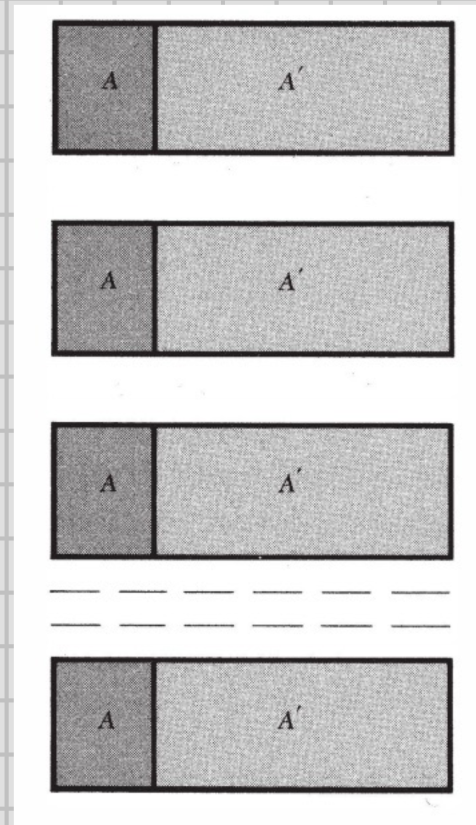
Aula 2

Interação térmica



$A^0 = A + A'$

$E^0 = \text{const.} = E + E'$

$Q \equiv \Delta\bar{E}$: calor absorvido por A

↳ sinal $+$: A absorve calor

$-$: A perde calor

$E_{Tot} = \text{const} \Rightarrow \Delta\bar{E} + \Delta\bar{E}' = 0$

↳ $Q + Q' = 0 \Rightarrow Q = -Q'$

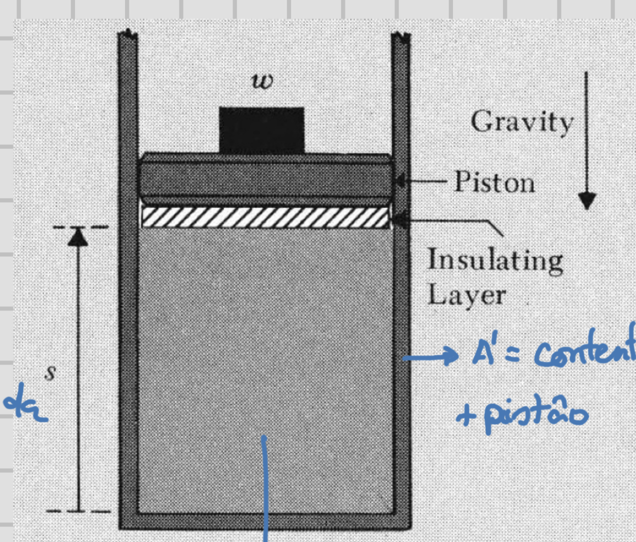
Interação mecânica:

- Sistema isolado termicamente

$A = A + A'$

- x → parâmetro externo que muda

↳ $\Delta_x E$



→ A' = contentor + pistão

A : gás

Conjunto estatístico → $\Delta_x \bar{E}$

Trabalho efectuado pelo sistema: $W = -\Delta_x \bar{E}$

Conservação de energia: $W + W' = 0 \iff W = -W'$

Interação genérica:

$$\boxed{\Delta \bar{E} = Q - W}$$

Processo quasiestático:

$E_r = E_r(x_1, \dots, x_N) \rightarrow$ a energia do sistema depende dos parâmetros externos

Processo quasiestático $\rightarrow x_\alpha \rightarrow x_\alpha + dx_\alpha$ (mudança infinitesimal)

Variação da energia do sistema:

$$dE_r = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} \cdot dx_\alpha$$

$$dW_r = \underline{-dE_r = -\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha}} dx_\alpha = \sum X_{\alpha,r}\, dx_\alpha$$

$$\boxed{X_{\alpha,r} \equiv -\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha}} \rightarrow \text{força generalizada}$$

Conjunto estatístico $\rightarrow$ valores médios

Processo quasiestático $\rightarrow$ valores médios de $X_{\alpha,r}$ bem $\rightarrow$

definidos em todo momento

Trabalho macroscópico produzido por uma mudança infinitesimal dos parâmetros externos:

$$\boxed{dW = \sum_{\alpha=1}^{N} \bar{X}_\alpha \, dx_\alpha} \qquad \boxed{\bar{X}_\alpha \equiv -\overline{\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha}}}$$

Força generalizada média

(conjugada de x_α)

$$W = \int dW$$

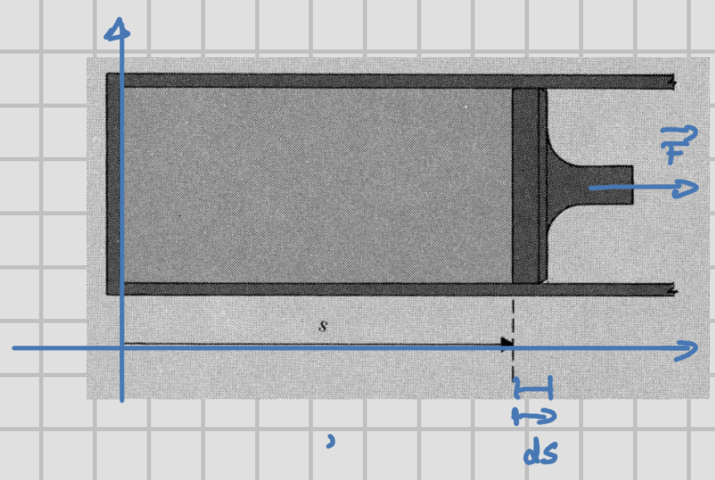
Trabalho efetuado pela pressão

Só 1 parâmetro relevante : V

$V \longrightarrow V + dV$

Trabalho $\rightarrow$ definição da mecânica : $dW = \vec{F} \cdot d\vec{s}$

Caso simples: cilindro $\longrightarrow$



Estado r $\rightarrow$ pressão $p_r = \dfrac{F_r}{A}$

$F_r = p_r A$

Volume : $V = A \cdot S$

Trabalho efetuado pelo sistema (gás) em um deslocamento infinitesimal ds:

$$dW_r = \underset{\uparrow \text{ 1 dim.}}{F_r \cdot ds} = p_r A ds = p_r \underbrace{A ds}_{dV} = \bar{p}_r \cdot dV$$

↳ Mudança infinitesimal do volume

$$đW_r = \underset{\uparrow}{-} dE_r = - p_r dV$$

o sistema perde energia quando efetua trabalho

$$dE_r = X_\alpha \, d x_\alpha \implies \frac{\partial E_r}{\partial V} = X_V = - p_r$$

$$\boxed{p_r = - \frac{\partial E_r}{\partial V}}$$ → a pressão é a força conjugada do volume

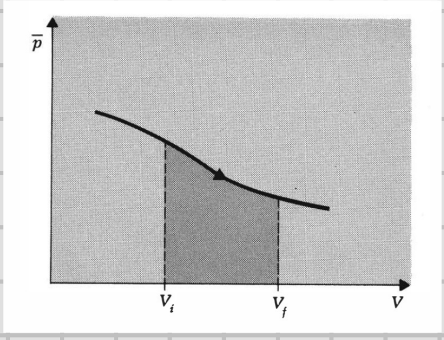
Processo quasiestático -> $\bar{p}$ sempre bem definida

$$\boxed{đW = \bar{p} \, dV}$$

↳ Certo seja qual seja a forma do sistema (ver sec. 2.10 do Reif)

Trabalho total:

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \bar{p} \, dV$$



Diferenciais exactas e inexactas

$đW$, $đQ$ → quantidades infinitesimais

dE = diferencial

Seja $F(x,y)$ uma função de x,y:

$$dF = F(x+dx, y+dy) - F(x,y) = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy = A\,dx + B\,dy$$

↓

Diferença infinitesimal entre os valores da função em dois pontos muito próximos

↳ Diferencial exacto

$$\Delta F = F_f - F_i = \int_i^f dF = \int_i^f (A\,dx + B\,dy)$$ → não depende do caminho para ir de i a f

Mas... se $đG = A'(x,y)\,dx + B'(x,y)\,dy$, se não existir $G(x,y)$ tal que $A' = \frac{\partial G}{\partial x}$ e $B' = \frac{\partial G}{\partial y}$ → $đG$ não corresponde a uma diferença entre pontos próximos ⇒ $đG$: diferencial inexacto → o seu integral depende do caminho

→

dQ, dW → diferenciais inexactos

$d\bar{E}$ → diferencial exato, $\bar{E}$ = função de estado

$$\Delta\bar{E} = \bar{E}_f - \bar{E}_i = \int_i^f d\bar{E}$$

Significado físico: $\bar{E}$ → propriedade do macroestado, não depende do percurso que nos levou a este macroestado.

dW, dQ → quantidades características do <u>processo</u> (trabalho efetuado, calor trocado).

Processo adiabático: $dQ = 0$ ⇒ $dW = d\bar{E}$ ⇒ só depende do estado inicial e final

Primeira lei da termodinâmica:

O trabalho efetuado por um sistema isolado termicamente não depende do processo efetuado, só do estado inicial e final.

Da mesma forma: $\Rightarrow$ $d W = 0$ $\Rightarrow$ $dQ = dE$

$\downarrow$

Só depende do estado inicial e final