

Quatro expressões combinadas das 1ª e 2ª leis foram apresentadas, Eq. 4.4, Eq. 4.6, Eq. 4.8 e Eq. 4.10. Todas representam modos válidos de descrição de mudanças termodinâmicas para qualquer sistema através de qualquer processo. Todas estas equações serão escritas frequentemente em desenvolvimentos subsequentes. Cada uma das funções de energia ~~foram~~ fornece uma medida simples de algum aspecto de alguma variável de processo para classes de processos especificamente definidas. Meios mnemônicos têm sido imaginados para ajudar a memorização dessas equações. Entretanto, de preferência recomenda-se que as definições de H , F e G sejam elas próprias memorizadas; então a estratégia simplificada ^{apresentada aqui} em duas linhas deriva essas expressões combinadas das 1ª e 2ª leis.

Um conjunto de variáveis experimentais fornece o núcleo de informação prática sobre um material específico essencial para resolver problemas termodinâmicos envolvendo fins materiais. Essas quantidades são comumente medidas em laboratório e publicadas em extensas tabelas e bancos de dados, tais como as contidas nos Apêndices B e F e nas referências [7-9] no final do capítulo. Uma quantidade significativa dessas informações está disponível online sem custo como se nota nas referências. O desenvolvimento desse tipo de informação é caro e o acesso a bancos de dados para classes específicas de materiais (por exemplo, ligas a base de níquel para aplicações aeroespaciais) estão disponíveis para compra, oferecidas por ~~algas~~ empresas que compi-

lorn e acessam os dados.

(2)

A definição dessas variáveis experimentais reflete diretamente as medições envolvidas.

O coeficiente de expansão térmica, α , é obtido a partir da medida da variação de volume do material quando a temperatura é aumentada, e com o sistema mantido a pressão constante. A definição:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad [K^{-1}] \quad (4.11)$$

reporta a variação fracional ("a fração da variação") do volume molar de uma substância com a temperatura. O coeficiente de expansão de qualquer substância material varia com a temperatura, pressão e composição do sistema. Valores típicos de α são listados na Tabela 4.1 (de DeHoff) e no Apêndice B.

O coeficiente de compressibilidade β , é determinado pela medida da variação do volume da substância a medida que a pressão aplicada a ela é aumentada, enquanto a temperatura é mantida constante. Sua definição,

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (atm^{-1}) \quad (4.12)$$

é normalizada para se referir a fração da variação em volume com o aumento da pressão. A derivada nesta definição é invariavelmente ("naturalmente") negativa (quando P aumenta, V diminui); então, a inclusão do sinal de menos garante que os valores tabulados de β serão números positivos. Note que β também varia com a temperatura e a pressão nas quais é medido e é diferente para materiais diferentes. Tabela 4.2 e Apêndice B listam valores típicos de β .

Informação experimental sobre o comportamento térmico ⁽³⁾ de substâncias é contida no conceito de capacidade térmica. Essa quantidade é determinada experimentalmente pela medida precisa do aumento da temperatura quando uma pequena quantidade, determinada (medida), de calor é deixada fluir reversivelmente para o interior do sistema. Como calor é uma variável de processo, é necessário especificar o caminho do processo usado em uma medida particular de capacidade térmica. Virtualmente todos os dados de capacidade térmica são medidos e compilados para um de dois processos simples (T ct. ou P ct.).

~~Se a temperatura aumenta, dT,~~

Se o aumento de temperatura, dT , é medido em um sistema montado de tal forma que a pressão é mantida constante e o calor, δQ , é transferido reversivelmente, então a capacidade térmica a pressão constante, C_p , é obtida da definição

$$\delta Q_{rev, p} = C_p \cdot dT_p \quad (4.13)$$

Capacidades térmicas medidas são normalizadas para se obter o valor por mol de uma substância; então as unidades de C_p nos bancos de dados são $[J/mol \cdot K]$. Essa variável experimental também varia com a temperatura, pressão e composição. Quase todas as medidas de capacidade térmica são feitas a 1 atmosfera; a dependência da pressão dessa quantidade pode ser computada teoricamente e pode-se mostrar que é pequena; a dependência da pressão ainda não foi largamente investigada.

A Figura 4.1 (consultar DeHoff) ilustra a dependência da temperatura dos valores de C_p para uma variedade de substâncias a 1 atm de pressão e acima de temperatura $\rightarrow$

ambiente. A variação em intervalos de temperatura, abaixo da temperatura ambiente é significativamente mais complicada. Acima da temperatura ambiente, onde a maioria das aplicações práticas da termodinâmica surgem, observa-se que a variação de C_p com a temperatura segue uma relação empírica relativamente simples: ④

$$C_p(T) = a + bT + \frac{c}{T^2} + dT^2 \quad (4.14)$$

Tabelas de dados de capacidade térmica, tais como a Tabela 4.3 e o Apêndice B, fornecem valores de a , b , c e eventualmente d para uma variedade de elementos e compostos químicos. Para cálculos termodinâmicos de maior precisão, alguns bancos de dados apresentam equações de até 9 termos.

A capacidade térmica também pode ser medida em um sistema confinado em um encapsulamento rígido de forma que, à medida que calor flui para o sistema, o volume do sistema é restrito e permanece constante. Medidas precisas do aumento da temperatura que acompanha o influxo de uma quantidade conhecida de calor fornece a capacidade térmica a volume constante, C_v , definida pela relação:

$$\delta Q_{rev, V} = C_v \cdot dT_V \quad (4.15)$$

Após normalização, as unidades para C_v também são $[J/mol \cdot K]$; C_v também varia com a temperatura, pressão e composição.

Para o sistema a pressão constante, a absorção de calor resulta em ambos um aumento da temperatura e uma expansão do volume do sistema; no caso do sistema $\rightarrow$

restrito a um volume constante, todo o calor absor- (5)
vido serve para aumentar a temperatura. Então, mais
calor é necessário para aumentar a temperatura de uma
substância de um grau a pressão constante que a
volume constante. Se conclui que, em geral,
 $C_p > C_v$, e isso é geralmente observado. Será demons-
trado em uma seção posterior que essas duas variáveis
experimentais são relacionadas entre si (Eq. 4.48);
dada informação sobre α e β para o sistema, se
uma capacidade térmica é conhecida a outra pode
ser computada.

Será posteriormente demonstrado neste capítulo que
se α , β e C_p são conhecidos para qualquer sistema
simples, isto é, um para o qual $\delta W' = 0$, então
variações em todas as funções de estado podem ser
computadas para qualquer processo arbitrário através
do qual aquele sistema pode passar. Nenhuma informa-
ção adicional é necessária. Então, essas variáveis
experimentais estão no centro de nossa estratégia
para resolução de problemas práticos que requerem
termodinâmica. Os intervalos ^{de valores} que essas quantidades
podem ter em sólidos, líquidos e gases estão
resumidos (sumarizados) nas Tabelas 4.1 a 4.3.

