

TEORIA CINÉTICA DOS GASES

1- HIPÓTESE ATÔMICA

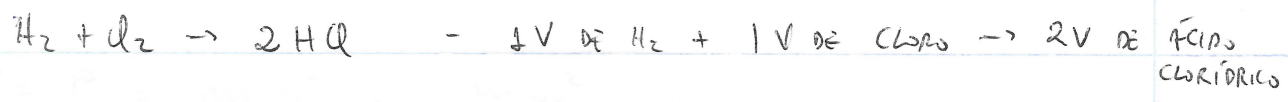
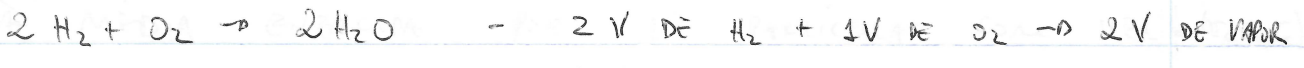
a) A MATÉRIA É FORMADA POR ÁTOMOS

b) AVOGADRO

i) AS PARTÍCULAS DE UM GÁS SIMPLES PODEM SER FORMADAS POR MAIS DE 1 ÁTOMO (EX: H_2, O_2, \dots)

ii) NAS MESMAS CONDIÇÕES DE TP, VOLUMES IGUAIS DE GASES SIMPLES (IDEAIS) POSSUEM O MESMO NR. DE PARTÍCULAS (MOLECULAS)

iii) É P/ EXPLICAR EXPERIMENTOS



2- HIPÓTESES DA TEORIA CINÉTICA DOS GASES

a) NR. MUITO GRANDE DE PARTÍCULAS (MOLECULAS)

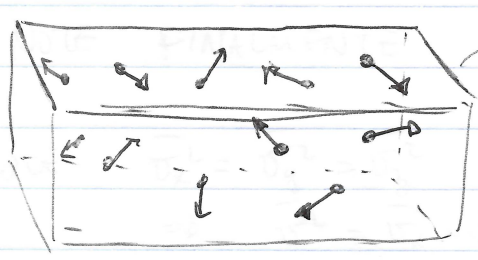
b) TAMAHO DAS MOLECULAS \ll DISTÂNCIA MÉDIA ENTRE ELAS

c) MOVIMENTO CONSTANTE E ISOTRÓPICO

d) INTERAÇÕES DE CURTO ALCANCE - COLISIONAIS

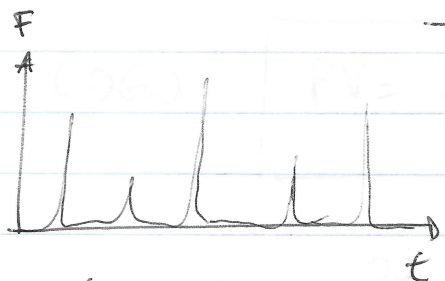
e) COLISÕES / INTERAÇÕES SÃ ELÁSTICAS (ENERGIA CINÉTICA CONSERVADA)

3- PRESSÃO E ENERGIA CINÉTICA MÉDIA

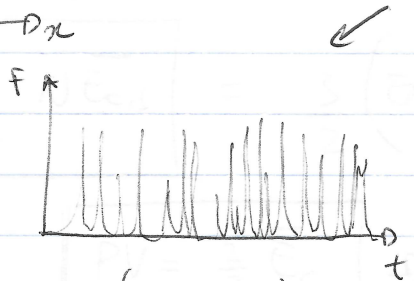


FORÇA NA PAREDE DEVIDO AS COLISÕES

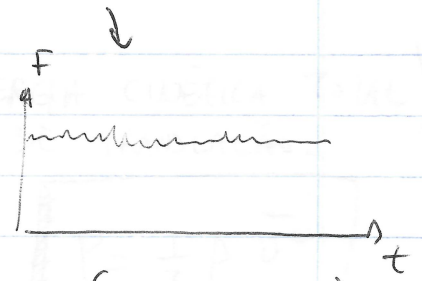
|| pingos de chuva no telhado ||



(POUCAS)



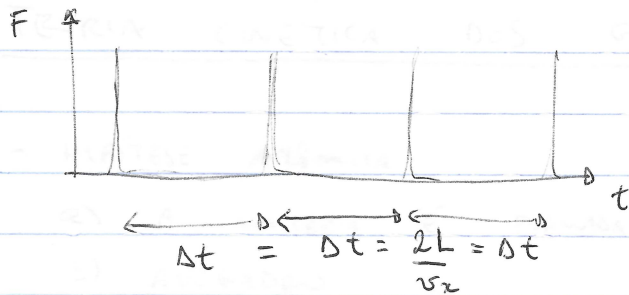
(MUITAS)



(MUITAS MESMO)

OLHAM A FORÇA DE 1 PARTÍCULA COM VELOCIDADE v_x SOBRE UMA MESMA PAREDE

(10)



FORÇA MÉDIA = $\bar{F} = \frac{\int_0^T F(t) dt}{T} \equiv \frac{\text{VARIÁVEL TORQUE DO MOMENTO}}{\text{TEMPO TORQUE}}$

$$= \frac{\text{N. COLISÕES} \times 2m v_x}{\text{N. COLISÕES} \times 2L/v_x} = \frac{m v_x^2}{L}$$

PRESSÃO MÉDIA EXERCIDA POR 1 PARTÍCULA COM $v = (v_x, v_y, v_z)$ NA PAREDE X

$$P_i = \frac{\bar{F}}{A} = \frac{m v_x^2}{AL} = \frac{m v_x^2}{\text{VOLUME}}$$

PRESSÃO MÉDIA EXERCIDA POR N PARTÍCULAS COM $\vec{v}_i = (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})$

$$P = \frac{N}{V} m \overline{v_x^2} = \sum_{i=1}^N P_i = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_{xi}^2}{V}$$

USANDO QUE $m_i = m \Rightarrow P = \frac{m}{V} N \left(\sum_{i=1}^N \frac{v_{xi}^2}{N} \right) = \overline{v_x^2}$

* SOMA DAS PRESSÕES (PRESSÕES PARCIAIS)

NOTE FINALMENTE QUE $PV = 2N * \frac{m \overline{v_x^2}}{2} = \frac{2}{3} N \left(\frac{m \overline{v^2}}{2} \right)$

PORQUE $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ (ISOTROPIA)

$$\Rightarrow \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \overline{v_x^2}$$

LOGO $PV = \frac{2}{3} N \overline{E_{c,trans}} = \frac{2}{3} \left(\text{ENERGIA CINÉTICA TOTAL DE TRANSLAÇÃO} \right)$

OU $PV = \frac{2}{3} \overline{E_c} \Rightarrow P = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$

COMPARANDO COM A LEI DOS GASES IDEAIS

PV = NK_BT => $\bar{E}_{c,1s} = \frac{3}{2} K_B T$

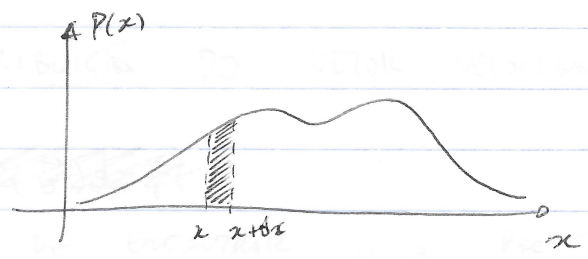
TEMPERATURE IS TRANSLATIONAL KINETIC ENERGY
3/2 k_B É UM FATOR DE PROPORCIONALIDADE

LEI DE DALTON (PRESSÕES PARCIAIS)
CONSIDERE UMA MISTURA DE PARTÍCULAS QUE NÃO INTERAGEM QUIMICAMENTE

=> P_{TOTAL} = P₁ + P₂ + ...
= 1/3 p₁ v₁² + 1/3 p₂ v₂² + ...
= SOMA DAS PRESSÕES PARCIAIS DE CADA GÁS

DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADES (MAXWELL-BOLTZMANN)

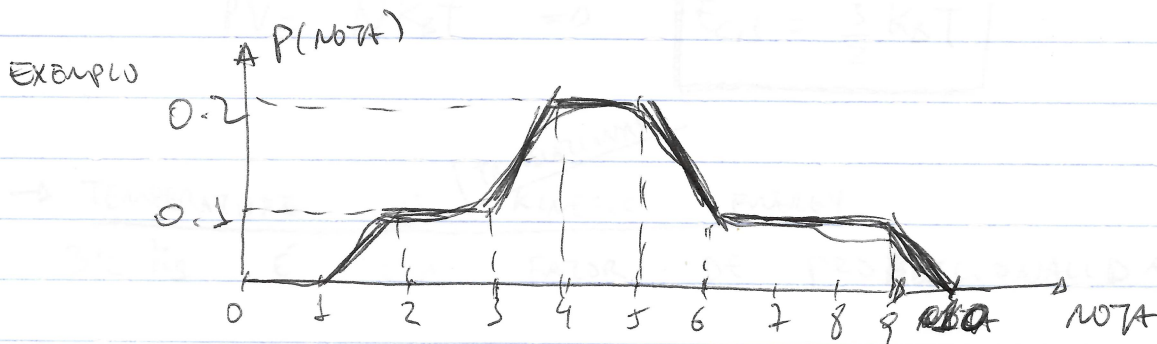
O QUE É UMA FUNÇÃO DE PROBABILIDADES?
R: É AQUELA EM QUE P(x) dx DÁ A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR A VARIÁVEL ALEATORIA x ENTRE x e x+dx



NORMALIZAÇÃO: $\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx = 1$ ≡ PROB. DE x TER ALGUM VALOR

Prob de A < x < B ≡ $\int_A^B P(x) dx$

NOTE QUE $P(x) > 0$ SEMPRE



- PROB
- NOTA < 1 = 0
 - " NOTA > 9 = 0.05 = 5%
 - " NOTA < 5 = 0.5 = 50%
 - " NOTA > 5 = 0.5 = 50%

$$\begin{aligned}
 \text{MÉDIA} &= \int_0^{10} \text{NOTA} \cdot P(\text{NOTA}) \, d\text{NOTA} = \int_0^{10} x \cdot P(x) \, dx \\
 &= \int_1^2 x \cdot 0.1(x-1) \, dx + \int_2^3 x \cdot 0.1 \, dx + \int_3^4 x \cdot 0.1(x-2) \, dx + \int_4^5 x \cdot 0.2 \, dx \\
 &\quad + \int_5^6 x \cdot (-0.1)(x-7) \, dx + \int_6^9 x \cdot 0.1 \, dx + \int_9^{10} x \cdot (-0.1)(x-10) \, dx \\
 &= \frac{1}{12} + \frac{1}{4} + \frac{8}{15} + \frac{9}{10} + \frac{49}{60} + \frac{9}{4} + \frac{7}{15} = \frac{53}{10} = \mathbf{5.3}
 \end{aligned}$$

A PESAR DE 50% DAS NOTAS SEREM < 5.0, A MÉDIA É > 5.0

DISTRIBUIÇÃO DO VETOR VELOCIDADE NUM GÁS IDEAL

~~PROB. DE ENCONTRAR~~

PROB. DE ENCONTRAR UMA PARTÍCULA COM VELOCIDADE

VELOCIDADE \vec{v} ENTRE \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$, OU SEJA

$$\vec{v} \cdot \hat{x} \in [v_x, v_x + dv_x]$$

$$\vec{v} \cdot \hat{y} \in [v_y, v_y + dv_y]$$

$$\vec{v} \cdot \hat{z} \in [v_z, v_z + dv_z]$$

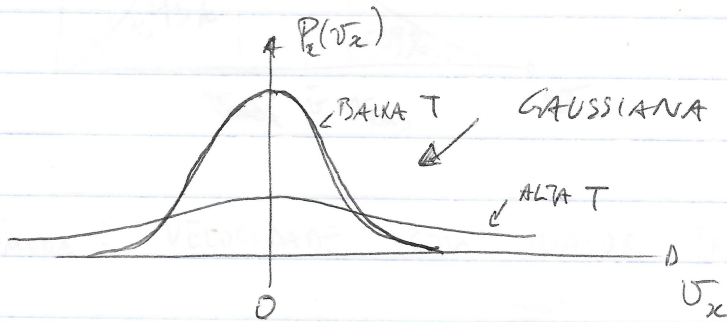
$$= P(\vec{v}) \, d\vec{v}$$

$$= P(v_x, v_y, v_z) \, dv_x \, dv_y \, dv_z$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_c}{k_B T}} \, dv_x \, dv_y \, dv_z$$

OU SEJA $P(\vec{v}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \times \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} \times \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}}$ (13)

$$P_x(v_x) = \int P(v_x, v_y, v_z) dv_y dv_z = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}$$



DISTRIBUIÇÃO DA MAGNITUDE DE VELOCIDADES \equiv **RAPIDEZ**

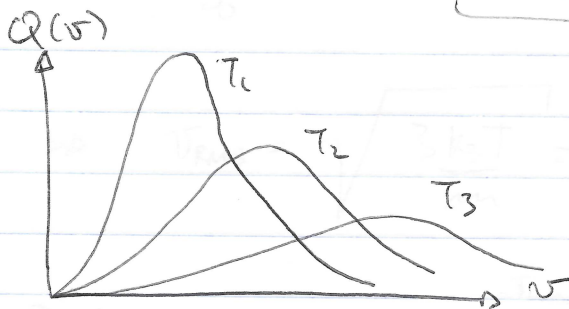
$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad 4\pi v^2$$

$$Q(v) dv = P(\vec{v}) |d\vec{v}| = P(\vec{v}) \left| \frac{d\vec{v}}{dv} \right|$$

$$\Rightarrow Q(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2$$

OU SEJA

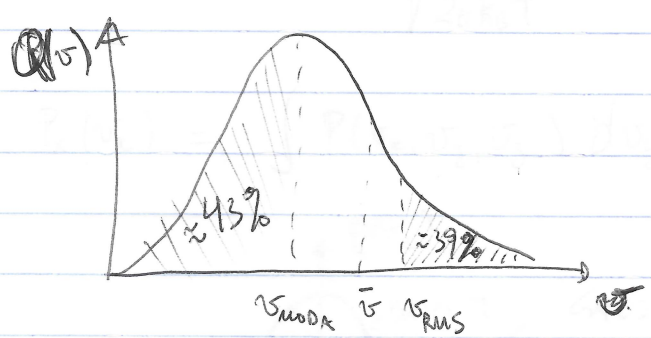
$$Q(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$



$$T_3 > T_2 > T_1$$

* NOTE QUE $\int_0^{\infty} Q(v) dv = 1$

ALGUNS VALORES ESTATÍSTICOS DAS VELOCIDADES



v_{MODA} : VELOCIDADE COM MAIOR PROB. DE APARIÇÃO

$$\frac{\partial Q}{\partial v} \Big|_{v=v_{MODA}} = 0 \Rightarrow 2v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} - \frac{m v_{MODA}}{k_B T} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 = 0$$

$$\Rightarrow v_{MODA} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2P}{\rho}}$$

\bar{v} : MAGNITUDE MÉDIA DA VELOCIDADE \equiv RAPIDEZ MÉDIA

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v Q(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{M}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{P}{\rho}} \approx \sqrt{2.55 \frac{P}{\rho}}$$

$v_{RMS} = \sqrt{\overline{v^2}}$: VELOCIDADE QUADRÁTICA MÉDIA

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 Q(v) dv = \frac{3 k_B T}{m}$$

$$\Rightarrow v_{RMS} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 P}{\rho}}$$

$$PROB \ v < v_{MODA} = \int_0^{v_{MODA}} Q(v) dv \approx 0.4276$$

$$PROB \ v > v_{RMS} = \int_{v_{RMS}}^{\infty} Q(v) dv \approx 0.3916$$

~~PROB $v < \frac{v_{MODA}}{2}$ \approx 0.0540~~

~~PROB $\frac{v_{MODA}}{2} < v < 2v_{RMS}$ \approx 0.9115~~

EXEMPLO: VELOCIDADES DA MOLÉCULA DE O_2 ^{EM} CNTP 15

$$\overline{\vec{v}} = 0 \quad (\text{ISOTROPIA})$$

$$|\overline{\vec{v}}| = \overline{v} \neq 0$$

$$v_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} = \sqrt{\frac{3 \times 1 \text{ ATM}}{1.429 \text{ g/litro}}} = \sqrt{\frac{3 \times 101325}{1.429}} \approx 461 \text{ m/s}$$

NOTE QUE $v_{\text{RMS}} \sim \frac{1}{\sqrt{m}} \Rightarrow P/O \text{ H}_2 \quad m_{\text{H}_2} = \frac{1}{16} m_{\text{O}_2}$

$$\Rightarrow v_{\text{RMS, H}_2} = 4 \times v_{\text{RMS, O}_2}$$

COMPARE COM A VELOCIDADE DO SOM

$$v_{\text{som}} = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\text{ADIABÁTICO}}}$$

NUM PROCESSO ADIABÁTICO

$$PV^\gamma = \text{cte} = \frac{P}{\rho^\gamma}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\text{ADIABÁTICO}} = \frac{\partial}{\partial \rho} (\text{cte } \rho^\gamma) = \gamma \text{cte } \rho^{\gamma-1} = \gamma \frac{P}{\rho}$$

$$\Rightarrow v_{\text{som}} = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}} \Rightarrow \frac{v_{\text{RMS}}}{v_{\text{som}}} = \sqrt{\frac{3}{\gamma}} > 1$$

PORQUE $1 < \gamma < 3$

ENERGIA CINÉTICA MÉDIA

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m v_{\text{RMS}}^2 = \frac{1}{2} m \times \frac{3 k_B T}{m} = \frac{3 k_B T}{2}$$

TEOREMA DA EQUIPARTIÇÃO DE ENERGIA

• O VALOR MÉDIO DA ENERGIA DE CADA GRAU DE LIBERDADE É $\frac{1}{2} k_B T$ QDO O SISTEMA ESTÁ EM EQUILÍBRIO TÉRMICO

• OSS: O GRAU DE LIBERDADE DEVE APARECER QUADRATICAMENTE NA EX: GÁS MONOATÔMICO ENERGIA

ENERGIA DO GÁS $\equiv U$

NO CASO DO GÁS MONOATÔMICO IDEAL

$$E_c = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \dots + \frac{1}{2} m_N v_N^2$$

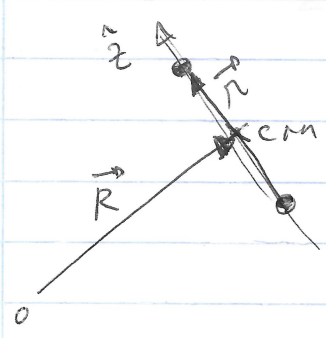
$$\rightarrow U = \bar{E}_c = \left(\underbrace{\frac{1}{2} m_1 v_{1x}^2}_{\frac{1}{2} k_B T} + \underbrace{\frac{1}{2} m_1 v_{1y}^2}_{\frac{1}{2} k_B T} + \underbrace{\frac{1}{2} m_1 v_{1z}^2}_{\frac{1}{2} k_B T} \right) + \dots + \underbrace{\frac{1}{2} m_N v_N^2}_{3 \times \frac{1}{2} k_B T}$$

$$\Rightarrow U = \underbrace{\frac{3}{2} k_B T}_{1^\circ \text{ PARTÍCULA}} + \dots + \underbrace{\frac{3}{2} k_B T}_{N\text{-ésima PARTÍCULA}} = \frac{3}{2} N k_B T$$

NOTE QUE, NO EQ. TÉRMICO, GASES DE MASSAS DIFERENTES TEM VELOCIDADES DIFERENTES, MAS MESMA ENERGIA CINÉTICA

$$\langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \langle \frac{1}{2} M V^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

EX: GÁS DIATÔMICO



ENERGIA DA PARTÍCULA (MOLECULA)

$$E = \underbrace{\text{CINÉTICA DE TRANSLAÇÃO}}_{\frac{1}{2} M V_{cm}^2} + \underbrace{\text{ROTAÇÃO}}_{\frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2} + \underbrace{\text{VIBRAÇÃO}}_{\frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{1}{2} k (r - r_0)^2}$$

↳ PERÍODICAS VIBRAÇÕES

ENERGIA INTERNA TOTAL

$$U = \bar{E} = N \bar{E}_1 = \frac{1}{2} M v_x^2 + \frac{1}{2} M v_y^2 + \frac{1}{2} M v_z^2 + \frac{1}{2} m \bar{\omega}^2 + \frac{1}{2} k (r-r_0)^2 + \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2$$

$$= N \times 7 \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{7}{2} N k_B T$$

DE MODO GERAL

$$E_1 = \sum_{i=1}^f \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

$f \equiv$ NR. DE GRAUS DE LIBERDADE POR MOLÉCULA

$$\Rightarrow U = N \bar{E}_1 = \frac{f}{2} N k_B T$$

- GÁS MONOATÔMICO, $f = 3$
- " DIA TÔMICO, $f = 7$

~~DIATÔMICO~~

GÁS DIA TÔMICO RÍGIDO (SEM VIBRAÇÃO) $\Rightarrow f = 5$

LIURE CAMINHO MÉDIO

CHECAR CONSISTÊNCIA DA TRZ. CINÉTICA DOS GASES

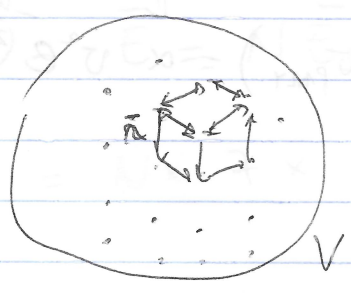
- 1 - NR. MUITO GRANDE DE MOLÉCULAS
- 2 - TAMANHO DA MOLÉCULA \ll DISTÂNCIA MÉDIA
- 3 - MOV. CONSTANTE
- 4 - PORCAS DE CURTO ALCANCE
- 5 - COLISÃO ELÁSTICAS

CHECAR (2) \rightarrow CNTP 1 MOL $\rightarrow 6 \cdot 10^{23}$ MOLÉCULAS EM 22.4 litros

$$\text{DENSIDADE DE MOLÉCULAS} = \mu = \frac{N_A}{22.4 \text{ L}} = 2.68 \cdot 10^{25} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3}$$

DISTÂNCIA MÉDIA $\bar{\lambda} = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

$= 33 \text{ \AA}$



$\bar{\lambda}^3 \equiv$ VOLUME MÉDIO OCUPADO POR 1 molécula

CNTA	\bar{v} (m/s)	$\bar{\lambda}$ (Å)	d (Å)	τ (ps)
ARGÔN	380	626	3.4	165
CO ₂	362	390	4	108
CO	454	586	3.73	129
He	1202	1736	2.57	144
H ₂	1694	1106	2.95	65

LIVRE CAMINHO MÉDIO

DIÂMETRO MOLECULAR

TEMPO MÉDIO ENTRE COLISÕES

$\bar{\lambda} \gg \bar{r}$

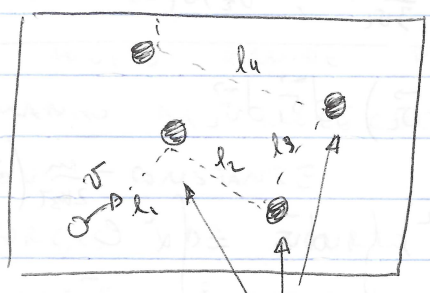
NOTE QUE $\bar{\lambda} \gg d$

$\tau = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} = \frac{4\eta}{SP \rightarrow \text{PRESSÃO}}$ (VISCOSIDADE)

$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{\text{RMS}}$

CÁLCULO DO LIVRE CAMINHO MÉDIO

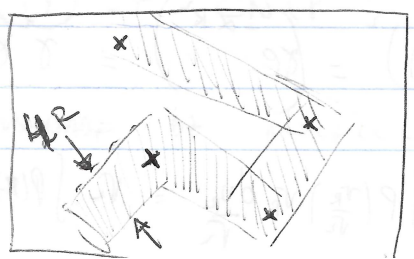
CONSIDERE UM PINBALL (3D)



$\bar{\lambda} = \frac{L}{N_{\text{COLISÕES}}} (l_1 + l_2 + \dots + l_N)$

↓ EQUIVALENTE

VOLUME VARRIDO PEO CILINDRO



$V \approx \pi d^2 \times (l_1 + l_2 + \dots + l_N)$

DESDE QUE $d \ll l_i$

ONDE $d = 2R \rightarrow$ DIST. MÁXIMA P/ HAVER COLISÃO

O NR. DE OBSTÁCULOS DENTRO DO VOLUME V É

$$V \cdot \bar{n}^3 \equiv \text{NR DE COLISÕES}$$

$$\Rightarrow \frac{\pi d^2 \cdot (l_1 + l_2 + \dots + l_N)}{\bar{n}^3} = \mu \pi d^2 (l_1 + \dots + l_N) = N_{\text{colisões}}$$

$$\Rightarrow \bar{l} = \frac{l_1 + \dots + l_N}{N_{\text{colisões}}} = \boxed{\frac{1}{\mu \pi d^2} = \bar{l}}$$

TEMPO MÉDIO ENTRE COLISÕES $\bar{\tau} = \bar{l} / \bar{v} = \boxed{\frac{1}{\mu \pi d^2 \bar{v}}}$

MAS EM UM GÁS, OS OBSTÁCULOS NÃO ESTÃO PARADOS.

QUAL A DIFERENÇA P/ O PINBALL?

→ IR P/ O REF. DA PARTÍCULA A SER COLIDIDA
→ NESSE CASO, AS 2 SITUAÇÕES SE ASSEMBELHAM
~~QUAIS~~ A DIFERENÇA É QUE A PARTÍCULA COLISORA ESTÁ COM VELOCIDADE RELATIVA

$$\vec{v}_{REL} = \vec{v}_{PART} - \vec{v}_{OBS}$$

NO PINBALL → $V = \pi d^2 N_{\text{COLI}} \bar{l} = \pi d^2 N_{\text{COLISÕES}} \bar{v} \times \bar{\tau}$
~~AGORA~~ NO GÁS $V \rightarrow \pi d^2 N_{\text{COLISÕES}} \bar{v}_{RELATIVA} \times \bar{\tau}$

QTO VALE \bar{v}_{REL} ?

~~VOU MOSTRAR QUE É FÁCIL MOSTRAR QUE~~

É FÁCIL MOSTRAR QUE

$$\vec{v}_{REL}^2 = \vec{v}_{PAR}^2 - 2 \vec{v}_{PAR} \cdot \vec{v}_{OBS} + v_{OBS}^2 \rightarrow \vec{v}_{REL}^2 = \vec{v}_{PAR}^2 - 2 \vec{v}_{PAR} \cdot \vec{v}_{OBS} + v_{OBS}^2 = \vec{v}^2 + \vec{v}^2 = 2 \vec{v}^2$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{v}_{REL}^2 = 2 \vec{v}^2}$$

É POSSÍVEL MOSTRAR QUE $\boxed{\bar{v}_{REL} = \sqrt{2} \bar{v}}$

FINANMENTE

(20)

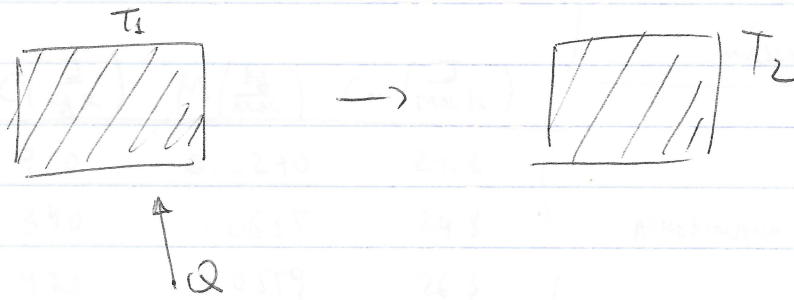
$$\frac{N_{\text{cussões}}}{\mu} = V = \pi d^2 N_{\text{cussões}} \sqrt{2} \bar{v} \bar{\tau}$$

$$\Rightarrow \bar{\tau} = \frac{1}{\sqrt{2} \mu \pi d^2 \bar{v}}$$

CONDIÇÃO QUANTITATIVA

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{v}}{\bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2} \mu \pi d^2 \bar{v}}$$

CALORIMETRIA E CALOR ESPECÍFICO



CALOR $\equiv Q$ (ENERGIA) É ARMAZENADA NOS GRAUS DE LIBERDADE DA SUBSTÂNCIA

$[Q] = \text{ENERGIA (CAL, J)}$

$1 \text{ CAL} \equiv 4,1868 \text{ J}$

ENERGIA NECESSÁRIA

PI ELEVAR 1g DE H₂O DE 14,5°C → 15,5°C

COMO O CALOR É ARMAZENADO NOS MATERIAIS?

- AUMENTO DA E_c MÉDIA
- ARMAZENADA NOS OUTROS GRAUS DE LIBERDADE (EQUIPARTIÇÃO DE ENERGIA)

DEFINIÇÃO DE CALOR ESPECÍFICO E CAPACIDADE TÉRMICA

$dQ \equiv C dT$, $C \equiv \text{CAPACIDADE TÉRMICA}$

$dQ = m c dT$, $c = \text{CALOR ESPECÍFICO}$

$dQ = m c_m dT$, $c_m = \text{U U MOLAR}$

DE MANEIRA GERAL

$$\Delta Q = \int_{T_i}^{T_f} m c(T) dT = m \int_{T_i}^{T_f} c(T) dT = m \bar{c} \Delta T$$

CALOR ESPECÍFICO

MÉDIO

EM MUITOS MATERIAIS, $C(T)$ VARIA

POUCO COM A TEMPERATURA, OU SEJA $C(T) \approx \bar{c}$

CALOR ESPECÍFICO E CALOR ESPECÍFICO MOLAR

$$m c = M C_m \rightarrow$$

$$C_m = \frac{M c}{M}$$

↓
MASSA MOLAR

	$c \left(\frac{J}{kg \cdot K} \right)$	$M \left(\frac{kg}{mol} \right)$	$C_m \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$
Al	910	0.0270	24.6
Cu	390	0.0635	24.8
Fe	470	0.0559	26.3
Pb	130 130	0.207	26.9
Hg	138	0.201	27.7
Ag	234	0.108	25.3
H ₂ O	4187	0.0180	75.4

APROXIMADAMENTE 6 CAL
MOL·K

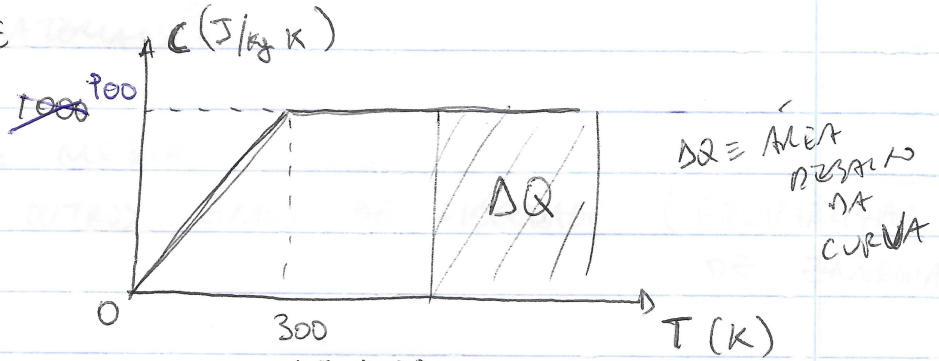
(LEI DE DULONG - PETIT)

FUNÇÃO $P(T) \gg T_{DEBYE} \approx 100-400K$

$$P(T) \rightarrow 0 \quad C \rightarrow 0$$

(EINSTEIN EXPLICOU ESSE FENÔMENO)

EXEMPLO: SUPONHA QUE EXISTA UM MATERIAL TAL QUE



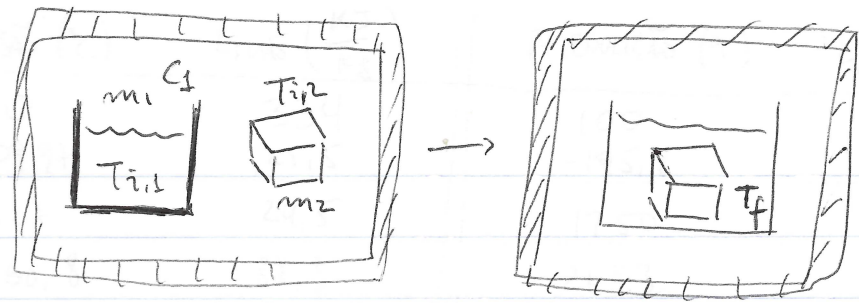
- a) QUAL A ENERGIA NECESSÁRIA P/ ~~1000~~ 1 kg DESSE MATERIAL DE 0K → 100K?
- b) DE 100K → 200K?
- c) DE 300K → 400K?

$$a) \Delta Q_{0-100} = \int_0^{100} 1kg \times \left(\frac{900}{300} \frac{J}{kg \cdot K^2} T \right) dT = \frac{9}{3} \frac{T^2}{2} \Big|_0^{100} = \frac{15000 J}{3}$$

$$b) \Delta Q_{100-200} = \frac{9}{3} \times \frac{T^2}{2} \Big|_{100}^{200} = \frac{3}{2} (40000 - 10000) = 45 KJ$$

$$c) \Delta Q_{300-400} = 1kg \times \frac{900 J}{kg \cdot K} \times 100K = 90 KJ$$

EXEMPLO =



$Q_{\text{total}} = 0$ VALE C_2 ?

(SUPONHA QUE C_1 E C_2 SEJAM CONSTANTES NESSAS TEMPERATURAS)

$\Delta Q_{\text{total}} = 0$

$\Delta Q_1 = m_1 C_1 (T_f - T_{i1})$

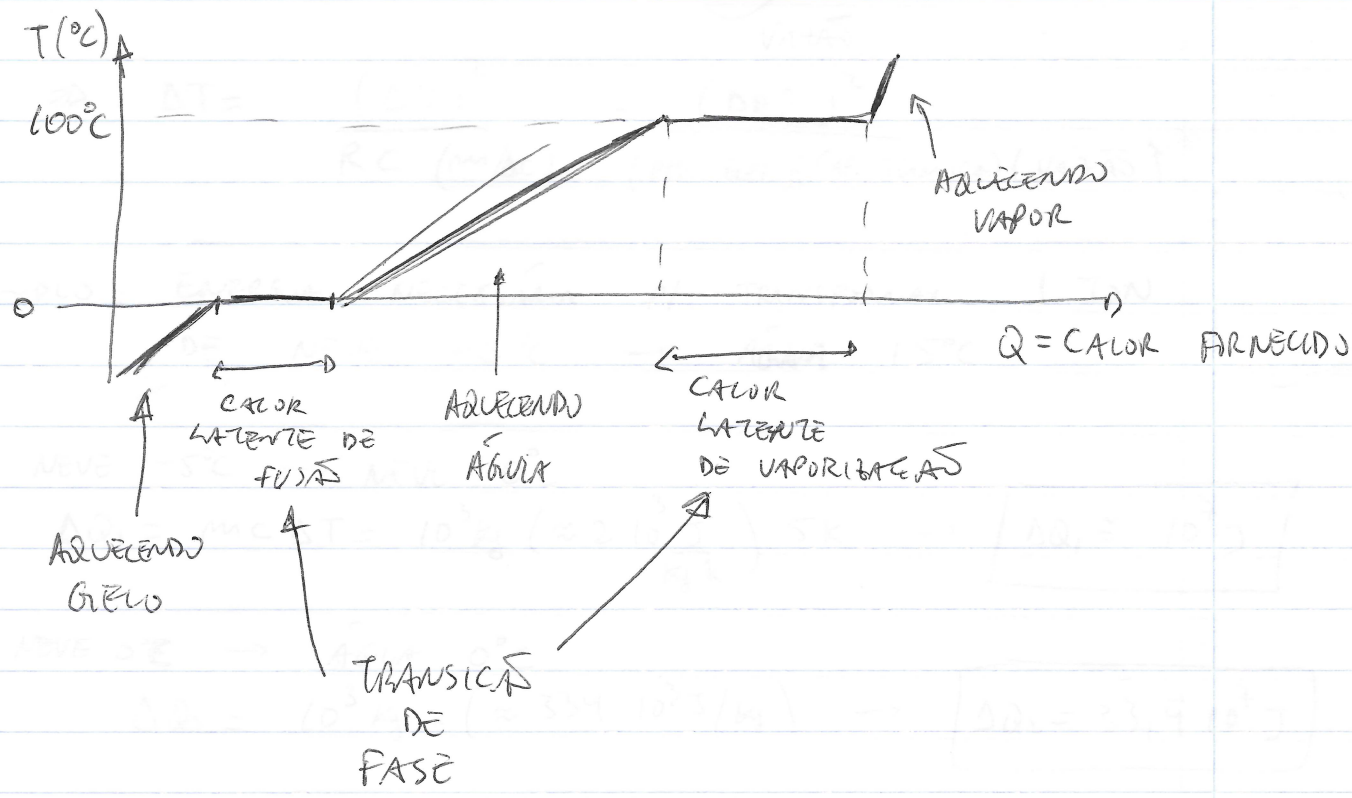
$\Delta Q_2 = m_2 C_2 (T_f - T_{i2})$

=>

$$C_2 = \frac{m_1 C_1 (T_f - T_{i1})}{m_2 (T_{i2} - T_f)}$$

CALOR LATENTE E TRANSIÇÕES DE FASE DE 1ª ORDEM

ARQUECENDO H₂O DE -5°C → 105°C



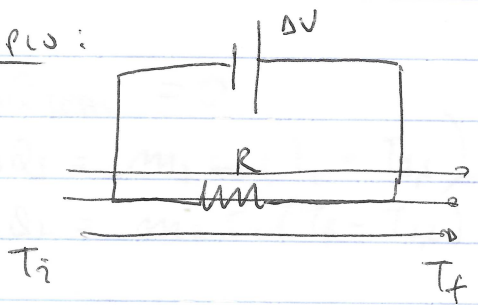
→ NAS FASES $dQ = m c dT$

- NAS TRANSIÇÕES $\Delta Q = mL$

↓ CALOR LATENTE

	PT FUSÃO (°C)	$L_{\text{FUSÃO}} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$	PT EBULIÇÃO (°C)	$L_{\text{VAPORIZAÇÃO}} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$
H ₂ O	0	334	100	2256
N ₂	-209,97	25,5	-195,8	201
Pb	327	24,5	1750	871
Ag	960,8	88,3	2193	2336
Cu	1083	134	1187	5069

EXEMPLO:



FLOXO DE UM FLUIDO

Q \neq VALE $\Delta T = T_f - T_i$?

$\Delta Q = m c \Delta T \rightarrow \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \text{TAXA DE CALOR TRANSMITIDA} = \text{POTÊNCIA ELÉTRICA}$

$\Rightarrow \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \Delta V * \left(\frac{\Delta V}{R} \right) = \frac{(\Delta V)^2}{R} = \left(\frac{m}{\Delta t} \right) c \Delta T$

VAZÃO

$\Rightarrow \Delta T = \frac{(\Delta V)^2}{R c \left(\frac{m}{\Delta t} \right)} = \frac{(\Delta V)^2}{(R_{\text{RESIS. ELÉT.}})(C_{\text{CAP. TÉRMICA}})(\text{VAZÃO})}$

EXEMPLO: ENERGIA NECESSÁRIA P/ TRANSFORMAR 1 TON DE NEVE -5°C → ÁGUA +5°C

1º NEVE -5°C → NEVE 0°C

$\Delta Q_1 = m c \Delta T = 10^3 \text{ kg} \left(\approx 2 \frac{10^3 \text{ J}}{\text{kg K}} \right) 5 \text{ K} \rightarrow \Delta Q_1 \approx 10^7 \text{ J}$

2º NEVE 0°C → ÁGUA 0°C

$\Delta Q_2 = 10^3 \text{ kg} * \left(\approx 334 \frac{10^3 \text{ J}}{\text{kg}} \right) \rightarrow \Delta Q_2 = 33,4 \cdot 10^7 \text{ J}$

3º ÁGUA 0°C → ÁGUA 5°C

$\Delta Q_3 = 10^3 \text{ kg} \left(\approx 4,2 \frac{10^3 \text{ J}}{\text{kg K}} \right) 5 \text{ K} \rightarrow \Delta Q_3 \approx 2,1 \cdot 10^7 \text{ J}$

TOTAL: $\Delta Q = 36,5 \cdot 10^7 \text{ J}$

→ MAIOR PARTE É P/ ~~ABRIR~~ O CALOR LATENTE

→ NEVE LEVE NAS MONTANHAS - CASO CONTRÁRIO, TROMBAS D'ÁGUA/DESASTRES

1ª LEI DA TERMODINÂMICA (CONSERVAÇÃO DE ENERGIA)

EM UM PROCESSO QUASI-ESTÁTICO

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U$$

$\Delta Q \equiv$ CALOR ABSORVIDO PELO SISTEMA

$\Delta W \equiv$ TRABALHO REALIZADO " "

$\Delta U \equiv$ VARIAÇÃO DA ENERGIA INTERNA DO SISTEMA

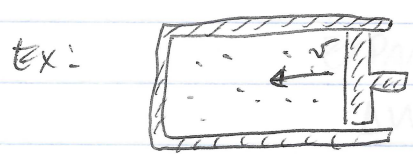
NA FORMA DIFERENCIAL

$$dQ = dW + dU$$

↑	↑	↑
DIFERENCIAIS	DIFERENCIAIS	DIFERENCIAIS
INEXATAS	INEXATAS	EXATA

a) PROCESSO QUASI-ESTÁTICO

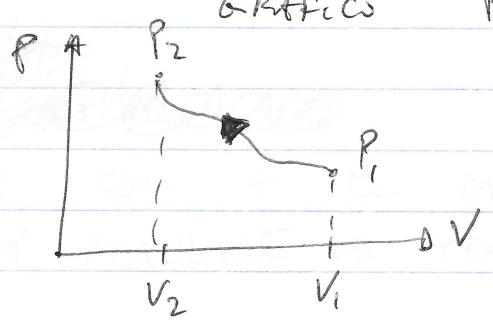
- É AQUELE EM QUE EM TODAS AS ETAPAS O SISTEMA SE ENCONTRA EM UM ESTADO TERMODINÂMICO DE EQUILÍBRIO TÉRMICO, OU SEJA, $P, V, T \dots$ SÃO BEM DEFINIDOS E UNIFORMES EM TODO O SISTEMA



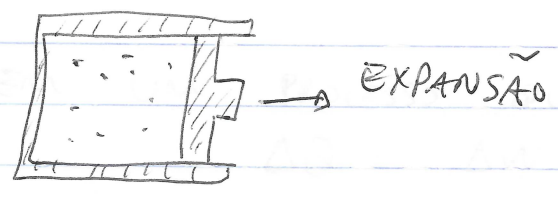
COMPRESSÃO DO PISTÃO, $V \ll V_{som}$

\Rightarrow PODEMOS CONSTRUIR UM GRÁFICO $P \times V$ PORQUE

EM TODAS AS ETAPAS, P e V (e T) SÃO BEM DEFINIDOS



b) TRABALHO REALIZADO DURANTE VARIAÇÕES DE VOLUME PELO GÁS

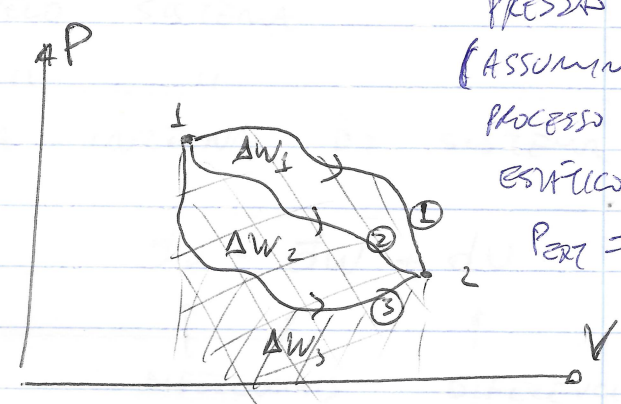


$$dW = F dx = P A dx = P dV$$

$$\Rightarrow \Delta W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

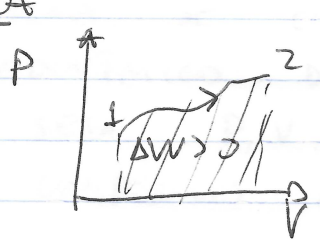
CAMINHO
≡ ÁREA DEBAIXO
DA CURVA

↓
PRESSÃO EXTERNA
(ASSUMINDO
PROCESSO QUASI-
ESTÁTICO →
 $P_{ext} = P_{int}$)

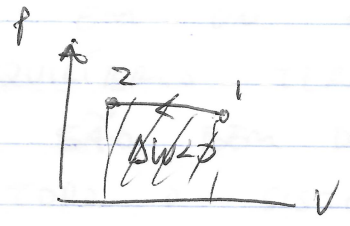


$$\Delta W_1 > \Delta W_2 > \Delta W_3$$

NOTE QUE ΔW DEPENDE DO CAMINHO NO GRÁFICO P, V, OU SEJA, NÃO DEPENDE SOMENTE DOS PTS INICIAL E FINAL ⇒ dW É DITA DIFERENCIAL INEXATA



EXPANSÃO
ΔW > 0

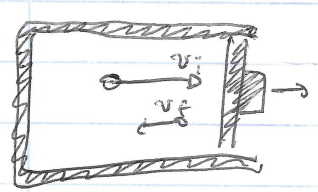


COMPRESSÃO
ΔW < 0

~~TRABALHO REALIZADO~~

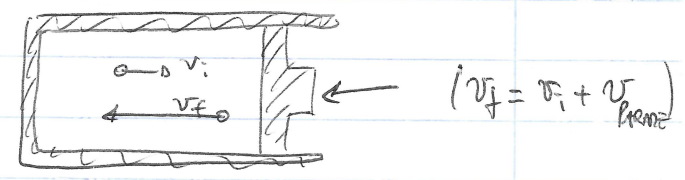
- O QUE ACONTECE COM A EC DAS MOLÉCULAS DO GÁS QDO HÁ REALIZAÇÃO DE TRABALHO?

EXPANSÃO



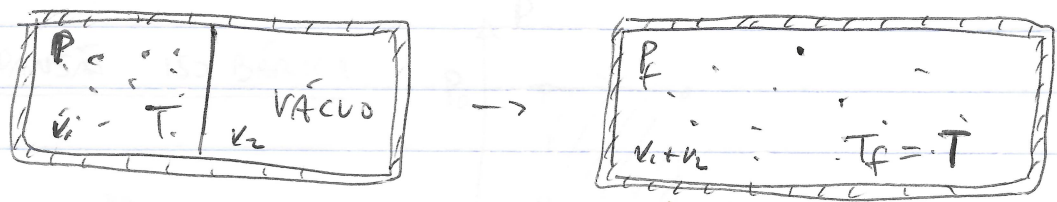
$V_f < V_i$
PERDE EC P/ EMPURRAR

COMPRESSÃO



$V_f > V_i$
GANHO DE EC AO SER COMPRIMIDO

*OBS: CUIDADO COM A EXPANSÃO LIVRE

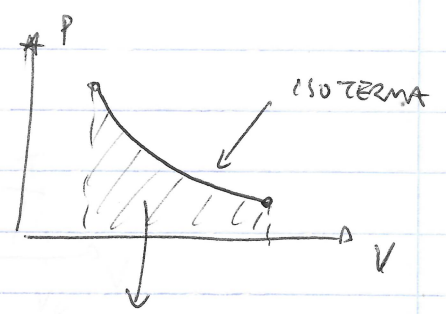


NÃO HÁ O QUE EMPURRAR $\Rightarrow \Delta W = 0$
 $\Rightarrow \Delta U = 0$ POR QUE $\Delta Q = 0$

B) GÁS IDEAL

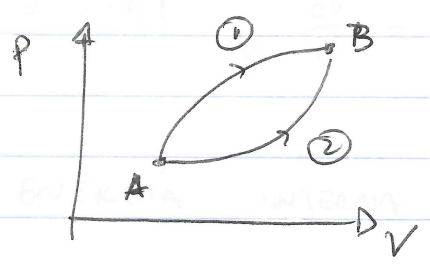
$$P V_i = n R T$$

$$P_f V_f = n R T \rightarrow P_f = \frac{n R T}{V_1 + V_2}$$



TRABALHO ADUNA EXPANSÃO
 ISOTÉRMICA NÃO-LIVRE

C) ENERGIA INTERNA



• SABEMOS QUE ΔW
 DEPENDE DO CAMINHO
 $\Delta W_1 \neq \Delta W_2$

• EXPERIMENTALMENTE,
 VERIFICA-SE QUE $\Delta Q_1 \neq \Delta Q_2$

• ENTRETANTO, VERIFICA-SE EXPERIMENTALMENTE
 QUE $\Delta U_1 = \Delta Q_1 - \Delta W_1$
 $\Delta U_2 = \Delta Q_2 - \Delta W_2$ $\Delta U_1 = \Delta U_2$

OU SEJA, ΔU NÃO DEPENDE DO CAMINHO

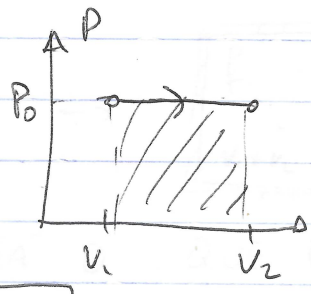
$$\Rightarrow U \equiv U(P, V) \Rightarrow \Delta U = U(P_B, V_B) - U(P_A, V_A)$$

ΔU SÓ DEPENDE DOS PTS FINAIS & INICIAIS

$$\Rightarrow U \equiv U(P, V) \rightarrow \text{EQUAÇÃO DE ESTADO}$$

EXEMPLOS:

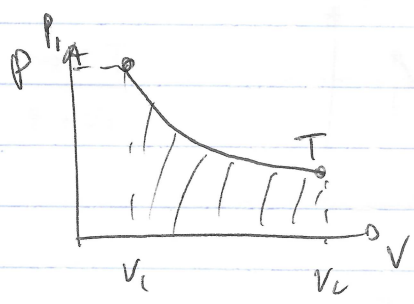
EXPANSÃO ISOBÁRICA



$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_0 (V_2 - V_1)$$

$$= \boxed{P \Delta V = \Delta W}$$

EXPANSÃO ISOTÉRMICA



$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$= \int \frac{nRT}{V} dV$$

$$= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = P_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

d) ENERGIA INTERNA DE GASES IDEAIS

• CONSIDERE A EXPANSÃO LIVRE ($\Delta W = \Delta Q = 0$)
 \Rightarrow (1ª LEI) $\Delta U = 0$

MAS $\Delta U = U_B - U_A$

$U_B \equiv U(P_B, T_B) = U(P_B, T)$

$U_A \equiv U(P_A, T_A) = U(P_A, T)$

COMO $U_B = U_A \Rightarrow U$ NÃO É FUNÇÃO DE P
 DA MESMA MANEIRA, $U_A \neq U_B$
 $\Rightarrow U$ NÃO É FUNÇÃO DE V

$\Rightarrow U \equiv U(T)$ É FUNÇÃO SOMENTE DE T

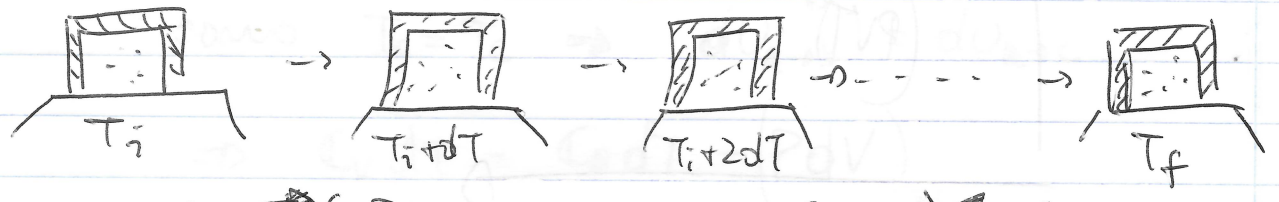
*OBS: P/ GASES "REAIS" $T_A \neq T_B$ (APESAR DE SEJEM PRÓXIMOS)

CAPACIDADE TÉRMICA DOS GASES IDEAIS

$$dQ = m c_m dt = C dt$$

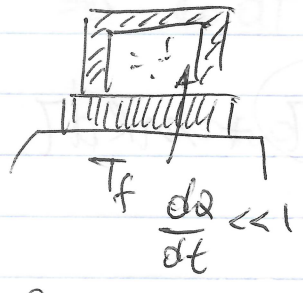
COMO A TRANSF. DE CALOR FOI FEITA?

- TRANSF. INFINITESIMAIS DE CALOR MEDIADAS POR "INFINITOS" BANCOS TÉRMICOS INTERMEDIÁRIOS



→ (PROCESSO REVERSÍVEL) ←

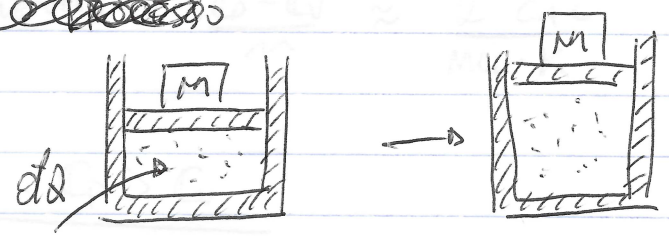
OU COLOCA-SE O SISTEMA EM CONTATO TÉRMICO COM UM BANCO EM $T = T_f$ MAS COM UMA PAREDE TÉRMICA DE BAIXA CONDUTIVIDADE DE CALOR



2 TIPOS DE PROCESSOS

~~Processo~~

* $P = cte$

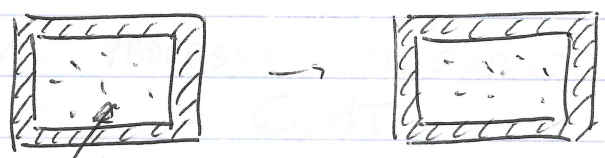


$$dW = P dV$$

$$dQ = C_p dT$$

C_p = CAPACIDADE TÉRMICA A PRESSÃO CONSTANTE

* $V = cte$

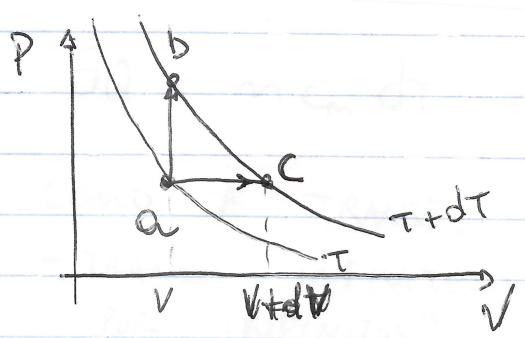


$$dW = 0$$

$$dQ = C_v dT$$

C_v = CAPACIDADE TÉRMICA A VOLUME CONSTANTE

- EXISTE ALGUMA RELAÇÃO ENTRE C_p e C_v ?



a → b (ISOCÓRICO)

$$dq = C_v dt = dU_{ab}$$

a → c (ISOBÁRICO)

$$dq_{ac} = C_p dt = dU_{ac} + (PdV)_{ac}$$

PI O GÁS IDEAL $U \equiv U(T)$

COMO $T_b = T_c \Rightarrow dU_{a \rightarrow b} = dU_{a \rightarrow c}$

$$\Rightarrow C_v dt = C_p dt - (PdV)_{ac}$$

ALÉM DISSO $PV = nRT \Rightarrow PdV + VdP = nRdt$

MAS DE a → c $dP = 0 \Rightarrow PdV = nRdt$

$$\Rightarrow C_p dt = C_v dt + PdV = C_v dt + nRdt$$

LOGO

$$C_p = C_v + nR$$

$$\rightarrow \text{OU } C_{mp} = C_{mv} + R$$

RELAÇÃO DE
MAYER

NOS EXPERIMENTOS

$$\frac{C_p - C_v}{n} \approx \frac{2 \text{ CAL}}{\text{MOL} \cdot \text{K}}$$

LEMBRE-SE QUE
 $R = 1.987 \text{ CAL}$
 $\text{MOL} \cdot \text{K}$

NOTE QUE $C_p > C_v$

- CALOR ESPECÍFICO, ENERGIA INTERNA, E GRAUS DE LIBERDADE

CONSIDERE UM PROCESSO ISOCÓRICO $V = ck \Rightarrow dV = 0$

$$\Rightarrow dq = dU = C_v dt$$

OU SEJA $C_v = \frac{dU}{dT} \equiv$ COMO VARIA A ENERGIA INTERNA COM A TEMPERATURA

PODEMOS USAR O TER. EQ. DE ENERGIA PARA CALCULAR $U \equiv U(T)$

$U \equiv$ SOMA DE TODAS AS ENERGIAS (ENERGIA MECÂNICA MÉDIA)

$$= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (\vec{v}_{xi}^2 + \vec{v}_{yi}^2 + \vec{v}_{zi}^2) + \bar{E}_{pot} \bar{r}_i + \bar{E}_{rot} \bar{r}_i + \dots$$

i) GÁS MONOATÔMICO

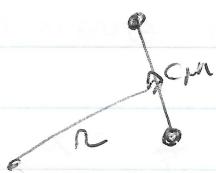
$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (\vec{v}_{xi}^2 + \vec{v}_{yi}^2 + \vec{v}_{zi}^2) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

MAYER

$$\Rightarrow \boxed{C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} n R} \quad \downarrow \Rightarrow \boxed{C_P = \frac{5}{2} n R}$$

ii) GÁS DIATÔMICO (RÍGIDO)



$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} M (\vec{v}_{xi}^2 + \vec{v}_{yi}^2 + \vec{v}_{zi}^2) + \frac{I_x \omega_{xi}^2}{2} + \frac{I_y \omega_{yi}^2}{2}$$

$$\Rightarrow U = \frac{5}{2} N k_B T \quad (I_z = 0)$$

$$\Rightarrow \boxed{C_V = \frac{5}{2} n R, \quad C_P = \frac{7}{2} n R}$$

iii) GÁS com f graus de liberdade

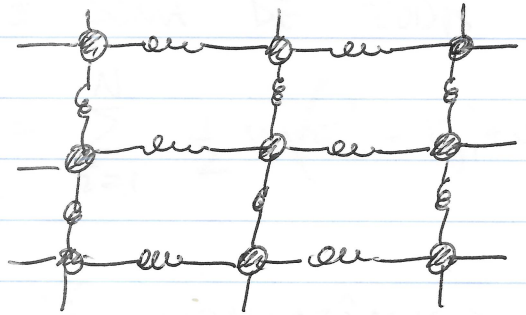
$$\Rightarrow U = N \times \frac{1}{2} k_B T \times f = \frac{f}{2} n R T$$

$$\Rightarrow \boxed{C_V = \frac{f}{2} n R}$$

$$\boxed{C_P = \left(\frac{f+2}{2} \right) n R}$$

CALOR ESPECÍFICO DE SÓLIDOS

MODELO P/ SÓLIDOS → REDE CRISTALINA



$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 + \frac{1}{2} k |\Delta \vec{r}_i|^2$$
$$= N \times \left(\frac{3}{2} k_B T + \frac{3}{2} k_B T \right)$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3mR$$

$\frac{C_V}{m} \approx 6 \frac{\text{CAL}}{\text{MOL} \cdot \text{K}}$

DUONG-PÉLIT

MA VERDADE, $R \approx 1.987 \frac{\text{CAL}}{\text{MOL} \cdot \text{K}}$

NOTE QUE

→ $C_p \neq 4mR$

NÃO É GÁS IDEAL

EM GERAL

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,m} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,m}$$

COEFICIENTE DE EXPANSÃO VOLUMÉTRICA

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

COMPRESSIBILIDADE ISOTÉRMICA

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

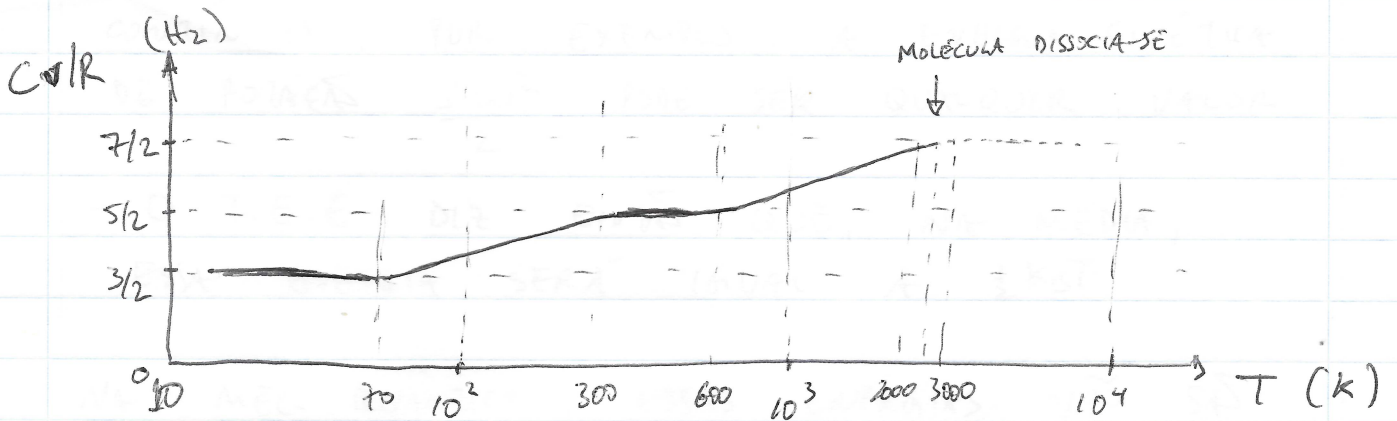
$$\Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,m} \frac{V^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,m}} \left(-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,m} \right)^2 = \frac{TV^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,m} \alpha^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,m}}$$

$$= -TV^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,m} \alpha^2 = \boxed{TV \frac{\alpha^2}{\beta_T} = C_p - C_v}$$

GÁS IDEAL $\alpha = \frac{1}{T}$, $\beta_T = \frac{1}{P}$ → $C_p - C_v = \frac{PV}{T} = mR$

"FRACASSO" DO TEOR. DA EQUIPARTIÇÃO DA ENERGIA

VAMOS OLHAR C_V DA MOLÉCULA H_2 COM MAIS ATENÇÃO



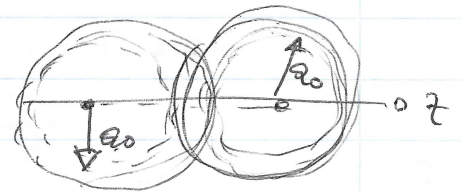
PI $T \leq 70K \rightarrow C_V \approx \frac{3}{2} nR$ (GÁS MONOATÔMICO)

PI $300K \leq T \leq 500K \rightarrow C_V \approx \frac{5}{2} nR$ (GÁS DIATÔMICO RÍGIDO)

PI $T > 3000K \rightarrow C_V$ PARECE IR PI $\frac{7}{2} nR$ (GÁS DIATÔMICO)

- COMO EXPLICAR ESSES RESULTADOS?

ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE H_2



PELO TEOR. DA EQ. ENERGIA,

TÊMOS QUE $C_V = \frac{f}{2} nR$

$$R \approx 1.5 a_0 < 2a_0$$

$$\approx 0.8 \text{ \AA} < 1 \text{ \AA}$$

MAS POR QUÊ $f = 3, 5$ e 7 NAS DIFERENTES TEMPERATURAS?

OU SEJA,

- POR QUÊ A MOLÉCULA NÃO GIRA PI $T \leq 70K$?
- POR QUÊ ELA NÃO VIBRA PI $T < 2000K$?
- POR QUÊ DESPREZAR A ROTAÇÃO NO Eixo z SENDO QUE A MOLÉCULA É "GORDINHA"?
- ALÉM DISSO, NO TEOREMA, POR QUÊ DESPREZAMOS A CONTRIBUIÇÃO DOS ELÉTRONS NA CONTAGEM DOS GRAUS DE LIBERDADE?

RESPOSTA: MECÂNICA QUÂNTICA

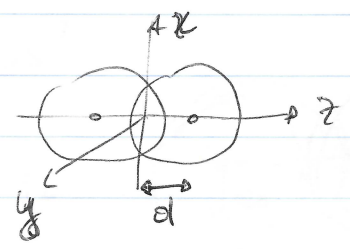
NA MEC. CLASSICA, AS ENERGIAS SÃO VARIÁVEIS CONTÍNUAS, POR EXEMPLO, A ENERGIA CINÉTICA DE ROTAÇÃO $\frac{I\omega^2}{2}$ PODE SER QUALQUER VALOR

- O T.E.E. DIZ ENTÃO QUÔ, NA MÉDIA, ESSA ENERGIA SERÁ IGUAL A $\frac{1}{2}k_B T$

NA MEC. QUÂNTICA, ESSAS ENERGIAS NÃO SÃO MAIS VARIÁVEIS CONTÍNUAS E NÃO PODEM ASSUMIR QUALQUER VALOR \Rightarrow O T.E.E. PODE FALHAR (NÃO SER APLICÁVEL)

Q^{DO} FALHA? \rightarrow Q^{DO} O ESPACAMENTO ENTRE OS NÍVEIS ENERGÉTICOS FAZ MUITO MALA QUE A ENERGIA TÉRMICA.

EXEMPLO: MOLÉCULA H₂



$$I_x = I_y \approx 2 \times M_H \times (d)^2 = 2 \times 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \times (0.07 \text{ \AA})^2$$

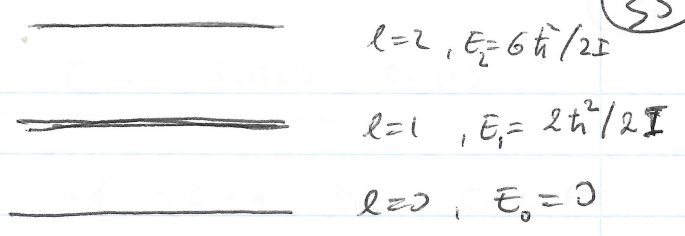
A ENERGIA DE ROTAÇÃO É $E_{rot} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 = \frac{1}{2I_x} (I_x \omega_x)^2 = \frac{L^2}{2I}$

MAS O MOMENTO ANGULAR É QUANTIZADO

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$h = \text{CONSTANTE DE PLANCK} = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \\ = 4.1 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$$

NÍVEIS DE ENERGIA:
(DE ROTAÇÃO)



ENERGIAS DE ROTAÇÃO PERMITIDAS

BOZEMANN → PROBABILIDADE NO NÍVEL E_i ESTAR OCUPADO
É PROPORCIONAL A ~~$e^{-E_i/k_B T}$~~ $e^{-(E_i - E_0)/k_B T}$
 $= e^{-E_i/k_B T}$

⇒ SE $E_i \gg k_B T$ → POUCO PROVÁVEL QUE
A MOLÉCULA GIRE.
OU HOUVER COLISÕES

PORQUE AS ENERGIAS ENVOLVIDAS SÃO MENORES
DO QUE A ENERGIA P/ GIRAR A MOLÉCULA

LOGO, PARA TEMPERATURAS $T < T_c = E_1/k_B$
É COMO SE A MOLÉCULA NÃO GIRASSE
→ MOLÉCULA MONOATÔMICA

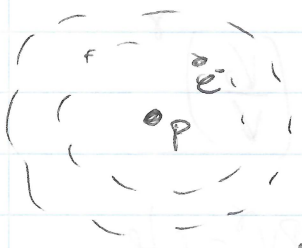
Qto VALE T_c ?

$$T_c = E_1/k_B = \frac{\hbar^2}{I \times k_B} = \frac{(1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{1.67 \times 3.2 \times 10^{-47} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}}$$

$$T_c \approx 150 \text{ K}$$

⇒ P/ $T \ll T_c$ → MOLÉCULA NÃO GIRA
P/ $T \gg T_c$ → MOLÉCULA GIRA

• PORQUE NÃO CONSIDERAMOS AS ENERGIAS DOS e^- 'S?



OS NÍVEIS DOS e^- SÓ CONTAM QD
 $k_B T \gg \Delta E \approx 10 \text{ eV}$

OU SEJA

$$P/ T \gg \frac{10 \text{ eV}}{(8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K})} \approx 120 \text{ 000 K}$$

PROCESSOS ADIABÁTICOS EM GASES IDEAIS

DEF: $\delta Q = 0$ NÃO HÁ TROCA DE CALOR
COMO É UM PROCESSO ADIABÁTICO NO GRÁFICO P x V?

$$\delta Q = 0 = \delta W + dU = PdV + C_v dT = 0$$

$$\Rightarrow PdV = -C_v dT$$

VAMOS AGORA USAR $PV = nRT$

$$\Rightarrow PdV + VdP = nRdT = -C_v dT + VdP$$

$$\text{OU SEJA } VdP = (nR + C_v) dT = C_p dT$$

$$VdP = C_p \left(\frac{-PdV}{C_v} \right)$$

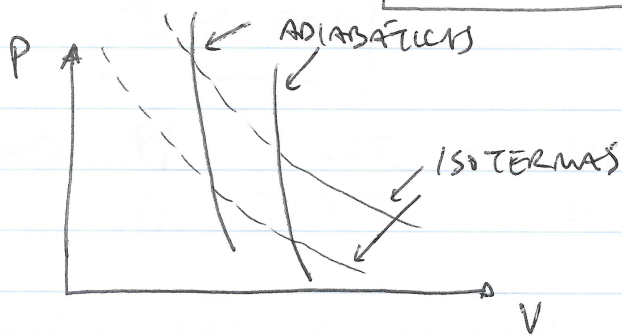
LOGO, $\boxed{\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}}$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \text{CONSTANTE ADIABÁTICA}$$

INTEGRANDO, $\ln P/P_0 = -\gamma \ln(V/V_0) \Rightarrow \frac{P}{P_0} = \frac{V_0^\gamma}{V^\gamma}$

OU SEJA

$$\boxed{PV^\gamma = \text{cte}}$$



$$\text{COMO } \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2} nR}{\frac{3}{2} nR}$$

$$\Rightarrow \gamma = \left(\frac{5}{3} \right)$$

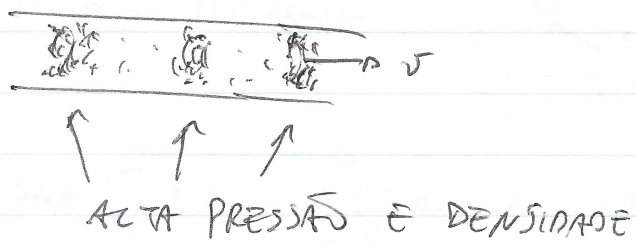
$$\text{COMO } \frac{5}{3} > 1 \Rightarrow 1 < \gamma < 3$$

VELOCIDADE DO SOM

LEMBRE-SE QUE $v_{som} = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}}$

MAS COMO ESSA DERIVADA É FEITA?
EM QUAL PROCESSO?

• O SOM SE PROPAGA SEM ALTERAÇÃO DA TEMPERATURA?



- NUM PROCESSO ISOTÉRMICO $PV = nRT = cte \rightarrow \frac{PV}{m} = \frac{nRT}{m} = cte$
 $\Rightarrow \frac{P}{\rho} = cte \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = \frac{\partial (cte \times \rho)}{\partial \rho} = cte = \frac{P}{\rho}$

$\Rightarrow v_{som} = \sqrt{\frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{1 \text{ ATM}}{1.293 \text{ kg/m}^3}} \approx 280 \text{ m/s}$ (CNTP)

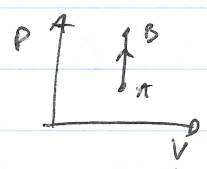
- NUM PROCESSO ADIABÁTICO
 $\Rightarrow PV^\gamma = cte \Rightarrow \frac{P}{\rho^\gamma} = cte \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\text{ADIABÁTICO}} = \gamma cte \rho^{\gamma-1} = \gamma \frac{P}{\rho}$

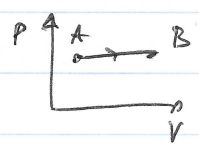
$\Rightarrow v_{som} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = \sqrt{1.4} \times 280 \frac{\text{m}}{\text{s}} \approx 330 \text{ m/s}$ (CNTP)

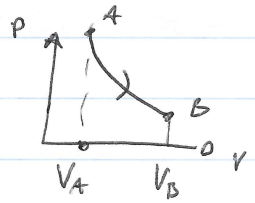
$\gamma_{\text{AR}} \approx 1.4$ ($\rho_{\text{AR}} \approx 1.2$)

BASICAMENTE
NITROGÊNIO, OXIGÊNIO
 N_2 O_2

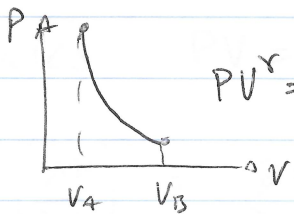
EXEMPLOS: TRANSFORMAÇÕES DOS GASES IDEAIS

a) PROCESSO ISOCÓRICO :  $\rightarrow \Delta W_{AB} = 0$

b) PROCESSO ISOBÁRICO :  $\rightarrow \Delta W_{AB} = P \Delta V$

c) PROCESSO ISOTÉRMICO  $PV = cte$

$$\Delta W = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{cte}{V} dV = cte \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \boxed{P_A V_A \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \Delta W}$$

d) PROCESSO ADIABÁTICO  $PV^\gamma = cte$

$$\Delta W = \int_{V_A}^{V_B} \frac{cte}{V^\gamma} dV = \frac{cte}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \Big|_{V_A}^{V_B} = \frac{P_A V_A^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_A^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_B^{\gamma-1}} \right)$$

$$\boxed{\Delta W = \frac{P_A V_A - P_B V_B}{\gamma-1}}$$

PODEMOS AINDA FAZER MAIS MANIPULAÇÕES

$$\Delta W = \frac{nR(T_A - T_B)}{\frac{C_p}{C_v} - 1} = \frac{C_v \times nR}{C_p - C_v} (T_A - T_B)$$

$$\Delta W = C_v (T_A - T_B)$$

MAS NOTE QUE $\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -\Delta W$

MAS $\Delta U = U_B - U_A$, PARA O GÁS IDEAL $U = C_v T$

$$\Rightarrow \Delta U = C_v (T_B - T_A) = -\Delta W$$

COMO DEVERIA SER

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

(39)

1- PROCESSOS IRREVERSÍVEIS É A FLECHA DO TEMPO
HÁ PROCESSOS NA NATUREZA QUE SÃO "IRREVERSÍVEIS".
ELAS NOS DÃO UMA CLARA NOÇÃO DA DIREÇÃO DO
TEMPO (FLECHA DO TEMPO).

EX: EXPANSÃO LIVRE

MISTURA DE GÁSS

TERMALIZAÇÃO (ESFRIAMENTO)

REAÇÕES QUÍMICAS EXOTÉRMICAS

XÍCARA COM CAFÉ ESFRIANDO Q_B A COLHER GIRA

O ESTUDO DA 2ª LEI DA T.M. ESTÁ CONECTADO
COM ESSES PROCESSOS. É A FLECHA DO TEMPO ATRAVÉS
DO CONCEITO DE ENTROPIA.

2- ENUNCIADOS

- DE KELVIN: É IMPOSSÍVEL REALIZAR UM PROCESSO CUJO
ÚNICO EFEITO SEJA REMOVER CALOR DE
UM RESERVAZÓRIO TÉRMICO E PRODUIR UMA
QUANTIDADE EQUIVALENTE DE TRABALHO

(NÃO EXISTE MÁQUINA PERFEITA)

*OBS: É POSSÍVEL UM PROCESSO T.M. EM QUE $\Delta Q = \Delta W$

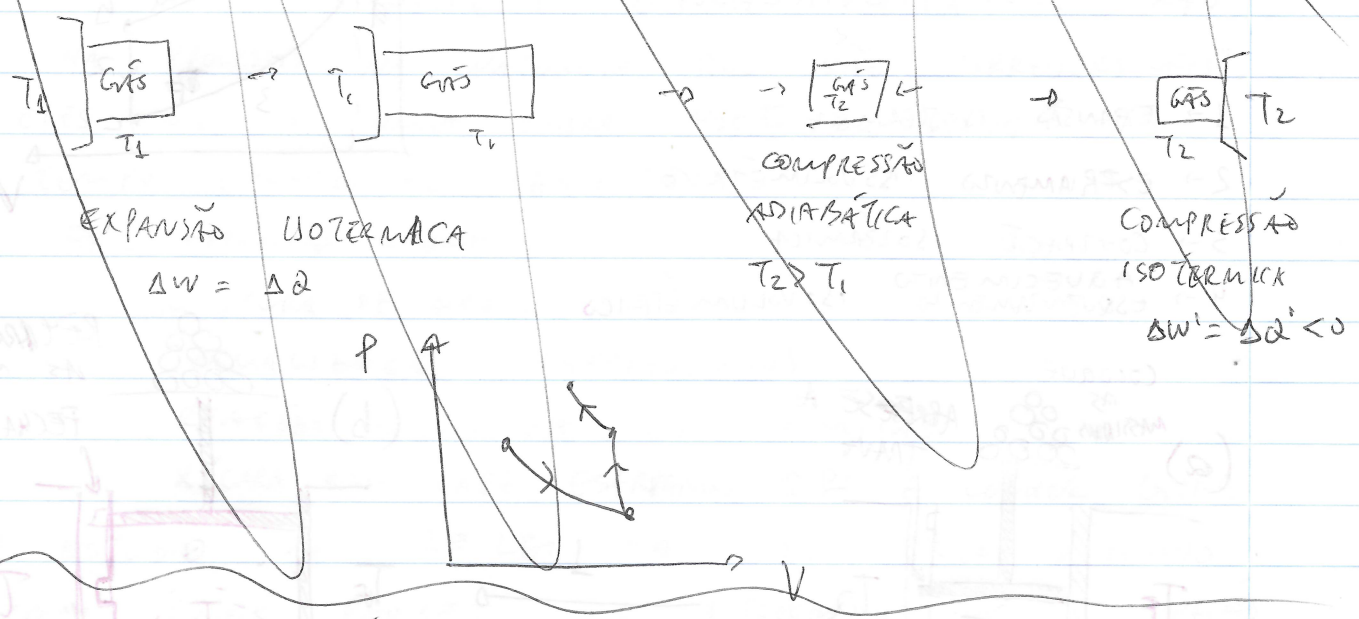
EX: EXPANSÃO ISOTÉRMICA DE UM GÁS IDEAL $T_A = T_B \Rightarrow \Delta U = 0$
ENTÃO, ISSO NÃO CONTRADIZ O ENUNCIADO

ÚNICO EFEITO \leftrightarrow CICLO

- DE CLAUSIUS: É IMPOSSÍVEL REALIZAR UM PROCESSO
CUJO ÚNICO EFEITO SEJA TRANSFERIR
CALOR DE UMA FONTE FRIA PARA
UMA FONTE QUENTE

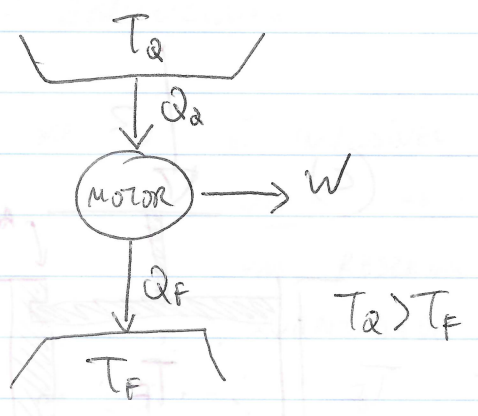
(NÃO EXISTE REFRIGERADOR PERFEITO)

*OBS: É POSSÍVEL UM PROCESSO ONDE CALOR É TOTALMENTE TRANSPORTADO DE UMA FONTE FRIA P/ UMA FONTE QUENTE



3 - MÁQUINAS TÉRMICAS

a) MOTOR: PRODUZ TRABALHO A PARTIR DE CALOR



PELA 2ª LEI:

$Q_F > 0$

RENDIMENTO:

$\eta \equiv \frac{\text{TRABALHO UTILIZÁVEL}}{\text{CALOR FORNECIDO}}$

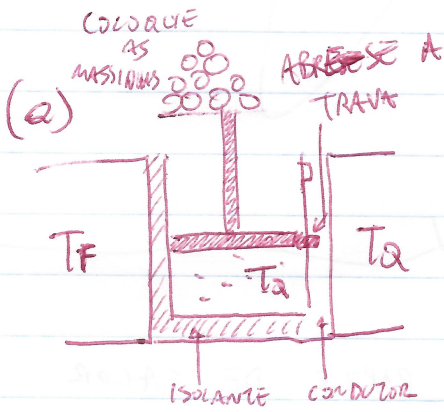
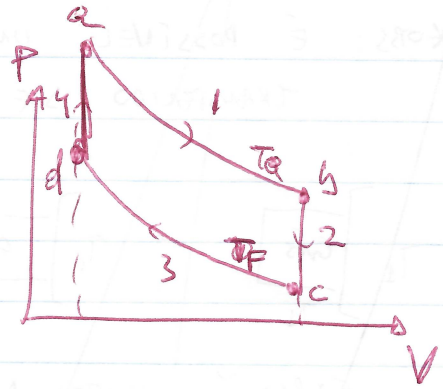
1ª LEI: $Q_a = W + Q_f$ $\Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_a} = \frac{Q_a - Q_f}{Q_a} = 1 - \frac{Q_f}{Q_a}$
 $\Delta U = 0$ (CICLO)

COMO $Q_F > 0 \Rightarrow 0 \leq \eta < 1$
 2ª LEI

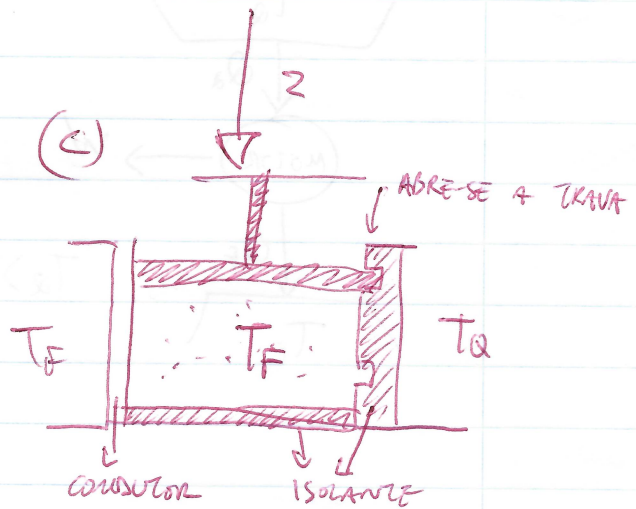
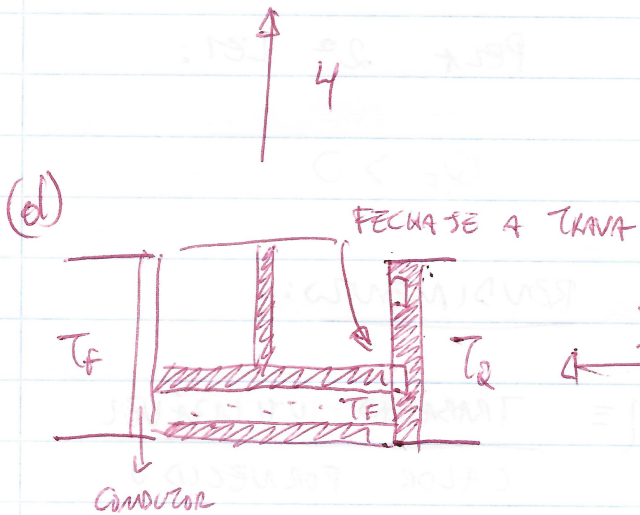
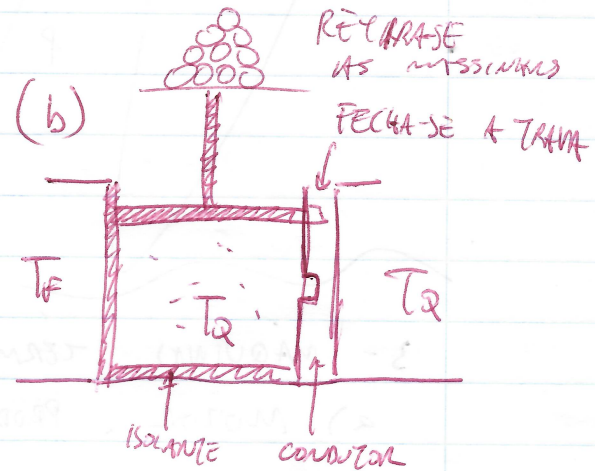
EXEMPLO DE MÁQUINA TÉRMICA

CICLO DE STIRLING :

- 1 -> EXPANSÃO ISOTÉRMICA
- 2 -> RESFRIAMENTO ISOVOLÚMÉTRICO
- 3 -> CONTRAÇÃO ISOTÉRMICA
- 4 -> AQUECIMENTO ISOVOLÚMÉTRICO

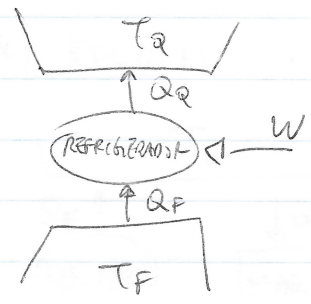


ELEVA-SE AS MASSINHAS



COM ISSO, O PISTÃO SOB E DESCE REALIZANDO TRABALHO

b) REFRIGERADOR : MOTOR REVERSO

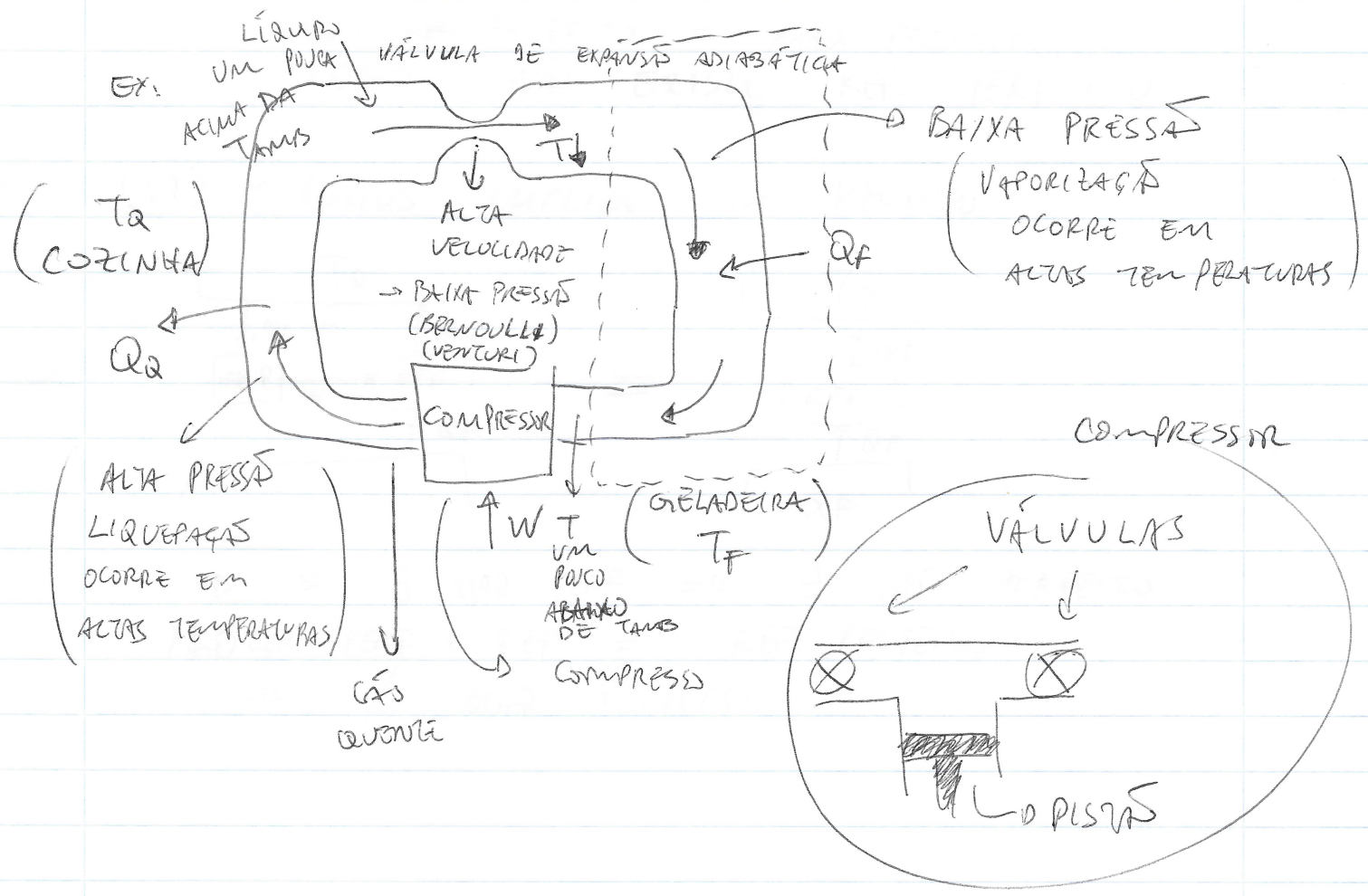


1ª LEI: $Q_c = W + Q_f$
 $\Delta U = 0$ (CICLO)

2ª LEI: $W > 0$

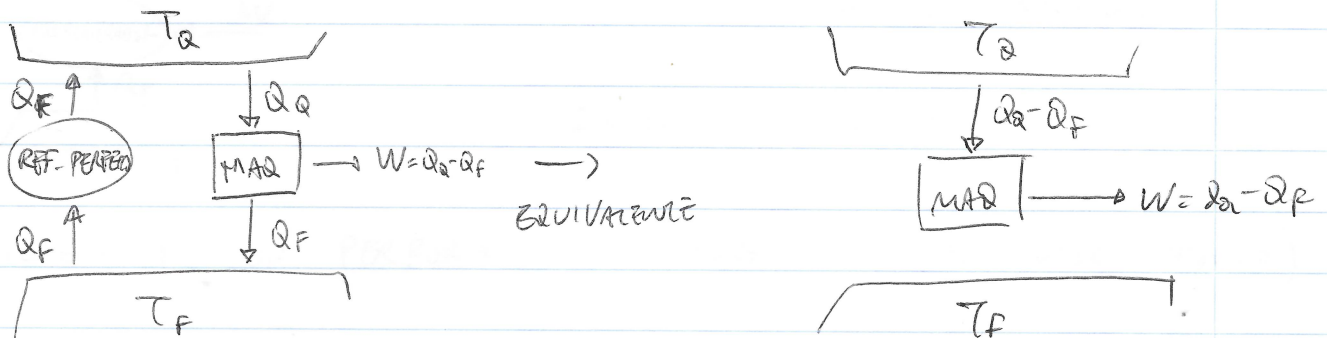
EFICIÊNCIA OU PERFORMANCE (COEFICIENTE DE DESEMPENHO)

$CDE \equiv \frac{\text{CALOR RETIRADO}}{\text{TRABALHO INSERIDO}} = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} < \infty$



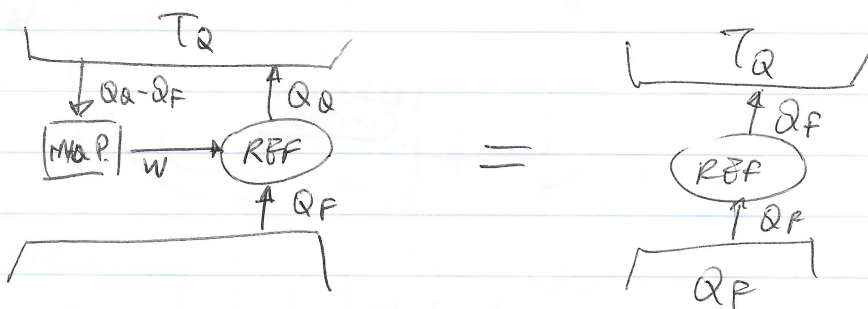
c) EQUIVALÊNCIA ENTRE OS ENUNCIADOS DE KELVIN E CLAUSIUS

(i) KELVIN IMPLICA EM CLAUSIUS (PROVA POR CONTRADIÇÃO)



SE EXISTE REF. PERFEITO \Rightarrow EXISTE MAQ. PERFEITA
 MAQ + REF. PERFEITO = MAQ PERFEITA
 LOGO NAO EXISTE REF. PERFEITO

(ii) CLAUSIUS IMPLICA EM KELVIN



\Rightarrow SE \exists MAQ. PERF $\Rightarrow \exists$ REF. PERFEITO
 MOTOR PERF + REF = REF. PERFEITO
 $\Rightarrow \nexists$ MAQ. PERFEITA

4- MÁQUINA DE CARNOT

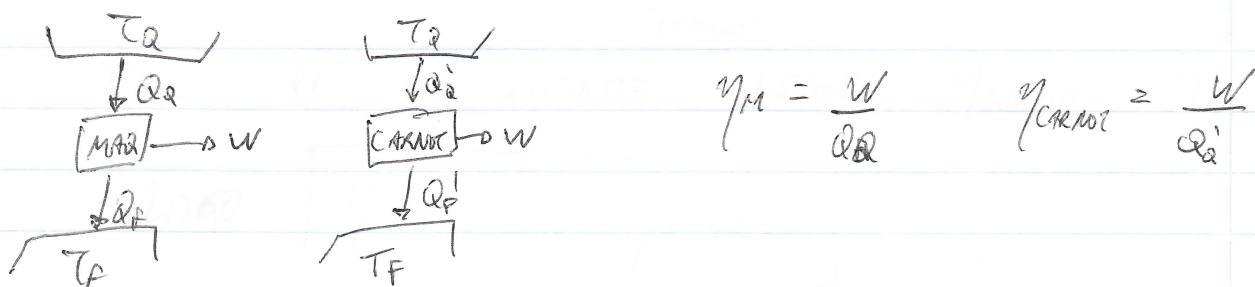
2ª LEI $\rightarrow \eta < 1$

PERGUNTA: QUAL É A MÁQ. TÉRMICA MAIS EFICIENTE?

- ~~CALOR~~ - ENERGIA MECÂNICA PODE SER TRANSFORMADA EM ΔU
(O PROCESSO INVERSO NÃO ACONTECE) EX: ATRITO DESTACANDO UM BLOCO
- CALOR PASSA NATURALMENTE DO CORPO QUENTE \rightarrow FRIO
(O PROCESSO INVERSO NÃO ACONTECE) EX: TERMOELÉTRICOS

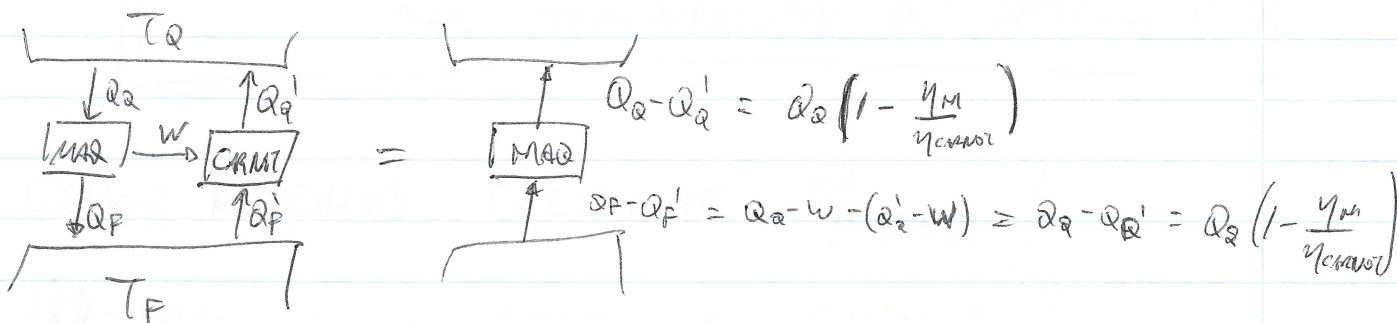
CARNOT É A MÁQUINA MAIS EFICIENTE OPERANDO ENTRE 2 TEMPERATURAS É AQUELA QUE OPERA DE MANEIRA REVERSÍVEL

PROVA: (POR CONTRADIÇÃO)



SUPosição: $\eta_M > \eta_{CARNOT}$

COMO A MÁQ. DE CARNOT É REVERSÍVEL \Rightarrow ~~USAMOS~~ USE-A COMO REFRIGERADOR



Logo, SE $\eta_M > \eta_{CARNOT} \Rightarrow$ REF. PERFEITO

$\Rightarrow \eta_M \leq \eta_{CARNOT}$

SE $Qq < Qq'$
 \Rightarrow CALOR VAZ DO RES.
OBSERVE O FLUXO - ~~...~~
NÃO HÁ PROBLEMAS COM ISSO!

CARNOT 2: TODAS AS MAQ. DE CARNOT (REVERSÍVEIS) QUE OPERAM ENTRE 2 FORTES TÊM O MESMO RENDIMENTO

PROVA: (POR CONTRADIÇÃO)

PROVAMOS QUE $\eta_{MÁQ} \leq \eta_{CARNOT}$

LOGO $\eta_{CARNOT'} \leq \eta_{CARNOT}$

COMO CARNOT' É MAQ. REVERSÍVEL \Rightarrow USE-A COMO REFRIGERADOR

\Rightarrow REF. CARNOT' + MAQ. CARNOT \Rightarrow REFRIGERADOR QUE TIRA $Q_2 \left(1 - \frac{\eta_{CARNOT}}{\eta_{CARNOT'}}\right)$ DO RESERVATÓRIO

FRIO P/ O QUEM É LOGO $\eta_{CARNOT'} > \eta_{CARNOT}$

LOGO $\eta_{CARNOT'} = \eta_{CARNOT}$

INDEPENDENTE DA NATUREZA DO MOTOR OU DAS QUANTIDADES DE CALOR RETIRADA OU RESEITADA

\Rightarrow η_{CARNOT} DEVE DEPENDER SOMENTE DAS TEMPERATURAS DO RESERVATÓRIO

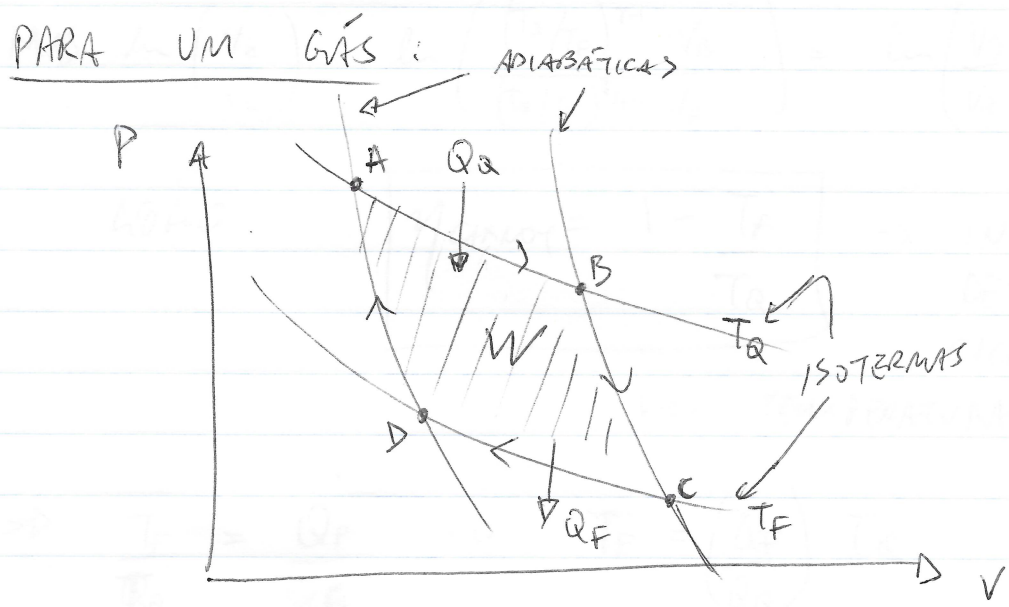
COMO PODEMOS CALCULAR η_{CARNOT} ?

(1) - COMO É O CICLO DE CARNOT?

a) COMO É A ABSORÇÃO DE CALOR DA FONTE QUENTE?
P/ QUE SEJA REVERSÍVEL → ABSORÇÃO ISOTÉRMICA ($T = T_Q$)

b) COMO REJEITAR CALOR P/ A FONTE FRIA?
P/ SER REVERSÍVEL → REJEIÇÃO ISOTÉRMICA ($T = T_F$)

c) COMO CONECTAR ~~Q~~ ^{FLOW} ~~REVERSI~~ COM ESSAS 2 TEMPERATURAS?
P/ OPERAR SOMENTE ENTRE ESSAS TEMPERATURAS
DE MANEIRA REVERSÍVEL ⇒ NÃO PODE TROCAR CALOR
QUANDO MUDANDO DE TEMPERATURA, CASO CONTRÁRIO,
ESTARIA OPERANDO EM OUTRA TEMPERATURA
⇒ PROCESSOS ADIABÁTICOS $\Delta Q = 0$



- AB - EXPANSÃO ISOTÉRMICA
- BC - " ADIABÁTICA
- CD - COMPRESSÃO ISOTÉRMICA
- DA - " ADIABÁTICA

$$\eta_{\text{CARNOT}} = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q}$$

→ PROCESSOS QUASI-ESTÁTICOS → GARANTIR REVERSIBILIDADE. (P, V, T) É BEM DEFINIDO EM TODAS AS ETAPAS

(27) CALCULAR η_{CARNOT} P/ UM GÁS IDEAL

AB - EXPANSÃO ISOTÉRMICA ($\Delta U = 0, PV = cte$)
 $\Rightarrow Q_Q = W_{AB} = \int P dV = nRT_Q \ln(V_B/V_A)$

BC - EXPANSÃO ADIABÁTICA ($\Delta Q = 0, PV^\gamma = cte$)
 $T_Q V_B^{\gamma-1} = T_F V_C^{\gamma-1}$

CD - COMPRESSÃO ISOTÉRMICA $\rightarrow Q_F = \eta RT_F \ln(V_C/V_D) = -W_{CD} > 0$

DA - COMPRESSÃO ADIABÁTICA $\rightarrow T_F V_D^{\gamma-1} = T_Q V_A^{\gamma-1}$

$$\eta_{CARNOT} = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q} = 1 - \frac{T_F \ln(V_C/V_D)}{T_Q \ln(V_B/V_A)}$$

$$\text{MAS } \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) = \ln\left(\frac{(T_Q/T_F)^{1/\gamma} V_B}{(T_Q/T_F)^{1/\gamma} V_A}\right) = \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Logo $\eta_{CARNOT} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} \rightarrow$ INDEPENDENTE DOS
DETALHES DO
CICLO \rightarrow SIMONTE
DAS TEMPERATURAS DOS RESERVATÓRIOS

$$\Rightarrow \frac{T_F}{T_Q} = \frac{Q_F}{Q_Q} \rightarrow T_F = \left(\frac{Q_F}{Q_Q}\right) T_Q$$

DADO $T_Q \rightarrow$ ENCONTRA-SE T_F APENAS MEDINDO
AS QUANTIDADES DE CALOR Q_F e Q_Q P/
QUALQUER MÁQUINA DE CARNOT

\Rightarrow ESCALA DE TEMPERATURA ABSOLUTA

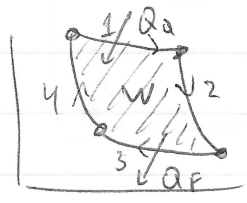
COEFICIENTE DE DESEMPENHO DI REF. DE CARNOT

$$CD_{CARNOT} = \frac{Q_F}{Q_Q - Q_F} = \frac{Q_F}{\frac{T_Q}{T_F} Q_F - Q_F} = \frac{T_F}{T_Q - T_F} = CD_{CARNOT}$$

\rightarrow MENOR O
DESEMPENHO QTO
MENOR SE PRECISA
DO REFRIGERANTE

5- TEOREMA DE CLAUSIUS

a) CICLO DE CARNOT

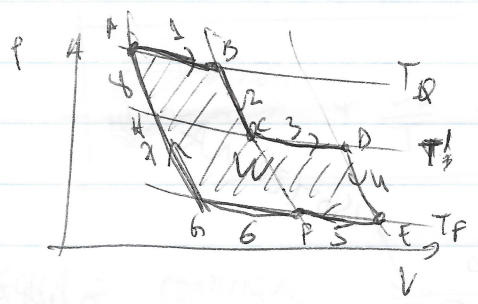


$$\frac{Q_a}{T_a} = \frac{Q_f}{T_f} \rightarrow \frac{Q_a}{T_a} - \frac{Q_f}{T_f} = 0$$

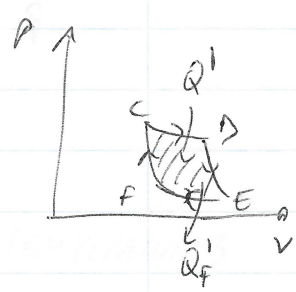
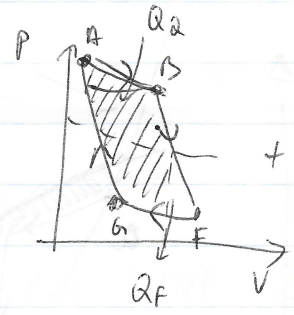
DEFININDO \$Q_i \equiv\$ CALOR TROCADO NO \$i\$-ÉSIMO PROCESSO
 \$\Rightarrow Q_1 = Q_a, Q_2 = Q_4 = 0, Q_3 = -Q_f\$

$$\Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3}$$

b) 2 CICLOS DE CARNOT COMPOSTOS



EQUIVALENTE \$\rightarrow\$



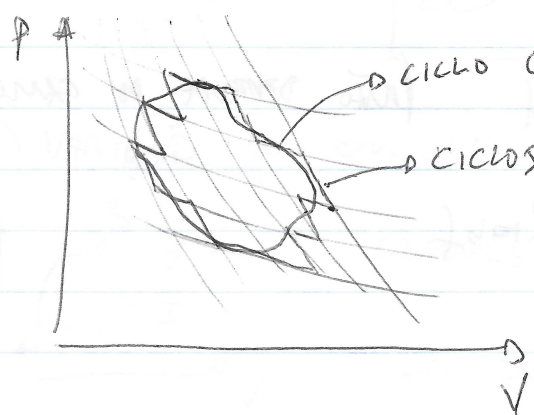
$$\frac{Q_a}{T_a} = \frac{Q_f}{T_f} \quad \& \quad \frac{Q'_a}{T'_a} = \frac{Q'_f}{T'_f}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_6}{T_6} = 0 \quad \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_5}{T_5} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0}$$

$$Q_2 = Q_4 = Q_7 = Q_8 = 0$$

c) CICLO QUALQUER \$\rightarrow\$ EQUIVALENTE A VÁRIOS CICLOS DE CARNOT



CICLO QUALQUER REVERSÍVEL

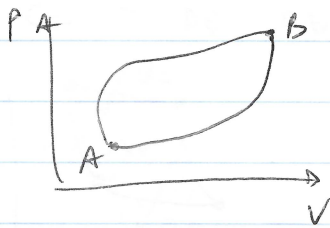
CICLOS DE CARNOT EQUIVALENTES

$$\Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \Rightarrow \boxed{\oint_C \frac{\delta Q}{T} = 0}$$

CICLO REVERSÍVEL

Logo, ~~depois~~ A INTEGRAL $\int_A^B \frac{\delta Q_{REV}}{T}$ NÃO DEPENDE DO CAMINHO

(48)



$\frac{1}{T} \equiv$ FATOR INTEGRANTE
 \rightarrow TRANSFORMA A DIFERENCIAL INEXATA $\delta Q \rightarrow$ DIF. EXATA

DEFINIÇÃO: $dS = \frac{\delta Q_{REV}}{T} \equiv$ DIFERENÇA DE ENTROPIA

$\Rightarrow S \equiv S(P, V) = S(P, T) = S(V, T)$ FUNÇÃO DE ESTADO T.M.
 $\Rightarrow \Delta S_{AB} = S_B - S_A \rightarrow$ NÃO DEPENDE DO CAMINHO

d) como fica $\oint \frac{\delta Q}{T}$ PI UM CAMINHO IRREVERSÍVEL? (CICLO)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

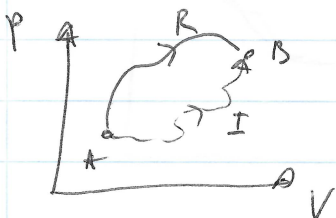
PROVA: CONSIDERE UMA MÁQ. QUE OPERA ENTRE 2 TEMPERATURAS:

$$\eta = \frac{W_I}{Q_{QI}} = 1 - \frac{Q_{FJ}}{Q_{QI}} \leq \eta_{CARNOT} = 1 - \frac{Q_{FR}}{Q_{QR}} = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

Logo $\frac{Q_{FJ}}{Q_{QI}} > \frac{T_F}{T_Q} \Rightarrow \frac{Q_{QI}}{T_Q} - \frac{Q_{FJ}}{T_F} = \sum_i \frac{Q_{iI}}{T_i} \leq 0$

Logo $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ TEOREMA DE CLAUSIUS

e) VARIAÇÃO DE ENTROPIA EM PROCESSOS IRREVERSÍVEIS



CLAUSIUS: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_{B(R)}^A \frac{\delta Q_{REV}}{T} + \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

$\Rightarrow S_A - S_B + \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \Rightarrow \Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$

PARA UM SISTEMA ISOLADO $\dot{Q} = 0$

(99)

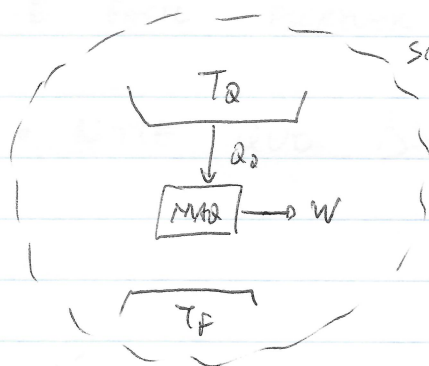
$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = S_B - S_A \geq 0}$$

ENTROPIA EM UM SISTEMA ISOLADO SÓ PODE AUMENTAR \rightarrow FLECHA DO TEMPO

OUTRO POSSÍVEL ENUNCIADO DA 2ª LEI DA T.M.

A ENTROPIA EM UM SISTEMA ISOLADO SÓ TENDÊ A AUMENTAR $\Delta S \geq 0$

MAQUINA PERFEITA:



SISTEMA ISOLADO

$$\Delta S_{MMA} = 0 \quad (\text{CICLO})$$

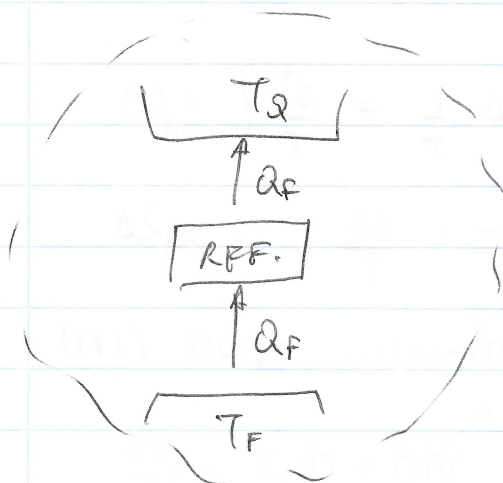
$$\Delta S_{RES. FRIO} = 0 \quad \text{NÃO RECEBEU CALOR}$$

$$\Delta S_{RES. QUENTE} = -\frac{Q_Q}{T_Q}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \sum_i \Delta S_i = -\frac{Q_Q}{T_Q} = -\frac{W}{T_Q} < 0$$

VIOLA $\Delta S \geq 0$

REF. PERFEITO:



$$\Delta S_{REF} = 0 \quad (\text{CICLO})$$

$$\Delta S_{RES. QUENTE} = Q_Q / T_Q$$

$$\Delta S_{RES. FRIO} = -Q_F / T_F$$

$$\Delta S_{TOTAL} = -Q_F \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_Q} \right) < 0$$

VIOLA $\Delta S \geq 0$

ENTROPIA DE UM GÁS

$$\delta Q = \delta W + \delta U \rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta U}{T} + \frac{1}{T} P dV$$

$$\Rightarrow \boxed{dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV}$$

P/ Um gás ideal $C_V = ck$ e $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$

$$\Rightarrow dS = n C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \quad \text{NOTE } S = S(V, T)$$

$$\Rightarrow \boxed{S(V, T) = n C_V \ln T + nR \ln V + ck}$$

É fácil escrever $S = S(P, T)$ e $S = S(P, V)$

• NOTE QUE $\Delta S = n \left(C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B}{V_A} \right)$
↑
QUANTIDADE EXTENSIVA

CÁLCULO DE ENTROPIAS

(i) PROCESSO ADIABÁTICO (REVERSÍVEL) $\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

(ii) CALOR LATENTE (REVERSÍVEL): $\Delta \text{kg gelo} \rightarrow \Delta \text{kg ÁGUA}$
EM CONTATO COM UM RESERVATÓRIO A 0°C

$$\Delta S_{H_2O} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \Delta Q = \frac{mL}{T} \quad (\text{ENTROPIA DA ÁGUA})$$

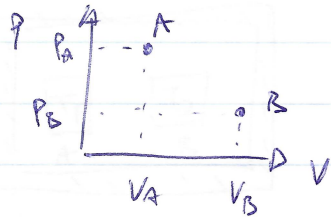
$$\Delta S_{RES} = - \frac{\Delta Q}{T} = - \frac{mL}{T} \quad \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{RES} = \Delta S_{UNIV} = 0$$

(iii) FLUIDO INCOMPRESSÍVEL ex: $H_2O \ 0^\circ\text{C} \rightarrow H_2O \ 100^\circ\text{C}$

$$\delta Q_R = C_V dT + P dV \quad \rightarrow \text{(MUITO PEQUENO)}$$
$$\Rightarrow \Delta S = \int \frac{C_V dT}{T} = \int \frac{\delta Q_R}{T} = \boxed{C_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) = \Delta S}$$

COMO ESSE CALOR É TRANSFERIDO DE FORMA REVERSÍVEL?

(iv) EXPANSÃO LIVRE DO GÁS IDEAL (IRREVERSÍVEL)



NÃO É POSSÍVEL NEM DESENHAR O PROCESSO NO DIAGRAMA PV

*OBS: SE FÍZERMOS VÁRIAS MICRO-EXPANSÕES LIVRES NÃO É POSSÍVEL

COMO CALCULAR?

→ COMO S É FUNÇÃO DE ESTADO → USE QUALQUER PROCESSO REVERSÍVEL QUE CONECTE OS PONTOS A E B

! O GÁS IDEAL, ISOTERMA É CONVENIENTE

$$\rightarrow \delta Q_R = C_v dT + P dV = P dV = nRT \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow \Delta S = \int_A^B nR \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

- QUAL A DIFERENÇA P/ UM PROCESSO REVERSÍVEL?

- EXPANSÃO LIVRE : $\Delta S_{univ} = \Delta S_{gás} = nR \ln(V_B/V_A)$
- EXPANSÃO ISOTÉRMICA REVERSÍVEL : $\Delta S_{univ} = \Delta S_{gás} + \Delta S_{res} = 0$

TRABALHO DESPERDIÇADO NA EXPANSÃO LIVRE

$$\Delta W_{gás} = \int P dV = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \Delta S T = \Delta Q$$

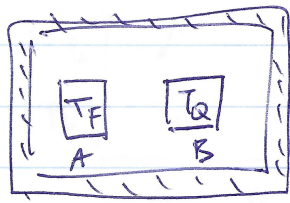
(v) CALOR LATENTE (IRREVERSÍVEL) 1kg gelo → 1kg H₂O em contato com um reservatório a 50°C

$$\Delta S_{H_2O} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mL}{273 K}$$

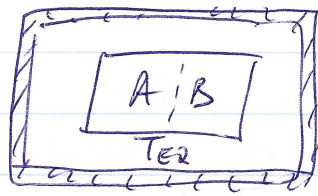
$$\Delta S_{res} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{-\Delta Q}{(273+50)K} = \frac{-mL}{(273+50)K}$$

$$\Delta S_{univ} = mL \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{323} \right) > 0$$

(V1) TERMALIZAÇÃO ENTRE SUBSTÂNCIAS ^{INCOMPRESSÍVEIS} COM T 'S DIFERENTES



→



E CAPACIDADES
TÉRMICAS CONSTANTES

Qto vale T_{eq} ?

$$Q_A + Q_B = 0 = C_A(T_{EQ} - T_F) + C_B(T_{EQ} - T_Q)$$

$$\Rightarrow T_{EQ} = \frac{C_A T_F + C_B T_Q}{C_A + C_B}$$

ENTROPIAS

$$\Delta S_A = \int_{T_F}^{T_{EQ}} \frac{dQ_{A,R}}{T_A} = C_A \int \frac{dT}{T} = C_A \ln\left(\frac{T_{EQ}}{T_F}\right) > 0$$

$$\Delta S_B = C_B \ln\left(\frac{T_{EQ}}{T_Q}\right) < 0$$

$$\Delta S_{UNIV} = (C_A + C_B) \ln T_{EQ} - C_A \ln T_F - C_B \ln T_Q$$

$$= \ln\left(\frac{T_{EQ}^{C_A + C_B}}{T_F^{C_A} T_Q^{C_B}}\right) > 0$$

COMO PROVAR QUE $\Delta S > 0$? $\rightarrow dS_U = \frac{\delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B}$

MAS $\delta Q_A = -\delta Q_B = \delta Q \Rightarrow dS_U = \delta Q \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)$

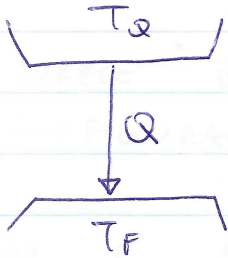
COMO $T_B > T_A \Rightarrow dS_U > 0 \Rightarrow \Delta S_U > 0$

53
 QUE ASSORVEU ENERGIA MECANICA E TRANSFORMOU EM

ENTROPIA E DISPONIBILIDADE DE ENERGIA

NUM PROCESSO IRREVERSIVEL, UMA QUANTIDADE DE ENERGIA $dW = T ds_u$ SE TORNA INDISPONIVEL PARA REALIZACAO DE TRABALHO. $\Delta S_u \equiv$ ~~ENTROPIA DO UNIVERSO~~ ENTROPIA DO UNIVERSO ~~RESERVAZAO FRIO A TEMP. T_F~~ RESERVAZAO FRIO A TEMP. T_F

EX: CALOR TRANSFERIDO ENTRE 2 RES. TERMICOS (PROCESSO IRREVERSIVEL)

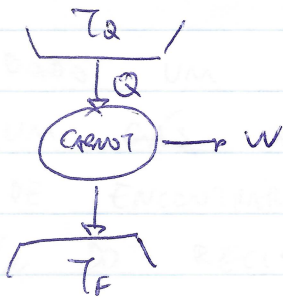


$$\Delta S_Q = -\frac{Q}{T_Q}, \quad \Delta S_F = +\frac{Q}{T_F}$$

$$\Delta S_u = Q \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_Q} \right) > 0$$

— QUANTO DE TRABALHO FOI PERDIDO? (R: $T_F \Delta S_u$)

AGORA, AO INVES DE DEIXAR O CALOR SER TRANSFERIDO DE MANEIRA IRREVERSIVEL, PODERIAMOS COLOCAR UMA MAQUINA DE CARNOT NO MEIO



SENDO QUE FOI EXTRAIDO UM CALOR Q DO RESERVAZAO QUENTO, PERGUNTA-SE

- a) QUAL ΔS_{univ} ?
- b) QUAL O TRABALHO UTILIZAVEL ?

a) COMO TODOS OS PROCESSOS SAO REVERSIVEIS $\Rightarrow \Delta S_u = 0$

$$b) W = Q \times \text{RENDIMENTO} = Q \left(1 - \frac{T_F}{T_Q} \right) = T_F Q \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_Q} \right)$$

$W_{\text{PERDIDO}} = T_F \Delta S_u$

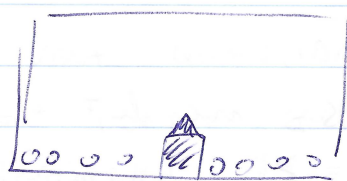
↓
 TRABALHO PERDIDO NO CASO IRREVERSIVEL

ENTROPIA E PROBABILIDADE



CAIXA COM BOLAS

AGITACÃO CIMA
BAIXO



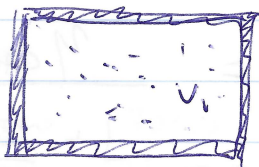
↑ O MESMO NR DE BOLINHAS
DOS 2 LADOS

⇒ PARECE QUE O UNIVERSO CAMINHA P/ CONFIGURAÇÕES MAIS DESORDENADAS

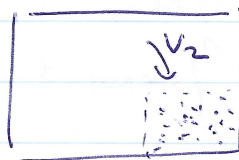
- ISSO É PORQUE ESSAS SÃO AS CONFIGURAÇÕES MAIS PROVÁVEIS

SITUAÇÃO ORDENADA (TODAS AS BOLAS DE 1 LADO) SÃO BASTANTE IMPROVÁVEIS

• DADO UM RECIPIENTE DE VOLUME V_1 COM UM GÁS DE N MOLÉCULAS. QUAL A PROB. DE ENCONTRAR TODAS AS PARTÍCULAS NUM SUB-VOLUME V_2 DO RECIPIENTE



→



2ª LEI
ΔS > 0
NA VERDADE É MUITO IMPROVÁVEL QUE ASSIM

PROB = $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$, como $V_2 < V_1$ e $N \sim 10^{23}$
 ⇒ PROB É MUITO PEQUENA

- NOTE QUE O PROCESSO INVERSO É UMA EXPANSÃO LIVRE (PROCESSO IRREVERSÍVEL) → NA VERDADE, MUITO IMPROVÁVEL

- NOTE QUE $\ln \text{PROB} = N \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = N k_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

⇒ $k_B \ln \text{PROB} = \frac{mR}{k_B} \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ ⇒ $\Delta S = mR \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = k_B \ln \text{PROB}$

$S = k_B \ln \Omega$ ⇒ $\left(\frac{mR}{k_B} \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right) = k_B \ln \text{PROB}$