7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

dosp@ifsc.usp.br

Coeficientes κ e β

- Vamos estabelecer algumas definições importantes que serão muito usadas no que virá.
  $\Rightarrow$ **Sistemas químicos simples.** Todo sistema de massa constante que exerce no entorno uma pressão uniforme, chamaremos de *sistema químico*.
- Os experimentos mostram que os estados de equilíbrio (térmico) de um sistema químico podem ser descritos a partir de três coordenadas: (i) Pressão, P, exercida pelo sistema no entorno; (ii) Volume, V e (iii) Temperatura, T.
- Todo sistema químico tem uma equação de estado que expressa uma relação entre as três coordenadas e é válida somente para estados de equilíbrio
- Se o sistema sofre uma pequena mudança do estado através da qual vai de um estado inicial de equilíbrio para outro estado de equilíbrio, porém próximo ao inicial, então as três coordenadas, em geral, passam por pequenas mudanças.

- Digamos que a mudança no volume seja muito pequena em comparação com V e muito grande em comparação com o volume ocupado por poucas moléculas. Então essa mudança em V pode ser escrita como um diferencial dV.
- Como V é uma coordenada macroscópica que denota o volume da matéria então, para dV ter significado deve ser grande o suficiente para incluir um número de moléculas tal que seja garantido o ponto de vista macroscópico.
- Todo infinitesimal em Termodinâmica deve satisfazer o requisito de que representa uma mudança pequena quando comparada com a quantidade modificada, mas grande quando comparada com efeito produzido pelo comportamento de poucas moléculas.
- Coordenadas termodinâmicas como volume, pressão e temperatura, não possuem significado quando aplicadas a poucas moléculas.

  Coordenadas termodinâmicas são coordenadas macroscópicas

- Mesmo partindo de medições diretas, é difícil obter a equação de estado do gás. Especialmente se a partir dos dados se tenta inferir uma forma analítica desta equação.
- Nos sistemas simples que estamos considerando, o conhecimento da equação de estado nos permite saber

$$v = \text{função de } T \text{ e } p = v(T, p)$$

- Uma mudança infinitesimal de um estado de equilíbrio para outro envolve dv, dT e dp a partir de

$$dv = dv(T, p) = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

- Essas derivadas parciais são de fácil medida num laboratório, ou seja, é possível tabelá-las para um dado material e possuem um importante significado físico. Conhecer essas derivadas parciais é equivalente a ter acesso à informação advinda da equação de estado.

- Se a variação da temperatura for feita cada vez menor, até se tornar infinitesimal, então a variação do volume se torna infinitesimal e temos o coeficiente de dilatação volumétrica à pressão constante

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

- Embora β seja uma função de T e p, alguns experimentos mostram que para muitas substâncias esse coeficiente é insensível a mudanças em p e varia apenas ligeiramente com T. Portanto, num pequeno intervalo de temperatura, β pode ser considerado constante.

- Experimentalmente, o coeficiente de dilatação volumétrica médio é a medida da variação do volume da amostra, $v_1 \to v_2$, enquanto a temperatura também varia, $T_1 \to T_2$, ou seja,

$$\overline{\beta} = \left(\frac{v_2 - v_1}{v_1}\,\frac{1}{T_2 - T_1}\right)_p = \frac{\Delta v_p}{v\,\Delta T_p}$$

- Então

$$\beta = \lim_{\Delta T_p \to 0} \frac{\Delta v_p}{v\,\Delta T_p} = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \beta v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

- No caso do gás ideal temos

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{R\,T}{p}\right)_p = \frac{R}{p} \Rightarrow \beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p\,v} = \frac{1}{T}$$

ou seja, $\beta = \frac{1}{T}$ para o <u>gás ideal</u>.

- Para o gás de van der Waals temos

$$\frac{\partial}{\partial T_p}\left[\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT\right]$$

$$-\frac{2a}{v^3}(v - b)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left[-\frac{2a}{v^3}(v - b) + \frac{RT}{v - b}\right] = R$$

- $$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left[-\frac{2a}{v^3}(v-b)+\frac{RT}{v-b}\right]=R$$
- Então
$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R(v-b)v^3}{RTv^3-2a(v-b)^2}$$
note que se fizer $a=b=0$ encontramos $\beta=\frac{1}{T}$.
- O coeficiente β pode ter ambos sinais. Na maioria das substâncias é positivo, ou seja, o volume aumenta com o aumento da temperatura. Entretanto, existem casos anômalos, como a água à pressão de 1 atm e no intervalo de temperatura entre 0°C e 4°C quando esse coeficiente é negativo ou nulo.
- Em sistemas termodinâmicos nas fases sólida e líquida, a equação de estado é de pouca valia. Portanto, os coeficientes de dilatação volumétrica à pressão constante, que acabamos de ver, e a compressibilidade isotérmica exercem um papel fundamental na medição de propriedades termodinâmicas. Vamos ver do que se trata o segundo coeficiente.

- O outro coeficiente que podemos definir a partir da variação infinitesimal do volume é a compressibilidade isotérmica

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

- Embora função de T e p, essa quantidade varia muito pouco e, portanto, muitas vezes pode ser considerada constante.
- A compressibilidade média se dá quando o volume da amostra, $v_1 \to v_2$, enquanto a pressão também varia, $p_1 \to p_2$, ou seja,

$$\overline{\kappa} = -\frac{1}{v_1}\left(\frac{v_2 - v_1}{p_2 - p_1}\right)$$

o sinal é negativo para que $\overline{\kappa}$ seja positivo em todos os materiais.

- No caso do gás ideal temos

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\frac{RT}{p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{v}{p}$$

Logo

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

- No caso do gás de van der Waals temos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right] = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

Logo

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v}}\right)_T = \frac{(v-b)^2 v^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

- Se $a = b = 0$, então

$$\kappa = \frac{v}{RT} = \frac{1}{p}$$

- Se a equação de estado for escrita para p, temos

$$p = p(T, v) \Rightarrow dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv$$

- E se a equação de estado for escrita para T, temos

$$T = T(p, v) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv$$

- Em todos os casos consideramos que o sistema passou por um processo infinitesimal que o levou de um estado de equilbrio para outro. Dessa temos uma equação de equilíbrio (equação de estado) e resolvemos para uma dada coordenada em função das outras duas. Portanto, os diferenciais dp, dv e dT são diferenciais de uma função e são chamados de *diferenciais exatos*.

Relações matemáticas

- Suponha que existe uma relação entre três coordenadas da seguinte forma:

$$\mathcal{F}(x, y, z) = 0$$

- Portanto, x pode ser imaginado como uma função de y e z. Assim,

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

- Algo similar pode ser feito para y

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

- Substituindo uma equação na outra temos

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

- ou

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

- Considerando x e z como coordenadas independentes, a equação acima deve ser válida para qualquer variação dx e dz. Assim, para $dz = 0$ e $dx \neq 0$ devemos ter que

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

- Para $dx = 0$ e $dz \neq 0$ devemos ter que

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

ou

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

- Portanto, devemos observar que nos nossos sistemas simples, encontramos que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

- Das nossas definições anteriores

$$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \, , \, \kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T .$$

Então

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\beta}{\kappa}$$

- Consequentemente, a variação infinitesimal da pressão fica dada por

$$\begin{aligned} dp &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv \\ &= \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{v\,\kappa} dv \end{aligned}$$

Trabalho

- Se o sistema sofre um deslocamento sob ação de uma força, dizemos que trabalho foi realizado. Esse trabalho é igual ao produto da força e a componente do deslocamento paralela à força.

- Se o sistema *como um todo* exerce uma força no entorno e um deslocamento acontece, o trabalho feito pelo ou sobre o sistema é chamado de **trabalho externo**.

- O trabalho feito por uma parte do sistema sobre outra parte do mesmo sistema é chamado de **trabalho interno**. Esta forma de trabalho não é importante para a Termodinâmica.

- O trabalho importante para a Termodinâmica envolve uma interação entre o sistema e o entorno. Quando o sistema realiza trabalho externo, a mudança que ocorre pode ser descrita por quantidades macroscópicas referentes ao sistema como um todo. Esse pode ser visto como um critério importante para decidir se trabalho externo foi realizado ou não.

- Então, a palavra *trabalho* sempre fará referência ao trabalho externo. Esse trabalho acontecerá quando o sistema trocar energia com o entorno, variando alguma(s) de sua(s) quantidade(s) extensiva(s).

- Fica determinado, por convenção, que o trabalho feito pelo sistema no entorno é *positivo*, enquanto o trabalho feito sobre o sistema é negativo.

Processos termodinâmicos

Processo quase-estático

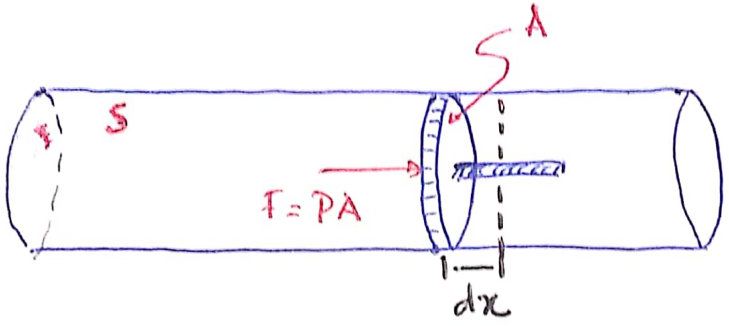
- Sistema em equilíbrio térmico $\rightarrow$ dado um sistema em equlíbrio e seu entorno mantido inalterado, nenhum movimento acontecerá e nenhum trabalho será realizado. Se o somatório das forças externas for não nulo, uma força resultante finita atuará e o sistema passará por estados de não-equilíbrio.
- **Se, durante o processo, quisermos descrever todos os estados do sistema através de coordenadas termodinâmicas referentes ao sistema, o processo não deve ser provocado por uma força resultante finita.**
- Portanto, devemos imaginar uma situação ideal em que a força externa atuando no sistema varia muito pouco de tal maneira que podemos considerar a variação infinitesimal. **Um processo realizado desta forma ideal é dito quase-estático.**

- Durante um processo quase-estático, para todo os instantes de tempo o sistema estará *infinitesimalmente próximo* do estado de equilíbrio termodinâmico.

- Neste caso, todos os estados podem ser descritos a partir de coordenadas termodinâmicas que descrevem o sistema todo. Uma equação de estado existe para descrever todos esses estados.

- Um processo quase-estático é uma idealização que é aplicável a todos os sistemas termodinâmicos. As condições para tal processo dificilmente são alcançadas num laboratório, mas podem ser aproximadamente ser criadas com uma boa precisão.

Trabalho na mudança do volume



Digitalizado com CamScanner

- Sistema simples contido num cilindro com um pistão que se movimenta. Área da seção transversal A. Força sobre o pistão é $F = PA$. Se este se movimenta uma distância infinitesimal dx, o sistema realiza uma quantidade de trabalho infinitesimal $đW$

$$
\begin{aligned}
đW &= P\,A\,dx \\
A\,dx &= dV \\
đW &= P\,dV
\end{aligned}
$$

- Vamos supor que o pistão se movimenta causando uma mudança no volume $V_i \to V_f$. O trabalho feito pelo sistema será

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P\, dV$$

- Se, entretanto, a mudança no volume for feita de maneira quase-estática, a pressão P será a todo instante de tempo uma coordenada termodinâmica e **poderá ser expressa como uma função de T e V através de uma equação de estado**.
- Ao longo de um caminho quase-estático particular R tal que $i \to f$, o trabalho feito pelo sistema fica dado por

$$W_{if} = \int_{V_i,\,(R)}^{V_f} P\, dV$$

- Fazendo $f \to i$ ao longo do mesmo caminho, o trabalho absorvido pelo sistema será

$$W_{fi} = \int_{V_f,(R)}^{V_i} P\, dV$$

- Então, quando o caminho é quase-estático

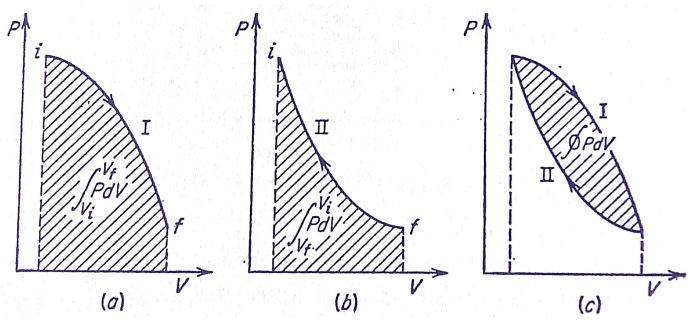
$$W_{if} = -W_{fi}$$

- Uma aproximação suficientemente boa ao processo quase-estático pode ser alcançada na prática quando a pressão externa difere da exercida pelo sistema somente por uma quantidade pequena e finita

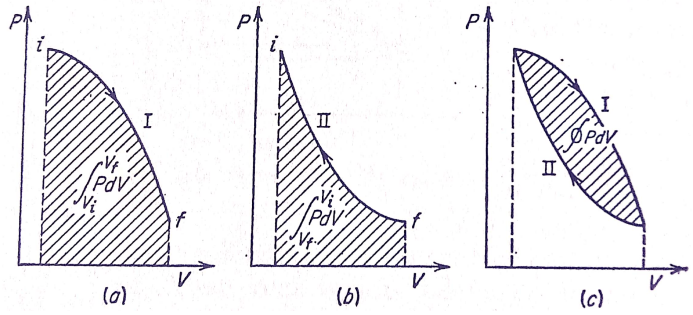
$$|P_{sist} - P_{ext}| \leq \epsilon$$

Diagrama $p - v$

- Como a mudança no volume acontece em virtude da movimentação do pistão no cilindro, a posição do pistão em qualquer instante de tempo é proporcional ao volume. No diagrama $p - v$ existem diversas curvas que podem conectar os pontos (p_i, v_i) e (p_f, v_f). Essas curvas estão contidas numa superfície que define a equação de estado $\mathcal{F}(p, v, T) = 0$.
- Pressão e volume são modificados segundo as curvas I (expansão do gás, Fig.(a)) e II (compressão do gás, Fig.(b)) abaixo. A expressão $\int P\,dV$ representa a área debaixo de cada curva. Segundo a convenção de sinal para o trabalho, a área abaixo de I é positiva e a área abaixo de II é negativa.



Digitalizado com CamScanner

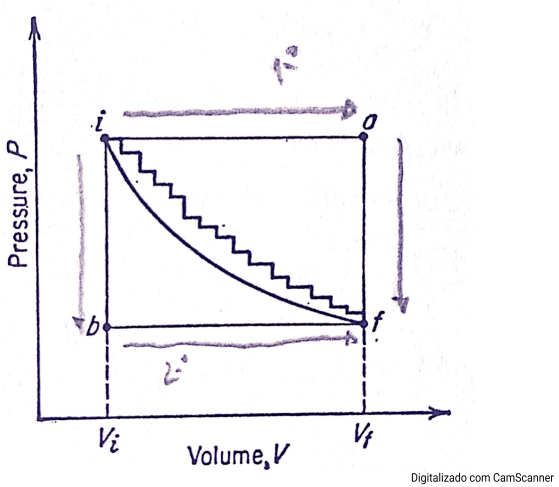


Digitalizado com CamScanner

- Na figura (c) temos as curvas *I* e *II* junto e constituem uma série de processos através do qual o gás é levado ao estado initial novamente. Essa série de processos, representada por uma curva fechada, é chamada de **ciclo**.
- A área dentro da curva fechada é a diferença entre as áreas abaixo das curvas *I* e *II* e representa o trabalho líquido realizado num ciclo. Se o ciclo for realizado segundo apresentado, o trabalho líquido é positivo. Se o ciclo for invertido, o trabalho líquido será negativo.

O trabalho depende do caminho

- No diagrama $p - v$ abaixo temos o sistema saindo do estado de equilíbrio inicial i caracterizado pelas variáveis (p_i, v_i, T_i) e chegar no estado de equilíbrio final f caracterizado pelas variáveis (p_f, v_f, T_f).



- Existem diferentes formas do sistema ir de um estado para o outro. 1) Pressão constante $i \to a$ (processo isobárico), volume constante $a \to f$ (processo isocórico). O trabalho total é a área abaixo da linha ia. 2) Caminho ibf e o trabalho total é a área abaixo da linha bf. Existem outras possibilidades como mostradas.

- **O <u>trabalho</u> realizado por um sistema depende <u>não só</u> dos estados de equilíbrio inicial e final, mas também dos estados intermediários, ou seja, <u>do caminho</u>.**
- Isso significa que, para um processo quase-estático, a solução da expressão

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P\, dV$$

só pode ser obtida se P for especificado como uma função de V (equação de estado).

- A expressão $đW = P\, dV$ é a quantidade infinitesimal de trabalho e é um diferencial inexato. Isso significa que **não é** o diferencial de uma real função das coordenadas termodinâmicas. Não existe uma função das coordenadas termodinâmicas que represente o trabalho num sistema. Essa característica justifica o símbolo utilizado para o diferencial do trabalho e seu significado.

Cálculo do trabalho num processo quase-estático

Expansão isotérmica de um gás ideal:

Equação de estado: $P\,V = N\,R\,T$

Trabalho:

$$
\begin{aligned}
W &= \int_{V_i}^{V_f} P\,dV \\
&= \int_{V_i}^{V_f} \frac{NRT}{V}\,dV \\
&= NRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\
&= NRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)
\end{aligned}
$$

Expansão isotérmica de um gás de van der Waals:

Equação de estado: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \; (w = W/N)$

Trabalho:

$$
\begin{aligned}
w &= \int_{v_i}^{v_f} p \, dv \\
&= \int_{v_i}^{v_f} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv \\
&= RT \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{v-b} - a \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{v^2} \\
&= RT \ln \left(\frac{v_f - b}{v_i - b} \right) + \frac{a}{v_f} - \frac{a}{v_i}
\end{aligned}
$$

Aumento da pressão de um sólido num processo isotérmico quase-estático:

$$
\begin{aligned}
dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \\
\kappa &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\
\Rightarrow dV &= -\kappa\, V\, dP
\end{aligned}
$$

Trabalho:

$$
\begin{aligned}
W &= -\int_{P_i}^{P_f} \kappa\, V\, dP \\
&= -\kappa\, V\, \left(P_f^2 - P_i^2\right)
\end{aligned}
$$

As mudanças em V e κ à temperatura constante são pequenas e podem ser negligenciadas.

- Se estamos interessados no trabalho infinitesimal num processo quase-estático temos acesso a medidas de β e κ, podemos fazer o seguinte

$$\begin{aligned} đw &= p\,dv = p\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT\right] \\ &= p\,(-\kappa\,v\,dp + \beta\,v\,dT) \\ &= p\,v\,(-\kappa\,dp + \beta\,dT) \end{aligned}$$

- No caso de um gás ideal ($\beta = \frac{1}{T}, \kappa = \frac{1}{p}$)

$$\begin{aligned} đw = p\,dv &= p\,v\left(-\frac{dp}{p} + \frac{dT}{T}\right) \\ &= p\,v\,(-d\,(\ln p) + d\,(\ln T)) \\ &= p\,v\,d\left[\ln\left(\frac{T}{p}\right)\right] \\ \Rightarrow \frac{dv}{v} = d\,(\ln v) &= d\left[\ln\left(\frac{T}{p}\right)\right] \\ \Rightarrow d\left[\ln\left(\frac{pv}{T}\right)\right] = 0 &\Rightarrow \frac{pv}{T} = \text{cte} \end{aligned}$$

- No caso do gás de van der Waals basta recuperar as expressões obtidas para κ e β e calcular o trabalho.

- No caso de sólidos e líquidos o trabalho é calculado usando os coeficientes de dilatação β e de compressibilidade κ medidos experimentalmente. Em geral, tais coeficientes variam pouco para grandes intervalos Δp e ΔT, dado uma variação volumétrica muito pequena (líquidos e sólidos são quase incompressíveis). Assim temos que

$$đw = p\,v\,\left(-\kappa\,dp + \beta\,dT\right)$$

em que κ e β são constantes.