um grama de água.}$
 p/ aumentar T ~~gram~~ 1 gram Celsius

Padrão: de $T_0 = 14,5^\circ\text{C}$ a $T_1 = 15,5^\circ\text{C}$

P/ aquecer mesma quantidade de água
 através da realizada de trabalho:

$$\rightarrow \Delta T = 1^\circ\text{C} \rightarrow W = 4,1858 \text{ J}$$

$$\therefore I_{\text{cal}} = 4,1858 \text{ J}$$

(Equivale ao mecanico de calor.