

A Energia interna dos gases.

(1)

Como vimos na última aula, equações derivadas de $u(T, v)$, $u(p, T)$ e $u(p, v)$

que todas elas continham o termo em $dg!$

$$p + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T$$

Portanto do ponto de vista experimental

se c_p e c_v não medidos com boa precisão

então $\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T$ pode ser avaliada da

relação

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = \frac{c_p - c_v}{\beta v} - p$$

Para um gás ideal

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T dv \quad \text{seg. } du = 0. \\ dg = c_v dT.$$

$$du = dg + d\cancel{v}^0$$

$$du = c_v dT \rightarrow \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v = c_v \rightarrow du = c_v dT$$

$$\therefore u = u_0 + \int_{T_0}^T c_v dT$$

$u_0 = ?$
não pode ser determinado

(2)

Diferença entre c_p e c_v .

Para o gás ideal

Quando $u = u(v, T)$ $\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = \frac{c_p - c_v}{\beta v} - p$

Para o gás ideal $u = u(T)$, portanto $\frac{\partial u}{\partial v} = 0!$

Logo $c_p - c_v = \beta v p$.

$\beta = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$ e $p v = R T \rightarrow \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p}$

$\therefore c_p - c_v = \frac{1}{v} \cdot \frac{R}{p} \cdot v \cdot p =$

$c_p - c_v = R$

(3)

Combinando a primeira e segunda leis da
Termodinâmica - Relações Tds.

A primeira lei é escrita como (por mol)

$$du = dq - dw$$

Se considerarmos processos reversíveis $dq = Tds$

$$\therefore du = Tds - dw \quad \text{e considerando}$$

momento o trabalho mecânico $dw = pdv$

$$du = Tds - pdv$$

Vamos representá-la na forma padrão
com as variáveis p, v e T as possíveis
relações entre a 1ª e 2ª leis, ou seja,
em função de β e k

O procedimento consiste em desenvolver relações
para: (T, v) , (T, p) e (v, p)

Vamos considerar (T, v) independentes. (4)

$$\therefore du = \frac{\partial u}{\partial T} dT + \frac{\partial u}{\partial v} dv \quad (a) \quad \text{e} \quad T ds - p dv = du \quad (b)$$

$$\therefore ds = \frac{du}{T} + \frac{p dv}{T} \quad \text{substituindo } du \equiv (a)$$

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} dT + \frac{\partial u}{\partial v} dv \right) + \frac{p}{T} dv.$$

$$= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) dT + \left[\frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial v} + \frac{p}{T} \right] dv \quad (c)$$

Para a entropia $s = s(T, v)$

$$ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial v} dv \quad (d)$$

Comparando os coeficientes de (c) e (d)

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial T} \quad (i) \quad \text{e} \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial u}{\partial v} + p \right] \quad (ii)$$

Vamos usar as relações para a segunda derivada com respeito a T e v.

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right) \right]_v = \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}.$$

Vamos derivar (i) e (ii), primeiro (i) relação a \underline{T} e depois em (ii) relação a \underline{v} .

$$\therefore \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]_T = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial \bar{v} \partial T} \right] \quad (iii)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right]_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial \bar{v}} \right)_T \right] \right) \right]_v$$

$$(iv) = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial \bar{T} \partial \bar{v}} + \frac{\partial p}{\partial T} \right] - \left[p + \frac{\partial u}{\partial \bar{v}} \right] \frac{1}{T^2}$$

Logo de (iii) e (iv)

$$\frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial \bar{v} \partial T} \right] = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial \bar{T} \partial \bar{v}} + \frac{\partial p}{\partial T} \right] - \frac{1}{T^2} \left[p + \frac{\partial u}{\partial \bar{v}} \right]$$

$$T \frac{\partial p}{\partial T} = \left(\frac{\partial u}{\partial \bar{v}} \right)_T + p$$

Como $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ e $k = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \bar{v}} \right)_T = T \frac{\partial p}{\partial T} - p$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \bar{v}} \right)_T = T \frac{\beta}{k} - p$$

obs:
 $\frac{\partial x}{\partial y} = \frac{1}{\frac{\partial y}{\partial x}}$

$$\frac{\partial x}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial x} = -1$$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\beta}{k} !!$$

Usando a 1ª Lei onde (T, v) independentes

$$dq = c_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv$$

$$\text{e } dq = c_p dT$$

$$c_p - c_v = \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \frac{dv}{dT}$$

de acordo com o ultimo resultado

$$\left[\frac{\partial u}{\partial v} + p \right] = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$c_p - c_v = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$= \left[T \beta \cdot \beta v \right]$$

$$c_p - c_v = \frac{\beta^2 T v}{\alpha}$$

Este resultado vale para qualquer substancia!!

Ex: gas ideal $pv = RT$ $\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{1}{v} \frac{R}{p}$

$$\alpha = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{1}{v} \cdot -\frac{1}{p^2} RT$$

$$\therefore c_p - c_v = \left(\frac{1}{v} \frac{R}{p} \right)^2 \cdot \frac{v p^2}{RT} T v$$

$$c_p - c_v = R !!$$

Consider agora $\partial s / \partial T$ e $\partial s / \partial v$ (T, v) ind. (7)

$$\text{temos } \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p$$

$$\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T = \frac{1}{T} \left[p + \frac{\partial u}{\partial v} \right]$$

$$\text{lemos } \left[\frac{\partial u}{\partial v} + p \right] = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v ; \quad c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v$$

$$\therefore c_p - c_v = \frac{\beta^2 T v}{\kappa}$$

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{1}{T} c_v = \left(c_p - \frac{\beta^2 T v}{\kappa} \right) / T$$

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{c_p}{T} - \frac{\beta^2 v}{\kappa}$$

$$\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v = \frac{\beta}{\kappa}$$

$$\therefore ds = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T dv = \underbrace{\left(\frac{c_p}{T} - \frac{\beta^2 v}{\kappa} \right)}_{c_v/T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dv$$

$$\text{ou } ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dv$$

$$\therefore T ds = c_v dT + \frac{\beta T}{\kappa} dv$$

(T, v) independentes

8

Tomemos $\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T = \frac{\beta}{v}$ e $\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v = \frac{c_v}{T}$

$\therefore \frac{\partial}{\partial v} \left(\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial c_v}{\partial v}$ e $\frac{\partial s}{\partial v} \cdot \frac{\beta}{v} = \frac{\partial p}{\partial T}$

$\therefore \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) = \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \Rightarrow \frac{1}{T} \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$

$\therefore \frac{\partial c_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$

Para qualquer substância a pressão é uma função linear da temperatura a volume constante então $\partial^2 p / \partial T^2 = 0!$

$\frac{\partial c_v}{\partial v} = 0$ ou seja c_v é

independente de $v!$

Ex: gás ideal. $pv = RT$

$\therefore \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v} \rightarrow \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0$

gás de van der Waals $(p + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$

$\therefore \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{(v-b)} \rightarrow \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0$

(9)

c_v também é independente p !

Verificação:

$$\frac{\partial c_v}{\partial p} = \frac{\partial c_v}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \quad (\text{regra da cadeia})$$

$$\text{Como } \frac{\partial c_v}{\partial v} = 0 \rightarrow \frac{\partial c_v}{\partial p} = 0$$

Logo c_v não depende de p !

Exemplo.

Obtenha a diferença $c_p - c_v$ para

o cobre e compare com a diferença para
o gás ideal a 300K: $c_p - c_v = \beta^2 v T / \kappa$

$$\beta_{\text{Cu}} = 4,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad v_{\text{Cu}} = 7,15 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} \quad \kappa_{\text{Cu}} = 7,7 \times 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$$

$$\therefore c_p - c_v = \frac{(4,9 \times 10^{-5})^2 \cdot 300 \times 7,15 \times 10^{-3}}{7,7 \times 10^{-12}}$$

$$\approx 667 \text{ K}^{-2} \cdot \text{K} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} (\text{m}^2 \text{ N}^{-1})^{-1}$$

$$\approx 667 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (\text{Nm}) = \underline{\underline{667 \text{ J/mol.K}}}$$

para o gás

$$c_p - c_v = R \approx \underline{\underline{8,315 \text{ J/mol.K}}}$$

Tomemos agora (T, p) independentes assim como (p, v) .

Os resultados que se obtêm são

$$\left. \begin{aligned} \left. \frac{\partial u}{\partial p} \right|_T &= p k v - T \beta v \\ \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p &= \frac{c_p}{T} \quad ; \quad \left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_T = -\beta v \end{aligned} \right\} (T, p) \text{ independentes}$$

$$\left. \begin{aligned} \left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_v &= \frac{k c_v}{\beta T} \quad ; \quad \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_p = \frac{c_p}{\beta v T} \end{aligned} \right\} (p, v) \text{ independentes}$$

$$e \quad \left. \frac{\partial c_p}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right|_p$$

Logo. $T ds = c_p dT - \beta v T dp \quad (T, p)$

$T ds = \frac{k c_v}{\beta} dp + \frac{c_p}{\beta v} dv \quad (p, v)$

Além de $T ds = c_v dT + \frac{\beta T}{k} dv \quad (T, v)$

Então as três equações são unificadas como equação $T ds$.

Aplicação

Considere um gás ideal onde $c_p = c_v$ e p e v são funções lineares da temperatura. Aplique as relações Tds para (T, p) , (p, v) e (T, v) independentes.

Solução. gás ideal $pv = RT$

$(T, v) \rightarrow Tds = c_v dT + \frac{\beta T}{v} dv$

como $\beta = 1/T$ e $k = 1/p$ (constante)

$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$ (a)

$(T, p) \rightarrow ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$ (b)

$(p, v) \rightarrow ds = c_v \frac{dv}{v} + c_p \frac{dp}{p}$ (c)

Integrando (a), (b) e (c)

$s = s_0 + \int c_v \frac{dT}{T} + R \ln v/v_0$ (a)

$s = s_0 + \int c_p \frac{dT}{T} - R \ln p/p_0$ (b)

$s = s_0 + \int c_v \frac{dv}{v} + \int c_p \frac{dp}{p}$ (c)

Se c_p e c_v não constantes

(e) $\rightarrow S = S_0 + c_v \ln T/T_0 + R \ln v/v_0$

(f) $\rightarrow S = S_0 + c_p \ln T/T_0 - R \ln p/p_0$

(g) $\rightarrow S = S_0 + c_p \ln v/v_0 + c_v \ln p/p_0.$

Essas equações são equivalentes, ou seja, a variação de entropia para todos os processos reversíveis é a mesma!

Processo reversível adiabático.

(13)

Neste processo $ds=0$ pois $dq=0!$

Para o gás ideal $pv=RT$

de (a) a (T, p) ind.

$$0 = c_p \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$0 = c_p \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}$$

$$-\frac{R}{c_p} \ln \frac{v}{v_0} = \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-R/c_p}$$

como $c_p - c_v = R$

$$\gamma = c_p / c_v \quad \frac{R}{c_p} = 1 - \gamma$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-(1-\gamma)} \rightarrow T v^\gamma = \text{const.}$$

ou

$$p v^\gamma = \text{const.}$$

Exemplo 2).

Considere agora uma substância em que
então vamos p e v adiabaticamente.
Determine o resultado obtido.

Solução:

$$\text{Neste caso } T ds = \frac{k c_v}{\beta} dp + \frac{c_p}{\beta v} dv$$

$$\text{como } T ds = 0 \quad \frac{k c_v}{\beta} dp = - \frac{c_p}{\beta v} dv.$$

$$\therefore \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp} \right)_s = - \frac{k c_v}{c_p} \quad (i)$$

Observe que temos agora $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$
a multiplicação constante!!

$$\text{Diferente de } k_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T !!$$

$$\text{Logo define-se } k_S = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \quad (ii)$$

$$\text{de (i)} \quad k_S = \frac{k_T c_v}{c_p} \rightarrow k_S = \frac{k_T}{\gamma}$$

k_S = coef. de compressibilidade adiabático!