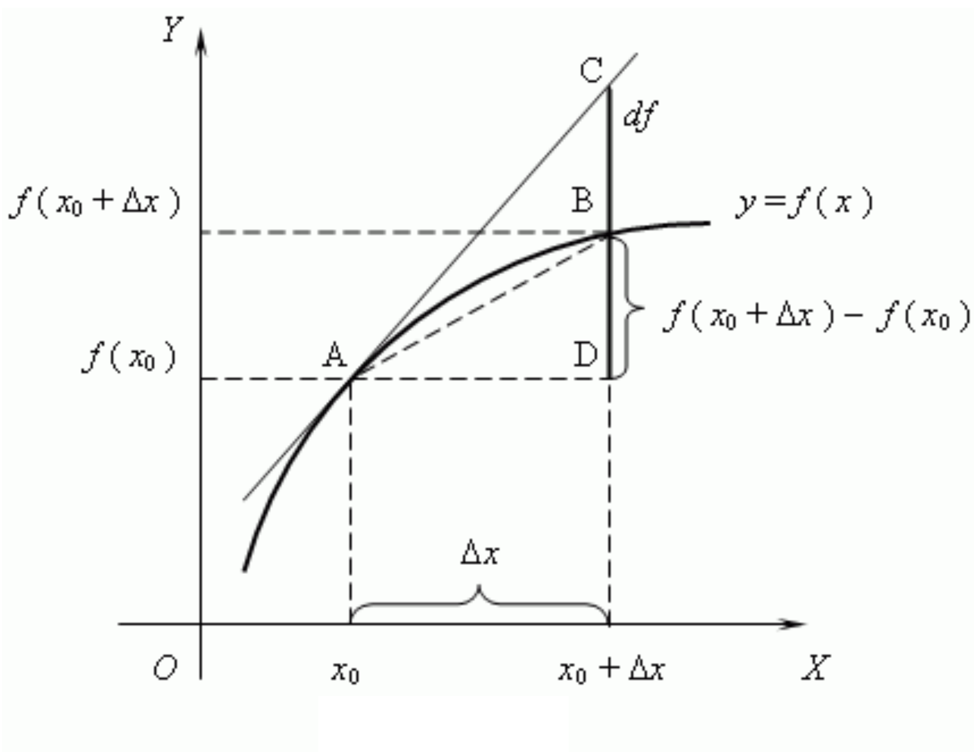
4300159 – Física do Calor

Funções de Estado

Diferenciais em 1 Dimensão

– Consideremos a função $f(x)$ contínua (e derivável) em um intervalo de interesse. Caso tomemos um incremento diferencial dx em torno de um ponto x_0, a função f terá um *incremento diferencial* $df = (df/dx)|_{x=x0}\, dx$:



– Note que, para Δx pequeno mas finito, tal que $x_1 = x_0 + \Delta x$, a variação da função $\Delta f = f(x_1) - f(x_0)$ pode ser aproximada por:

$$\begin{aligned} \Delta f &= f(x_1) - f(x_0) \\ &= f(x_0 + \Delta x) - f(x_0) \\ &\approx \left.\frac{df}{dx}\right|_{x=x_0} \Delta x \end{aligned}$$

– No limite $\Delta x \to 0$:

$$df = \left.\frac{df}{dx}\right|_{x=x_0} dx$$

Diferenciais em 2 Dimensões

– Consideremos agora a função de duas variáveis, $f(x,y)$. Tomando incrementos infinitesimais em ambas as variáveis, dx e dy, o diferencial df resultará das derivadas parciais,

$$df = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{y_0} dx + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{x_0} dy$$

– O resultado pode ser generalizado para funções de várias variáveis, $f(x,y,z,...)$, mas no limitaremos ao caso de duas. Em geral, as derivadas parciais $\partial f/\partial x$ e $\partial f/\partial y$ ainda serão funções das variáveis x e y. Adotando a notação $f_x(x,y) = \partial f/\partial x$ e $f_y(x,y) = \partial f/\partial y$, iremos escrever o diferencial da função $f(x,y)$ na forma:

$$df = f_x(x,y)dx + f_y(x,y)dy$$

Diferenciais em 2 Dimensões

– **Exercício**: Considere a função $f(x,y) = xy^3 + x^2$.

(a) Obtenha $f_x(x,y)$ e $f_y(x,y)$.

(b) Obtenha o diferencial df em torno do ponto $(x, y) = (2, 2)$.

(a) Tomando as derivadas parciais:

$$f_x(x,y) \;=\; \frac{\partial}{\partial x}(xy^3+x^2) \;=\; y^3+2x$$

$$f_y(x,y) \;=\; \frac{\partial}{\partial y}(xy^3+x^2) \;=\; 3xy^2$$

(b) O diferencial será dado por

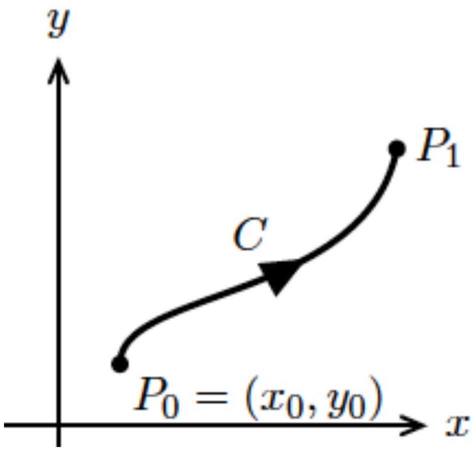
$$df \;=\; f_x(x,y)dx \;+\; f_y(x,y)dy \;=\; (y^3+2x)dx \;+\; 3xy^2dy$$

de forma que no ponto (2,2):

$$df \;=\; [2^3+2\times 2]dx \;+\; [3\times 2\times 2^2]dy \;=\; 12dx \;+\; 24dy$$

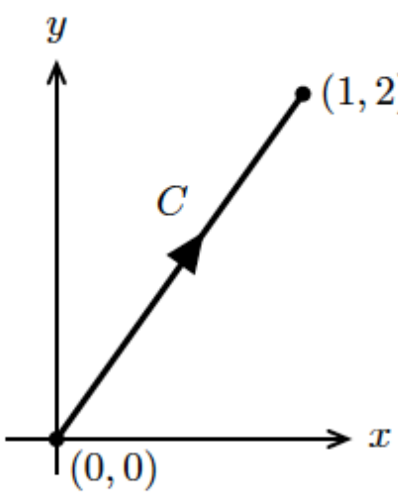
Caminhos em 2 Dimensões

– No plano *Oxy*, um caminho entre dois pontos quaisquer, (x_0, y_0) e (x_1, y_1), pode ser definido por meio uma variável auxiliar t (usualmente denominada parâmetro) e das funções $x(t)$ e $y(t)$.



– Por exemplo, as funções $x(t) = t$, e $y(t) = t^2$ definem um caminho parabólico no plano *Oxy*. Para percebê-lo basta substituir a função inversa $t(x)= x$ em $y(t)$:

$$y(t) = y(t(x)) = y(x) = x^2$$



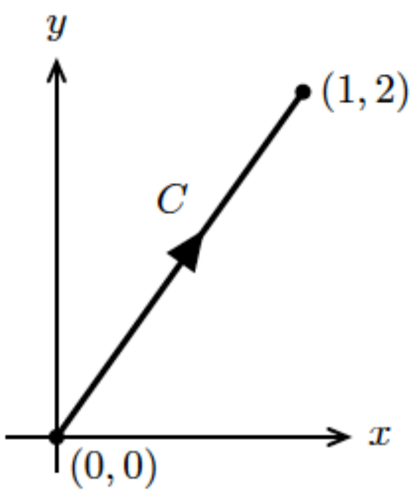
– Em outro exemplo, as funções $x(t) = t$, e $y(t) = 2t$ definem o caminho linear

$$y(x) = 2x$$

Integrais de Caminho em 2 Dimensões

– A integral de *df* sobre um caminho no plano *Oxy* é dada por:

$$\int_C df = \int_{(x_0,y_0)}^{(x_1,y_1)} [\, f_x dx + f_y dy \,]$$



– **Exemplo**: Retomando a função $f(x,y) = xy^3 + x^2$, vamos calcular a integral de *df* entre os pontos (0,0) e (1,2) sobre o caminho $y = 2x$. Lembrando que $df = (y^3 + 2x)dx + 3xy^2dy$, teremos:

$$\int_C df = \int_{(0,0)}^{(1,2)} \underbrace{(y^3}_{y=2x} + 2x)dx + \int_{(0,0)}^{(1,2)} \underbrace{3x}_{x=y/2}y^2 dy$$

$$= \int_0^1 (8x^3 + 2x)dx + \int_0^2 \frac{3}{2}y^3 dy$$

$$= 8\left[\frac{x^4}{4}\right]_0^1 + 2\left[\frac{x^2}{2}\right]_0^1 + \frac{3}{2}\left[\frac{y^4}{4}\right]_0^2 = 9$$

Integrais de Caminho em 2 Dimensões

– **Teorema Fundamental das Integrais de Linha**: Seja $df = f_x dx + f_y dy$ o diferencial da função $f(x,y)$. A integral de df sobre qualquer caminho entre os pontos (x_0, y_0) e (x_1, y_1) é dada por:

$$\int_C df \;=\; \int_{(x_0,y_0)}^{(x_1,y_1)} \left[\, f_x dx + f_y dy \,\right] \;=$$

$$=\; f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0)$$

– Note que o resultado da integral é *independente do caminho*, que une os pontos (x_0, y_0) e (x_1, y_1).

– No exemplo anterior, bastaria fazer

$$\int_C df \;=\; f(1,2) - f(0,0) \;=\; 1 \times 2^3 + 1^2 \;-\; 0 \;=\; 9$$

pois $f(x,y) = xy^3 + x^2$.

Integrais de Caminho em 2 Dimensões

– **Demonstração**:

$$\int_C df = \int_{(x_0,y_0)}^{(x_1,y_1)} [\, f_x dx + f_y dy \,] =$$

$$= \int_{(x_0,y_0)}^{(x_1,y_1)} \left[\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \right]$$

– Explorando as mudanças de variáveis $x(t)$ e $y(t)$, tal que $dx = (dx/dt)dt$ e $dy = (dy/dt)dt$:

$$\int_c df = \int_{t_0}^{t_1} \left[\frac{\partial f}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y}\frac{dy}{dt} \right] dt =$$

$$= \int_{t_0}^{t_1} \frac{d}{dt} f(x(t), y(t))\, dt =$$

$$= f(x(t_1), y(t_1)) - f(x(t_0, y(t_0)) = f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0)$$

Integrais de Caminho em 2 Dimensões

– **Demonstração**: independência do caminho implica a função $f(x,y)$. Se a integral de df é independente do caminho, podemos considera-la entre um ponto fixo (x_0,y_0) e um ponto qualquer (x,y):

$$\int_{(x_0,y_0)}^{(x,y)} df$$

– Como é o resultado é igual para qualquer caminho de integração, a integral define uma função de x e y:

$$f(x,y) = \int_{(x_0,y_0)}^{(x,y)} df$$

– Essa função tem também derivadas parciais bem definidas. Por exemplo:

$$f(x,y) = \int_{(x_0,y_0)}^{(x_1,y)} df + \int_{(x_1,y)}^{(x,y)} df$$

$$f(x+\Delta x,y) = \int_{(x_0,y_0)}^{(x_1,y)} df + \int_{(x_1,y)}^{(x+\Delta x,y)} df$$

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x,y) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

Integrais de Caminho em 2 Dimensões

– Caso função $f(x,y)$ exista, tal que $df = f_x dx + f_y dy$, é possível demonstrar que

$$df = f_x(x,y)dx + f_y(x,y)dy \iff \int_C df = f(x_1,y_1) - f(x_0,y_0)$$

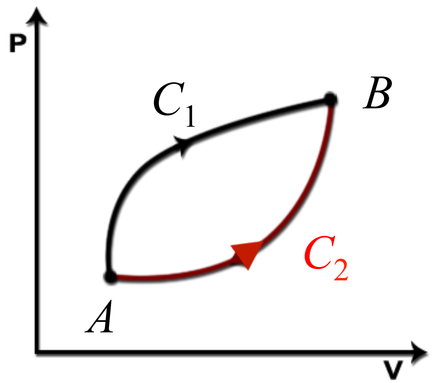
Existe $f(x,y)$ tal que $df = f_x dx + f_y dy$

$\int df$ independente do caminho

Funções de Estado Termodinâmicas

– Uma função das variáveis de estado termodinâmicas, $f(p,V,T,...)$, é denominada *função de estado*. Por simplicidade, iremos considerar uma função de duas variáveis, $f(p, V)$, cujo diferencial é:

$$df = \frac{\partial f}{\partial p}dp + \frac{\partial f}{\partial V}dV$$



– Dois processos termodinâmicos que levem algum sistema de interesse do estado de equilíbrio A ao estado de equilíbrio B definem dois caminhos no plano pV.

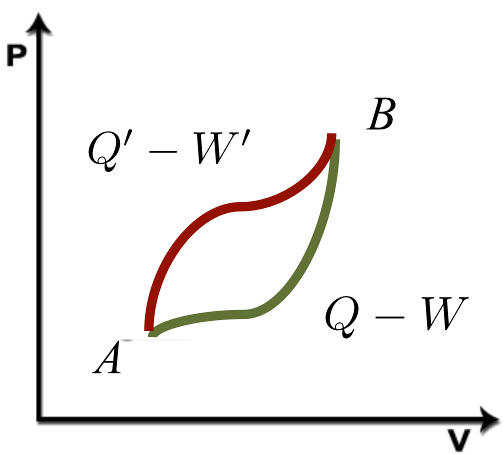
– Da discussão anterior, é imediato concluir que, *para qualquer função de estado*, $\int_C df$ é independente do caminho termodinâmico entre os estados A e B (depende apenas dos estados de equilíbrio inicial e final).

– De forma alternativa, se a integral de df é independente do caminho, então *existe* a função de estado $f(p,V)$.

Energia Interna

– Consideremos que um sistema termodinâmico de interesse, inicialmente no estado de equilíbrio A, seja levado ao estado B, de forma que a troca de energia com o entorno seja $Q - W$.

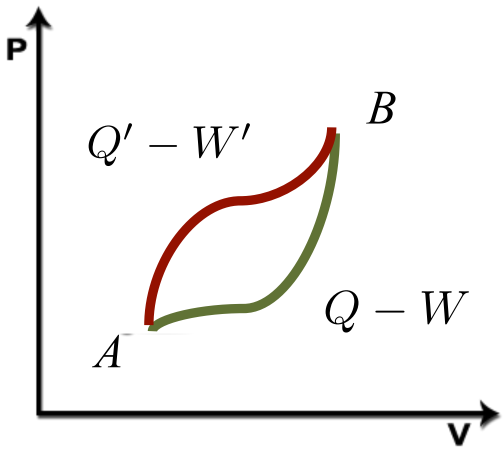
– Suponha que o mesmo sistema seja submetido a outro processo entre os mesmos estados, e que a troca de energia seja a mesma, isto é, $Q' - W' = Q - W$ (embora, em geral, $Q' \neq Q$ e $W' \neq W$).



– A Primeira Lei da Termodinâmica, aplicada aplicada aos dois processos descritos acima, garante $\Delta U = \Delta U'$.

– Como cada processo define um caminho entre A e B, concluímos que $\Delta U = \int dU$ é independente do caminho. Portanto *existe a função de estado energia interna* (por sinal ela já foi obtida no caso particular do gás ideal!).

Energia Interna

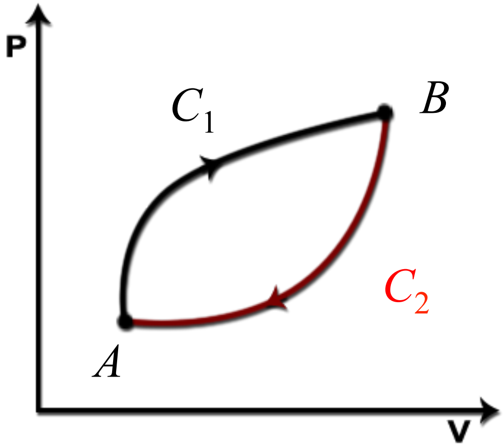


– Note que o argumento é geral, na medida em que estabelece a *existência* da função de estado energia interna para qualquer sistema sujeito à Primeira Lei. Isso não implica sermos sempre capazes de obter explicitamente a função $U(p,T,V,...)$, mas sua existência é garantida.

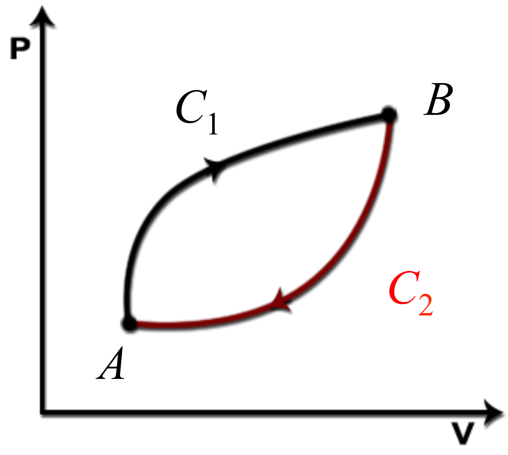
– Uma vez que existe a função de estado, a variação de energia interna entre dois estados de equilíbrio é sempre *independente do caminho*, isto é, da sucessão de estados intermediários.

– Pelos mesmos argumentos, concluímos que *não existem as funções de estado trabalho e calor*. As integrais $\int dW$ e $\int dQ$ são *dependentes do caminho*.

Exercício: Demonstre que a afirmação sobre independência do caminho da integral $\int dw$, onde w é uma função de estado qualquer, é equivalente à afirmação de que a integral em *dw sobre um caminho fechado (ciclo) é nula*.



A integral sobre um caminho fechado será denotada por $\oint dw$. Como em qualquer integral, o ciclo poderá ser decomposto em caminhos intermediários ($A \rightarrow B$ e $B \rightarrow A$):



1) Admitindo que a integral de dw seja independente do caminho, teremos:

$$\underset{C_1}{\int_A^B dw} = \underset{C_2}{\int_A^B dw} = -\underset{C_2}{\int_B^A dw} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \underset{C_1}{\int_A^B dw} + \underset{C_2}{\int_B^A dw} = 0$$

$$\Rightarrow \oint dw = 0$$

2) Admitindo que a integral de dw seja nula sobre um caminho fechado, teremos:

$$\oint dw = 0 \Rightarrow \underset{C_1}{\int_A^B dw} + \underset{C_2}{\int_B^A dw} = 0 \Rightarrow \underset{C_1}{\int_A^B dw} = \underset{C_2}{\int_A^B dw}$$

Funções de Estado

– Na disciplina, iremos nos ocupar de duas funções de estado termodinâmicas: a *energia interna*, já discutida, e a *entropia*, a ser abordada nas próximas aulas.

– Para quaisquer funções de estado, valem as equivalências:

$$\int_C df \;=\; f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0) \qquad \Longleftrightarrow \qquad \oint_C df \;=\; 0$$

$\int df$ independente do caminho

$\int df$ sobre um caminho fechado é nula

$$\Updownarrow$$

$$df \;=\; f_x(x,y)dx \;+\; f_y(x,y)dy$$

Existe $f(x,y)$ tal que $df = f_x dx + f_y dy$