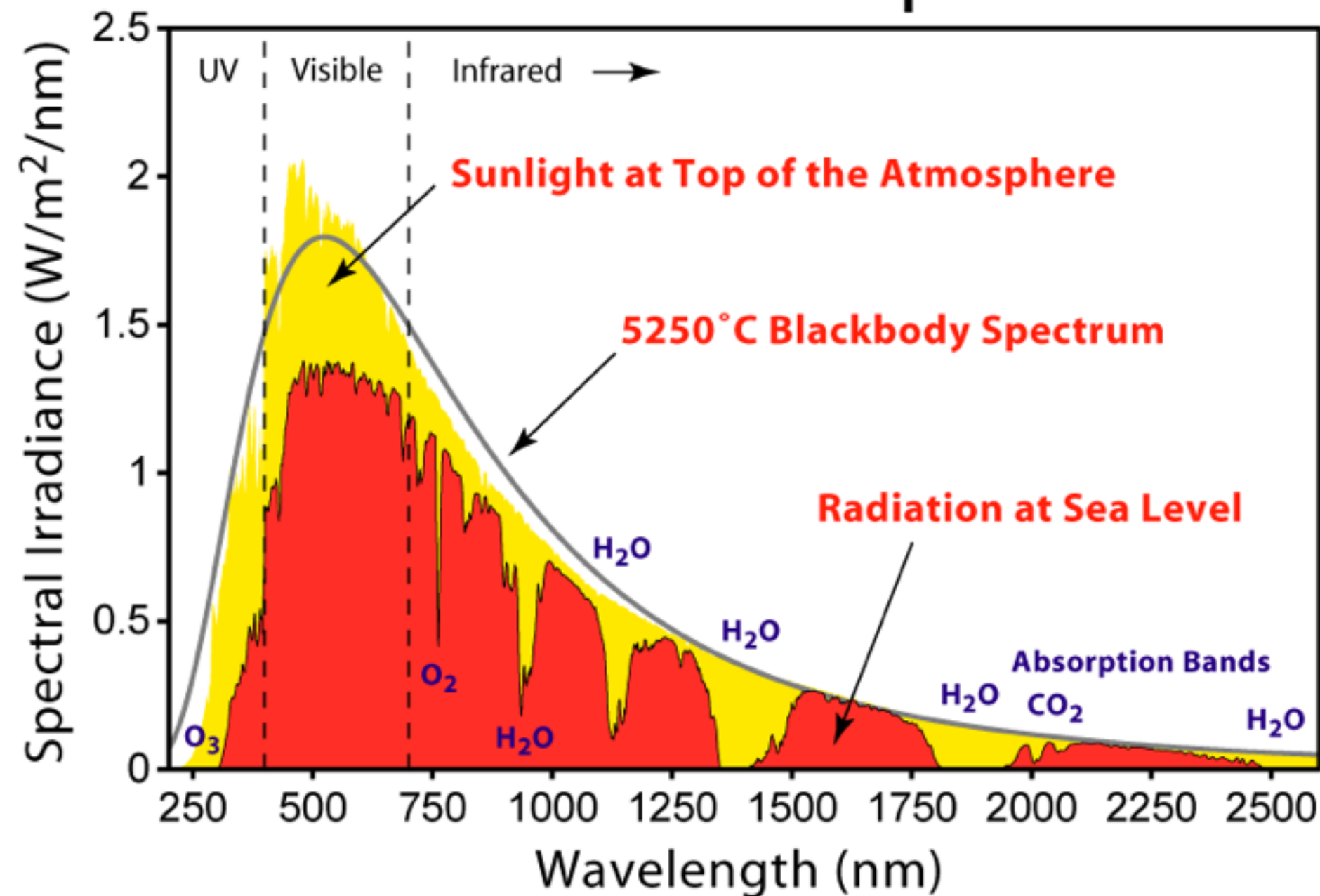


Solar Radiation Spectrum

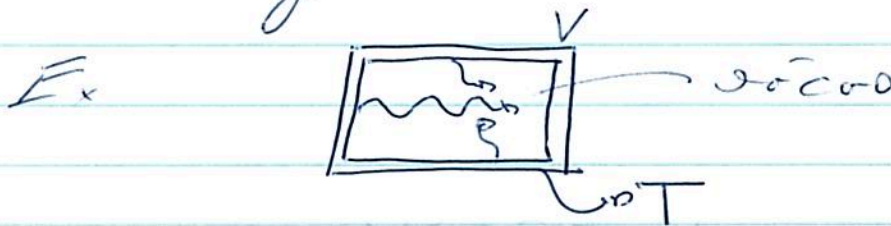


Radiação Térmica

Energia transferida por condução ou radiação:

Corpos materiais continuamente emitem e reabsorvem radiação:

Quando emissão e absorção estão equilibradas a radiação se comporta como um fluido.



Cavidade absorve dQ_{rad} de forma reversível \rightarrow

$$dS_{\text{ca}} = \frac{dQ_{\text{rad}}}{T}$$

Qdo cavidade expande \rightarrow radiação realiza trabalho $p dV$.
pressão de radiação p .

1- fóton.

$$E = h\nu$$



momentum $p = h/\lambda$, $\lambda = \frac{c}{\nu}$

pressão de radiação em cavidade.

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

$\frac{U}{V} = \rho(T) \equiv$ densidade de energia
é função da temperatura.

P/ mudanças isotérmicas.

Como $\frac{U}{V} = p(T) \leadsto \frac{U}{V}$ se mantém constante

só possível se paredes da cavidade absorverem ou emitirem radiação.

Resumindo temos:

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad ; \quad \frac{U}{V} = p(T)$$

$$e \quad dU = T dS - p dV$$

Note que $U = V p(T)$

$$\leadsto dU = d(V p(T)) = T dS - p dV$$

$$= T dS - \frac{1}{3} p(T) dV$$

$$\leadsto p(T) dV + V dp(T) = T dS - \frac{1}{3} p(T) dV$$

$$\leadsto \frac{4}{3} p(T) dV + V dp(T) = T dS$$

$$\leadsto dS = \frac{4}{3} \frac{p(T)}{T} dV + \frac{V}{T} dp(T)$$

com $S \equiv S(V, p(T)) \rightarrow$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{4}{3} \frac{p(T)}{T} ; \left(\frac{\partial S}{\partial p(T)} \right)_V = \frac{V}{T}$$

como $ds = df$ exata

116

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial p(n)} \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial p(n)}$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial p(n)} \left(\frac{k}{B} \frac{p(n)}{T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \right)_{p(n)}$$

Se $p(n) \equiv c + p \rightarrow T c + p$.

$$\frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial p(n)} \left(\frac{p(n)}{T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\text{ou} \quad \frac{4}{3} \left[\frac{1}{T} - p(n) \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial p(n)} \right)_V \right] = \frac{1}{T}$$

$$\frac{3}{4} \frac{1}{T} - \frac{1}{T} = - \frac{1}{T^2} p(n) \left(\frac{\partial T}{\partial p(n)} \right)_V$$

$$\rightarrow \frac{1}{4} \frac{1}{p(n)} = \left(\frac{\partial T}{\partial p(n)} \right)_V$$

$$\rightarrow \frac{\partial p(n)}{\partial T} = \frac{4 p(n)}{T}$$

$$\rightarrow \frac{\partial p(n)}{p(n)} = \frac{4}{T} dT \rightarrow \ln p(n) = 4 \ln T + \alpha$$

$$p(n) = a T^4, \quad a = e^\alpha$$

$a \equiv$ constante de radiação.

Portanto $\frac{U}{V} = a T^4$

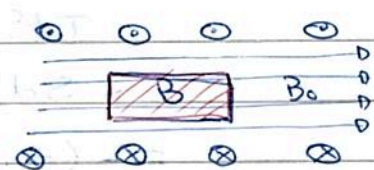
ou em termos do fluxo de radiação (radância).

$\sim \sigma T^4$

$\sigma \equiv$ constante de Stefan-Boltzmann

$\sigma = \frac{ca}{4}$

Sistema Magnético



$$B = B_0 + B_m$$

$$B_m = \mu_0 M \quad (\text{magnetização})$$

B_0 = Campo uniforme criado pelo solenóide

$$B_0 = \mu_0 H \rightarrow B = \mu_0 (H + M)$$

$$\frac{M}{H} = \chi_m = (\mu_r - 1) \equiv \text{suseptibilidade magnética.}$$

$$dW = \vec{B} \cdot d\vec{m} \quad \text{em mom. magnético total.}$$

$$dU = T dS + \vec{B} d\vec{m} \quad \text{material isotrópico}$$

em que $-p \rightarrow B$; $V \rightarrow m$

$$U = U(S, m) \rightarrow \text{travar } m \text{ por } B \quad \begin{matrix} S & U & m \\ \text{lb} & & \\ B & T & \end{matrix}$$

$$\rightarrow \text{transf. } U - \frac{m \partial U}{\partial m} = U - Bm = \text{lb}$$

Legendre

$$\begin{aligned} d\text{lb} &= dU - d(Bm) = T dS + B dm - m dB - B dm \\ &= T dS - m dB \end{aligned}$$

$$\text{lb} = \text{lb}(S, B)$$

Trocando S por T.

119

$$\begin{aligned}
 T_b - S \frac{\partial T_b}{\partial S} &= T_b - S T \Rightarrow dQ_p = dT_b - d(S T) \\
 &= T dS - m dB \\
 &\quad - S dT - T dS \\
 &= - (m dB + S dT)
 \end{aligned}$$

Note que $C_T^{(B)} \equiv \frac{\delta Q_T}{dB} = T \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = T \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_B$

Calor absorvido em uma mudança isotérmica. rel. Maxwell

Em processo adiabático reversível da magnetização em mudança.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T \stackrel{\text{da temperatura}}{=} - \frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_B$$

já que $C_B^{(T)} = C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = - \frac{C_T^{(B)}}{C_B}$

Cap. Calorífica a indução etc.

$$\chi_m = \frac{m}{V H} = \frac{M}{H}, \text{ Se } \chi_m \text{ não for muito gr.}$$

$$H \approx \frac{B}{\mu_0} = \frac{B_0}{\mu_0}$$

$$\rightarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \frac{TVB}{\mu_0} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_B$$

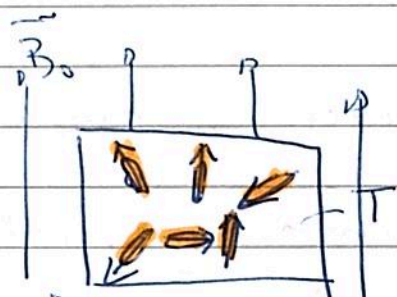
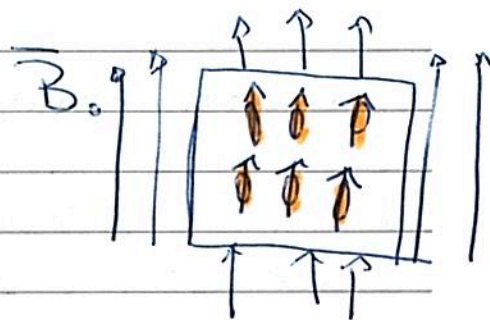
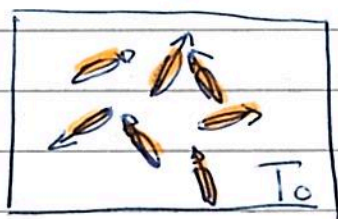
$$\text{e} \left(\frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = - \frac{TVB}{\mu_0 C_B} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_B$$

Se χ_m não muda com temperatura, material não tem nenhum efeito magnético dependente de T ou nenhum efeito Termomagnético.

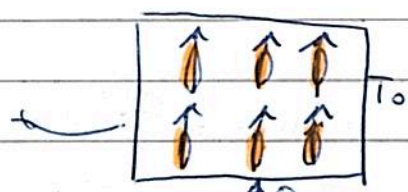
↳ Efeito magnetocalórico.

Diamagnetismo é um exemplo em que χ_m não muda com T .

Paramagnetismo:



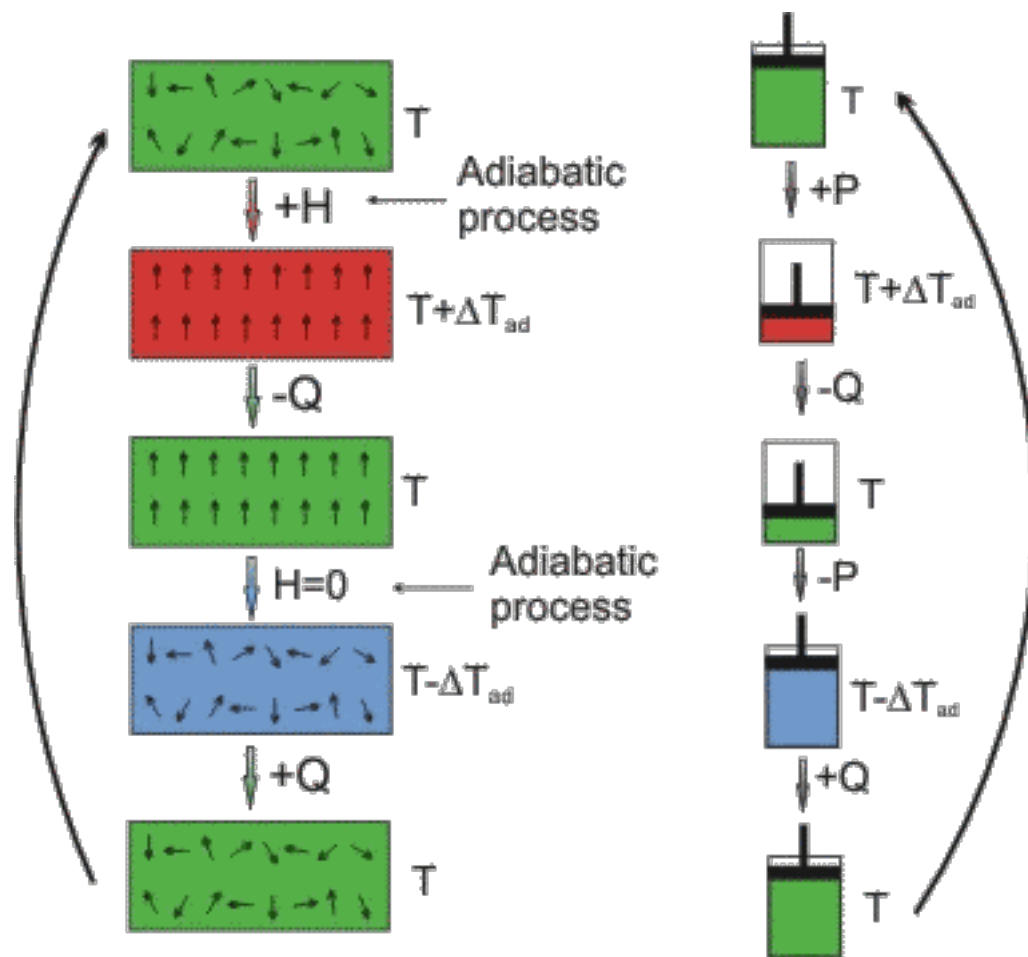
$T > T_0$



$T > T_0$



Energia térmica tende a desalinhar dipolos magnéticos.

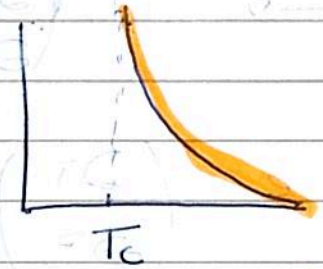


Magnetic refrigeration

Vapor cycle refrigeration

Material paramagnético:

$$\left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T}\right)_B < 0$$



de fato $\chi_m = \frac{C}{(T - T_c)}$ - Lei de Curie-Weiss.

Se $\left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T}\right)_B < 0 \rightarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T$

mudança do calor
fornecido em
processo isotérmico,
com variação de
magnetização.

Entropia e ordem magnética.

magnetização de um material paramagnético aumenta ordenamento de dipolos magnéticos (ordem magnética), e portanto decresce a contribuição magnética p/ a entropia do sistema.

ver figura de variação de entropia / temperatura

$p/B=0$ T_c indica ^{início} ordenamento espontâneo p/ temperaturas mais altas. se B é aumentada a entropia é reduzida.

Processo de resfriamento:

1) o material é inicialmente magnetizado pela aplicação do campo magnético B_1 aumentando a ordem: ($\Delta S < 0$) a temp. T_1 a \rightarrow b na figura.

2) Durante este processo de magnetização o calor envolvido com a magnetização é dissipado p/ um reservatório de Hélio líquido e portanto entropia decresce.

3) Se a desmagnetização for realizada lentamente / o processo será reversível a entropia se mantém constante e a temperatura decresce portanto.

↳ desmagnetização adiabática.
até $T = T_2$ onde
p/ $B = 0$ novamente

Usualmente - método utilizado p/ resfriamento abaixo de $T = 0,3K$.
até o descolamento do refrigerador de diluição

Resfriamento por desmagnetização adiabática

Fig. 8.5. The entropy of a paramagnetic salt as a function of temperature and magnetic induction.

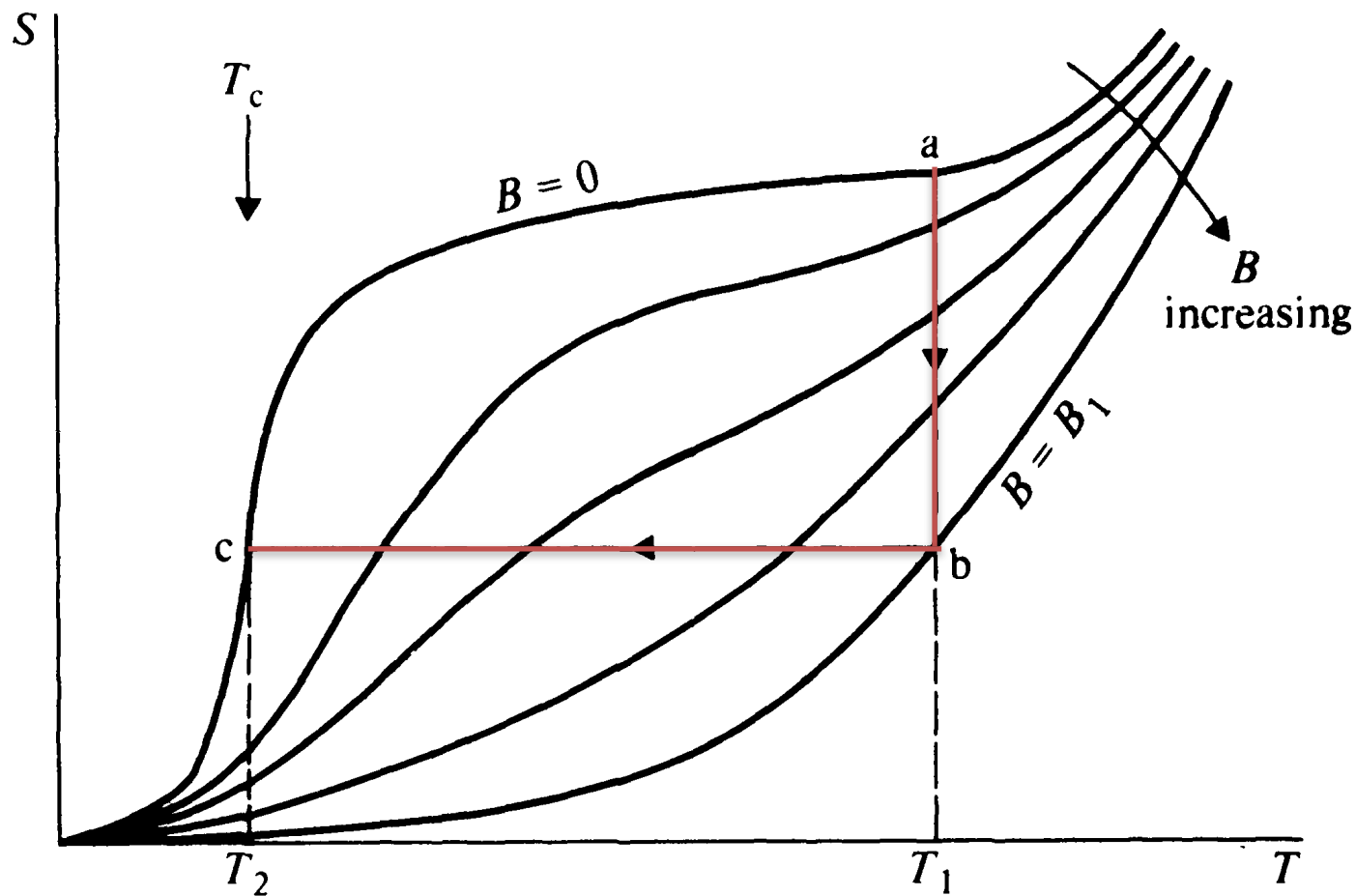
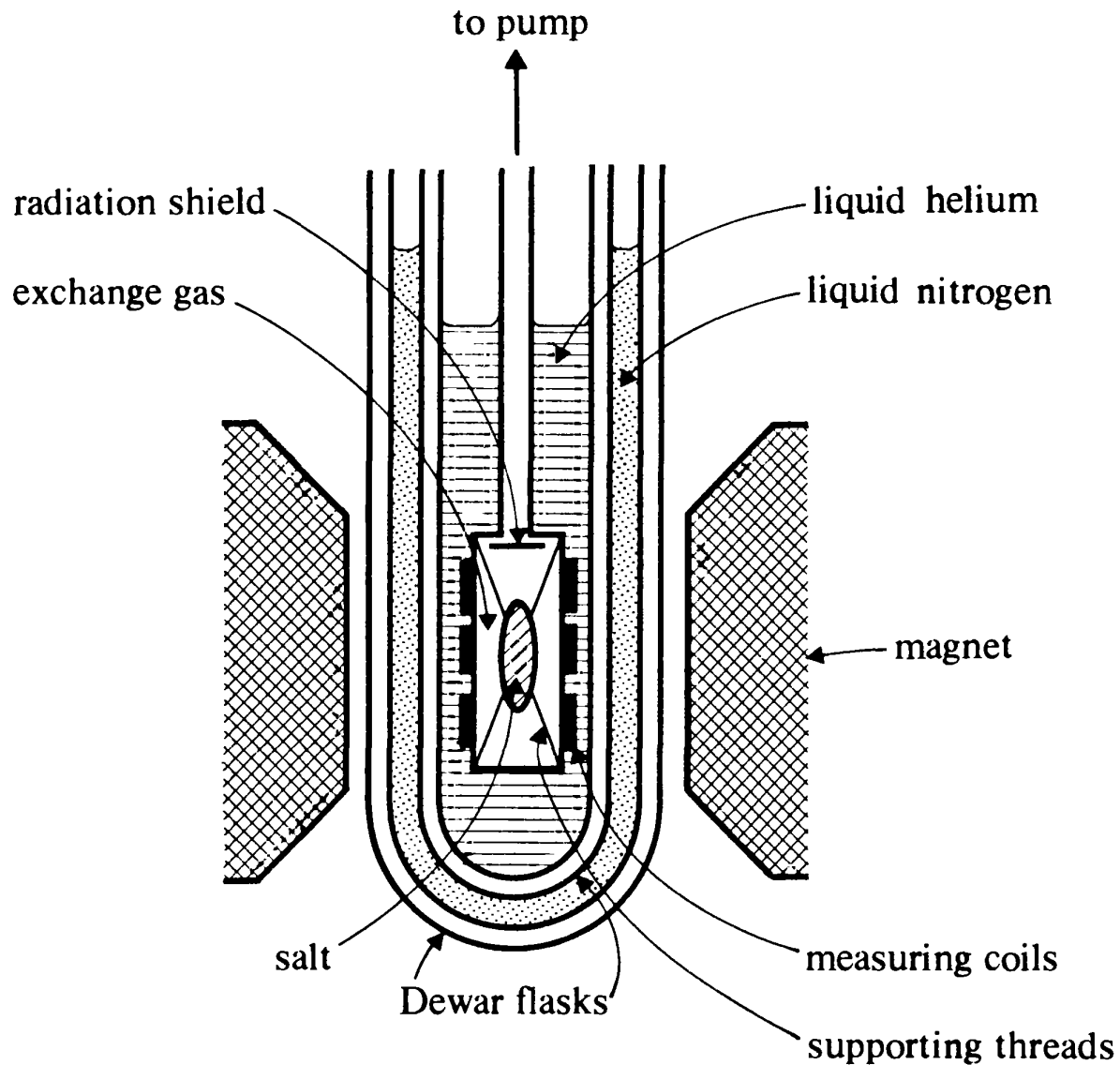


Fig. 8.6. A typical arrangement for adiabatic demagnetization experiments.



Longe do pto de Curie \rightarrow Lei de Curie: $\frac{C}{T}$

Melhor Lei de Curie - Weiss: $\frac{C}{T - T_c}$

ainda não ideal já que de fato χ_m é gr em T_c mas finita.

Seja $M = M(B, T)$.

$$C_B(B, T) = \frac{\partial Q_B}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B$$

$$\left(\frac{\partial C_B}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial B} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \right] = T \frac{\partial^2 S}{\partial B \partial T}$$

$$= T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial B} = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T$$

$$= T \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_B \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_B \quad (\text{rel. Maxwell})$$

$$= T \left(\frac{\partial^2 m}{\partial T^2} \right)_B = \frac{TVB}{N_0} \left(\frac{\partial^2 \chi_m}{\partial T^2} \right)_B$$

$$\chi_m \approx \frac{N_0 m}{VB}$$

$$\text{Como } \chi_m \approx \frac{C}{T - T_c} \rightarrow \left(\frac{\partial C_B}{\partial B} \right)_T = \frac{2kTVB}{N_0 (T - T_c)^3}$$

→ integrando:

$$C_B(B, T) = C_B(0, T) + \int_0^B \frac{2CTVB}{\mu_0(T-T_c)^3} dB$$

$$= \underbrace{C_B(0, T)}_{\substack{\text{outras contribuições} \\ \text{(rede, magnetização} \\ \text{espontânea)}}} + \frac{CTVB^2}{\mu_0(T-T_c)^3}$$

↑
outras contribuições
(rede, magnetização
espontânea).
→ próximo a T_c

→ mudança
na ordem
magnética
devido a $B \neq 0$

longe de T_c $C_B(0, T)$ pequeno/

$$C_B(B, T) \approx \frac{CTVB^2}{\mu_0(T-T_c)^3}$$

Lembre-se que tínhamos obtido:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = - \frac{TVB}{\mu_0 C_B} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T}\right)_B$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = - \frac{TVB}{\mu_0} \cdot \frac{\cancel{\mu_0} (T-T_c)^3}{CTVB^2}$$

$$\times (-1) \frac{C}{(T-T_c)^2}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = \frac{(T-T_c)}{B} \quad \hookrightarrow \quad \left(\frac{dB}{B}\right)_S = \frac{dT}{(T-T_c)} \Big|_S$$

11

Seg Ter Qua Qui Sex Sab Dom

-D

$$\left(\frac{T_1 - T_c}{T_2 - T_c} \right) = \frac{B_1}{B_2}$$

125



TENSÃO SUPERFICIAL

Manifestação macroscópica da atração intermolecular.

Em líquidos — tensão superficial tende a minimizar a área da superfície.

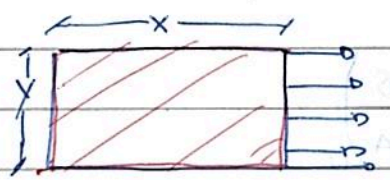
Ex. pequenas gotículas de líquido são esféricas — forma que minimiza a área p/ um dado volume fixo.

Superfície — (U, T, S)

variável extensiva: $A \equiv$ área da superfície.

variável intensiva: $\sigma \equiv$ tensão superficial

Trabalho (reversível) p/ alterar área de superfície em dA :



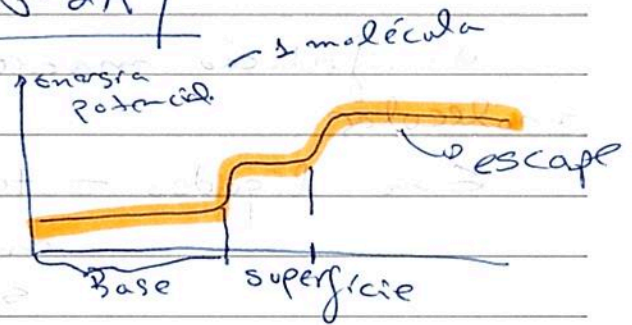
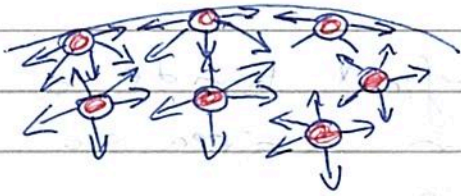
$dW = \sigma dA$, — $\sigma \equiv$ força exercida pela superfície na direção normal às suas bordas, dividida pela extensão da borda.

$$\sigma = F/y$$

$$dW = F dx = \frac{F}{y} y dx = \sigma dA$$

Assim

$$dU = T dS + \sigma dA$$



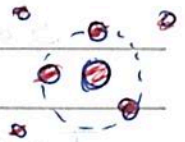
Energia da superfície \propto n^o moléculas na superfície

moléculas uniformemente distribuídas na superfície \rightarrow n^o \propto A.

$$\therefore U = f(T) A, \quad f(T)?$$

interação apenas entre 1^{os} vizinhos.

$$\sigma = \sigma(T) \quad (\text{indep. da área})$$



$$\rightarrow dU = T dS + \sigma dA$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\sigma}{T} dA$$

(Exata)

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial A} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial A} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial U} \left(-\frac{\sigma}{T} \right)$$

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_U = - \frac{d}{dT} \left[\frac{\sigma(T)}{T} \right] \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_A$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_A = T^2 \frac{d}{dT} \left[\frac{\sigma(T)}{T} \right]$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial U} \right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = -T^2 \frac{d}{dT} \left[\frac{\sigma(T)}{T} \right]$$

$$U = f(T) A$$

$$f(T) = -T^2 \frac{d}{dT} \left[\frac{\sigma(T)}{T} \right]$$

$$= -T^2 \left(\frac{1}{T} \frac{d\sigma(T)}{dT} - \frac{\sigma(T)}{T^2} \right)$$

$$= \left(-T \frac{d\sigma(T)}{dT} \right) + \sigma(T)$$

$$\therefore U = \left[\sigma(T) - T \frac{d\sigma(T)}{dT} \right] A$$

Sabemos que acima de $T = T_c$ a tensão superficial se anula. \therefore Teremos que manter $T \leq T_c$.

Eötvoös : $\sigma(T) = \sigma_0 (1 - T/T_c)$.

Ferguson : $\sigma(T) = \sigma_0 (1 - T/T_c)^n$, $n \geq 1$

ambos p/ $T \leq T_c$.

problemas 10.6 e 10.7, e Lemons.

hipótese simples. seja $f(T) = cT$ /

$$U = cTA \quad / \quad c = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_A \stackrel{\text{calor específico}}{\approx} \text{cte área.}$$

Seja $f(T) = cT$ ->

$$cT = \sigma(T) - T \frac{d\sigma(T)}{dT}$$

$$c = \frac{\sigma(T)}{T} - \frac{d\sigma(T)}{dT}$$

$$\hookrightarrow \sigma(T) = cT \ln(T_c/T) ; 0 \leq T \leq T_c$$

$$\text{com } \sigma(T_c) = 0$$

Potencial químico

A cada mole adicionado ou subtraído de uma superfície de um líquido aumenta ou diminui sua área por uma dada quantidade A_0 .

$n \equiv \#$ moles na superfície.

$A \equiv$ área da superfície.

$\rightarrow n = \frac{A}{A_0}$, $A_0 \equiv$ depende da espécie e que compõe a superfície.

Tinhamos:

$$dU = TdS + \sigma dA = TdS + \sigma A_0 d(A/A_0)$$

com $\sigma A_0 \equiv \mu \Rightarrow$ potencial químico

$$\hookrightarrow dU = TdS + \mu dn$$

obs \rightarrow Mudança de energia interna. μ preço (em energia) para alterar número de partículas na superfície.

dU com δQ , δW e também com dn agora.

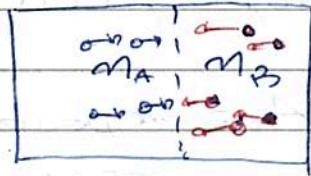
Com $U = U(S, n)$

131

$$\rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_n ; \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_S$$

qdo n varia \rightarrow sistema aberto.

De forma geral é um sistema composto de subsistemas.

 $N_{\text{total}} \text{ fixo}$ n_A e n_B podem variar

? / cada subsistema. $U = U(S, V, n)$
(supondo homogeneidade)

$$\rightarrow dU = T dS - p dV + \mu dn$$

 $dn > 0 \rightarrow$ adição $dn < 0 \rightarrow$ subtração de moles

agora: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} ; -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} ; \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V}$

dessa forma podemos escrever

$$\mu = \mu(S, V, n)$$

Note que $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn$

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

2 subsistemas A e B.

Equilíbrio difusivo:

$$\mu_A = \mu_B$$

Se estiverem em equilíbrio térmico:

$$-T \left(\frac{\partial S_A}{\partial n_A} \right)_{U_A, V_A} = -T \left(\frac{\partial S_B}{\partial n_B} \right)_{U_B, V_B}$$

ln

$$\frac{\partial S_A}{\partial n_A} = \frac{\partial S_B}{\partial n_B}$$

Seja $U = U_A + U_B$ e $N = n_A + n_B$ fixos.

se N é fixo $\rightarrow dN = 0 \rightarrow dn_A = -dn_B$

$$\therefore \frac{\partial S_A}{\partial n_A} - \frac{\partial S_B}{\partial n_B} = \frac{\partial S_A}{\partial n_A} + \frac{\partial S_B}{\partial n_A} = 0$$

$$\rightarrow \frac{\partial (S_A + S_B)}{\partial n_A} = \frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial n_A} = 0 \rightarrow S_{\text{tot}} \text{ é constante}$$

Note também que se

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$\rightarrow \mu dN = dU - TdS + pdV$$

Mas

energia livre Gibbs: $G = U - TS + pV$

$$\rightarrow dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$\boxed{dG = \mu dN - SdT + Vdp}$$

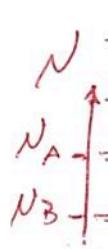
\rightarrow em transformação isotérmica e isobárica:

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

De fato $\rightarrow \mu N = U - TS + pV = G$

$$\mu = \frac{G}{N} \equiv \text{energia livre por mol.}$$

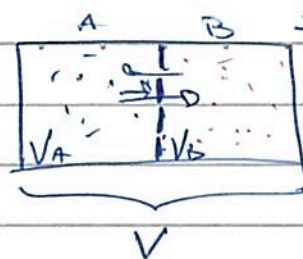
ops: se $\mu_A \neq \mu_B \rightarrow$ partículas tendem a fluir do sistema com maior potencial químico p/ o de menor pot. químico.



Note que

$$dU_A = T_A dS_A - p_A dV_A + \mu_A dn_A$$

$$dU_B = T_B dS_B - p_B dV_B + \mu_B dn_B$$



Se $T_A = T_B$ \equiv equilíbrio térmico.

$p_A = p_B$ \equiv equilíbrio isobárico.

$$\rightarrow d(U_A + U_B) = T d(S_A + S_B) - p d(V_A + V_B) + (\mu_A - \mu_B) dn_A$$

$$\hookrightarrow dU_{\text{tot}} = T dS_{\text{tot}} - p dV + (\mu_A - \mu_B) dn_A$$

$$\hookrightarrow \mu_A = \mu_B \quad \equiv \quad \text{equilíbrio difusivo.}$$

$$dU_{\text{tot}} = T dS_{\text{tot}} - p dV \quad \text{como já havíamos obtido anteriormente.}$$

Além disso. $p / \mu_A \neq \mu_B$

$$dn_A = \frac{1}{(\mu_A - \mu_B)} \left[dU_{\text{tot}} - \underbrace{T dS_{\text{tot}} + p dV}_{dS_{\text{tot}} \geq 0} \right]$$