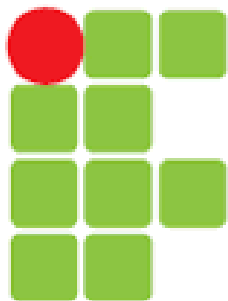


Termodinâmica



INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE



REVISÃO

Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

Primeira lei da termodinâmica

Se o fluido não está termicamente isolado, então a energia interna pode variar por adição de calor:

$$\Delta E = Q - W$$

Processos suficientemente lentos de forma que o equilíbrio térmico possa ser mantido são denominados quasi-adiabáticos. Nesse caso, o calor adicionado é

$$\bar{d}Q = TdS$$

onde $S = S(T; V)$.

Primeira lei da termodinâmica

Para um ciclo fechado, onde $T_f = T_i$ e $V_f = V_i$, $S_f = S_i$ mas $\int_i^f \bar{d}Q$ não é necessariamente nulo uma vez que a diferencial nesse caso não é perfeita. Para processos quase irreversíveis, temos a primeira lei da termodinâmica,

$$dE = TdS - pdV$$

Se permitimos que o número de partículas mude, temos então

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

Primeira lei da termodinâmica

A descrição termodinâmica completa do fluido está na função $E(S; V; N)$ ou, se preferirmos, $S(E; V; N)$. Podemos obter então,

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}$$
$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}$$
$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}$$

Primeira lei da termodinâmica

p , T e μ são forças generalizadas (primeiras derivadas da energia). E ; V ; N são variáveis extensivas, isto é, aumentam proporcionalmente ao tamanho do sistema. p ; T ; μ são variáveis intensivas, permanecendo com o mesmo valor quando o sistema aumenta. Para cada variável extensiva existe uma força generalizada tal que a mudança de energia interna é a força generalizada vezes a variação na variável extensiva. A variável extensiva e sua força generalizada são variáveis conjugadas.

Primeira lei da termodinâmica

p , T e μ são forças generalizadas (primeiras derivadas da energia). E ; V ; N são variáveis extensivas, isto é, aumentam proporcionalmente ao tamanho do sistema. p ; T ; μ são variáveis intensivas, permanecendo com o mesmo valor quando o sistema aumenta. Para cada variável extensiva existe uma força generalizada tal que a mudança de energia interna é a força generalizada vezes a variação na variável extensiva. A variável extensiva e sua força generalizada são variáveis conjugadas.

Segunda lei da termodinâmica

Para um sistema isolado a entropia é máxima. Qualquer diminuição nas restrições do sistema implica que

$$\Delta S \geq 0$$

Para um sistema isolado mas com uma membrana permeável para troca de energia, partículas e podendo se deslocar, temos

$$\Delta E_1 = -\Delta E_2$$

$$\Delta V_1 = -\Delta V_2$$

$$\Delta N_1 = -\Delta N_2$$

Segunda lei da termodinâmica

de onde temos que

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta E - \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \Delta V + \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \Delta N$$

de onde temos que $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$ e $\mu_1 = \mu_2$.

Terceira lei da termodinâmica

Ou Teorema de Nernst, diz que a entropia de um sistema físico tende a zero quando $T \rightarrow 0$.

Para um sistema quântico, isso significa que o estado fundamental tem uma degenerescência que não é infinita. Em termos práticos, temos que todas as derivadas da temperatura de grandezas termodinâmicas vão a zero pelo menos tão rápido quanto T , em particular o calor específico.

Sistemas *frustrados* podem apresentar uma aparente quebra desse princípio, tendo alta entropia a baixas temperaturas.

Potenciais termodinâmicos

Energia livre de helmholtz: é obtida pela transformada

$$F = E - TS$$

e é uma função natural de T ; V ; N . Verificamos isso da relação

Formulação de energia: $E = E(S, V, N)$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

Potenciais termodinâmicos

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W_{Mecânico} + W_{Químico}$$

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dE = d(TS) - SdT - pdV + \mu dN$$

$$d(E - TS) = dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Potencial de Helmholtz



$$F = E - TS$$

Potenciais termodinâmicos

Energia livre de Gibbs: uma função natural de T ; p ; N , ou seja

$$G = E - TS + pV = F + pV$$

Formulação de energia: $E = E(S, V, N)$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

Potenciais termodinâmicos

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W_{\text{Mecânico}} + W_{\text{Químico}}$$

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dE = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp + \mu dN$$

$$d(E - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

P. de Gibbs \Rightarrow

$$\mathbf{G = E - TS + pV}$$

$$G = G(T, p, N)$$

Potenciais termodinâmicos

Como

$$F = E - TS$$

$$G = E - TS + pV = F + pV$$

Potenciais termodinâmicos

Entalpia = é uma função natural de S ; p ; N ,

$$\mathbf{H = E + pV}$$

Formulação de energia: $E = E(S, V, N)$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

Potenciais termodinâmicos

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

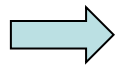
$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W_{\text{Mecânico}} + W_{\text{Químico}}$$

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dE = Tds - d(pV) + Vdp + \mu dN$$

$$d(E + pV) = dH = TdS + VdP + \mu dN$$

Entalpia



$$\mathbf{H = E + pV}$$

$$H = H(S, p, N)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

Potenciais termodinâmicos

Grande potencial: é uma função de T ; V ; μ

$$\Phi = E - TS - \mu N = F - \mu N$$

Formulação de energia: $E = E(S, V, N)$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

Potenciais termodinâmicos

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W_{\text{Mecânico}} + W_{\text{Químico}}$$

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dE = d(TS) - SdT - pdV + d(\mu N) - Nd\mu$$

$$d(E - TS - \mu N) = dU[T, \mu] = -SdT - pdV - Nd\mu$$

$$\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N$$

$$d\phi = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Potenciais termodinâmicos

$$\Phi = E - TS - \mu N$$

Relação de Euler $E = TS - pV + \mu N$

$$\Phi = E - TS - \mu N$$

$$\Phi = (TS - pV + \mu N) - TS - \mu N$$

$$\Phi = -pV$$

Potenciais termodinâmicos

Como $F = F(T, V, N)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad e \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$$

Potenciais termodinâmicos

Como $G = G(T, p, N)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} dN$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V \quad e \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu$$

Potenciais termodinâmicos

Como $G = G(T, p, N)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} dN$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = V \quad e \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \mu$$

Potenciais termodinâmicos

Como $\Phi(T, V, \mu)$

$$d\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial\phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial\phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} d\mu$$

$$d\phi = -SdT - pdV - Nd\mu$$

$$S = -\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

Potenciais termodinâmicos

Ainda, como todos os potenciais termodinâmicos possuem toda a informação termodinâmica do sistema, podemos expressar as grandezas físicas a partir de suas variáveis de dependência. Por exemplo, para a entropia,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{V,\mu}$$

Exercício 1

Mostre que as equações a seguir são extensivas e determine as equações de estado para cada caso. A e B são constantes

$$a) S = A(UVN)^{\frac{1}{3}}$$

$$b) U = \left(\frac{AS^3}{VN} \right)$$

$$c) S = B \left(\frac{UV}{N} \right)^2$$

Exercício 2

Considere um sistema termodinâmico simples em que a energia interna é expressa em termos da entropia, volume e número de moles pela seguinte relação:

$$U = \left(\frac{v\theta}{R} \right) \cdot \frac{S^4}{V^2 N}$$

Onde v , θ e R são constantes arbitrárias.

a) Encontre as três equações de estado para esse sistema.

Mostre que elas são homogêneas de grau zero em relação a S , V e N .

b) Verifique se essa relação satisfaz a equação de Euler ($U = TS - pV + \mu N$).

Exercício 3

Um mol de um gás ideal sofre uma expansão isotérmica, a 27 °C e seu volume varia 0,1 L para 1 L. Determine:

- a) a variação da energia livre de Helmholtz;
- b) a variação da energia livre de Gibbs;
- c) o trabalho máximo que se pode obter nessa transformação.

Exercício 4

Determine a variação da entalpia livre (energia de Gibbs) e a variação da energia de Helmholtz em um processo isotérmico de 2,0 L de água, sabendo que a pressão aumenta de 1 atm até 50 atm, e a temperatura é de 27 °C .

Exercício 5

Dois mols de um gás monoatômico ideal estão a uma temperatura de 0°C e a uma pressão de 1 atm. O gás é expandido adiabaticamente e quase-estaticamente até que sua temperatura caia a -50°C .

- a) Qual é pressão final do gás?
- b) Quais eram seus volumes inicial e final?
- c) Qual o trabalho realizado pelo gás
- d) Qual a variação da energia interna.