

7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

dosp@ifsc.usp.br

Primeira lei da Termodinâmica

- **É a lei que estabelece a conservação de energia na Física:** Se um sistema termodinâmico realiza trabalho sobre outro ou se troca calor com outros sistemas, as mudanças devem ser exatamente iguais às diferenças de energia entre os estados inicial e final do sistema.
- Isso significa que dado sistema termodinâmico, com suas variáveis termodinâmicas que satisfazem uma determinada equação de estado, possui uma função muito bem definida das variáveis termodinâmicas. **Não importa que transformação fizermos no sistema ou de que forma o sistema atingiu certos valores das variáveis termodinâmicas, o valor da função da energia será sempre o mesmo.**
- **O valor da energia é univocamente determinado pelos valores das variáveis termodinâmicas.**

- Na formulação da conservação da energia devemos levar em conta que as variações se dão mediante a realização de trabalho mecânico, mas também pode haver troca de calor.
- Se o estado inicial for $U_i = U_i(X_i, Y_i, \dots)$ e o final for $U_f = U_f(X_f, Y_f, \dots)$, a variação total de energia será

$$U_f - U_i = \Delta U = Q_{i \rightarrow f} - W_{i \rightarrow f}$$

sendo $Q_{i \rightarrow f}$ o calor que o sistema absorve no processo e $W_{i \rightarrow f}$ o trabalho mecânico realizado pelo sistema no mesmo processo.

- Se o processo for tal que os pontos inicial e final estejam infinitesimalmente próximos, devemos ter

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W.$$

Como a energia interna é função das variáveis termodinâmicas, $U = U(p, v, T)$, temos que dU é um diferencial exato. Em contrapartida, $\bar{d}Q$ e $\bar{d}W$ são quantidades pequenas ou diferenciais inexatos, pois dependem do caminho.

- Se tivermos um ciclo fechado,

$$\Delta U = U_f - U_i = 0 = \Delta Q - \Delta W \Rightarrow \Delta Q = \Delta W$$

- Se tivéssemos um ciclo fechado e $\Delta Q \neq \Delta W$, então violaríamos a primeira lei e teríamos um *moto-contínuo de primeira espécie*.
- **IMPORTANTE:** A equação de estado dos diz como as variáveis termodinâmicas (p, v, T num sistema simples) estão relacionadas de forma particular. Já a primeira lei nos diz que além das variáveis termodinâmicas, o sistema possui uma nova quantidade, a **energia** U , que é função das variáveis termodinâmicas no caso de um fluido simples: $U = U(p, v, T)$.
- Como determinar U para um sistema que obedece uma certa equação de estado?

- Se soubermos (conseguirmos medir) as derivadas de U em relação às variáveis termodinâmicas, podemos determinar dU e, por integração encontrar $U = U(p, v, T)$. Para um sistema simples temos seis derivadas parciais

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V$$

- Contudo, dado que a equação de estado nos fornece a relação $\mathcal{F}(p, V, T) = 0$, podemos dizer que

$$U = U(T, V) = U(p, V) = U(T, p)$$

e, portanto,

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned}$$

- Vamos considerar $U = U(T, V)$, então

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

- Da equação de estado $T = T(p, V)$ temos

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

- Assim

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \right] dV$$

- Dessa expressão tiramos que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

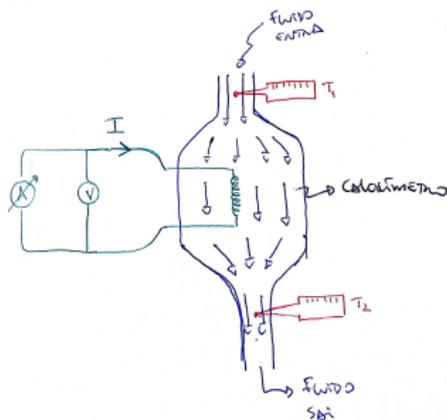
- Se usarmos

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

na expressão de dU , podemos encontrar as outras duas derivadas (**façam essa conta**).

- Da mesma maneira que usamos as medidas de duas derivadas, κ e β para encontrar a equação de estado, aqui precisamos calcular duas derivadas da energia do sistema. Essas duas derivadas serão importantes porque são experimentalmente mensuráveis e servem obter as outras. Chamamos essas derivadas de **calores específicos** (à volume constante e à pressão constante) e elas desempenham papéis análogos aos dos coeficientes κ e β .

Capacidade calorífica e calor específico



Digitalizado com CamScanner

- Num intervalo de tempo Δt sabemos a quantidade de massa que passa pelo calorímetro, pois conseguimos medir o fluxo do fluido. Nesse intervalo, o calor dissipado pela resistência é

$$\Delta Q = \Delta W_{bat} = \int_t^{t+\Delta t} V I dt$$

- Combinando com a diferença de temperatura temos que

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1}$$

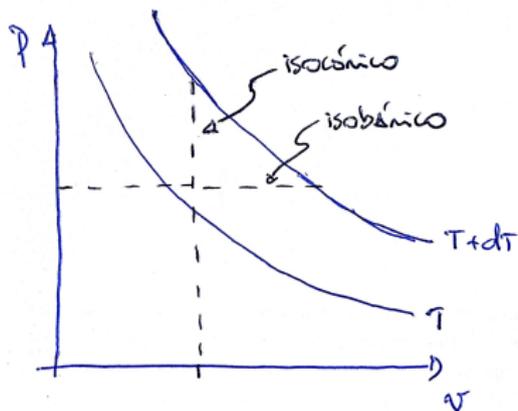
a capacidade calorífica instantânea é dada por

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}$$

- A partir da capacidade calorífica de um dado corpo, definimos a propriedade específica (independente da massa)

$$c = \frac{C}{m} = \frac{dQ}{mdT}.$$

Lembrando que dQ é um diferencial inexato, precisamos especificar o processo. Como existem várias formas de mudar a temperatura, existem também diferentes quantidades de calor trocado e, conseqüentemente, as substâncias terão calores específicos variados dependendo do processo.



Digitalizado com CamScanner

- Calor específico no processo isobárico c_p é mais fácil de ser medido, pois em geral o volume muda quando mudamos a temperatura.
- Calor específico no processo isocórico c_v é mais difícil de ser medido, mas pode ser obtido a partir de c_p , β e κ .

- Portanto, temos que

$$c_p = c_p(T, p) = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p$$

$$c_v = c_v(T, p) = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{dq}{dT} \right)_v$$

- Enquanto c_p e c_v são bastante distintos em gases, nos sólidos temos $c_p \approx c_v$.
- Para temperaturas relativamente altas ou densidades baixas, tem-se para gases monoatômicos

$$c_p = \frac{5}{2}R$$

$$c_v = \frac{3}{2}R$$

e para gases diatômicos

$$c_p = \frac{7}{2}R$$

$$c_v = \frac{5}{2}R$$