

Termodinâmica

Empírica ~ Experiência

Princípios

Relações gerais entre as propriedades macroscópicas do sistema

quais as propriedades devem ser medidas para determinar-se as demais

Experiência diz

determina

quais qtds são necessárias e suficientes para descrever o estado do sistema

coordenadas termodinâmicas

Existem valores \neq positivos para tais qtds

independentes

Exemplos:
Pressão,
Volume

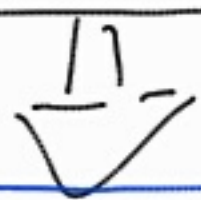
Para que tais qtds (parâmetros) sejam grandezas fundamentais com as quais as leis da Termodinâmica possam ser expressas é absolutamente necessário que suas definições sejam independentes das propriedades de materiais específicos

parâmetros
↑
propriedades macroscópicas

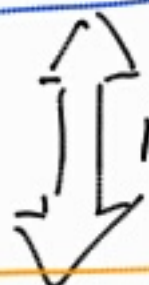
somente se considera, aquelas qtds macroscópicas que têm influência sobre o estado interno do sistema

2

Parâmetros externos

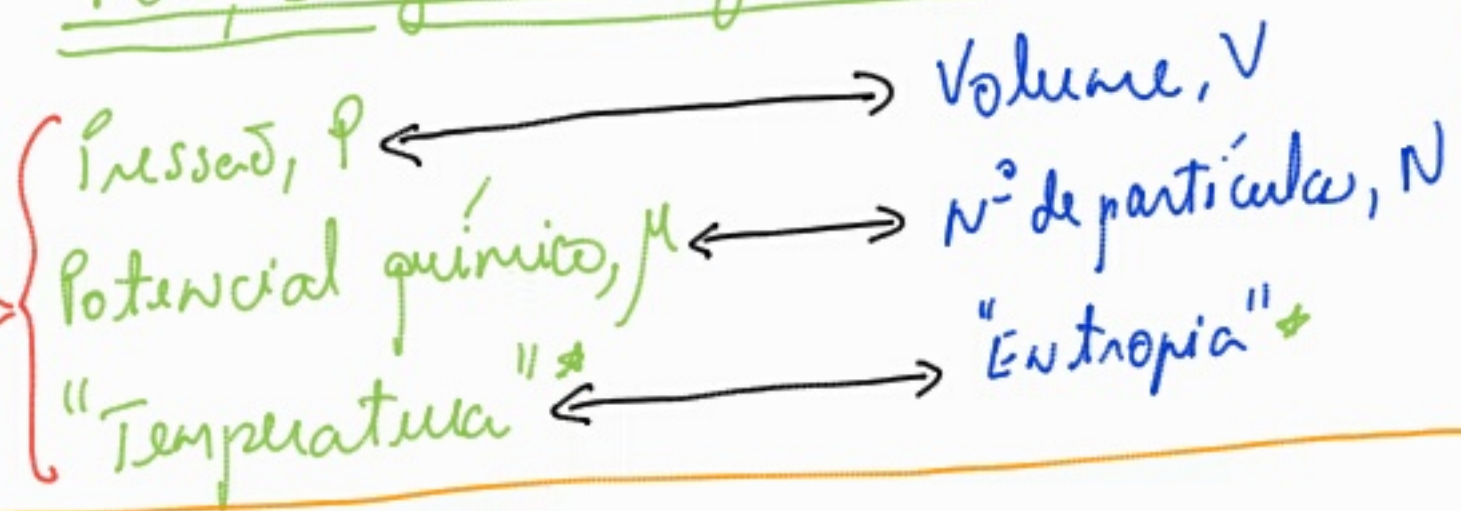


Volume e n° de partículas



Associado tem-se

Forças generalizadas



Condição de equilíbrio
para a variação do parâmetro
externo associado.

* A temperatura é uma "força generalizada" no sentido de ser o agente responsável pela troca de calor ($dQ \sim dW$) $\Rightarrow dQ = Tds$. A entropia, S , como se sabe da Mecânica Estatística está associada (é uma medida) do n° de microestados do sistema.

Objetivo \Rightarrow Determinar, de acordo com seus princípios, as relações entre as grandezas macroscópicas que descrevem o estado interno de um sistema.

Problema fundamental
 \Downarrow
determinar gdl !

Nestas devem estar incluídas as relações (condições) que determinam os equilíbrios

Variáveis de estado $:=$ propriedades (parâmetros ou grandezas mensuráveis) que caracterizam o estado do sistema.



Dependem apenas do estado em que se encontra o sistema, independente de como o sistema atingiu aquele estado.

Intensivas $:=$ independem da qtd de matéria do sistema, Y .

Extensivas $:=$ dependem da qtd de matéria do sistema, X .

Extensivas específicas $:= \frac{\text{variável extensiva}}{\text{qtd de matéria do sistema}}$

$$v := \frac{V}{n}$$

Obs:
Alguns autores definem variáveis de estado de funções de estado, ou funções termodinâmicas, que seriam funções das variáveis de estado

Transformação em processo := qd ocorre a variação de qq variável de estado. (4)

Transformações infinitesimais := Variações infinitesimais das variáveis de estado.
(Sistema teórico e "permanece" em equilíbrio)

Transformação quase-estática := Transformações infinitesimais (sucessão de estados de equilíbrio)



Observação: Uma transformação quase-estática pode ser representada por uma curva em um diagrama $P \times V$, o MM não é verdade para uma transformação não quase-estática, a qual é representada por uma região hachurada.

Processos reversíveis := são aqueles que podem ser realizados no sentido do inverso sem que nenhuma outra modificação seja causada.

Processos irreversíveis := Aquiles que não são reversíveis.

Todo processo reversível é quase-estático, porém nem todo processo quase-estático é reversível.

5

Experiência \Rightarrow princípios \sim leis



Lei Zero \longrightarrow Temperatura, T .

1ª Lei \longrightarrow Energia interna, U

2ª Lei \longrightarrow Entropia, S

$\longrightarrow \lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

\nearrow 3ª Lei
Planck (1911)

$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$ e $\lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$

Teorema de Nernst $\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} S \equiv 0$

impossibilidade
de se atingir o
zero absoluto

6

Lei Zero \longrightarrow Temperatura

\Rightarrow Propriedade terrométrica

Equilíbrio térmico \iff Não há variação das propriedades terrométricas



Necessidade de definir uma variável de estado que diga qd dois sistemas estão em equilíbrio térmico

Temperatura



$$\text{Porém, } A \sim B \Rightarrow T_A = T_B$$

$$B \sim C \Rightarrow T_B = T_C$$

Mas, se $A \sim C \xrightarrow{\text{hipótese}} T_A = T_C$

(Não se prova)

Lei Zero
se $A \sim B$ e $B \sim C$,
então $A \sim C$.

Hipótese

$$\text{Equilíbrio térmico} \Rightarrow T_A = T_B$$

\downarrow
sistema $\rightarrow T \equiv cte$

Trabalho := é a forma de transferência de energia de um sistema para outro não devido à diferença de temperatura

Pode ser realizado sem que haja variação de energia cinética ou potencial.

Calor := é a forma de transferência de energia através da fronteira de um sistema em um dada temperatura, para outro sistema que apresenta temperatura inferior.

Termodinâmica diz respeito, não exclusivamente, a processos deste tipo

Calor ~ trabalho \Rightarrow é uma forma de transferência de energia.

Trabalho de configuração: $\int dx$

Trabalho dissipativo:
- sempre negativo
- não pode ser expresso em termo de variação de alguma variável de estado.

Experimental/e existe um n° mínimo de variáveis
(de uma substância pura) que podem assumir valores
arbitrários

Equação de Estado := uma relação entre as
variáveis de estado

$$f(P, V, T, N) = 0$$

$$f(P, v, T) = 0$$

- Existe um intervalo de valores para sua validade
- \neq intervalos $\Rightarrow \neq$ Eq. de estado

Sistema gás $\Rightarrow P, V, T, N$ ou P, v, T

$$\Rightarrow \boxed{Pv = zRT} \quad \text{Gás real}$$

Fator de compressibilidade
 $z := \frac{v}{v_{\text{ideal}}}$

Gás ideal $\Rightarrow z = 1 \Rightarrow \boxed{\frac{Pv}{T} = R = \text{cte}}$

Processo reversível

$$\hookrightarrow \boxed{\delta W_{\text{gás}} = P dv}$$

mais geral \rightarrow

$$\boxed{\delta W = P dv - \mu dN}$$

Outros sistemas

i) Fio (barra) $\rightarrow (l, \tilde{F}, T)$

$$dW_{\text{Fio}} = -\tilde{F} dl$$

Eq. de estado $\Rightarrow l = l(F, T)$

$$l = l_0 \left[1 + \alpha (T - T_0) + \frac{\tilde{F}}{\gamma A} \right]$$

ii) Material Paramagnético $\rightarrow (M, H, T)$

$H \equiv$ uniforme \Rightarrow Lei de Curie \rightarrow

$$M = \frac{C_c H}{T}$$

$$dW_{\text{mag}} = -H dM$$

$C_c \equiv$ cte de Curie

$$\text{magnetização esp} := \frac{M}{V_{\text{or}}}$$

iii) Material Dielétrico $\rightarrow (\vec{P}, \vec{E}, T)$

$$\vec{P} = \left(a + \frac{b}{T} \right) \vec{E}$$

a e b ctes

$$dW_{\text{polariz}} = -E dP$$

iv) Membrana Superficial $\rightarrow (A, \sigma, T)$

$\sigma \equiv$ Tensão superficial. Força para o interior exercida por uma das superfícies da membrana, por unidade de comprimento da fronteira.

1ª aproximação

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_0} \right)$$

$$dW_{\text{membrana}} = -\sigma dA$$

v) Célula Eletrolítica $\rightarrow (E, z, T)$

$$dW_{\text{célula}} = -E dz$$

$E \equiv$ t.e.m.

$z \equiv$ carga elétrica

$$E = E_{20} + \alpha (T - 20^\circ) + \beta (T - 20^\circ)^2 + \gamma (T - 20^\circ)^3$$

α, β e $\gamma \equiv$ ctes., em dependem do material da célula.

Relações matemáticas das variáveis parciais

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

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz$$

i) se $dz = 0$, então

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}$$

ii) se $dx = 0$, então

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

Diferencial exata \Rightarrow $\frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y}$

Sistema P, v, T

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

$\beta := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, coeficiente de dilatação volumétrica
ou
expansibilidade

$$\beta := \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

$\kappa := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, coef. de compressão isotérmica
ou
compressibilidade

$$\kappa := -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

$$\boxed{\frac{dv}{v} = \beta dT - \kappa dP}$$

β e κ encontradas
experimental/e

Equação
de
Estado

Gás ideal $\Rightarrow \beta = \frac{1}{T}$ e $\kappa = \frac{1}{P}$