

SMM0562 – Termodinâmica dos Materiais

**Aula 3 – Variáveis e Relações
Termodinâmicas**

Prof. Eduardo Bellini Ferreira

Departamento de Engenharia de Materiais –
EESC/USP

Classificação das relações termodinâmicas

- I. As Leis da Termodinâmica
- II. Definições Termodinâmicas
- III. Relações de Coeficiente
- IV. Relações de Maxwell
- V. Condições para o Equilíbrio (cap. 5 DeHoff)

As Leis da Termodinâmica

- 1ª Lei:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W'$$

- Trabalho mecânico reversível:

$$\delta W_{rev} = -P dV$$

- Calor absorvido reversível:

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

- Combinação dos enunciados acima:

$$dU = T dS - P dV + \delta W'$$

(essa é uma equação central nos procedimentos matemáticos da Termodinâmica)

Definições em Termodinâmica

Funções de energia

- Medidas da energia de um sistema que diferem da energia interna, U .
- Seu uso simplifica a descrição de sistemas aplicados para certas classes de processos.
- São simplesmente medidas mais convenientes de energia em tais aplicações, ao invés de considerarmos toda a energia interna U .

Definições em Termodinâmica

Funções de energia

- Entalpia, H

$$H \equiv U + PV$$

- É uma função de estado, pois é definida em termos de outras funções de estado.
- Uma alteração infinitesimal da entalpia de um sistema pode ser obtida por diferenciação:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

- Substituindo na expressão combinada das 1ª e 2ª Leis:

$$dH = [T dS - P dV + \delta W'] + PdV + VdP$$

e simplificando

$$dH = TdS + VdP + \delta W'$$

Definições em Termodinâmica

Funções de energia

- $dH = TdS + VdP + \delta W'$ é uma forma alternativa da expressão combinada das 1ª e 2ª Leis, tão geral quanto a primeira.
- É conveniente na descrição de ciclos de motores térmicos, por exemplo, pois apenas trabalho mecânico é realizado ($\delta W' = 0$) e o processo ocorre à pressão constante ($dP = 0$, *processo isobárico*):

$$dH_P = TdS_P = \delta Q_{rev,P}$$

Para essa classe de processo (e somente para essa), a função de estado definida como entalpia fornece uma medida direta da troca de calor reversível do motor com o entorno.

Definições em Termodinâmica

Funções de energia

- Energia livre de Helmholtz, F

$$F \equiv U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = [T dS - P dV + \delta W'] - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - PdV + \delta W'$$

- Outra forma combinada das 1ª e 2ª Leis e tão geral quanto.
- Simplifica a descrição de processos sujeitos ao controle da temperatura, comuns em laboratório. No caso de temperatura constante ($dT = 0$, *processo isotérmico*):

$$dF_T = -PdV_T + \delta W'_T = \delta W_T + \delta W'_T = \delta W_{T,total}$$

Para processos isotérmicos, a Energia Livre de Helmholtz fornece uma medida do trabalho reversível total realizado pelo ou sobre o sistema.

Definições em Termodinâmica

Funções de energia

- Energia livre de Gibbs, G

$$G \equiv U + PV - TS = H - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = [T dS - P dV + \delta W'] + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP + \delta W'$$

- Outra forma de combinação entre as 1ª e 2ª Leis e tão geral quanto.
- Simplifica a descrição de processos sujeitos ao controle tanto da pressão quanto da temperatura: *isotérmico* $dT = 0$ e *isobárico* $dP = 0$):

$$dG_{T,P} = \delta W'_{T,P}$$

Para tais processos, por exemplo, transformações de fase e reações químicas, a Energia Livre de Gibbs fornece uma medida do trabalho reversível não mecânico realizado pelo ou sobre o sistema.

Definições em Termodinâmica

Variáveis Experimentais

- Informações empíricas sobre um material específico, essenciais para resolver problemas termodinâmicos envolvendo tal material.
- Geralmente são medidas em laboratório e publicadas em bancos de dados.
- Apêndices B e E do DeHoff.

Definições em Termodinâmica

Variáveis Experimentais

- *Coeficiente de Expansão Térmica, α*

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Cuja unidade é K^{-1} .

Depende da temperatura, pressão e composição da substância.

TABLE 4.1
Typical Values of Coefficients of Thermal Expansion α for Common Materials^a

Material	$\alpha_L \times 10^6 K^{-1}$	$\alpha \times 10^6 K^{-1}$
Aluminum	23.5	70.5
Chromium	6.5	19.5
Copper	17.0	51.0
Lead	29.0	87.0
Potassium	83.0	250
Sodium	71.0	213
Alumina (Al_2O_3)	7.6	23
Silica (SiO_2)	22.2	66
Silicon Carbide (SiC)	4.6	14

^a Reported values are for linear expansion coefficients, α_L ; for isotropic systems the volume coefficient $\alpha = 3\alpha_L$.

Source: Brandes, E.A., Ed., *Smithells Metals Reference Book*, 6th ed., Butterworths, London, 1983.

Definições em Termodinâmica

Variáveis Experimentais

- *Coeficiente de Compressibilidade, β*

$$\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Cuja unidade é atm^{-1} .

Depende da temperatura, pressão e composição da substância.

TABLE 4.2
Typical Values of Coefficients of Compressibility
May Be Estimated from DataBase Value for the
Modulus of Elasticity, E^a

Material	$\beta \text{ (atm)}^{-1} \times 10^7$
Aluminum	12
Carbon (Graphite)	340
Copper	6.6
Iron	5.9
Tungsten	2.9
Alumina (Al_2O_3)	8.3
Boron Nitride (BN)	37
Silicon Carbide (SiC)	6.5
Silica Glass	42

^a For isotropic materials $\beta = 3/E$ with properly converted units.

Sources: Reynolds, C.L., Jr., Faugham, K.A., and Baker, R.E., Metals, *J. Chem. Phys.*, Vol. 59, p. 2934, 1973; Kingery, W.D., Bowman, H.K., and Uhlman, D.R., Ceramics, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, p. 777, 1976.

Definições em Termodinâmica

Variáveis Experimentais

- *Capacidade Térmica à pressão constante, C_P , $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)$*

$$\delta Q_{rev,P} \equiv C_P dT_P$$

Também muda com a temperatura, pressão e composição da substância, mas a dependência com a pressão pode ser calculada teoricamente e demonstra-se que é pequena.

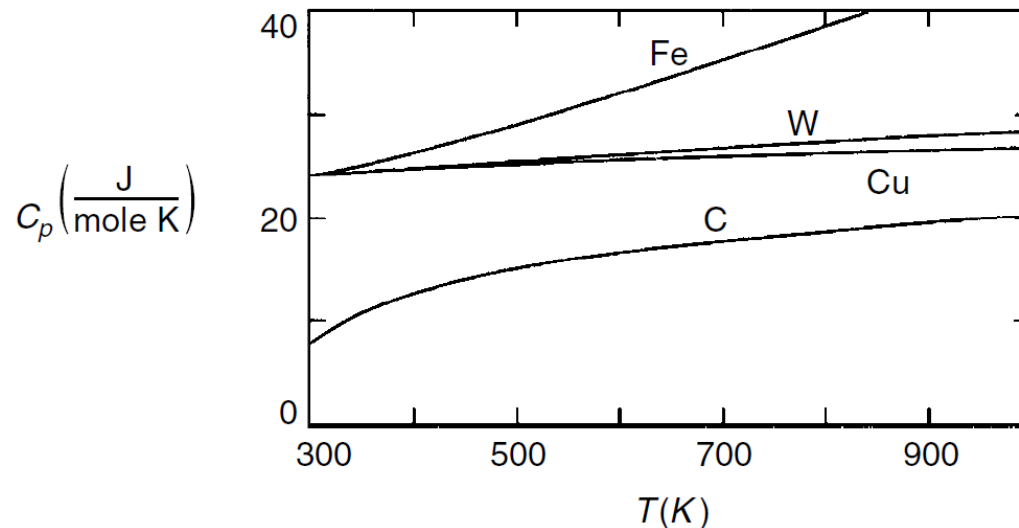


FIGURE 4.1 Variation of heat capacity with temperature for a variety of common materials.

Definições em Termodinâmica

Variáveis Experimentais

- *Capacidade Térmica à pressão constante, C_P*

$$\delta Q_{rev,P} \equiv C_P dT_P$$

- Unidade: $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)$
- Em geral utiliza-se uma relação empírica para temperaturas acima da ambiente (abaixo é mais complicado):

$$C_P = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2} + d \cdot T^2$$

TABLE 4.3

Experimental Values of the Variation of Heat Capacity at Constant Pressure (C_P) for Common Materials above Room Temperature^a

Material	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
Aluminum	20.7	12.3	—
Carbon (Diamond)	9.12	13.2	—
Copper	22.6	5.6	—
Gold	23.7	5.19	—
Iron (α)	37.12	6.17	—
Nickel	17.0	29.5	—
Silver	21.3	8.5	1.5
Silicon	23.9	2.5	-4.1
Tungsten	24.0	3.2	—
Alumina (Al_2O_3)	21.9	3.7	—
Silica (SiO_2)	15.6	11.4	—

^a Empirical expression for the heat capacity for this table is

$$C_P(T) = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Values are reported in Joules per mole.

Source: Brandes, E.A., Ed., *Smithells Metals Reference Book*, 6th ed., Butterworths, London, 1983. (Compare to Appendix D.)

Definições em Termodinâmica

Variáveis Experimentais

- *Capacidade Térmica à volume constante, C_V*

$$\delta Q_{rev,V} \equiv C_V dT_V \left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right)$$

- Para um sistema à pressão constante, o calor absorvido resulta em tanto aumento da temperatura quanto expansão do sistema.
- Para um sistema à volume constante, todo o calor absorvido atua para aumentar a temperatura.
- Assim, mais calor é necessário para aumentar a temperatura de uma substância de um grau à pressão constante que à volume constante: $C_P > C_V$.
- Essas duas variáveis experimentais são relacionadas entre si: se α ou β é conhecido para o sistema, a capacidade térmica à pressão constante pode ser calculada a partir do conhecimento da capacidade térmica à volume constante e vice versa.

Definições em Termodinâmica

Variáveis Experimentais

- Se α , β e C_P são conhecidos para um sistema simples ($\delta W' = 0$), **todas** as ***funções de estado*** podem ser calculadas para qualquer sistema em qualquer processo arbitrário!

Relações de coeficiente

- Relações de coeficiente derivam das propriedades matemáticas das funções de estado de várias variáveis (funções ordinárias):

$$Z = Z(X, Y)$$

- Se essa função for suave e contínua, e apresentar derivadas contínuas, uma mudança infinitesimal pode ser representada por mudanças independentes em X e Y :

$$dZ = MdX + NdY$$

onde

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \text{ e } N = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X$$

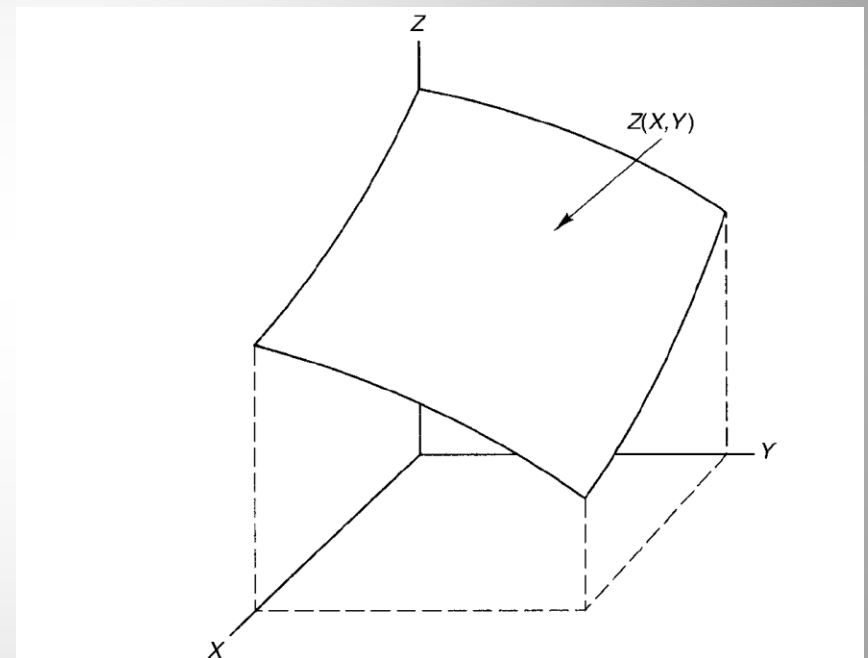


FIGURE 4.2 Geometric representation of the notion “Z is a function of X and Y.”

Relações de coeficiente

- Aplicando na expressão combinada das 1ª e 2ª Leis, considerando processos simples ($\delta W' = 0$):

$$dU = T dS - P dV$$

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

- O mesmo para as demais expressões de combinações das 1ª e 2ª Leis, considerando processos simples ($\delta W' = 0$):

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

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

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

Relações de coeficiente

- Cuidado:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$$

Na verdade:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

- As relações de coeficiente podem ser generalizadas para funções de mais de duas variáveis:

$$Z = Z(X, Y, U, V, \dots)$$

$$dZ = MdX + NdY + PdU + RdV + \dots$$

Relações de Maxwell

- Servem para ampliar a coleção de relações (equações) que podem vir a ter aplicação para algum problema específico.
- Derivam simplesmente das propriedades matemáticas das funções de estado.
- Considerando

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \quad \text{e} \quad N = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X$$

Podemos encontrar as seguintes derivadas, apenas invertendo as variáveis parciais:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \left[\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y\right]_X \quad \text{e}$$
$$\left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y = \left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X\right]_Y$$

A ordem da diferenciação não altera o resultado. Assim:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y$$

- Em cálculo com muitas variáveis, essas relações são chamadas de condições de Cauchy-Riemann.
- Servem para determinar se uma equação diferencial (ex: $MdX + NdY$) é uma diferencial exata (isto é, existe uma função $Z(X, Y)$ para a qual $MdX + NdY$ é a derivada).
- Isso será verdade se e somente se a última equação à esquerda for satisfeita.

Relações de Maxwell

- Assim, por inspeção visual (apenas alguns exemplos, existem outras):

- De $dU = T dS - P dV$
$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

- De $dH = T dS + V dP$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

- De $dF = -S dT - P dV$
$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

- De $dG = -S dT + V dP$
$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Por exemplo, usando a definição:

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

Substituindo na última expressão abaixo, observa-se que

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

A variação da entropia em função da pressão de um sistema é determinada pelo seu coeficiente de expansão térmica. Uma expressão nem um pouco intuitiva!

Relações de Maxwell

- Exercício, demonstre que

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -TV \left(\alpha^2 + \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_p \right)$$

Relações de Maxwell

- Podem ser generalizadas para sistemas de mais de duas variáveis:

$$dZ = MdX + NdY + PdU + RdV + \dots$$

Relações de Maxwell podem ser escritas para cada par de termos dessa equação:

$$\left(\frac{\partial R}{\partial X}\right)_{Y,U,V,\dots} = \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{X,Y,U,\dots}$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial Y}\right)_{X,U,V,\dots} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{X,Y,U,\dots}$$

Etc.

Outras relações possíveis

- Relação recíproca:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = \frac{1}{\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y}$$

- Relação de razões:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X = -1$$

Estratégia geral de obtenção de relações termodinâmicas

- Para sistemas simples ($\delta W' = 0$), é possível encontrar uma equação que relaciona **qualquer propriedade do sistema que seja uma função de estado** (variável dependente) a **qualquer outras duas funções de estado** (variáveis independentes).
- Escolhemos P e T como variáveis independentes, pois são facilmente controladas em problemas práticos.
- Desde que se conheça $V = V(T, P)$ e $S = S(T, P)$, expressões para todas as formas de energia podem ser deduzidas em função de T e P .
- Com isso, qualquer função pode ser estabelecida em função de qualquer par de outras variáveis (ex. $H = H(V, S)$).

TABLE 4.4
State Functions Defined in Thermodynamics

Equation of State Variables

Temperature	T
Pressure	P
Volume	V

Energy Functions

Internal Energy	U
Enthalpy	H
Helmholtz Free Energy	F
Gibbs Free Energy	G
Entropy	S

Estratégia geral: $V = V(T, P)$

- Para qualquer substância, existe uma relação entre volume, temperatura e pressão:

$$V = V(T, P)$$

- Como é uma relação entre funções de estado:

$$dV = MdT + NdP$$

- As relações de coeficiente para M e N nessa equação resultam

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

- As derivadas parciais nessa equação podem ser expressas em termos das variáveis experimentais α e β :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V\alpha \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V\beta$$

- Assim, sem nenhuma restrição sobre a natureza da substância da qual o sistema é constituído:

$$V = V(T, P) \quad \text{e} \quad dV = V\alpha dT - V\beta dP$$

Estratégia geral: $S = S(T, P)$

$$S = S(T, P)$$

- Como essa é uma relação entre funções de estado:

$$dS = MdT + NdP$$

- As relações de coeficiente para M e N nessa equação resultam

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

- O segundo coeficiente, N , já foi avaliado antes (Relação de Maxwell):

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

- M pode ser determinado considerando a definição de capacidade térmica. Para qualquer processo reversível, a 2ª Lei conecta o calor absorvido com a mudança de entropia $\rightarrow$ (à direita)

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

$$\delta Q_{rev} = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right]$$

- Para processos à pressão constante ($dP = 0$)

$$\delta Q_{rev,P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT_P$$

- Considerando a definição $\delta Q_{rev,P} \equiv C_P dT_P$, observa-se que

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$$

- Assim, para um sistema simples, sem nenhuma restrição:

$$S = S(T, P) \quad \text{e}$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - V\alpha dP$$

Da mesma forma: $S = S(T, V)$

$$\delta Q_{rev,V} = C_V dT_V$$

- As relações de coeficiente para M e N na diferencial de $S = S(T, V)$ resultam

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

- Para processos à volume constante ($dV = 0$)

$$dS_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT$$

- Aplicando a 2ª Lei

$$\delta Q_{rev,V} = T dS_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT_V$$

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

- Portanto

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

Estratégia geral: Funções de energia expressas em função de T e P

$$dU = T dS - P dV$$

$$dU = T \left[\frac{C_P}{T} dT - V\alpha dP \right] - P [V\alpha dT - V\beta dP]$$

Juntando os termos semelhantes:

$$U = U(T, P) \text{ e}$$

$$dU = (C_P - PV\alpha)dT + V(P\beta - T\alpha)dP$$

Estratégia geral: Funções de energia expressas em função de T e P

$$dH = T dS + V dP$$

$$dH = T \left[\frac{C_P}{T} dT - V\alpha dP \right] + V dP$$

Juntando os termos semelhantes:

$$\mathbf{H = H(T, P) \text{ e}}$$

$$\mathbf{dH = C_P dT + V(1 - T\alpha) dP}$$

Estratégia geral: Funções de energia expressas em função de T e P

$$dF = -S dT - P dV$$

$$dF = -S dT - P [V\alpha dT - V\beta dP]$$

Juntando os termos semelhantes:

$$***F = F(T, P) e***$$

$$***dF = -(S + PV\alpha)dT + PV\beta dP***$$

Estratégia geral: Funções de energia expressas em função de T e P

A expressão para a energia livre de Gibbs já se encontra em função de T e P

$$G = G(T, P) \text{ e}$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Estratégia geral: Funções de energia expressas em função de T e P

TABLE 4.5

Thermodynamic State Functions Expressed in Terms of the Independent Variables Temperature and Pressure

$V = V(T, P)$	$dV = V\alpha dT - V\beta dP$	Equation 4.32
$S = S(T, P)$	$dS = \frac{C_P}{T} dT - V\alpha dP$	Equation 4.38
$U = U(T, P)$	$dU = (C_P - PV\alpha) dT + V(p\beta - T\alpha) dP$	Equation 4.41
$H = H(T, P)$	$dH = C_P dT + V(1 - T\alpha) dP$	Equation 4.42
$F = F(T, P)$	$dF = -(S + PV\alpha) dT + PV\beta dP$	Equation 4.43
$G = G(T, P)$	$dG = -S dT + V dP$	Equation 4.10

Estratégia geral: Funções de energia expressas em função de T e P

- Várias relações de coeficiente podem ser encontradas, por exemplo:

$$dH = C_P dT + V(1 - T\alpha)dP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V(1 - T\alpha)$$

- E relações de Maxwell também:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial [V(1 - T\alpha)]}{\partial T}\right)_P$$

Procedimento geral

- O enunciado de um problema termodinâmico prático sempre requer:
 - Identificar as variáveis independentes, sobre as quais temos informações controláveis: (X, Y)
 - Identificar a variável dependente, que desejamos calcular: Z
 - Encontrar uma relação que conecta essas variáveis: $Z = Z(X, Y)$
- O Procedimento Geral ensina como encontrar relações entre qualquer par de funções de estado (X, Y) e uma terceira função de estado Z .
- Essa parte do problema estará resolvida quando os coeficientes M e N forem expressos em função das variáveis experimentais, α , β e C_P (e/ou C_V), e as funções de estado T, P, S e V que sempre podem ser medidas ou computadas a partir delas.

Procedimento geral passo a passo

1. Identifique as variáveis: $Z = Z(X, Y)$
2. Escreva a forma diferencial: $dZ = M dX + N dY$
3. Use a Tabela 4.5 para expressar dX e dY em termos de dT e dP (isso é sempre possível):

$$dZ = M[X_T dT + X_P dP] + N[Y_T dT + Y_P dP]$$

Onde X_T , X_P , Y_T e Y_P são os coeficientes de dT e dP nas expressões para dX e dY na Tabela 4.5.

4. Colete os termos dependentes de T e P :

$$dZ = [M \cdot X_T + N \cdot Y_T] dT + [M \cdot X_P + N \cdot Y_P] dP$$

5. Obtenha $Z = Z(T, P)$ da Tabela 4.5:

$$dZ = Z_T dT + Z_P dP$$

Procedimento geral passo a passo

6. As expressões obtidas nos itens 4 e 5 são alternativas para: $Z = Z(T, P)$, então os coeficientes de dT e dP em ambas equações são, respectivamente

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T$$

Igualar os termos semelhantes:

$$M \cdot X_T + N \cdot Y_T = Z_T$$

$$M \cdot X_P + N \cdot Y_P = Z_P$$

7. Resolver o sistema de duas equações e duas incógnitas para M e N . Os resultados serão expressos em termos das variáveis experimentais, já que todos os termos na Tabela 4.5 são expressos em termos dessas variáveis.

Checar unidades em termos de T , P e V : energia (PV), entropia e capacidades térmicas $\left(\frac{PV}{T}\right)$, α tem unidade $\left(\frac{1}{T}\right)$, β tem unidade $\left(\frac{1}{P}\right)$.

Exemplo 4.2

Exemplo 4.2

Incidentally, this result may be used to derive the general relation that exists between C_P and C_V mentioned in Section 4.1.2. By inspection, the coefficient of dT in this equation is

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(C_P - \frac{TV\alpha^2}{\beta} \right)$$

It was shown [Equation 4.40] that this coefficient is related to C_V

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

Thus,

$$C_V = C_P - \frac{TV\alpha^2}{\beta} \quad (4.48)$$

Accordingly, if either heat capacity has been measured for a system and α and β are known, the other may be calculated. Since all factors in the second term on the right-hand side are positive C_V is always smaller than C_P .

Tarefa!

- Estudar os exemplos 4.2 a 4.6
- Estudar o capítulo 4.2.5