

# Cálculo do calor de transformação de $S_n^b$ a $S_n^c$

devidete:  $S_0$  não depende dos parâmetros do sistema (só do tipo de material)  
↳ i.e. da estrutura cristalina

1º -  $S_n^b$ : de  $T \rightarrow 0$  a  $T_0$ , processo quantitativo:

$$S^b(T_0) = S^b(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^b(T')}{T'} dT'$$

2º -  $S_n$  cincente: de  $T \rightarrow 0$  a  $T_0$ , processo quantitativo:  
+ transformação de  $S_n^c$  a  $S_n^b$  (absorve calor)

$$S^b(T_0) = S^c(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^c(T')}{T'} dT' + \frac{Q_0}{T_0}$$

↳ calor de transformação

$$S^b(0) = S^c(0) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow \frac{Q_0}{T_0} = \int_0^{T_0} \frac{C^b(T')}{T'} dT' - \int_0^{T_0} \frac{C^c(T')}{T'} dT' \\ S^b(T_0) \text{ igual em ambos casos} \end{array} \right.$$

Usando medições dos calores específicos

$$(T = 292^\circ K) \rightarrow Q_0 = 2130 \text{ J}$$

Medindo  $Q_0$  directamente:  $Q_0 = 2240 \text{ J}$

Impossível sem a 3ª lei da Termodinâmica

Compatíveis!

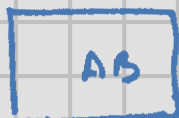
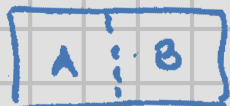
Exemplo 2: 2 substâncias A e B que podem formar um composto



}

AB = Sulfeto de chumbo:  $\text{PbS}$

AB



→

$$S^{A+B}(0) = S^{AB}(0)$$

$$\hookrightarrow S^{A+B}(T_0) = S^{A+B}(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^A(T')}{T'} dT' + \int_0^{T_0} \frac{C^B(T')}{T'} dT'$$

$$S^{AB}(T_0) = S^{AB}(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^{AB}(T')}{T'} dT'$$

$$S^{A+B}(T_0) - S^{AB}(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C^A(T')}{T'} dT' + \int_0^{T_0} \frac{C^B(T')}{T'} dT' - \int_0^{T_0} \frac{C^{AB}(T')}{T'} dT'$$

↑

A partir dos calores específicos podemos calcular propriedades do sistema, as diferenças de entropia, sem ter nenhum conhecimento do tipo de reação que transforma  $A+B$  em  $AB$ .

# Gases ideais

Demonstração de que  $E = E(T)$  a partir de  $pV = \nu RT$

Em geral, podemos assumir que  $E = E(V, T)$

Então, matematicamente:  $dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$

Indica que variáveis permanecem constantes

Mas:  $Tds = dQ = dE + pdV$

(quasiestático)

$pV = \nu RT \Rightarrow p = \frac{\nu RT}{V}$

$\rightarrow ds = \frac{1}{T} dE + \frac{\nu R}{V} dV \Rightarrow$

$ds = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \right] + \frac{\nu R}{V} dV =$

aplicar definição de  $dE$

$ds = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{\nu R}{V} \right] dV$

diferencial exato

$s = s(V, T)$

Matematicamente:  $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T dV$

Valido  $\forall V, T$

Então:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{\partial R}{V} \end{aligned} \right\}$$

Teorema de Schwarz:  $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) &= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial E}{\partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} + 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial E}{\partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \\ \text{Iguais independentemente} & \\ \text{da ordem de diferenciação} & \\ \text{(T. Schwarz?)} & \end{aligned}$$

Pelo tanto:  $\frac{\partial E}{\partial V} = 0 \Rightarrow E = E(T) \text{ // q.q.d}$

Historicamente:  $pV = nRT$  tirada de forma fenomenológica  
↳ esta derivação muito importante.

## Calores específicos do gás ideal:

$$dQ = dE + p dV$$

### Calor específico molar a $V = \text{cte}$ : $c_V$

$$dV = 0 \Rightarrow dQ = dE + \cancel{p dV} = dE$$

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \begin{array}{l} c_V \text{ pode ser } c_V(T) \text{ mas não} \\ \text{de } V \quad (E \neq E(V)) \end{array}$$

$(V = \text{cte})$

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \Rightarrow dE = c_V \cdot \nu dT \quad (\text{gás ideal})$$

$\uparrow$   
 $V = \text{cte}$

### Calor específico a $p = \text{cte}$ :

O volume muda, em geral, ao dar calor:

$$dE = c_V \nu dT \Rightarrow dQ = dE + p dV = c_V \nu dT + p dV$$

ainda

válida ( $E = E(T)$ )

Equação de estado  $pV = \nu RT \rightarrow p dv = \nu R dT$   
 $\bar{p} = d\bar{e} \quad \uparrow$   
 A variação do volume tem de vir de uma variação na T.

Então:

$$dQ = C_V \nu dT + \nu R dT = (C_V \nu + \nu R) dT = (C_V + R) \nu dT$$

$$C_p = \frac{1}{\nu} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \Rightarrow$$

$$C_p = C_V + R$$

$C_p > C_V$  (como já tínhamos visto)

Usando informação microscópica podemos ir mais longe:

Gás monoatômico

$$\Omega(E, V) = \beta V^N E^{3N/2} \rightarrow \beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{1}{E} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2} N k T$$

$$\downarrow (Nk = \nu R)$$

$$E = \frac{3}{2} \nu R T \Rightarrow C_V = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{3}{2} \nu R \Rightarrow$$

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

$\uparrow$   
 Gás monoatômico

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R \Rightarrow$$

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

$\hookrightarrow$  Tabela