7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

dosp@ifsc.usp.br

Elaborando um pouco mais

- Vamos supor que experimentos com um sistema termodinâmico foram feitos e que as variáveis necessárias e suficientes para sua descrição macroscópica tenham sido determinadas. Então: Variáveis são modificadas (espontâneamente ou devido a uma influência externa) $\Rightarrow$ Sistema sofre uma mudança de estado.
- Quando o sistema não é influenciado pelo que tem no entorno dizemos que é um sistema isolado.
  OBS: Sistemas isolados são de pouca importância para a aplicações práticas da Termodinâmica.
- Em geral, o entorno pode exercer forças sobre o sistema ou permitir o contato do sistema e algum corpo à temperatura definida.
- Quando o estado do sistema é modificado, tipicamente isso se dá porque há interação do sistema com seu entorno.

- **Equilíbrio mecânico:** Não há nenhuma força resultante no interior do sistema, nem entre o sistema e seu entorno. Quando esse condição não é satisfeita, o sistema sofrerá uma mudança de estado que só cessará quando o equilíbrio mecânico for reestabelecido.

- **Equilíbrio químico:** Quando o sistema não sofre uma mudança espontânea na estrutura interna, tal como uma reação química ou transferência de matéria de uma parte para outra por difusão (mesmo que lenta), dizemos que o sistema está em equilíbrio químico. Um sistema que não está em equilíbrio químico sofre uma mudança de estado que, eventualmente, pode ser muito lenta. A mudança cessará quando o equilíbrio químico for reestabelecido.

- **Equilíbrio térmico:** Acontece quando não há mudança espontânea das variáveis do sistema, em equilíbrio mecânico e químico, quando este está separado do entorno por uma parede diatérmica.
  - No equilíbrio térmico, todas as partes do sistema estão a mesma temperatura e essa temperatura é a mesma do entorno.
  - Quando essa contição não for satisfeita, a mudança do estado acontecerá até o equilíbrio térmico ser alcançado.

- Todos os três tipos de equilíbrio são satisfeitos:
  $\Rightarrow$ **Sistema num estado de equilíbrio termodinâmico!**
  (Não há mudança do estado do sistema nem do entorno)

- **Estados de equilíbrio termodinâmico podem ser descritos em termos de variávies macroscópicas que não evoluem no tempo, ou seja, em termo de variáveis termodinâmicas.**

Paredes, restrições (vínculos) e medidas de energia

- Para descrevermos sistemas termodinâmicos precisamos especificar as "paredes" que separam o sistema do entorno e nos dão condições de contorno.
- A manipulação dessas paredes leva a alterações dos parâmetros extensivos do sistema e processos são iniciados.
- Uma classificação formal das paredes termodinâmicas pode ser baseada na propriedade da parede em permitir ou previnir a redistribuição de alguma quantidade dentre vários sistemas ou paredes de um mesmo sistema.
- Em geral, uma parede que restringe um parâmetro extensivo de um sistema a ter um valor definido é dita *restritiva com respeito àquele parâmetro*. De maneira contrária, uma parede que permite um parâmetro mudar livremente é dita *não restritiva com respeito àquele parâmetro*.

- Um caso muito importante é o de paredes restritivas com respeito a energia, pois está associado diretamente ao problema da medição de energia:
  $\Rightarrow$ Existem uma função que determina a conservação da energia macroscópica. Agora, é possível, macroscopicamente, controlá-la e medi-la? Se sim, essa função da energia pode ser útil na prática!
- Vamos considerar que existam paredes que não permitam a transferência de energia na forma de calor:
  - Parede impermeável ao fluxo de calor: **ADIABÁTICA**.
  - Parede permeável ao fluxo de calor: **DIATÉRMICA**.
  - Parede que impede o fluxo de calor e trabalho: Parede restritiva com respeito a energia.
  - Um sistema cercado por paredes restritivas com respeito a energia, volume e número e moles é dito **fechado**.
- (i) O sistema pode estar cercado por paredes restritivas e manipulado por paredes diatérmicas: A energia é macroscopicamente manipulável.

- (ii) Medições da energia (medições da diferença de energia)
  - Sistema simples cercado por paredes adiabáticas: Única forma permitida de transferência de energia é através do trabalho $\rightarrow$ Movimentação das paredes pela aplicação de uma força (mecânica Newtoniana descreve muito bem o movimento).
  - Podemos medir a diferença de energia de dois estados desde que um estado possa ser alcançado a partir do outro através de um processo mecânico enquanto o sistema está cercado por paredes adiabáticas.
- $(i) + (ii)$: Controle e medições da energia:

$\Rightarrow$ Existem paredes, chamadas adiabáticas, com a propriedade de que o trabalho feito para levar um sistema cercado adiabaticamente de um dado estado a outro é inteiramente determinado pelos estados, independente de todas as condições externas. **O trabalho é a diferença na energia interna dos dois estados.**

Seria possível, considerando um sistema cercado por paredes adiabáticas, planejar um processo mecânico que levasse esse sistema de um estado arbitrário a outro estado arbitrariamente especificado?

- Se os dois estados A e B são específicos, pode **não** ser possível encontrar um processo mecânico, consistente com a existência de paredes adiabáticas impermeáveis, que leve o sistema de A para B. Contudo, é sempre possível encontrar ou um processo que leve o sistema de A para B ou um processo que leve o sistema de B para A.
- Ou um processo que leve o sistema de A para B ou um processo que leve o sistema de B para A existe: Assimetria dos dois dados estados está associada ao conceito de irreversibilidade.
  $\Rightarrow$ Essa questão foi demonstrada experimentalmente por Joule para sistemas com mesmo número de moles. Entretanto, o conceito é estendido a sistemas com números de moles diferentes, mas que conserva a energia total.
- Considerando paredes adiabáticas e medições somente de trabalho mecânico, a enegia de qualquer sistema termodinâmico, relativa a um estado de referência apropriado, pode ser medida.

Consequência da diferença de energia de dois estados de equilíbrio ser uma quantidade mensurável.

$\Rightarrow$ **Definição quantitativa de calor:**

- O fluxo de calor para um sistema em qualquer processo (número de moles constante) é simplesmente a diferença em energia interna entre o estado final e o inicial, diminuído o trabalho feito naquele processo.

Devemos notar que:

- A quantidade de trabalho associada a diferentes processos pode ser diferente, mesmo que os processos tenham mesmo estado inicial e final.
- De maneira similar, a quantidade de calor pode ser diferente.
- A some do calor e trabalho é a diferença de energia e é a mesma para todos os processos.
- Para a energia total precisamos especificar somente os estados inicial e final. Entretanto, para o calor e o trabalho precisamos especificar em detalhes o processo.

Para sistemas simples e processos infinitesimais, podemos definir:

- $đQ = dU - đW$ (# de moles constante)
- O calor, tal como o trabalho, é uma forma de <u>transferência</u> de energia.
- Embora $đQ$ e $đW$ somem para dar dU, a energia U do estado <u>não pode</u> ser considerada como a soma de componentes de calor e trabalho. Por isso o símbolo $đ$ que significa diferenciais inexatos.
- As integrais de $đW$ e $đQ$ para um processo particular são o trabalho e o calor <u>naquele processo</u>. A soma desses termos é a diferença de energia ΔU que, por sua vez, é <u>independente do processo</u>.