

Revisão de Termodinâmica – 2

Alexandre Diehl

Departamento de Física – UFPel



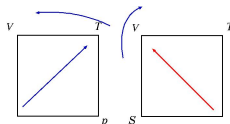
Regras para redução de derivadas

Qual é o significado físico de derivadas como

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \quad ?$$

- tais relações não são de interesse experimental, ou de difícil obtenção
- algumas podem ser reduzidas via relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$



- ou mediante relações matemáticas simples

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}} = -\frac{V\beta}{-V\kappa_T} = \frac{\beta}{\kappa_T}$$



Regras para redução de derivadas

Regra 1: Se a **derivada contém qualquer potencial**, leve-os um a um para o numerador e os elimine usando o diagrama de Born.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{G,N}} \quad \text{mas} \quad dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{G,N} - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{G,N} \right]^{-1} = \left[-T \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{S,N}}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{p,N}} + p \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{p,N}} \right]^{-1}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} = \left[-T \frac{-S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} + V}{-S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{p,N}} + p \frac{-S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,N} + V}{-S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p,N}} \right]^{-1}$$



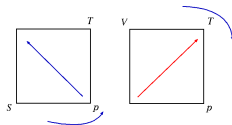
Regras para redução de derivadas

Regra 2: Se a **derivada contém a entropia**, leve-a para o numerador. Se uma das relações de Maxwell elimina a entropia, use-a. Caso contrário, produza um calor específico, c_v ou c_p

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}}{\frac{N}{T} c_p}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = -\beta V$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} = \frac{T\beta V}{Nc_p}$$



Regras para redução de derivadas

Regra 3: **Leve o volume para o numerador** e expresse as derivadas em termos de β , o coeficiente de expansão térmica, e k_T , o coeficiente de compressibilidade isotérmica,

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad k_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} = \frac{k_T}{\beta}$$



Regras para redução de derivadas

Regra 4: Uma vez que as derivadas estão expressas em termos de c_v , c_p , β e k_T , o calor específico a volume constante c_v pode ser eliminado usando

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

Para obter tal relação, partimos de $S = S(T, p)$, tal que

$$dQ = TdS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

Como $p = p(T, V)$ $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$

$dQ = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \right]$ para processos a V constante, segue que

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$



Regras para redução de derivadas

Regra 4: Uma vez que as derivadas estão expressas em termos de c_v , c_p , β e k_T , o calor específico a volume constante c_v pode ser eliminado usando

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

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\beta \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\beta}{k_T}$$

$$C_V = C_p + T(-V\beta) \left(\frac{\beta}{k_T} \right)$$

ou, na forma molar, $\rightarrow c_v = c_p - T \frac{v\beta^2}{k_T}$



Regras para redução de derivadas

Regra 4: Uma vez que as derivadas estão expressas em termos de c_v , c_p , β e k_T , o calor específico a volume constante c_v pode ser eliminado usando

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

Para gases ideais, $pV = NRT$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{NRT}{p^2} = -Vk_T \quad k_T = \frac{NRT}{p^2V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{NR}{p} = V\beta \quad \beta = \frac{NR}{pV}$$

$$C_p = C_V + VT \frac{N^2 R^2}{p^2 V^2} \frac{p^2 V}{NRT} = C_V + NR$$

Para sólidos, $vT\beta^2/k_T \ll 1$,

$$c_p - c_v \approx 0 \quad \text{ou} \quad c_p = c_v$$



Regras para redução de derivadas

Regra 5: Se a **derivada contém o potencial químico**, leve-o para o numerador e o elimine usando a **relação de Gibbs-Duhem**,

$$d\mu = -sdT + vdp$$

Para obter tal relação, partimos da **extensividade da energia interna**

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N)} N = U$$

$$\text{Para } \lambda = 1 \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{U,N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{U,V} N = U$$

Relação de Euler na formulação de energia:

$$U = TS - pV + \mu N$$

Relação de Euler na formulação de entropia:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N$$



Regras para redução de derivadas

Regra 5: Se a **derivada contém o potencial químico**, leve-o para o numerador e o elimine usando a **relação de Gibbs-Duhem**,

$$d\mu = -sdT + vdp$$

Para então usar a **relação de Euler** na **formulação de energia**,

$$U = TS - pV + \mu N$$

numa **forma diferencial**,

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$

Como $dU = TdS - pdV + \mu dN$,

Relação de Gibbs-Duhem na **formulação de energia**:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

ou, na **forma molar**,

$$d\mu = vdp - sdT \quad \text{onde} \quad v \equiv V/N \quad \text{e} \quad s \equiv S/N$$



Regras para redução de derivadas

Regra 5: Se a **derivada contém o potencial químico**, leve-o para o numerador e o elimine usando a **relação de Gibbs-Duhem**,

$$d\mu = -s dT + v dp$$

como no caso abaixo,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + v \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N}} \quad \text{como} \quad k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{1}{V k_S} = -\frac{1}{N v k_S}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}}{N c_v / T} \quad \text{onde usamos} \quad c_v = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\text{Agora} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}} = \frac{\beta}{k_T} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{T\beta}{N c_v k_T}$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{s T \beta}{c_v N k_T} - \frac{1}{N k_S}$$

