

Revisão (parte 2)

Constantes: $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$, $R = 8,3 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 0,083 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$; $k = 1,3 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol

Conversões: $1 \text{ atm} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$; $1 \text{ L} = 10^3 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$; $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

Formulário: $T_c = (5/9)(T_f - 32)$; $T_c = T - 273$; $dQ = m c dT$; $dQ = L dm$; $H = dQ/dt$; $H = -k A dT/dx$; $H = e A \sigma T^4$; $T = (L - L_0)/(L_{100} - L_0) \times 100^\circ\text{C}$; $T = (P - P_0)/(P_{100} - P_0) \times 100^\circ\text{C}$; $T = (P/P_3) T_3$; $PV = nRT$; $PV = NkT$; $dU = dQ - dW$; $dW = PdV$; $c_p = c_v + R$; $\gamma = c_p/c_v$; $e = W/Q_{\text{rec}}$; $e = 1 - (T_f/T_Q)$; $K = Q_{\text{rec}}/W$; $K = T_f/(T_Q - T_f)$; $dS = dQ_{\text{rev}}/T$

• Modelo do gás ideal

- as partículas ocupam um volume desprezível $\Rightarrow V$ do recipiente
 - a densidade de partículas é muito pequena $\Rightarrow \frac{N}{V} \rightarrow 0$
 - as partículas não interagem $\Rightarrow E_{\text{pot}} = 0 \Rightarrow E_i = \frac{1}{2} m \bar{v}_i^2$
- partículas podem ser átomos ou moléculas. $\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

Equação de estados $PV = NkT$ ou $PV = nRT$

P = pressão; V = volume, T = temperatura } caracteriza o estado termodinâmico do gás.

N = nº de partículas

$n = \frac{N}{N_A} = n^\circ \text{ de mol}$ onde $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ partículas
 \hookrightarrow nº de Avogadro

k = const. de Boltzmann

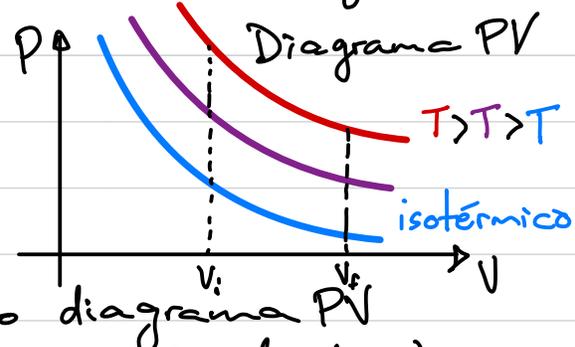
R = const dos gases.

Definição

Trabalho

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \text{área sobre a curva no diagrama PV}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W_{\text{isotérmico}} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$



Energia interna
 (Energia mecânica)

$$E = U = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \xrightarrow{\text{L.E.E.}} U(T)$$

Sabemos também que U é uma função de estado

A Lei (ou Teorema) de Equipartição de energia é válido para qualquer sistema (não apenas gás ideal) no equilíbrio térmico e diz que existe uma energia de $\frac{1}{2}kT$ para cada grau de liberdade de cada partícula.

Sistema	ν graus de liberdade	U	C_V	C_P
monoatômico	3	$\frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
diatômico	5	$\frac{5}{2}NkT = \frac{5}{2}nRT$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
poliatômico	6	$3NkT = 3nRT$	$3R$	$4R$

Relações importantes: $dU = mc_V dT$ ou $dU = nc_V dT$
 $C_P = C_V + R$
 processo adiabático (não permite troca de calor) $PV^\gamma = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$
 onde $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

Onde o modelo de gás ideal não pode ser usado? E onde este modelo falha?

Qualquer gás pode ser tratado com um gás ideal. Mas esta aproximação só será boa na situação, ou condições termodinâmica, de baixa densidade $\Rightarrow PV = NkT \Rightarrow \frac{P}{T} = \rho k$
 $\rho = \frac{N}{V}$ = densidade de partículas

O modelo de gás ideal não prevê (ou descreve) transições de fase.

- Modelo do gás real proposto por van der Waals para descrever melhor os gases, considerando as interações entre as partículas que geram uma redução da pressão nas paredes do recipiente e um volume para cada partícula.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{P_{ideal}}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{V_{ideal}}$

a e b são const. que dependem das partículas do gás.

$$P_{vdw} + \frac{an^2}{V^2} = P_{ideal} \Rightarrow P_{ideal} > P_{vdw}$$

$$V_{vdw} - nb = V_{ideal} \Rightarrow V_{ideal} < V_{vdw}$$

Relações importante $\Rightarrow U(T, V)$

$$C_p = C_v + \frac{V}{N} \frac{\alpha^2}{\beta_T}$$

onde $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow$ coef. de expansão térmica

$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow$ compressibilidade isotérmica

• 1ª Lei da Termodinâmica

$$dU = dQ - dW$$

U = energia interna

Q = calor

W = trabalho $\Rightarrow dW = PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV$

dU } são variações
 dQ } infinitesimais
 dW } das proprie-
dades do sistema

Entropia $\Rightarrow dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$ todo processo quase-estático é reversível.

$$dU = TdS - PdV$$

forma diferente de escrever a 1ª Lei da termodinâmica e a mais usada no ambiente científico.

• 2ª Lei da Termodinâmica

$$dS_u \geq 0$$

$dS_u = 0$ processos reversíveis

$dS_u > 0$ processos irreversíveis

onde dS_u = variação de entropia do universo, onde o universo é o sistema + o ambiente.

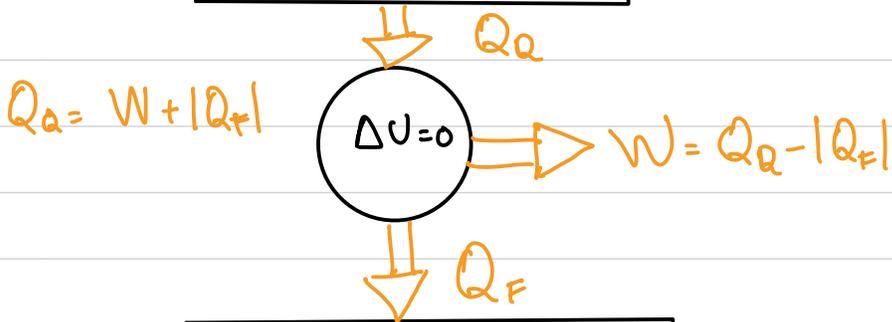
$$dS_u = dS + dS_{amb}$$

• Aplicações em máquinas térmicas e refrigeradores.

Estas máquinas funcionam em ciclos

termodinâmicos, ou seja, o sistema que realiza processos termodinâmicos inicia e finaliza os processos no mesmo estado termodinâmico.

Reservatório T_Q



T_F

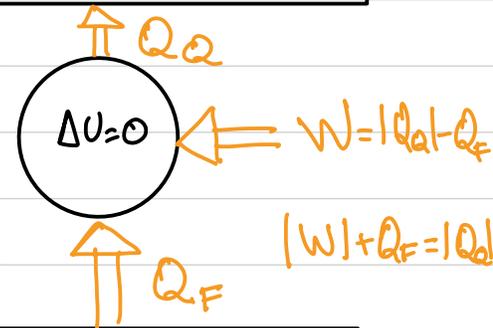
máquina térmica

onde $W > 0$
 $Q_Q > 0$
 $Q_F < 0$

eficiência

$$e = \frac{W}{Q_Q} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_Q}$$

T_Q



T_F

Refrigerador

onde $W < 0$
 $Q_F > 0$
 $Q_Q < 0$

rendimento

$$K = \frac{Q_F}{|W|} = \frac{Q_F}{|Q_Q| - Q_F} = \frac{1}{\frac{|Q_Q|}{Q_F} - 1}$$

Ciclo de Carnot é muito importante pois propoe 4 processos (2 isotérmico e 2 adiabáticos) que compõem um ciclo reversível que gera máxima eficiência para uma máquina térmica ou máximo rendimento para um refrigerador que funcione em 2 reservatórios com T_Q e T_F . Neste caso aparece a seguinte relação:

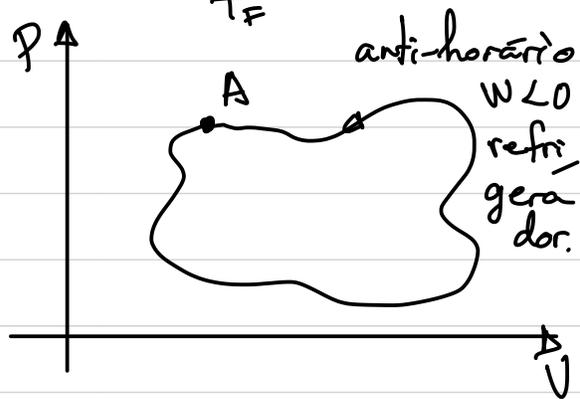
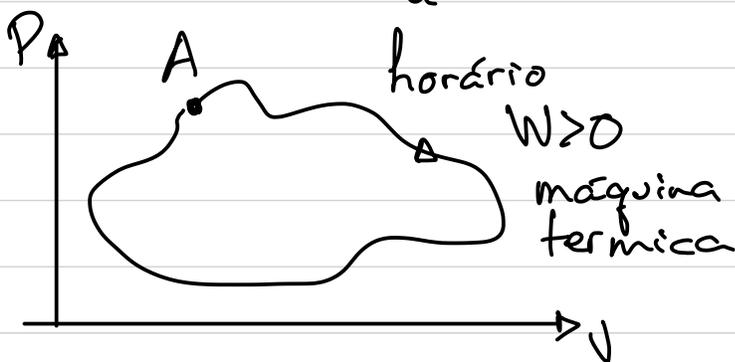
$$\frac{|Q_Q|}{T_Q} = \frac{|Q_F|}{T_F} \Rightarrow \left| \frac{Q_Q}{Q_F} \right| = \frac{T_Q}{T_F}$$

$$e = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_Q}$$

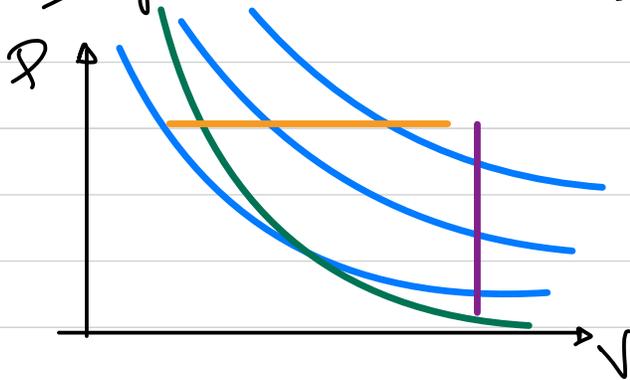
$$\hookrightarrow e = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

$$K = \frac{1}{\left| \frac{Q_Q}{Q_F} \right| - 1}$$

$$\hookrightarrow K = \frac{1}{\frac{T_Q}{T_F} - 1}$$



Importância dos diagramas P-V e ST



isobárica ($P = \text{const}$)

isocórica ($V = \text{const}$)

isotérmica ($T = \text{const}$)

adiabática (Sem troca de calor)
 $Q = 0$



Observação: inclinação da curvas isobáricas e isocóricas depende dos estados termodinâmicos inicial e final.