Aplicações:

Refs.: Caps. 8 e 9, Adkins
Caps. 9 e 11, Zemansky and Dittman
Caps 9 e 10, Lemons

ideia: descrição de sistemas simples via os conceitos de termodinâmica

hipótese inicial: sistemas sob processos reversíveis

(1) Propriedades das capacidades térmicas,

considerar: sistema hidrostático;
nesse caso, é interessante considerar:

$C_V = \frac{đQ_V}{dT}$: capacidade térmica a volume cte : Eq. (45.2)

e $C_P = \frac{đQ_P}{dT}$: " " " pressão cte : Eq. (45.3)

• vimos que é possível escrever C_P e C_V em termos potenciais termodinâmicos, Eqs. (46.3) e (48.2):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{e} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

é possível expressar C_V e C_P em termos de entropia:

como $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ e $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$; $U = U(S,V)$: Eq. (84.1)

$$\hookrightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad (102.1)$$

similar: $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ e $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$; $H = H(S,p)$: Eq. (84.4)

$$\hookrightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \qquad (103.1)$$

- sobre as derivadas de C_p e C_V.

Eq. (103.1): $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = T\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T =$

R. Max. (90.1) $= -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \qquad (103.2)$$

de modo análogo, verifica-se que (exercício):

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = +T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \qquad (103.3)$$

- Exercício: considerar a eq. de estado (52.11) e mostrar que $(\partial C_p/\partial p)_T = (\partial C_V/\partial V)_T = 0$ p/ um gás ideal.

- é possível determinar uma relação geral p/ a diferença $C_p - C_V$.

considerar: $S = S(p,T) \rightarrow S = S(p(V,T),T)$

e $p = p(V,T)$

$\xrightarrow{\text{Eq. (103.5)}}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

$\xrightarrow{\text{Eqs. (102.1) e (103.1)}}$ $\frac{1}{T}C_V = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \frac{1}{T}C_p$

Lembrar: regra da cadeia.

se $x = x(y, w) \longrightarrow x = x\left(y(z, w), w\right)$

e $y = y(z, w)$

$\hookrightarrow$ $$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w \qquad (103.4)$$

e

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \qquad (103.5)$$

$$\hookrightarrow C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \overset{\text{R.M. (90.1)}}{=} T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{\text{Eq. (16.2)} \;=\; -(\partial p/\partial V)_T} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

Lembrar coeficientes termodinâmicos (25.3):

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T \quad : \text{compressibilidade isotérmica}$$

$$\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad : \text{expansividade isobárica}$$

$$\hookrightarrow C_p - C_v = \frac{VT}{\kappa_T}\beta_p^2 \qquad (104.1)$$

Ex.: gás ideal,

como $pV = nRT$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \rightarrow \beta_p = \frac{nR}{Vp} = \frac{1}{T}$$

(104.2)

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2} \rightarrow \kappa_T = \frac{1}{p}\cdot\frac{nRT}{pV} = \frac{1}{p}$$

$$\hookrightarrow C_p - C_v = VT\cdot\frac{1}{T^2}\cdot p = \frac{pV}{T} = nR \quad : \text{Eq. (52.14)}$$

· relação entre capacidades térmicas e coeficientes termodinâmicos,

similar a κ_T, p/ um processo isoentrópico, é interessante definir:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \quad : \text{compressibilidade adiabática} \qquad (104.3)$$

notar:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{(\partial V/\partial p)_T}{(\partial V/\partial p)_S} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

como $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$

e $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$

↳ $$\frac{K_T}{K_S} = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P}_{(\partial S/\partial T)_P} \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}_{(\partial T/\partial S)_V} = \frac{(\partial S/\partial T)_P}{(\partial S/\partial T)_V} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

↳ $$\frac{K_T}{K_S} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma \qquad (105.1)$$

notar: ↑ ↳ variável intensiva p e var. extensiva conj. V
" " T " " " " S :
: veja tabela (6.1)

Obs.: resultados similares podem ser obtidos p/ outros pares de variáveis intensiva e extensiva conjugados, veja Eq. (8.8), Atkins.

(2) Gás ideal.

· vimos que um gás ideal é um sistema tal que (Zemansky)

$pV = nRT$: eq. de estado
$U = U(T)$: energia interna : Eq. (52.11)

· seguindo procedimento alternativo, podemos definir (Atkins) um gás ideal como um gás que obedece as leis:
Lei de Boyle : se a temperatura do gás é mantida cte
↳ produto $pV = cte$ (105.2)
e Lei de Joule : a energia interna de um gás depende apenas da temperatura (105.3)

· é possível derivar a eq. de estado (52.11) a partir das leis (105.2) e (105.3);

como 1ª lei: $dU = TdS - pdV$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \overset{\text{R.M. (90.1)}}{=} T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \overset{\text{Eq. (105.3)}}{=} 0$$

$$\hookrightarrow \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T} \quad ; \quad V = cte \rightarrow \int \frac{dp}{p} = \int \frac{dT}{T}$$

$$\hookrightarrow \ln p = \ln T + f(V) = \ln T - \ln F(V) \rightarrow \ln pF(V) = \ln T$$

$\hookrightarrow pF(V) = T$

Como Eq. (105.2) $\rightarrow F(V) \propto V$

$pV \propto T$ ou $pV = nRT$

necessário introduzir, pois V é uma variável extensiva!

· é possível determinar a entropia do gás ideal em termos das variáveis p, V e/ou T;

considerar, e.g.

$$S = S(p,T) \rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{\overset{\text{R.M. (90.1)}}{=} -(\partial V/\partial T)_p} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{\overset{\text{Eq. (103.1)}}{=} C_p/T} dT$$

$$\hookrightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad : \text{caso geral} \qquad (106.1)$$

em particular, p/ o gás ideal, Eq. (104.2): $(\partial V/\partial T)_p = nR/p$;

em geral, p/ o gás ideal $C_p = C_p(T)$;

entretanto, vamos considerar: $C_p = cte$

$$\hookrightarrow S = \int dS = C_p \int \frac{dT}{T} - nR \int \frac{dp}{p}$$

↳ $S = S(p,T) = S_0 - nR \ln p + C_p \ln T$: Eq. (82.1)

alternativamente, verifica-se que (exercício):

$$S = S(V,T) = S'_0 + nR \ln V + C_V \ln T$$

e (107.1)

$$S = S(p,V) = S''_0 + C_V \ln p + C_p \ln V$$

Obs.: apesar das expressões $S = S(p,T)$ e $S = S(V,T)$ indicarem que $\lim_{T \to 0} S = -\infty$, não temos nenhuma contradição,

pois o conceito de gás ideal não se aplica p/ sistema a $T = 0$.

(3) Substâncias puras,

Lembrar: o gás ideal pode fornecer uma descrição aproximada de um gás real no limite de baixas pressões;

· gás real: em geral, verifica-se que esses sistemas podem ser descritos pelas eqs. de estado:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \; ; \; v = \frac{V}{n} \quad \text{: eq. de van der Waals (9.3)}$$

$$p(v - b') = RT \exp\left(-\frac{a'}{RTv}\right) \quad \text{: eq de Dieterici} \qquad (107.2)$$

onde cte's a, b, a', b': parâmetros característicos gás

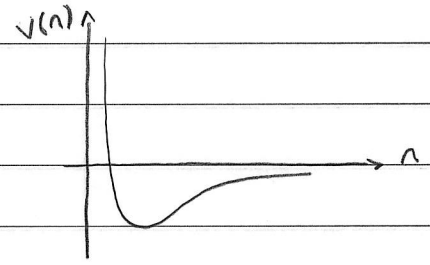
Obs.: a eq. de estado (52.11) pode ser determinada via a teoria cinética dos gases (teoria microscópica);

nesse caso, considera-se que:

(i) moléculas gás = partículas pontuais e

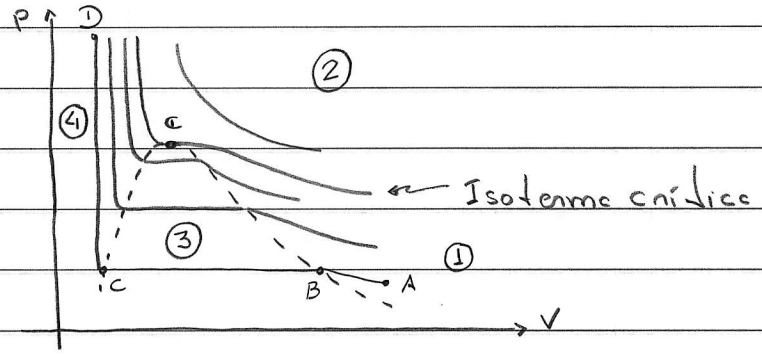
(ii) ∄ interacção entre as moléculas;

↳ ctes b e b' ~ efeito volume finito moléculas do gás
" a e a' ~ " interacção atractiva entre moléculas:
lembrar: potencial de van der Waals:



· em geral, o comportamento de uma substância pura (real) é mais complexo que aqueles descritos pela Eq. (107.2); vamos considerar, e.g., H_2O:

Diagrama pV



(108.1)

linhas contínuas: isotermas: contrastam c/ comportamento gás ideal

linha tracejada BC: curva de saturação do vapor
" " CC: " " " do líquido

região 1: fase de vapor: abaixo isoterma crítica
2: " " gás: acima " "
3: coexistência líquido-vapor
4: fase líquida

· sobre a equação de van der Waals (9.3):

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \text{ou} \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \qquad (108.1)$$

Obs.: p/ detalhes sobre a determinação (empírica) Eq. (108.1), veja Sec. 12.2, Lemons.

notar: p/ volume específico $v \gg a, b$

↳ Eq. (108.1) → $pv = RT$ ou $pV = nRT$

Eq. (108.1) pode ser escrita como (verificar):

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0 :$$

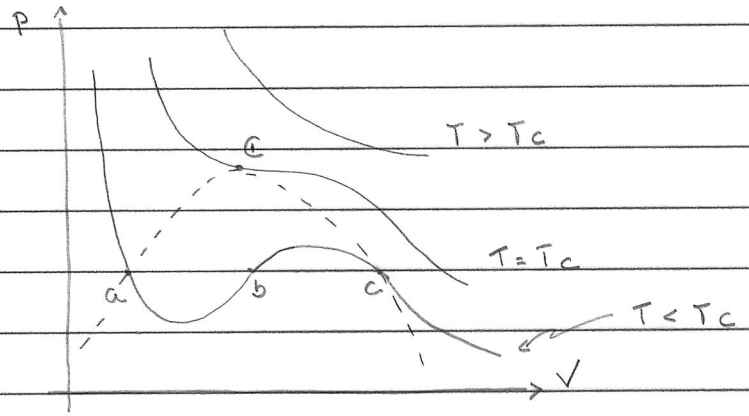
: notar: p/ p e T fixos → equação cúbica p/ v!

↳ ∃ 3 zeros $\mathbb{R}$ ou 1 zero $\mathbb{R}$ e 2 zeros $\mathbb{C}$;

verifica-se que: ∃ 3 zeros $\mathbb{R}$ p/ $T < T_c$: a, b, c
3 zeros $\mathbb{R}$ e iguais p/ $T = T_c$
e 1 zero $\mathbb{R}$ p/ $T > T_c$

Diagrama pV:

: isotermas (108.2)



Lembrar: equação de estado de um gás real pode ser escrita como:

$$p v = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad : \text{expansão virial} \qquad (108.3)$$

em que: $A = A(T)$, $B = B(T)$, $C = C(T)$, ... : coeficientes virais

notar: p/ gás ideal: $A = RT$, $B = C = \dots = 0$

p/ a eq. de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v(1-b/v)} - \frac{a}{v^2} \rightarrow p v = \frac{RT}{(1-b/v)} - \frac{a}{v}$$

como $(1 \pm x)^{-1} \simeq 1 \mp x + x^2 \mp x^3 + \dots$, $|x| << 1$

$$\hookrightarrow p v \simeq RT\left(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots\right) - \frac{a}{v}$$

$$= \underbrace{RT}_{A(T)} + \underbrace{(RTb - a)}_{BT}\frac{1}{v} + \underbrace{RTb^2}_{C(T)}\frac{1}{v^2} + \dots \qquad (108.4)$$

· propriedades eq. de van der Waals:

Lembrar: $T dS = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$: $S = S(T,V)$:
equação $T dS$, veja Lista 4!

e Eq. (103.3): $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$

p/ quantidades específicas $s = S/n$ e $v = V/n$, temos que

$$T\,ds = C_v\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad : \quad s = s(T,v)$$

(108.5)

e $\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$

como $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \rightarrow \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = 0 \rightarrow C_v = C_v(T)$

↳ $ds = \frac{C_v(T)}{T}\,dT + \frac{R}{v-b}\,dv$

↳ $s = \int \frac{C_v(T)}{T}\,dT + R\ln(v-b) + s_0$: entropia gás de van der Waals (108.6)

se $C_v(T) = C_v$: cte

↳ $s = C_v \ln T + R\ln(v-b) + s_0$: $s = s(T,v)$: (108.7)

: comparar c/ Eq. (82.2) p/ gás ideal!

· sobre a energia interna:

1ª lei ⊕ Eq. (108.5):

$$du = T\,ds - p\,dv = C_v\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv - p\,dv$$

$$= C_v\,dT + \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right)dv \qquad (108.8)$$

ou

$$du = C_v\,dT + \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right)dv \quad : \quad u = u(T,v)$$

p/ eq. de van der Waals:

$$du = C_v(T)\,dT + \underbrace{\left(T \cdot \frac{R}{v-b} - p\right)}_{a/v^2} dv$$

$$\hookrightarrow u = \int C_v(T)\,dT + a\int \frac{dv}{v^2} + u_0 \qquad (108.9)$$

$$= \int C_v(T)\,dT - \frac{a}{v} + u_0$$

em particular, se $C_v(T) = C_v$: cte

$$\hookrightarrow u = C_v T - \frac{a}{v} + u_0 \quad : \quad u = u(T, v) \qquad (108.10)$$

· processo adiabático:

Eq. (108.7) e s = cte : $\quad C_v \ln T + R \ln(v-b) = \text{cte}$

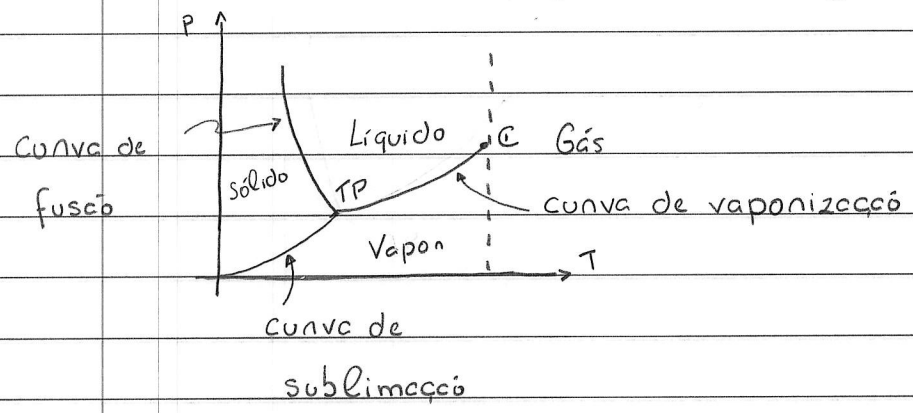
$$\hookrightarrow T(v-b)^{R/C_v} = \text{cte} \qquad (108.11)$$

↳ back to pg. 108

estado A: vapor (não-saturado)
B: " saturado
C: líquido saturado
D: líquido

pto crítico C: pto tal que a região de coexistência líquido-vapor → 0
↳ definição: temperatura crítica T_c
pressão " p_c
volume " V_c
e isoterma crítica.

similar, o comportamento de uma substância pura pode ser descrito através de um diagrama pT: diagrama de fases:



(109.1)

curva de vaporização: coexistência fases líquido e vapor
" " sublimação: " " sólido e vapor
" " fusão: " " sólido e líquido

C: pto crítico
TP: pto triplo: coexistência fases sólida, líquida e vapor.

↳ diagramas pV e pT são, de fato, projeções de um diagrama 3D: superfície pVT!

Obs. 1: p/ detalhes diagramas pV, pT e superfície pVT da água, valores T_c, p_c, V_c p/ certas substâncias e " T, p, V @ pto triplo de algumas substâncias, veja Secs. 9.1-9.3, Zemansky.

Obs. 2: descrição detalhada sobre transições de fase: a posteriori.

· sobre o pto crítico C, p/ a isoterma crítica, verifica-se que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \qquad (110.1)$$

↳ Eq. (110.1) ⊕ eq. de estado → determinação T_c, p_c, V_c!

Ex.: Eq. de van der Waals (9.3), verifica-se que (exercício):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \qquad \rightarrow \qquad \frac{2a}{v_c^3} = \frac{RT_c}{(v_c-b)^2}$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \qquad \frac{3a}{v_c^4} = \frac{RT_c}{(v_c-b)^3}$$

↳ $v_c = 3b \rightarrow T_c = \frac{8a}{27bR}$ e $p_c = \frac{a}{27b^2}$: verificar:

↳ $$\frac{RT_c}{p_c v_c} = 2.67 \qquad (110.2)$$

Obs.: veja Tabela 8.1, Atkins p/ valores p_c, T_c, V_c gases
" " 9.4, Zemansky p/ valores Eq. (110.2) p/ gases.

(4) Fio / bastão sob tensão.

Lembrar discussão pg. 25.2 : sistema descrito pelas variáveis termodinâmicas : tensão f, comprimento L e temperatura T ;

1ª lei, Eq. (44.4) : $dU = TdS + fdL \rightarrow U = U(S,L)$ (111.1)

$\hookrightarrow$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_L$ e $f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S$

e a relação de Maxwell : $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)_L$ (111.2)

nesse caso, é interessante introduzir os coeficientes termodinâmicos (25.6) :

$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f$: expansividade linear

A : área secção transversal fio

$Y = \frac{L}{A}\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T$: módulo de Young ;

· vamos considerar alguns casos particulares e determinar a quantidade de interesse em termos dos parâmetros do sistema. (111.3)

Ex. 1 : bastão entre suportes fixos,
nesse caso, o comprimento L = cte $\rightarrow$ quantidade de interesse : $(\partial f/\partial T)_L$.

como $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \overset{\text{Eq. (16.2)}}{=} -\underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T}_{AY/L}\underbrace{\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f}_{L\alpha} = -AY\alpha$

$\hookrightarrow$ p/ pequenas variações $\Delta T \rightarrow \Delta f = -AY\alpha\,\Delta T$ (111.4)

Ex. 2: extensão isotérmica fio/bastão,
nesse caso, a temperatura é cte e o aumento do comprimento fio ~ calor absorvido pelo sistema;
é interessante considerar a capacidade calorífica, veja Eq. (45.1)

$$C_T^{(L)} = \frac{\partial Q_T}{\partial L} \quad : \text{ taxa de calor absorvido a } T = \text{cte devido } \Delta L \qquad (112.1)$$

p/ um processo isotérmico reversível $\partial Q_{REV} = T\partial S$

$$\hookrightarrow C_T^{(L)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \qquad (112.2)$$

a fim de expressar $C_T^{(L)}$ em termos de f, L, T (veja Eq. (25.6)),
é interessante introduzir o potencial termodinâmico
$F = F(T, L)$;
como $U = U(S, L)$, vamos considerar a transformada de Legendre:

$$dU = \underbrace{TdS + SdT}_{d(TS)} - SdT + fdL \rightarrow dF = d(U - TS) = -SdT + fdL$$

$$\hookrightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\underset{L}{f}} \quad e \quad f = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{\underset{T}{s}} \qquad (112.3)$$

e relação de Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L$

$$\hookrightarrow C_T^{(L)} = -T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \overset{\text{Eq. (111.4)}}{=} AY\alpha T \qquad (112.4)$$

como A, Y e $T > 0$ e, em geral, $\alpha > 0 \rightarrow C_T^{(L)} > 0$:
Q absorvido pelo fio/bastão em uma expansão isotérmica!

Ex. 3: deformação adiabática fio/bastão,

como temos um processo isoentrópico, a quantidade de interesse é $(\partial T/\partial L)_S$;

Eq. (16.2): $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_L \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$

introduzindo a capacidade térmica a comprimento cte C_L e considerando a similaridade c/ Eq. (102.1), temos que:

verificar em detalhes

$$C_L = \frac{đQ_L}{dT} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S \underset{\text{Eq. (112.3)}}{=} -\frac{T}{C_L}\cdot(-1)\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \underset{\text{Eq. (111.4)}}{=} -\frac{T}{C_L}\cdot AY\alpha = -\frac{AY\alpha}{C_L}T \qquad (113.1)$$

notar: Eqs. (111.4), (112.4) e (113.1): ok c/ proposta (111.3)

(5) Superfícies,

p/ a descrição desse sistema, vimos que, pg. 25.3, as variáveis termodinâmicas interessantes são:
tensão superficial γ, área de superfície A e temperatura T;

1ª lei, Eq. (44.4): $dU = TdS + \gamma dA \rightarrow U = U(S, A)$

entretanto, vamos incluir o volume na descrição do sistema; dada a similaridade c/ o sistema hidrostático, temos que:

$dU = TdS - pdV + \gamma dA \rightarrow U = U(S, V, A)$: sistema c/ 3 graus de liberdade! (113.2)

· considerar fio/bastão sob tensão f = cte

↳ quantidade de interesse $(\partial L/\partial T)_f$, i.e., a expansividade α;

verifica-se que (experimento): $\alpha > 0$, p/ metais

$\alpha < 0$, p/ bastão elástico

considerar: $\alpha < 0$ e hipótese $f \sim$ lei de Hooke, i.e.,

$$f = K(T)(L - L_0) \quad ; \quad K(T) = a + bT \quad ; \quad a, b > 0 \qquad (113.2)$$

Como $L = \dfrac{f}{a+bT} + L_0 \rightarrow \left(\dfrac{\partial L}{\partial T}\right)_f = -\dfrac{f}{(a+bT)^2} < 0$

próxima etapa: determinação da energia interna,

Eq. (111.1): $dS = \frac{1}{T} dU - \frac{f}{T} dL \quad : \quad S = S(U, L)$ (113.3)

como (113.3) diferencial exata, temos que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_L = \frac{1}{T} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U = -\frac{f}{T}$$

hipótese $a = 0$

↳ $\dfrac{\partial}{\partial L}\left(\dfrac{1}{T}\right) = -\dfrac{\partial}{\partial U}\left(\dfrac{f}{T}\right) = -\dfrac{\partial}{\partial U}\left(\left(b + \dfrac{a}{T}\right)(L - L_0)\right) = -\dfrac{\partial}{\partial U}\left(b(L - L_0)\right) =$

$= 0$, pois U e L: variáveis independentes

↳ $\dfrac{\partial}{\partial L}\left(\dfrac{1}{T}\right) = 0 \rightarrow T \propto L$;

como, em princípio, $T = T(U, L) \rightarrow T = T(U)$ ou $U = U(T)$:

: notar similaridade c/ gás ideal!

notar: p/ processo isotérmico -> $\Delta U = 0$

e como $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U = -\frac{f}{T} = -b(L-L_0) < 0$

↳ p/ processo isotérmico: $\Delta L > 0 \rightarrow \Delta S < 0$!

· considerar: processo adiabático;
nesse caso, como $S = cte$ -> quantidade de interesse $(\partial T/\partial L)_S$;

como $$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_S}_{\frac{1}{\partial U/\partial T}} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S}_{= f} > 0$$

Eq. (113.1)

$\frac{1}{\partial U/\partial T}$, pois $U = U(T)$

> 0, pois $C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L > 0$: veja critério de estabilidade (103.12)

↳ $\Delta L > 0 \rightarrow \Delta T > 0$

· potenciais termodinâmicos: em princípio, podem ser determinados a partir Eqs. (84.3) - (86.3): sistema hidrostático ⊕ substituição: $-p \rightarrow f$ e $V \rightarrow L$;
temos que:

$$dU = TdS + fdL \quad : \quad U = U(S,L)$$

$$dH = TdS - Ldf \quad : \quad H = H(S,f)$$

(113.4)

$$dF = -SdT + fdL \quad : \quad F = F(T,L)$$

$$dG = -SdT - Ldf \quad : \quad G = G(f,L)$$

nesse caso, é interessante descrever o sistema através das variáveis T, p, A;
em particular, vamos expressar a energia interna U em termos dessas variáveis independentes;

se $S = S(T,p,A) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} dA$

e similar p/ $V = V(T,p,A)$

↳ Eq. (113.2): $dU = \left(T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,A} - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,A}\right) dT +$

$$+ \left(T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{A,T} - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{A,T}\right) dp + \left(\gamma + T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} - p\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p}\right) dA \qquad (114.1)$$

· vários termos da Eq. (114.1) podem ser escritos em termos de coeficientes termodinâmicos:

$C^{(T)}_{p,A} = \frac{đQ_{p,A}}{dT} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,A}$: capacidade térmica a p e A ctes

$\beta_{p,A} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,A}$: expansividade a p e A ctes

$K_{T,A} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,A}$: compressibilidade a T e A ctes

(114.2)

· p/ os demais termos, é necessário determinar o potencial termodinâmico cujas variáveis naturais são T, p, A:
$U = U(S,V,A) \rightarrow G = G(T,p,A)$;
considerar a transformada de Legendre:

$dU = TdS + SdT - SdT - pdV - Vdp + Vdp + \gamma dA$

↳ $dG = d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp + \gamma dA$ (114.3)

como (114.3) é uma diferencial exata -> relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,A} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,A} \; ; \; \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} \; ; \; \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A} \qquad (115.1)$$

↳ termos de Eq. (114.1) podem ser escritos como:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,A} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,A} = -TV\beta_{p,A}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} = -T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A}$$

↳ Eq. (114.1): $dU = \left(C^{(T)}_{p,A} - pV\beta_{p,A}\right)dT$

$$+\left(pVK_{T,A} - TV\beta_{p,A}\right)dp + \left(\gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} \underbrace{- p\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p}}_{(*)}\right)dA \qquad (115.2)$$

Obs.: veja Sec. 8.6, Atkins p/ comentário sobre termo (*).

hipótese: T e p ctes;

em geral, $(*) << 1$ e $\gamma = \gamma(T)$

↳ Eq. (115.2): $dU = \left(\gamma - T\frac{d\gamma}{dT}\right)dA$ (115.3)

~ W mecânico necessário p/ criação sup.

~ Q trocado em um processo isotérmico que modifica área

Eq. (115.3) -> $\frac{U_{T,p}}{A} = u_{T,p} = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT}$: comparar c/

Eq. (85.4): γ análogo energia livre de Helmholtz F!

(5) Superfícies.

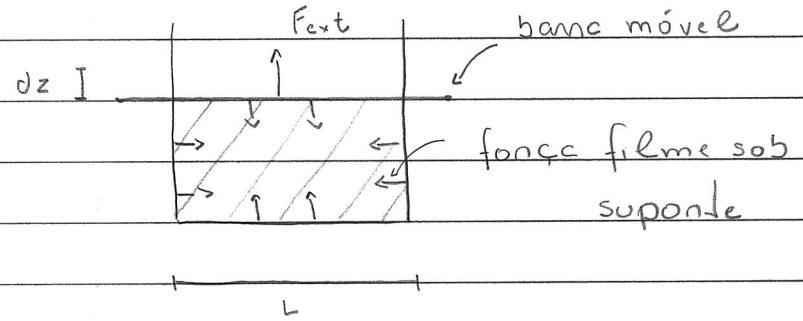
p/ a descrição desse sistema, vimos que, pg. 25.3, as variáveis termodinâmicas interessantes são:
tensão superficial γ, área da superfície A e temperatura T;

Lembrar: tensão superficial γ:

Def. 1: força exercida pela superfície (em oposição à sua extensão) $\perp$ uma dada direção/comprimento;

Def. 2: trabalho necessário p/ aumentar isotermicamente a área da superfície de uma unidade

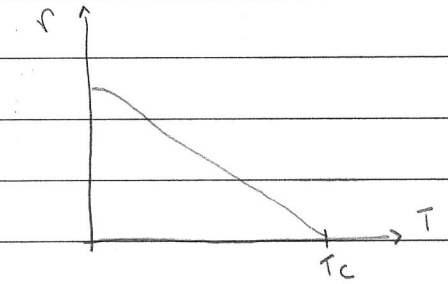
$[\gamma]$: N/m



(115.4)

verifica-se que (exp.): $\gamma = \gamma(T)$

Ex.:



: veja Figs. 8.2, Sears e Fig. 14.1, Sears

Obs.: p/ detalhes sob definição γ, veja Sec. 10.4, Lemons.

1ª Lei, Eq. (44.4): $dU = TdS + \tau dA$: $U = U(S, A)$:

: relação/vínculo fundamental;

· potenciais termodinâmicos: em princípio, podem ser determinados via Eqs. (84.3) - (86.3): sistema hidrostático, ⊕ substituição: $-p \to \tau$ e $V \to A$;
temos que:

$$dU = TdS + \tau dA \quad : \quad U = U(S, A)$$

$$dH = TdS - Ad\tau \quad : \quad H = H(S, \tau)$$

(JJS.5)

$$dF = -SdT + \tau dA \quad : \quad F = F(T, A)$$

$$dG = -SdT - Ad\tau \quad : \quad G = G(T, \tau)$$

· sobre a energia interna,

Como U é uma variável intensiva
↳ hipótese (p/ detalhes, veja Sec. 10.4, Lemons):

$$U(T, A) = f(T)\,A \qquad \text{(JJS.6)}$$

↖ determinada a posteriori!

Como: $dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\tau}{A} dA$: Eq. (JJS.5)

↳ $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_A = \frac{1}{T}$ e $\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_U = -\frac{\tau}{A}$ (JJS.7)

$$\hookrightarrow \underbrace{\frac{\partial}{\partial A}\left(\frac{1}{T}\right)_U}_{-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_U} = -\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\gamma}{T}\right)_A = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_A \frac{d}{dT}\left(\frac{\gamma}{T}\right)$$

$$\hookrightarrow \underbrace{T^2 \frac{d}{dT}\left(\frac{\gamma}{T}\right)}_{T^2\left(-\frac{1}{T^2}\gamma + \frac{1}{T}\frac{d\gamma}{dT}\right)} = \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A \overset{\text{Eq. (16.2)}}{=} -\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T \overset{\text{Eq. (115.6)}}{=} -f(T)$$

(115.8)

$$\hookrightarrow f(T) = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT} \quad \text{ou} \quad U(T,A) = A\left(\gamma - T\frac{d\gamma}{dT}\right)$$

Ex.: Equação de estado de Eötvös;

$$\gamma = \gamma_0\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad ; \quad 0 < T \leq T_c \quad ; \quad \gamma_0 : \text{cte} \qquad (115.9)$$

verificar $\rightarrow$ $U(A) = \gamma_0 A$

· hipótese: $f(T) = cT$; c: cte

$$\hookrightarrow U(T,A) = cAT \qquad (115.10)$$

como $f(T) = -T^2 \frac{d}{dT}\left(\frac{\gamma}{T}\right) = cT$

$$\hookrightarrow d(\gamma/T) = -c\, dT/T \rightarrow \frac{\gamma}{T} = -c.\ln T + \underbrace{\text{cte}}_{\text{escolha} \rightarrow = c.\ln T_c}$$

$$\hookrightarrow \gamma(T) = -cT\ln\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad ; \quad T \leq T_c \ :$$

: eq. de estado

· sobre as capacidades térmicas,

podemos definir : comparar Eqs. (45.2) e (45.3) :

$$C_A = \frac{đQ_A}{dT} \quad : \quad \text{capacidade térmica a área cte}$$

e (115.11)

$$C_\tau = \frac{đQ_\tau}{dT} \quad : \quad \text{" " " tensão "}$$

notar: Eq. (115.5) : $dU = TdS + \tau dA = đQ + \tau dA \rightarrow đQ_A = dU$

$$dH = TdS - Ad\tau = đQ - Ad\tau \rightarrow đQ_\tau = dH$$

$$\hookrightarrow C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_A \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A$$

(115.12)

$$\text{e} \quad C_\tau = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_\tau = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_\tau \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\tau = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\tau$$

· notar: Eq. (85.4) ⊕ $V \rightarrow A$:

Eq. (115.8)

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A = A\left(\tau - T\frac{d\tau}{dT}\right) \rightarrow F = \tau A \qquad (115.13)$$

$$\text{ou} \quad \tau = \frac{F}{A}$$

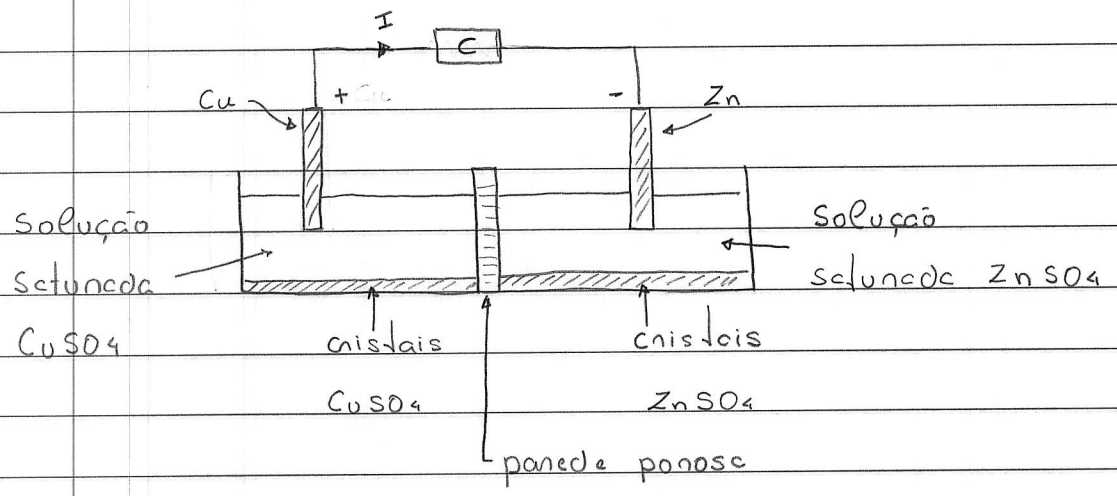
como $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A$: Eq. (115.5)

(115.14)

$$\hookrightarrow S = -A\frac{d\tau}{dT}$$

(6) Célula eletroquímica reversível.

· vamos considerar, e.g., a célula de Daniell
(p/ detalhes, veja Sec. 2.7. Zemansky)



(116.1)

· processo de descarga: elemento C = resistor e corrente elétrica I, como indicado na figura; nesse caso: Zn (eletrodo) $\rightarrow Zn^{+2}$ (solução) e Cu^{+2} (solução) $\rightarrow Cu$ (eletrodo), i.e., temos a reação química:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$$

· processo de carga: elemento C = bateria e corrente elétrica I, sentido oposto ao indicado na figura; nesse caso, temos a reação química:

$$Cu + ZnSO_4 \rightarrow Zn + CuSO_4$$

· como as reações químicas em (116.1) ocorrem a pressão atmosférica e as variações de volume das soluções e eletrodos podem ser desprezadas
↳ sistema descrito pelas variáveis termodinâmicas:
força eletromotriz célula $\mathcal{E}$;
carga elétrica Z e temperatura T (116.2)

sobre a carga elétrica Z: quantidade de carga transferida durante a reação química, sendo que $Z < 0$ ~ processo de descarga indicado em (116.1)

· sobre a 1ª lei,
considerar, e.g., o processo de descarga: o trabalho realizado pela célula sob quantidade de carga dZ que percorre o circuito externo é (veja Eq. (39.4)):

$$đW = \mathcal{E}\, dZ$$

e similar p/ o processo de carga;
de fato, temos que:

processo de carga: $dZ > 0 \rightarrow đW > 0$: W realizado sob sistema
" " descarga: $dZ < 0 \rightarrow đW < 0$: " " pelo "

↳ 1ª lei: $dU = TdS + \mathcal{E}\, dZ \rightarrow U = U(S, Z)$ (117.1)

↳ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_Z$ e $\mathcal{E} = \left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_S$

e relação de Maxwell: $\left(\frac{\partial T}{\partial Z}\right)_S = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S}\right)_Z$

· nesse caso, é interessante expressar a energia interna em termos de T e Z;

se $S = S(T, Z) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z dT + \left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_T dZ$

↳ Eq. (117.1): $dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z dT + \left(\mathcal{E} + T\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_T\right) dZ$ (117.2)

notar:

$C_Z^{(T)} = \frac{đQ_Z}{dT} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z$: capacidade térmica a Z cte, comparar c/ Eq. (102.1)

e (118.1)

$C_T^{(Z)} = \frac{đQ_Z}{dT} = T\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_T$: taxa de Q absorvido durante processo de carga isotérmico reversível,

isto é, em princípio, dU pode ser escrito em termos das capacidades caloríficas (118.1).

· alternativa: vamos considerar um potencial termodinâmico em termos das variáveis T e Z;

$U = U(S,Z) \rightarrow F = F(T,Z)$;

considerar a transf. de Legendre:

$$dU = TdS + SdT - SdT + \mathcal{E}dZ \rightarrow dF = d(U-TS) = -SdT + \mathcal{E}dZ$$

$$\hookrightarrow \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_Z \quad e \quad \mathcal{E} = \left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)_T \qquad (118.2)$$

e relação de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_T = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_Z$

$\hookrightarrow$ Eq. (117.2): $dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z dT + \left(\mathcal{E} - T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_Z\right) dZ$ (118.3)

em particular, p/ um processo de carga isotérmico:

$dU = \left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right) dZ$, pois, em geral, $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T)$ (118.4)

Obs.: comparar (118.4) c/ a proposta (111.3)!

· Eq. (118.4) é interessante p/ a descrição de reações químicas; como vimos na pg. 48, é interessante considerar a entalpia;

nesse caso: $dU = TdS + \mathcal{E}dz - pdV \rightarrow U = U(S, z, V)$

↳ $dU = TdS + \mathcal{E}dz - pdV - Vdp + Vdp$

↳ $dH = d(U + pV) = TdS + \mathcal{E}dz + Vdp \rightarrow H = H(S, z, p)$

p/ reações químicas: p e V cte's $\rightarrow dU = dH$

como z é a quantidade de carga elétrica transferida durante a reação química, temos que

$$\Delta z = \underbrace{n}_{\#\text{ moles}} \overbrace{N_A}^{\#\text{ Avogadro}} \underbrace{(ze)}_{\text{valência íon}}$$

↳ Eq. (118.4): $\Delta H = \Delta U = \left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)\Delta z$: calor de reação:
(veja pg. 48)

: é possível determinar o calor de reação de uma reação química via medida $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T)$!

se $\Delta H > 0$: reação endotérmica: Q absorvido pelo sistema
$\Delta H < 0$: " exotérmica: " liberado " "

Obs.: p/ valores ΔH, veja tabela 8.2, Atkins.

(7) Dielétricos.

p/ descrição desse sistema, vimos que, pg. 25.4, as variáveis termodinamicas interessantes são:
campo elétrico E, momento de dipolo elétrico total p e temperatura T;

Lembrar hipóteses: $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}$: campo uniforme
$\vec{P}(\vec{r}) = \vec{P} = \vec{p}/V$ e meio homogêneo e isotrópico

Eq. (44.4): $dU = TdS + Edp$: $U = U(S,p)$:

: relação/vínculo fundamental

potenciais termodinâmicos:
: Eqs. (84.3) - (86.3) ⊕ substituições: $-p \to E$ e $V \to p$

$$dU = TdS + Edp \quad : \quad U = U(S,p)$$

$$dH = TdS - pdE \quad : \quad H = H(S,E)$$

(119.1)

$$dF = -SdT + Edp \quad : \quad F = F(T,p)$$

$$dG = -SdT - pdE \quad : \quad G = G(T,E)$$

↳ equações de estado:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_p \qquad E = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p \qquad E = \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$$

(119.2)

e Relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_E$$

(119.2)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_E = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T$$

· coeficientes termodinâmicos:

$\chi_T = \left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T$: susceptibilidade elétrica isotérmica

(119.3)

$A = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E$: coeficiente pirroelétrico

· Capacidades térmicas a mom. de dipolo cte e campo elétrico cte:

$$C_p = \frac{đQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

(119.4)

$$C_E = \frac{đQ_E}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_E \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E$$

Lembrar: condições de estabilidade (105.12) - (105.15):

$$\chi_T \geq 0 \,,\; C_p \geq 0 \,,\; C_E \geq 0$$

(7) Efeito piezoelétrico,

ideia: estudar o comportamento de um material elástico sob a ação de um campo elétrico (120.1)

nesse caso, as variáveis termodinâmicas utilizadas p/ descrever o sistema são, veja tabela 6.1:

T, S

f, L

E, p, onde $\vec{p}$ é o momento de dipolo elétrico total do sistema

em particular, Eq. (120.1) -> quantidade de interesse $(\partial L/\partial E)$

1ª lei, Eq. (44.4): $dU = TdS + fdL + Edp$ (120.2)

↳ $U = U(S, L, p)$: 3 graus de liberdade

· é interessante estudar o sistema sob processos:

isotérmicos,

a campo elétrico cte

e/ou a tensão cte

↳ potencial termodinâmico apropriado $G = G(T, f, E)$

· considerar transformada de Legendre tal que

$U = U(S, L, p) \rightarrow G = G(T, f, E)$,

Eq. (120.2): $dU = \underbrace{TdS + SdT}_{d(TS)} - SdT + \underbrace{fdL + Ldf}_{d(fL)} - Ldf +$

$+ \underbrace{Edp + pdE}_{d(Ep)} - pdE$

NOT pressão!

↳ $dG = d(U - TS - fL - Ep) = -SdT - Ldf - pdE$ (120.3)

como dG é uma diferencial exata -> relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_{T,E} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{f,E} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,f} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{f,E} \qquad \underbrace{\left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{T,f} = \left(\frac{\partial p}{\partial f}\right)_{T,E}}_{(*)} \qquad (121.1)$$

Lembrar: p/ meios lineares, a polarização $\vec{P}$ e o campo $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad : \quad \text{Eq. (39.2)}$$

↑ susceptibilidade elétrica do material

como $\vec{p} = v\vec{P}$: Eq. (40.5)

↳ $$\left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{T,f} = \left(\frac{\partial p}{\partial f}\right)_{T,E} = \epsilon_0 v E \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial f}\right)_{T,E} \qquad (121.2)$$

: comparar c/ a proposta (111.3)

Obs. 1: em geral, materiais que apresentam efeito piezoelétrico são anisotrópicos -> Eq. (121.2) NOT OK!

Obs. 2: a formulação acima permite estudarmos os efeitos termoelástico e piroelétrico, veja Sec. 8.7, Adkins p/ detalhes

(8) Efeito magnetocalórico,

ideia: estudar a relação entre as propriedades térmicas e magnéticas de um material.

Lembrar pg. 255: material magnético descrito pelas variáveis termodinâmicas: campo auxiliar H, mom. de dipolo elétrico total m, temperatura T.

1ª Lei, Eq. (44.4): $dU = TdS + \mu_0 H dm \rightarrow U = U(S,m)$ (121.3)

↳ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_m$ e $\mu_0 H = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_S$ (122.1)

e relação de Maxwell: $\left(\frac{\partial T}{\partial m}\right)_S = \mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_m$

· podemos introduzir:

$C_m = \frac{đQ_m}{dT}$: capacidade térmica a m cte (122.2)

seguindo procedimento similar determinação C_V, Eq. (46.2):

se $U = U(T, m) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_m dT + \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T dm$

↳ $đQ = dU - \mu_0 H dm = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_m dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T - \mu_0 H\right) dm$

↳ $C_m = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_m$ (122.2)

ou $C_m = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_m \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_m \overset{\text{Eq. (122.1)}}{=} T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_m$:

: comparar c/ Eq. (102.1)

· podemos considerar o potencial $E = E(S, H)$, transformada de Legendre tal que $U = U(S, m) \rightarrow E = E(S, H)$:

$$dU = TdS + \underbrace{\mu_0 H dm + \mu_0 m dH}_{\mu_0 d(Hm)} - \mu_0 m dH$$

↳ $dE = d(U - \mu_0 H m) = TdS - \mu_0 m dH$ (122.3)

↳ $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_H$ e $\mu_0 m = -\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_S$

introduzindo: $C_H = \frac{đQ_H}{dT}$: capacidade térmica a campo H cte (122.4)

temos que: $đQ = dE + \mu_0 m dH$

↳ $C_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H$: comparar Eq. (48.2)

(123.1)

ou $C_H = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$: comparar Eq. (103.1)

· vamos considerar T e H como variáveis independentes, transf. de Legendre tal que $U = U(S,m) \rightarrow G = G(T,H)$:

$dU = TdS + SdT - SdT + \mu_0 H dm + \mu_0 m dH - \mu_0 m dH$

↳ $dG = d(U - TS - \mu_0 H m) = -SdT - \mu_0 m dH$

↳ $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H$ e $\mu_0 m = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T$

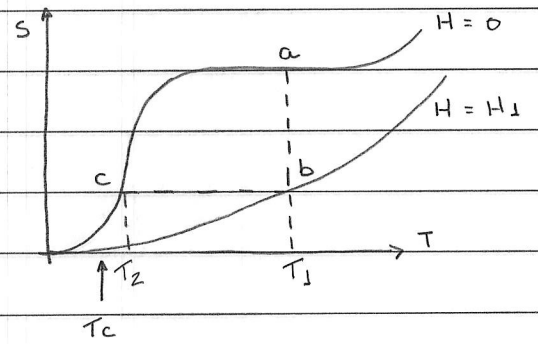
(123.2)

e relação de Maxwell : $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$

· p/ um material paramagnético, $(\partial m/\partial T)_H < 0$

↳ $(\partial S/\partial H)_T < 0$;

de fato, verifica-se que



(123.3)

: veja Fig 8.5, Adkins

Tc : temperatura de Curie

p/ $T > T_c$: sistema paramagnético

$T < T_c$: " apresenta ordem magnética

· vamos considerar T e m como variáveis independentes, transf. de Legendre tal que $U = U(S, m) \rightarrow F = F(T, m)$:

$$dU = TdS + SdT - SdT + \mu_0 H dm$$

$$\hookrightarrow dF = d(U - TS) = -SdT + \mu_0 H dm$$

$$\hookrightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_m \quad \text{e} \quad \mu_0 H = \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_S$$

(123.4)

e relação de Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = -\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_m$

↳ go to pg. 123

· coeficientes termodinâmicos:

$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T$: susceptibilidade magnética isotérmica

$A = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$: coeficiente magnetocalórico (123.4)

· Lembrar pg. 42.1 : paramagneto:

relação entre magnetização $\vec{M}$ e campo auxiliar $\vec{H}$:

$\vec{M} = \frac{C'}{T} \vec{H}$: lei de Curie

se $\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}$: cte e $\vec{M}(\vec{r}) = \vec{M} = \vec{m}/V$

(123.5)

$\hookrightarrow m = \frac{C' V}{T} H \rightarrow m = \frac{C}{T} H$: equação de estado

Langevin: paramagneto = conjunto de dipolos magnéticos permanentes fracamente interagentes;

tratamento semi-clássico;

verifica-se que:

$$m = \mu \left(\coth \frac{\mu H}{RT} - \frac{RT}{\mu H} \right) \qquad (123.6)$$

notar: como $\coth x \simeq \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + \ldots, \; |x| < 1$

↳ $m \simeq \mu \cdot \frac{\mu H}{RT} = \frac{\mu^2}{RT} H$: lei de Curie!

· sobre a energia interna paramagneto:

Eq. (123.1): $dS = \frac{1}{T} dU - \mu_0 \frac{H}{T} dm$: $S = S(U, m)$

Eq. (123.5)

↳ $\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{1}{T}\right) = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{H}{T}\right) = -\mu_0 C \frac{\partial m}{\partial U} = 0$

C U e m : var. independentes!

↳ $\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{1}{T}\right) = 0$

em princípio: $T = T(U, m) \longrightarrow T = T(U)$ ou $U = U(T)$:

: notar similaridade c/ gás ideal! (123.7)

↳ go to pg. 123

em particular, p/ um material que apresenta ordem ferromagnética p/ $T < T_c$, temos que, em sua fase paramagnética, a susceptibilidade magnética

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c} \quad , \text{ p/ } T > T_c \quad : \text{ lei de Curie-Weiss} \qquad (124.1)$$

similar, p/ um material antiferromagnético que apresenta ordem magnética p/ $T < T_N$, temos que

$$\chi_m = \frac{C}{T + \theta} \quad , \text{ p/ } T > T_N \qquad (124.2)$$

onde T_N : temperatura de Néel
$\theta > 0$: " " Curie-Weiss

Lembrar: p/ meio linear, fase paramagnética, a magnetização $\vec{M}$ e o campo auxiliar $\vec{H}$:

$$\vec{M} = \chi_H \vec{H} \quad : \text{ Eq. (42.2)}$$

e, p/ meios homogêneos : $\vec{m} = V\vec{M}$: Eq. (44.1)

notar Eqs. (124.1) e (124.2) $\rightarrow$ $(\partial m/\partial T)_H < 0$

· vamos considerar o processo isotérmico ab em (123.3), introduzindo a capacidade calorífica:

$$C_T^{(H)} = \frac{đQ_T}{dH} \quad : \text{ taxa de calor absorvido pelo sistema devido } \Delta H \qquad (124.3)$$

como $đQ = TdS$

$$\hookrightarrow C_T^{(H)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H\,T} \overset{\text{Eq. (123.2)}}{=} \mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H \qquad (124.4)$$

↳ $đQ_T = \mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H dH$

como $(\partial m/\partial T)_H < 0$ e p/ processo ab $\Delta H > 0 \rightarrow Q < 0$, isto é, Q é liberado pelo sistema durante o processo isotérmico de magnetização ab.

· p/ o processo adiabático (isoentrópico) bc, é interessante considerar a quantidade $(\partial T/\partial H)_S$.

Eq. (J6.2): $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{T}{C_H} \cdot \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$

Eqs. (J23.1) e (J23.2)

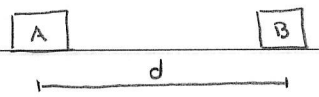
↳ $dT_S = -\frac{T}{C_H} \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H dH$

como $(\partial m/\partial T) < 0$ e p/ processo bc $\Delta H < 0 \rightarrow \Delta T < 0$, isto é, temos um processo de resfriamento onde $\Delta m < 0$, pois $\Delta H < 0$.

Obs.: processo abc : resfriamento via desmagnetização adiabática, veja Sec 8.8, Atkins p/ detalhes.

(9) Radiação térmica.

considerar: corpos A e B, temperaturas $T_A > T_B$,
separados distância d;



observação: ∃ fluxo (líquido) de calor corpo A → corpo B;
nesse caso, a transferência de calor é feita
via ondas eletromagnéticas (EM);

de fato, verifica-se que corpos a uma dada temperatura
T emitem radiação EM: radiação térmica (126.1)

p/ o exemplo acima: ambos corpos A e B emitem e
absorvem radiação térmica, entretanto:
corpo A: emissão > absorção → fluxo líquido de
" B: absorção > emissão calor A → B!

· ideia: caracterizar a radiação térmica emitida por um
corpo a temperatura T.

· inicial 1: Lembrar EM:
Eqs. de Maxwell → cada componente cartesiana dos
campos $\vec{E}$ e $\vec{B}$ satisfaz uma eq. de onda;
em particular, na ausência de fontes (cargas e
correntes elétricas), cada componente satisfaz
uma eq. de onda homogênea. (126.2)
onda EM ~ transporte de energia ponto A → ponto B

· p/ campos EM no vácuo, verifica-se que

$E_{EM} = \int_V d^3r\, u$: energia campo EM

onde

$$u = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2(\vec{r},t) + \frac{1}{2\mu_0} B^2(\vec{r},t)$$: densidade de energia do campo EM (127.1)

e

$$\vec{P}_{EM} = \int_V d^3r\, \vec{g}$$: momento linear campo EM (127.2)

onde $\vec{g} = \epsilon_0(\vec{E}\times\vec{B})$: densidade de momento linear campo EM

como onda EM transporta energia e momento, qdo onda EM emitida ou absorvida superfície → força exercida sob superfície; de fato, verifica-se que (veja detalhes pg. 127.1):

$$p = u$$: pressão da radiação (127.3)

· considerar: radiação EM ∈ cavidade cúbica aresta L;
hipótese: radiação isotrópica;
nesse caso, verifica-se que (veja detalhes pg.):

$$p = \frac{1}{3}u$$: pressão da radiação sob as paredes da cavidade (127.4)

inicial 2: radiação em equilíbrio ou radiação de cavidade
considerar: radiação isotrópica EM ∈ cavidade (e.g. cúbica) temperatura paredes da cavidade cte;
↳ após introdução radiação ⊕ Δt relaxação
↳ radiação em equilíbrio c/ a cavidade

ideia: caracterizar essa radiação de cavidade, em particular, vamos determinar o comportamento da densidade de energia

· sobre a Eq. (127.3),

Lembrar: Eqs. de Maxwell no vácuo e na ausência de fontes, isto é, $\rho = 0$ e $\vec{J} = 0$:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \qquad \vec{\nabla} \times \vec{E} + \partial_t \vec{B} = 0$$
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \qquad \vec{\nabla} \times \vec{B} - \mu_0 \epsilon_0 \partial_t \vec{E} = 0$$

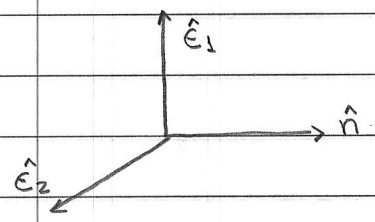
utilizando identidades vetoriais, verifica-se que:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad e \quad \nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad : \text{Eq. (126.2)}$$

nesse caso, temos soluções do tipo onda plana monocromática:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \, e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$
$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_0 \, e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

onde $\vec{k} = k \hat{n}$, $\omega = ck$, $\vec{E}_0 = E_0 \hat{\epsilon}_1$ e $\vec{B}_0 = B_0 \hat{\epsilon}_2$



verifica-se que:

· $\langle \vec{S} \rangle = c \langle u \rangle \hat{n}$: valor médio (temporal) vetor de Poynting $\vec{S}$

onde $\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{B}$ e $[S]$ = energia / área · tempo

· $\langle \vec{g} \rangle = \frac{1}{c^2} \langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{c} \langle u \rangle \hat{n}$: valor médio (temporal) densidade de momento linear

↳ $p = c \langle \vec{g} \rangle \cdot \hat{n} = \langle u \rangle$: pressão de radiação!

· sobre a Eq. (127.4),

p/ radiação isotrópica, energia U à cavidade cúbica aresta L, temos que a propagação de energia é igual nas direções x, y e z;

em particular, p/ direção x, temos que

$$\Delta P_{LINEAR} = \frac{1}{c}\left(\frac{1}{3}U\right)\cdot 2$$: momento transferido p/ parede em $\Delta t = \frac{2L}{c}$

~ isotropia

onde $P_{LINEAR} = V\langle g\rangle = Vg = \frac{1}{c}\langle u\rangle V = \frac{1}{c}U$

↳ $$\frac{\Delta P_{LINEAR}}{\Delta t} = \frac{1}{c}\left(\frac{1}{3}U\right)\cdot 2\cdot\frac{c}{2L} = \frac{U}{3L}$$: força sob parede

e $$p = \frac{U}{3L}\cdot\frac{1}{L^2} = \frac{U}{3L^3} = \frac{U}{3V}$$: pressão sob parede

· é interessante introduzir as seguintes quantidades:

· $u(\lambda)$: densidade espectral de energia.

como $u = \int_0^\infty d\lambda\, u(\lambda)$: densidade de energia radiação EM (128.1)

↳ $u(\lambda)\, d\lambda$: energia/volume da radiação c/ comprimento de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$

· $\alpha(\lambda)$: absortividade espectral da superfície: fração da radiação incidente c/ comprimento de onda λ absorvida pela superfície

· $e(\lambda)$: potência espectral emissiva.

como $e = \int_0^\infty d\lambda\, e(\lambda)$: energia emitida / tempo + área (128.2)

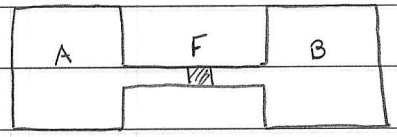
↳ $e(\lambda)\, d\lambda$: energia emitida/tempo · área da radiação c/ comprimento de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$

· verifica-se que : $e(\lambda) = \frac{1}{4} c\, u(\lambda)$: p/ radiação de cavidade (128.3)

↑ notar fator!

· a fim de caracterizar $u(\lambda)$ p/ a radiação de cavidade, vamos considerar:

2 cavidades A e B, temperaturas $T_A = T_B$,
entretanto material/tipos paredes cavidade A ≠ cavidade B;
filtro F que permite a passagem de radiação apenas c/ comprimento de onda entre $\lambda_0 - \Delta\lambda_0 < \lambda < \lambda_0 + \Delta\lambda_0$,
onde $\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda_0} << 1$.



$T_A = T_B$ (129.1)

hipótese: $u_A(\lambda_0) > u_B(\lambda_0)$ (*)

↳ ∃ fluxo de energia cavidade A → cavidade B

↳ decréscimo T_A e aumento T_B, isto é, temos um fluxo de energia (espontâneo) de um sistema mais frio p/ um sistema mais quente: NOT OK c/ enunciado de Clausius 2ª lei: Eq. (58.3)

↳ hipótese (*) NOT OK, isto é, $u_A(\lambda_0) = u_B(\lambda_0)$ (129.2)

Eq. (129.2): natureza radiação de cavidade: não depende natureza das paredes da cavidade; depende apenas temperatura.

↳ podemos afirmar que, p/ radiação c cavidade e em equilíbrio, a densidade espectral de energia é tal que:

$$u(\lambda) = f(\lambda, T) \quad : \qquad (129.3)$$

: característica que define a radiação em equilíbrio ou radiação de cavidade.

• notar: Eqs. (128.1) e (129.3) → $u = u(T)$

↳ resumo: radiação de cavidade (isotrópica) é caracterizada:

$$u = u(T) \quad : \text{densidade de energia}$$

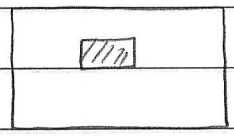
$$(129.4)$$

e $p = \frac{1}{3} u$: pressão sob paredes cavidade

· interessante: dados as características (129.4) da radiação em equilíbrio, é possível utilizá-la p/ descrever a radiação térmica emitida por um corpo c temperatura T, apesar de, no segundo caso, o corpo não estar em equilíbrio c/ o meio.

· como as propriedades da radiação de cavidade independem da natureza das paredes da cavidade e
∃ interação entre a radiação e as paredes
↳ superfície parede deve apresentar propriedades específicas em relação à emissão e absorção de radiação, independente da natureza das superfícies.

· vamos considerar corpo c cavidade temperatura T, sistema em equilíbrio



nesse caso, temos que:

$\frac{1}{4} c\, u(\lambda)\, d\lambda$: energia/tempo · área incidente na superfície c/ comprimento de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$:
: veja Eq. (128.3);

de fato, como apenas uma fração da energia incidente é absorvida, a eq. acima assume a forma:

$$\alpha(\lambda) \cdot \frac{1}{4} c\, u(\lambda)\, d\lambda$$

como sistema em equilíbrio, as quantidades de energia absorvida e emitida devem ser iguais, i.e.,

$e(\lambda)\,d\lambda = \alpha(\lambda)\,\frac{1}{4}\,c\,u(\lambda)\,d\lambda$

⊕ Eq. (129.3) $\rightarrow$ $\frac{e(\lambda)}{\alpha(\lambda)} = \frac{1}{4}\,c\,u(\lambda) = g(\lambda, T)$ (131.1)

↳ função universal

Eq. (131.1): Lei de Kirchhoff:

: a razão entre a potencia espectral emissiva e a absortividade espectral p/ todos os corpos é uma função universal que depende apenas de λ e T.

· Def.: corpo negro: corpo que absorve toda a radiação incidente

↳ $\alpha(\lambda) = 1$

(131.2)

↳ Eq. (129.1): $e(\lambda) = \frac{1}{4}\,c\,u(\lambda)$: característica da radiação emitida por um corpo negro

⊕ Eq. (129.3): $e(\lambda)$ α λ e T

Eq. (131.2): radiação corpo negro = radiação de cavidade

· Como um corpo negro é o absorvedor ideal

↳ podemos utilizá-lo como referência p/ definir o emissor ideal;

nesse caso, é interessante definir a emissividade espectral de um corpo

corpo negro

$\epsilon(\lambda) = e_{corpo}(\lambda) / e_{bb}(\lambda)$ (131.3)

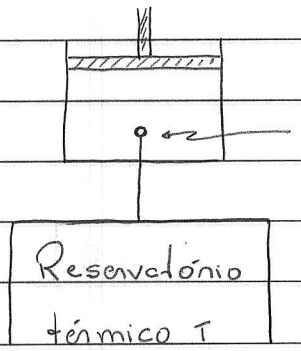
notar: p/ corpo negro $\epsilon(\lambda) = \alpha(\lambda)$.

· próxima etapa: descrição termodinâmica da radiação de cavidade.

vimos que esse sistema é descrito pela Eq. (129.4);
como a radiação exerce pressão sob as paredes da cavidade
↳ descrição termodinâmica radiação de cavidade =
= " " fluído!
entretanto, há uma diferença importante entre um fluído usual e a radiação em uma cavidade, veja abaixo

· considerar uma expansão isotérmica da cavidade:
Como $\frac{U}{V} = u = u(T)$: Eq. (129.4)
↳ à medida que o volume aumenta, as paredes da cavidade emitem radiação p/ preservar razão U/V;
similar, p/ uma compressão isotérmica da cavidade, à medida que o volume diminui, é necessário ocorrer absorção de radiação pelas paredes da cavidade:
: notar diferença fluído usual: p/ um processo análogo, a quantidade de gás é cte! (132.1)

· vamos considerar a compressão isotérmica em detalhes; nesse caso, podemos utilizar o sistema:



(132.2)

notar: presença (*) interior cilindro → radiação preserva as características (129.4)

1ª lei, Eq. (44.4): $dU = TdS - pdV$

↳ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$

relação de Maxwell (90.1)

como $U = uV \rightarrow \left(\frac{\partial (uV)}{\partial V}\right)_T = u + V\underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T}_{=0,\ \text{pois } u = u(T)\ :\ \text{Eq. (129.4)}} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

como $p = \frac{1}{3}u \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\frac{du}{dT}$

↳ $u = \frac{1}{3}\frac{du}{dT} - p = \frac{1}{3}\frac{du}{dT} - \frac{1}{3}p \rightarrow 4u = T\frac{du}{dT}$

↳ $\int \frac{du}{u} = 4\int \frac{dT}{T} \rightarrow \ln u = 4\ln T + \ln A$; $A = cte$

(133.1)

considerando $u(T=0) = 0 \rightarrow u = AT^4$: ok c/ Eq. (129.3)

• em particular, Eq. (133.1) p/ um corpo negro:

Eqs. (128.2) e (131.2):

$$e_{bb} = \int d\lambda\, e(\lambda) = \frac{1}{4}c\int d\lambda\, u(\lambda) = \frac{1}{4}cu \overset{\text{Eq. (133.1)}}{=} \underbrace{\frac{1}{4}cA}_{\equiv \sigma}T^4$$

↳ $e_{bb} = \sigma T^4$: energia emitida/tempo·área por um corpo negro a temperatura T (133.2)

Eq. (133.2): <u>Lei de Stefan-Boltzmann</u>

$\sigma = 56{,}9\ nW/m^2K^4$: cte de Stefan-Boltzmann

como $\sigma = \frac{1}{4} c A$, podemos escrever:

Eq. (133.1) : $u = \frac{4\sigma}{c} T^4$

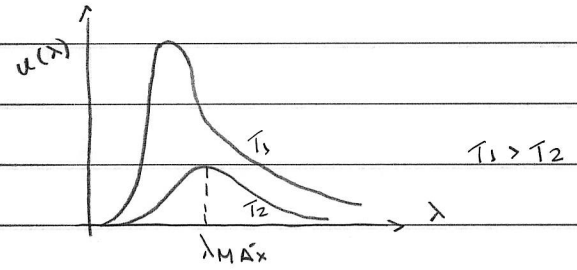
(134.1)

e Eq. (129.4) : $p = \frac{1}{3} u = \frac{4\sigma}{3c} T^4$

· notar: p/ um processo isotérmico, temos que p = cte;
lembrar Eq. (48.3): p/ um processo isobárico, temos que
$\Delta H = Q$
como $H = U + pV = (u + p)V = 4pV$

↳ $Q = \Delta H = 4p\Delta V$: calor trocado entre paredes cavidade e radiação : veja Eq. (132.1)

· sobre a densidade espectral de energia $u(\lambda)$ p/ um corpo negro,
verifica-se que:



notar:
(i) área sob curvas : Eq. (133.1)
(ii) posição máximo : aumento T
↳ decréscimo $\lambda_{MÁX}$

de fato, verifica-se que:

$\lambda_{MAX} T = 2.8978 \cdot 10^{-3} m \cdot K$: Lei de deslocamento de Wien (134.2)

Obs.: Eq. (134.2) pode ser obtida analisando-se uma compressão adiabática da radiação de cavidade, veja Sec. 8.9, Atkins

· sobre a entropia.

Eq. (44.4): $dU = TdS - pdV$

como $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{U}{A}\right)^{1/4} = \left(\frac{U}{AV}\right)^{1/4} \rightarrow dS = (AV)^{1/4} U^{-1/4} dU$

↳ $S = \frac{4}{3}(AV)^{1/4} U^{3/4} + F(V)$

· $p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{3}\frac{U}{V} \rightarrow \frac{dU}{U} = -\frac{1}{3}\frac{dV}{V}$

↳ $\ln U = \ln V^{-1/3} + \ln g(S) \rightarrow U = V^{-1/3} g(S)$

↳ $S = \frac{4}{3}(AV)^{1/4} V^{-1/4} g^{3/4}(S) + F(V) \rightarrow F(V) = 0$ e $g^{3/4}(S) = \frac{3}{4} S A^{-1/4}$

como $U^{3/4} = V^{-1/4} g^{3/4}(S) = \frac{3}{4} S (VA)^{-1/4} \rightarrow S = \frac{4}{3}(AVU^3)^{1/4}$

(134.3)

notar:

· $U = AVT^4$

· $TS = \frac{4}{3}\left(AVA^3V^3T^{3\cdot 4}\right)^{1/4} T = \frac{4}{3} AVT^4$

· $pV = \frac{1}{3}\frac{U}{V}\cdot V = \frac{1}{3} AVT^4$

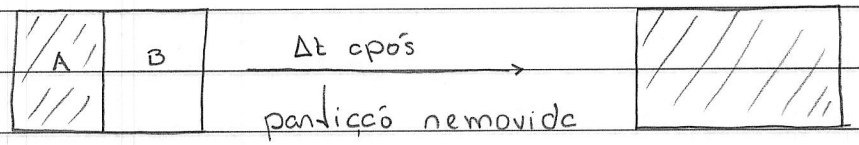
Eq. de Euler (92.16): $G = U - TS + pV = \mu n$

↳ $G = U - TS + pV = 0 \rightarrow \mu = 0$: potencial químico p/ radiação de cavidade! (134.4)

· Resumo: aplicações (1) - (9) ~ processos reversíveis;
próxima etapa: descrição sistemas sob processos irreversíveis,
porém estados inicial e final: estados de
equilíbrio;
nesse caso, é possível aplicar formalismo desenvolvido
p/ processos reversíveis!

(10) Expansão de Joule ou expansão livre de um gás.

considerar: gás c compartimento A,
vácuo " B, sistema isolado



processo: expansão livre do gás após partição removida (135.1)

como sistema isolado, veja Eq. (4.3), temos que $đQ = đW = 0$

↳ 1ª lei: $dU = đQ + đW = 0 \rightarrow U = cte$ (135.2)

Eq. (135.2): define um vínculo p/ o processo irreversível (135.1);
↳ vínculo: auxilia/permite a descrição do processo;

notar: dadas as características acima, uma quantidade
interessante p/ descrever o processo é
$(\partial T/\partial V)_U$: coeficiente de Joule

(a) variação da temperatura do gás.

Eq. (16.2): $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ (135.3)

Lembrar pg. 78 : $dU = TdS - pdV$: ok p/ ~~v~~ processo

↳ $\Delta U = \int_{U_i}^{U_f} dU$: pode ser determinado escolhendo-se um processo reversível conveniente entre estados de equilíbrio U_i e U_f.

p/ processos reversíveis, vimos que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V \quad : \text{Eq. (102.1)}$$

como $dU = TdS - pdV$

relação Maxwell (90.1)

↳ $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

↳ Eq. (135.3): $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)$$

ou

$$\Delta T = \int_{V_i}^{V_f} dV \frac{1}{C_V}\left(p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right) \qquad (136.1)$$

notar: se C_V e equação de estado conhecidos
↳ coef. de Joule e ΔT determinados!

· caso particular: gás ideal,

como $pV = nRT \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \rightarrow T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V} = p$

↳ coef. de Joule e $\Delta T = 0$: ok c/ Eq. (52.11), i.e., p/ gás ideal $U = U(T)$.

· gases reais: nesse caso, verifica-se que, em geral, $\Delta T < 0$ p/ expansão livre. (136.2)

(b) variação de entropia do gás,

vínculo (135.2) -> $dU = TdS - pdV = 0$ -> $dS = \frac{pdV}{T}$

ou = $\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p}{T} dV$ (137.1)

· caso particular, gás ideal,

como $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$

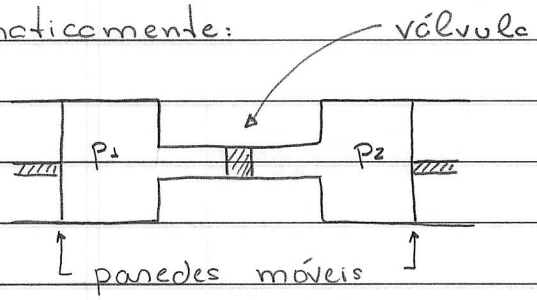
↳ $\Delta S = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$: ok c/ Eq. (107.1) p/ $\Delta T = 0$

como $dQ = 0$ -> $\Delta S > 0$ ~ irreversibilidade processo (135.1)

(11) Expansão de Joule-Kelvin ou Joule-Thomson de um gás,

considerar: processo de escoamento estacionário de um gás através de uma válvula que reduz a pressão do gás;

esquematicamente:



condições: sistema termicamente isolado;

p_1 e p_2 ctes c/ $p_2 < p_1$; (137.2)

expansão do gás após passagem válvula.

Lembrar Eq. (51.1) p/ escoamento:

$$w = (h_1 - h_2) + \underbrace{\frac{1}{2}(C_1^2 - C_2^2)}_{\Delta E_{cinética}} + \underbrace{g(z_1 - z_2)}_{\Delta U_{potencial}} + q$$

como $w = q = 0$ e $\Delta E_c = \Delta U_{pot} \simeq 0 \rightarrow h = cte$:

(138.1)

: vínculo : entalpia específica $h = H/n$ cte

nesse caso, a quantidade interessante é

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$$: coeficiente de Joule-Kelvin

· é possível utilizar um procedimento análogo àquele utilizado p/ discutir a expansão livre de um gás.

(a) variação de temperatura.

Eq. (16.2) : $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_p \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \qquad (138.2)$$

p/ processos reversíveis, vimos que :

Eq. (48.2) : $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \rightarrow c_p = \frac{C_p}{n} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$

Eq. (84.3) : $dH = TdS + Vdp \rightarrow dh = Tds + vdp$

↳ $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v$

relação Maxwell (90.1)

↳ Eq. (138.2) : $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{C_p}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right)$

ou

(138.3)

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} dp \, \frac{1}{C_p}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right)$$

notar: se C_p e equação de estado conhecidos

↳ μ e ΔT determinados !

• caso particular: gás ideal,

como $pV = nRT \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \rightarrow T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nRT}{p} = V$

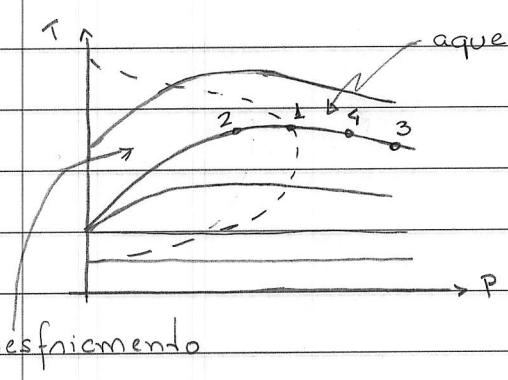
↳ $\mu = 0$ e $\Delta T = 0$

• gases reais,

nesse caso, é possível obter $\Delta T < 0$ ou $\Delta T > 0$;

vamos considerar o diagrama pT de um gás real,

em particular, as curvas de entalpia cte: curvas isoentálpicas



— isoentálpicas

---- curva de inversão

: Veja Fig. 9.4, Atkins e Fig. 11.2, Zemansky p/ detalhes

notar: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$: inclinação isoentálpica p/ certo estado

↳ p/ estados tais que $\mu \overset{>}{<} 0$: região de resfriamento

" " " " $\mu \overset{<}{>} 0$: " " aquecimento

" " " " $\mu = 0$: estado ∈ curva de inversão

Ex. 1: considerar expansão Joule-Thomson,

estado inicial = estado 1

" final = " 2

como h = cte → estados 1 e 2 ∈ mesma isoentálpica

nesse caso: $\Delta p < 0$ e $\Delta T < 0$

Ex. 2: considerar expansão Joule-Thomson,

estado inicial = estado 3

" final = " 4; nesse caso: $\Delta p < 0$ e $\Delta T > 0$

Importante: isoentálpicas no diagrama pT não representam possíveis expansões de Joule-Thomson, pois os estados intermediários não são estados de equilíbrio, apenas estados inicial e final, veja pg. 11 !

(b) variação de entropia,

vínculo (138.1) $\rightarrow$ $dh = Tds + vdp = 0 \rightarrow ds = -\frac{v\,dp}{T}$

ou $$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{V}{T}\,dp \qquad (140.1)$$

· caso particular, gás ideal,

como $\frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$

$\hookrightarrow$ $\Delta S = -nR\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nR\,\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) > 0$, pois $p_1 > p_2$:

: ok c/ Eq. (82.1) p/ $\Delta T = 0$

como $dQ = 0 \rightarrow \Delta S > 0$ ~ irreversibilidade do processo (137.2)

· aplicação expansão Joule-Thomson: liquefação de um gás, veja Sec. 11.2, Zemansky p/ detalhes.

(12) Potencial químico (veja Sec. 11.6, Zemansky p/ detalhes)

Lembrar: p/ sistema hidrostático fechado (veja pg. 4)

1ª lei: $dU = TdS - pdv$ e $U = U(S,V)$ (141.1)

considerar: sistema hidrostático aberto constituído por N componentes;

↳ nesse caso, é necessário considerar variável termodinâmica adicional p/ a descrição do sistema: número de moles n

↳ $U = U(S, V, n_1, \ldots, n_N)$ ou $U = U(S, V, n)$ (141.2)

onde: n_i: # moles componente i

$n = \{n_1, n_2, \ldots, n_N\}$

· como $U = U(S, V, n)$, temos que:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n'} dn_i \qquad (141.3)$$

$n'_j \neq i$ = cte

como discutido anteriormente, Eqs. (141.1) e (141.3)

↳ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$ e $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}$

· Definição: potencial químico μ_i associado à componente i:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n'} \qquad (141.4)$$

↳ Eq. (141.3): $dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i$: 1ª lei p/ sistema hidrostático aberto

e $U = U(S, V, n)$ (141.5)

notar: o terceiro termo Eq. (141.5) pode ser interpretado como um trabalho químico reversível:

$$đW_c = \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i \qquad (142.1)$$

comparar Eqs. (32.1) e (145.1): μ_i: "força": var. intensiva
n_i: "deslocamento": var. extensiva:
: veja tabela (6.1)

· similar p/ sistemas fechados, Eq. (141.5) ⊕ transformadas de Legendre, verifica-se que (exercício):

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{e} \quad H = H(S,p,n)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{e} \quad F = F(T,V,n)$$

$$(142.2)$$

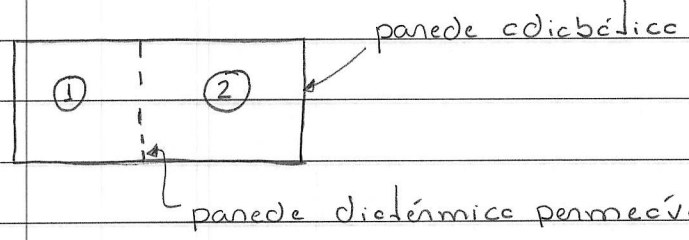
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{e} \quad G = G(T,p,n)$$

↳ $$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n'} \quad ; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n'}$$

$$(142.3)$$

e $$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}$$: útil p/ discussão transições de fase e reações químicas

Ex.: considerar: cilindro, volume fixo, paredes adiabáticas, 2 partições;
parede interna fixa, diatérmica, permite passagem apenas do componente 1;
partição 1: $U_1, V_1, n_{1,i}$; $i = 1, 2, \ldots, N$
" 2: $U_2, V_2, n_{2,i}$ $\qquad (142.4)$



1ª lei (141.5): $dU_j = T_j dS_j + \mu_{j,1} dn_{j,1}$; $j = 1,2$

pois $V_1, V_2 = cte$ e $n_{j,i} = cte$, $i = 2, \dots, N$

↳ p/ o sistema completo:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{1}{T_1} \mu_{1,1} dn_{1,1} + \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{1}{T_2} \mu_{2,1} dn_{2,1} \quad (143.1)$$

como o sistema completo é <u>isolado</u>, temos que

$dU = dU_1 + dU_2 = 0 \rightarrow dU_1 = -dU_2$

$dn_1 = dn_{1,1} + dn_{2,1} = 0 \rightarrow dn_{1,1} = -dn_{2,1}$

↳ $$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{1}{T_2} \mu_{2,1} - \frac{1}{T_1} \mu_{1,1}\right) dn_{1,1} \quad (143.2)$$

considerar equilíbrio: nesse caso, a troca de partículas entre ① e ② via processo adiabático e reversível

↳ $dS = 0$; como dU_1 e $dn_{1,1}$ arbitrários

↳ $T_1 = T_2$ e $\mu_{1,1} = \mu_{2,1}$: <u>condições de equilíbrio</u> (143.3)

· sobre o fluxo de matéria entre as partições:

considerar sistema → estado de equilíbrio via processo irreversível $\xrightarrow{\text{Eq. (76.2)}}$ $dS > 0$;

p/ $T_1 = T_2 = T$, temos que

Eq. (143.2): $$dS = \frac{1}{T} (\mu_{2,1} - \mu_{1,1}) dn_{1,1} > 0 \quad (143.4)$$

notar: se $\mu_{2,1} > \mu_{1,1} \rightarrow dn_{1,1} > 0 \rightarrow$ fluxo partículas $2 \rightarrow 1$

se $\mu_{2,1} < \mu_{1,1} \rightarrow dn_{1,1} < 0 \rightarrow$ " " $1 \rightarrow 2$.

i.e., fluxo partículas sistema pot. químico maior (144.1)

p/ " " " menor

· considerar: sistema hidrostático c/ 1 componente;

Eqs. (141.5) e (142.2):

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \qquad U = U(S, V, n)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \qquad H = H(S, p, n) \qquad (144.2)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \qquad F = F(T, V, n)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \qquad G = G(T, p, n)$$

nesse caso, temos, e.g.,

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} \qquad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}$$

(144.3)

e $$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \qquad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$$

considerar a transformada de Legendre:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn + nd\mu - nd\mu$$

$$\hookrightarrow d(F - \mu n) = -SdT - pdV - nd\mu \equiv d\Phi \qquad (144.4)$$

e $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$: gran potencial termodinâmico

see Sec. 4.2, M. Oliveira

· Equações de Euler e Gibbs-Duhem (see notes S.R. Addison, 2013)

inicial: polinômios e funções homogêneos.

- o polinômio $a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots + a_n x^n$ é um polinômio de grau n se $a_n \neq 0$;
- o polinômio $x^2 + 2xy + 4y^2$ é um polinômio homogêneo de grau 2, pois ele é um polinômio de grau 2 p/ as duas variáveis x e y;

- extendendo as ideias acima p/ funções, temos que:

se $f(\lambda x) = \lambda^n f(x)$; λ arbitrário (145.1)

↳ $f(x)$ é uma função homogênea de grau n

nesse caso: λ: fator de escala

· considerar sistemas 1 e 2, tais que $V_2 = \lambda V_1$ e $n_2 = \lambda n_1$

$\lambda > 0$;

como entropia e energia interna também são variáveis extensivas, temos que: $S_2 = \lambda S_1$ e $U_2 = \lambda U_1$;

como $U = U(S, V, n)$, temos que:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S, V, n), \qquad (145.2)$$

i.e., variáveis extensivas são funções homogêneas de grau 1;

· derivada Eq. (145.2) w.r.t. λ:

$$U(S,V,n) = \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)}\right)_{V,n} \underbrace{\frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda}}_{S} + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda V)}\right)_{S,n} \underbrace{\frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda}}_{V} + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda n)}\right)_{S,V} \underbrace{\frac{\partial(\lambda n)}{\partial \lambda}}_{n}$$

como λ é arbitrário, podemos considerar $\lambda = 1$:

$$U(S,V,n) = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}}_{T} S + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}}_{-p} V + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}}_{\mu} n \quad : \text{Eqs. (141.3) e (141.4)}$$

mu

↳ $U = TS - pV + \mu n$: Equação de Euler (146.1)

Eq. (146.1) : relação entre variáveis termodinâmicas, derivada via considerações de escala!

· como a função de Gibbs:

Eq. (83.2) : $G = F + pV = U - TS + pV$

⊕ Eq. (146.1) : $G = TS - pV + \mu n - TS + pV = \mu n \rightarrow G = \mu n$ (146.2)

p/ sistema $\underset{\sim}{N}$ componentes: $G = \sum_{i=1}^{N} \mu_i n_i$:

: relação entre a função de Gibbs e o potencial químico!

· Eq. (146.1) p/ um processo infinitesimal,

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dn + nd\mu$$

$$= \underbrace{TdS - pdV + \mu dn}_{dU \ : \ \text{Eq. (141.5)}} + SdT - Vdp + nd\mu$$

↳ $SdT - Vdp + nd\mu = 0$: Equação de Gibbs-Duhem (146.3)

notar: T, p, μ : variáveis intensivas

Eq. (146.3) → 3 " " não são independentes!

(13) Mistura de gases ideais (veja Secs. 15.1 - 15.5, Zemansky p/ detalhes)

considerar: mistura $\tilde{N}$ gases ideais inertes $\in$ cilindro volume V, temperatura T e pressão p;

se n_i : # moles gás i, temos que

$$n = \sum_{i=1}^{\tilde{N}} n_i \quad : \# \text{ " mistura} \qquad (147.1)$$

· eq. de estado p/ a mistura:

$$pV = nRT = \left(\sum_i n_i\right) RT \rightarrow p = \left(\sum_i n_i\right) \frac{RT}{V} = \sum_i \frac{n_i RT}{V}$$

Definindo: $p_i = \frac{n_i RT}{V}$: pressão parcial gás i :

: pressão que o gás i exerceria sob paredes cilindro volume V caso apenas gás i $\in$ cilindro

↳ $p = \sum_i p_i$: Lei de Dalton : (147.2)

pressão mistura de gases = soma das pressões parciais

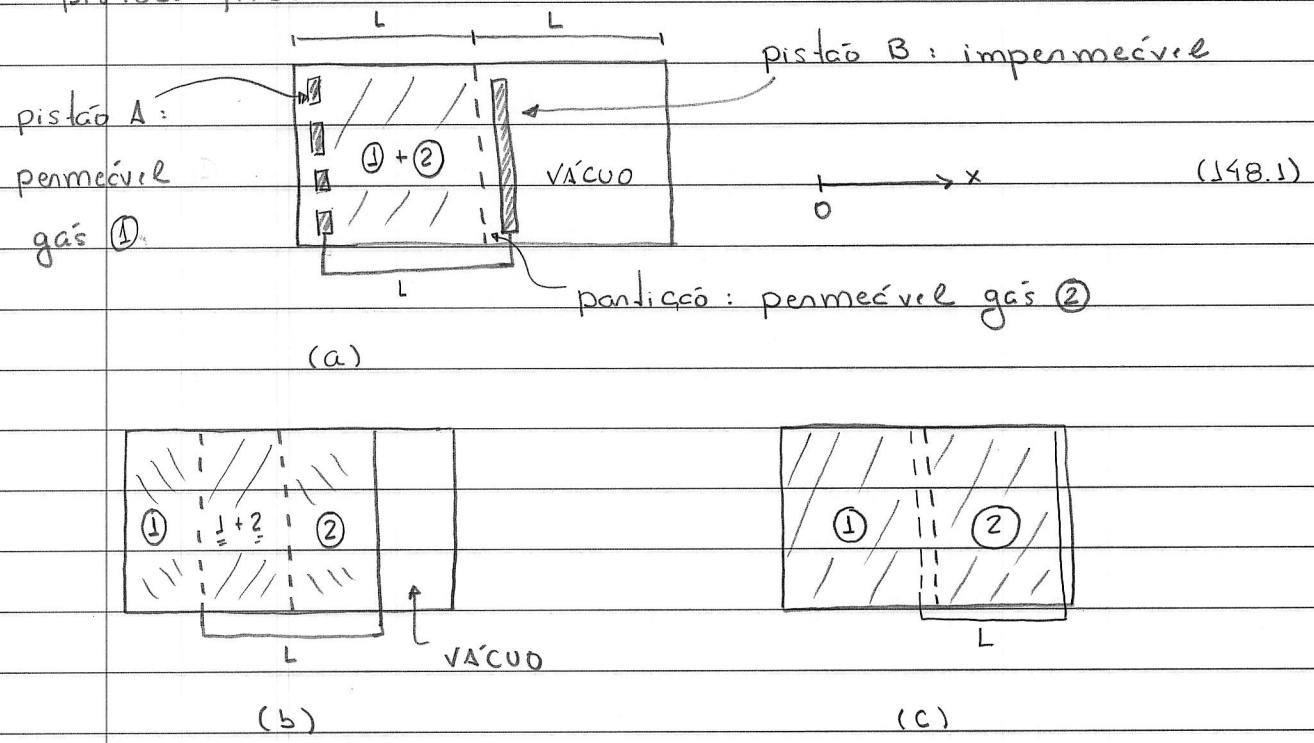
· como: $V = \frac{nRT}{p} = \left(\sum_j n_j\right) \frac{RT}{p}$

↳ $p_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \cdot \frac{RT}{RT} p = \frac{n_i}{n} p = x_i p$ (147.3)

onde $x_i = \frac{n_i}{n}$: fração molar gás i

notar: $\sum_i x_i = \frac{\sum_i n_i}{\sum_j n_j} = 1.$

· considerar: mistura (inicial) de 2 gases ideais inertes
c/ cilindro c/ 2 partições iguais volumes;
2 pistões móveis, movimento s/ atrito, distância L entre pistões fixos



: veja Fig. 15.2, Zemansky p/ detalhes.

estado inicial: Fig. (a)
processo: deslocamento quasi-estático dos pistões p/ estado final (c) sob temperatura T cte:
: separação mistura 2 gases ideais inertes via processo <u>reversível isotérmico</u>!

considerar o estado intermediário de equilíbrio (b):
se p_1: pressão parcial gás 1 na mistura 1 + 2
p_2: " " " 2 " " 1 + 2
p'_1: " gás 1 c/ volume à esquerda pistão A
p'_2: " " 2 " " " direita partição permeável

↳ $\vec{F}_A = (p'_1 - p_1 - p_2) \underbrace{A}_{\text{área pistões}} \hat{x}$: força sob pistão A
$\vec{F}_B = p'_2 A \hat{x}$: " " " B

↳ $\vec{F}_R = \vec{F}_A + \vec{F}_B = (p'_1 + p'_2 + p_1 + p_2) A \hat{x}$

como, p/ cada estado intermediário de equilíbrio
$p'_1 = p_1$ e $p'_2 = p_2$ → $F_R = 0$ → $W = 0$ p/ processo

como processo isotérmico e reversível, temos que
$T = cte$ → $U_I = U_F$ → $\Delta U = U_F - U_I = 0$
e $Q = T\Delta S = T(S_F - S_I) = 0$ → $S_F = S_I$, pois $T \neq 0$. (149.1)

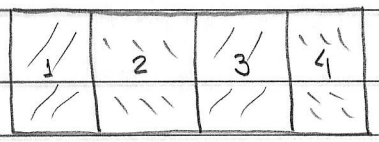
notar: S_I : entropia mistura de gases c/ volume V a temp. T
S_F : soma das entropias gases separados,
cada gás c/ volume V a temp. T

Definição: <u>entropia parcial</u> : entropia do gás i da mistura
caso o gás i c/ volume total V a temperatura T
(149.2)

Eq. (149.1) → entropia da mistura de gases ideais inertes
= soma das entropias parciais :
: <u>Teorema de Gibbs</u> (149.3)

· próxima etapa: considerar processo de difusão de gases ideais,
considerar: N gases ideais inertes, <u>inicialmente</u>
c/ cilindro, separados por partições,
<u>todos</u> gases a pressão p e temperatura T;

Ex.: N = 4 :



(149.4)

estado final após remoção partições : mistura homogênea

ideia: determinar ΔS e ΔG.

(1) entropia,

como as variáveis independentes são T e p, é interessante considerar $S = S(T,p)$;

lembrar: entropia específica gás ideal:

$$s = \int c_p(T')\frac{dT'}{T'} - R\ln p + s_0 \quad : \text{Eq. (82.1)} \qquad (150.1)$$

p/ o gás i:

$$S_i = n_i s_i = n_i \int c_{p,i}(T')\frac{dT'}{T'} - n_i R \ln p + n_i s_{0,i}$$

p/ estado inicial: gases separados por partições

$$S_I = \sum_{i=1}^{N} S_i = R\sum_i n_i \underbrace{\left(\frac{1}{R}\int c_{p,i}(T')\frac{dT'}{T'} + \frac{1}{R}s_{0,i}\right)}_{\equiv \sigma_i} - n_i \ln p$$

$$\hookrightarrow S_I = R\sum_i n_i(\sigma_i - \ln p) \qquad (150.2)$$

p/ estado final: mistura homogênea

como a entropia parcial do gás i assume a forma:

$$S_i = n_i \int c_{p,i}\frac{dT'}{T'} - n_i R \ln p_i + n_i s_{0,i}$$

notar: pressão parcial

Teo. de Gibbs (149.3):

$$S_F = \sum_i S_i = R\sum_i n_i\left(\frac{1}{R}\int c_{p,i}(T')\frac{dT'}{T'} + \frac{1}{R}s_{0,i}\right) - n_i \ln p_i$$

$$\hookrightarrow S_F = R\sum_i n_i(\sigma_i - \underbrace{\ln p_i}_{\ln(x_i p) = \ln x_i + \ln p \ : \text{Eq. (147.2)}}) \qquad (150.3)$$

↳ $\Delta S = S_F - S_I = -R \sum_i n_i \ln x_i$: ΔS após a difusão dos gases (151.1)

como $0 < x_i < 1 \rightarrow \ln x_i < 0 \rightarrow \Delta S > 0$.

Ex.: mistura gás 1 : $n_1 = 1$
" 2 : $n_2 = 1$

Eq. (151.1) : $\Delta S = -R\left(\ln\frac{1}{2} + \ln\frac{1}{2}\right) = 2R\ln 2$: (151.2)

: notar : ok p/ ~~v~~ misturas 2 gases ideais iguais
c/ $n_1 = n_2 = 1$

Obs.: resultados acima válidos p/ difusão gases distintos; veja comentário Sec. 15.4, Zemansky sobre o paradoxo de Gibbs.

(2) função de Gibbs,
similar à discussão acima, é possível determinar ΔG p/ o processo de difusão;

como $c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$: Eq. (48.2)

↳ $h = \int c_p(T)\, dT + h_0$ (151.3)

Eqs. (150.1) e (151.3) :

$$g = h - Ts = \int c_p(T')\,dT' - T\int c_p(T')\frac{dT'}{T'} + RT\ln p + h_0 - Ts_0 \quad (151.4)$$

$$= RT\underbrace{\left(\frac{1}{RT}\int c_p\,dT' - \frac{1}{R}\int c_p\frac{dT'}{T'} + \frac{h_0 - Ts_0}{RT}\right)}_{\equiv \phi} + RT\ln p \quad (151.5)$$

↳ $g = RT(\phi + \ln p)$

p/ estado inicial: gases separados:

$$G_I = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i RT(\phi_i + \ln p) = RT \sum_i n_i (\phi_i + \ln p)$$

p/ estado final: após difusão:

pressão parcial

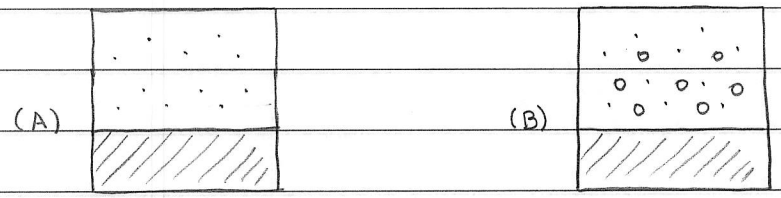
como $g_i = RT(\phi_i + \underbrace{\ln p_i}_{\ln(x_i p) = \ln x_i + \ln p \text{ : Eq. (147.2)}})$

↳ $G_F = \sum_i n_i g_i = RT \sum_i n_i (\phi_i + \ln p + \ln x_i)$

↳ $\Delta G = G_F - G_I = RT \sum_i n_i \ln x_i$: ΔG após difusão dos gases (152.1)

notar: $\Delta G < 0$.

Ex.: considerar: líquido em equilíbrio c/ seu vapor (A);



(B) um gás ideal inerte é adicionado isotermicamente;
↳ ideia: determinar a variação Δp na pressão de vapor do líquido.

(A): pressão total $P = p_v$: pressão de vapor

p/ líquido: $G_L = \mu_L n_L$ ou $g_L = \mu_L$: Eq. (146.2)

p/ vapor: $g_v = RT(\ln\phi + \ln p_v) = \mu_v$: Eq. (151.5)
$\phi = \phi(T)$

(B): pressão total $P = p_v + p'$, p': pressão parcial gás adicionado.

considerar dP devido introdução isotérmica do gás:

p/ líquido: $dg_L = -S_L dT + v_L dP = v_L dP = d\mu_L$

p/ vapor: $dg_v = \frac{RT}{p_v} dp_v = d\mu_v$, pois $\phi = \phi(T)$

condição equilíbrio: $dg_L = dg_v$ ou $d\mu_L = d\mu_v$

↳ $\frac{dp_v}{p_v} = \frac{v_L}{RT} dP$

se $P = p_v = p_0$ em (A), temos que

$$\int_{p_0}^{p_v} \frac{dp'_v}{p'_v} = \frac{v_L}{RT} \int_{p_0}^{P} dP$$

$$\hookrightarrow \ln \frac{p_v}{p_0} = \frac{v_L}{RT}(P - p_0) = \frac{v_L}{RT} p'$$

se $p_v = p_0 + \Delta p$ e $\Delta p / p_0 \ll 1$

$$\hookrightarrow \ln \frac{p_v}{p_0} = \ln \frac{p_0 + \Delta p}{p_0} \simeq \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{v_L}{RT}(P - p_0) \qquad (152.2)$$

notar Eq. (152.2): à medida que P aumenta, Δp aumenta;
como o volume ocupado pelo vapor = cte
↳ aumento Δp ~ evaporação líquido ou
aumento n_v!