

## Termodinâmica

### 1. Introdução

Iniciamos a disciplina tratando de conceitos sobre os quais temos uma ideia intuitiva, como temperatura ( $T$ ), calor ( $Q$ ) e pressão ( $P$ ).

**Termo** (lembra temperatura; calor) + **dinâmica** (trata do movimento e suas causas)

Deve-se ressaltar que a Termodinâmica não trata de movimento! Trata de interações onde ocorrem trocas de energia entre sistemas macroscópicos – interações que são mediadas por calor e trabalho - e que podem resultar em mudanças de fases.

Na Dinâmica (dentro da Mecânica) lidamos com forças, acelerações, velocidades – dentre outras grandezas – assim como calculamos o tempo envolvido nos processos. Na Termodinâmica não calculamos os tempos envolvidos nas interações entre sistemas e suas transformações.

▶▶▶ Em certo sentido, podemos dizer que existe pouca “dinâmica” na Termodinâmica!

A Termodinâmica é construída a partir da observação de fenômenos, através de experimentos. Por isso podemos dizer que é uma disciplina fenomenológica.

Isto faz da Termodinâmica uma teoria geral: é uma teoria abrangente, encontramos aplicações em sistemas mecânicos, elétricos, magnéticos, etc.

→ Faz praticamente o papel de um “Juiz Universal”.

Objetivo: obter informações gerais sobre os sistemas estudados, através de um número pequeno de grandezas mensuráveis.

**A Termodinâmica é uma teoria clássica para sistemas macroscópicos em equilíbrio.**

→ abordagem macroscópica : Termodinâmica (Clássica)

→ abordagem microscópica : Mecânica Estatística (ou Termodinâmica Estatística) < 

Clássica
Quântica

**Descrição macroscópica**: “descrição das características grosseiras de um sistema, por meio de umas poucas de suas propriedades mensuráveis sugeridas mais ou menos diretamente pelo nosso senso de percepção.” ([1], pág. 3). Exemplos de propriedades: volume, pressão, temperatura...

Na Termodinâmica existem grandezas físicas sem uma interpretação sobre sua natureza (exemplo:  $T$ ,  $P$ ,  $S$ ), elas são usadas como variáveis de estado para fins de cálculo. Ganham significado na Mecânica Estatística. [ $T$  : temperatura;  $P$  : pressão;  $S$  : entropia]

- Estado: condição em que se encontra um sistema, do ponto de vista macroscópico, descrita por suas variáveis ou propriedades termodinâmicas.

→ Apesar de existirem Leis da Termodinâmica, elas não são um guia para resolver problemas como estamos acostumados na Mecânica com as Leis de Newton, por exemplo.

Se imaginarmos um gás como um sistema de partículas, na Mecânica estamos acostumados a pensar nas coordenadas de posição e no momento linear (ou velocidade) de cada partícula do gás. Se tivermos um número  $N$  de partículas, por exemplo, um mol de partículas – ou  $6,02 \times 10^{23}$  entes, em três dimensões (3D) teríamos que conhecer  $3N$  coordenadas de posição e mais  $3N$  coordenadas de momento!

No entanto, não é necessário usar este número enorme de coordenadas para caracterizar o estado deste sistema macroscópico em equilíbrio. Um número muito pequeno de variáveis é suficiente, o que é estranho e ao mesmo tempo fascinante! Estas poucas coordenadas são as chamadas de "**coordenadas macroscópicas**", "**coordenadas termodinâmicas**", ou "**variáveis termodinâmicas**", ou ainda, "**variáveis de estado**" ([1], pág 4; [2], pág. 5).

Isto ocorre porque os tempos envolvidos na dinâmica das partículas são muitas ordens de grandeza menores do que os tempos envolvidos em nossas medidas macroscópicas. Medimos médias temporais e espaciais. Isto viabiliza a Termodinâmica! Podemos dizer que estas poucas coordenadas que são suficientes para descrever o sistema são essencialmente independentes do tempo.

Candidatos óbvios para tais coordenadas termodinâmicas ou variáveis de estado são grandezas que são conservadas no tempo, como por exemplo, a **energia**.

Há relações algébricas entre as **variáveis de estado** e estas relações são chamadas de **equações de estado**<sup>1</sup>.

As equações de estado não são deduções baseadas em alguma teoria, são fruto de observações experimentais, visto a Termodinâmica ser fenomenológica. Cada sistema possui a sua equação de estado com validade dentro de um certo intervalo de valores.

## 2. Definições

É importante deixar claro o significado de algumas palavras que serão constantemente empregadas ao longo do curso, a fim de evitar confusões.

Sistema: objeto principal da análise, normalmente é uma porção de matéria, mesmo que imaginária, tomada de forma separada e cujas propriedades nos interessam. Um sistema também pode ser dividido em subsistemas.

Vizinhança: todo o restante ao redor do “sistema”, também chamado de meio externo, exterior ou ambiente.

Universo: sistema + vizinhança.

Os sistemas podem interagir com a vizinhança de diversas formas, então podemos caracterizá-los da seguinte forma:

Sistema isolado: sem fluxo de energia e matéria (não troca energia nem matéria com a vizinhança).

Sistema fechado: troca energia com a vizinhança, sem trocar matéria.

Sistema aberto: troca tanto energia quanto matéria com a vizinhança.

Na Termodinâmica estamos interessados nos processos que ocorrem no **interior do sistema**, geralmente desprezando os efeitos em sua superfície. A energia de um bloco em movimento,

---

1 Nem todas as fases termodinâmicas (sólido, líquido, gás) podem ser representadas por uma equação de estado.

energia cinética,  $\mathcal{K}$ , pode ser chamada de energia externa. Como estamos interessados no estado interno do sistema<sup>2</sup>, precisamos conhecer as variáveis que podem alterar sua **energia interna** ( $U$ ).

Sistema simples<sup>3</sup>: macroscopicamente **homogêneo, isotrópico**<sup>4</sup>, não carregado eletricamente, não magnetizado, muito grande (volume em relação à superfície → efeitos de superfície são ignorados), sem a presença de campos eletromagnéticos e gravitacionais, quimicamente inerte. (definição não tão simples)

Algumas grandezas físicas consideradas:  $V, U, N_1, N_2, N_3, \dots$  ( $V$  = volume)  
↙ (nº de partículas do tipo 1, do tipo 2, etc)

As grandezas físicas representam as propriedades macroscópicas do sistema (aquilo que medimos), são chamadas de propriedades do sistema ou ainda, variáveis de estado.

- **variáveis extensivas** (aditivas ou somáveis): dependem do tamanho ou da quantidade de matéria no sistema (ex.:  $V, U, N, S$ ). Se o sistema estiver dividido em vários subsistemas, o valor de uma variável ou propriedade extensiva é igual à soma dos valores desta propriedade em cada subsistema.

- **variáveis intensivas**: invariantes de escala – não dependem do tamanho ou da quantidade de matéria no sistema (ex.:  $T, P, \rho, \mu$ ). Se juntarmos dois sistemas com temperaturas diferentes, a temperatura final não será a soma das duas.

Equilíbrio termodinâmico: um estado onde o sistema deve estar em equilíbrio químico, mecânico, radiativo e térmico. Neste caso, suas variáveis de estado (propriedades macroscópicas) não mudam com o tempo. Não significa que o sistema permanece estático do ponto de vista microscópico. (Importante ressaltar: equilíbrio térmico não é suficiente para se alcançar o equilíbrio termodinâmico. Podemos ainda nos referir ao estado como sendo de quase equilíbrio, ocorrendo um desvio infinitesimal do estado de equilíbrio que seria hipotético).

O equilíbrio pode ser **local** ou **global**. No caso do equilíbrio global, em todas as partes do sistema uma variável de estado apresenta o mesmo valor. Se o equilíbrio é local, valores das variáveis de estado podem mudar de ponto a ponto do sistema (por exemplo, um perfil de temperaturas, mudando ponto a ponto).

O sistema pode ser separado da vizinhança sendo envolto por paredes, também chamadas de fronteiras do sistema, por onde podem ocorrer fluxos de grandezas que podem alterar as características do sistema. Uma parede pode ser:

- Adiabática: impermeável ao fluxo de calor.
- Diatérmica: permeável ao fluxo de calor.
- Impermeável: não deixa entrar ou sair partículas (fluxo de partículas).
- Permeável: permite fluxo de partículas.
- Rígida e não-rígida(móvel): permite ou não a realização de trabalho mecânico.

▶▶▶ Exemplo: parede rígida, impermeável e adiabática => sistema isolado.

Podemos ilustrar o sistema e a vizinhança da seguinte forma:

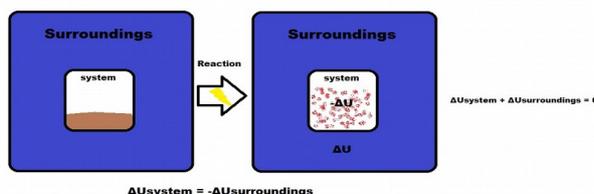


Figura 1: O sistema e a vizinhança [A].

2 Mesmo sem sabermos sobre a natureza da matéria, o sistema pode mudar de fase em certas circunstâncias.

3 Também chamado de sistema hidrostático simples. Um sistema hidrostático também pode ser heterogêneo ([1] pág. 27)

4 **Homogêneo**: apenas uma fase (estado físico da matéria). Apenas um componente: **substância pura**. Uma mistura homogênea tem diferentes substâncias mas não são distinguíveis. **Isotrópico**: sem direção preferencial.

**Processos termodinâmicos:** são transformações que produzem alterações nas variáveis termodinâmicas que definem o estado do sistema.

Imagine um gás em um recipiente, com um pistão (êmbolo) que varia o volume do recipiente. Ao mover o pistão, ondas de choque são criadas no gás e a pressão não é bem definida, podendo o tempo de relaxação do sistema ser grande. Deste modo imaginamos um processo ocorrendo de forma lenta, através de uma sucessão de pequenos intervalos, de tal modo que cada intervalo esteja muito próximo do equilíbrio termodinâmico, este é um processo “quase estático”.

**Processo quase estático:**

“Durante um processo quase estático, o sistema se encontra a todo o instante infinitesimalmente próximo a um estado de equilíbrio termodinâmico, e todos os estados pelos quais passa podem ser descritos por meio de coordenadas termodinâmicas que se refiram ao sistema como um todo. Para tais estados é válida, por conseguinte, uma equação de estado. Um processo quase estático é uma idealização aplicável a todos os sistemas termodinâmicos, incluindo os sistemas elétricos e magnéticos. As condições necessárias para tais processos nunca podem ser rigorosamente satisfeitas em um laboratório, porém podem ser alcançadas aproximadamente com o grau de precisão que desejamos.” (Zemansky 5ª ed., pág 50). É uma sucessão de estados de equilíbrio onde cada parte do processo representa um desvio infinitesimal da condição de equilíbrio anterior. É algo idealizado, pois num **processo real** temos uma sucessão de estados de não equilíbrio e não uniformidade das propriedades dos sistema.

**Processo reversível**<sup>5</sup>: quando um processo pode ocorrer em sentido invertido, ou seja, uma transformação no sistema dá-se através de uma sucessão de instantes que podem transcorrer em sentido inverso, voltando-se ao estado inicial. Para isso algumas condições devem ser satisfeitas, o processo deve:

- ser realizado lentamente (quase estático), ou seja, uma sucessão de estados de equilíbrio;
- ter atrito desprezível;
- satisfazer simultaneamente a 1ª e a 2ª leis da Termodinâmica;

**Processo irreversível:** uma vez atingido o estado final, não é possível fazer o sistema retornar ao estado inicial. Por exemplo, uma pedra solta de uma certa altura, ao se chocar com o solo, parte de sua energia é dissipada por atrito com na forma de calor, ondas sonoras, etc. Não é possível fazer com que a energia dissipada nas diversas formas retorne para a pedra e que a mesma volte para a altura em que foi liberada.

**Tipos de vizinhança**<sup>6</sup>. A vizinhança pode ter diversas características, mas é importante definir um tipo de vizinhança, denominada reservatório, já que será de grande utilidade na definição de potenciais termodinâmicos e de ensembles estatísticos.

- Reservatório de calor: é um corpo com uma capacidade calorífica tão grande que pode absorver ou perder uma quantidade ilimitada de calor sem que aconteça nenhuma mudança apreciável na sua temperatura. Por exemplo, a atmosfera ou o oceano podem se comportar como reservatórios de calor. Quando um sistema está separado de um reservatório de calor por meio de uma parede diatérmica, fica a temperatura constante, igual à do reservatório, independentemente de qualquer variação das outras variáveis termodinâmicas do sistema.

- Reservatório de volume: é um corpo com um volume tão grande que pode aumentar ou diminuir o mesmo sem que aconteça nenhuma mudança apreciável na sua pressão. Quando um sistema está separado de um reservatório de volume por meio de uma parede móvel, fica a pressão constante igual à do reservatório.

- Reservatório de partículas: é um corpo com um número de partículas tão grande que pode absorver ou perder partículas sem que haja uma mudança apreciável no seu potencial químico.

5 Há o processo **isentrópico**: um processo adiabático e reversível, com entropia constante.

6 [http://professor.ufabc.edu.br/~german.lugones/site/FIS104\\_Fisica\\_Estatistica\\_files/revisao%20Termodinamica.pdf](http://professor.ufabc.edu.br/~german.lugones/site/FIS104_Fisica_Estatistica_files/revisao%20Termodinamica.pdf)

### 3. Calor, Trabalho e Temperatura

Temos uma ideia intuitiva sobre “temperatura” como algo associado à nossa sensação de “quente” e “frio”. Nossos sentidos podem ser enganados, e assim, utilizamos propriedades de materiais que variam de acordo com nossa ideia de quente e frio em algumas situações, tomadas como referência, como o ponto de congelamento e ebulição da água (em uma dada pressão atmosférica). Uma propriedade usada é a dilatação térmica de substâncias. Assim, construímos um termômetro, com uma certa escala em uma dada unidade de medida. O conceito de temperatura será elaborado mais adiante no curso. Sabemos que corpos em diferentes temperaturas tendem a alcançar um estado de equilíbrio onde a temperatura final é diferente das temperaturas iniciais dos dois objetos.

→ **Energia:** é uma propriedade associada ao estado de um sistema assim como está envolvida nas transformações de estado deste ou de outro sistema através de interações. (A palavra ‘estado’ é usada de forma generalizada, pode ser estado de movimento, estado físico da matéria; a transformação de estado também pode ser um decaimento, e assim por diante).

→ **Trabalho (W):** é uma medida da energia transferida por um sistema. A transferência de energia é um processo, ao que podemos dizer que trabalho é uma espécie de **fluxo de energia**. Quando calculamos o trabalho como a variação da energia, não se pode confundir trabalho com energia. O trabalho quantifica a variação que ocorreu na energia por meio de algum processo, energia que entrou ou saiu do sistema, por isso a ideia de “fluxo de energia”.

→ **Calor (Q):** é um tipo específico de fluxo de energia que ocorre espontaneamente entre sistemas com diferença de temperatura – do sistema com maior temperatura para o de menor. Podemos dizer que é um tipo de fluxo de energia que excita os modos “ocultos”<sup>7</sup> de movimento de um sistema, ou seja, aquilo que não se consegue “ver” do ponto de vista mecânico e eletromagnético. Por isso nos referimos como “energia térmica em trânsito”, ou seja, segue a ideia de “fluxo de energia”. (Deste modo não tem sentido usar a expressão “fluxo de calor”<sup>8</sup>).

A energia é uma função de estado, enquanto que o calor e o trabalho são processos que implicam em mudanças no estado de um sistema, não são formas de energia, são processos (fluxos). **É importante ressaltar que a energia é conservada, o calor e o trabalho não.** Por tanto, ao interpretar equações, deve-se ter cuidado com o significado de cada termo, apesar de estarem conectados por um sinal de igualdade (=).

### 4. Lei Zero da Termodinâmica

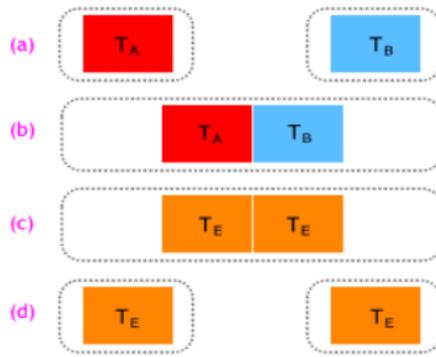
As leis da Termodinâmica não surgiram na ordem em que são apresentadas, a lei Zero acabou surgindo *a posteriori* em função da necessidade de se definir o equilíbrio térmico. Considerando dois objetos, A e B com temperaturas diferentes, se forem colocados em contato térmico por tempo suficiente, observa-se que ambos alcançam uma temperatura semelhante, chamada de temperatura de equilíbrio. O contato térmico pode ocorrer por meio de paredes adiabáticas, estando ambos os objetos isolados da vizinhança, deste modo, apenas trocam energia térmica entre si.

Se os objetos forem separados e mantidos isolados da vizinhança, a temperatura de equilíbrio permanecerá indefinidamente, pois não deve variar no tempo, isto é ilustrado na Fig. 2, abaixo:

---

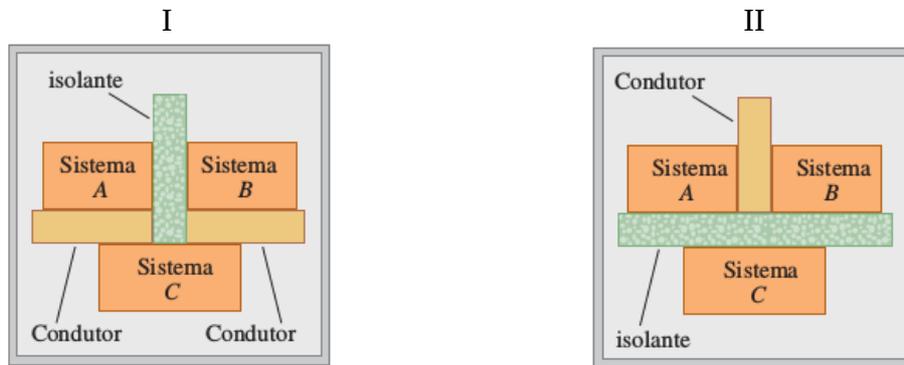
<sup>7</sup> Ref. [2], pág. 8.

<sup>8</sup> Conforme ref. [3] deve-se ter cuidado com expressões do tipo: “formas de propagação do calor (condução, convecção e irradiação)” pois “trata-se o calor como uma forma de energia. Deve-se usar a denominação: formas de propagação (ou transferência) de energia térmica, ou simplesmente formas de calor”. Assim como “calor cedido ou absorvido – novamente, o que se cede ou se absorve não é o calor e sim a energia térmica”.



**Figura 2:** Objetos em contato térmico [B].

Se inserirmos um terceiro objeto ou sistema, C, não é evidente que os objetos estejam em equilíbrio entre si, por isso, tal observação deve resultar de experimentos. Considere o caso I da Fig. 3, onde os sistemas A e B estão isolados, mas ambos trocam energia térmica com C. Se A e B estão em equilíbrio térmico com C, ao serem isolados de C, caso II da Fig. 3, colando-se A e B em contato térmico, suas temperaturas permanecem constantes e igual à temperatura de C. Logo, A e B estão em equilíbrio térmico entre si.



**Figura 3:** Sistemas isolados da vizinhança, em contato térmico entre si [C].

**Lei Zero da Termodinâmica:** Se um objeto C está em equilíbrio térmico com A e B separadamente, logo A e B estão em equilíbrio térmico entre si.

Este é um fato experimental, não é algo evidente. Se A é amigo de C, e B também é amigo de C, não significa que A seja amigo de B, eles podem não se conhecer.

“Para mostrar que este fato não decorre de nenhuma necessidade lógica, basta notar que um eletrodo de cobre em equilíbrio elétrico com uma solução diluída de ácido sulfúrico e um eletrodo de zinco em equilíbrio elétrico com a mesma solução não estão em equilíbrio elétrico entre si. Se os colocarmos em contato elétrico através de um fio de cobre, passará uma corrente elétrica de um eletrodo para o outro (pilha voltaica)” [4].

Esta observação nos permite utilizar propriedades de objetos para indicar temperaturas, ou seja, nos permite usar objetos como termômetros, pois temos o seguinte:

**Dois objetos em equilíbrio térmico entre si estão na mesma temperatura.**

## 5. 1ª lei da Termodinâmica

Esta lei envolve a observação da variação da energia interna de um sistema em função da relação entre trabalho e calor envolvidos no processo. Está relacionada com a conservação da energia, contudo, deve-se ter cuidado na interpretação de sua relação matemática.

O trabalho realizado em alguns sistemas pode ser escrito em uma forma infinitesimal (com o devido cuidado na sua representação, como veremos mais tarde) como:

$$\vec{d}W_M = F dx \quad (\text{mecânico; } F = \text{força})$$

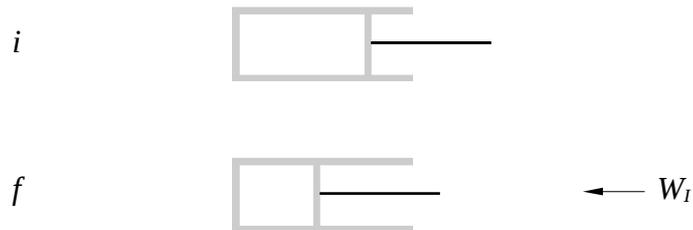
$$\vec{d}W_M = -P dV \quad (\text{mecânico; } P = \text{pressão})$$

$$\vec{d}W_E = \mathcal{E} dQ \quad (\text{elétrico})$$

$$\vec{d}W_H = \mathcal{H} dM \quad (\text{magnético})$$

Vamos considerar agora dois casos para ilustrar a relação entre energia interna, calor e trabalho. Considere um recipiente com um gás, cujo volume pode variar através de um pistão:

**I) Sistema com paredes adiabáticas:**

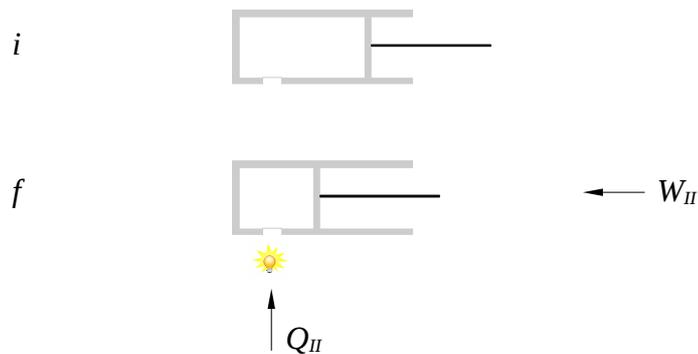


$$\Delta U_I = U_f - U_i = W_I$$

$$Q_I = 0$$

$$(\text{Trabalho adiabático} \Rightarrow W = \Delta U)$$

**II) Sistema com paredes adiabáticas e uma parte diatérmica:**



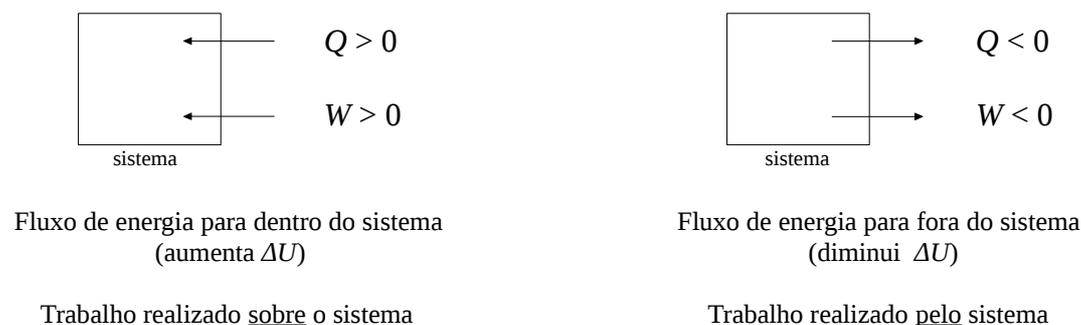
$$\Delta U_{II} = U_f - U_i = Q_{II} + W_{II}$$

Deste modo, podemos escrever de maneira geral:

$$\boxed{\Delta U = Q + W} \quad , \quad (1)$$

que expressa matematicamente a **1ª lei da Termodinâmica**. A relação anterior não significa que a energia interna pode ser decomposta em duas partes, mas que a variação da energia interna deveu-se a dois tipos de fluxo de energia, térmico e mecânico.

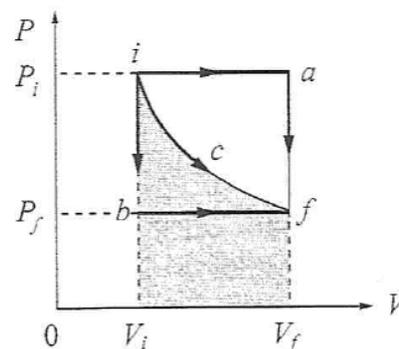
Convenção dos sinais<sup>9</sup> para  $Q$  e  $W$ :



**Figura 4:** Sinais para  $Q$  e  $W$ .

Através de experimentos, verifica-se que a grandeza  $\Delta U$ , independe do caminho em que o processo ocorre, já as quantidades  $Q$  e  $W$  dependem do caminho adotado.

Na Fig. 5, ao lado, vemos três exemplos de caminhos onde podemos ir do ponto inicial  $i$  ao ponto final  $f$  pelos caminhos  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Os três caminhos têm em comum os estados inicial e final. Portanto, a energia interna tem a mesma variação. Contudo, os valores de  $Q$  e  $W$  assumem intensidades diferentes em cada caminho, portanto, não são grandezas adequadas para serem usadas como coordenadas termodinâmicas. Fazendo uma analogia com a Mecânica, num sistema sem atrito, devemos lembrar da função energia potencial, que não depende do caminho, apenas do desnível entre dois pontos, da massa e da intensidade do campo gravitacional, possuindo uma relação com o trabalho mecânico. Apesar de independe do caminho, temos uma função de algumas propriedades envolvidas com tal sistema. Isto nos serve de exemplo para buscar algo análogo na Termodinâmica.



**Figura 5:** Diagrama  $P \times V$ , [4].

Assumindo que existe uma função energia interna ( $U$ ), esta deve ser função de algumas propriedades termodinâmicas cujo número deve ser o necessário para caracterizar o sistema, ou seja, para definir o seu estado. Em muitos casos, o estado de um sistema pode ser determinado por três coordenadas/variáveis termodinâmicas ou variáveis de estado,  $P$ ,  $V$  e  $T$ . Dada uma certa equação de estado com três variáveis, uma será função das outras duas. Neste caso, para muitos sistemas simples, a energia interna pode ser escrita como uma função de duas variáveis, ou seja,  $U(P, V)$ ,  $U(P, T)$  e  $U(V, T)$ . Isto é proveniente de experimentos! Por exemplo, fixando  $P$  e  $V$  não se pode fixar  $T$ , este é dado pelo sistema, logo deve haver uma relação matemática entre  $P$ ,  $V$  e  $T$ .

Vamos comentar sobre a 2ª lei da Termodinâmica mais adiante. A 3ª lei da Termodinâmica faz-se necessária no âmbito da Termodinâmica Estatística.

<sup>9</sup> Pensando em termos de máquinas térmicas, o que interessa é o trabalho que sai do sistema, neste caso o trabalho é tomado como positivo e em alguns livros a 1ª lei aparece escrita na seguinte forma:  $\Delta U = Q - W$ . Neste caso uma pequena quantidade de trabalho é expressa como  $\delta W = PdV$ . Assim, quando  $\Delta V > 0$  temos  $W > 0$ . **No caso em que se adota a convenção  $\Delta U = Q + W$ , deve-se ter em mente que  $\delta W = -PdV$  e assim, por consequência, quando  $\Delta V > 0$ ,  $W < 0$ .**

## 6. Diagramas de fases e características gerais de algumas substâncias

É comum a expressão “estado físico da matéria” e a pergunta “em que estado encontra-se a matéria?” Em Termodinâmica nos referimos constantemente ao estado de um sistema, e neste caso não se deve confundir com a condição física em que se encontra a matéria, para tal vamos nos referir à **fase** em que se encontra a matéria. Por exemplo, quando ocorrer uma transição de sólido para líquido, dizemos que ocorreu uma *mudança de fases*, ou, uma *transição de fases*. Como visto na Introdução:

- **Estado:** condição em que se encontra um sistema, do ponto de vista macroscópico, descrita por suas variáveis ou propriedades termodinâmicas.

Reservando deste modo a palavra “estado”, ao fazer-se referência ao estado de um sistema isto implica em apreciar os valores em que se encontram as variáveis termodinâmicas do referido sistema ( $P$ ,  $V$  e  $T$ , por exemplo), e assim, quando ocorrer uma “mudança de estado” significa que ocorreu alguma alteração nos valores das variáveis termodinâmicas do sistema.

Através de experimentos determina-se o número mínimo de coordenadas ou variáveis termodinâmicas necessário para uma descrição macroscópica de um sistema. Estando o sistema em equilíbrio<sup>10</sup> os valores de suas variáveis permanecem constantes no tempo, e aquele conjunto de variáveis com determinados valores definem um estado do sistema. Qualquer alteração nestas variáveis implica em uma mudança de estado.

Para o caso de um sistema fora do equilíbrio, é possível dividir o sistema em vários subsistemas com pequenos elementos de massa, deste modo é possível “encontrar coordenadas termodinâmicas em função das quais resulte uma descrição macroscópica aproximada de cada elemento de massa” ([1] pág. 26).

O número de variáveis termodinâmicas depende do tipo de sistema estudado, quanto mais simples, menos variáveis serão necessárias. Podemos classificar alguns sistemas termodinâmicos como:

**Substância pura:** sistema constituído por apenas um componente químico, em equilíbrio e estando em uma fase (sólida, líquida ou gasosa) ou uma mistura de duas ou três fases. Neste caso, apenas um conjunto de variáveis deve ser usado.

**Mistura homogênea:** sistema constituído por mais de um componente químico, como por exemplo uma mistura de gases, inertes ou ativos, e uma mistura líquidos ou uma solução. Neste tipo de mistura, não é possível identificar as substâncias misturadas. Nesse caso, cada tipo de substância terá o seu conjunto de variáveis termodinâmicas.

**Mistura heterogênea:** sistema constituído por mais de um componente químico, como por exemplo uma mistura de gases distintos em contato com uma mistura de líquidos diferentes. Neste tipo de mistura, as diferentes substâncias podem ser identificadas. Nesse caso, cada tipo de substância terá o seu conjunto de variáveis termodinâmicas.

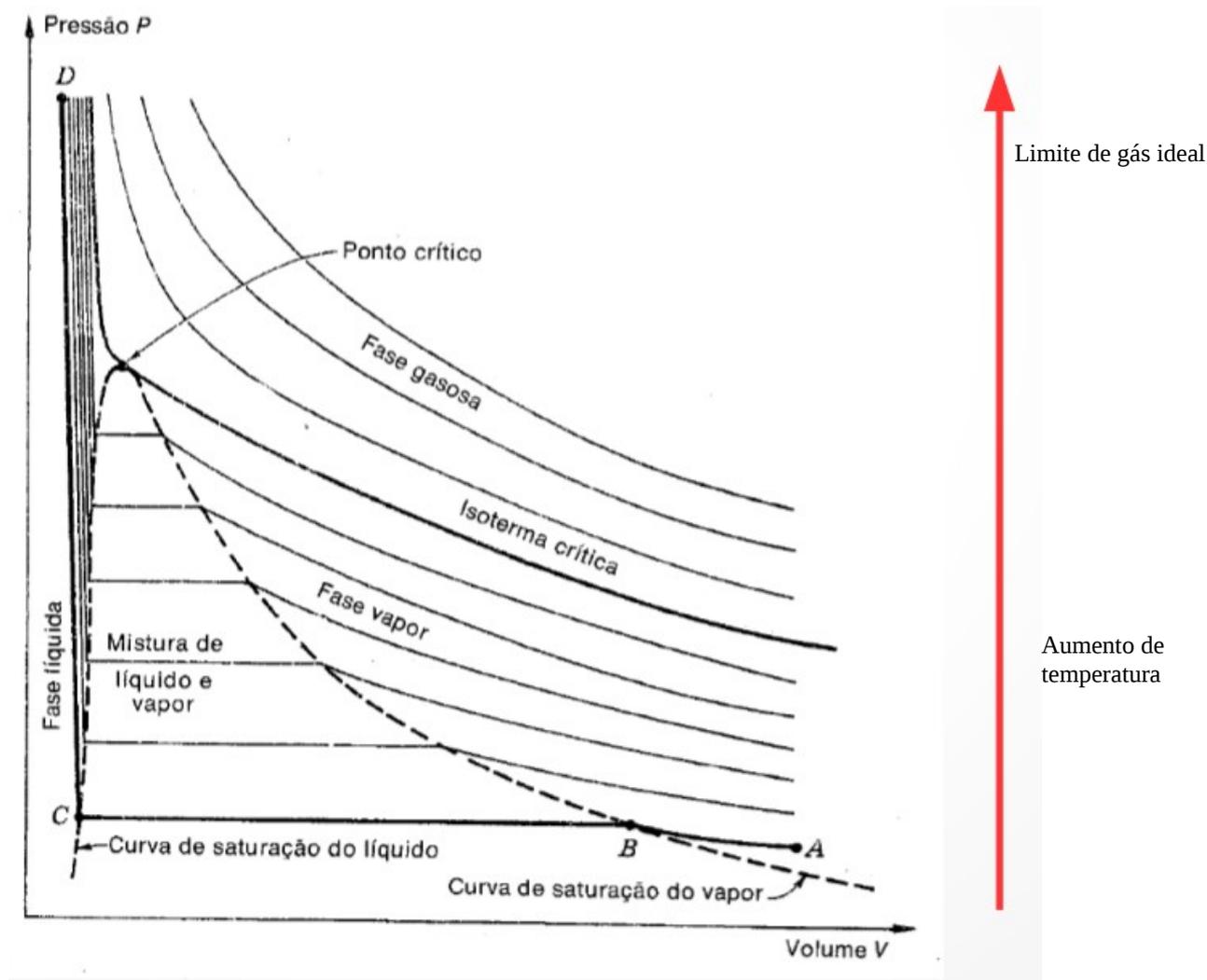
Através da experiência sabe-se que as variáveis termodinâmicas não são independentes entre si, portanto, deve haver uma relação funcional entre elas, e tal relação recebe o nome de equação de estado. As equações de estado servem para descrever o sistema em suas diferentes fases (ou ainda prever o comportamento do sistema diante de mudanças nas variáveis termodinâmicas). Uma equação de estado possui abrangência limitada, podendo inclusive descrever apenas uma fase. Os estados de equilíbrio são representados por diagramas que apresentam as relações entre variáveis termodinâmicas e as possíveis diferentes fases do sistema. A forma do diagrama depende do tipo de sistema termodinâmico estudado.

---

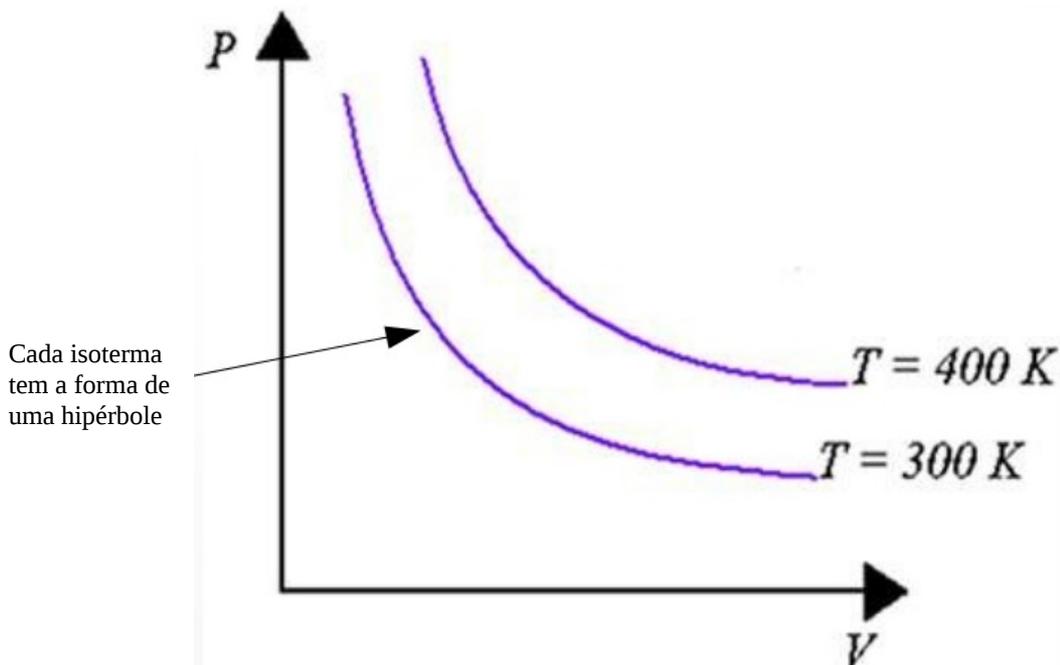
<sup>10</sup> Quando não indicarmos um tipo específico de equilíbrio, estaremos nos referindo ao equilíbrio termodinâmico.

– Diagrama  $PV$  (ou  $P \times V$ ) para uma substância pura

- Gás real:

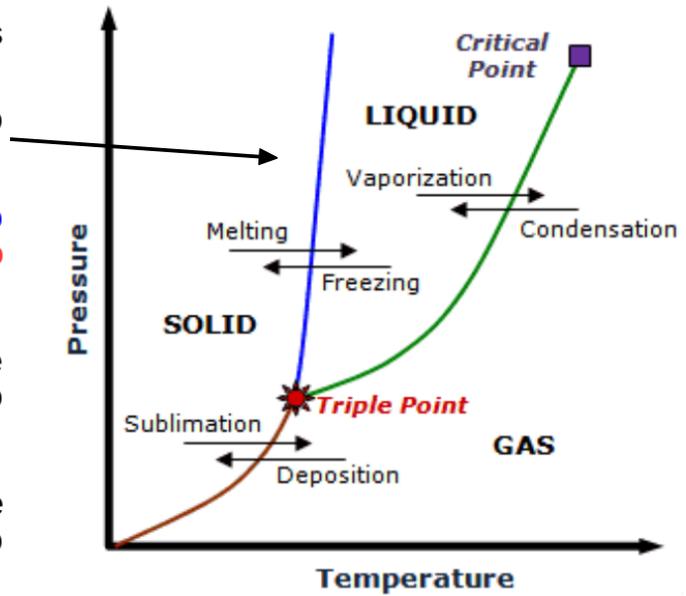


- Gás ideal  
(apenas a fase gasosa)



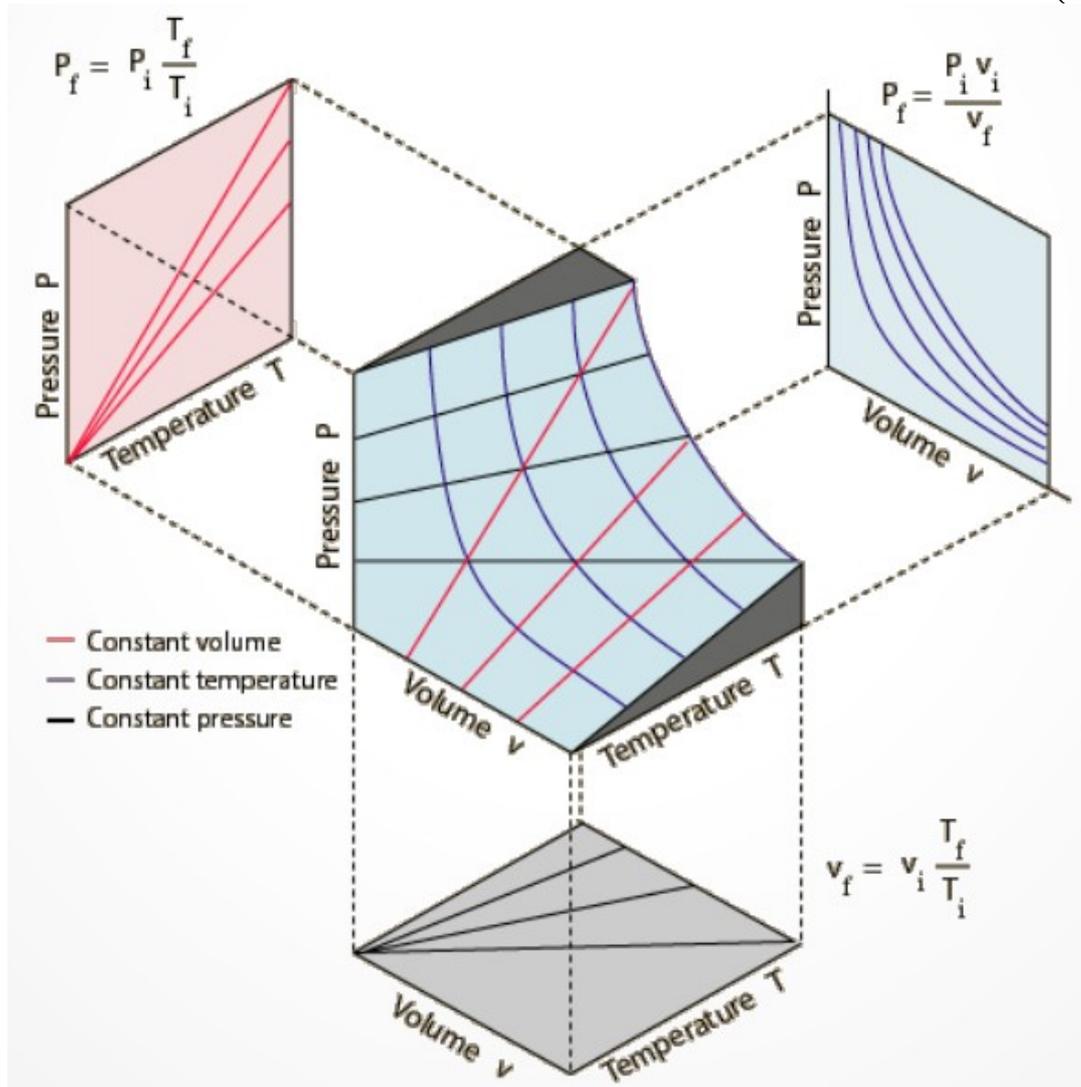
– Diagrama *PT* de uma substância pura

- O diagrama *PT* indica as fases de equilíbrio do sistema.
- A inclinação da linha de fusão (*melting*) em geral é positiva.
- A inclinação da linha de fusão pode ser **negativa** (**dilatação anômala**).
- As linhas de sublimação e vaporização têm inclinação positiva.
- Quando **três fases** se encontram, temos o chamado **ponto triplo**.



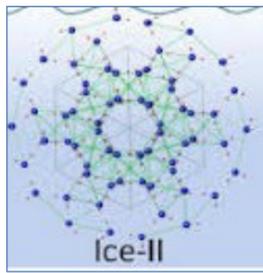
– Diagrama *PVT* de uma substância pura

(Gás ideal)

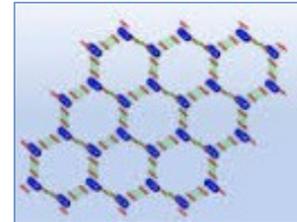
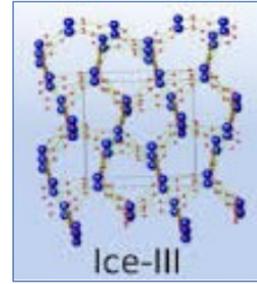
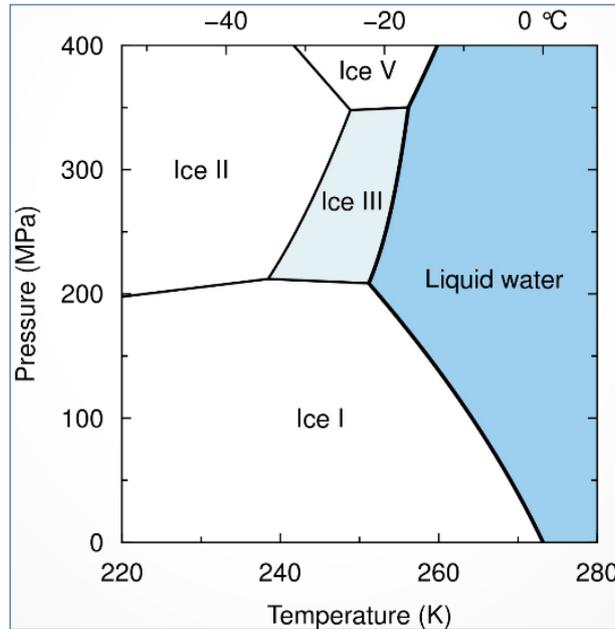




– Diagrama  $PT$  para a água



1 atm = 0.1 MPa



Extra: Distribuição de Fermi-Dirac e Bose-Einstein<sup>11</sup>

(Mecânica Estatística: gases quânticos)

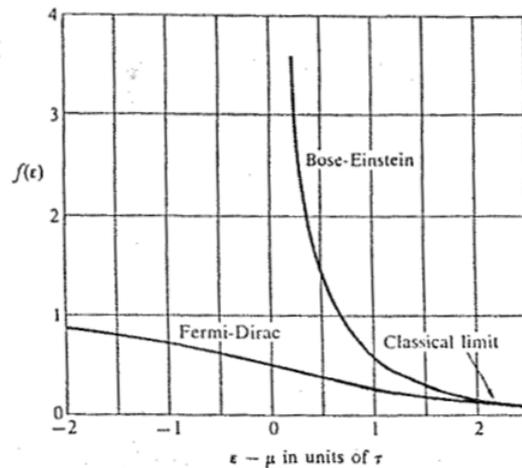


Figure 6.6 Comparison of Bose-Einstein and Fermi-Dirac distribution functions. The classical regime is attained for  $(\epsilon - \mu) \gg \tau$ , where the two distributions become nearly identical. We shall see in Chapter 7 that in the degenerate regime at low temperature the chemical potential  $\mu$  for a FD distribution is positive, and changes to negative at high temperature.

Os estados termodinâmicos num diagrama  $PV$  estão ligados por processos termodinâmicos. O processo deve ser lento o suficiente para permitir que o sistema evolua através de uma sucessão de estados de equilíbrio. A forma matemática de representar este processo deve ser do tipo infinitesimal:

Qualquer infinitésimo em termodinâmica deve satisfazer a exigência de que ele representa uma mudança pequena na variável, quando comparada ao valor de equilíbrio da própria variável termodinâmica em questão. Ao mesmo tempo, o processo deve ser grande em comparação como o efeito produzido pelo comportamento de algumas moléculas.

→ O processo é dito então **quase estático**.

11 KITTEL, Charles; KROEMER, Herbert. Thermal Physics, 2000, pág, 159.

## 7. Funções de estado, mudanças de estado diferencial e identidades termodinâmicas

É possível imaginar uma relação entre as variáveis termodinâmicas como representando uma superfície num certo espaço de variáveis. Dada a descrição matemática de uma superfície esférica em 3D:

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2 , \quad (2)$$

onde  $R$  representa o raio. Podemos reescrever a equação como:

$$x^2 + y^2 + z^2 - R^2 = 0 , \quad (3)$$

ou de maneira geral na forma de uma função:

$$f(x, y, z) = 0 . \quad (4)$$

Assim, podemos proceder de forma análoga com as coordenadas termodinâmicas, representando uma relação entre as mesmas em uma superfície num dado espaço de variáveis:

$$f(P, V, T) = 0 . \quad (5)$$

A energia que nos interessa é a energia interna ( $U$ ) do sistema, que é uma função de estado. Como vimos, podemos descrever a energia em termos de variáveis termodinâmicas como uma função de várias variáveis. Neste caso devemos empregar aquilo que estudamos no cálculo de funções de várias variáveis.

Seja uma função diferenciável  $f = f(x, y)$ , com  $x = F(r, s)$  e  $y = G(r, s)$ , pela regra da cadeia, temos que:

$$\frac{\partial f}{\partial r} = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial r} \right)_s + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial r} \right)_s , \quad (6)$$

$$\frac{\partial f}{\partial s} = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial s} \right)_r + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial s} \right)_r . \quad (7)$$

Seja uma função  $h = h(x, y)$ , sendo  $x$  e  $y$  diferenciáveis por uma única variável  $t$ , então  $h$  é função de  $t$ , e a **derivada total** da função  $h$  com respeito a  $t$  é dada por:

$$\frac{dh}{dt} = \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)_y \left( \frac{dx}{dt} \right) + \left( \frac{\partial h}{\partial y} \right)_x \left( \frac{dy}{dt} \right) . \quad (8)$$

Dada uma função  $w = w(x, y)$ , então a **diferencial total** de  $w$  é dada por:

$$dw = \left( \frac{\partial w}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial w}{\partial y} \right)_x dy , \quad (9)$$

além disso:

$$\Delta w = \left( \frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \Delta x + \left( \frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \Delta y . \quad (10)$$

Com isto em mente, podemos imaginar relações entre as funções de estado e as variáveis de estado, explorar variações infinitesimais, e assim por diante.

Nas aulas de Física Básica ou Física Geral ao entrarmos em contato com fenômenos térmicos aprendemos sobre expansão linear, superficial e volumétrica. Para os sistemas com um comprimento  $L$  ou um volume  $V$ , temos que:

$$\Delta L = \alpha L \Delta T , \quad (11)$$

e

$$\Delta V = \beta V \Delta T , \quad (12)$$

onde podemos escrever (12) como:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} . \quad (13)$$

Se tomarmos uma pequena variação no volume (do ponto de vista macroscópico), com relação a uma pequena variação na temperatura, e isto ocorrendo com pressão constante, por exemplo, na pressão atmosférica, então, a eq. (13) pode ser escrita como:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P , \quad (14)$$

onde  $\beta$  é o **coeficiente de dilatação volumétrica**. Como vemos,  $\beta$  é função de  $T$  e  $P$ , contudo seu valor varia pouco em determinadas faixas de  $T$  e ainda menos com certas variações de  $P$ . Em um certo intervalo de  $T$ , podemos tomar tal coeficiente como sendo constante. Se considerarmos um caso onde o volume varia com a pressão, sendo mantida a temperatura constante, então temos o **coeficiente de compressibilidade isotérmica**<sup>12</sup>:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T , \quad (15)$$

onde o sinal de menos é usado para deixar o coeficiente positivo, um aumento na pressão implica na diminuição do volume. (A compressibilidade, ou módulo de compressibilidade é dada por  $K = 1/\kappa_T$ ).

Voltando para a eq. (4), se escrevermos  $x$  como função de  $y$  e  $z$ , e usando (9) temos que:

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz . \quad (16)$$

Se escrevermos  $y$  como função de  $x$  e  $z$ , então temos:

$$dy = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz , \quad (17)$$

onde podemos agora substituir (17) em (16), obtendo:

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left[ \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \right] + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz , \quad (18)$$

tal que:

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left[ \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz . \quad (19)$$

---

<sup>12</sup> Ainda há o coeficiente de compressibilidade adiabática (isentrópica)  $\kappa_S$ , onde a entropia é mantida constante.

Se  $x$  e  $z$  forem escolhidos como coordenadas independentes, e se  $dz = 0$  e  $dx \neq 0$ , então a partir da eq (19) temos que:

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1} , \quad (20)$$

ou ainda:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} . \quad (21)$$

Agora, se tomarmos  $dz \neq 0$  e  $dx = 0$ , então a partir de (19) temos que:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 , \quad (22)$$

assim:

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} . \quad (23)$$

Se em lugar de (4) tomarmos (5), ou seja, fazendo  $x = P$ ,  $y = V$  e  $z = T$ , então a partir da eq. (23) temos que:

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} , \quad (24)$$

de modo que através de (14) e (15) podemos identificar:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa_T} , \quad (25)$$

que pode ser escrita em termos de grandezas físicas, ou seja, quantidades mensuráveis. Tomando a pressão como função do volume e da temperatura,  $P = P(V, T)$ , podemos escrever uma variação infinitesimal na pressão, como em (9), representando um processo quase estático::

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV , \quad (26)$$

tal que:

$$dP = \frac{\beta}{\kappa_T} dT - \frac{1}{\kappa_T V} dV , \quad (27)$$

o que nos leva a dois casos:

**i)** mantendo  $V$  constante ( $dV = 0$ ):

$$dP = \frac{\beta}{\kappa_T} dT . \quad (28)$$

**ii)** mantendo  $T$  constante ( $dT = 0$ ):

$$dP = - \frac{1}{\kappa_T V} dV . \quad (29)$$

Para o caso **i)** vemos que aparecem os coeficientes que podem ser considerados constantes em certos intervalos. A integração resulta em:

$$P_f - P_i = \frac{\beta}{\kappa_T}(T_f - T_i) \quad (30)$$

**Exemplo:** Uma massa de mercúrio está em temperatura de 0 °C e pressão de 1 atm. Se a temperatura for elevada para 10 °C e o volume for mantido o mesmo, qual deve ser a pressão final? Os parâmetros  $\beta$  e  $\kappa_T$  são praticamente constantes no intervalo entre 0 °C e 10 °C, seus valores são:  $\beta = 181 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ;  $\kappa_T = 3,87 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$  ([1], pág. 38). Neste caso:

$$P_f - P_i = \frac{181 \times 10^{-6}}{3,87 \times 10^{-6}}(10) \quad (10)$$

$$P_f = \frac{181 \times 10^{-6}}{3,87 \times 10^{-6}}(10) + 1$$

$$P_f = 469 \text{ atm}$$

O caso **ii)** envolve uma variação no volume com temperatura constante, logo implica na realização de trabalho em um processo isotérmico.

**Exemplo:** Uma massa  $m$  de 10 g de cobre é mantida em temperatura constante de 0 °C enquanto a pressão (manométrica) varia de zero até 1000 atm. Qual o trabalho envolvido neste processo? ([1], pág. 55). Neste caso:

$$W = - \int P dV$$

A partir de (29) podemos escrever:

$$dV = -\kappa_T V dP$$

assim:

$$W = \int_{P_i}^{P_f} \kappa_T V P dP$$

resultando em:

$$W = \frac{\kappa_T V}{2}(P_f^2 - P_i^2)$$

Como  $\rho = m/V$ , então:

$$W = \frac{\kappa_T m}{2\rho}(P_f^2 - P_i^2)$$

Tomando os valores para as grandezas  $\rho = 8,93 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $\kappa_T = 0,725 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ , além de  $m = 0,01 \text{ kg}$ ,  $P_i = 0$  e  $P_f = 1000 \text{ atm}$ , então:

$$W = 0,406 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 = 0,406 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{L}$$

Considerando que  $1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 101 \text{ J}$ , então:

$$W = 0,0401 \text{ J}$$

O resultado do exemplo anterior indica que ao realizarmos um trabalho sobre um recipiente contendo um gás, o trabalho sobre o material do recipiente pode normalmente ser desprezado.

**Exercício:** faça para  $V = V(P, T)$  o mesmo efetuado para  $P = P(V, T)$  em (26).

## – Aplicação para um fio esticado

Vamos ver uma aplicação em outro tipo de sistema simples, um fio esticado, onde podemos desprezar as variações de volume sendo a pressão a que está sujeito o fio a pressão atmosférica, isto é, uma pressão constante de 1 atm.

Podemos então considerar como um sistema fechado, ou até mesmo isolado, pois temos pressão e volume constantes, podendo ainda ter a temperatura constante. Assim, uma função das variáveis termodinâmicas,  $f = (P, V, T)$ , para o caso de um fio esticado pode ser escrita em termos de  $f = (\mathcal{F}, L, T)$ , onde  $\mathcal{F}$  é a tração ou tensão (em newtons [N]) e  $L$  o comprimento (em metros [m]). Considerando  $T$  constante, dentro do limite elástico temos a lei de Hooke  $F = -k\Delta x$ , deste modo a tração ou tensão no fio é dada por:

$$\mathcal{F} = \text{cte} \cdot \Delta L . \quad (31)$$

Para determinarmos uma equação de estado para o comprimento do fio, isto é,  $L = L(\mathcal{F}, T)$ , podemos fazer para  $L$  algo análogo ao procedimento efetuado em (26), assim:

$$dL = \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} dT + \left( \frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}} \right)_{T} d\mathcal{F} , \quad (32)$$

onde as derivadas parciais são funções de  $T$  e  $\mathcal{F}$ . Assim como em (14) e (15) podemos perceber que as derivadas parciais em (32) também estão relacionadas com grandezas físicas, deste modo através de (11) temos que o coeficiente de dilatação linear é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} , \quad (33)$$

que pode ser considerado constante num certo intervalo de temperaturas, e usando o módulo de Young (isotérmico):

$$Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_{T} , \quad (34)$$

sendo  $A$  a seção reta do fio, (32) torna-se:

$$\boxed{dL = \alpha L dT + \frac{L}{YA} d\mathcal{F}} , \quad (35)$$

ou:

$$\frac{dL}{L} = \alpha dT + \frac{1}{YA} d\mathcal{F} , \quad (36)$$

integrando:

$$\int \frac{dL}{L} = \int \alpha dT + \int \frac{1}{YA} d\mathcal{F} , \quad (37)$$

obtemos:

$$\ln \left( \frac{L}{L_0} \right) = \alpha \Delta T + B \Delta \mathcal{F} , \quad (38)$$

onde  $B = 1/YA$ . Caso  $\Delta \mathcal{F} = 0$  (ou ainda  $d\mathcal{F} = 0$ ), a eq. (38) resulta em:

$$L = L_0 e^{\alpha \Delta T} . \quad (39)$$

Usando a expansão em série de Taylor para a função exponencial:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots, \quad (40)$$

e considerando valores pequenos de  $x$ , isto é,  $x \ll 1$ , podemos tomar os dois primeiros termos da expansão, assim a eq. (39) torna-se:

$$L = L_0 (1 + \alpha \Delta T), \quad (41)$$

ou ainda:

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T. \quad (42)$$

Deste modo, vemos que a relação anterior é válida dentro de certas condições, ou seja, dentro de uma faixa de valores de temperatura e também em tal intervalo  $\alpha$  deve ser constante ou aproximadamente constante. Para aplicações em outros sistemas, veja referências [1] e [2].

## 8. Variáveis intensivas e extensivas

Vimos nas definições que as variáveis extensivas dependem da quantidade de matéria do sistema, e que as variáveis intensivas não dependem. A quantidade de matéria pode ser a massa ( $m$ ), o número de partículas ( $N$ ) ou de mols ( $n$ ) do sistema. Se imaginarmos um sistema dividido em duas partes iguais, as grandezas que permanecerem constantes, como pressão e temperatura, são intensivas, e aquelas em que os valores passaram a ser a metade são as extensivas.

Levando em conta exemplos vistos anteriormente, além de outros sistemas simples, podemos classificar algumas grandezas conforme a tabela 1.

Sistemas simples	Grandezas intensivas		Grandezas extensivas	
Sistema hidrostático	Pressão	$P$	Volume	$V$
Fio esticado	Tensão	$\mathcal{F}$	Comprimento	$L$
Película	Tensão superficial	$\mathcal{S}$	Área	$A$
Pilha elétrica	Tensão elétrica	$\mathcal{E}$	Carga elétrica	$q$
Sólido paramagnético	Intensidade magnética	$\mathcal{H}$	Magnetização	$M$

Tabela 1: Grandezas intensivas e extensivas para alguns sistemas simples ([1] pág. 44).

### – Valor específico de uma variável extensiva

Propriedades extensivas dependem do tamanho ou da quantidade de matéria no sistema, no entanto, em diversas situações é conveniente utilizar grandezas redefinidas onde são tomados seus valores específicos, isto é, por unidade de massa, ou ainda por quantidade de partículas ou mols. Assim, apesar da grandeza ser extensiva, a nova grandeza passa a não depender da quantidade de matéria no sistema. Por exemplo, para o volume podemos escrever:

- ▶ grandeza definida por unidade de massa (volume específico):

$$v = \frac{V}{m}. \quad (43)$$

- ▶ grandeza definida por unidade de partícula (volume por partícula):

$$v = \frac{V}{N}. \quad (44)$$

► grandeza definida por unidade de mol (volume molar):

$$v = \frac{V}{n} . \quad (45)$$

Não há problema em usar a mesma letra nos três casos para indicar uma grandeza, toda vez que se fizer uso de tal recurso será indicado a qual caso se refere a grandeza (valor específico, molar ou por partícula). No caso do volume específico (43), lembrando da definição de densidade ou massa específica, temos que:

$$v = \frac{1}{\rho} , \quad (46)$$

relação que é conveniente em alguns casos. Ainda usando o volume específico, como  $V = m v$ , podemos escrever (14) como:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{m v} \left( \frac{\partial(m v)}{\partial T} \right)_P = \frac{m}{m v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P , \quad (47)$$

e podemos fazer o mesmo para demais grandezas extensivas com seus valores específicos, por mol ou por partícula.

### – Obtendo a equação de estado a partir de dados experimentais

Em algumas situações podemos fazer um caminho inverso e a partir de dados experimentais construir a equação de estado para um sistema. A relação (27) foi obtida quando consideramos a pressão como função do volume e da temperatura,  $P = P(V, T)$ . A partir de (27) podemos escrever:

$$\kappa_T dP = \beta dT - \frac{dV}{V} , \quad (48)$$

caso seja determinado experimentalmente que  $\beta = 1/T$  e  $\kappa_T = 1/P$  para um sistema em determinadas condições, então podemos fazer:

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} , \quad (49)$$

e assim:

$$\ln(P) = \ln(T) - \ln(V) + \ln(\text{cte}) , \quad (50)$$

ou:

$$\ln(P) + \ln(V) - \ln(T) = \ln(\text{cte}) , \quad (51)$$

tal que:

$$\ln \left( \frac{P V}{T} \right) = \ln(\text{cte}) , \quad (52)$$

resultando em:

$$\frac{P V}{T} = \text{cte} , \quad (53)$$

que nos dá uma ideia da forma da equação de estado para o sistema em questão. Resta conhecer a constante e tentar escrevê-la em termos de constantes fundamentais.

## 9. Forma diferencial da 1ª lei da Termodinâmica

No caso da 1ª lei da Termodinâmica, eq. (1), a forma diferencial pode ser escrita como:

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W \quad (54)$$

onde o símbolo  $\bar{d}$  é usado para representar uma “diferencial inexata” ou “imperfeita”, visto que não existem as funções  $Q$  e  $W$ , ou seja, não são funções das variáveis termodinâmicas, pois tais quantidades dependem do caminho. A notação apenas indica quantidades infinitesimais de calor e trabalho (infinitesimais do ponto de vista macroscópico, mas ainda grandes do ponto de vista microscópico). Alguns autores usam  $\delta$  no lugar de  $\bar{d}$ . É importante ressaltar que não há variação de calor ou trabalho. Uma diferencial inexata pode tornar-se exata (e integrável) quando multiplicada por um termo, conhecido como **fator integrante**<sup>13</sup>.

Com base em (1) ou (54), podemos enumerar alguns casos específicos:

Processo	Restrição	Consequência
Adiabático	$Q = 0$	$\Delta U = W$
Isocórico	$W = 0$	$\Delta U = Q$
Cíclico	$\Delta U = 0$	$Q = W$
Expansão livre	$Q = W = 0$	$\Delta U = 0$

**Tabela 2:** Alguns processos específicos.

Em um processo cíclico, como na Fig. 5, partindo de  $i$  podemos percorrer diferentes caminhos até voltar a  $i$  a fim de completar o ciclo. Deste modo, o cálculo do trabalho envolvido no processo é dado por:

$$W = \oint \bar{d}W, \quad (55)$$

onde fica claro pela notação que o processo depende do caminho (trajetória). Mesmo o processo não sendo cíclico,  $W$  e  $Q$  dependem do caminho adotado e não apenas dos pontos inicial e final do processo. Isso enfatiza nosso uso do termo “diferencial inexata”.

A relação (54) pode ser escrita na forma geral como:

$$dU = \bar{d}Q + \sum_{i=1}^n Y_i dx_i, \quad (56)$$

onde grandezas de diversos tipos de sistemas podem aparecer, como por exemplo, campos elétricos e magnéticos, tensões, etc.

A tabela 3 exemplifica alguns casos onde grandezas de diferentes tipos de sistemas aparecem. Se o sistema possui diversas formas de atuação, devemos lembrar que:

$$\bar{d}W = \bar{d}W_M + \bar{d}W_E + \bar{d}W_H + (\dots). \quad (57)$$

<sup>13</sup> Ver pág. 77 da referência [1].

## Referências Bibliográficas

- [1] ZEMANSKY, Mark W., **Calor e Termodinâmica**, 5ª edição, Guanabara Dois, 1978.
- [2] CALLEN, Herbert B., **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**, 2nd ed., John Wiley and Sons, 1987.
- [3] BUCUSSI, Alessandro A., **Introdução ao Conceito de Energia**, Textos de Apoio ao Professor de Física, v. 17, n. 3, Porto Alegre, UFRGS, 2006.
- [4] NUSSENZVEIG, Herch. Moysés, **Curso de Física Básica**, vol 2, 4ª edição rev., São Paulo, Edgard Blücher, 2002.
- [5] SCHROEDER, Daniel V., **An Introduction to Thermal Physics**, Addison Wesley, 1999.
- [6]

## Referências das Figuras

- [A] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Thermodynamics/Energies\\_and\\_Potentials/Internal\\_Energy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Energies_and_Potentials/Internal_Energy)
- [B] Apostila: Termodinâmica e Transmissão de Calor, Prof. Aldie Trabachini, 2009.
- [C] YOUNG, Hugh D., FREEDMAN, Roger A., **Física Universitaria**, vol 1. 12ª edición, México, 2009.
- [D] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/10/JouleExpansion.svg>
- [E] [https://img.tfd.com/ggse/9b/gsed\\_0001\\_0008\\_0\\_img1772.png](https://img.tfd.com/ggse/9b/gsed_0001_0008_0_img1772.png)
- [F] <https://wikieducator.org/images/thumb/c/cf/Rrpage1.JPG/350px-Rrpage1.JPG>
- [G]
- [H]