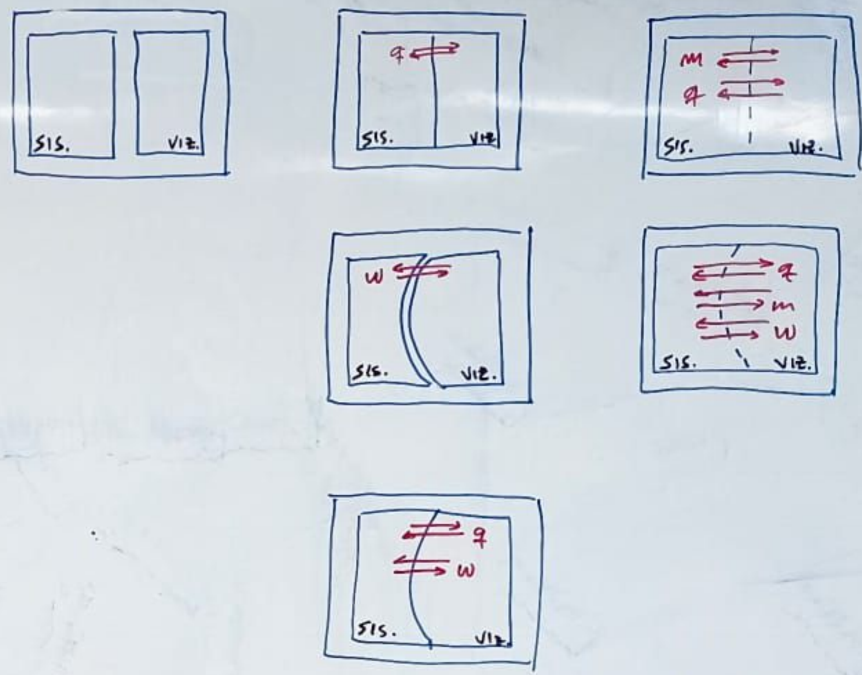
* PAREDES

- LEMBREMOS DOS TRÊS TIPOS DE SISTEMA:
  - ISOLADO : NÃO TROCA ENERGIA COM VIZ.
  - FECHADO : TROCA ENERGIA COM VIZ.
  - ABERTO : TROCA ENERGIA E MASSA COM VIZ.
- A DEPENDER DO TIPO DE PAREDE QUE SEPARA O SISTEMA DA VIZINHANÇA, SOMOS CAPAZES DE ESPECIFICAR SEU TIPO.
  - COM RELAÇÃO À TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NA FORMA DE CALOR:
    - ⤳ PAREDE DIATÉRMICA (PERMITE) E ADIABÁTICA (NÃO PERMITE)

      TAMBÉM CHAMADA DE ISOLANTE TÉRMICA
  - COM RELAÇÃO À TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NA FORMA DE TRABALHO:
    - ⤳ PAREDE FLEXÍVEL (PERMITE) OU RÍGIDA (NÃO PERMITE)
  - COM RELAÇÃO À TRANSFERÊNCIA DE MATÉRIA:
    - ⤳ PAREDE PERMEÁVEL (PERMITE TODOS OS COMPONENTES), SEMI-PERMEÁVEL (PERMITE ALGUNS) E IMPERMEÁVEL (NÃO PERMITE NENHUM).



SISTEMA ISOLADO | SISTEMAS FECHADOS | SISTEMAS ABERTOS

* FUNÇÕES RESPOSTA

- SÃO FUNÇÕES MEDIDAS EXPERIMENTALMENTE E QUE PERMITEM OBTER:
  - EQUAÇÃO DE ESTADO PARA UM SISTEMA
  - MEDIDAS DE VARIÁVEIS TERMODINÂMICAS IMPORTANTES QUE NÃO PODEMOS MEDIR DIRETAMENTE

OU COEFICIENTE ISOBÁRICO DO VOLUME

- EXPANSIVIDADE E COMPRESSIBILIDADE
  - MEDEM A MUDANÇA PERCENTUAL DO VOLUME COM RELAÇÃO A MUDANÇAS EM p OU T
  - EXPANSIBILIDADE TÉRMICA:

$$\boxed{\alpha \overset{DEF}{=} \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\bar V}\left(\frac{\partial \bar V}{\partial T}\right)_p}$$

PARA GÁS IDEAL:

$$\bar V = \frac{RT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar V}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)\right]_p = \frac{R}{p}$$

$$\alpha = \frac{1}{\bar V}\left(\frac{\partial \bar V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\bar V}\cdot\frac{R}{p} = \frac{\cancel{R}\cancel{p}}{\cancel{p}\cancel{R}T} = \frac{1}{T}$$

GÁS IDEAL

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{T} \text{ (ID.)}}$$

$$\left(p + \frac{a}{\bar V^2}\right)(\bar V - b) = RT$$

$$p\bar V = RT$$

α $T\uparrow$ $p\uparrow$

$\bar V\uparrow$ $p\downarrow$

SINAL DE MENOS

- COMPRESSIBILIDADE ISOTÉRMICA

$$\boxed{\beta \overset{DEF}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\bar V}\left(\frac{\partial \bar V}{\partial p}\right)_T}$$

PARA GÁS IDEAL:

$$\bar V = \frac{RT}{p} \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{RT}{p}\right)\right]_T = -\frac{RT}{p^2}$$

$$\beta = -\frac{1}{\bar V}\cdot\left(-\frac{RT}{p^2}\right) = \underbrace{\frac{RT}{\bar V}}_{p}\cdot\frac{1}{p^2} = \frac{1}{p} \qquad \boxed{\beta = \frac{1}{p} \text{ (ID.)}}$$

- ATRAVÉS DE MEDIDAS DESSAS QUANTIDADES PODEMOS, PELA INTEGRAÇÃO DA DIFERENCIAL TOTAL DE V, OBTER VARIAÇÕES EM V QUE DECORREM DE MUDANÇAS EM p E T PARA QUALQUER SUBSTÂNCIA PURA.

EXATA

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \alpha V dT - \beta V dp$$
$$= V[\alpha\, dT - \beta\, dp]$$

$$\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \int_{T_i}^{T_f} \alpha\, dT - \int_{p_i}^{p_f} \beta\, dp$$

ASSUMA $T_i \approx T_F$ E $P_i \approx P_F$

$$\ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) = \alpha \int_{T_i}^{T_F} dT - \beta \int_{P_i}^{P_F} dp = \alpha (T_F - T_i) - \beta (P_F - P_i)$$

$e^{\pm x} \approx 1 \pm x$

$$\frac{V_F}{V_i} = e^{\alpha(T_F - T_i)} e^{-\beta(P_F - P_i)} \approx [1 + \alpha(T_F - T_i)][1 - \beta(P_F - P_i)]$$

QUESTÃO 6.1

$$V_F = V_i [1 - \alpha(T_F - T_i)][1 - \beta(P_F - P_i)]$$

DEMONSTREM dT EM FUNÇÃO DAS FUNÇÕES RESPOSTA

SE $T_i = 0°C$ E $P_i = 1$ bar, E V_0° = VOLUME A 1 BAR E 0°C

$$\boxed{V = V_0 (1 - \alpha T)[1 - \beta(P - 1)]}$$

EQUAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO, LÍQUIDO, GÁS

— VEJAMOS AGORA A DIFERENCIAL TOTAL DE P:

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

OBTEMOS $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ POR RELAÇÃO RECÍPROCA: $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{(\partial V/\partial p)_T} = -\frac{1}{\beta V}$

OBTEMOS $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ POR RELAÇÕES CÍCLICA E RECÍPROCA:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\beta}$$

LOGO: $dp = \frac{\alpha}{\beta} dT - \frac{1}{\beta V} dV$ $\quad \boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}}$

SE V É CONSTANTE: $dp = \frac{\alpha}{\beta} dT$

INTEGRANDO ENTRE (P_i, T_i) E (P_F, T_F):

$$P_F - P_i = \int_{P_i}^{P_F} dp = \frac{\alpha}{\beta}\int_{T_i}^{T_F} dT = \frac{\alpha}{\beta}\underbrace{(T_F - T_i)}_{\Delta T}$$

$T_i \approx T_F$

POR EXEMPLO: UM VOLUME CONSTANTE DE MERCÚRIO A $P_i = 1\,atm \approx 1 \cdot 10^5\,Pa$ E $T_i = 15°C$ É AQUECIDO ISOCORICAMENTE ATÉ $T_F = 25°C$. QUAL A PRESSÃO FINAL, SABENDO QUE $\alpha = 1{,}81 \cdot 10^{-4}\,K^{-1}$ E $\beta = 4{,}01 \cdot 10^{-11}\,Pa^{-1}$

$$P_F - P_i = \frac{1{,}81 \cdot 10^{-4}\,K^{-1}}{4{,}01 \cdot 10^{-11}\,Pa^{-1}} \cdot 10\,K = 4{,}51 \cdot 10^7\,Pa$$

$(0{,}01 + 4{,}51) \cdot 10^7\,Pa$

$$P_F = 1 \cdot 10^5\,Pa + 4{,}51 \cdot 10^7\,Pa = 0{,}01 \cdot 10^7\,Pa + 4{,}51 \cdot 10^7\,Pa = 4{,}52 \cdot 10^7\,Pa \approx 452\,atm$$

$0{,}01 \cdot 10^7$

- CAPACIDADES CALORÍFICAS

- MEDEM CALOR ABSORVIDO POR VARIAÇÃO DE TEMPERATURA MANTENDO-SE UMA VARIÁVEL X CONSTANTE:

$$\boxed{C_x = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_x}$$

- O CALOR ESPECÍFICO É A CAPACIDADE CALORÍFICA POR UNIDADE DE MASSA

$$\boxed{\tilde{C}_x = \frac{C_x}{m} = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta q}{dT}\right)_x}$$

- A CAPACIDADE CALORÍFICA MOLAR É C_x POR MOL:

$$\boxed{\bar{C}_x = \frac{C_x}{n} = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta q}{dT}\right)_x}$$

- TIPICAMENTE MEDIMOS C_V E C_P.

α, β, C_V, C_P