

Aplicações:

Refs.: Caps. 8 e 9, Atkins

Caps. 9 e 11, Lemonsky 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,

consideram: sistema hidrostático;

Nesse caso, é interessante considerar:

$C_V = \frac{\partial Q}{\partial T}$: capacidade térmica a volume constante : Eq. (45.2)

e $C_P = \frac{\partial Q}{\partial T}$: " " " pressão constante : Eq. (45.3)

• Vemos que é possível escrever C_P e C_V em termos de 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)

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

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)

$$\hookrightarrow C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (103.1)$$

- sobre as derivadas de C_P e C_V .

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

$$\text{R. Mox. (90.1)} \Rightarrow -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (103.2)$$

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

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

Exercício: consideran a eq. de estado (52.11) e mostran que

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ p/ um gás ideal.}$$

e é possível determinar uma relação geral p/ a diferença

$$C_P - C_V$$

$$\text{consideran: } S = S(P, T) \rightarrow S = S(V, T, T)$$

$$\Leftrightarrow P = P(V, T)$$

$$\text{Eq. (103.5)} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

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

Lembnan: negra da cadeia,

$$\text{se } x = x(y, \omega) \rightarrow x = x(y(z, \omega), \omega)$$

$$\text{e } y = y(z, \omega)$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_\omega = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_\omega \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_\omega \quad (103.4)$$

$\stackrel{e}{=}$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \omega} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_\omega \left(\frac{\partial y}{\partial \omega} \right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial \omega} \right)_y \quad (103.5)$$

R.H. (90.1)

$$\hookrightarrow C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

Eq. (16.2) $\Rightarrow -(\partial P / \partial V)_T$

Lembremos coeficientes termodinâmicos (25.3):

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

$$\beta_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T : \text{expansividade isobárica}$$

$$\hookrightarrow C_p - C_v = \kappa_T \beta_P^2 \quad (104.1)$$

Ex.: gás ideal,

$$\text{como } PV = nRT$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \rightarrow \beta_P = \frac{nR}{V_P} = \frac{1}{T} \quad (104.2)$$

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

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

relação entre capacidades térmicas e coeficientes termodinâmicos,

similar a κ_T , para um processo isoentropico, é interessante definir:

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s : \text{compressibilidade adiabática} \quad (104.3)$$

notam:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_s} = \frac{(\partial V / \partial P)_T}{(\partial V / \partial P)_s} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_s$$

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

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

$$\hookrightarrow \frac{V_T}{V_S} = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{(DS/DT)_P} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P}_{(DS/DT)_V} \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V}_{(DT/DS)_V} = \frac{(DS/DT)_P}{(DS/DT)_V} = \frac{C_P}{C_V} = r$$

$$\hookrightarrow \frac{V_T}{V_S} = \frac{C_P}{C_V} = r \quad (105.1)$$

notam: ↑ variável intensiva p ≠ var. extensiva conj. ✓

" " " T " " " S :

: veja tabela (6.1)

Obs.: resultados similares podem ser obtidos para outros pares de variáveis intensivas e extensivas conjugadas, veja Eq. (8.8), Adkins.

(2) Gás ideal.

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

$$PV = nRT : \text{eq. de estado}$$

$$U = U(T) : \text{energia interna ; Eq. (52.11)}$$

· seguindo procedimento alternativo, podemos definir (Adkins) um gás ideal como um gás que obedece as leis:

Lei de Boyle : se a temperatura do gás é mantida constante

$$\hookrightarrow \text{produto } PV = \text{cte}$$

(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 1º Lei: $dU = TdS - pdv$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - p = 0 \quad \begin{array}{l} \text{R.H. (90.1)} \\ \text{Eq. (105.3)} \end{array}$$

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

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

$$\hookrightarrow pF(v) = T \quad \left. \begin{array}{l} pV \propto T \text{ ou } PV = nRT \\ \text{introduzir, pois } V \text{ é uma} \\ \text{variável extensiva!} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{necessário} \\ \text{F(v) \propto v} \end{array}$$

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

considerar, e.g.

$$S = S(p, T) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\underbrace{R.M. (90.1)}_{= -(\partial V / \partial T)_p} \quad \underbrace{\qquad}_{= C_p / T} \quad \text{Eq. (103.1)}$$

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

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

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

entendendo, vamos considerar: $C_p = \text{cte}$

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

$$\hookrightarrow S = S(p, T) = S_0 - nR \ln p + C_p \ln T : \text{Eq. (82.1)}$$

alternativamente, verifica-se que (exercício):

$$S = S(v, T) = S'_0 + nR \ln v + C_v \ln T$$

$$\stackrel{e}{=} S = S(p, v) = S''_0 + C_v \ln p + C_p \ln v \quad (107.1)$$

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

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

(3) Substâncias puras,

Lembrem: 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:

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

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

onde os 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, considere-se que:

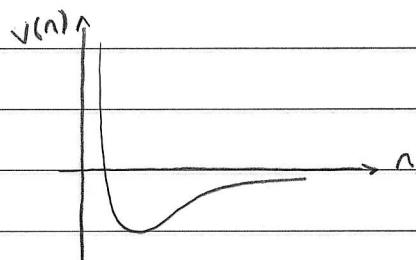
(i) moléculas gás = partículas puntiformes

(iii) \exists interacção entre as moléculas;

\hookrightarrow cles b e b' ~ efeito volume finito moléculas do gás

" a e a' ~ " interacção atómica entre moléculas:

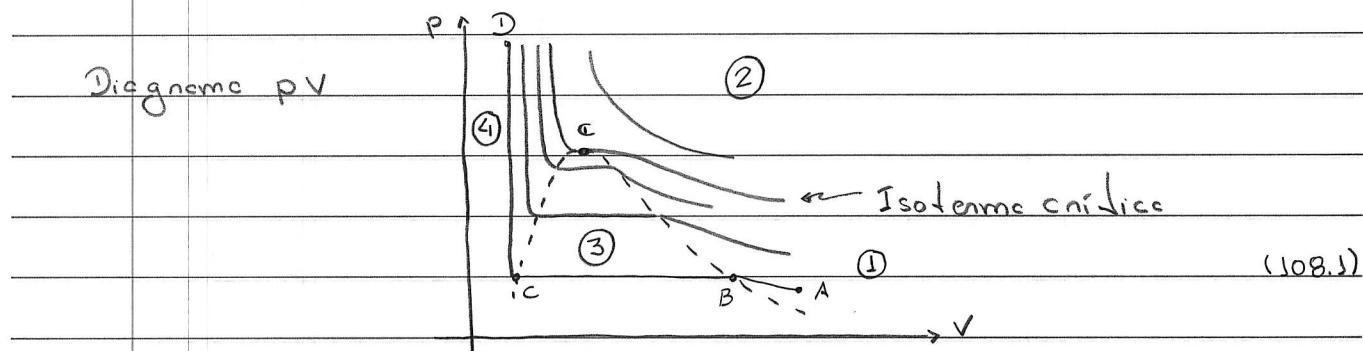
Lembrares: potencial de van der Waals:



em geral, o comportamento de uma substância pura (neutra)

é mais complexo que aqueles descritos pela Eq. (107.2);

vamos considerar, e.g., H_2O :



linhas continuas: isotermas: condensam o comportamento
gás ideal

Linha tracejada BC: curva de solidificação do vapor

" " CC: " " " do Líquido

Negócio 1: fase de vapor: abaixo isoterma crítica

2: " " " gás: acima " "

3: coexistência líquido-vapor

4: fase líquida

estado A: vapor (não-saturado)

B: " saturado"

C: líquido saturado

D: líquido

punto crítico C: ponto tal que a negociação de coexistência Líquido - vapor \rightarrow o

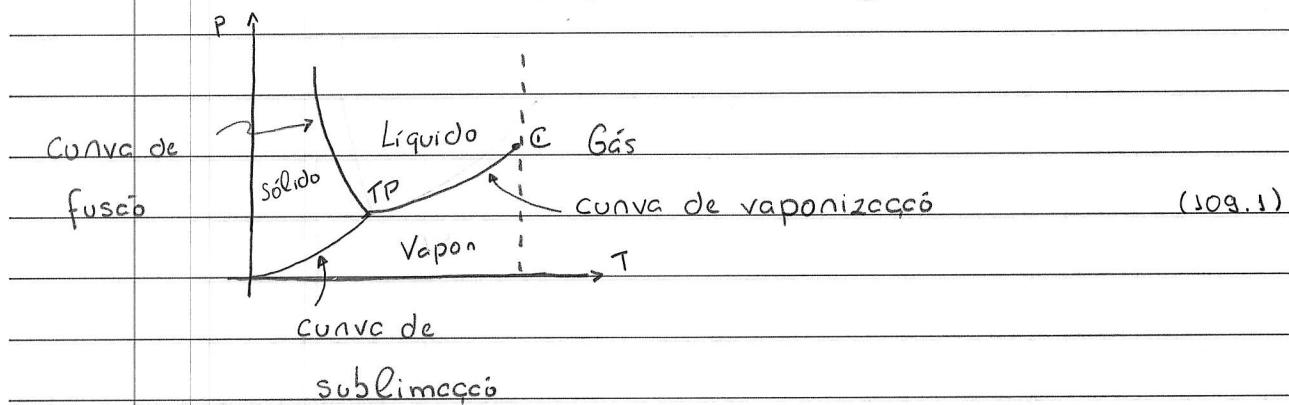
\hookrightarrow definição: temperatura crítica T_c

pressão " P_c

volume " V_c

\Leftarrow isotermia crítica.

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



curva de vaporização: coexistência fases líquido e vapor

" " sublimação: " " sólida e vapor

" " fusão: " " sólida e líquido

C: ponto crítico

TP: ponto triplo: coexistência fases sólida, líquida e vapor.

\hookrightarrow diagramas PV e PT são, de fato, projeções de um

diagrama 3D: superfície PVT!

Obs. 1: p/ detalhes adicionais pV , pT e superfície pVT da água, valores T_c , p_c , V_c p/ certas substâncias

e " T, p, V @ pto triple 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:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{II} \text{O.1})$$

↳ Eq. (II O.1) + eq. de estado \rightarrow determinação T_c, p_c, V_c !

Ex.: Eq. de van der Waals (9.3),

verifica-se que (exercício):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad 2a = \frac{RT_c}{(V_c - b)^2}$$

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

$$\hookrightarrow V_c = 3b \rightarrow T_c = \frac{8a}{275R} \quad \text{e} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} : \text{verificam!}$$

$$\hookrightarrow \frac{RT_c}{p_c V_c} = 2.67 \quad (\text{II} \text{O.2})$$

Obs.: veja Tabela 8.1, Adkins p/ valores p_c, T_c, V_c gases

" " 9.4, Zemansky p/ valores Eq. (II O.2) p/ gases.

(4) Fio / bastão sob tensão,

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

$$\text{1^{\circ} Lei, Eq. (24.4): } dU = TdS + f dL \rightarrow U = U(S, L) \quad (111.1)$$

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

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

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

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

A : área seção

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

- 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 $L = \text{cte} \rightarrow$ quantidade de interesse: $(\partial f / \partial T)_L$.

Eq. (16.2)

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

$$\rightarrow \text{p/ pequenas variações } \Delta T \rightarrow \Delta f = - A Y \alpha \Delta T \quad (111.4)$$

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

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

devido ΔL

pt. um processo isotérmico reversível $\delta Q_{\text{REV}} = T dS$

$$\hookrightarrow C_{\text{T}}^{(L)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{\text{T}} \quad (112.2)$$

a fim de expressar $C_{\text{T}}^{(L)}$ 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:

$$dU = \underbrace{T dS + S dT - S dT + f dL}_{d(TS)} \rightarrow dF = d(U - TS) = -S dT + f dL$$

$$\hookrightarrow S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_f \quad e \quad f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_S$$

(112.3)

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

Eq. (111.4)

$$\hookrightarrow C_{\text{T}}^{(L)} = -T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L = A Y \alpha T \quad (112.4)$$

como $A, Y \in T > 0$ e, em geral, $\alpha > 0 \rightarrow C_{\text{T}}^{(L)} > 0$:

Q absorvido pelo fio/bastão em uma expansão
isotérmica!

Ex. 3: deformação adiabática fio/bastão,

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

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

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

verificam em detalhes

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

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = - \frac{T}{C_L} \cdot (-1) \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = - \frac{T}{C_L} \cdot AY_2 = - \frac{AY_2 T}{C_L} \quad (113.1)$$

Eq. (112.3)

Eq. (111.4)

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

(5) Superfícies,

para a descrição desse sistema, vimos que, pg. 25.3, as variáveis termodinâmicas interessantes são:

tensão superficial r , área da superfície A e temperatura T ;

$$1^{\text{a}} \text{ Lei, Eq. (44.4)}: dU = TdS + rda \rightarrow U = U(S, A)$$

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

$$dU = TdS - pdv + rda \rightarrow U = U(S, V, A) : \text{sistema c/} \quad (113.2)$$

$\frac{3}{2}$ graus de liberdade!

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;

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

$$\text{e similar } p \propto V = V(T, p, A)$$

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

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

(114.1)

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

$$C_{p,A}^{(T)} = \frac{dQ_{p,A}}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,A} : \text{capacidade térmica a } p \text{ e } A \text{ fixos}$$

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

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

(114.2)

• para 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:

$$dU = T dS + S dT - S dT - p dV - V dp + V dp + r dA$$

$$\hookrightarrow dG = d(U - TS + pV) = -S dT + V dp + r dA$$

(114.3)

como (114.3) é uma diferença exata \rightarrow relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,A} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,A}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P,A}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T,A} \quad (115.1)$$

\hookrightarrow termos da Eq. (114.1) podem ser escritos como:

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

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

$$\hookrightarrow \text{Eq. (114.1)}: dU = \left(C_V^{(T)}_{P,A} - PV\beta_{P,A}\right) dT$$

$$+ \left(PV\kappa_{T,A} - TV\beta_{P,A}\right) dP + \underbrace{\left(r - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P,A} - P \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,P}\right) dA}_{(*)} \quad (115.2)$$

(*)

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

Hipótese: T e p cdes;

$$\text{em geral, } (*) \ll \Rightarrow r = r(T)$$

$$\hookrightarrow \text{Eq. (115.2)}: dU = \left(r - T \frac{dr}{dT}\right) dA \quad (115.3)$$

\sim W meccânico

\sim Q trocado em um processo

necessário p/êrro sup.

isotérmico que modifica aínc

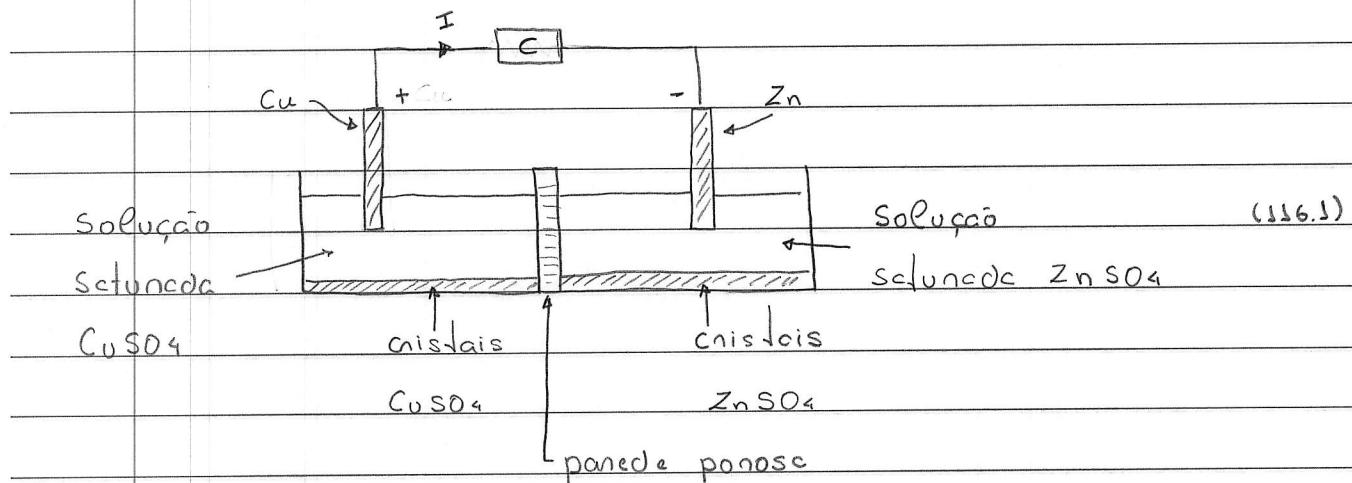
$$\text{Eq. (115.3)} \rightarrow U_{T,P} = u_{T,P} = r - T \frac{dr}{dT} : \text{comparar c/}$$

Eq. (85.4): r análogo energie livre
de Helmholtz F !

(6) Célula eletroquímica reversível.

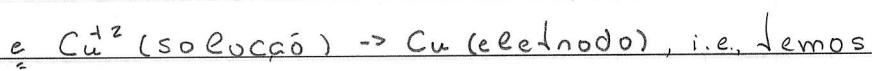
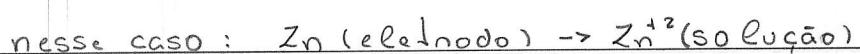
Vamos considerar, e.g., a célula de Daniell

(p/ detalhes, veja Sec. 2.7. Zemansky)

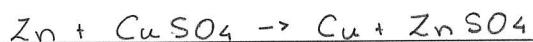


processo de descarga: elemento C = resistor e

corrente elétrica I, como indicado na figura;



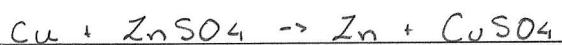
a reação química:



processo de carga: elemento C = bobina e

corrente elétrica I, sentido oposto ao indicado na figura;

nesse caso, temos a reação química:



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:

fórmula electromotriz célula E;

carga elétrica Z e temperatura T

(116.2)

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

• sobre a 1ª Lei,

considerar, e.g., o processo de descarga: o trabalho realizado pelo célula sob quantidade de carga dZ que percorre o circuito externo é (veja Eq. (39.4)):

$$dW = E dZ$$

e similar ao processo de carga;
de fato, temos que:

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

$$\hookrightarrow 1^{\text{a}} \text{ Lei: } dU = T dS + E dZ \rightarrow U = U(S, Z) \quad (117.1)$$

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

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

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

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

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

notam:

$$C_z^{(T)} = \frac{dQ_z}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_z : \text{capacidade térmica a } z \text{ cte,}$$

comparan c/ Eq. (102.1)

e

$$C_T^{(z)} = \frac{dQ_z}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)_T : \text{taxa de } Q \text{ absorvida durante}$$

processo de canga 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:

$$dU = TdS + SdT - SdT + EdZ \rightarrow dF = d(U - TS) = - SdT + EdZ$$

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

(118.2)

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

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

em particular, p/ um processo de canga isotérmico:

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

Obs.: comparan (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: $dU = TdS + Edz - pdv \rightarrow U = U(S, z, v)$

$$\hookrightarrow dU = TdS + Edz - pdv - Vdp + Vdp$$

$$\hookrightarrow dH = d(U + pv) = TdS + Edz + Vdp \rightarrow H = H(S, z, p)$$

P/ reações químicas: $p \in V$ cles $\rightarrow dU = dH$

Como Z é a quantidade de carga elétrica transferida durante a reação química, temos que

$$\Delta z = n N_A (ze)$$

↑ # Avogadro
↑ # moles valência ion

$$\hookrightarrow \text{Eq. (18.4)} : \Delta H = \Delta U = \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \Delta z : \text{calor de reação :}$$

(veja pg. 48)

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

Se $\Delta H > 0$: reação endotérmica: "absorvida pelo sistema"

$\Delta H < 0$: " exotérmica: " liberado" "

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

(7) Efeito piezoeletétrico,

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

nesse caso, as variáveis termodinâmicas utilizadas para 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) \rightarrow quantidade de interesse ($\partial L / \partial E$)

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

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

• interessante estudar o sistema sob processos:

isotérmicos,

a campo elétrico constante

ou a tensão constante

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

• considerar transformação de Legendre tal que

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

Eq. (120.2): $dU = TdS + SdT - SdT + fdl + Ldf - Ldf +$

$d(TS)$

$d(fL)$

$+ Edp + pdE - pdE$

$d(E_p)$

NOT pressão!

$\hookrightarrow dG = d(U - TS - fL - E_p) = - SdT - Ldf - pdE$ (120.3)

como dG é uma diferencial exata \rightarrow relações de Maxwell:

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

(*)

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

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

\uparrow suscetibilidade elétrica do material

$$\text{com } \vec{p} = \nu \vec{P} : \text{Eq. (40.5)}$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{T,f} = \left(\frac{\partial P}{\partial f}\right)_{T,E} = \epsilon_0 \nu E \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial f}\right)_{T,E} : \text{comparar c/} \quad (121.2)$$

\uparrow proposta (111.3)

Obs. 1: em geral, materiais que apresentam efeito piezoelettrico
são anisotrópicos \rightarrow Eq. (121.2) não OK!

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

(8) Efeito magnetocalórico,

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

Lembra pg. 25.5: material magnético descrito pelas
variáveis termodinâmicas: campo auxiliar H ,
mom. de dipolo elétrico total m , temperatura T .

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

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

(122.1)

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

podemos introduzir:

$$C_m = \frac{dQ_m}{dT} : \text{ capacidade térmica a m cde}$$

(122.2)

segundo procedimento similar determinação Cv, Eq. (46.2):

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

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

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

Eq. (122.1)

(122.2)

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

: comparar c/ Eq. (102.1)

podemos considerar o potencial $E = E(S, H)$,

transformada de Legendre tal que $U = U(S, m) \rightarrow E = E(S, H)$:

$$dU = T dS + \mu_0 H dm + \mu_m dH - \mu_0 m dH$$

$$\underbrace{\mu_0 d(Hm)}$$

$$\hookrightarrow dE = d(U - \mu_0 Hm) = T dS - \mu_0 m dH$$

(122.3)

$$\hookrightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_H \quad e \quad \mu_{0m} = -\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_S$$

introduzindo: $C_H = \frac{dQ_H}{dT} : \text{ capacidade térmica}$
 a campo H cde

(122.4)

temos que: $d\delta = dE + \mu_0 m dH$

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

(123.1)

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

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

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

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

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

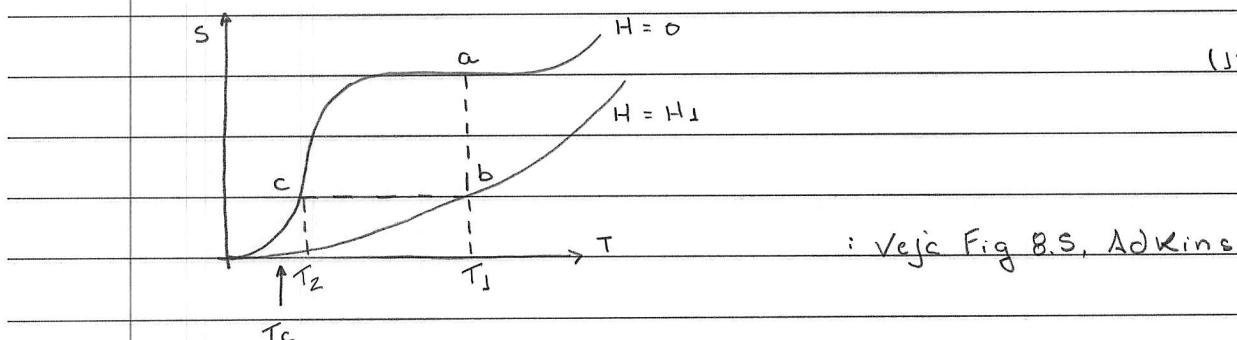
(123.2)

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

• para um material paramagnético, $(\partial m / \partial T)_H < 0$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T < 0;$$

de fato, verifica-se que



T_c : temperatura de Curie

p/ $T > T_c$: sistema paramagnético

$T < T_c$: .. apresenta ordem magnética

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

$$X_m = \frac{C}{T - T_c}, \text{ p/ } T > T_c : \text{ Lei de} \quad (124.1)$$

Curie-Weiss

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

$$X_m = \frac{C}{T + \Theta}, \text{ p/ } T > T_N \quad (124.2)$$

onde T_N : temperatura de Néel

$\Theta > 0$: " " Curie-Weiss

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

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

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

notam 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:

$$C_T^{(H)} = \frac{\partial Q}{\partial T} : \text{ taxa de calor absorvido pelo} \quad (124.3)$$

sistema devido ΔH

como $dQ = T dS$

$$\hookrightarrow C_T^{(H)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \quad (124.4)$$

$$\hookrightarrow d\Delta T = \mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H dH$$

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

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

$$\text{Eq. (16.2)}: \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = - \frac{T}{C_H} \cdot \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H$$

Eqs. (123.1) e (123.2)

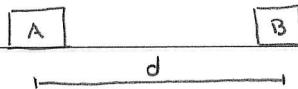
$$\hookrightarrow dT_S = - \frac{T}{C_H} \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H dH$$

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.

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



Observação: Existe fluxo (líquido) de calor do 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)

pt. 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: caracterizam a radiação térmica emitida por um
corpo a temperatura T.

· inicial 5: 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

· pt. corpos EM no vácuo, verifica-se que

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

onde

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

e

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

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

como onda EM transporta energia e momento, qd' onda EM emitida ou absorvida superficie \rightarrow força exercida sob superficie; de fato, verifica-se que (veja detalhes pg. 127.3) :

$$p = u : \text{pressão da radiação} \quad (127.3)$$

• consideram: radiação EM \in cavidade cúbica anelada L;

hipótese: radiação isotrópica;

nesse caso, verifica-se que (veja detalhes pg.) :

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

início 2: radiação em equilíbrio ou radiação de cavidade

consideram: radiação isotrópica EM \in cavidade (e.g., cúbica) temperatura paredes da cavidade cl;

\hookrightarrow após introdução radiação \oplus At na radiação

\hookrightarrow radiação em equilíbrio cl a cavidade

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

sobre a Eq. (127.3),

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

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{E} = 0$$

utilizando identidades vetoriais, verifica-se que:

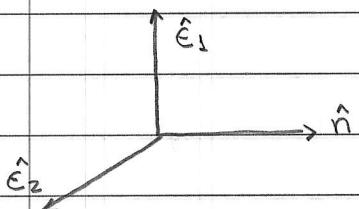
$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \text{e} \quad \nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 : \text{Eq. (126.2)}$$

nesse caso, temos soluções do tipo onde pleno monocromático:

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

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

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



verifica-se que:

$$\cdot \langle \vec{S} \rangle = c \langle u \rangle \hat{n} : \text{valor médio (temporal)}$$

valor de Poynting \vec{S}

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

$$\cdot \langle \vec{g} \rangle = \frac{1}{c^2} \langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{c} \langle u \rangle \hat{n} : \text{valor médio (temporal)}$$

densidade de momento linear

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

· sobre a Eq. (127.4),

para radiação isotrópica, enegia U é covidade cúbica anelar,

temos que a propagação de energia é igual nas direções x, y e z ;

em particular, para direção x , temos que

$$\Delta P_{\text{LINEAR}} = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{3} U \right) \cdot 2 : \text{momento transferido para}$$

$$\text{parede em } \Delta t = \frac{2L}{c}$$

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

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

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

• é interessante introduzir as seguintes quantidades:

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

como $U = \int_0^{\infty} d\lambda u(\lambda)$: densidade de energia radiada EM

(128.1)

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

• $a(\lambda)$: absorvidade 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)

$\hookrightarrow e(\lambda) d\lambda$: 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 covidade

↑
notas feitas!

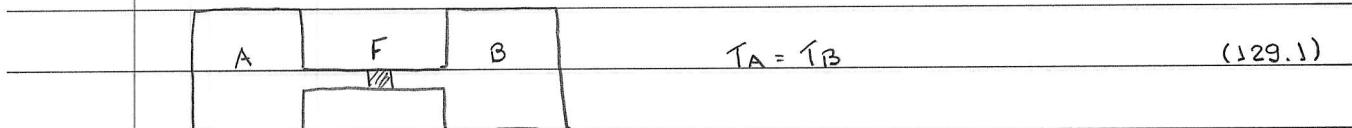
• a fim de caracterizar $u(\lambda)$ p/ a radiação de covidade, vamos considerar:

2 covidades A e B, temperaturas $T_A = T_B$,

entretanto material / tipos paredes covidade A \neq covidade B;

fim de que permite a passagem de radiação apenas c/ comprimento de onda entre $\lambda_0 - \Delta\lambda_0 < \lambda < \lambda_0 + \Delta\lambda_0$,

onde $\Delta\lambda_0 \ll \lambda_0$.



hipótese: $U_A(\lambda_0) > U_B(\lambda_0)$ (*)

↳ Existe fluxo de energia da cavidade A para 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

enunciado de Clausius 2º Lei: Eq. (58.3)

↳ hipótese (*) NOT OK, isto é, $U_A(\lambda_0) = U_B(\lambda_0)$ (129.2)

Eq. (129.2): natureza radiação: não depende natureza de cavidade 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:

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

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

notas: Eqs. (128.1) e (129.3) \rightarrow $U = U(T)$

↳ resumo: radiação de cavidade isotrópica é caracterizada:

$U = U(T)$: densidade de energia

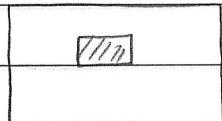
(129.4)

$$\stackrel{e}{=} P = \frac{1}{3} U : \text{pressão sob paredes da cavidade}$$

· interessante: dadas as características (129.4) da radiação em equilíbrio, é possível utilizá-la para descrever a radiação térmica emitida por um corpo a 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 temperat. 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.,

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

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

Eq. (131.1) : Lei de Kirchhoff :

: a razão entre a potência espectral emissiva e a absorvidade 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

$$\hookrightarrow \alpha(\lambda) = 1$$

(131.2)

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

④ Eq. (129.3) : $e(\lambda) \propto \lambda \cdot T$ corpo negro

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

• como um corpo negro é o absorvedor ideal

\hookrightarrow podemos utilizá-lo como referência p/ definir a emissividade ideal

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

$$E(\lambda) = \frac{e_{corpo}(\lambda)}{e_{bb}(\lambda)}$$

(131.3)

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

· próxima etapa: descrição termodinâmica da radiação de cavidade.

vimos que esse sistema é descrito pelo Eq. (129.4); ...

como a radiação exerce pressão sobre as paredes da cavidade

↳ descrição termodinâmica radiação de cavidade =

= " " " fluido:

entendendo, há uma diferença importante entre um

fluido usual e a radiação em uma cavidade, veja abaixo

· considerar uma expansão isotérmica da cavidade:

Como $U = u = u(T)$: Eq. (129.4)

↳ à medida que o volume aumenta, as paredes da cavidade emitem radiação pr/ preservar razão U/V ;

similar, pr/ uma compressão isotérmica da cavidade,

à medida que o volume diminui, é necessário ocorrer absorção de radiação pelas paredes da cavidade:

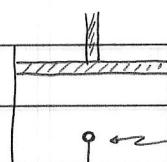
: notar diferença fluido usual: pr/ um processo análogo,

a quantidade de gás é de!

(132.1)

· vamos considerar a compressão isotérmica em detalhes;

nesse caso, podemos utilizar o sistema:



"pequeno" corpo negro (*)

(132.2)

temp. T

Reservatório

térmico T

notar: presença (*) intérion cilíndro → radiação preserva as características (129.4)

1º lei, Eq. (44.4) : $dU = TdS - pdV$

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

relação de

Maxwell (90.5)

$$\text{como } U = uv \rightarrow \left(\frac{\partial (uv)}{\partial v} \right)_T = u + v \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

$$= 0, \text{ pois } u = u(T) : \text{Eq. (129.4)}$$

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

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

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

(133.1)

$$\text{considerando } U(T=0) = 0 \rightarrow u = AT^4 : \text{ou c/ Eq. (129.3)}$$

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

Eqs. (128.2) e (133.2) :

$$E_{bb} = \int d\lambda e(\lambda) = \frac{1}{4} c \int d\lambda u(\lambda) = \frac{1}{4} c u = \frac{1}{4} c A T^4$$

$\equiv \sigma$

$$\hookrightarrow E_{bb} = \sigma T^4 : \text{energia emitida/tempo.área} \quad (133.2)$$

p/ um corpo negro a temperatura T

Eq. (133.2) : Lei de Stefan - Boltzmann

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

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

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

(134.1)

$$\stackrel{e}{=} \text{Eq. (129.4)} : P = \frac{1}{3} U = \frac{4\sigma}{3c} T^4$$

notar: p/ um processo isotérmico, temos que $P = \text{cte}$;

Lembrem Eq. (48.3): p/ um processo isobárico, temos que

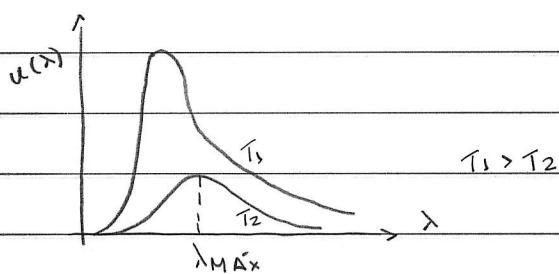
$$\Delta H = Q$$

$$\text{como } H = U + PV = (U + P)V = 4PV$$

$\hookrightarrow Q = \Delta H = 4P\Delta V$: calor trocado entre paneis de vidro
e nadição: veja Eq. (132.1)

sobre a densidade espectral de energia $u(\lambda)$ p/ um corpo negro,

verifica-se que:



notar:

(i) área sob curva: Eq. (133.1)

(ii) posição máxima: aumenta T

\hookrightarrow decresce λ_{max}

de facto, verifica-se que:

$$\lambda_{\text{max}} T = 2.8978 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

(134.2)

Lei de Wien

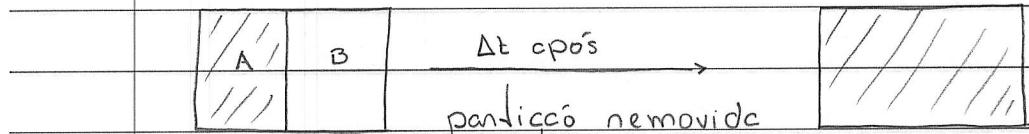
Obs.: Eq. (134.2) pode ser obtida analisando-se uma compressão adiabática da radiação de vidro, veja Sec. 8.3, Atkins

• Resumo: aplicações (1) - (8) ~ processos reversíveis;
próxima etapa: descrição sistemas sob processos irreversíveis,
poném 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,

consideram: gás C compartimento A,
vacúo " S, sistema isolado



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

como sistema isolado, veja Eq. (4.3), temos que $\delta Q = \delta W = 0$

$$\hookrightarrow 1^{\text{a}} \text{ Lei: } dU = \delta Q + \delta W = 0 \rightarrow U = \text{cte} \quad (135.2)$$

Eq. (135.2): define um vínculo p/ o processo irreversível (135.1);

\hookrightarrow vínculo: auxilia/permite a descrição do processo;

notam: 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,

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

Lembrem pg. 78: $dU = TdS - pdv$: ok p/ \forall processo

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

p/ processos reversíveis, vimos que:

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

como $dU = TdS - pdv$

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

relação Maxwell (90.3)

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

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

notar: se C_V é equação de estado conhecidos

\hookrightarrow coef. de Joule e ΔT determinados!

caso particular: gás ideal,

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

\hookrightarrow coef. de Joule é $\Delta T = 0$: 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 do entropia do gás,

$$\text{vinculo (135.2)} \rightarrow dU = TdS - pdV = 0 \rightarrow dS = \frac{pdV}{T}$$

$$\text{ou } \Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} \quad (137.1)$$

caso particular, gás ideal.

$$\text{como } \frac{p}{T} = \frac{nR}{v}$$

$$\hookrightarrow \Delta S = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dv}{v} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0 : \text{ ou c/ Eq. (107.1)}$$

$p_1 \Delta T = 0$

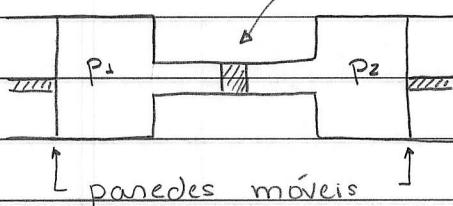
como $dQ = 0 \rightarrow \Delta S > 0 \sim \text{inversibilidade do processo (135.1)}$

(ii) expansão de Joule-Kelvin ou Joule-Thomson de um gás,

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

esquematicamente:

válvula



condições: sistema térmicamente isolado;

P_1 e P_2 c/ $P_2 < P_1$;

(137.2)

expansão do gás após passagem válvula.

Lembra Eq. (51.1) p/ escoamento:

$$w = (h_1 - h_2) + \frac{1}{2} (C_1^2 - C_2^2) + g(z_1 - z_2) + q$$

$\Delta E_{\text{cinética}}$

$\Delta U_{\text{potencial}}$

como $w = q = 0$ e $\Delta E_c = \Delta U_{pot} \approx 0 \rightarrow h = c\delta e$:

(138.1)

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

nesse caso, a quantidade interessante é

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

é possível utilizar um procedimento análogo àquele utilizado para discutir a expansão livre de um gás.

(a) variação de temperatura,

$$\text{Eq. (138.2)}: \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = - \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_P \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \quad (138.2)$$

para processos reversíveis, vimos que:

$$\text{Eq. (138.2)}: C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \rightarrow C_p = \frac{C_p}{n} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$$

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

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

↑
relação Maxwell (90.1)

$$\hookrightarrow \text{Eq. (138.2)}: \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right)$$

ou

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} dp \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right)$$

(138.3)

notam: se C_p e equação de estado conhecidos

↪ μ e ΔT determinados!

• caso particular: gás ideal.

$$\text{como } PV = nRT \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} \rightarrow T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nRT}{P} = V$$

$$\hookrightarrow \mu = 0 \text{ e } \Delta T = 0$$

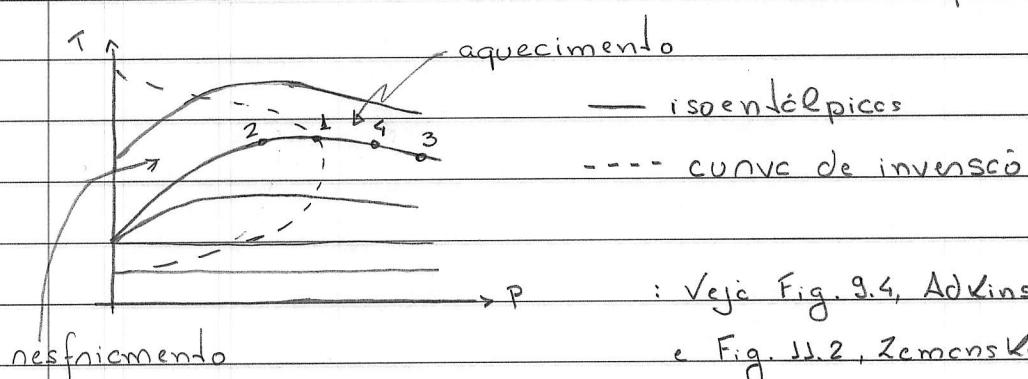
• gases reais.

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 de: curvas

isoentálpicas



: Veja Fig. 9.4, Adkins

e Fig. 11.2, Zemansky p/ detalhes

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

\hookrightarrow p/ estados tais que $\mu < 0$: negativo de nesfriamento

" " " " " $\mu > 0$: " " aquecimento

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

Ex. 1: considerar expansão Joule-Thomson,

estado inicial = estado 1

" final = " 2

como $h = c_v$ \rightarrow estados 1 e 2 é 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: isocondélicos 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. !! !

(b) variação de entropia,

$$\text{Vínculo (138.1)} \rightarrow dh = Tds + vdp = 0 \rightarrow ds = -\frac{vdp}{T}$$

$$\text{ou } \Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{v}{T} dp \quad (140.1)$$

· caso particular, gás ideal,

$$\text{como } \frac{v}{T} = \frac{nR}{P}$$

$$\hookrightarrow \Delta S = -nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P} = nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) > 0, \text{ pois } P_1 > P_2 :$$

$$: \text{OK c/ Eq. (82.1) p/ } \Delta T = 0$$

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

· aplicação expansão Joule-Thomson: liquefação de um gás, veja Sec. 13.2, Zemansky p/ detalhes.

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

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

$$1^{\text{a}} \text{ Lei: } dU = Tds - pdv \quad \Leftrightarrow \quad U = U(s, v)$$

(141.1)

consideram: sistema hidrostático aberto, constituído por N componentes:

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

$$\Rightarrow U = U(s, v, n_1, \dots, n_N) \quad \text{ou} \quad U = U(s, v, n)$$

(141.2)

Onde: n_i : # moles componente i

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

• como $U = U(s, v, n)$, temos que:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{v,n} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{s,n} dv + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{v,s,n'} dn_i \quad (141.3)$$

$n'_j \neq i = \text{cde}$

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

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad \Leftarrow \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$$

• Definição: potencial químico μ_i associado à componente i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,N} \quad (141.4)$$

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

$$\Leftrightarrow U = U(s, v, n)$$

(141.5)

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

$$dW_c = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (142.1)$$

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

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

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \Leftrightarrow \quad H = H(S, p, n)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \Leftrightarrow \quad F = F(T, V, n) \quad (142.2)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \Leftrightarrow \quad G = G(T, p, n)$$

$$\hookrightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n} ; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n}$$

(142.3)

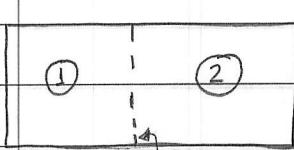
$\Leftrightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n}$: útil p/ discussão transições de fase e reações químicas

Ex.: consideram: cilindro, volume fixo, paredes adiabáticas,
 \approx partícões;

paredes internas fixas, diathermicas, permite passagem única de componente i ;

partição i : $U_1, V_1, n_{1,i}$; $i = 1, 2, \dots, n$

$$\text{'' } \approx : U_2, V_2, n_{2,i} \quad (142.4)$$



pane de adiabático
pane de diadiâmico permeável.

$$\text{Lei (141.5): } dU_j = T_j dS_j + \mu_{j,i} dn_{j,i}; \quad j = 1, 2$$

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

\hookrightarrow p/ o sistema completo:

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

(143.1)

como o sistema completo é isolado, temos que

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

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

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

consideram equilíbrio: nesse caso, a troca de partículas entre

(1) e (2) via processo adiabático é reversível

$\hookrightarrow dS = 0$; como $dU_1 = dn_{1,i}$ arbitrários

$$\hookrightarrow T_1 = T_2 \quad \Leftrightarrow \quad \mu_{1,i} = \mu_{2,i} : \text{condições de equilíbrio} \quad (143.3)$$

sobre o fluxo de moléculas entre as partículas:

consideram sistema \rightarrow estado de equilíbrio via processo
inreversível Eq. (76.2) $\rightarrow dS > 0$;

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

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

(143.4)

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

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

i.e., fluxo particulares sistema pol. químico mcion

(144.5)

p/ " " " menor

consideran: sistema hidrostático c/ $\frac{1}{2}$ componente;

Eqs. (144.5) e (142.2):

$$dU = TdS - pdv + \mu dn$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \quad (144.2)$$

$$dF = -SdT - pdv + \mu dn$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

nesse caso, temos, e.g.,

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

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n}$$

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

(144.3)

$$\Leftrightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$$

consideram transformação de Legendre:

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

$$\hookrightarrow d(F - \mu n) = -SdT - pdv - nd\mu \equiv d\tilde{\Phi} \quad (144.4)$$

$$\Leftrightarrow \tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}(T, V, \mu) : \text{grau polencial termodinâmico}$$

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

inicial: polinômios e funções homogêneas.

- o polinômio $a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$ 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 pelas duas variáveis x e y ;

- extendendo as ideias acima para funções, temos que:

$$\text{se } f(\lambda x) = \lambda^n f(x); \lambda \text{ anádönio} \quad (145.1)$$

$\hookrightarrow f(x)$ é uma função homogênea de grau n ,
nesse caso: λ : fator de escala

• consideram 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:

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

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

• derivando Eq. (145.2) w.r.t. λ :

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

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

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

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

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

• como a função de Gibbs:

$$\text{Eq. (83.2)} : G = F + PV = U - TS + PV$$

$$\textcircled{1} \text{ Eq. (146.1)} : G = TS - PV + \mu n - TS + PV = \mu n \rightarrow G = \mu n$$

(146.2)

$$\text{p/ sistema } n \text{ componentes: } G = \sum_{i=1}^n \mu_i n_i :$$

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

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

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dn + n d\mu$$

$$= TdS - PdV + \mu dn + SdT - VdP + n d\mu$$

$$dU : \text{Eq. (141.5)}$$

↳ $SdT - VdP + n d\mu = 0$: Equação de Gibbs-Duhem (146.3)

notas: T, P, μ : variáveis intensivas

Eq. (146.3) \rightarrow 3 " " " não são independentes!

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

consideram: mistura \approx gases ideais inertes em cilindro volume V , temperatura T e pressão p ;

se n_i : # mol de gás i , temos que

$$n = \sum_{i=1}^{\infty} n_i : \# \text{ de mistura} \quad (147.1)$$

eq. de estado p/ a mistura:

$$PV = nRT = (\sum_i n_i) RT \rightarrow P = (\sum_i n_i) \frac{RT}{V} = \sum_i n_i \frac{RT}{V}$$

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

: pressão que o gás i exerceria sob parâmetros cilindro volume V caso apenas gás i estivesse no cilindro

$$\hookrightarrow P = \sum_i p_i : \text{Lei de Dalton} \quad (147.2)$$

pressão mistura de gases = soma das pressões parciais

$$\cdot \text{ como: } V = \frac{nRT}{P} = \left(\sum_j n_j \right) \frac{RT}{P}$$

$$\hookrightarrow p_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \frac{RT}{RT} P = \frac{n_i}{n} P = x_i P \quad (147.3)$$

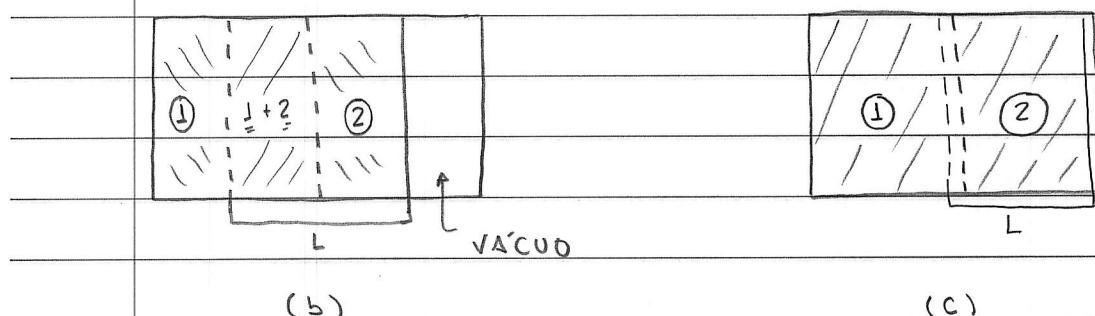
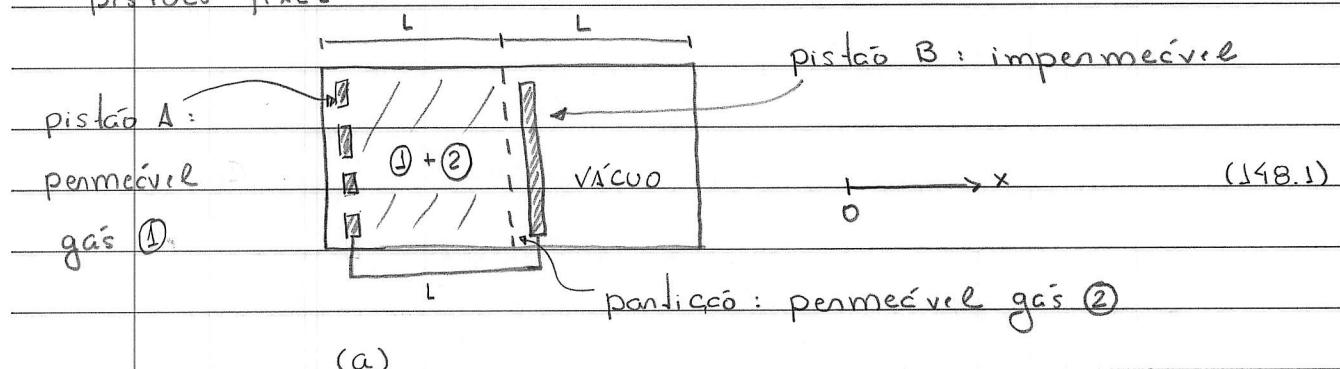
onde $x_i = \frac{n_i}{n}$: fração molar gás i

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

• consideran: mistura (inicial) de 2 gases ideais inertes

€ 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 reversível isoterмico !

consideran 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 € volume à esquerda pistão A

p'_2 : " 2 " " " direita partição permeável
área pistões

$$\hookrightarrow F_A = (p'_1 - p_1 - p_2) A \hat{x} : \text{fórcia sob pistão A}$$

$$\hookrightarrow F_B = p'_2 A \hat{x} : " " " " B$$

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

como, p_i cada estado intermedio de equilibrio

$$p'_1 = p_1 \text{ e } p'_2 = p_2 \rightarrow \vec{F}_R = 0 \rightarrow \nabla V = 0 \text{ p/ processo}$$

como processo isotermico e reversivel, temos que

$$T = \text{cte} \rightarrow U_I = U_F \rightarrow \Delta U = U_F - U_I = 0$$

$$\therefore Q = T \Delta S = T(S_F - S_I) = 0 \rightarrow S_F = S_I, \text{ pois } T \neq 0. \quad (\text{J49.1})$$

notas: S_I : entropia mistura de gases c volume v a temp. T

S_F : soma das entropias gases separados,
cada gas c volume v a temp. T

Definicao: entropia parcial: entropia do gas i da mistura
caso o gas i c volume total v a temperatura T

(J49.2)

Eq (J49.1) \rightarrow entropia da mistura de gases ideais inertes

= soma das entropias parciais:

: Teorema de Gibbs

(J49.3)

proxima etapa: consideram processo de difusao de gases ideais,

consideram: N gases ideais inertes, inicialmente

c cilindro, separados por partições,

todos gases a pressao p e temperatura T;

Ex.: $N=4$:

/\	' 2 '	/ 3 /	' 4 '
/\	' 1 '	/ /	' 2 '

(J49.4)

estado final aps remocao partições: mistura homognea

ideia: determinar ΔS e ΔG .

(s) entropia,

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

Lembrem: entropia específica gás ideal:

$$S = \int_{T'} c_p(T') dT' - R \ln p + S_0 : \text{Eq. (82.3)} \quad (150.1)$$

pt o gás i:

$$S_i = n_i S_i = n_i \int_{T'} c_{p,i}(T') dT' - n_i R \ln p + n_i S_0,i$$

pt estado inicial: gases separados por partículas

$$S_I = \sum_{i=1}^N S_i = R \sum_i n_i \left(\underbrace{\frac{1}{R} \int_{T'} c_{p,i}(T') dT' + \frac{1}{R} S_0,i}_{\equiv \sigma_i} \right) - n_i \ln p$$

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

pt estado final: mistura homogênea

como a entropia parcial do gás i assume a forma:

$$S_i = n_i \int_{T'} c_{p,i}(T') dT' - n_i R \ln p_i + n_i S_0,i$$

\uparrow nota: pressão parcial

Teo. de Gibbs (149.3):

$$S_F = \sum_i S_i = R \sum_i n_i \left(\frac{1}{R} \int_{T'} c_{p,i}(T') dT' + \frac{1}{R} S_0,i \right) - n_i \ln p_i$$

$$\hookrightarrow S_F = R \sum_i n_i (\sigma_i - \ln p_i) \quad (150.3)$$

$$\ln(x_i p) = \ln x_i + \ln p : \text{Eq. (147.2)}$$

$\hookrightarrow \Delta S = S_F - S_I = -R \sum_i n_i \ln x_i$: 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: $n_2 = 1$

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

: notam: $\forall \rho_1 \neq \rho_2$ misturas 2 gases ideais ininter

$$\therefore n_1 = n_2 = 1$$

Obs.: resultados acima valem para 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 para o processo de difusão;

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

$$\hookrightarrow h = \int c_p(T) dT + h_0 \quad (151.3)$$

Eqs. (150.1) e (151.3):

$$g = h - TS = \int c_p(T') dT' - T \int c_p(T') \frac{dT'}{T'} + RT \ln p + h_0 - T_{so} \quad (151.4)$$

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

$$\hookrightarrow g = RT(\phi + \ln p)$$

pt estado inicial: gases separados:

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

pt estado final: após difusão:

como $g_i = R_T (\phi_i + \ln p_i)$

pressão parcial

$$\ln(x_i p) = \ln x_i + \ln p : \text{Eq. (147.2)}$$

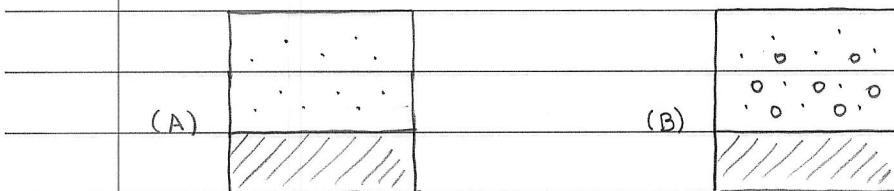
$$\hookrightarrow G_F = \sum_i n_i g_i = R_T \sum_i n_i (\phi_i + \ln p + \ln x_i)$$

$$\hookrightarrow \Delta G = G_F - G_I = R_T \sum_i n_i \ln x_i : \Delta G \text{ após difusão}$$

dos gases

notam: $\Delta G < 0$.

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



(B) um gás ideal inerte é adicionado isotermicamente;

↳ ideia: determinar a variação Δp no pressão de vapor do líquido.

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

$$p_v \text{ líquido} : G_L = \mu_L \text{ ou } g_L = \mu_L : \text{Eq. (146.2)}$$

$$p_v \text{ vapor} : g_v = RT (\ln \phi + \ln p_v) = \mu_v : \text{Eq. (151.5)}$$

$$\phi = \phi(T)$$

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

consideram dP devido introdução isotermica do gás:

$$p_v \text{ líquido} : dg_L = -S_L dT + \sigma_L dP = \sigma_L dP = d\mu_L$$

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

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

$$\hookrightarrow \frac{dp_v}{p_v} = \frac{\sigma_L}{RT} dP$$

$$\text{Se } P = p_v = p_0 \text{ em (A), temos que}$$

152.2

$$\int_{P_0}^{P_v} \frac{dp'_v}{P'_v} = \frac{\sigma_L}{RT} \int_{P_0}^P dp$$

$$\hookrightarrow \ln \frac{P_v}{P_0} = \frac{\sigma_L}{RT} (P - P_0) = \frac{\sigma_L}{RT} p'$$

Se $P_v = P_0 + \Delta P$ e $\Delta P/P_0 \ll 1$

$$\hookrightarrow \frac{\ln P_v}{P_0} = \frac{\ln P_0 + \Delta P}{P_0} \approx \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\sigma_L}{RT} (P - P_0) \quad (152.2)$$

notam Eq.(152.2) : é medida que P aumenta, ΔP aumenta;

como o volume ocupado pelo vapor = cte

\hookrightarrow aumento $\Delta P \sim$ evaporação líquido ou
aumento n_v !