TRABALHO ADIABÁTICO E POTENCIAL TERMOD.

- A ENERGIA INTERNA PODE SER INTERPRETADA COMO UMA ENERGIA POTENCIAL, EM ANALOGIA A SISTEMAS MECÂNICOS.

- TRABALHO MECÂNICO:

FORÇAS CONSERVATIVAS: $\vec{F} = -\vec{\nabla} E_p$

FORÇAS CENTRAIS: $F(r) = -dE_p/dr$

2a LEI DE NEWTON 1D

$$W^{M}_{i\to j} = \int_{M} \vec{F} \cdot \vec{ds}$$

$$W^{M}_{i\to j} = m \int a\, dx = m \int \frac{dv}{dt} dx$$

$(v = dx/dt)$

$$W^{M}_{i\to j} = m \int v \frac{dv}{\cancel{dt}} \cancel{dt}$$

$$W^{M}_{i\to j} = \frac{mv^2}{2}\Big|_{v_i}^{v_j} = \frac{mv_j^2}{2} - \frac{mv_i^2}{2}$$

$$W_{i\to j} = E_k(j) - E_k(i) = \Delta E_k$$

TEOREMA DO TRABALHO-ENERGIA CINÉTICA

$$\int F(r)\, dr = -\int \frac{dE_p(r)}{\cancel{dr}} \cancel{dr} = -[E_p(j) - E_p(i)] = -\Delta E_p$$

$$W^{M}_{i\to j} = W_{i\to j}$$

DEPENDE SÓ DOS ESTADOS i E j

$$W_{i\to j} = \Delta E_k = -\Delta E_p$$

$$\Delta E_k + \Delta E_p = 0$$

$$E_k + E_p = cte$$

SISTEMAS/FORÇAS CONSERVATIVAS

- TRABALHO TERMODINÂMICO:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q + \sum_i X_i dy_i \quad \text{(SISTEMA FECHADO)}$$

- NUM PROCESSO ADIABÁTICO ($\delta q = 0$):

$$dU = \delta w_{AD} = \sum_i X_i dy_i$$

- CALCULANDO A DERIVADA PARCIAL DE U EM RELAÇÃO A y_i:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial y_i}\right)_{y_{j\neq i}, ad} = \frac{\partial}{\partial y_i}\Big[\underbrace{X_1 dy_1 + \dots}_{=0} + X_i dy_i + \underbrace{\dots}_{=0}\Big] = X_i$$

POTENCIAIS

$$F = -\frac{dE_p}{dr} \qquad X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial y_i}\right)_{y_{j\neq i}, ad}$$

DESLOCAMENTOS

FORÇAS

ENERGIA POTENCIAL (E_p)	POTENCIAL TERMODINÂMICO = ENERGIA INTERNA (U)
DESLOCAMENTO MECÂNICO (dr)	DESLOCAMENTO GENERALIZADO (dy_i)
FORÇA MECÂNICA (F)	FORÇA GENERALIZADA (X_i)
$\Delta E_M = 0 \Rightarrow E_M = cte$	$\Delta U = 0 \Rightarrow U = cte$

SÓ DEPENDEM DE i E j

- **1ª LEI PARA DIFERENTES SISTEMAS:**

- PARA TODOS: $dU^{SIS} + dU^{VIZ} = dU$

- SISTEMAS ABERTOS:

$$\boxed{dU = \delta q + \delta w + dU_{MAT}} = \delta q + \sum_i x_i\, dy_i + \sum_k dU^k_{MAT}$$

- SISTEMAS FECHADOS ($dU_{MAT} = 0$):

$$\boxed{dU = \delta q + \delta w} = \delta q + \sum_i x_i\, dy_i$$

- SISTEMAS ISOLADOS ($dU_{MAT} = 0$, $\delta w = 0$, $\delta q = 0$)

$$\boxed{dU = 0}$$

- **RELAÇÃO ENTRE C E U**

- ASSUMA $U = U(V,T)$ E SISTEMA FECHADO. SUA DIFERENCIAL TOTAL SERÁ:

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

- ASSUMA TRABALHO PV, E PROCESSO REVERSÍVEL ($P_{EXT} = p$):

$$dU = \delta q - p\,dV$$

- REARRANJANDO A EQUAÇÃO:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \delta q - p\,dV$$

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

COMO $C \equiv \delta q / dT$:

$$C \equiv \frac{\delta q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\frac{dV}{dT}$$

A VOLUME CONSTANTE ($dV/dT = 0$):

$$\boxed{C_V \equiv \left(\frac{\delta q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$$

A PRESSÃO CONSTANTE ($dV/dT = (\partial V/\partial T)_p$):

$$C_p \equiv \left(\frac{\delta q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\boxed{C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

RELAÇÃO TERMODINÂMICA IMPORTANTE

- **PRESSÃO INTERNA:**

- A PRESSÃO INTERNA PODE SER DEFINIDA COMO:

$$\boxed{\pi_T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}$$

Uma dedução mais rigorosa, mas que requer a introdução da função entalpia, é apresentada no fim dessa aula

- Ela é usada, juntamente com C_V para obter variações de energia interna com T e/ou V:

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

$$\boxed{\Delta U = \int dU = \int C_V(T)\, dT + \int \pi_T\, dV} \approx C_V \Delta T + \pi_T \Delta V$$

se $\Delta T, \Delta V$ pequenos

- Para obtê-la em termos de funções resposta usa-se a relação termodinâmica apresentada antes:

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (p + \pi_T)\alpha V$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{expansibilidade térmica}$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{compress. isot.}$$

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V$$

$$\boxed{\pi_T = \frac{C_p - C_V}{\alpha V} - p}$$

- Se a equação de estado da substância é conhecida, é possível usar a seguinte relação de Maxwell (que veremos posteriormente):

$$\boxed{\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$$

- Podemos usá-la para entender melhor o significado da pressão interna considerando:

Gás ideal

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right]_V = \frac{nR}{V}$$

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \underbrace{\frac{nRT}{V}}_{p}$$

$$\pi_T = \frac{nRT}{V} - p = 0$$

Gás de van der Waals

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\bar{V} - b} \qquad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{\bar{V} - b}$$

$$\pi_T = \frac{RT}{\bar{V} - b} - p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{RT}{\bar{V} - b} + \frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{a}{\bar{V}^2}$$

- Aqui vemos que π_T é exatamente p_{int}, a pressão associada às interações atrativas na eq. de van der Waals, sendo vinculada ao parâmetro atrativo (a). A ausência dessas interações faz com que $\pi_T = 0$ no gás ideal. Na verdade essa é a definição de Joule de um gás ideal: as partículas não interagem de modo que só possuem energia cinética.

Assunto abordado em Física 2 (apenas revisar)

- RELAÇÕES ENTRE FUNÇÕES RESPOSTA

– USANDO AS 2 EQUAÇÕES APRESENTADAS PARA π_T PODEMOS DEDUZIR UMA EQUAÇÃO QUE VINCULA AS 4 FUNÇÕES RESPOSTA DESTACADAS ANTES: C_V, C_P, α E β:

$$\left.\begin{aligned} \pi_T &= \frac{C_P - C_V}{\alpha V} - p \\ \pi_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \end{aligned}\right\} \quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{C_P - C_V}{\alpha V}$$

– ANTES MOSTRAMOS QUE $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\beta$. LOGO:

$$T\frac{\alpha}{\beta} = \frac{C_P - C_V}{\alpha V} \Rightarrow \boxed{C_P - C_V = \frac{\alpha^2}{\beta} T V}$$

VÁLIDA PARA SUBSTÂNCIAS PURAS EM GERAL!

– NO CASO DO GÁS IDEAL:

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \beta = \frac{1}{p} \Rightarrow C_P - C_V = \frac{(1/T)^{\cancel{2}}}{1/p}\cancel{T}V = \frac{pV}{T} = nR$$

$$\boxed{C_P - C_V = nR} \text{ ou } \boxed{\bar{C}_P - \bar{C}_V = R}$$

– RESULTADO VÁLIDO INDEPENDENTEMENTE DA SUBSTÂNCIA, E OBTIDO SEM A AJUDA DE MODELOS MICROSCÓPICOS

- PROCESSOS EM GASES

– ESTUDAMOS PREVIAMENTE O EFEITO DA FIXAÇÃO DE UMA VARIÁVEL EM PROCESSOS ENVOLVENDO GASES (EM SISTEMAS FECHADOS: n = cte):

~ ISOBÁRICOS (p = cte) $\quad V/T = cte$

~ ISOCÓRICOS (V = cte) $\quad p/T = cte$

~ ISOTÉRMICOS (T = cte) $\quad pV = cte$

– MAS E QUANTO A PROCESSOS ADIABÁTICOS? COMO ELES SE REFEREM A $\delta q = 0$, PODEMOS USAR A 1ª LEI PARA DEDUZIR QUAL SERIA:

SISTEMA FECHADO

TRABALHO PV REVERSÍVEL

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - p\,dV$$

$$\delta q = \underline{dU + p\,dV} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=\pi_T = 0} dV + p\,dV = 0$$

DIFERENCIAL TOTAL DE U

Σ

PROCESSOS ADIABÁTICOS

$C_V\,dT + p\,dV = 0$

$$C_V\,dT + \frac{nRT}{V}dV = 0 \rightarrow \bar{C}_V\,dT + \frac{RT}{V}dV = 0$$

$$\frac{\bar{C}_V dT}{T} + \frac{R}{V}dV = 0 \rightarrow \frac{\bar{C}_V}{T} + \frac{(\bar{C}_P - \bar{C}_V)}{V}dV = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \left[\frac{\bar{C}_P - \bar{C}_V}{\bar{C}_V}\right]\frac{dV}{V} = 0$$

DEFININDO $\boxed{\gamma \equiv \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V} > 1}$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \int_{T_i}^{T_F}\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\int_{V_i}^{V_F}\frac{dV}{V}$$

$$\ln\left(\frac{T_F}{T_i}\right) + \underline{(\gamma-1)}\ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) = 0 \rightarrow \ln\left(\frac{T_F}{T_i}\right) + \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right)^{\gamma-1} = 0$$

$$\ln\left[\left(\frac{T_F}{T_i}\right)\left(\frac{V_F}{V_i}\right)^{\gamma-1}\right] = 0 \rightarrow \left(\frac{T_F}{T_i}\right)\left(\frac{V_F}{V_i}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_F V_F^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} = 1$$

LOGO: $\boxed{T_i V_i^{\gamma-1} = T_F V_F^{\gamma-1}}$ ou $\boxed{TV^{\gamma-1} = cte}$ (PROCESSOS ADIABÁTICOS EM GASES IDEAIS)

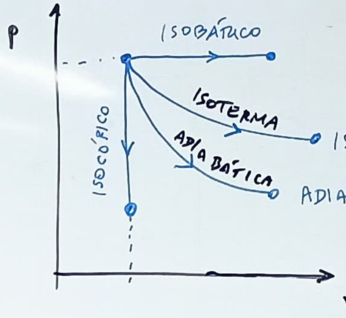
- EM TERMOS DE P E V:

$$T_i V_i^{\gamma-1} = \frac{P_i V_i}{nR} V_i^{\gamma-1} = \frac{P_i V_i^{1+\gamma-1}}{nR} = \frac{P_i V_i^{\gamma}}{\cancel{nR}} = \frac{P_F V_F^{\gamma}}{\cancel{nR}} \Rightarrow \boxed{P_i V_i^{\gamma} = P_F V_F^{\gamma}}$$

ou

$$\boxed{pV^{\gamma} = cte}$$

- UMA MANEIRA RECORRENTE DE VISUALIZAR TAIS PROCESSOS É USANDO UM DIAGRAMA pV:



$$P = \frac{nRT}{V}$$

ISOTÉRMICO $\rightarrow p \propto \frac{1}{V^1}$

ADIABÁTICO $\rightarrow p \propto \frac{1}{V^{\gamma}}$

COMO $\gamma > 1$ DECAI MAIS RAPIDAMENTE $\Rightarrow \bar{C}_P > \bar{C}_V$

- FIZEMOS PROCESSOS ADIABÁTICOS RELACIONANDO:

T E V: $TV^{\gamma-1} = cte$ ou $T_i V_i^{\gamma-1} = T_F V_F^{\gamma-1}$

P E V: $pV^{\gamma} = cte$ ou $p_i V_i^{\gamma} = p_F V_F^{\gamma}$

- PARA OBTER A RELAÇÃO ENTRE T E p BASTA:

$$p_i V_i^{\gamma} = p_F V_F^{\gamma} \Rightarrow p_i\left[\frac{nRT_i}{p_i}\right]^{\gamma} = p_F\left[\frac{nRT_F}{p_F}\right]^{\gamma}$$

$$\underbrace{p_i\,p_i^{-\gamma}}_{p_i^{1-\gamma}}\cancel{(nR)^{\gamma}}\,T_i^{\gamma} = \underbrace{p_F\,p_F^{-\gamma}}_{p_F^{1-\gamma}}\cancel{(nR)^{\gamma}}\,T_F^{\gamma} \Rightarrow \boxed{p_i^{1-\gamma}T_i^{\gamma} = p_F^{1-\gamma}T_F^{\gamma}}$$

ou

$$\boxed{p^{1-\gamma}T^{\gamma} = cte}$$

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

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

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

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

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

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}_{(\partial U/\partial p)_T} dp + \left[\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{(\partial U/\partial T)_p}\right] dT$$

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$= \delta q - p\,dV$$

$$\delta q = dU + p\,dV$$

$$\oint \delta q = 0 + \delta$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$H = U + pV \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$