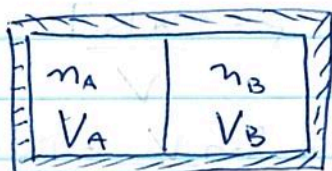


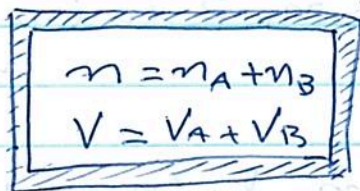
Exemplos:

Dois gases ideais distintos, à mesma pressão, temperatura, e ocupando cada um um volume V_i são separados por uma parede e são deixados



a) e se misturam espontaneamente.

Qual a variação de entropia?



$n_A \equiv n_A$ moles gás A

$n_B \equiv n_B$ " " " B

Como $pV_A = n_A RT \rightarrow V_A = \frac{n_A RT}{p}$

$pV_B = n_B RT$

$V_B = \frac{n_B RT}{p}$

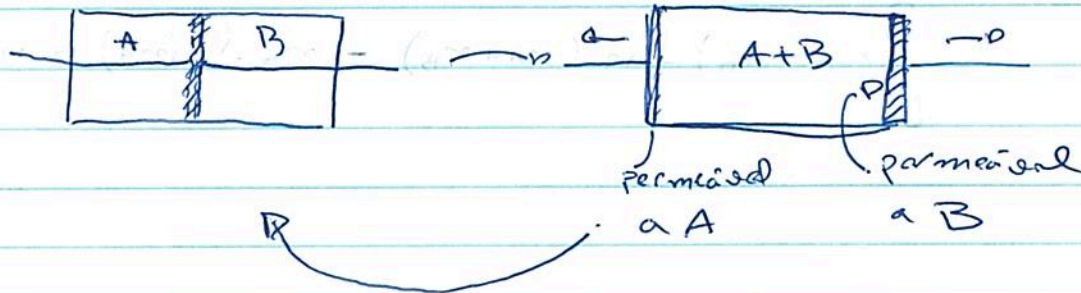
processo espontâneo \rightarrow

irreversível.

$\therefore \Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$

Caminho reversível?

expansão/compressão isotérmica.



Gas ideal $U(T) \rightarrow \Delta U = 0$

$\rightarrow \Delta W = -\Delta Q$ p/ cada compa-
mento.

$$\therefore \Delta S_A = \int_{V_A}^V \frac{p dV}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta Q = p dV$$

$$p = \frac{n_A R T}{V}$$

$$= n_A \int_{V_A}^V R \frac{dV}{V} = n_A R \ln \frac{V}{V_A} = n_A R \ln \frac{(n_A + n_B)}{n_A}$$

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V}{V_B} = n_B R \ln \frac{(n_A + n_B)}{n_B}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_A + \Delta S_B = R \left\{ n_A \ln \frac{(n_A + n_B)}{n_A} + n_B \ln \frac{(n_A + n_B)}{n_B} \right\}$$

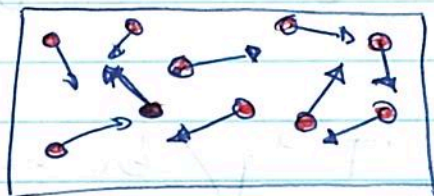
$$= R \left\{ n_A [\ln(n_A + n_B) - \ln(n_A)] + n_B [\ln(n_A + n_B) - \ln(n_B)] \right\}$$

$$= R [(n_A + n_B) \ln(n_A + n_B) - n_A \ln(n_A) - n_B \ln(n_B)]$$

Capacidade Calorífica

Energia térmica é armazenada em sólidos na forma de agitação térmica de átomos (e possivelmente) e elétrons.

Qto maior T maior será



a agitação térmica e maior a desordem microscópica no sistema e portanto maior será a entropia.

Note que se

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

temos que

$$\delta Q = C dT, \quad C \equiv \text{cap. calorífica.}$$

$$\rightarrow T dS = C dT \quad p/\sim S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\rightarrow \boxed{C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}$$

$$p/ \quad S = S(p, T) \rightarrow$$

$$\boxed{C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}$$

p/ um sólido isolante:

$$C_v \propto T^3 \quad (\text{lei de Debye})$$

p/ temp. baixas

p/ temp. altas

$$C_v \approx \text{cte.}$$

(lei de Dulong e Petit.)

$\therefore S$ aumenta com T^3 p/ baixas temp.
e p/ altas temp. S varia como $\ln T$.

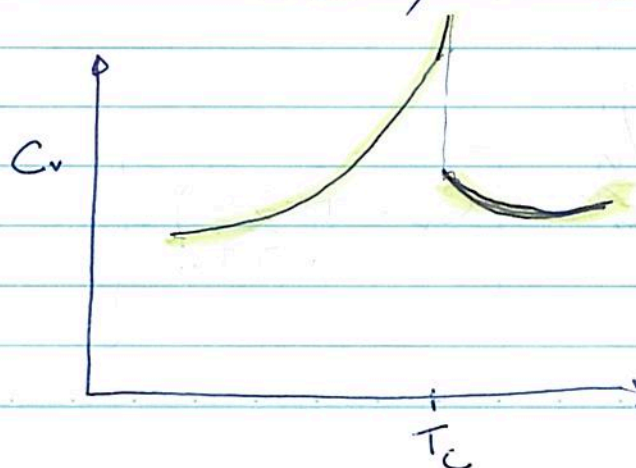
p/ metal: contribuição de elétrons
livres:

$$C_{v_e} \propto T$$

$\therefore S_e$ varia linearmente
com T .

Anomalias tipo λ no calor específico

\hookrightarrow mudança \checkmark na ordem
microscópica.



$T_c \equiv$ temp.
crítica.

$T < T_c \sim$ ordenado

$T > T_c \sim$ desordenado

\hookrightarrow geramos c/ mais
detalhes posteriormente

POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Funções de estado com dimensão de energia e com algum significado físico;

1/ sistema hidrostático.

U

Energia interna

$H = U + pV$

Entalpia

$F = U - TS$

Função de Helmholtz

$G = U - TS + pV = F + pV$ Função de Gibbs
(energias livres)

2/ outros sistemas. temos que trocar $(-p)V$ pelo par de variáveis intensiva e extensiva, a apropriado: correspondendo a $\delta W = -p dV$

corrente elétrica: ϕdz

campo elétrico $\vec{E} \cdot d\vec{p}$

campo magnético $\vec{B} \cdot d\vec{m}$

\vdots

$X_i dx_i$

Formas diferenciais:

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$$

$$\begin{aligned} dF &= dU + \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial S} dS = dU - S dT - T dS \\ &= -(S dT + p dV) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dG &= dU - T dS - S dT + p dV + V dp \\ &= -S dT + V dp \end{aligned}$$

Sendo diferenciais exatas vemos que H, F, G também são funções de estado assim como U . e pela forma diferencial temos que estes podem ser escritos com funções das variáveis próprias. (independentes entre si).

$$U = U(S, V); \quad H = H(S, p).$$

$$F = F(T, V); \quad G = G(T, p).$$

Se F um dos potenciais é dado explicitamente em função de suas variáveis próprias então teremos informação completa sobre o sistema. já que poderemos calcular qualquer um dos parâmetros de estado.

Ex. Seja a função de Helmholtz:

$$F = F(T, V).$$

$$\rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\therefore \text{Como } dF = -S dT - p dV$$

$$\text{temos que } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \text{ e } p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$\text{Como } F = U - TS \rightarrow U = F + TS$$

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V$$

\hookrightarrow equação de Gibbs-Helmholtz.

$$H = U + pV = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$\begin{aligned} \text{e } G &= F + pV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ &= -V^2 \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{F}{V} \right)_T \end{aligned}$$

Similarmente sendo

$$U = U(S, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$\rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{e} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$H = U + pV \rightarrow H = H(S, p)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

Similarmente

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

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

Note que p/ todas as funções:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V ; \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (1)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (2)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p ; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (3)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (4)$$

↳ Equações de estado.

Temos cada uma das variáveis termodinâmicas (S, T, p, V) aparecendo 2 vezes.

Além disso Como $U = U(S, V)$; $H = H(S, p)$
em $F = F(T, V)$; $G = G(T, p)$.
Cada uma dessas a parece tbm 2 vezes?

$$\therefore \text{ vemos que } \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

De fato

91

se derivarmos nos dois lados.

$$\text{em (1)} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Similarmente em (2).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

e em (3)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

e em (4)

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

coleccionando as relações (Relações de Maxwell)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T$$

obs: * multiplicação cruzada das derivadas
sempre $TS = pV$ (dim. de energia)

** pares opostos de variáveis aparecem como constante na derivação,

*** Sempre que derivamos T em rel. a p , o sinal da rel. é positivo.

Relevância dos potenciais Termodinâmicos

Vimos que apesar da expressão da 1ª lei:

$$dU = TdS - pdV$$

ter sido em princípio derivada p/ processos reversíveis ela vale p/ \forall processo, inclusive irreversível.

P/ Sistema isolado termicamente. $dU = -pdV$
 \rightarrow isentrópico \rightarrow Δ mudança rel.

P/ mudança isovolumétrica $dV = 0 \rightarrow \int W = 0$
 $\rightarrow dU = dQ_V \rightarrow$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{Como } C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \rightarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$U(S, V)$ nem sempre é conveniente já que S e V nem sempre são fáceis de ser manipulados ou medidos.

Entretanto a entalpia: $H(S, p)$ contém a variável p que é mais fácil de medir

Note que em uma mudança isoentrópica (reversível e termicamente isolada).

$$\text{Como } dH = TdS + Vdp \rightarrow dH = Vdp$$

∴ mudança de entalpia \rightarrow mudança na pressão.

p/ um processo isobárico e reversível:

$$dH = TdS$$

Como

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \rightarrow C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

Energia Livre de Helmholtz: $F(T, V)$
é relevante qdo T e V são controlados ou medidos facilmente.

$$dF = -SdT - pdV$$

e se uma variação isotérmica for realizada. $dF = -pdV = \delta W_{\text{rea}}$

ΔW_{rev} é o máximo de trabalho, que pode ser extraído de um sistema.

No caso de uma mudança irreversível, o trabalho é menor que $p dV$.

O trabalho extraído pode ser maior ou menor que ΔU dependendo se calor é fornecido ou rejeitado pelo sistema.

i. F é útil em processos isotérmicos
→ p/ mudança isocalorimétrica. $n dT \propto dT$

Já qdo a temperatura e pressão forem as variáveis mais acessíveis, a função de Gibbs é a mais útil.

Note que sob condições de transformações reversíveis isotérmicas e isobáricas:

$$dG = 0 \quad \text{várias situações em processos físicos (e químicos tbm).}$$

processos químicos há um elemento adicional.

em potencial químico.
 $N d\mu$, variação n. partículas

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

obs $(T, S), (P, V) \rightsquigarrow 2$ parâmetros
 $(T, P), (P, S) \rightsquigarrow 2$ graus de liberdade.

1/ mais graus de liberdade
 \hookrightarrow ? potenciais termodinâmicos?

TRANSFORMADA DE LEGENDRE

Seja $f = f(x) /$

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx = u dx$$

$$u \equiv \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{df}{dx}$$

queremos encontrar $g = g(u) /$

$$\frac{\partial g}{\partial u} = \frac{dg}{du} = \pm x$$

Como $df = u dx = d(ux) - x du$

$$\Rightarrow d(f - ux) = -x du$$

$$\Rightarrow \frac{d(f - ux)}{du} = -x \Rightarrow$$

$$g(u) = f(x) - ux = f(x) - x \frac{df}{dx}$$

\hookrightarrow transformada de Legendre de $f(x)$.

$$U = U(S, V)$$

trocando V por p

96

$$U - V \frac{\partial U}{\partial V} \quad , \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p$$

$$\rightarrow U + pV \rightarrow dU + d(pV) = TdS - p dV$$

$$\rightarrow \therefore H = U + pV \quad \begin{matrix} + V dp \\ + p dV \end{matrix}$$

$$e \quad dH = T dS + V dp. \quad = T$$

Trocando S em U por T

$$\rightarrow U - S \frac{\partial U}{\partial S} = U - ST; \quad \frac{\partial U}{\partial S} = T$$

$$\rightarrow dU - d(TS) = \cancel{T dS} - p dV - S dT - \cancel{T dS}$$

$$= -S dT - p dV = dF$$

$$\therefore F = U - ST \quad \rightarrow \text{Helmholtz.}$$

$$e \text{ Gibbs?} \quad U(S, V) \rightarrow G(T, p) ?$$

$$\rightarrow S \rightarrow T \quad e \quad V \rightarrow p.$$

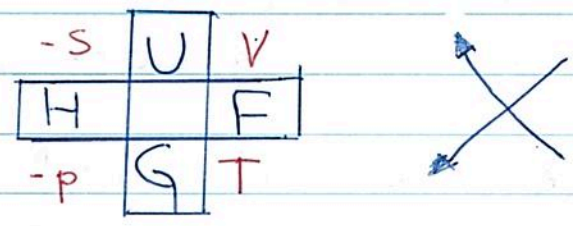
$$\rightarrow G = U - ST + pV \rightarrow dG = dU - d(ST) + d(pV)$$

$$= dU - T dS - S dT$$

$$+ p dV + V dp$$

$$dG = \cancel{T dS} - \cancel{p dV} - \cancel{T dS} - S dT + \cancel{p dV} + V dp = -S dT + V dp.$$

Obs: Quadrado (Termodinâmico) de Born



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

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

$$U = U(S, V) \quad F = F(V, T)$$

$$G = G(P, T) \quad H = H(S, P)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T ; \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

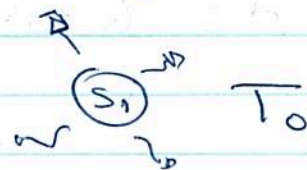
$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P ; \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V ; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

CONDIÇÕES PARA EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Seja um sistema S_1 interagente com seu meio que está à temp. T_0

Se houver calor fornecido ao sistema.



$$\delta Q \leq T_0 dS$$

Se o meio exerce uma pressão p_0 e for a única fonte de trabalho:

$$\delta W = -p_0 dV$$

$$\rightarrow dU \leq T_0 dS - p_0 dV$$

ou

$$dA \equiv dU - T_0 dS + p_0 dV \leq 0 \quad (a)$$

e

$$A \equiv U - T_0 S + p_0 V \equiv \text{disponibilidade de energia}$$

ou energia disponível.

Observe que p_0 e T_0 são referentes ao meio e não ao sistema.

Eg. (a) \rightarrow em \forall mudança de estado no sistema A não pode aumentar.

Condição geral de equilíbrio:

Energia disponível deve ser um mínimo:

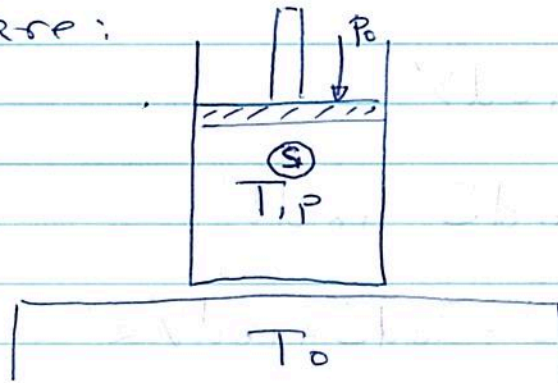
$$dA = dU + p_0 dV - T_0 dS = 0$$

p/ Δ mudança infinitesimal
do equilíbrio

$A \equiv$ (ex)ergia. = exergia.

↳ medida do trabalho máximo
que pode ser realizado por um
sistema em um dado meio
↳ depende
de proprie-
dades do meio.

Considere:



temp. e pressão de S, \neq temp. pressão
ambiente

máximo trabalho é extraído
qdo é realizado processo reversível:

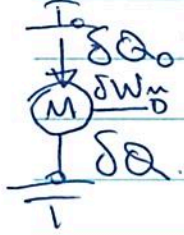
$$dU = T dS - p dV$$

$$dA = dU - T_0 dS + p_0 dV = T dS - p dV - T_0 dS + p_0 dV$$

$$\Rightarrow dA = (T - T_0) dS - (p - p_0) dV$$

$$\hookrightarrow \text{se } dA = 0 \Rightarrow (T - T_0) dS = (p - p_0) dV$$

Se a mudança de entropia de S_1 for realizada por uma máquina térmica reversível operando entre T e T_0 : esta realiza o trabalho:



$$dW_m = -(\delta Q + \delta Q_0) = -(T - T_0) dS$$

$\therefore (T - T_0) dS$ é o trabalho

máximo que pode ser extraído do sistema S_1

Condições de equilíbrio:

a) S_1 : isolado termicamente e isovolumétrica

$$\delta Q = 0 \quad dV = 0$$

$$dA = (T - T_0) dS - (p - p_0) dV$$

$$T \neq T_0 \rightarrow dA = 0 \Leftrightarrow dS = 0$$

$$\therefore dU = 0 \text{ term.}$$

b) $\delta Q = 0$, $dp = 0$ ou $p_0 = p$

$$dA = (T - T_0) dS - (p - p_0) dV = 0$$

$$dA = dU + p dV = dH = 0$$

$$\therefore dS \geq 0, dp = 0, dH \geq 0$$

c) \bar{N} - termicamente isolado, isocolorico.

$$dV = 0 \quad \text{mas} \quad dQ \neq 0.$$

$$p/ \quad \text{que} \quad dA = (T - T_0) dS + (p - p_0) dV = 0$$

$$\Rightarrow T = T_0 \quad \& \quad dT = 0$$

Neste caso

$$dA = dU - T dS = dF = 0$$

$$\therefore dT = 0, dV = 0, dF = 0$$

d) \bar{N} isolado termicamente, isobárico.

$$dp = 0, \quad T = T_0 \quad \& \quad dT = 0$$

$$\left(\begin{array}{l} p = p_0 \end{array} \right) \therefore dA = dU - T dS + p dV = dG = 0$$

$$\Rightarrow dT = 0, dp = 0, dG = 0.$$

Aplicação a sistemas simples mudanças reversíveis

→ Calor específico.

p/ mudanças de estado reversíveis:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \rightarrow \delta Q_{rev} = T dS$$

Além disso.

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

$$C_v = \frac{\delta Q}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

sendo

$$\text{calor específico} = \frac{1}{m} C_v \quad \text{e} \quad c_p = \frac{1}{m} C_p$$

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad \text{e} \quad c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p, \quad s = \frac{S}{m}$$

Note que

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left\{ T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right\} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

pelos relacionamentos de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

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

Analogamente

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial v} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \right] = T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

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

outra utilidade:

Seja $S = S(T, v)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (A)$$

semelhantemente se $S = S(T, p)$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

104

mas $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$; $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$

\therefore de (A)

$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \rightarrow C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

de (B): $C_V - C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \therefore C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

como acima.

dimos que

expansividade isobárica:

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

compressibilidade isotérmica.

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

obs.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\kappa_T} \beta_V = \frac{\beta_V}{\kappa_T}$$

$$\therefore \boxed{C_P - C_V = TV \frac{\beta_V^2}{\kappa_T}}$$

obs: Seja 1 mol gás ideal.

105

P/ $pV = RT$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$= T \frac{R}{V} \frac{R}{p}$$

$$= \frac{T R}{V p} R = \frac{T R}{\frac{T R}{R}} R = R$$

\therefore p/ gás ideal $\underline{R = C_p - C_v}$

Diferencial de uma variável intensiva com respeito à sua variável extensiva recíproca:

↳ rigidez e diferencial recíproca
↳ conformidade

Ex.

Compressibilidade isotérmica:

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

similarmente / compressibilidade adiabática:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

Note que

$$\begin{aligned} \kappa_T / \kappa_S &= \frac{(\partial V / \partial P)_T}{(\partial V / \partial P)_S} = - \frac{(\partial V / \partial T)_P (\partial T / \partial P)_V}{(\partial V / \partial S)_P (\partial S / \partial P)_V} \\ &= \frac{(\partial S / \partial V)_P (\partial V / \partial T)_P}{(\partial S / \partial P)_V (\partial P / \partial T)_V} \\ &= \frac{(\partial S / \partial T)_P}{(\partial S / \partial T)_V} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma_{\text{coef. adiabaticidade}} \end{aligned}$$

EQUAÇÕES DE ESTADO P/ GASES

Seja

$$\sigma = \frac{V}{n} \equiv \text{volume molar.}$$

n = nº moles.

e com a lei de Boyle: (1662) e Mariotte (1679)

$$p / T \text{ constante} \quad p \propto \frac{1}{\sigma} \rightarrow p\sigma = k = \text{cte.}$$

$$\therefore p_1 \sigma_1 = p_2 \sigma_2.$$

↳ saída p/ gás ideal.

Mas experimentos mais precisos e p/ vários valores de p feitos por Agnagot; Holborn e Otto; e Kamerlingh-Onnes e Keesom independentemente mostraram que p/ um gás real, $p\sigma$ é dada pela expansão (virial), (1870-1900)

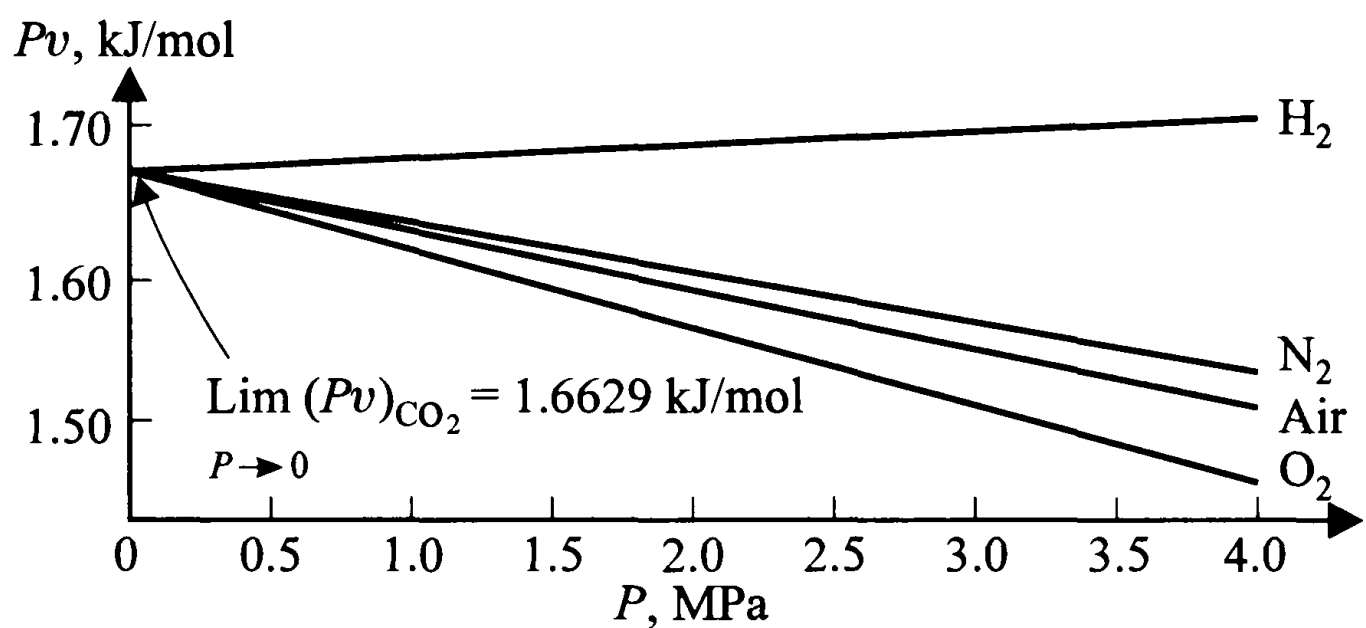
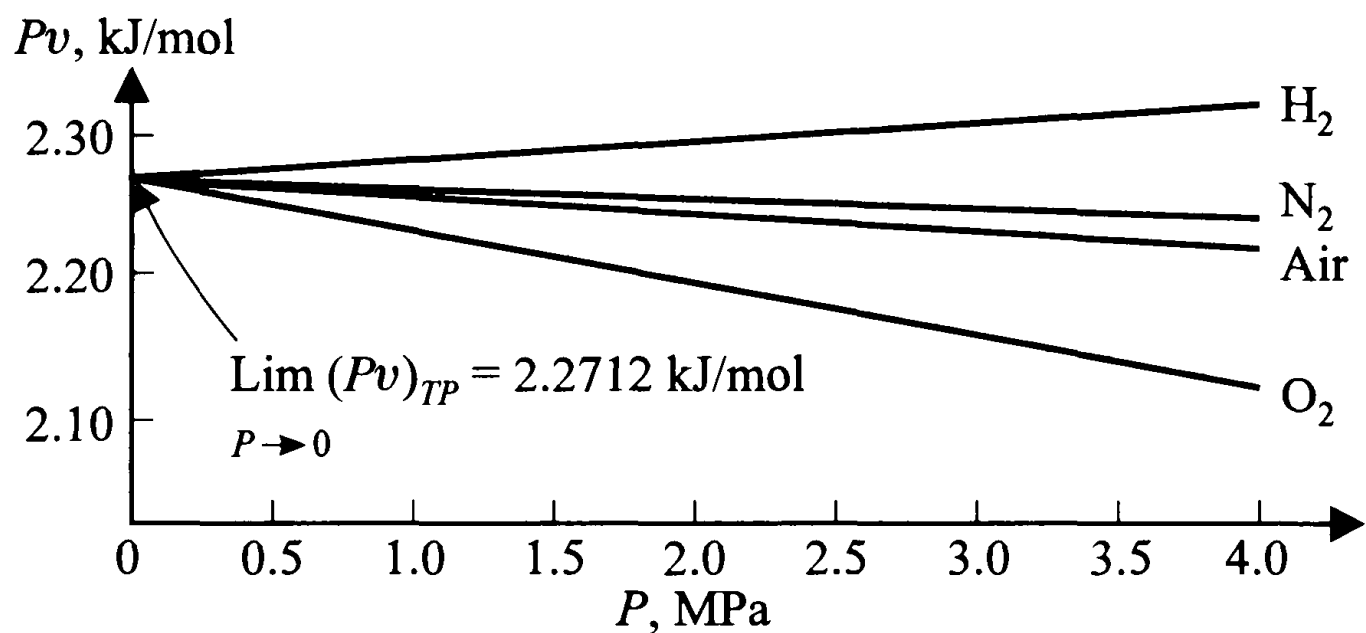
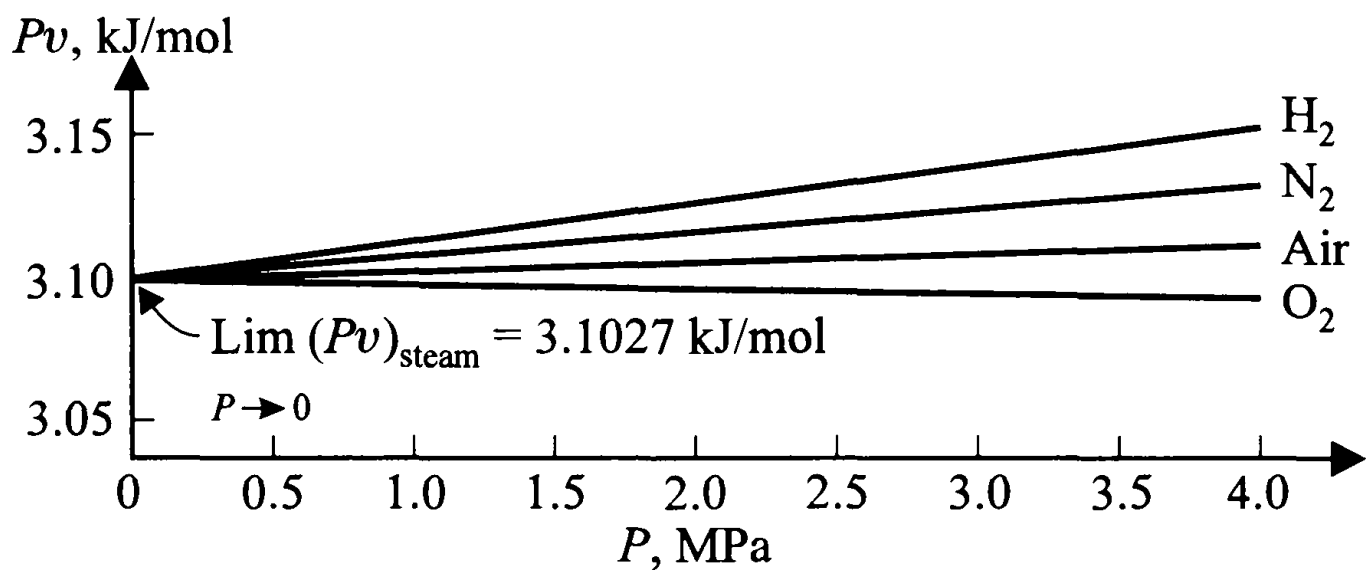
$$p\sigma = A (1 + Bp + Cp^2 + \dots)$$

$A, B, C, \dots \equiv$ (coeficientes do virial)

↳ dependem de T e do gás em particular

de 0 a 40 atm só os 2 primeiros termos são significativos.

veja figura seguinte.



da figura vemos que $p/p \rightarrow 0$
 $p\theta$ tende ao mesmo valor indep. da
 substância.

$\therefore \lim_{p \rightarrow 0} p\theta = A$ depende apenas da
 temperatura

$$\therefore A = A(T)$$

De fato p/p

$$\lim_{p \rightarrow 0} p\theta = RT$$

$$\therefore A = RT$$

Outro resultado de que $U \equiv U(T)$ é
 conhecido como lei de Joule.

Vimos que na expansão isotérmica $\Delta U = 0$,
 de fato de forma geral:

$$U(p, T) = U(0, T) + \alpha p$$

Podemos derivar a eq. de estado p /gases
 ideais partindo da lei de Boyle e
 da lei de Joule:

1ª lei:

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad \rightarrow \text{pela rel. de Maxwell}$$

$$= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$\text{Mas segundo lei de Joule } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{p}{T} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial p}{p} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{T} \right)_V$$

$$\Rightarrow \ln(p) = \ln(T) + f(V)$$

$$\Rightarrow p = T e^{f(V)}$$

$$\text{ou } p e^{-f(V)} = T$$

peça lei de Boyle, $p/T = \text{cte}$

$$p \propto \frac{1}{V} \quad \Rightarrow \quad e^{f(V)} \approx \frac{R}{V}$$

$$\Rightarrow f(V) = \ln(R/V)$$

$$\therefore pV = RT \quad \Rightarrow \quad \underline{pV = nRT} \quad , R = 8,32 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Entropia p / gás ideal.
seja $S = S(p, T)$

$$\begin{aligned} \ln dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \\ &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \end{aligned}$$

peças rel.
Maxwell

peça eq. de estado $pV = nRT \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$

Além disso $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$

$$i. \quad dS = -\frac{nR}{p} dp + \frac{C_p}{T} dT$$

110

integrando (com C_p indep. de T).

~

$$S(p, T) - S_0 = -nR \ln p + C_p \ln T$$

~ similarmente, se expressarmos

$$S \equiv S(p, T) \text{ ou } S \equiv S(p, V):$$

$$S(V, T) = S_0' + nR \ln V + C_v \ln T$$

$$S(p, V) = S_0'' + C_v \ln p + C_p \ln V$$

obs. que essa expressão $\rightarrow S \rightarrow -\infty$
 $p/T \rightarrow 0,$

e que deve haver algum problema com nossas considerações p/ este limite
 De fato a 3ª lei requer que C_v e $C_p \rightarrow 0$
 $p/T \rightarrow 0$

como seremos posteriormente

Comportamento de gases reais

Equações que levam em consideração características microscópicas p/ sua derivação.

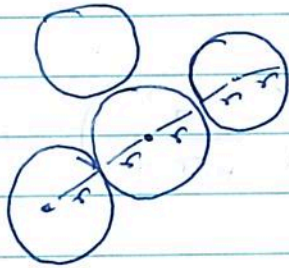
Equação de Van der Waals

gás ideal : $p = \frac{RT}{\sigma}$ — partículas pontuais
— não interagentes.

Van der Waals: partículas têm estrutura
(ocupam volume).

∴ volume disponível real = $\sigma - b$
 $b \equiv$ volume de exclusão.

partícula
esférica de raio r .



2/2 partículas:

$$b_2 = \frac{4\pi d^3}{3} = 8 \times \frac{4\pi r^3}{3}$$

dividindo por partícula

$$b_1 = \frac{b_2}{2} = 4 \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right).$$

∴ volume de 1 partícula

∴
$$p = \frac{RT}{\sigma - b}$$

Assumindo força atrativa entre partículas,
sobre as paredes de um recipiente
pressão deve ser reduzida.
e a redução deve ser proporcional à
densidade de partículas no gás.

$$p \rightarrow p_{\text{ideal}} - \frac{a}{\sigma^2}$$

$$\therefore \text{tomes } p = \frac{RT}{\sigma - b} - \frac{a}{\sigma^2}$$

ou

$$\left(p + \frac{a}{\sigma^2} \right) = \frac{RT}{\sigma - b}$$

ou

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) = \frac{n RT}{V - nb} \quad \text{Eq. Van der Waals}$$

outra:

$$p(\sigma - b') = RT \exp\left(-\frac{a'}{RT\sigma}\right)$$

Eq. do estado de Dieterici.

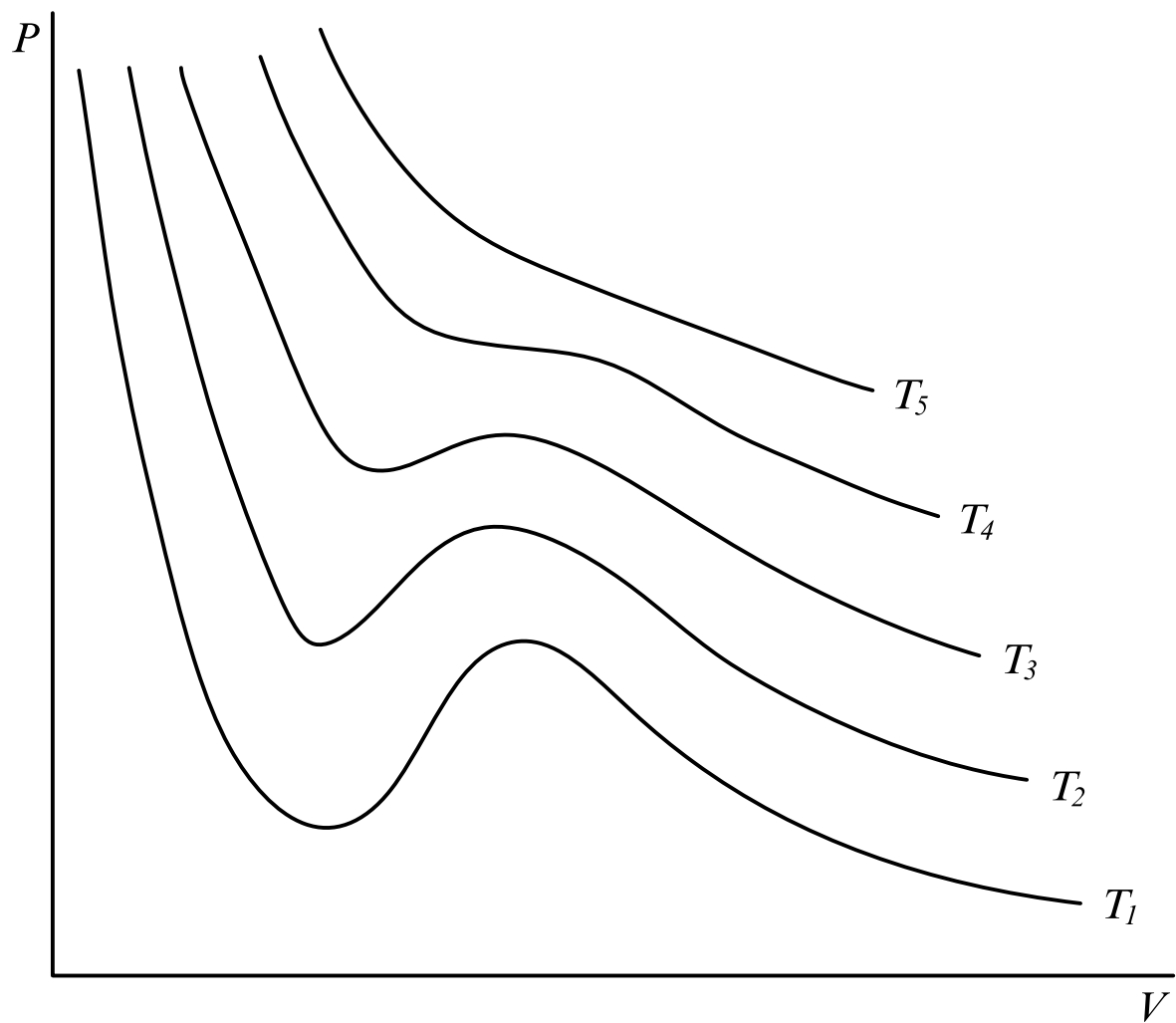


FIGURE 12.4 Isotherms of the Van der Waals equation of state. Adapted from Callen, *Thermodynamics*, p. 148, Fig. 9.1.

Para gás de Van der Waals.

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right) = \frac{nRT}{V-nb} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V-nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Como $dU = TdS - pdV$

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

pelos relações de Maxwell:

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = a \frac{n^2}{V^2} \quad \Rightarrow \quad U(V,T) = f(T) - a \frac{n^2}{V}$$

~~$= \frac{TnR}{V-nb} - \frac{nRT}{V-nb} + a \frac{n^2}{V^2}$~~

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

Se $C_V = cte \Rightarrow U(T,V) = C_V T - a \frac{n^2}{V}$