

11-Tópicos Especiais

1 Fio Esticado

Consideramos um sistema com três variáveis termodinâmicas, T, τ, L . Em um processo infinitesimal reversível de um fio esticado, as duas leis da termodinâmica nos dão a equação

$$dU = \delta Q - \delta W = T dS + \tau dL,$$

pois $\delta W = -\tau dL$ e $\delta Q = T dS$ para um processo reversível. Assim, para obtermos qualquer equação para um fio esticado, basta substituímos, na equação correspondente para um sistema hidrostático, p por $-\tau$ e V por L . As equações $T dS$, por exemplo, são

$$\begin{aligned} T dS &= C_L dT - T \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_L dL, \\ T dS &= C_\tau dT + T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau d\tau, \\ T dS &= C_L \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_L d\tau + C_\tau \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_\tau dL. \end{aligned} \quad (1)$$

As equações da energia ficam na forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_L + \tau, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_T &= T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_T. \end{aligned} \quad (2)$$

As relações para as capacidades térmicas são,

$$\begin{aligned} C_\tau - C_L &= T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau^2 \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T, \\ \frac{C_\tau}{C_L} &= \frac{(\partial \tau / \partial L)_S}{(\partial \tau / \partial L)_T}. \end{aligned} \quad (3)$$

A entalpia, a energia livre de Helmholtz, e a energia livre de Gibbs são,

$$\begin{aligned}
H &= U - \tau L, \\
F &= U - TS, \\
G &= U - TS - \tau L.
\end{aligned} \tag{4}$$

Calculando as diferenciais dU , dH , dF e dG ,

$$\begin{aligned}
dU &= TdS + \tau dL, \\
dH &= dU - \tau dL - Ld\tau, \\
&= TdS - Ld\tau, \\
dF &= dU - TdS - SdT, \\
&= \tau dL - SdT, \\
dG &= dU - TdS - SdT - \tau dL - Ld\tau, \\
&= -SdT - Ld\tau.
\end{aligned} \tag{5}$$

Como as diferenciais acima são exatas, os coeficientes das diferenciais no lado direito são as derivadas de primeira ordem, logo,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_L &= T, & \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S &= \tau, \\
\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_\tau &= T, & \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_S &= -L, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T &= \tau, & \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L &= -S, \\
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\tau &= -S, & \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_T &= -L.
\end{aligned} \tag{6}$$

As derivadas mistas de segunda ordem devem ser iguais, logo obtemos as equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S &= \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_L, \\
\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_S &= -\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_\tau, \\
\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L &= -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_T &= \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau.
\end{aligned} \tag{7}$$

As relações acima são para um sistema com três variáveis, τ, L, T . Temos várias possibilidades para um sistema com cinco variáveis incluindo τ e L . Adiante veremos o efeito piezoelétrico, com variáveis τ, L, E, p', T , em que E é o campo elétrico e p' o momento de dipolo elétrico.

2 Filme Superficial

(a) Sistema com três variáveis

As variáveis termodinâmicas são T, σ, A . Para obtermos as equações para um filme superficial, substituímos V por A e p por $-\sigma$ nas equações de um sistema hidrostático, em que σ é a tensão superficial. Temos portanto

$$T dS = dU - \sigma dA,$$

pois $dW = -\sigma dA$. Assim,

$$dU = T dS + \sigma dA, \quad (8)$$

e U é uma função natural de S, A .

As equações TdS são,

$$\begin{aligned} T dS &= C_A dT - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA, \\ T dS &= C_\sigma dT + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma, \\ T dS &= C_A \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma} \right)_A d\sigma + C_\sigma \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_\sigma dA. \end{aligned} \quad (9)$$

As equações da energia ficam na forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A + \sigma, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_T &= T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma} \right)_T. \end{aligned} \quad (10)$$

As relações para as capacidades térmicas são,

$$\begin{aligned} C_\sigma - C_A &= T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma^2 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_T, \\ \frac{C_\sigma}{C_A} &= \frac{(\partial \sigma / \partial A)_S}{(\partial \sigma / \partial A)_T}. \end{aligned} \quad (11)$$

Escrevendo H , F , G temos,

$$\begin{aligned} H &= U - \sigma A, \\ F &= U - TS, \\ G &= U - TS - \sigma A. \end{aligned} \tag{12}$$

Calculando as diferenciais dU, dH, dF, dG ,

$$\begin{aligned} dU &= TdS + \sigma dA, \\ dH &= dU - \sigma dA - Ad\sigma, \\ &= TdS - Ad\sigma, \\ dF &= dU - TdS - SdT, \\ &= \sigma dA - SdT, \\ dG &= dU - TdS - SdT - \sigma dA - Ad\sigma, \\ &= -SdT - Ad\sigma. \end{aligned} \tag{13}$$

Das relações acima temos,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_A &= T, & \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_S &= \sigma, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_\sigma &= T, & \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_S &= -A, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T &= \sigma, & \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A &= -S, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\sigma &= -S, & \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma}\right)_T &= -A. \end{aligned} \tag{14}$$

As relações de Maxwell são obtidas da igualdade das derivadas mistas de segunda ordem,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_A, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_S &= -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_\sigma, \\ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A &= -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\sigma. \end{aligned} \tag{15}$$

Exemplo. Consideremos um filme com $\sigma = \sigma(T)$, que se expande isotermicamente. Temos

$$Q = \int \delta Q = - \int T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA = -T \frac{d\sigma}{dT} (A - A_0).$$

O trabalho feito é

$$W = \int \delta W = - \int \sigma dA = -\sigma(A - A_0).$$

Como $\Delta U = Q - W$, podemos escrever

$$U - U_0 = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) (A - A_0).$$

Se $A_0 \cong 0$, temos a energia superficial por unidade de área dada por

$$\frac{U - U_0}{A} = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (16)$$

$T(\text{K})$	σ (10^{-3} N/m)	$\frac{U - U_0}{A}$ (10^{-3} J/m ²)	L_v (10^6 J/kg)
273	75,5	143	2,50
373	51,5	138	2,26
473	29,0	129	1,94
523	18,9	122	1,72
573	9,6	111	1,40
623	1,6	80	0,89
647	0	0	0

Tabela 1. Tensão superficial, energia superficial, e calor de vaporização da água.

Na temperatura crítica, a tensão superficial de todos os líquidos é nula. A tensão superficial de um líquido pode ser usualmente representada por

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n, \quad (17)$$

em que σ_0 é a tensão superficial a 0°C , T_c é a temperatura crítica, e n é uma constante entre 1 e 2. Para a água, por exemplo, $\sigma_0 = 75,5 \times 10^{-3}$ N/m, $T_c = 374^\circ\text{C}$, $n = 1,2$. A tabela 1 mostra a tensão superficial, a energia superficial, e o calor de vaporização da água.

(b) Sistema com cinco variáveis

Consideremos agora um filme superficial e o líquido vizinho, com variáveis p, V, T, σ, A . O trabalho é dado por

$$\bar{d}W = pdV - \sigma dA, \quad (18)$$

e a primeira e segunda leis nos dão

$$TdS = dU + pdV - \sigma dA. \quad (19)$$

Portanto,

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA, \quad (20)$$

e a energia interna é uma função de S, V, A . Como dU é uma diferencial exata vem,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,A} &= T, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,A} &= -p, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V} &= \sigma. \end{aligned} \quad (21)$$

As derivadas mistas de segunda ordem são contínuas, o que nos dá parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{A,S} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{A,V}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_{V,S} &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_{V,A}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{S,A}. \end{aligned} \quad (22)$$

Essas derivadas são chamadas *coeficientes do filme*.

A entalpia como função de S .

As possíveis formas para a entalpia são consideradas abaixo.

1. $H = U + pV$

Diferenciando essa expressão,

$$dH = dU + pdV + Vdp.$$

Substituindo $dU = TdS - pdV + \sigma dA$,

$$dH = TdS + \sigma dA + Vdp, \quad (23)$$

logo as variáveis naturais de H são S, A, p , $H = H(S, A, p)$. Como dH é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{A,p} &= T, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p} &= \sigma, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,A} &= V. \end{aligned} \quad (24)$$

As derivadas mistas de segunda ordem são contínuas, o que nos dá mais uma parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_{p,S} &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_{p,A}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{A,S} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{A,p}, \\ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{S,A} &= \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{S,p}. \end{aligned} \quad (25)$$

Essas derivadas também são chamadas *coeficientes do filme*.

$$2. H' = U - \sigma A.$$

Diferenciando,

$$dH' = dU - \sigma dA - Ad\sigma.$$

Substituindo $dU = TdS - pdV + \sigma dA$,

$$dH' = TdS - pdV - Ad\sigma. \quad (26)$$

Temos então $H' = H'(S, V, \sigma)$. Como dH' é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H'}{\partial S}\right)_{V,\sigma} &= T, \\ \left(\frac{\partial H'}{\partial V}\right)_{S,\sigma} &= -p, \\ \left(\frac{\partial H'}{\partial \sigma}\right)_{S,V} &= -A. \end{aligned} \quad (27)$$

As derivadas mistas de segunda ordem são contínuas, o que nos dá mais uma parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\sigma} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{V,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{S,\sigma}.\end{aligned}\tag{28}$$

Essas derivadas também são chamadas *coeficientes do filme*.

$$3. H'' = U + pV - \sigma A.$$

Diferenciando,

$$dH'' = dU + pdV + Vdp - \sigma dA - Ad\sigma.$$

Substituindo $dU = TdS - pdV + \sigma dA$,

$$dH'' = TdS + Vdp - Ad\sigma.\tag{29}$$

Então $H'' = H''(S, p, \sigma)$. Como dH'' é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H''}{\partial S}\right)_{p,\sigma} &= T, \\ \left(\frac{\partial H''}{\partial p}\right)_{S,\sigma} &= V, \\ \left(\frac{\partial H''}{\partial \sigma}\right)_{S,p} &= -A.\end{aligned}\tag{30}$$

As derivadas mistas de segunda ordem são contínuas, o que nos dá mais uma parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\sigma} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_{S,p} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{p,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_{S,p} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{S,\sigma}.\end{aligned}\tag{31}$$

Essas derivadas também são chamadas *coeficientes do filme*.

4. As três expressões acima para a entalpia nos dão como variáveis independentes os três conjuntos,

$$(S, A, p), \quad (S, V, \sigma), \quad (S, p, \sigma).$$

As variáveis independentes (S, V, A) foram consideradas acima, quando escrevemos a primeira lei e obtivemos as variáveis naturais de U exatamente (S, V, A) .

Considerando agora $H = H(S, V, A)$, podemos obter dH fazendo uma troca de variáveis na expressão (23) para dH .

$$dH = TdS + \sigma dA + Vdp.$$

Considerando $p(S, V, A)$,

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,A} dS + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,A} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{S,V} dA.$$

Substituindo em dH ,

$$\begin{aligned} dH &= TdS + \sigma dA + V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,A} dS + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,A} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{S,V} dA \right], \\ &= \left[T + V \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,A} \right] dS + \left[\sigma + V \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{S,V} \right] dA + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,A} dV. \end{aligned} \quad (32)$$

Como dH é uma diferencial exata, temos,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{V,A} &= T + V \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,A} = T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,A}, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,V} &= \sigma + V \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{S,V}, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_{S,A} &= V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,A}, \end{aligned} \quad (33)$$

em que usamos a primeira relação em (22).

Consideramos agora (26),

$$dH' = TdS - pdV - Ad\sigma.$$

Para obtermos dH' em termos de S, V, A , consideramos $\sigma(S, V, A)$, logo,

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{V,A} dS + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{S,A} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{S,V} dA.$$

Substituindo em dH' ,

$$\begin{aligned} dH' &= TdS - pdV - Ad\sigma, \\ &= TdS - pdV - A \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{V,A} dS + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{S,A} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{S,V} dA \right], \\ &= \left[T - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{V,A} \right] dS - \left[p + A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{S,A} \right] dV - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{S,V} dA. \end{aligned} \tag{34}$$

Obtemos portanto,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H'}{\partial S} \right)_{V,A} &= T - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{V,A} = T - A \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_{V,S}, \\ \left(\frac{\partial H'}{\partial A} \right)_{S,V} &= -A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{S,V}, \\ \left(\frac{\partial H'}{\partial V} \right)_{S,A} &= -p - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{S,A}, \end{aligned} \tag{35}$$

em que usamos a segunda equação em (22).

Consideramos agora (29),

$$dH'' = TdS + Vdp - Ad\sigma.$$

Precisamos agora de dp e $d\sigma$ em função de (S, V, A) . Substituindo na expressão acima,

$$\begin{aligned}
dH'' &= TdS + Vd\bar{p} - Ad\sigma, \\
&= TdS + V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,A} dS + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,A} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{S,V} dA \right] \\
&\quad - A \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{V,A} dS + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{S,A} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{S,V} dA \right], \\
&= \left[T + V \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,A} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{V,A} \right] dS \\
&\quad + \left[V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,A} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{S,A} \right] dV \\
&\quad + \left[V \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{S,V} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{S,V} \right] dA. \tag{36}
\end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H''}{\partial S} \right)_{V,A} &= T + V \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,A} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{V,A} \\
&= T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,A} - A \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_{V,S} \\
\left(\frac{\partial H''}{\partial V} \right)_{S,A} &= V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,A} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{S,A} \\
\left(\frac{\partial H''}{\partial A} \right)_{S,V} &= V \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{S,V} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{S,V}, \tag{37}
\end{aligned}$$

em que usamos as duas primeiras equações em (22).

Obtemos assim três conjuntos de relações para as derivadas da entalpia em função de (S, V, A) . Reunimos os resultados acima nas tabelas 2 e 3.

Coordenadas	Expressões
S, p, A	$H = U + pV$ Coeficientes do filme: $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{S,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{S,p}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_{p,A}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{A,S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{A,p}$
S, V, σ	$H' = U - \sigma A$ Coeficientes do filme: $\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{S,\sigma}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\sigma} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,\sigma}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{V,\sigma}$
S, p, σ	$H'' = U + pV - \sigma A$ Coeficientes do filme: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\sigma} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,\sigma}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{p,\sigma}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{S,\sigma}$

Tabela 2. A entalpia para um filme superficial com cinco variáveis, incluindo sempre a entropia S como variável independente.

Coordenadas	Expressões
S, V, A	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{V,A} = T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,A}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{V,S} = \sigma + V \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{V,S}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{S,A} = V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,A}$
S, V, A	$\left(\frac{\partial H'}{\partial S}\right)_{V,A} = T - A \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_{V,S}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial A}\right)_{V,S} = -A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{V,S}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial V}\right)_{S,A} = -p - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{S,A}$
S, V, A	$\left(\frac{\partial H''}{\partial S}\right)_{V,A} = T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,A} - A \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_{V,S}$ $\left(\frac{\partial H''}{\partial A}\right)_{V,S} = V \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{V,S} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{V,S}$ $\left(\frac{\partial H''}{\partial V}\right)_{S,A} = V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,A} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{S,A}$

Tabela 3. A entalpia para um filme superficial com cinco variáveis, como função de S, V, A .

A energia livre de Gibbs

Consideramos as diversas possibilidades para G .

1. $G = U - TS + pV$.

Diferenciando,

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp.$$

Substituindo $dU = TdS - pdV + \sigma dA$,

$$dG = \sigma dA - SdT + Vdp, \quad (38)$$

logo $G = G(A, T, p)$. Como dG é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} &= \sigma, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{A,p} &= -S, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,A} &= V. \end{aligned} \quad (39)$$

As derivadas mistas de segunda ordem contínuas nos dão uma parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{A,p} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{p,T}, \\ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_{T,A} &= \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{A,T} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{A,p}.\end{aligned}\tag{40}$$

2. $G' = U - TS - \sigma A$.

Diferenciando,

$$dG' = dU - TdS - SdT - \sigma dA - Ad\sigma.$$

Substituindo $dU = TdS - pdV + \sigma dA$,

$$dG' = -pdV - SdT - Ad\sigma,\tag{41}$$

logo $G' = G'(T, V, \sigma)$. Como dG' é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G'}{\partial V}\right)_{T,\sigma} &= -p, \\ \left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_{V,\sigma} &= -S, \\ \left(\frac{\partial G'}{\partial \sigma}\right)_{T,V} &= -A.\end{aligned}\tag{42}$$

As derivadas mistas de segunda ordem contínuas nos dão mais uma parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\sigma} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\sigma}.\end{aligned}\tag{43}$$

3. $G'' = U - TS + pV - \sigma A$.

Diferenciando,

$$dG'' = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp - \sigma dA - Ad\sigma .$$

Substituindo $dU = TdS - pdV + \sigma dA$,

$$dG'' = -SdT + Vdp - Ad\sigma , \quad (44)$$

e $G'' = G''(T, p, \sigma)$. Como dG'' é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G''}{\partial T} \right)_{p,\sigma} &= -S, \\ \left(\frac{\partial G''}{\partial p} \right)_{T,\sigma} &= V, \\ \left(\frac{\partial G''}{\partial \sigma} \right)_{T,p} &= -A. \end{aligned} \quad (45)$$

As derivadas mistas de segunda ordem contínuas nos dão mais uma parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,\sigma} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_{T,p} &= - \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T,\sigma}. \end{aligned} \quad (46)$$

4. Vamos obter $G(T, V, A)$. Começamos pela equação (38),

$$dG = \sigma dA - SdT + Vdp .$$

Considerando $p(T, V, A)$,

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{T,V} dA .$$

Substituindo em dG ,

$$\begin{aligned} dG &= \sigma dA - SdT + Vdp, \\ &= \sigma dA - SdT + V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{T,V} dA \right]. \end{aligned} \quad (47)$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{A,p} &= -S + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,A}, \\
\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T,A} &= V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,A}, \\
\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} &= \sigma + V \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{T,V}.
\end{aligned} \tag{48}$$

Considerando agora (41).

$$dG' = -pdV - SdT - Ad\sigma.$$

Fazendo $\sigma = \sigma(T, V, A)$ obtemos,

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{T,V} dA.$$

Substituindo em dG' ,

$$\begin{aligned}
dG' &= -pdV - SdT - Ad\sigma, \\
&= -pdV - SdT - A \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{T,V} dA \right].
\end{aligned} \tag{49}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_{V,A} &= -S - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A}, \\
\left(\frac{\partial G'}{\partial V}\right)_{T,A} &= -p - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A}, \\
\left(\frac{\partial G'}{\partial A}\right)_{T,V} &= -A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{T,V}.
\end{aligned} \tag{50}$$

Consideremos agora (44),

$$dG'' = -SdT + Vdp - Ad\sigma.$$

Fazendo $p = p(T, V, A)$ e $\sigma = \sigma(T, V, A)$,

$$\begin{aligned}
dp &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{T,V} dA, \\
d\sigma &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{T,V} dA.
\end{aligned} \tag{51}$$

Substituindo em dG'' ,

$$\begin{aligned}
dG'' &= -SdT + Vdp - Ad\sigma, \\
&= -SdT \\
&\quad + V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{T,V} dA \right] \\
&\quad - A \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{T,V} dA \right].
\end{aligned} \tag{52}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial G''}{\partial T}\right)_{V,A} &= -S + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,A} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A}, \\
\left(\frac{\partial G''}{\partial V}\right)_{T,A} &= V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,A} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A}, \\
\left(\frac{\partial G''}{\partial A}\right)_{T,V} &= V \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{T,V} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{T,V}.
\end{aligned} \tag{53}$$

Reunimos os resultados acima nas tabelas 4 e 5.

Coordenadas	Expressões
T, p, A	$G = U - TS + pV$ Coeficientes do filme: $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{A,p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{p,T}$ $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_{T,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{A,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{A,p}$
T, V, σ	$G' = U - TS - \sigma A$ Coeficientes do filme: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\sigma} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\sigma}$ $\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\sigma}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\sigma}$
T, p, σ	$G'' = U - TS + pV - \sigma A$ Coeficientes do filme: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\sigma} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\sigma}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\sigma}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\sigma}$

Tabela 4. A energia livre de Gibbs para um filme superficial com cinco variáveis, incluindo sempre a temperatura T como variável independente.

Coordenadas	Expressões
T, V, A	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{A,p} = -S + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,A}$ $\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T,A} = V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,A}$ $\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} = \sigma + V \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{T,V}$
T, V, A	$\left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_{V,A} = -S - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A}$ $\left(\frac{\partial G'}{\partial V}\right)_{T,A} = -p - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A}$ $\left(\frac{\partial G'}{\partial A}\right)_{T,V} = -A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{T,V}$
T, V, A	$\left(\frac{\partial G''}{\partial T}\right)_{V,A} = -S + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,A} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A}$ $\left(\frac{\partial G''}{\partial V}\right)_{T,A} = V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,A} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A}$ $\left(\frac{\partial G''}{\partial A}\right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{T,V} - A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_{T,V}$

Tabela 5. A energia livre de Gibbs para um filme superficial com cinco variáveis, como função de T, V, A .

A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é definida da forma usual por,

$$F = U - TS.$$

Diferenciando F ,

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Substituindo $dU = TdS - pdV + \sigma dA$,

$$dF = -pdV + \sigma dA - SdT, \quad (54)$$

logo $F = F(T, V, A)$. Como dF é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,A} &= -p, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} &= \sigma, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,A} &= -S.
\end{aligned} \tag{55}$$

As derivadas mistas de segunda ordem contínuas nos dão uma parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A}, \\
\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,A} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,A}, \\
\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V}.
\end{aligned} \tag{56}$$

Temos outras possibilidades para as variáveis independentes.

1. T, A, p .

De (54) vem,

$$\begin{aligned}
dF &= -pdV + \sigma dA - SdT, \\
&= -p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{A,p} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p} dA + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,A} dp \right] \\
&\quad + \sigma dA - SdT,
\end{aligned}$$

portanto,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{A,p} &= -p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{A,p} - S, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,p} &= -p \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p} + \sigma, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,A} &= -p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,A}.
\end{aligned} \tag{57}$$

2. T, V, σ .

Temos agora,

$$\begin{aligned} dF &= -pdV + \sigma dA - SdT, \\ &= -pdV + \sigma \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,\sigma} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,\sigma} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma} \right)_{T,V} d\sigma \right] - SdT, \end{aligned}$$

portanto,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,\sigma} &= \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,\sigma} - S, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,\sigma} &= -p + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \sigma} \right)_{T,V} &= \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma} \right)_{T,V}. \end{aligned} \quad (58)$$

3. T, p, σ .

Temos nesse caso,

$$\begin{aligned} dF &= -pdV + \sigma dA - SdT, \\ &= -p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\sigma} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\sigma} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_{T,p} d\sigma \right] \\ &\quad + \sigma \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p,\sigma} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T,\sigma} dp + \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma} \right)_{T,p} d\sigma \right] \\ &\quad - SdT, \end{aligned}$$

logo,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p,\sigma} &= -p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\sigma} + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p,\sigma} - S, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_{T,\sigma} &= -p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\sigma} + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T,\sigma}, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \sigma} \right)_{T,p} &= -p \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_{T,p} + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma} \right)_{T,p}. \end{aligned} \quad (59)$$

Os resultados para a energia livre de Helmholtz estão reunidos na tabela 6.

Coordenadas	Expressões
T, V, A	$F = U - TS$ Coeficientes do filme: $\left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,A}$ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,A} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,A}$ $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A} = -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V}$
T, A, p	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{A,p} = -p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{A,p} - S$ $\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,p} = -p \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p} + \sigma$ $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,A} = -p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,A}$
T, V, σ	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\sigma} = \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\sigma} - S$ $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\sigma} = -p + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\sigma}$ $\left(\frac{\partial F}{\partial \sigma}\right)_{T,V} = \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma}\right)_{T,V}$
T, p, σ	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\sigma} = -p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\sigma} + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\sigma} - S$ $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,\sigma} = -p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\sigma} + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\sigma}$ $\left(\frac{\partial F}{\partial \sigma}\right)_{T,p} = -p \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_{T,p} + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma}\right)_{T,p}$

Tabela 6. A energia livre de Helmholtz para um filme superficial com cinco variáveis, incluindo sempre a temperatura T como variável independente.

As equações TdS .

1. $S(T, V, A)$.

Temos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V} dA,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,A} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,A} dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V} dA.$$

Definindo a capacidade térmica $C_{V,A}$,

$$C_{V,A} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,A}, \quad (60)$$

e usando a equação (56), obtemos,

$$TdS = C_{V,A}dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,A} dV - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V,A} dA. \quad (61)$$

2. $S(T, V, \sigma)$.

Temos agora,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\sigma} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\sigma} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T,V} d\sigma,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\sigma} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\sigma} dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T,V} d\sigma.$$

Definindo a capacidade térmica $C_{V,\sigma}$,

$$C_{V,\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\sigma}, \quad (62)$$

e usando (43), obtemos,

$$TdS = C_{V,\sigma}dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\sigma} dV + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,\sigma} d\sigma. \quad (63)$$

3. $S(T, p, A)$.

Temos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,p} dA,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,A} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,A} dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,p} dA.$$

Definindo a capacidade térmica $C_{p,A}$,

$$C_{p,A} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,A}, \quad (64)$$

e usando (40), obtemos,

$$TdS = C_{p,a}dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{A,p} dp - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{A,p} dA. \quad (65)$$

4. $S(T, p, \sigma)$.

Nesse caso,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\sigma} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,\sigma} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T,p} d\sigma,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\sigma} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,\sigma} dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T,p} d\sigma.$$

Definindo a capacidade térmica $C_{p,\sigma}$,

$$C_{p,\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\sigma}, \quad (66)$$

e usando (46), obtemos,

$$TdS = C_{p,\sigma}dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\sigma} dp + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p,\sigma} d\sigma. \quad (67)$$

5. $S(p, V, A)$.

Nesse caso,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{V,A} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{p,A} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{p,V} dA,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{V,A} dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{p,A} dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{p,V} dA.$$

Usando (22) e (25),

$$TdS = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S,A} dp + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{S,A} dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{p,V} dA. \quad (68)$$

Precisamos de uma expressão para $(\partial S/\partial A)_{p,V}$.

6. $S(\sigma, V, A)$.

Temos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{V,A} d\sigma + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\sigma,A} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{\sigma,V} dA,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{V,A} d\sigma + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\sigma,A} dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{\sigma,V} dA.$$

Usando (22) e (28),

$$TdS = T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,S} d\sigma + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\sigma,A} dV - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{S,V} dA. \quad (69)$$

Precisamos de uma expressão para $(\partial S/\partial V)_{\sigma,A}$.

7. $S(p, \sigma, V)$.

Temos agora,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{\sigma,V} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{p,V} d\sigma + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{p,\sigma} dV,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{\sigma,V} dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{p,V} d\sigma + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{p,\sigma} dV.$$

Usando (28) e (31),

$$TdS = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,\sigma} dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{p,V} d\sigma + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S,\sigma} dV. \quad (70)$$

Precisamos de uma expressão para $(\partial S/\partial \sigma)_{p,V}$.

8. $S(p, \sigma, A)$.

Temos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{\sigma,A} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{p,A} d\sigma + \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{p,\sigma} dA,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{\sigma,A} dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{p,A} d\sigma + T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{p,\sigma} dA.$$

Usando (25) e (31),

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\sigma,A} dp + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p,S} d\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{S,p} dA. \quad (71)$$

Precisamos de uma expressão para $(\partial S/\partial p)_{\sigma,A}$.

9. $S(T, V, p)$.

Temos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,p} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,V} dp,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,p} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,p} dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,V} dp.$$

Definindo,

$$C_{V,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,p}, \quad (72)$$

temos,

$$TdS = C_{V,p} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,p} dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,V} dp. \quad (73)$$

Precisamos de expressões para $(\partial S/\partial V)_{T,p}$ e $(\partial S/\partial p)_{T,V}$.

10. $S(T, \sigma, A)$.

Temos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma,A} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T,A} d\sigma + \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,\sigma} dA,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma,A} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T,A} d\sigma + T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,\sigma} dA.$$

Definindo,

$$C_{\sigma,A} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma,A}, \quad (74)$$

temos,

$$TdS = C_{\sigma,A} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T,A} d\sigma + T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,\sigma} dA. \quad (75)$$

Precisamos das derivadas $(\partial S/\partial\sigma)_{T,A}$ e $(\partial S/\partial A)_{T,\sigma}$.

As equações da energia.

A primeira lei é,

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA.$$

Dividindo por dV ,

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - p + \sigma \frac{dA}{dV}.$$

1. $U = U(T, V, A)$.

Obtemos, para T, A constantes,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,A} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,A} - p.$$

Usando (56),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,A} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,A} - p. \quad (76)$$

2. $U = U(T, V, \sigma)$.

Obtemos, para T, σ constantes,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\sigma} - p + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\sigma}.$$

Usando (43),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\sigma} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\sigma} - p + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\sigma}. \quad (77)$$

3. $U = U(T, V, p)$.

Temos agora, para T, p constantes,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,p} - p + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,p}.$$

Precisamos obter uma expressão para $(\partial S/\partial V)_{T,p}$.

4. $U = U(p, V, A)$.

Temos, para p, A constantes,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{p,A} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{p,A} - p.$$

Usando (25),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{p,A} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S,A} - p. \quad (78)$$

5. $U = U(p, V, \sigma)$.

Obtemos, para p, σ constantes,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{p,\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{p,\sigma} - p + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{p,\sigma}.$$

Usando (31),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{p,\sigma} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S,\sigma} - p + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{p,\sigma}. \quad (79)$$

6. $U = U(\sigma, V, A)$.

Obtemos, para σ, A constantes,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,A} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\sigma,A} - p.$$

Precisamos obter uma expressão para $(\partial S/\partial V)_{\sigma,A}$.

Dividindo agora dU por dA ,

$$\frac{dU}{dA} = T \frac{dS}{dA} - p \frac{dV}{dA} + \sigma.$$

1. $U(T, V, A)$.

Temos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V} + \sigma.$$

Usando (56),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A} + \sigma. \quad (80)$$

2. $U(p, V, A)$.

Temos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{p,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{p,V} + \sigma.$$

Precisamos de uma expressão para $(\partial S/\partial A)_{p,V}$.

3. $U(\sigma, V, A)$.

Temos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{\sigma,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{\sigma,V} + \sigma.$$

Usando (28),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{\sigma,V} = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{S,V} + \sigma. \quad (81)$$

4. $U(T, \sigma, A)$.

Temos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,\sigma} - p \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,\sigma} + \sigma.$$

Precisamos de uma expressão para $(\partial S/\partial A)_{T,\sigma}$.

5. $U(T, A, p)$.

Temos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} - p \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p} + \sigma.$$

Usando (40),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,p} = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,p} - p \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p} + \sigma. \quad (82)$$

6. $U(A, \sigma, p)$.

Temos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{\sigma,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{\sigma,p} - p \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{\sigma,p} + \sigma.$$

Usando (31),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{\sigma,p} = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{S,p} - p \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{\sigma,p} + \sigma. \quad (83)$$

3 Célula Reversível

(a) Sistema com três variáveis

As coordenadas termodinâmicas são T, \mathcal{E}, Z . O trabalho é dado por

$$dW = -\mathcal{E}dZ,$$

e a primeira lei por

$$dU = \delta Q - \delta W = TdS + \mathcal{E}dZ, \quad (84)$$

ou,

$$TdS = dU - \mathcal{E}dZ, \quad (85)$$

em que usamos $\delta Q = TdS$ para um processo reversível.

As equações TdS são

$$TdS = C_Z dT - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_Z dZ, \quad (86)$$

$$TdS = C_\mathcal{E} dT + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\mathcal{E} d\mathcal{E},$$

$$TdS = C_Z \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{E}} \right)_Z d\mathcal{E} + C_\mathcal{E} \left(\frac{\partial T}{\partial Z} \right)_\mathcal{E} dZ. \quad (86)$$

$$(87)$$

As equações da energia são

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_T = -T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_Z + \mathcal{E},$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{E}} \right)_T = T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\mathcal{E} + \mathcal{E} \left(\frac{\partial Z}{\partial \mathcal{E}} \right)_T. \quad (88)$$

Para as capacidades térmicas temos,

$$C_\mathcal{E} - C_Z = T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\mathcal{E}^2 \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial Z} \right)_T,$$

$$\frac{C_\mathcal{E}}{C_Z} = \frac{(\partial \mathcal{E} / \partial Z)_S}{(\partial \mathcal{E} / \partial Z)_T}. \quad (89)$$

As expressões para H , F , G são,

$$H = U - \mathcal{E}Z,$$

$$F = U - TS,$$

$$G = H - TS, \quad (90)$$

com,

$$\begin{aligned} dH &= TdS - Zd\mathcal{E}, \\ dF &= -SdT + \mathcal{E}dZ, \\ dG &= -SdT - Zd\mathcal{E}. \end{aligned} \quad (91)$$

Se temos por exemplo $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T)$, então

$$TdS = C_Z dT - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} dZ.$$

Para uma transferência reversível isotérmica de uma quantidade de carga elétrica $Z_f - Z_i$,

$$Q = -T \frac{d\mathcal{E}}{dT} (Z_f - Z_i), \quad (92)$$

em que $Z_f - Z_i$ é negativa quando eletricidade positiva é transferida externamente do eletrodo positivo para o negativo, figura 1.

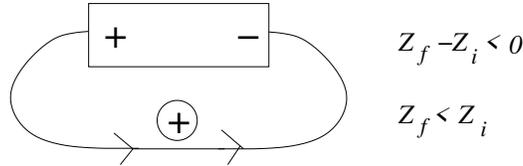


Fig. 1. Transferência de eletricidade positiva externamente do eletrodo positivo para o negativo de uma célula reversível.

Nesse processo, a célula realiza um trabalho

$$W = \int \bar{d}W = - \int \mathcal{E}dZ = -\mathcal{E}(Z_f - Z_i). \quad (93)$$

Se jN_F coulombs de eletricidade positiva são transferidos do eletrodo positivo para o negativo externamente, em que j é a valência e N_F a constante de Faraday,

$$\begin{aligned} Z_f - Z_i &= -jN_F, \\ Q &= T \frac{d\mathcal{E}}{dT} jN_F, \\ W &= \mathcal{E}jN_F. \end{aligned}$$

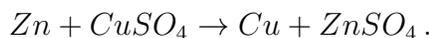
Da primeira lei,

$$U_f - U_i = Q - W = -jN_F \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right).$$

Em um processo a pressão constante com variação desprezível de volume, temos $\Delta U = \Delta H$, logo $dU = dH$. Portanto, para uma transferência reversível de jN_F coulombs de eletricidade, através de uma célula reversível cujo volume não muda apreciavelmente, a pressão constante,

$$H_f - H_i = -jN_F \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right). \quad (94)$$

Vamos interpretar esse resultado no caso particular da célula de Daniell. A transferência de eletricidade positiva externamente do eletrodo de cobre para o de zinco, é acompanhada pela reação (figura 1)



Quando jN_F coulombs são transferidos, um mol de cada constituinte inicial desaparece, e um mol de cada constituinte final é formado. A variação de entalpia é chamada *calor de reação* e é denotada por ΔH . Portanto,

$$\Delta H = -jN_F \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right). \quad (95)$$

Se são liberados gases no processo, temos a equação

$$\Delta H = -jN_F \left[\mathcal{E} - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (96)$$

A tabela 7 mostra o calor de reação para várias células reversíveis.

Reação	$T(\text{K})$	Valência j	fem \mathcal{E} (V)	$\frac{d\mathcal{E}}{dT}$ (mV/K)	ΔH (método elétrico) (kJ/mol)	ΔH (método calorimétrico) (kJ/mol)
$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$	273	2	1,0934	-0,453	-235	-232
$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$	273	2	1,0171	-0,210	-207	-206
$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{CdCl}_2$	298	2	0,6753	-0,650	-168	-165
$\text{Pb} + 2\text{AgI} = 2\text{Ag} + \text{PbI}_2$	298	2	0,2135	-0,173	-51,1	-51,1
$\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{AgCl}$	298	1	0,0455	+0,338	+5,45	+3,77
$\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$	298	2	0,5356	+0,145	-96,0	-98,0
$\text{Pb} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$	298	2	0,4900	-0,186	-105	-104

Tabela 7. Células reversíveis.

(b) Sistema com cinco variáveis

Consideramos a célula com as variáveis p, V, T, \mathcal{E}, Z . O trabalho é dado por

$$\bar{d}W = pdV - \mathcal{E}dZ, \quad (97)$$

e da primeira e segunda leis temos

$$\bar{d}Q = TdS = dU + pdV - \mathcal{E}dZ. \quad (98)$$

Da expressão acima obtemos

$$dU = TdS - pdV + \mathcal{E}dZ, \quad (99)$$

de onde vemos que U é uma função de S, V, Z . Consideremos os três casos possíveis.

1. S constante. Temos

$$dU_S = -pdV_S + \mathcal{E}dZ_S,$$

logo

$$\left(\frac{\partial p}{\partial Z}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{S,Z}. \quad (100)$$

2. V constante. Temos

$$dU_V = TdS_V + \mathcal{E}dZ_V,$$

logo,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Z}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S}\right)_{V,Z}. \quad (101)$$

3. Z constante. Temos

$$dU_Z = TdS_Z - pdV_Z,$$

logo,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{Z,S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{Z,V}. \quad (102)$$

Para obtermos as energias livres de Gibbs e de Helmholtz, a entalpia, e as equações TdS , o procedimento é análogo ao caso do filme superficial, já

feito em detalhes. Vamos portanto apenas enunciar os resultados nas tabelas abaixo.

Coordenadas	Expressões
S, p, Z	$H = U + pV$ Coeficientes da célula: $\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p}\right)_{S,Z} = \left(\frac{\partial V}{\partial Z}\right)_{S,p}$
S, V, \mathcal{E}	$H = U - \mathcal{E}Z$ Coeficientes da célula: $\left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{E}}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_{S,\mathcal{E}}$
S, p, \mathcal{E}	$H = U + pV - \mathcal{E}Z$ Coeficientes da célula: $\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{E}}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{S,\mathcal{E}}$
S, V, Z	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{V,Z} = T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,Z}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_{V,S} = \mathcal{E} + V \left(\frac{\partial p}{\partial Z}\right)_{V,S}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{S,Z} = V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,Z}$

Tabela 8. A entalpia para uma célula reversível com cinco variáveis.

Coordenadas	Expressões
T, V, \mathcal{E}	<p>Função de Gibbs: $G = U - TS - \mathcal{E}Z$</p> <p>Equação TdS: $T dS = C_{V,\mathcal{E}} dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\mathcal{E},V} dV + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{V,\mathcal{E}} d\mathcal{E}$</p> <p>Coefficientes da célula: $\left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{T,\mathcal{E}}$</p>
T, p, \mathcal{E}	<p>Função de Gibbs: $G = U - TS + pV - \mathcal{E}Z$</p> <p>Equação TdS: $T dS = C_{p,\mathcal{E}} dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\mathcal{E}} dp + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p,\mathcal{E}} d\mathcal{E}$</p> <p>Coefficientes da célula: $\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T,\mathcal{E}}$</p>
T, p, Z	<p>Função de Gibbs: $G = U - TS + pV$</p> <p>Equação TdS: $T dS = C_{p,Z} dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{Z,p} dp - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{p,Z} dZ$</p> <p>Coefficientes da célula: $\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p} \right)_{T,Z} = \left(\frac{\partial V}{\partial Z} \right)_{T,p}$</p>
T, V, Z	<p>Função de Helmholtz: $F = U - TS$</p> <p>Equação TdS: $T dS = C_{V,Z} dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,Z} dV - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{V,Z} dZ$</p> <p>Coefficientes da célula: $\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{T,Z} = - \left(\frac{\partial p}{\partial Z} \right)_{T,V}$</p>

Tabela 9. Expressões para uma célula reversível com cinco variáveis.

Coordenadas	Expressões
T, V, \mathcal{E}	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{E}} = C_{V,\mathcal{E}}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,\mathcal{E}} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\sigma,V} - p$ $\left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}}\right)_{V,T} = T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{E}} - Z$
T, V, Z	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,Z} = C_{V,Z} + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,Z}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,Z} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,Z} + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,Z}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_{V,T} = -T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{Z,V} + V \left(\frac{\partial p}{\partial Z}\right)_{T,V} + \mathcal{E}$
T, p, \mathcal{E}	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{E}} = C_{p,\mathcal{E}}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\mathcal{E}} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{E}} + V$ $\left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}}\right)_{p,T} = T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{E}} - Z$
T, p, Z	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,Z} = C_{p,Z}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,Z} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,Z} + V$ $\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_{p,T} = -T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{p,Z} + \mathcal{E}$

Tabela 10. A entalpia para uma célula reversível com cinco variáveis.

4 Célula de Combustível

Nas células reversíveis consideradas anteriormente, os reagentes e os produtos da reação são armazenados dentro delas. Em uma célula de combustível, contudo, os reagentes são fornecidos para a célula em uma corrente estacionária e os produtos são continuamente liberados, enquanto a célula fornece uma corrente estacionária para uma carga externa (fig. 2). O eletrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio, que fornece um suprimento abundante de íons hidroxila. Os eletrodos são de metal ou carbono, contendo poros que permitem a entrada de eletrólito por capilaridade, e evitam que o hidrogênio em um eletrodo e o ar no outro reajam em uma explosão.

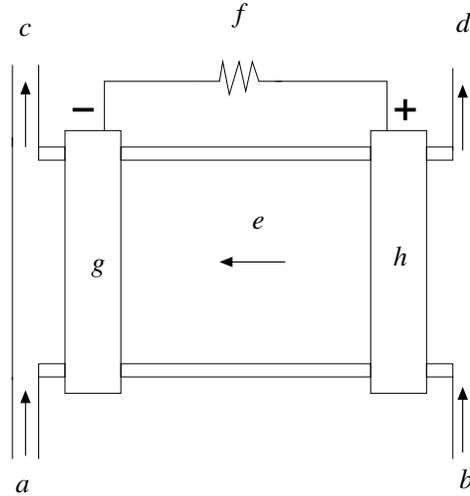
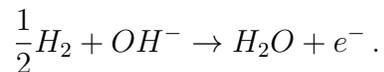
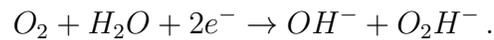


Fig. 2. Esquema de uma célula de combustível. (a) fornecimento de hidrogênio; (b) fornecimento de ar rico em oxigênio; (c) saída de água com hidrogênio; (d) saída de ar pobre em oxigênio; (e) fornecimento de íons hidroxila por uma solução eletrolítica; (f) circuito externo; (g,h) eletrodos porosos com catalisadores.

Nos poros do eletrodo negativo, o gás hidrogênio é adsorvido na forma de átomos de hidrogênio, que se combinam com íons OH para formar água e elétrons,



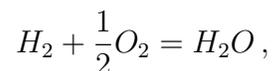
Os elétrons movem-se para o circuito externo enquanto a água mistura-se com a corrente de hidrogênio e é removida. Nos poros do eletrodo positivo, oxigênio adsorvido combina-se com a água e elétrons para formar íons hidroxila e íons perhidroxila O_2H^- ,



Com um catalisador conveniente, os íons perhidroxila se decompõem em íons hidroxila adicionais e um átomo de oxigênio,



Os átomos de oxigênio formados se combinam formando moléculas de oxigênio. O efeito resultante das reações nos poros de ambos os eletrodos é a reação



com calor de reação $\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$ (1 atm e 298 K). Para manter condições isotérmicas o calor $Q = -48 \text{ kJ/mol}$ deve ser transferido entre a célula e sua vizinhança. O trabalho W fornecido pela célula ($= jN_F\mathcal{E}$) é, então,

$$jN_F\mathcal{E} = Q - \Delta H = -48 + 286 \text{ kJ/mol},$$

e

$$\mathcal{E} = \frac{238000 \text{ J/mol}}{2 \times 96500 \text{ C/mol}} = 1,23 \text{ V}.$$

O valor real da diferença de potencial fornecida é menor do que 1,23 V, não só porque há a perda ir dentro da célula, mas porque não é possível obter condições isotérmicas satisfatórias.

5 Dielétrico em um Capacitor de Placas Paralelas

Consideremos um capacitor de placas paralelas de área A , separadas por uma distância l , com um líquido ou sólido dielétrico isotrópico. Se uma diferença de potencial \mathcal{E} é estabelecida entre as placas, uma placa adquire a carga $+Z$ e a outra $-Z$. Se a carga do capacitor varia de uma quantidade dZ , o trabalho feito é

$$dW = -\mathcal{E}dZ,$$

o sinal menos indicando que se a carga aumenta (dZ positivo), o trabalho é feito *sobre* o capacitor. O trabalho fornecido por uma fonte externa possui dois objetivos: (1) aumentar o campo elétrico E entre as placas, e (2) aumentar a polarização do dielétrico. Vamos estudar a contribuição de cada um destes termos para o trabalho total $-\mathcal{E}dZ$.

A diferença de potencial é

$$\mathcal{E} = El.$$

A carga é $Z = C\mathcal{E}$ com a capacitância dada por

$$C = \frac{\kappa\epsilon_0 A}{l}.$$

O deslocamento elétrico é $D = \kappa\epsilon_0 E$. Reunindo essas expressões temos

$$Z = C\mathcal{E} = \frac{\kappa\varepsilon_0 A}{l}El = AD,$$

portanto,

$$dZ = AdD,$$

e o trabalho é

$$\bar{d}W = -\mathcal{E}dZ = -ElAdD = -EVdD,$$

em que $V = lA$ é o volume entre as placas. Portanto o trabalho *total* é

$$\bar{d}W = -EVdD. \quad (103)$$

Para vermos como a polarização aparece no processo lembramos que

$$D = \varepsilon_0 E + P,$$

com a polarização P sendo o momento de dipolo total p' por unidade de volume,

$$P = \frac{p'}{V}.$$

As dimensões de p' são carga \times comprimento, logo a polarização P tem dimensões

$$P = \frac{p'}{V} \sim \frac{\text{carga} \times \text{comprimento}}{\text{comprimento}^3} = \frac{\text{carga}}{\text{comprimento}^2},$$

ou densidade superficial de carga. As unidades SI de P são portanto C/m², enquanto as de p' são C.m. Lembramos que E , D , P , p' são vetores no caso mais geral. Aqui simplificamos considerando uma única direção, logo precisamos apenas dos módulos dos vetores.

Escrevemos o trabalho então como

$$\bar{d}W = -EVdD = -V\varepsilon_0 EdE - EVdP.$$

O trabalho realizado *pelo dielétrico apenas* é assim,

$$\bar{d}W = -EVdP, \quad (\text{dielétrico apenas}), \quad (104)$$

ou

$$\bar{d}W = -Edp', \quad (\text{dielétrico apenas}), \quad (105)$$

se o volume pode ser considerado constante. A tabela 11 mostra os sistemas elétrico e magnético.

	Magnético	Elétrico
Trabalho total	$-VHdB$	$-VEdD$
Trabalho feito para aumentar o campo	$-\mu_0VHdH$	$-\varepsilon_0VEdE$
Trabalho feito pelo material	$-\mu_0VHdM$	$-VEdP$

Tabela 11. Os sistemas elétrico e magnético.

As coordenadas termodinâmicas de um dielétrico são E, p', T , e uma equação de estado é uma relação entre elas. Se a temperatura não é muito baixa, uma equação de estado típica é

$$P = \left(a + \frac{b}{T} \right) E.$$

(a) Sistema com três variáveis

As relações termodinâmicas para um dielétrico com variáveis T, E, p' podem ser obtidas substituindo p por $-E$ e V por p' nas expressões para um sistema hidrostático. Em um processo infinitesimal reversível de um dielétrico, por exemplo, as duas leis da termodinâmica nos dão a equação

$$T dS = dU - E dp',$$

pois $\delta W = -E dp'$. As equações TdS são

$$\begin{aligned} T dS &= C_{p'} dT - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p'} dp', \\ T dS &= C_E dT + T \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_E dE, \\ T dS &= C_{p'} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{p'} dE + C_E \left(\frac{\partial T}{\partial p'} \right)_E dp'. \end{aligned} \quad (106)$$

As equações da energia ficam na forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p'} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p'} + E, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial E} \right)_T &= T \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_E + E \left(\frac{\partial p'}{\partial E} \right)_T, \end{aligned} \quad (107)$$

Para as capacidades térmicas temos,

$$C_E - C_{p'} = T \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_E^2 \left(\frac{\partial E}{\partial p'} \right)_T,$$

$$\frac{C_E}{C_{p'}} = \frac{(\partial E / \partial p')_S}{(\partial E / \partial p')_T}. \quad (108)$$

Escrevendo H , F , G temos,

$$\begin{aligned} H &= U - Ep', \\ F &= U - TS, \\ G &= H - TS, \end{aligned} \quad (109)$$

com,

$$\begin{aligned} dH &= TdS - p'dE, \\ dF &= -SdT + Edp', \\ dG &= -SdT - p'dE. \end{aligned} \quad (110)$$

(b) Sistema com cinco variáveis

As variáveis são T, p, V, E, p' . O trabalho é,

$$\bar{d}W = pdV - Edp', \quad (111)$$

e a primeira e a segunda leis dos não,

$$TdS = dU + pdV - Edp', \quad (112)$$

ou,

$$dU = TdS - pdV + Edp'. \quad (113)$$

1. S constante,

$$dU_S = -pdV_S + Edp'_S,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p'} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,p'}. \quad (114)$$

2. V constante,

$$dU_V = TdS_V + Edp'_V,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,p'}. \quad (115)$$

3. p' constante,

$$dU_{p'} = TdS_{p'} - pdV_{p'},$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p',S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{p',V}. \quad (116)$$

Os principais resultados para esse sistema estão mostrados nas tabelas 12-14.

Coordenadas	Expressões
S, p, p'	$H = U + pV$ Coeficientes do dielétrico: $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{S,p'} = \left(\frac{\partial V}{\partial p'}\right)_{S,p}$
S, V, E	$H = U - Ep'$ Coeficientes do dielétrico: $\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial p'}{\partial V}\right)_{S,E}$
S, p, E	$H = U + pV - Ep'$ Coeficientes do dielétrico: $\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial p'}{\partial p}\right)_{S,E}$
S, V, p'	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{V,p'} = T - V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,p'}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_{V,S} = E + V\left(\frac{\partial p}{\partial p'}\right)_{V,S}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{S,p'} = V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,p'}$

Tabela 12. A entalpia para um dielétrico em um capacitor com cinco variáveis.

Coordenadas	Expressões
T, V, E	<p>Função de Gibbs: $G = U - TS - Ep'$ Equação TdS: $T dS = C_{V,E} dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{E,V} dV + T \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_{V,E} dE$ Coeficientes do dielétrico: $\left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial p'}{\partial V} \right)_{T,E}$</p>
T, p, E	<p>Função de Gibbs: $G = U - TS + pV - Ep'$ Equação TdS: $T dS = C_{p,E} dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,E} dp + T \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_{p,E} dE$ Coeficientes do dielétrico: $\left(\frac{\partial V}{\partial E} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial p'}{\partial p} \right)_{T,E}$</p>
T, p, p'	<p>Função de Gibbs: $G = U - TS + pV$ Equação TdS: $T dS = C_{p,p'} dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p',p} dp - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,p'} dp'$ Coeficientes do dielétrico: $\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T,p'} = \left(\frac{\partial V}{\partial p'} \right)_{T,p}$</p>
T, V, p'	<p>Função de Helmholtz: $F = U - TS$ Equação TdS: $T dS = C_{V,p'} dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,p'} dV - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,p'} dp'$ Coeficientes do dielétrico: $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,p'} = - \left(\frac{\partial p}{\partial p'} \right)_{T,V}$</p>

Tabela 13. Expressões para um dielétrico em um capacitor com cinco variáveis.

Coordenadas	Expressões
T, V, E	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,E} = C_{V,E}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,E} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{E,V} - p$ $\left(\frac{\partial H}{\partial E}\right)_{V,T} = T \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_{V,E} - p'$
T, V, p'	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,p'} = C_{V,p'} + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,p'}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,p'} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,p'} + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,p'}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p'}\right)_{V,T} = -T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p',V} + V \left(\frac{\partial p}{\partial p'}\right)_{T,V} + E$
T, p, E	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,E} = C_{p,E}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,E} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,E} + V$ $\left(\frac{\partial H}{\partial E}\right)_{p,T} = T \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_{p,E} - p'$
T, p, p'	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,p'} = C_{p,p'}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,p'} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,p'} + V$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p'}\right)_{p,T} = -T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,p'} + E$

Tabela 14. A entalpia para um dielétrico em um capacitor com cinco variáveis.

6 Sistema Paramagnético

(a) Sistema com três variáveis

Consideramos aqui um sólido paramagnético com três variáveis termodinâmicas, T, H, m , em que H é a intensidade do campo magnético. Em um processo infinitesimal reversível de um sólido paramagnético, as duas leis da termodinâmica nos dão a equação

$$T dS = dU - \mu_0 H dm,$$

pois $\delta W = -\mu_0 H dm$. Assim, para obtermos qualquer equação para um sistema paramagnético, basta substituímos, na equação correspondente para

um sistema hidrostático, p por $-\mu_0 H$ e V por m . As equações TdS , por exemplo, são

$$\begin{aligned} T dS &= C_m dT - T \mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_m dm, \\ T dS &= C_H dT + T \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H dH, \\ T dS &= C_m \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_m dH + C_H \left(\frac{\partial T}{\partial m} \right)_H dm. \end{aligned} \quad (117)$$

As equações da energia ficam na forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_T &= -T \mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_m + \mu_0 H, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_T &= T \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H + \mu_0 H \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T. \end{aligned} \quad (118)$$

As relações para as capacidades térmicas são,

$$\begin{aligned} C_H - C_m &= \mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H^2 \left(\frac{\partial H}{\partial m} \right)_T, \\ \frac{C_H}{C_m} &= \frac{(\partial H / \partial m)_S}{(\partial H / \partial m)_T}. \end{aligned} \quad (119)$$

Escrevendo H' , F , G temos, em que H' é a entalpia,

$$\begin{aligned} H' &= U - \mu_0 H m, \\ F &= U - T S, \\ G &= H' - T S, \end{aligned} \quad (120)$$

com,

$$\begin{aligned} dH' &= T dS - \mu_0 m dH, \\ dF &= -S dT + \mu_0 H dm, \\ dG &= -S dT - \mu_0 m dH. \end{aligned} \quad (121)$$

(b) Sistema com cinco variáveis

Consideramos aqui um gás paramagnético com as variáveis p, V, T, H, m . O trabalho é dado por

$$\delta W = pdV - \mu_0 H dm, \quad (122)$$

e a primeira e segunda leis,

$$\delta Q = TdS = dU + pdV - \mu_0 H dm. \quad (123)$$

Da expressão acima temos

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H dm, \quad (124)$$

portanto U é uma função de S, V, m . Consideremos os três casos possíveis.

1. S constante. Temos

$$dU_S = -pdV_S + \mu_0 H dm_S,$$

logo,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial m} \right)_{S,V} = -\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_{S,m} \quad (125)$$

2. V constante. Temos

$$dU_V = TdS_V + \mu_0 H dm_V,$$

logo,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m} \right)_{V,S} = \mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{V,m} \quad (126)$$

3. m constante. Temos

$$dU_m = TdS_m - pdV_m,$$

logo,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{m,S} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{m,V} \quad (127)$$

Coordenadas	Expressões
S, p, m	$H' = U + pV$ Coeficientes do sistema magnético: $\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,m} = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right)_{S,p}$
S, V, H	$H' = U - \mu_0 H m$ Coeficientes do sistema magnético: $\left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_{S,V} = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial V} \right)_{S,H}$
S, p, H	$H' = U + pV - \mu_0 H m$ Coeficientes do sistema magnético: $\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{S,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial p} \right)_{S,H}$
S, V, m	$\left(\frac{\partial H'}{\partial S} \right)_{V,m} = T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,m}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial Z} \right)_{V,S} = \mu_0 H + V \left(\frac{\partial p}{\partial m} \right)_{V,S}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial V} \right)_{S,m} = V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,m}$

Tabela 15. A entalpia para um sistema magnético com cinco variáveis.

Coordenadas	Expressões
T, V, H	<p>Função de Gibbs: $G = U - TS - \mu_0 H m$</p> <p>Equação TdS: $T dS = C_{V,H} dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{H,V} dV + \mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{V,H} dH$</p> <p>Coefficientes do sistema magnético: $\left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_{T,V} = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial V} \right)_{T,H}$</p>
T, p, H	<p>Função de Gibbs: $G = U - TS + pV - \mu_0 H m$</p> <p>Equação TdS: $T dS = C_{p,H} dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H} dp + \mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{p,H} dH$</p> <p>Coefficientes do sistema magnético: $\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial p} \right)_{T,H}$</p>
T, p, m	<p>Função de Gibbs: $G = U - TS + pV$</p> <p>Equação TdS: $T dS = C_{p,m} dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{m,p} dp - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,m} dm$</p> <p>Coefficientes do sistema magnético: $\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,m} = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right)_{T,p}$</p>
T, V, m	<p>Função de Helmholtz: $F = U - TS$</p> <p>Equação TdS: $T dS = C_{V,m} dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,m} dV - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{V,m} dm$</p> <p>Coefficientes do sistema magnético: $\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_{T,m} = - \left(\frac{\partial p}{\partial m} \right)_{T,V}$</p>

Tabela 16. Expressões para um sistema magnético com cinco variáveis.

Coordenadas	Expressões
T, V, H	$\left(\frac{\partial H'}{\partial T}\right)_{V,H} = C_{V,H}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial V}\right)_{T,H} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{H,V} - p$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial H}\right)_{V,T} = \mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{V,H} - \mu_0 m$
T, V, m	$\left(\frac{\partial H'}{\partial T}\right)_{V,p'} = C_{V,m} + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,m}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial V}\right)_{T,m} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,m} + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,m}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial m}\right)_{V,T} = -\mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{m,V} + V \left(\frac{\partial p}{\partial m}\right)_{T,V} + \mu_0 H$
T, p, H	$\left(\frac{\partial H'}{\partial T}\right)_{p,H} = C_{p,H}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial p}\right)_{T,H} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} + V$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial H}\right)_{p,T} = \mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{p,H} - \mu_0 m$
T, p, m	$\left(\frac{\partial H'}{\partial T}\right)_{p,m} = C_{p,m}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial p}\right)_{T,m} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,m} + V$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial m}\right)_{p,T} = -\mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,m} + \mu_0 H$

Tabela 17. A entalpia para um sistema magnético com cinco variáveis.

7 Efeito Piezoelétrico

Uma substância elástica com coordenadas τ , L , T sofre mudanças adiabáticas de temperatura ou mudanças isotérmicas de entropia, quando a tensão ou o comprimento são alterados. Estes efeitos podem ser chamados *termoelásticos*. Um dielétrico isotrópico com coordenadas E , p' , T sofre mudanças adiabáticas de temperatura ou mudanças isotérmicas de entropia quando o campo elétrico ou a polarização mudam. Estes efeitos podem ser chamados *piroelétricos*. Se um sistema em um campo elétrico sofre mudanças isotérmicas ou adiabáticas de polarização quando a tensão é variada, ou mudanças isotérmicas ou adiabáticas de tensão quando o campo elétrico é variado, o sistema é chamado *piezoelétrico*.

Termoelasticidade (τ, L, T):

$$\Delta\tau \text{ ou } \Delta L \rightarrow \Delta T(Q = 0) \text{ ou } \Delta S(\Delta T = 0).$$

Piroeletricidade (E, p', T):

$$\Delta E \text{ ou } \Delta p' \rightarrow \Delta T(Q = 0) \text{ ou } \Delta S(\Delta T = 0).$$

Piezoelasticidade (E, p', T):

$$\begin{aligned} \Delta\tau &\rightarrow \Delta p'(Q = 0 \text{ ou } \Delta T = 0). \\ \Delta E &\rightarrow \Delta\tau(Q = 0 \text{ ou } \Delta T = 0). \end{aligned}$$

Os efeitos piezoelétricos são uma combinação dos efeitos termoelásticos e piroelétricos (figura 3). O material piezoelétrico mais simples sob o tipo mais simples de tensão, como uma tensão pura em uma única direção e em um campo elétrico uniforme nessa direção, é descrito por 5 coordenadas, τ, L, E, p', T . Em casos reais temos várias componentes de tensão e deformação, relacionadas entre si e com o campo elétrico, de modo que as equações podem ser muito complicadas. Vamos nos limitar aqui à situação mais simples. Para um processo infinitesimal reversível, a primeira e a segunda lei nos dão

$$T dS = dU - \tau dL - E dp'. \quad (128)$$

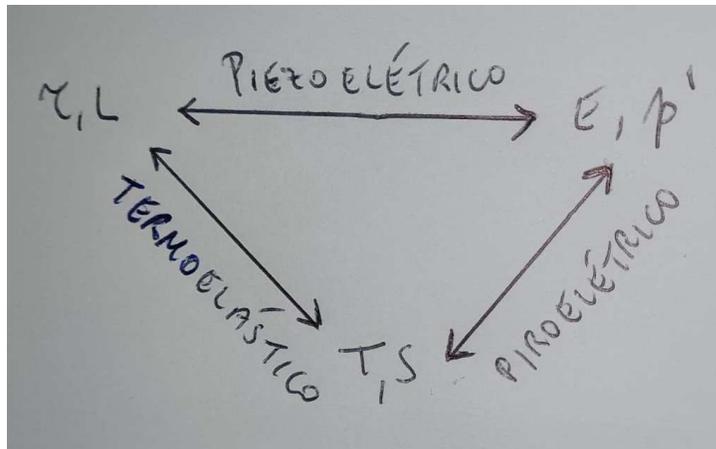


Fig. 3. Relação entre efeitos piezoelétricos termoelásticos, e piroelétricos.

Escrevendo a equação acima na forma

$$dU = TdS + \tau dL + E dp', \quad (129)$$

vemos que U é uma função de S, L, p' .

Da expressão acima temos,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{L,p'} &= T, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{S,p'} &= \tau, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p'}\right)_{S,L} &= E.\end{aligned}\tag{130}$$

As derivadas mistas de segunda ordem são contínuas, o que nos dá parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S,p'} &= \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_{L,p'}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_{S,L} &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{L,p'}, \\ \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{S,L} &= \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{S,p'}.\end{aligned}\tag{131}$$

Essas relações são chamadas *coeficientes piezoelétricos*.

A entalpia como função de S

Vamos definir as possíveis formas para a entalpia.

1. $H = U - \tau L$.

Diferenciando H ,

$$dH = dU - \tau dL - L d\tau.$$

Substituindo $dU = T dS + \tau dL + E dp'$,

$$dH = T dS + E dp' - L d\tau,\tag{132}$$

logo $H = H(S, \tau, p')$. Como dH é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{\tau,p'} &= T, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p'}\right)_{S,\tau} &= E, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_{S,p'} &= -L.\end{aligned}\tag{133}$$

As derivadas mistas de segunda ordem são contínuas, o que nos dá outra parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_{S,\tau} &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\tau,p'} , \\
\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_{S,p'} &= -\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_{\tau,p'} , \\
\left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_{S,p'} &= -\left(\frac{\partial L}{\partial p'}\right)_{S,\tau} .
\end{aligned} \tag{134}$$

Essas relações também são chamadas *coeficientes piezoelétricos*.

$$2. H' = U - Ep'.$$

Diferenciando H' ,

$$dH' = dU - Edp' - p'dE.$$

Substituindo $dU = TdS + \tau dL + E dp'$,

$$dH' = TdS + \tau dL - p'dE, \tag{135}$$

logo $H' = H'(S, L, E)$. Como dH' é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H'}{\partial S}\right)_{L,E} &= T, \\
\left(\frac{\partial H'}{\partial L}\right)_{S,E} &= \tau, \\
\left(\frac{\partial H'}{\partial E}\right)_{S,L} &= -p'.
\end{aligned} \tag{136}$$

As derivadas mistas de segunda ordem são contínuas, o que nos dá outra parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S,E} &= \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_{L,E} , \\
\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,L} &= -\left(\frac{\partial p'}{\partial S}\right)_{L,E} , \\
\left(\frac{\partial \tau}{\partial E}\right)_{S,L} &= -\left(\frac{\partial p'}{\partial L}\right)_{S,E} .
\end{aligned} \tag{137}$$

Essas relações também são chamadas *coeficientes piezoelétricos*.

$$3. H'' = U - \tau L - Ep'.$$

Diferenciando H'' ,

$$dH'' = dU - \tau dL - Ld\tau - Edp' - p'dE.$$

Substituindo $dU = TdS + \tau dL + E dp'$,

$$dH'' = TdS - Ld\tau - p'dE, \quad (138)$$

logo $H'' = H''(S, \tau, E)$. Como dH'' é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H''}{\partial S} \right)_{\tau, E} &= T, \\ \left(\frac{\partial H''}{\partial \tau} \right)_{S, E} &= -L, \\ \left(\frac{\partial H''}{\partial E} \right)_{S, \tau} &= -p'. \end{aligned} \quad (139)$$

As derivadas mistas de segunda ordem são contínuas, o que nos dá outra parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{S, E} &= - \left(\frac{\partial L}{\partial S} \right)_{\tau, E}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{S, \tau} &= - \left(\frac{\partial p'}{\partial S} \right)_{\tau, E}, \\ \left(\frac{\partial L}{\partial E} \right)_{S, \tau} &= \left(\frac{\partial p'}{\partial \tau} \right)_{S, E}. \end{aligned} \quad (140)$$

Essas relações também são chamadas *coeficientes piezoelétricos*.

4. As três expressões acima para a entalpia nos dão como variáveis independentes os três conjuntos,

$$(S, \tau, p'), \quad (S, L, E), \quad (S, \tau, E).$$

As variáveis independentes (S, L, p') foram consideradas acima, quando escrevemos a primeira lei e obtivemos as variáveis naturais de U exatamente (S, L, p') .

Considerando agora $H = H(S, L, p')$, podemos obter dH fazendo uma troca de variáveis na expressão (132) para dH ,

$$dH = TdS + E dp' - Ld\tau .$$

Considerando $\tau(S, L, p')$,

$$d\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial S} \right)_{L,p'} dS + \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{S,p'} dL + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'} \right)_{S,L} dp' .$$

Substituindo em dH ,

$$\begin{aligned} dH &= TdS + E dp' - Ld\tau , \\ &= \left[T - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial S} \right)_{L,p'} \right] dS + \left[E - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'} \right)_{S,L} \right] dp' \\ &\quad - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{S,p'} dL . \end{aligned} \tag{141}$$

Como dH é uma diferencial exata, temos,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{L,p'} &= T - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial S} \right)_{L,p'} = T - L \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_{S,p'} , \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p'} \right)_{S,L} &= E - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'} \right)_{S,L} = E - L \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{S,p'} , \\ \left(\frac{\partial H}{\partial L} \right)_{S,p'} &= -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{S,p'} , \end{aligned} \tag{142}$$

em que usamos as relações (131).

Consideramos agora (135),

$$dH' = TdS + \tau dL - p'dE .$$

Considerando $E(S, L, p')$,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{L,p'} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{S,p'} dL + \left(\frac{\partial E}{\partial p'} \right)_{S,L} dp' .$$

Substituindo em dH' ,

$$\begin{aligned} dH' &= TdS + \tau dL - p'dE , \\ &= \left[T - p' \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{L,p'} \right] dS + \left[\tau - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{S,p'} \right] dL - p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'} \right)_{S,L} dp' . \end{aligned} \tag{143}$$

Como dH' é uma diferencial exata, temos,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H'}{\partial S}\right)_{L,p'} &= T - p' \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{L,p'} = T - p' \left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_{S,L}, \\
\left(\frac{\partial H'}{\partial L}\right)_{S,p'} &= \tau - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{S,p'}, \\
\left(\frac{\partial H'}{\partial p'}\right)_{S,L} &= -p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_{S,L},
\end{aligned} \tag{144}$$

em que usamos as relações (131).

Considerando agora (138),

$$dH'' = TdS - Ld\tau - p'dE.$$

Considerando $\tau(S, L, p')$ e $E(S, L, p')$,

$$\begin{aligned}
d\tau &= \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_{L,p'} dS + \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_{S,p'} dL + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{S,L} dp', \\
dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{L,p'} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{S,p'} dL + \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_{S,L} dp'.
\end{aligned}$$

Substituindo em dH'' ,

$$\begin{aligned}
dH'' &= TdS - Ld\tau - p'dE, \\
&= \left[T - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_{L,p'} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{L,p'} \right] dS \\
&\quad - \left[L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_{S,p'} + p' \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{S,p'} \right] dL \\
&\quad - \left[L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{S,L} + p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_{S,L} \right] dp'.
\end{aligned} \tag{145}$$

Como dH'' é uma diferencial exata, temos,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H''}{\partial S}\right)_{L,p'} &= T - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_{L,p'} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{L,p'} , \\
&= T - L \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S,p'} - p' \left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_{S,L} , \\
\left(\frac{\partial H''}{\partial L}\right)_{S,p'} &= -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_{S,p'} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{S,p'} , \\
\left(\frac{\partial H''}{\partial p'}\right)_{S,L} &= -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{S,L} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_{S,L} , \tag{146}
\end{aligned}$$

em que usamos as relações (131). Reunimos os resultados acima para a entalpia como função de S nas tabelas 18 e 19.

Coordenadas	Expressões
S, τ, p'	$H = U - \tau L$ Coeficientes piezoelétricos: $\left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_{S,\tau} = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\tau,p'}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_{S,p'} = - \left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_{\tau,p'}$ $\left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_{S,p'} = - \left(\frac{\partial L}{\partial p'}\right)_{S,\tau}$
S, L, E	$H' = U - Ep'$ Coeficientes piezoelétricos: $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S,E} = \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_{L,E}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,L} = - \left(\frac{\partial p'}{\partial S}\right)_{L,E}$ $\left(\frac{\partial \tau}{\partial E}\right)_{S,L} = - \left(\frac{\partial p'}{\partial L}\right)_{S,E}$
S, τ, E	$H'' = U - \tau L - Ep'$ Coeficientes piezoelétricos: $\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_{S,E} = - \left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_{\tau,E}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,\tau} = - \left(\frac{\partial p'}{\partial S}\right)_{\tau,E}$ $\left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{S,\tau} = \left(\frac{\partial p'}{\partial \tau}\right)_{S,E}$

Tabela 18. A entalpia como função de S para um sistema piezoelétrico com cinco variáveis.

Coordenadas	Expressões
S, L, p'	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{L,p'} = T - L \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S,p'}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p'}\right)_{S,L} = E - L \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{S,p'}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{S,p'} = -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_{S,p'}$
S, L, p'	$\left(\frac{\partial H'}{\partial S}\right)_{L,p'} = T - p' \left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_{S,L}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial L}\right)_{S,p'} = \tau - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{S,p'}$ $\left(\frac{\partial H'}{\partial p'}\right)_{S,L} = -p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_{S,L}$
S, L, p'	$\left(\frac{\partial H''}{\partial S}\right)_{L,p'} = T - L \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S,p'} - p' \left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_{S,L}$ $\left(\frac{\partial H''}{\partial L}\right)_{S,p'} = -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_{S,p'} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{S,p'}$ $\left(\frac{\partial H''}{\partial p'}\right)_{S,L} = -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{S,L} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_{S,L}$

Tabela 19. A entalpia como função de S para um sistema piezoelétrico com cinco variáveis.

A energia livre de Gibbs

1. $G = U - TS - \tau L$.

Diferenciando,

$$dG = dU - TdS - SdT - \tau dL - Ld\tau .$$

Substituindo $dU = TdS + \tau dL + Edp'$,

$$dG = Edp' - SdT - Ld\tau , \tag{147}$$

logo $G = G(T, \tau, p')$. Como dG é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\tau,p'} &= -S, \\
\left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{T,p'} &= -L, \\
\left(\frac{\partial G}{\partial p'}\right)_{T,\tau} &= E.
\end{aligned} \tag{148}$$

As derivadas mistas de segunda ordem contínua nos dão outra parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\tau,p'} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p'}\right)_{T,\tau}, \\
\left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_{T,p'} &= -\left(\frac{\partial L}{\partial p'}\right)_{T,\tau}, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{T,p'} &= \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\tau,p'}.
\end{aligned} \tag{149}$$

$$2. G' = U - TS - Ep'.$$

Diferenciando,

$$dG' = dU - TdS - SdT - Edp' - p'dE.$$

Substituindo $dU = TdS + \tau dL + Edp'$,

$$dG' = \tau dL - SdT - p'dE, \tag{150}$$

logo $G' = G'(T, L, E)$. Como dG' é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_{L,E} &= -S, \\
\left(\frac{\partial G'}{\partial L}\right)_{T,E} &= \tau, \\
\left(\frac{\partial G'}{\partial E}\right)_{T,L} &= -p'.
\end{aligned} \tag{151}$$

As derivadas mistas de segunda ordem contínua nos dão outra parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{L,E} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,E}, \\
\left(\frac{\partial \tau}{\partial E}\right)_{T,L} &= -\left(\frac{\partial p'}{\partial L}\right)_{T,E}, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,L} &= \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_{L,E}.
\end{aligned} \tag{152}$$

3. $G'' = U - TS - \tau L - Ep'$.

Diferenciando,

$$dG'' = dU - TdS - SdT - \tau dL - Ld\tau - Edp' - p'dE.$$

Substituindo $dU = TdS + \tau dL + Edp'$,

$$dG'' = -SdT - Ld\tau - p'dE, \tag{153}$$

logo $G'' = G''(T, \tau, E)$. Como dG'' é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial G''}{\partial T}\right)_{\tau,E} &= -S, \\
\left(\frac{\partial G''}{\partial \tau}\right)_{T,E} &= -L, \\
\left(\frac{\partial G''}{\partial E}\right)_{T,\tau} &= -p'.
\end{aligned} \tag{154}$$

As derivadas mistas de segunda ordem contínua nos dão outra parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{T,E} &= \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\tau,E}, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,\tau} &= \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_{\tau,E}, \\
\left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{T,\tau} &= \left(\frac{\partial p'}{\partial \tau}\right)_{T,E}.
\end{aligned} \tag{155}$$

4. As três expressões acima para a energia livre de Gibbs nos dão como variáveis independentes os três conjuntos,

$$(T, \tau, p'), \quad (T, L, E), \quad (T, \tau, E).$$

Vamos considerar agora como variáveis independentes (T, L, p') .

Considerando $G(T, L, p')$, podemos obter dG fazendo uma troca de variáveis na expressão (147) para dG ,

$$dG = Edp' - SdT - Ld\tau.$$

Considerando $\tau(T, L, p')$,

$$d\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{L,p'} dT + \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{T,p'} dL + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'} \right)_{T,L} dp'.$$

Substituindo em dG ,

$$\begin{aligned} dG &= Edp' - SdT - Ld\tau, \\ &= \left[E - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'} \right)_{T,L} \right] dp' - \left[S + L \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{L,p'} \right] dT \\ &\quad - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{T,p'} dL. \end{aligned} \tag{156}$$

Como dG é uma diferencial exata, temos,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{L,p'} &= -S - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{L,p'}, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial L} \right)_{T,p'} &= -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{T,p'}, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p'} \right)_{T,L} &= E - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'} \right)_{T,L}. \end{aligned} \tag{157}$$

Considerando agora (150) para dG' ,

$$dG' = \tau dL - SdT - p'dE.$$

Considerando $E(T, L, p')$,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{L,p'} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{T,p'} dL + \left(\frac{\partial E}{\partial p'} \right)_{T,L} dp'.$$

Substituindo em dG' ,

$$\begin{aligned}
dG' &= \tau dL - S dT - p' dE, \\
&= \left[\tau - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{T,p'} \right] dL - \left[S + p' \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{L,p'} \right] dT \\
&\quad - p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'} \right)_{T,L} dp'. \tag{158}
\end{aligned}$$

Como dG' é uma diferencial exata, temos,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{L,p'} &= -S - p' \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{L,p'}, \\
\left(\frac{\partial G'}{\partial L} \right)_{T,p'} &= \tau - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{T,p'}, \\
\left(\frac{\partial G'}{\partial p'} \right)_{T,L} &= -p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'} \right)_{T,L}. \tag{159}
\end{aligned}$$

Considerando agora (153) para dG'' ,

$$dG'' = -S dT - L d\tau - p' dE.$$

Considerando $\tau(T, L, p')$ e $E(T, L, p')$,

$$\begin{aligned}
d\tau &= \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{L,p'} dT + \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{T,p'} dL + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'} \right)_{T,L} dp', \\
dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{L,p'} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{T,p'} dL + \left(\frac{\partial E}{\partial p'} \right)_{T,L} dp'.
\end{aligned}$$

Substituindo em dG'' ,

$$\begin{aligned}
dG'' &= -S dT - L d\tau - p' dE, \\
&= - \left[S + L \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{L,p'} + p' \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{L,p'} \right] dT \\
&\quad - \left[L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{T,p'} + p' \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{T,p'} \right] dL \\
&\quad - \left[L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'} \right)_{T,L} + p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'} \right)_{T,L} \right] dp'. \tag{160}
\end{aligned}$$

Como dG'' é uma diferencial exata, temos,

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial G''}{\partial T}\right)_{L,p'} &= -S - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{L,p'} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{L,p'} , \\
 \left(\frac{\partial G''}{\partial L}\right)_{T,p'} &= -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_{T,p'} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,p'} , \\
 \left(\frac{\partial G''}{\partial p'}\right)_{T,L} &= -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{T,L} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_{T,L} .
 \end{aligned} \tag{161}$$

As expressões acima estão reunidas nas tabelas 20 e 21.

Coordenadas	Expressões
T, τ, p'	Função de Gibbs termoelástica: $G = U - TS - \tau L$ Coeficientes piezoelétricos: $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\tau,p'} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p'}\right)_{T,\tau}$ $\left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_{T,p'} = - \left(\frac{\partial L}{\partial p'}\right)_{T,\tau}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{T,p'} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\tau,p'}$
T, L, E	Função de Gibbs piroelétrica: $G' = U - TS - Ep'$ Coeficientes piezoelétricos: $\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{L,E} = - \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,E}$ $\left(\frac{\partial \tau}{\partial E}\right)_{T,L} = - \left(\frac{\partial p'}{\partial L}\right)_{T,E}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,L} = \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_{L,E}$
T, τ, E	Função de Gibbs piezoelétrica: $G'' = U - TS - \tau L - Ep'$ Coeficientes piezoelétricos: $\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{T,E} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\tau,E}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,\tau} = \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_{\tau,E}$ $\left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{T,\tau} = \left(\frac{\partial p'}{\partial \tau}\right)_{T,E}$

Tabela 20. Expressões para a energia livre de Gibbs para um sistema piezoelétrico com cinco variáveis, incluindo sempre a temperatura T como variável independente.

Coordenadas	Expressões
T, L, p'	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{L,p'} = -S - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{L,p'}$ $\left(\frac{\partial G}{\partial L}\right)_{T,p'} = -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_{T,p'}$ $\left(\frac{\partial G}{\partial p'}\right)_{T,L} = E - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{T,L}$
T, L, p'	$\left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_{L,p'} = -S - p' \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{L,p'}$ $\left(\frac{\partial G'}{\partial L}\right)_{T,p'} = \tau - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,p'}$ $\left(\frac{\partial G'}{\partial p'}\right)_{T,L} = -p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_{T,L}$
T, L, p'	$\left(\frac{\partial G''}{\partial T}\right)_{L,p'} = -S - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{L,p'} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{L,p'}$ $\left(\frac{\partial G''}{\partial L}\right)_{T,p'} = -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_{T,p'} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,p'}$ $\left(\frac{\partial G''}{\partial p'}\right)_{T,L} = -L \left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{T,L} - p' \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_{T,L}$

Tabela 21. A energia livre de Gibbs para um sistema piezoelétrico com cinco variáveis, como função de T, L, p' .

A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é definida da forma usual por,

$$F = U - TS .$$

Diferenciando F ,

$$dF = dU - TdS - SdT .$$

Substituindo $dU = TdS + \tau dL + Edp'$,

$$dF = -SdT + \tau dL + Edp' , \quad (162)$$

logo $F = F(T, L, p')$. Como dF é uma diferencial exata,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{L,p'} &= -S, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T,p'} &= \tau, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial p'}\right)_{T,L} &= E.
\end{aligned} \tag{163}$$

As derivadas mistas de segunda ordem contínuas nos dão uma parte das equações de Maxwell,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,p'} &= -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{L,p'}, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial p'}\right)_{T,L} &= -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{L,p'}, \\
\left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{T,L} &= \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,p'}.
\end{aligned} \tag{164}$$

Temos outras possibilidades para as variáveis independentes.

1. T, τ, p' .

Temos,

$$\begin{aligned}
dF &= -SdT + \tau dL + E dp', \\
&= \left[-S + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\tau,p'} \right] dT + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_{T,p'} d\tau \\
&\quad + \left[\tau \left(\frac{\partial L}{\partial p'}\right)_{T,\tau} + E \right] dp',
\end{aligned}$$

portanto,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\tau,p'} &= -S + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\tau,p'}, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{T,p'} &= \tau \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_{T,p'}, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial p'}\right)_{T,\tau} &= \tau \left(\frac{\partial L}{\partial p'}\right)_{T,\tau} + E.
\end{aligned} \tag{165}$$

2. T, L, E .

Temos agora,

$$\begin{aligned}
 dF &= -SdT + \tau dL + E dp', \\
 &= \left[-S + E \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_{L,E} \right] dT \\
 &\quad + \left[\tau + E \left(\frac{\partial p'}{\partial L} \right)_{T,E} \right] dL \\
 &\quad + E \left(\frac{\partial p'}{\partial E} \right)_{T,L} dE,
 \end{aligned}$$

portanto,

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{L,E} &= -S + E \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_{L,E}, \\
 \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,E} &= \tau + E \left(\frac{\partial p'}{\partial L} \right)_{T,E}, \\
 \left(\frac{\partial F}{\partial E} \right)_{T,L} &= E \left(\frac{\partial p'}{\partial E} \right)_{T,L}.
 \end{aligned} \tag{166}$$

3. T, τ, E .

Temos,

$$\begin{aligned}
 dF &= -SdT + \tau dL + E dp', \\
 &= \left[-S + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau,E} + E \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_{\tau,E} \right] dT \\
 &\quad + \left[\tau \left(\frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_{T,E} + E \left(\frac{\partial p'}{\partial \tau} \right)_{T,E} \right] d\tau \\
 &\quad + \left[\tau \left(\frac{\partial L}{\partial E} \right)_{T,\tau} + E \left(\frac{\partial p'}{\partial E} \right)_{T,\tau} \right] dE,
 \end{aligned}$$

portanto,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\tau,E} &= -S + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\tau,E} + E \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_{\tau,E}, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{T,E} &= \tau \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_{T,E} + E \left(\frac{\partial p'}{\partial \tau}\right)_{T,E}, \\
\left(\frac{\partial F}{\partial E}\right)_{T,\tau} &= \tau \left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{T,\tau} + E \left(\frac{\partial p'}{\partial E}\right)_{T,\tau}.
\end{aligned} \tag{167}$$

Os resultados para a energia livre de Helmholtz estão reunidos na tabela 22.

Coordenadas	Função de Helmholtz:
T, L, p'	$F = U - TS$ Coeficientes piezoelétricos: $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,p'} = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{L,p'}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial p'}\right)_{T,L} = -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{L,p'}$ $\left(\frac{\partial \tau}{\partial p'}\right)_{T,L} = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,p'}$
T, τ, p'	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\tau,p'} = -S + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\tau,p'}$ $\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{T,p'} = \tau \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_{T,p'}$ $\left(\frac{\partial F}{\partial p'}\right)_{T,\tau} = \tau \left(\frac{\partial L}{\partial p'}\right)_{T,\tau} + E$
T, L, E	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{L,E} = -S + E \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_{L,E}$ $\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T,E} = \tau + E \left(\frac{\partial p'}{\partial L}\right)_{T,E}$ $\left(\frac{\partial F}{\partial E}\right)_{T,L} = E \left(\frac{\partial p'}{\partial E}\right)_{T,L}$
T, τ, E	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\tau,E} = -S + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\tau,E} + E \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_{\tau,E}$ $\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{T,E} = \tau \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_{T,E} + E \left(\frac{\partial p'}{\partial \tau}\right)_{T,E}$ $\left(\frac{\partial F}{\partial E}\right)_{T,\tau} = \tau \left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{T,\tau} + E \left(\frac{\partial p'}{\partial E}\right)_{T,\tau}$

Tabela 22. A energia livre de Helmholtz para um sistema piezoelétrico com cinco variáveis.

As equações TdS .

1. $S(T, \tau, p')$.

Temos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\tau, p'} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_{T, p'} d\tau + \left(\frac{\partial S}{\partial p'} \right)_{T, \tau} dp',$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\tau, p'} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_{T, p'} d\tau + T \left(\frac{\partial S}{\partial p'} \right)_{T, \tau} dp'.$$

Definindo a capacidade térmica $C_{\tau, p'}$,

$$C_{\tau, p'} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\tau, p'}, \quad (168)$$

e usando (149),

$$TdS = C_{\tau, p'} dT + T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau, p'} d\tau - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\tau, p'} dp'. \quad (169)$$

2. $S(T, L, E)$.

Temos agora,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{L, E} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T, E} dL + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T, L} dE,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{L, E} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T, E} dL + T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T, L} dE.$$

Definindo a capacidade térmica $C_{L, E}$,

$$C_{L, E} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{L, E}, \quad (170)$$

e usando (152),

$$TdS = C_{L, E} dT - T \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{L, E} dL + T \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_{L, E} dE. \quad (171)$$

3. $S(T, \tau, E)$.

Temos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\tau,E} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_{T,E} d\tau + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T,\tau} dE,$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\tau,E} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_{T,E} d\tau + T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T,\tau} dE.$$

Definindo a capacidade térmica $C_{\tau,E}$,

$$C_{\tau,E} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\tau,E}, \quad (172)$$

e usando (155),

$$TdS = C_{\tau,E} dT + T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau,E} d\tau + T \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_{\tau,E} dE. \quad (173)$$

4. $S(T, L, p')$.

Temos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{L,p'} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,p'} dL + \left(\frac{\partial S}{\partial p'} \right)_{T,L} dp',$$

logo,

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{L,p'} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,p'} dL + T \left(\frac{\partial S}{\partial p'} \right)_{T,L} dp'.$$

Definindo a capacidade térmica $C_{L,p'}$,

$$C_{L,p'} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{L,p'}, \quad (174)$$

e usando (164),

$$TdS = C_{L,p'} dT - T \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{L,p'} dL - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{L,p'} dp'. \quad (175)$$

As equações da energia.

A primeira lei é,

$$dU = TdS + \tau dL + E dp'.$$

Dividindo por dL ,

$$\frac{dU}{dL} = T \frac{dS}{dL} + \tau + E \frac{dp'}{dL}.$$

1. $U(T, L, E)$.
Obtemos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,E} = T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,E} + \tau + E \left(\frac{\partial p'}{\partial L} \right)_{T,E}.$$

Usando (152),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,E} = -T \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{L,E} + \tau + E \left(\frac{\partial p'}{\partial L} \right)_{T,E}. \quad (176)$$

2. $U(T, L, p')$.
Obtemos agora,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,p'} = T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,p'} + \tau.$$

Usando (164),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,p'} = -T \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{L,p'} + \tau. \quad (177)$$

Dividindo agora dU por dp' ,

$$\frac{dU}{dp'} = T \frac{dS}{dp'} + \tau \frac{dL}{dp'} + E.$$

1. $U(T, \tau, p')$.
Temos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p'} \right)_{T,\tau} = T \left(\frac{\partial S}{\partial p'} \right)_{T,\tau} + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial p'} \right)_{T,\tau} + E.$$

Usando (149),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p'} \right)_{T,\tau} = -T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\tau,p'} + \tau \left(\frac{\partial L}{\partial p'} \right)_{T,\tau} + E. \quad (178)$$

2. $U(T, L, p')$.
Temos agora,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p'} \right)_{T,L} = T \left(\frac{\partial S}{\partial p'} \right)_{T,L} + E.$$

Usando (164),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p'}\right)_{T,L} = -T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{L,p'} + E. \quad (179)$$

8 Fenômenos Termoelétricos

Quando dois metais diferentes ou semicondutores são conectados e as junções mantidas em temperaturas diferentes, ocorrem cinco fenômenos simultaneamente: o efeito Seebeck, o efeito Joule, o efeito Fourier, o efeito Peltier, e o efeito Thomson.

1. *Efeito Seebeck.* A figura 4 mostra um termopar formado por dois condutores A e B com suas extremidades em contato com diferentes reservatórios de calor. A junção em temperatura mais alta T é a *junção teste*, e a outra em temperatura T_R é a *junção de referência*. A existência de uma fem térmica \mathcal{E}_{AB} no circuito é conhecida como o *efeito Seebeck*. Quando a temperatura da junção de referência é mantida constante, a fem térmica é uma função da temperatura T da junção teste. Isto permite que o termopar seja usado como um termômetro.

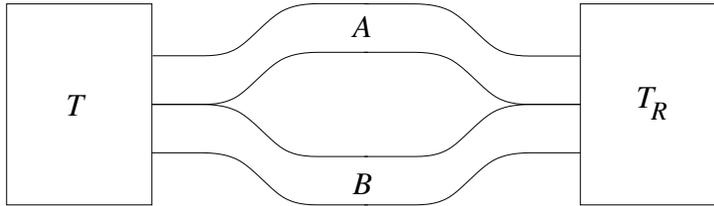


Fig. 4. Um termopar de condutores A e B com junções em T e T_R .

O efeito Seebeck surge do fato de a densidade de carga (elétrons no metal) é diferente de um condutora para outro e depende da temperatura. Quando dois condutores diferentes são conectados para formar as duas junções e estas são mantidas em temperaturas diferentes, a difusão de cargas ocorre nas junções a velocidades diferentes. Existe um movimento líquido de cargas como se elas estivessem em um campo não eletrostático. A integral de linha deste campo ao longo do termopar é a fem de Seebeck.

Para um dado valor de T_R , \mathcal{E}_{AB} é uma função de T . Se T_R é variada para outro valor constante, a relação entre \mathcal{E}_{AB} e T é a mesma exceto por uma constante aditiva. Segue portanto que o valor de $d\mathcal{E}_{AB}/dT$ é independente de T_R e depende apenas da natureza de A e B e de T . A derivada $d\mathcal{E}_{AB}/dT$, em qualquer valor de T_R , é conhecida como a *potência termoelétrica* do termopar.

2. *Efeito Joule.* Se a fem térmica \mathcal{E}_{AB} não é balanceada por uma fem externa, uma corrente I existe cujo valor pode ser ajustado variando a fem externa. Enquanto existir uma corrente, uma quantidade de energia elétrica por unidade de tempo RI^2 é dissipada no circuito. Este é o bem conhecido *efeito Joule*.

3. *Efeito Fourier.* Imaginemos um termopar cujas junções estão a temperaturas T_1 e T_2 ($T_1 > T_2$), e que é quebrado em um ponto, com as duas extremidades mantidas em alguma temperatura intermediária T por meio de um reservatório isolante. Não há corrente termoelétrica, e portanto nenhum efeito Joule, mas calor é transferido do reservatório a T_1 , conduzido pelos dois fios, e ganho pelo reservatório a T_2 , com nenhum ganho líquido para o reservatório a temperatura T . O fenômeno de condução de calor é chamado *efeito Fourier*.

4. *Efeito Peltier.* Imaginemos um termopar com junções à mesma temperatura. Se, por meio de uma bateria externa, uma corrente é produzida no termopar, as temperaturas das junções são alteradas por uma quantidade que não é devida inteiramente ao efeito Joule. Essa variação adicional de temperatura é o *efeito Peltier*. Além do efeito Joule, o calor que deve ser fornecido ou retirado para restaurar uma junção a sua temperatura inicial é chamado *calor de Peltier*. O efeito Peltier ocorre se a corrente é fornecida por uma fonte externa ou é gerada pelo termopar.

O calor de Peltier é medido criando uma corrente conhecida em uma junção inicialmente em uma temperatura conhecida, e medindo a taxa de variação da temperatura da junção. A própria junção é usada como um calorímetro. Da taxa de variação da temperatura e da capacidade térmica da junção, a taxa de transferência de calor pode ser calculada. Subtraindo a perda RI^2 e corrigindo a contribuição do calor conduzido, o calor de Peltier é obtido. Dos experimentos seguem os seguintes resultados:

(a) a taxa de transferência do calor de Peltier é proporcional à corrente, ou πi , com π sendo o *coeficiente de Peltier*, que é igual ao calor transferido quando uma unidade de eletricidade passa pela junção.

(b) O calor de Peltier é reversível. Quando a direção da corrente é invertida, mas com a mesma magnitude, o calor de Peltier é o mesmo mas na direção oposta.

(c) O coeficiente de Peltier depende da temperatura e dos materiais de uma junção, sendo independente da temperatura e dos materiais da outra junção.

(d) O coeficiente π_{AB} é considerado positivo quando uma corrente elétrica de A para B causa uma *absorção* de calor pela junção.

5. *Efeito Thomson.* A condução de calor ao longo de um termopar sem nenhuma corrente origina uma distribuição uniforme de temperatura em cada

condutor do termopar. Se uma corrente existe, a distribuição de temperatura em cada fio é alterada por uma quantidade que não é devida inteiramente ao efeito Joule. Essa variação adicional na distribuição de temperatura é o *efeito Thomson*. Além do efeito Joule, o calor que deve ser fornecido ou retirado lateralmente *em todos os locais ao longo dos condutores* para restaurar a distribuição inicial de temperatura, é chamado o *calor de Thomson*.

Para medir o calor de Thomson em uma pequena região de qualquer fio, é necessário produzir um gradiente de temperatura conhecido na região e passar uma corrente conhecida a favor ou contra o gradiente. A taxa de transferência do calor de Thomson é igual à taxa em que energia elétrica é dissipada, menos a taxa em que o calor é conduzido. Como o efeito Joule pode ser calculado e o calor conduzido pode ser determinado previamente, o calor de Thomson pode ser obtido. Dos experimentos seguem os seguintes resultados:

(a) a taxa de transferência do calor de Thomson em uma pequena região de um fio pelo qual passa uma corrente i , e onde há uma diferença de temperatura dT , é igual a σidT , em que σ é chamado o *coeficiente de Thomson*.

(b) o calor de Thomson é reversível.

(c) o coeficiente de Thomson depende do material do fio e da temperatura média da pequena região em consideração.

(d) consideramos σ positivo quando uma corrente oposta à direção do gradiente de temperatura, causa uma absorção de calor pelo condutor.

9 Corrente elétrica e fluxo de calor simultâneos em um condutor

A aplicação da termodinâmica ao termopar possui uma história longa e interessante. Lord Kelvin foi o primeiro a perceber que os dois fenômenos irreversíveis, o efeito Joule e a condução de calor, não poderiam ser eliminados simplesmente escolhendo fios de dimensões apropriadas. Se os fios são feitos com pequeno diâmetro para diminuir a condução de calor, a resistência elétrica aumenta. E se os fios são grossos para diminuir a resistência, a condução de calor aumenta. Apesar disso, Kelvin supôs que os efeitos irreversíveis podem ser ignorados com base no fato que eles parecem ser independentes dos efeitos reversíveis de Peltier e Thomson. Considerando a transferência puramente reversível de uma unidade de eletricidade através de um circuito com termopar, Kelvin igualou a soma de todas as variações de entropia a zero, e obteve relações que têm sido amplamente verificadas, sendo consideradas sem dúvida corretas. O fato que permanece, contudo, é

que os efeitos Seebeck, Peltier e Thomson são ligados a efeitos irreversíveis.

Tentativas para resolver essas dificuldades foram feitas por Bridgman, Tolman e Fine, e por Meixner, mas os resultados não são inteiramente livres de objeção. A solução é encontrada no tratamento macroscópico de fluxos irreversíveis desenvolvido por Onsager, que vimos brevemente no capítulo sobre entropia. Segue uma versão simplificada do método de Onsager, baseada no trabalho de H. B. Callen.

Uma pequena diferença de temperatura ΔT estabelecida através de um fio perturba o equilíbrio térmico, e dá origem a uma corrente de calor i_Q . Como um reservatório frio em uma extremidade do fio está ganhando entropia *do fio* a uma taxa maior do que um reservatório quente na outra extremidade está perdendo entropia *para o fio*, dizemos que entropia está sendo produzida *no fio* a uma taxa,

$$\frac{dS}{dt} = i_Q \frac{\Delta T}{T^2} = i_S \frac{\Delta T}{T},$$

em que i_S é a corrente de entropia igual a i_Q/T .

Uma pequena diferença de potencial $\Delta \mathcal{E}$ em um fio perturba o equilíbrio elétrico e dá origem a uma corrente elétrica i . Como um reservatório a temperatura T que mantém o fio em uma temperatura uniforme está ganhando entropia, e não há entrada de entropia no fio, dizemos que a entropia está sendo produzida no fio a uma taxa,

$$\frac{dS}{dt} = i \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}.$$

Quando existem em um fio uma diferença de temperatura ΔT e uma diferença de potencial $\Delta \mathcal{E}$, a taxa de produção de entropia é a soma, ou,

$$\frac{dS}{dt} = i_S \frac{\Delta T}{T} + i \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}.$$

Se o afastamento do equilíbrio não é muito grande, os fluxos de entropia e de eletricidade são relacionados de forma simples, ambos dependendo *linearmente* de $\Delta T/T$ e $\Delta \mathcal{E}/T$,

$$i_S = L_{11} \frac{\Delta T}{T} + L_{12} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}, \quad (180)$$

$$i = L_{21} \frac{\Delta T}{T} + L_{22} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}. \quad (181)$$

Os coeficientes L_{11} e L_{22} possuem interpretações simples em termos da condutividade térmica e da condutividade elétrica, respectivamente. As quantidades L_{12} e L_{21} são coeficientes de acoplamento. Eles representam o efeito

de uma diferença de potencial sobre uma corrente de entropia, e o efeito de uma diferença de temperatura sobre uma corrente elétrica, respectivamente. Onsager provou, por meio do ponto de vista *microscópico*, que,

$$L_{12} = L_{21}, \quad (182)$$

que é conhecida como *relação recíproca de Onsager*.

Se fazemos $\Delta T = 0$ nas equações (180) e (181), e dividimos as equações, obtemos,

$$\left(\frac{i_S}{i}\right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}.$$

Também, na ausência de uma corrente elétrica, a equação (181) nos dá a relação,

$$-\left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta T}\right)_{i=0} = \frac{L_{21}}{L_{22}}.$$

Como a relação de reciprocidade de Onsager é $L_{12} = L_{21}$, escrevemos,

$$\varepsilon = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \frac{L_{21}}{L_{22}}.$$

Temos portanto duas interpretações físicas diferentes da quantidade ε ,

$$\begin{cases} \left(\frac{i_S}{i}\right)_{\Delta T=0} &= \left(\frac{i_Q/T}{i}\right)_{\Delta T=0}, \\ -\left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta T}\right)_{i=0} &= -\left(\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)_{i=0}. \end{cases} \quad (183)$$

Assim, ε pode ser considerado como a *corrente de entropia por unidade de corrente elétrica* em uma dada temperatura, ou como a *variação da diferença de potencial por unidade de temperatura* em corrente elétrica zero. Por causa dessa última interpretação física, ε é chamado o *coeficiente de Seebeck* de uma substância, e é uma função da temperatura e da natureza da substância.

10 Efeitos Seebeck e Peltier

Consideremos o termopar mostrado na figura 5. A junção de teste e dos condutores A e B é mantida na temperatura T , enquanto as duas junções c e d , cada uma com cobre, são mantidas na temperatura T_R , usualmente a temperatura do gelo. Os dois fios de cobre marcados com C são ligados aos terminais de latão de um potenciômetro, formando mais duas junções,

cada uma na temperatura T_0 . O potenciômetro é suposto ser balanceado, de modo que $i = 0$ e $\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_b$ é a f.e.m. de Seebeck \mathcal{E}_{AB} .

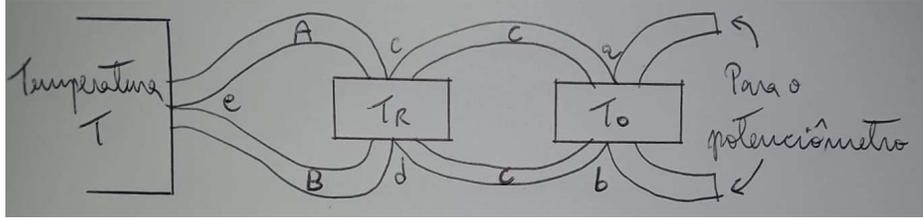


Fig. 5. Termopar consistindo de fios A e B conectado a fios de cobre C e C , e então às extremidades de um potenciômetro.

A segunda relação em (183),

$$\left(\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)_{i=0} = -\varepsilon,$$

pode ser aplicada a cada um dos condutores A , B e C , os coeficientes de Seebeck sendo ε_A , ε_B , ε_C . Integrando de uma extremidade de cada fio à outra, temos,

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_c &= \int_{T_0}^{T_R} \varepsilon_C dT, \\ \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_e &= \int_{T_R}^T \varepsilon_A dT, \\ \mathcal{E}_e - \mathcal{E}_d &= \int_T^{T_R} \varepsilon_B dT, \\ \mathcal{E}_d - \mathcal{E}_b &= \int_{T_R}^{T_0} \varepsilon_C dT.\end{aligned}$$

Quando essas equações são adicionadas, o lado esquerdo fica $\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_b = \mathcal{E}_{AB}$. No lado direito, o primeiro e o último termo se cancelam, logo,

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT. \quad (184)$$

Se os coeficientes de Seebeck de A e B são funções conhecidas de T , a f.e.m. do termopar feito pela união de A e B e mantendo as junções a T_R e T , pode ser calculada fazendo a integração indicada na equação acima.

Um termopar consistindo de dois metais é adequado como um termômetro. Em baixas temperaturas um potenciômetro altamente sensível deve ser usado, e em altas temperaturas metais com pontos de fusão altos são essenciais. Junções podem ser feitas com baixa capacidade térmica, de modo que

respondem rapidamente a variações de temperatura. Como resultado, termometria tem sido a principal aplicação prática da termoeletricidade desde sua descoberta por Seebeck em 1821. Como,

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT,$$

segue que,

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\varepsilon_A - \varepsilon_C) dT - \int_{T_R}^T (\varepsilon_B - \varepsilon_C) dT,$$

ou,

$$\mathcal{E}_{AB} = \mathcal{E}_{AC} - \mathcal{E}_{BC}. \quad (185)$$

Portanto, se C é de platina, duas tabelas de valores de f.e.m. térmica, uma para o metal A e platina e outra para o metal B e platina, são necessárias para encontrar \mathcal{E}_{AB} .

Quando uma corrente elétrica atravessa uma junção de dois condutores diferentes em uma temperatura uniforme, o calor que deve ser absorvido ou cedido, sobre e acima do calor de Joule, para manter a junção em uma temperatura constante, é como descrevemos como calor de Peltier. Esse pode ser calculado em termos dos coeficientes de Seebeck como segue. Consideremos a termojunção e na figura 5, mostrada em detalhe na figura 6. Mesmo que a junção esteja em uma temperatura uniforme, existe uma corrente de calor i_{QA} para a junção, e uma corrente de calor diferente i_{QB} para fora da junção, ambas ocorrendo com a corrente i , que é tomada arbitrariamente na direção de A para B . A diferença entre i_{QA} e i_{QB} deve ser transferida, junto com $i^2 R_j$, em que R_j é a resistência da junção, para manter a temperatura constante. Chamando essa corrente de calor i'_Q , temos,

$$i'_Q = i^2 R_j + (i_{QA})_{\Delta T=0} - (i_{QB})_{\Delta T=0}.$$

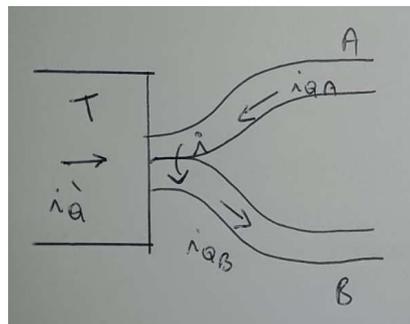


Fig. 6. Termojução de condutores A e B a uma temperatura constante uniforme T . O calor de Peltier é a diferença entre i'_Q e i^2R_j .

Por definição, o calor de Peltier é,

$$\pi_{AB}i = i'_Q - i^2R_j = (i_{QA})_{\Delta T=0} - (i_{QB})_{\Delta T=0}.$$

Como a primeira parte da equação (183) define ε como $(i_S/i)_{\Delta T=0}$, e como $i_B = i_Q/T$, segue que,

$$i_{QA} = iT\varepsilon_A \text{ e } i_{QB} = iT\varepsilon_B.$$

Os coeficientes de Peltier são portanto,

$$\pi_{AB} = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B). \quad (186)$$

11 Efeito Thomson e Equações de Kelvin

Consideremos o termopar na figura 7. consistindo de fios A e B com a junção teste a temperatura T' , e a junção de referência a temperatura T_R . Se o termopar é um circuito aberto ou conectado a um potenciômetro balanceado, não haverá corrente, mas haverá uma corrente de calor e uma distribuição de temperatura através dos fios. Supomos que o fio A é colocado em contato *em cada ponto com um reservatório de calor da mesma temperatura do ponto*, de modo que não há troca de calor entre A e os reservatórios. Essa situação é mostrada na figura 7a, mas apenas um dos reservatórios é mostrado, a temperatura T , em contato com uma pequena parte do fio A , através do qual há uma diferença de temperatura ΔT e uma diferença de potencial $\Delta\mathcal{E}_A - \varepsilon_A\Delta T$. A corrente de calor i_Q entrando nessa parte é igual à corrente de calor deixando essa parte.

Supomos agora que o circuito do potenciômetro é aberto e um gerador externo é conectado ao fio A , com a ajuda de fios do mesmo material de A , e que a voltagem terminal do gerador é ajustada até o valor exato $\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_e = \int_{T_R}^{T'} \varepsilon_A dT$. Uma corrente existirá no fio A , de magnitude $i = \mathcal{E}_A/R_A$, e a distribuição de temperatura no fio A será alterada por dissipação de Joule e por efeito Thomson. Vemos na figura 7b que a pequena parte do fio A em contato com o reservatório a T possui as seguintes características:

- 1-apresenta uma diferença de temperatura ΔT ;
- 2-apresenta uma diferença de potencial $\Delta\mathcal{E}_A = \varepsilon_A\Delta T$;
- 3-apresenta uma corrente elétrica $i = \Delta\mathcal{E}_A/\Delta R_A$;
- 4-uma corrente de calor i_Q entra nela;
- 5-uma diferença de corrente de calor $i_Q + \Delta i_Q$ sai dela;

6-suas trocas de calor $i^2\Delta R_A$ (efeito Joule) e $i\sigma_A\Delta T$ (efeito Thomson) com o reservatório de calor em contato com ela.

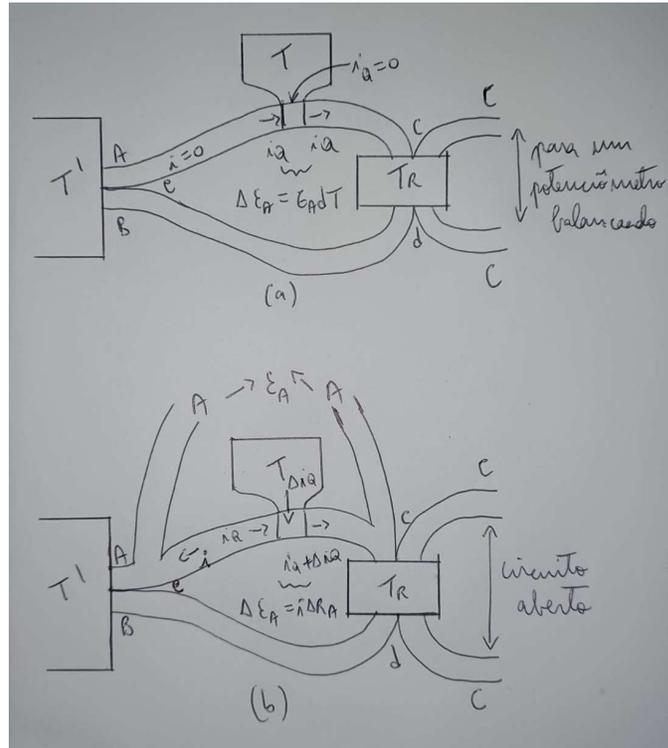


Fig. 7. (a) Na ausência de uma corrente elétrica, não há fluxo de calor entre uma porção do fio A a temperatura T e seu reservatório a temperatura T . (b) Na presença de uma corrente elétrica, a transferência de calor entre uma porção do fio A a temperatura T e seu reservatório a temperatura T é igual a $\Delta i_Q = i^2\Delta R - i\sigma_A\Delta T$.

Portanto,

$$\begin{aligned}\Delta i_Q &= i^2\Delta R_A - i\sigma_A\Delta T, \\ &= i\Delta\mathcal{E}_A - i\sigma_A\Delta T, \\ &= i\varepsilon_A\Delta T - i\sigma_A\Delta T.\end{aligned}\tag{187}$$

Como antes, $i_Q = iT\varepsilon_A$, e assim uma pequena variação é dada por,

$$\Delta i_Q = i\varepsilon_A\Delta T + iT\Delta\varepsilon_A.\tag{188}$$

Segue das equações acima que,

$$-i\sigma_A\Delta T = iT\Delta\varepsilon_A,$$

ou,

$$\sigma_A = -T \frac{d\varepsilon_A}{dT}.$$

Da mesma forma, em um ponto no fio B a temperatura T ,

$$\sigma_B = -T \frac{d\varepsilon_B}{dT},$$

e finalmente,

$$\sigma_A - \sigma_B = -T \frac{d}{dT}(\varepsilon_A - \varepsilon_B). \quad (189)$$

Vamos reunir agora as três equações para os três efeitos termoelétricos reversíveis:

Efeito Seebeck

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT. \quad (190)$$

Efeito Peltier

$$\pi_{AB} = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B). \quad (191)$$

Efeito Thomson

$$\sigma_A - \sigma_B = -T \frac{d}{dT}(\varepsilon_A - \varepsilon_B). \quad (192)$$

Notemos que todas são expressas em termos da diferença dos dois coeficientes de Seebeck, de modo que se ε_A e ε_B são funções conhecidas de T , então \mathcal{E}_{AB} pode ser obtida por integração, π_{AB}/T sem outro cálculo, e $(\sigma_A - \sigma_B)/T$ por diferenciação.

Derivando (190) em relação a T , mantendo T_R constante, obtemos $d\mathcal{E}_{AB}/dT = \varepsilon_A - \varepsilon_B$. Comparando com (191) vemos que,

$$\frac{\pi_{AB}}{T} = \frac{d\mathcal{E}_{AB}}{dT}, \quad (193)$$

que é a *primeira equação de Kelvin*.

Substituindo o valor $d\mathcal{E}_{AB}/dT$ para $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ em (192), obtemos,

$$\frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = -\frac{d^2\mathcal{E}_{AB}}{dT^2}, \quad (194)$$

que é a *segunda equação de Kelvin*. As equações de Kelvin têm sido verificadas experimentalmente.

12 Refrigeração Termoelétrica

Termopares de metal não são adequados para extrair calor por efeito Peltier, porque a diferença nos coeficientes de Seebeck é muito pequena. Para produzir cubos de gelo, T deve ser próximo de 270 K. Usando uma corrente de aproximadamente 20 A e 10 termopares em série, podemos obter uma corrente de calor de Peltier igual a,

$$\dot{Q} = 270 \text{ K} \times (\varepsilon_A - \varepsilon_B) \times 20 \text{ A} \times 10.$$

Se as termojunções são Cu e Fe, $\varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Fe} = 13,7 \mu\text{V/K}$, e \dot{Q} é apenas 0,74 W.

Em 1838, Lenz usou termopares de Sb e Bi, com,

$$\varepsilon_{Sb} - \varepsilon_{Bi} = 109 \mu\text{V/K},$$

conseguindo congelar uma gota de água. As grandes correntes necessárias, a grande quantidade de condução de Fourier, e a grande dissipação de calor de Joule, resultam em um coeficiente de eficiência muito baixo, de modo que nenhum refrigerador de Peltier comercial surgiu por mais de um século após a experiência de Lenz. O maior avanço ocorreu quando foram descobertos compostos de semicondutores com grandes coeficientes de Seebeck, boa condutividade elétrica, e baixa condutividade térmica. Assim, um termopar do tipo p Bi_2Te_3 unido a um do tipo n Bi_2Te_3 possui $\varepsilon_A - \varepsilon_B = 423 \mu\text{V/K}$, de modo que 10 termopares a 270 K com uma corrente de 20 A originam uma corrente de calor de Peltier de 23 W. Esses valores tornam um refrigerador de Peltier economicamente viável. Um refrigerador desse tipo é mostrado na figura 8. O avanço na refrigeração de Peltier desde 1821 é mostrado na tabela 23.

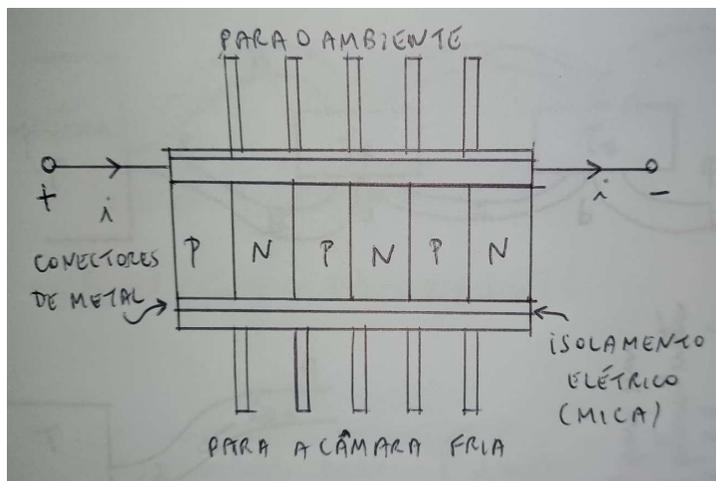


Fig. 8. Diagrama esquemático de um refrigerador termoelétrico.

Termojunção	$T(K)$	$i(A)$	Número de termopares	$\varepsilon_A - \varepsilon_B$ ($\mu V/K$)	Taxa de calor de Peltier (W)
Fe-Cu (1821)	270	20	10	13,7	0,74
Sb-Bi (1838)	270	20	10	109	5,9
$Bi_2Te_3(p)$ - $Bi_2Te_3(n)$ (1963)	270	20	10	423	23

Tabela 23. A refrigeração de Peltier.

13 Eletroquímica (Rosenberg [23])

Vamos tratar aqui em mais detalhes dois aspectos importante que ligam a química e a eletricidade: a *eletrólise*, ou decomposição da matéria com passagem de eletricidade, e a *ação das células galvânicas*, ou a função da reação química como um gerador de eletricidade.

Lei de Faraday para a eletrólise

Faraday determinou empiricamente, cerca de meio século antes da descoberta do elétron, duas leis:

1. A massa de qualquer substância liberada ou depositada em um eletrodo, é proporcional à carga elétrica que passou através do eletrólito.
2. As massas de diferentes substâncias liberadas ou depositadas pela mesma quantidade de eletricidade, são proporcionais às massas equivalentes das diferentes substâncias.

Podemos mostrar que essas leis são consequências da natureza elétrica da matéria. Em uma eletrólise, a redução deve ocorrer no cátodo para remover elétrons que fluem do circuito elétrico para o eletrodo, e a oxidação deve ocorrer no ânodo para fornecer os elétrons que saem da célula eletrolítica nesse eletrodo. Pelo princípio da continuidade da corrente, elétrons devem ser descarregados no cátodo exatamente na mesma taxa em que são fornecidos pelo ânodo. Por definição de massa equivalente para reações de óxido-redução, como fração da massa molar associada à transferência de um mol de elétrons, o número de *equivalentes* de reação de eletrodo deve ser proporcional à quantidade de carga transportada para dentro ou para fora da célula eletrolítica e deve ser, de fato, igual ao número de *moles de elétrons* transportados no circuito. A constante de Faraday é igual à carga de um mol de elétrons,

$$\mathcal{F} = (1,602 \times 10^{-19} \text{ C/elétrons})(6,022 \times 10^{23} \text{ elétrons/mol}),$$

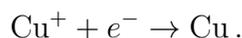
$$\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}.$$

O símbolo usual, $n(e^-)$, pode ser utilizado para se referir ao número de moles de carga eletrônica, isto é, o número de equivalentes.

A massa equivalente necessária para cálculos eletrolíticos pode ser determinada escrevendo a reação balanceada da meia-célula para o processo no eletrodo. Assim, na reação eletrolítica do Cu^{2+} , a reação catódica é,



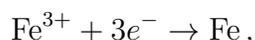
A massa equivalente do cobre é $1/2$ da massa molar. Se uma solução de Cu^+ fosse eletrizada, a massa equivalente seria a massa molar do cobre, pois somente um elétron seria capturado por átomo de cobre formado,



Informações específicas sobre as reações que ocorrem nos eletrodos são muitas vezes necessárias para que se possa calcular a massa equivalente para a eletrólise, exatamente como no caso de reações ordinárias óxido-redução. Se uma solução contendo Fe^{3+} for eletrólizada em baixas voltagens, a reação de eletrodo para o ferro poderá ser,



e a massa equivalente do ferro seria igual à massa molar. Em altas voltagens, a reação poderá ser,



e a massa equivalente do ferro seria um terço da massa molar.

Células galvânicas

Muitas reações de óxido-redução podem ser usadas para gerar eletricidade. Tal arranjo para a produção de corrente elétrica é chamado de *célula galvânica* ou *eletrolítica*. Em princípio, isso sempre pode ser feito para reações de óxido-redução espontâneas, em meio aquoso, que satisfazem às seguintes exigências:

1. Os agentes oxidante e redutor não entram fisicamente em contato entre si mas estão contidos em compartimentos distintos, chamados de *meias-células*. Cada meia-célula contém uma solução e um condutor (eletrodo), o qual é, em geral, um metal.

2. O agente redutor ou oxidante na meia-célula pode ser tanto o próprio eletrodo, uma substância sólida depositada sobre o eletrodo, um gás que borbulha em torno do eletrodo ou um soluto na solução que banha o eletrodo. Como no caso da eletrólise, o eletrodo no qual ocorre a redução é chamado de *cátodo* e aquele no qual ocorre a oxidação é chamado de *ânodo*.

3. As soluções das duas meias células estão conectadas de alguma maneira para permitir aos íons o movimento entre elas. Dentre os arranjos possíveis para realizar isto, pode-se citar (a) cuidadosa deposição de camadas de solução menos densa sobre a mais densa; (b) separação das duas soluções por uma substância porosa, tal como vidro sinterizado, porcelana não-vitrificada ou mesmo uma fibra permeada com alguma solução de eletrólito; (c) inserção de uma solução de eletrólito (*ponte salina*) que faça a conexão entre as duas soluções.

O potencial desenvolvido entre os dois eletrodos causa uma corrente elétrica que ao fluir permite que as reações das meias-células se efetuem se os eletrodos estiverem conectados um ao outro por meio de um circuito condutor externo.

A figura 9a mostra detalhes de uma célula galvânica na qual cada meia-célula consiste no metal em contato com soluções de seus íons. A direção da reação, a direção da corrente e a voltagem em circuito aberto são deduzidas por métodos que serão descritos adiante. Existem diferentes estruturas para meias-células, dependendo dos estados da matéria dos reagentes e dos produtos. A figura 9b mostra a meia-célula de hidrogênio, na qual a forma reduzida (H_2 gasoso) é adsorvido sobre a superfície de platina, um condutor elétrico, o qual é quimicamente inerte. A figura 9c mostra meias-células nas quais tanto a forma oxidada quanto a reduzida estão em solução e um condutor inerte, Pt, carrega elétrons para, ou a partir do circuito externo.

Tratamos aqui basicamente de reações em meio aquoso, mas os princípios podem ser estendidos para desenvolvimentos técnicos, tais como as células de combustível e baterias de alta temperatura com eletrólitos não-aquosos exóticos.

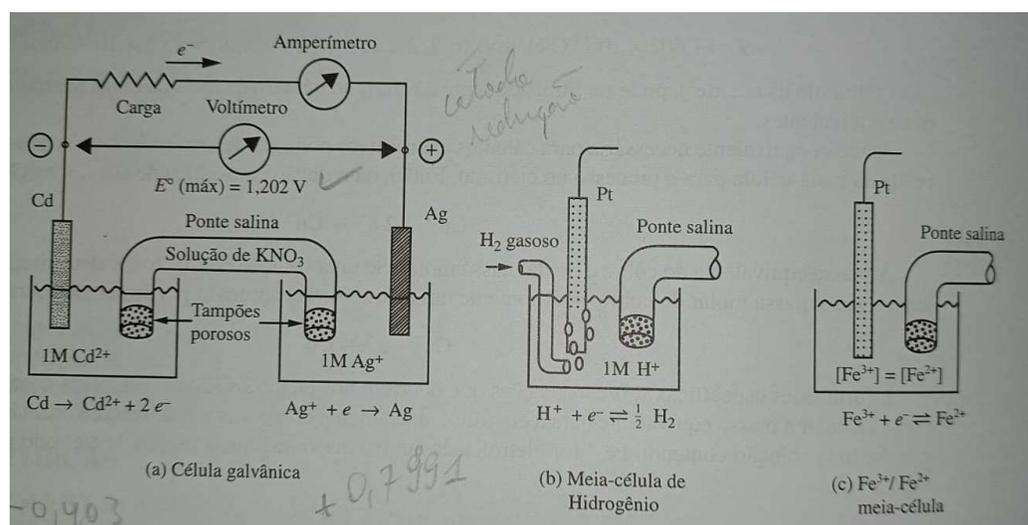


Fig. 9. (a) Célula galvânica. (b) Meia-célula de hidrogênio. (c) Meia-célula $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Rosenberg [23]).

Potências padrão de meia-célula

A reação que ocorre em cada uma das meias-células pode ser representada por uma equação parcial íon-elétron, como nas reações e óxido-redução. A operação da célula global envolve o fluxo de elétrons no circuito externo. Os elétrons gerados na meia-reação de oxidação entram no ânodo, se deslocam através do circuito externo para o cátodo e são consumidos no cátodo pela meia-reação de redução. Pelo princípio elétrico de corrente igual em todos os pontos de um circuito não-ramificado, o número de elétrons gerados na oxidação deve ser exatamente balanceado pelo número de elétrons consumidos na redução. Isso exige a mesma regra para combinar duas meias-reações na reação global balanceada, como em reações de óxido-redução.

Na meia-célula do agente redutor, o produto de oxidação se acumula durante a operação da célula. O agente redutor junto com seu produto de oxidação, conhecido como *par*, são então encontrados no mesmo compartimento durante a operação da célula. Da mesma forma, a outra meia-célula contém um par consistindo do agente oxidante e seu produto de redução. Um par arbitrário, consistindo de produto e reagente de uma meia-reação de óxido-redução, pode algumas vezes ser a parte redutora de uma célula galvânica e algumas vezes a parte oxidante, dependendo do que for o outro par. O par ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), por exemplo, assume uma função de oxidante quando trabalha acoplado a um par extremamente redutor como o par (Zn^{2+}/Zn), e uma função de redutor quando acoplado a um par extremamente oxidante como o ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) (a forma oxidada é sempre listada primeiro).

Cada par tem uma habilidade intrínseca de consumir elétrons. Essa habilidade pode ser associada a um valor numérico chamado de *potencial de eletrodo*. Os potenciais de eletrodo podem ser representados por símbolos, tais como $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ou $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$. Quando dois pares são combinados em uma célula global, o par com maior potencial de eletrodo se constitui como agente oxidante, absorvendo elétrons do circuito exterior em seu eletrodo e sendo positivo. O outro par se constitui como agente redutor, liberando elétrons de seu eletrodo para o circuito externo e sendo, portanto, negativo. A força motriz do fluxo de corrente é a diferença *algébrica* entre os dois potenciais de eletrodo e é numericamente igual à voltagem de saída da célula (medida nas condições limite de corrente zero).

O valor numérico de um potencial de eletrodo depende da natureza das espécies químicas envolvidas, da temperatura e das concentrações dos diversos componentes do eletrodo. Para fins de referência, são tabulados os potenciais de meia-célula para as condições padrão dos componentes químicos, definidas como 1 atm de pressão de cada gás, substâncias puras, quer sejam

líquidas ou sólidos e 1 mol/l para qualquer soluto não-gasoso que apareça na reação de meia-célula balanceada. Tais potenciais de referência são denominados *potenciais padrão de eletrodo* e são designados pelo símbolo E^0 . O mesmo símbolo é usado para o potencial padrão da célula como um todo, valor que pode ser obtido pela medida nas condições padrão de todos os reagentes e produtos. Uma lista parcial dos potenciais padrão de eletrodos a 25°C é dada na tabela 24. Uma vez que somente *diferenças* entre dois potenciais de eletrodo podem ser medidas pela voltagem de uma célula, existe um ponto zero arbitrário nesta escala, atribuído ao potencial padrão do eletrodo de hidrogênio (H^+/H_2). Alguns valores na tabela 24, não concordam completamente com outras tabelas, mas os valores numéricos neste livro são todos consistentes com os valores listados.

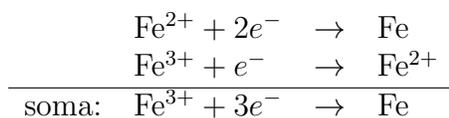
Um par com um E^0 elevado e positivo, como (F_2/F^-), é extremamente oxidante, captura elétrons do eletrodo e experimentalmente é *positivo* em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Por outro lado, um par com um valor de E^0 grande e negativo, como (Li^+/Li), é extremamente redutor; isto é, sofre oxidação e, por consequência, transfere elétrons para o eletrodo. Tal meia-célula é experimentalmente *negativa* em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, uma vez que o circuito externo recebe elétrons de meia-célula.

Combinações de pares

Existe outra maneira de combinar duas meias-células, na qual os elétrons não se cancelam. Isto não pode corresponder à célula global, na qual os elétrons sempre se cancelam. A situação é hipotética e muitas vezes é usada para calcular o potencial de uma meia-célula desconhecida com base no potencial de meias-células conhecidas. Nesse caso, o número de elétrons deve ser considerado. Conforme discutido na próxima seção, se n é o número de elétrons da meia-reação, nE^0 é proporcional à energia livre a ele associada. Como em equilíbrio químico, quando adicionamos duas reações, podemos também adicionar suas energias livres para obter a energia livre da reação global. A regra para esse caso é a seguinte:

Se duas meias-reações de redução forem adicionadas ou subtraídas para dar uma terceira meia-reação de redução, os dois produtos nE^0 são adicionados ou subtraídos de maneira correspondente dando os valores de nE^0 para a meia-reação resultante.

Exemplo 1. Calcule E^0 para o par (Fe^{3+}/Fe) usando os valores da tabela 24.



E^0	n	nE^0
-0,44 V	2	-0,88 V
0,77 V	1	0,77 V
		3 -0,11 V

Uma vez que nE^0 para a meia-reação resultante é -0,11 V e n é 3, E^0 deve ser $-0,11/3 = -0,04$ V.

Essa regra torna possível a redução do tamanho das tabelas, uma vez que meias-reações podem ser calculadas mesmo se elas não estão tabeladas.

Energia livre, potenciais fora da condição padrão e a direção das reações de óxido-redução

A discussão do equilíbrio químico indica que o *decréscimo* na energia livre do sistema pode ser equacionado como a quantidade máxima de trabalho que o sistema pode desenvolver, a temperatura e pressão constantes, em outras formas de trabalho que não sejam o trabalho de contração ou de expansão. Nesse ponto, podemos utilizar esse princípio observando que o trabalho elétrico desenvolvido por uma célula galvânica, é igual à voltagem vezes a carga elétrica transferida naquele eletrodo. Para a passagem de n moles de elétrons, a carga transferida é $n\mathcal{F}$, em que \mathcal{F} é a constante de Faraday. Então, o trabalho elétrico, em joules, é igual a $n\mathcal{F}E$. A quantidade *máxima* de trabalho desenvolvido por uma célula galvânica é o valor de $n\mathcal{F}E$ em condições em que os processos no eletrodo se desenvolvem de maneira reversível. A reversibilidade pode ser aproximada para muitos eletrodos se o potencial de célula for medido em correntes muito baixas. Tais medidas de fato são a base dos valores usados na construção de tabelas de dados como a tabela 24. Uma vez que o trabalho elétrico é a única forma de trabalho diferente do trabalho de contração ou expansão realizado em uma célula galvânica típica, o princípio da energia livre pode ser enunciado como,

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E. \quad (195)$$

A dependência do potencial da célula com a concentração dos reatantes e produtos pode ser deduzida a partir da dependência do ΔG com a concentração,

$$E = -\frac{\Delta G}{n\mathcal{F}} = -\frac{\Delta G^0 + RT \ln Q}{n\mathcal{F}}. \quad (196)$$

Quando todos os reatantes e produtos estão em seus estados padrão, $Q = 1$ e $E = E^0$, assim, $\Delta G^0 = -n\mathcal{F}E^0$. Substituindo na equação acima obtemos a *equação de Nernst*,

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q. \quad (197)$$

Quando as constantes são combinadas e o logaritmo natural convertido em logaritmo comum, a expressão para o potencial a 25°C fica,

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q. \quad (198)$$

Na equação acima, n é adimensional. Para uma meia-reação, n é o número de elétrons na meia-equação. Para o conjunto total da célula, é o número de elétrons em *uma* das meia-equações antes de cancelar os elétrons. A equação de Nernst é diretamente relacionada com as leis do equilíbrio químico. O princípio de Le Chatelier se aplica ao potencial da célula no mesmo sentido em que ele se aplica ao rendimento de um processo em equilíbrio. Uma vez que Q tem o produto de concentrações no numerador e de reatantes no denominador, uma concentração de produtos que aumenta reduz o potencial e uma concentração de reatantes que aumenta o potencial.

O mesmo tipo de equação pode ser usado para descrever a dependência do potencial de uma única meia-célula, isto é, do potencial de um eletrodo. Nesse caso, Q , o quociente de reação, contém termos no numerador correspondendo aos reatantes, mas não contém termos para o elétron. Por exemplo,

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

Reação	E^0/V	Reação	E^0/V
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,361
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	1,96	$Co(dip)_3^{3+} + e^- \rightarrow Co(dip)_3^{2+}$	0,34
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1,92	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,763	$Ge^{2+} + 2e^- \rightarrow Ge$	0,247
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ (em $HClO_4$ 1 M)	1,70	$PdI_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4I^-$	0,18
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	0,15
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,358	$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightarrow Ag + 2S_2O_3^{2-}$	0,017
$Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^+$	1,25	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	$Ge^{4+} + 2e^- \rightarrow Ge^{2+}$	0,00
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,126
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,065	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,14
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	1,002	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,257
$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd$	0,915	$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	-0,336
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,7991	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,403
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,771	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0,695	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,7626
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,535	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,713
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,520	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,040

Tabela 24. Potenciais padrão de eletrodos a 25°C [23].

Reações de óxido-redução espontâneas

Se o potencial global da célula é positivo, a variação da energia livre é negativa, pela equação (195). Então a reação de óxido-redução correspondente é espontânea como escrita, e a célula galvânica funcionará espontaneamente, com elétrons sendo fornecidos para o circuito externo na meia-célula em que ocorre a oxidação. Se o potencial for negativo, a variação de energia livre é positiva, e as reações correspondentes não ocorrem espontaneamente. Estas afirmativas sobre a direção de reações espontâneas são válidas tanto se a reação ocorrer como uma célula galvânica quanto se ela ocorrer como um processo ordinário, no qual os reagentes e produtos são misturados no mesmo recipiente, pois a variação de energia livre de uma reação depende das concentrações, mas não do modo como a reação é realizada. Em particular, se tanto os compostos reduzidos quanto os oxidados dos dois pares forem misturados com todas as substâncias em seu estado padrão (concentrações relativas unitárias), qualquer agente redutor pode reduzir um agente oxidante ocorrendo em posição superior na tabela de potenciais padrão de eletrodos. A mesma regra de posição relativa pode ser aplicada para valores gerais das concentrações, com os valores de E de cada meia-célula, conforme calculados pela equação de Nernst, substituindo E^0 . Em geral as previsões com base nos valores de E^0 não se alteram, mesmo para desvios moderados

em relação aos estados padrão se os dois valores de E^0 estão separados por, no mínimo, diversos décimos de volt.

Notamos que a previsão feita com base nessa regra indica quais reações que *podem* ocorrer, mas não diz nada sobre a velocidade na qual elas *devem* ocorrer.

Reações de eletrodo na eletrólise

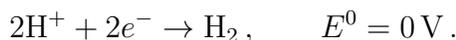
Uma reação de óxido-redução não espontânea, para a qual o potencial de célula calculado é negativo, pode ser induzida por eletrólise, isto é, usando um potencial elétrico externo para forçar os elétrons no par que sofre redução e extraindo elétrons do par que sofre oxidação. O potencial externo *mínimo* necessário para a eletrólise tem o valor do potencial de célula calculado para a reação. O potencial real utilizado excede esse valor mínimo devido à irreversibilidade dos processos eletródicos, ocorrendo em velocidades diferentes de zero.

Sob condições praticamente reversíveis, temos a seguinte regra,

De todas as reduções que podem ocorrer eletroliticamente em um cátodo, aquela que ocorre com o potencial algebricamente mais alto é a mais favorável. Inversamente, a oxidação anódica mais provável é aquela para a qual o potencial de eletrodo de redução correspondente é algebricamente menor.

Ao aplicar essa regra, devemos ter em mente que: (a) um soluto ou íon molecular pode sofrer tanto oxidação quanto redução; (b) o próprio eletrodo anódico pode sofrer oxidação; (c) o solvente pode sofrer tanto oxidação quanto redução.

Exemplo 2. Vamos ilustrar a possibilidade (c) com água a 25°C. A redução até hidrogênio molecular está na tabela 24,



Supomos que o H_2 gasoso se acumula até atingir uma pressão parcial de 1 atm. Em soluções neutras, com $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ e sob pressão de H_2 de 1 atm temos,

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{P(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2} = 0 - 0,0296 \log \frac{1}{(10^{-7})^2}, \\ &= 0 - 0,0296 \times 14 = -0,414 \text{ V}. \end{aligned}$$

Assim, a água é mais difícil de ser reduzida, mas o hidrogênio é mais facilmente oxidado em soluções neutras que em ácidas.

Para a *oxidação* da água a oxigênio molecular, a equação mais apropriada na tabela 24 é,



Os estados padrão aos quais o valor de E^0 se refere são 1 atm de oxigênio gasoso e 1 mol/l de H^+ . Podemos calcular E para a meia-célula acima, nas quais $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ M, usando a equação de Nernst. Assumindo que o oxigênio permanece em seu estado padrão, $P(\text{O}_2) = 1$ atm,

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0,0592}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4 P(\text{O}_2)} = 1,229 - 0,01418 \log \frac{1}{(10^{-7})^4}, \\ &= 1,229 - 0,0148 \times 28 = 0,815 \text{ V}. \end{aligned}$$

Assim, é mais difícil reduzir o oxigênio, mas mais fácil para a água se oxidar em soluções neutras que em soluções ácidas.

Uso de valores de $E^{0'}$

Os exemplos acima mostram que valores práticos de potencial de eletrodos podem ser muito diferentes dos valores de E^0 para reações em soluções praticamente neutras envolvendo H^+ ou OH^- . Uma vez que a maior parte das reações em biologia celular ocorrem em solução com pH próximos a 7, tornou-se costume para bioquímicos definir $E^{0'}$ como um potencial de eletrodo no qual todos os reagentes, exceto H^+ e OH^- , estão em concentração unitária e $[\text{H}^+]$ é 10^{-7} . Os valores calculados na seção anterior, -0,414 V e 0,815 V, podem ser considerados como os valores de $E^{0'}$ para os pares H^+/H_2 e $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Então, para qualquer reação desenvolvida em uma solução tampão em pH 7, uma forma modificada da equação de Nernst pode ser obtida para o potencial de eletrodo a 25°C,

$$E = E^{0'} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{\text{reduzido}}{\text{oxidado}}, \quad \text{pH } 7.$$

Na equação acima a razão [reduzido]/[oxidado] é similar a Q mas não inclui os termos em $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

Como na prática as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas, que não sejam H^+ e OH^- , são muitas vezes de mesma ordem de magnitude, os valores de E não diferem muito dos valores de $E^{0'}$. Outra vantagem do uso de $E^{0'}$ é que ele incorpora como estado padrão a $[\text{H}^+]$ em um pH de 7, de modo que não precisamos nos preocupar com os vários estados de ionização das espécies oxidadas ou reduzidas. A distribuição relativa de estados de ionização é fixa em pH constante e tornou-se costume em aplicações bioquímicas a definição de [reduzida] ou [oxidada] como as concentrações relativas estequiométricas, isto é, o valor numérico da soma das concentrações molares de todos os estados de ionização do redutor e do oxidante.

References

- [1] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1968).
- [2] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, Singapore (1965).
- [3] T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1986).
- [4] T. L. Hill, *Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications*, Dover, New York (1956).
- [5] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, New York (1995).
- [6] A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York and London (1964).
- [7] E. Fermi, *Thermodynamics*, 2nd ed., Dover, New York (1952).
- [8] E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1952).
- [9] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1958).
- [10] R. Gautreau, W. Savin, *Schaum's Outline of Theory and Problems of Modern Physics*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1999).
- [11] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Singapore (1987).
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
- [13] J. F. Lee, F. W. Sears, *Termodinâmica*, 2a. ed., LTC, Rio de Janeiro (1969).
- [14] W. J. Moore, *Físico-Química*, LTC e EDUSP, Rio de Janeiro (1968).
- [15] R. K. Wangsness, *Electromagnetic Fields*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- [16] A. Sommerfeld, *Partial Differential Equations in Physics*, Academic Press, New York and London (1964s).

- [17] I. S. Gradshteyn, I. M. Rytzhik, *Table of Integral, Series, and Products*, 5th ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [18] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, *Schaum's Outline of Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (2009).
- [19] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Fourier Analysis with Applications to Boundary Value Problems*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [20] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Advanced Mathematics for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill, New York (1971).
- [21] M. M. Abbott, H. G. van Ness, *Schaum's Outline, Thermodynamics with Chemical Applications*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1972).
- [22] M. C. Potter, C. W. Somerton, *Schaum's Outline, Theory and Problems of Thermodynamics for Engineers*, McGraw-Hill, New York (1993).
- [23] J. L. Rosenberg, L. M. Epstein, *Química Geral*, 8.ed., Bookman, Porto Alegre (2003).