

Termodinâmica e Física Estatística parte I

Simão Cardoso

Março 2022

1 Probabilidades

$$P[A, B] = \int_A^B f(x) dx \quad (1)$$

$$P[-\infty, +\infty] = 1 \quad (2)$$

Média (valores discretos)

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i P(x_i) \quad (3)$$

Valores contínuos

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx \quad (4)$$

$$\langle g(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) f(x) dx \quad (5)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx \quad (6)$$

Desvio padrão

$$\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (7)$$

2 Mudanças de estado diferenciais

$x(y, z)$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = -1 \quad (9)$$

Se $P(V, T)$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = k\beta \quad (10)$$

Onde:

$$k = -v \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (11)$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (12)$$



3 Termodinâmica

1ª Lei da Termodinâmica:

$$dQ = dU + dW \quad (13)$$

$$\begin{cases} dQ = nc_v dT + PdV \\ dQ = nc_p dT + VdP \end{cases} \quad (14)$$

Gás ideal:

$$PV = nRT \quad (15)$$

$$VdP + PdV = nRdT \quad (16)$$

Trabalho:

$$dW = PdV \quad (17)$$

Isobárico ($P = \text{constante}$):

$$dQ = nc_p dT \quad (18)$$

$$dQ = dU + dW \quad (19)$$

Isocórica ($V = \text{constante}$):

$$dQ = nc_v dT \quad (20)$$

$$dQ = dU \quad (21)$$

$$dU = nc_v dT \quad (22)$$

$$dW = 0 \quad (23)$$

Isotérmica ($T = \text{constante}$):

$$\begin{cases} dQ = PdV \\ dQ = VdP \end{cases} \quad (24)$$

$$dU = 0 \quad (25)$$

$$dW = \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (26)$$

Adiabático ($Q = 0$):

$$dU = -dW \quad (27)$$

$$PV^\gamma = K \quad (28)$$

$$dW = \frac{K}{V^\gamma} dV = K \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_i}^{V_f} \quad (29)$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad (30)$$

Outras fórmulas:

$$c_p = c_v + R \quad (31)$$

$$C_p = C_v + nR \quad (32)$$

$$c_v = \frac{C_v}{n} \quad (33)$$

Calor latente:

$$Q_L = \frac{Q_{\text{transf}}}{m_{\text{DME}}} \quad (34)$$

Exemplo: $\Delta U = 0$
 $\Delta T = 0$
 $Q = W$

2ª Lei da Termodinâmica: Num ciclo, ao fornecer calor e executar trabalho, parte do calor é sempre perdido para o reservatório frio.

Rendimento:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (35)$$

Ciclo de Carnot (Gás ideal)

Isotérmico (1→2):

$$Q_{12} = nRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (36)$$

Adiabático (2→3):

$$Q_{23} = 0 \quad (37)$$

$$c_v \ln \left(\frac{T_3}{T_2} \right) = -R \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) \quad (38)$$

Isotérmico (3→4):

$$Q_{34} = -nRT_3 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (39)$$

Adiabático (4→1):

$$Q_{41} = 0 \quad (40)$$

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \quad (41)$$

Calor total:

$$Q_{\text{ciclo}} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) [T_1 - T_3] \quad (42)$$

$$\sum \left(\frac{Q}{T} \right) = \frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_3} = 0 \quad (43)$$

Entropia:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (44)$$

Ciclo com transformações reversíveis:

$$\oint \frac{dQ_r}{T} = 0 \quad (45)$$

Entropia num sistema isolado aumenta ($\Delta S \geq 0$)

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ext}} \quad (46)$$

3ª Lei da Termodinâmica: Entropia dos sistemas tendem para um valor comum.

Rendimento de um frigorífico:

$$\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (47)$$

$$\eta = \frac{Q_2}{W} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_2 = Q_F \\ Q_1 = Q_Q \end{array} \right.$$

4 Outras funções termodinâmicas

Entalpia:

$$H = U + PV \quad (48)$$

Entalpia (isobárica):

$$\Delta H = \int c_p dT \quad (49)$$

Energia livre de Helmholtz:

$$F = U - TS \quad (50)$$

Energia livre de Helmholtz (isotérmica):

$$\Delta F = - \int P dV \quad (51)$$

Energia livre de Gibbs:

$$G = U + PV - TS \quad (52)$$

5 Relações de Maxwell

$$\frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{\partial P}{\partial S} \quad (53)$$

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S} \quad (54)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T} \quad (55)$$

$$\frac{\partial S}{\partial P} = - \frac{\partial V}{\partial T} \quad (56)$$