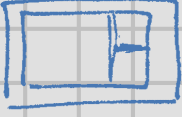


Expansão adiabática de um gás:

Se $T = \text{cte}$, processo quasiestático $\rightarrow pV = \text{cte}$

Mas:  \rightarrow gás isolado do exterior (processo adiabático)
 \hookrightarrow pode expandir-se $\Rightarrow T$ vai a variar
 \downarrow
(a expensas da sua energia interna!)

$$dQ = 0 = C_v \cdot \nu dT + p dV$$

Depende de T, p, V

$pV = \nu RT \rightarrow$ expressar uma das variáveis em função das outras

$$\hookrightarrow p dV + \nu R dT = \nu R dT \Rightarrow dT = \frac{p}{\nu R} dV + \frac{V}{\nu R} dP$$

$$dQ = 0 = C_v \nu \cdot \left[\frac{p}{\nu R} dV + \frac{V}{\nu R} dP \right] + p dV = \left[C_v \frac{p}{R} + p \right] dV + C_v \frac{V}{R} dP =$$

$$0 = \left(C_v \frac{1}{R} + 1 \right) p dV + C_v \frac{V}{R} dP \Rightarrow \underbrace{(C_v + R)}_{C_p} p dV + C_v V dP = 0$$

Dividir por $C_v p V$ $\Rightarrow \underbrace{\frac{(C_v + R)}{C_v}}_{\gamma} \frac{dV}{V} + \frac{C_p}{C_v} \frac{dP}{P} = 0$

$$C_v + R = C_p \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad \curvearrowright$$

$C_v \approx$ independente de $T \Rightarrow \gamma$ aprox. independente de T

Integrando $\rightarrow r \ln V + \ln P = \text{cte.}$

ou $P V^\gamma = \text{cte}$ $\gamma > 1 \Rightarrow$ varia mais rápido
do que no caso isotérmico.

$$P V^{C_p/C_v} = \text{cte}$$

DERIVAÇÃO DAS RELAÇÕES GERAIS

Para substâncias homogêneas

- Relações de Maxwell
- Entropia
- Calores específicos

Sistema homogêneo \rightarrow único parâmetro externo relevante V

Equação fundamental: $dQ = Tds = dE + pdv$

Considerar como variáveis independentes: S, V

(Variamos as duas ao mesmo tempo.)

$$dE = Tds - pdv$$

\uparrow
Eq. anterior

$$E = E(S, V) \Rightarrow dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V ds + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dv$$

\uparrow
matematicamente

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

Por ser dE função de estado
(ou diferencial exato)

\Downarrow
 T, S, p, V : não podem mudar
de forma arbitrária \rightarrow tem
uma relação que garante essa
igualdade.

Relação que garante (*): $\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}$ (T. Schwartz)

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

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

↓
Reflete o facto de que
E é uma quantidade
que depende só do estado.

↳ Repetir este processo \rightarrow definir funções de estado \rightarrow relações entre derivadas cruzadas.

Variaáveis independentes: S, p

$$dE = Tds - pdv$$

↳ Precisamos exprimir em função de S, p (ds, dp)
v, T → dependentes.

$$d(pv) = pdv + vdp \Rightarrow -pdv = vdp - d(pv)$$

$$dE = Tds - d(pv) + vdp \Leftrightarrow d(E + pv) = Tds + vdp$$

Definimos uma nova função de estado: entalpia:

$$H \equiv E + pv$$

$$\Rightarrow dH = Tds + vdp$$

$$H(S, p) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p ds + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s dp$$

$$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = v \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \\ \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \uparrow \\ \text{derivadas} \\ \text{cruzadas} \end{array} \right.$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p$$

Variáveis independentes: T, V

$$dE = Tds - pdv$$

Qui fazer agora? \rightarrow por dE em função de dT .

$$d(TS) = Tds + sdT \Rightarrow Tds = d(TS) - sdT$$

$$dE = d(TS) - sdT - pdv \Leftrightarrow d(E - TS) = -sdT - pdv.$$

Energia livre de Helmholtz:

$$F \equiv E - TS$$

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

$$dF = -SdT - pdv$$

$$F = F(T, V) \Rightarrow dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)}_{-P} dV$$

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

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

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

Repetirnos. variáveis independentes: T, P

$$dE = Tds - pdv \quad \left\{ \begin{array}{l} dE = d(TS) - SdT - d(pv) + vdp \\ d(E - TS + pV) = -SdT + vdp \end{array} \right.$$

\ /
mudar as duas

$$d(TS) = TdS + SdT$$

$$d(pV) = vdp + pdv$$

Energia livre de Gibbs:

$$G \equiv E - TS + pV$$

$$\text{ou: } G = H - TS \quad \text{ou} \quad G = F + pV$$

$$G = G(T, P) \rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = v \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

Relação entre c_p e c_v :

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

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

Objectivo: encontrar de forma

genérica a relação entre

C_p e C_v

$T, P \rightarrow$ variáveis mais fáceis de controlar experim. $\Rightarrow S = S(T, P)$

$$dQ = T ds = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right] = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

$p = \text{cte} \Rightarrow dP = 0 \rightarrow$ definição de C_p

Para calcular C_v : $T, V \rightarrow$ variáveis relevantes ($V = \text{cte}$)

Por dQ em função de T, V

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dQ = T ds = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP =$$

$$= C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \right] =$$

$$\stackrel{\substack{\uparrow \\ dV=0}}{=} C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dT =$$

$$dQ = \underbrace{\left[C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right]}_{C_v} dT \quad (V = \text{const!})$$

$$C_v = C_p + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

↳ Não é fácil de medir

Relação de Maxwell:

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

Variação do volume com a temperatura a $V = \text{const.}$ → Fácil de medir

Coefficiente de expansão volumétrica:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -V\alpha$$

Para sólidos ou líquidos $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ não é fácil de medir

Mudança de $T \Rightarrow$ variação muito grande de $P \rightarrow$ constrangimento no contêntor.

Eq. de Maxwell não útil $\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

$$V = \text{cte} \Rightarrow dV = 0 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \rightarrow \alpha!$$

$$k \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad ; \quad \text{compressibilidade isotérmica}$$

↑
derivada < 0 (para $P \uparrow \Rightarrow V \downarrow$)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{k} \quad \Rightarrow \quad C_V = C_P + T(-V\alpha) \cdot \frac{\alpha}{k}$$

$$C_P - C_V = VT \frac{\alpha^2}{k} \quad \rightarrow \text{Relaciona } C_P, C_V \text{ com quantidades que podemos medir e tabular.}$$

Para quantidades molares:

$$\left. \begin{array}{l} C_P, C_V \rightarrow c_P, c_V \\ V \rightarrow \frac{V}{\nu} = v \end{array} \right\} \quad c_P - c_V = \frac{V}{\nu} \cdot T \frac{\alpha^2}{k}$$

Para sólidos e líquidos: $C_P \approx C_V$ (lado direito pequeno)

Exemplo

Aplicação ao gás ideal

$$PV = \nu RT$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P: \quad P = \text{cte} \Rightarrow P dV = \nu R dT \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\nu R}{P}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{\nu R}{P} = \frac{\nu R}{\nu RT} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{1}{T}$$

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

$$\hookrightarrow T = \text{cte} : d(pV) = 0 \Rightarrow p dv + v dp = 0$$

$$p dv = -v dp \Rightarrow \left(\frac{dv}{dp} \right)_T = -\frac{v}{p} \Rightarrow k = \left(-\frac{1}{v} \right) \cdot \left(-\frac{v}{p} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{p}$$

$$C_p - C_v = v T \frac{\alpha^2}{k} = v T \frac{\frac{1}{T^2}}{\frac{1}{p}} = \frac{v p}{T} = \frac{2RT}{T}$$

$$\boxed{C_p - C_v = 2R} \Leftrightarrow \boxed{C_p - C_v = R}$$

Comportamento dos calores específicos para $T \rightarrow 0$:

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

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

Para $T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow S_0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial T}$ permanece finita \Rightarrow

Por tanto:

$$\boxed{C_v \rightarrow 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{para} \\ C_p \rightarrow 0 \end{array} \right. \quad T \rightarrow 0}$$

Alternativa para ver isto:

$$V = \text{cte} \rightarrow S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_v(T')}{T'} dT'$$

Finito $\Rightarrow C_v \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$

\hookrightarrow O sistema tende ao seu estado fundamental \Rightarrow reduzir mais a temperatura não implica diminuição da energia interna

$S_0 \rightarrow$ independente dos parâmetros do sistema

\hookrightarrow independente de V, P

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \rightarrow 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha \rightarrow 0$$

Relações de
Maxwell

Coefficiente de
expansão volu-
métrico

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \text{propriedade mecânica.}$$

↳ mantém valor $\neq 0$.

$$\alpha \rightarrow 0 \Rightarrow C_p - C_v \rightarrow 0 \text{ para } T \rightarrow 0$$

$$\frac{C_p - C_v}{C_v} \rightarrow 0 \text{ para } T \rightarrow 0$$

Para o gás ideal: $C_p - C_v = R \rightarrow$ a equação de estado perde a validade (efeitos quânticos)